

文章编号: 0258-7025(2010)08-2104-07

# 脉冲激光重熔 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金非晶的热影响区晶化行为

刘伟伟<sup>1</sup> 林鑫<sup>1</sup> 杨高林<sup>1</sup> 杨海欧<sup>1</sup> 黄卫东<sup>1</sup> 李金富<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072; <sup>2</sup> 上海交通大学材料学院, 上海 200240)

**摘要** 研究了块体  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  非晶合金在脉冲激光重熔下的组织演化行为。激光熔凝区始终保持非晶结构, 热影响区(HAZ)在激光能量密度大或者扫描速度慢时晶化倾向大, 扫描速度 $\geq 15$  mm/s 时可避免晶化, 但发生结构弛豫过程。热影响区非晶部分晶化时, 晶化为内部具有层状共生生长结构的球状晶粒, 晶化尺度为微米级, 晶化相由四方相  $Zr_2Cu$  及面心立方相  $Zr_2Ni$  组成。熔池底部位置的热影响区较熔池靠近表面边缘晶化严重。熔池底部热影响区的晶粒尺寸随远离熔凝区逐渐变小, 且晶粒内部的层数在热影响区呈现靠近熔凝区侧多于靠近基材侧的趋势。

**关键词** 激光技术; 非晶; 激光重熔; 热影响区; 晶化

中图分类号 TN249; TG156.99

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20103708.2104

## Crystallization Behavior of Heat-Affected Zone by Laser Remelting Bulk Metallic Glass $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$

Liu Weiwei<sup>1</sup> Lin Xin<sup>1</sup> Yang Gaolin<sup>1</sup> Yang Hai'ou<sup>1</sup> Huang Weidong<sup>1</sup> Li Jinfu<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwest Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China)  
<sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract** The microstructure evolution of bulk metallic glass  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  during pulsed laser remelting is investigated. It is found that the remelted zone always keeps amorphous structure and the crystallization tendency in heat-affected zone (HAZ) increases with the laser energy density increasing or the scanning velocity decreasing. The crystallization in the HAZ can be avoided but the structural relaxation occurs when the scanning velocity is equal to or greater than 15 mm/s. When the crystallization occurs in the HAZ, the micron-scale spherical grain is formed in the pattern of the multi-layer with the inner coupled lamellar structure, and crystalline phases are composed of tetragonal  $Zr_2Cu$  and face-centered cubic  $Zr_2Ni$ . Crystallization in the HAZ near the bottom of molten pool is more severe than that in the region near edge of surface. The grain size in the HAZ near bottom of molten pool decreases away from the remelted zone, and the layer numbers of the spherical grain in the HAZ near the remelted zone are more than that near the substrate side.

**Key words** laser technique; metallic glass; laser remelting; heat-affected zone; crystallization

## 1 引言

激光技术已广泛应用于金属材料加工及制造<sup>[1~4]</sup>, 基于激光加工过程中熔池内材料的冷却速

率可比水冷铜模冷速快得多的优势<sup>[5]</sup>, 研究者们一直在尝试将激光加工技术应用于制备非晶。钟敏霖等<sup>[6]</sup>采用  $CO_2$  激光器进行连续熔凝处理, 在珠光体

收稿日期: 2009-12-31; 收到修改稿日期: 2010-01-25

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0879)、国家自然科学基金(50971102)、西北工业大学基础研究基金(NPU-FFR-JC200808)、凝固技术国家重点实验室(西北工业大学)自主研究课题(16-TZ-2007, 39-QZ-2009)及高等学校学科创新引智计划(08040)资助课题。

作者简介: 刘伟伟(1983—), 女, 硕士研究生, 主要从事激光重熔非晶合金过程中热影响区晶化方面的研究。

E-mail: weiweilz@163.com

导师简介: 林鑫(1973—), 男, 教授, 主要从事激光立体成形及修复再制造方面的研究。E-mail: xlin@nwpu.edu.cn

(通信联系人)

球墨铸铁表面 Fe-C-Si-B 激光共晶合金化层上获得了占整个熔池面积的 80% 以上的非晶层。刘红宾等<sup>[7]</sup>在镁合金表面采用预置粉方式激光熔覆 Cu-Zr-Al 非晶复合涂层,且涂层具有较高的耐磨性和耐腐蚀性。叶斌等<sup>[8]</sup>通过激光焊方法成功连接块体非晶  $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 。但是,要实现块体非晶的激光成形制备,如非晶的激光焊接或非晶的多层熔覆沉积,高能量密度的激光扫描时,紧邻熔池区域的热影响区(HAZ)非晶在快速加热和冷却过程中的晶化问题就成为制约激光加工技术制备完整块体非晶的瓶颈所在。因此,明晰激光加工过程中热影响区的非晶晶化机制,对于阻止或控制非晶焊接或非晶的多层熔覆沉积热影响区的非晶晶化过程控制具有重要的意义。本文选用非晶形成能力强和热稳定性较好的锆基非晶合金  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ,分析了工艺参数对块体非晶的激光重熔非晶化和热影响区晶化行为的影响,以期为进一步实现激光成形制备三维块体非晶提供可能。

## 2 实验材料及方法

$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  采用高纯锆(99.95%,质量分数,下同),高纯铝(99.99%),高纯镍(99.99%)和高纯铜(99.999%)为原料配制,用非自耗真空电弧炉熔炼合金。熔炼气氛为经过熔钛耗氧的高纯氩气(99.999%),合金锭反复熔炼 4 次以保证合金成分均匀。采用水冷铜模吸铸法利用差压制得尺寸为 70 mm×13 mm×2 mm 的板状合金。采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪( $Cu K_{\alpha}$  辐射)对板状合金截面进行 X 射线衍射实验,衍射曲线见图 1 中曲线 a,由漫散峰组成,表明合金为完全非晶。加热速率与温度关系(差示扫描量热法,DSC)结果见图 2。采用 Nd:YAG 型脉冲激光器进行激光重熔实验,熔池采用吹氩气保护。通过改变激光能量密度  $P_d$ ,扫描速度  $v$  以获得不同冷却速率,研究激光重熔后的组织变化。其他实验参数为:光斑直径 1.5 mm,脉冲宽度 3.0 ms,频率 20 Hz,具体工艺参数见表 1。采用两次重熔实验观察非晶基体在经历初次激光熔凝所产生的结构弛豫对晶化过程的影响。试样截面经抛光、腐蚀后[腐蚀液配比为  $V(HNO_3):V(H_2O):V(HF) = 50:50:3$ ],用 Olympus 金相显微镜和 Tescan VEGA 扫描电镜(SEM)观察显微组织。采用 MXT-a7 数字显微硬度仪在激光重熔试样的横截面上由熔凝表面向基材方向进行显微硬度测试,加载载荷为 2 N,点间隔距离为 50  $\mu m$ 。

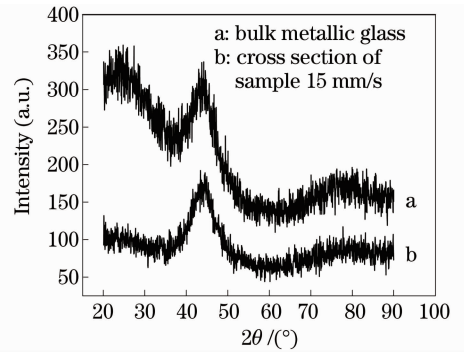


图 1 块体非晶合金  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  及经激光重熔后的 XRD 曲线

Fig. 1 XRD patterns of  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glasses before and after laser remelting

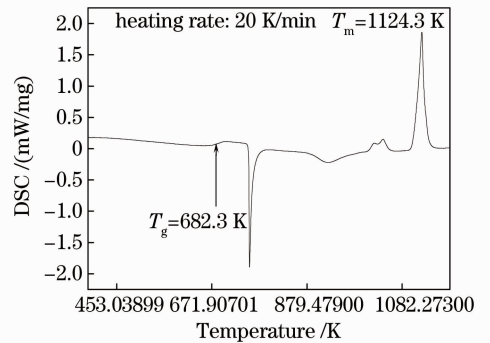


图 2 非晶合金  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  metallic glass

表 1 激光重熔块体非晶  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  工艺参数  
Table 1 Processing parameters of laser remelting  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glass

Sample name	$P_d / (10^6 J/cm^2)$	$v / (mm/s)$	Laser remelting times
a	1.57	5	1
b	2.04	5	1
c	2.04	10	1
d	2.04	15	1
e	first 1.57 and then 2.04	first 5 and then 10	2

为了考察脉冲激光作用时熔池热影响区温度场变化对非晶晶化过程的影响,采用 COMSOL 软件对实验中典型工艺条件下脉冲激光作用下的单点温度场进行了模拟。模拟中施加于材料表面的脉冲激光能量分布按高斯分布计算,热容由能量均分定理估计,  $C_p = 3R$  [ $R = 8.314 J/(mol \cdot K)$ ],导热系数参考文献<sup>[9]</sup>。

## 3 实验结果

图 3 为不同工艺参数下激光重熔块体非晶

Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub>后的组织。经激光重熔,非晶横截面为宽而浅的月牙形,见图 3(b),由上到下分别为熔凝区、热影响区及基材。后续微区 XRD 结果可证实白亮的熔凝区和基材保持非晶结构,热影响区发生晶化,有晶粒析出镶嵌在非晶基体上。图 3(a),(b)给出了  $v=5$  mm/s 时,激光能量密度  $P_d$  分别为  $1.57 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup> 和  $2.04 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup> 时所获得的重熔横截面组织。随着激光能量密度增

大,熔凝区宽度和深度增大。与此同时,热影响区宽化,晶粒粗化。激光能量密度为  $P_d = 2.04 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup> 时,随着扫描速度增大,如图 3(b),(c) 所示,热影响区晶化趋势逐渐减弱。当扫描速度增大到 15 mm/s 时,在光学显微镜照片中热影响区没有发现晶化相析出,如图 3(d) 所示,试样纵截面 XRD 与原始基材非晶的结构相近,如图 1 中曲线 b 所示。

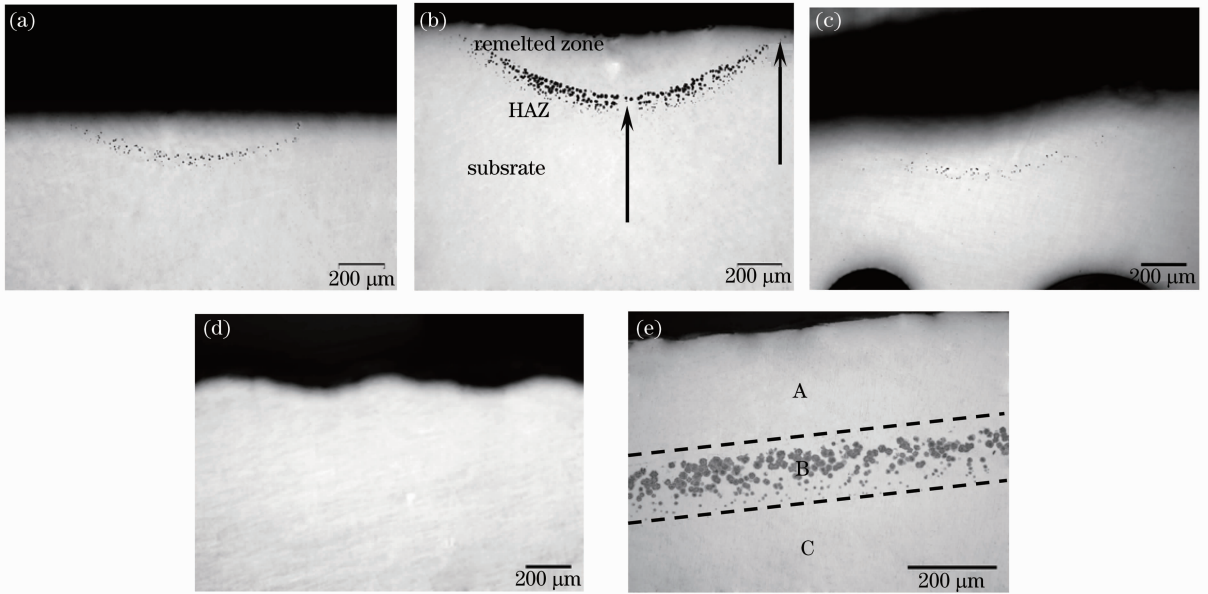


图 3 激光重熔块体 Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> 非晶光学显微组织。(a) 横截面,  $P_d = 1.57 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup>,  $v = 5$  mm/s; (b) 横截面,  $P_d = 2.04 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup>,  $v = 5$  mm/s; (c) 横截面,  $P_d = 2.04 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup>,  $v = 10$  mm/s; (d) 纵截面,  $P_d = 2.04 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup>,  $v = 15$  mm/s; (e) 纵截面,  $P_d = 2.04 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup>,  $v = 5$  mm/s

Fig. 3 Optical morphology of laser remelted Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> bulk metallic glass. (a) transverse cross section,  $P_d = 1.57 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup>,  $v = 5$  mm/s; (b) transverse cross section,  $P_d = 2.04 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup>,  $v = 5$  mm/s; (c) transverse cross section,  $P_d = 2.04 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup>,  $v = 10$  mm/s; (d) longitudinal cross section,  $P_d = 2.04 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup>,  $v = 15$  mm/s; (e) longitudinal cross section,  $P_d = 2.04 \times 10^6$  J/cm<sup>2</sup>,  $v = 5$  mm/s

就热影响区晶化而言,熔凝区底部位置的晶粒相比靠近表面的熔凝区边缘尺度明显增大,见图 3(b)中箭头所示。图 3(e)为图 3(b)熔池中心位置相应的纵截面照片,熔凝区、热影响区、基材区域分别标记为 A,B,C。采用 30  $\mu$ m 准直管对所标记区域进行了微区 XRD 分析,衍射结果如图 4 所示。可以看到,熔凝区和基材区均保持非晶结构,热影响区的晶化相为四方相 Zr<sub>2</sub>Cu,面心立方相 Zr<sub>2</sub>Ni。图 5 为热影响区扫描电镜组织。熔凝区底部的热影响区,在靠近熔凝区侧的位置,球状晶粒内部有放射长大的三层黑灰交替的层状结构,到热影响区中部时球状晶粒内部有两层层状结构,见图 5(a)。热影响区的晶粒尺寸沿远离熔池方向逐渐减小,如图 6 所示。靠近熔凝区侧热影响区晶粒尺寸(9.6  $\mu$ m)约

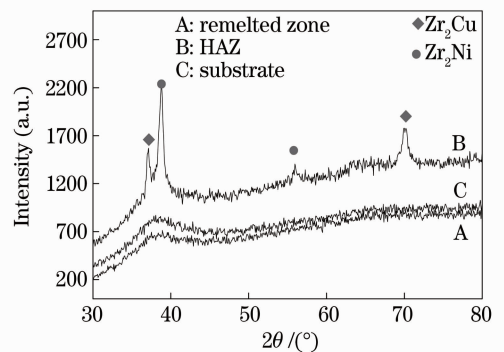


图 4 激光重熔块体锆基非晶 Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> 后微区 XRD 曲线

Fig. 4 Micro-XRD patterns of different zones in laser remelted Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> bulk metallic glass 是基材侧晶粒尺寸(3.23  $\mu$ m)的 3 倍。

对在  $P_d=2.04 \times 10^6 \text{ J/cm}^2, v=15 \text{ mm/s}$  条件下所获得的无明显晶化试样进行显微硬度测试(图 7),测量结果如图 8 所示。熔凝区和基材平均显微硬度为 485 HV,距离表面 200~400  $\mu\text{m}$  区域硬度与非晶基体相比增大 30 HV,该区域对应于

激光重熔的热影响区。在远离熔凝表面位置出现的硬度值的突然增加与热影响区非晶经历快速加热、冷却的二次非平衡热作用引起的结构弛豫过程有关。

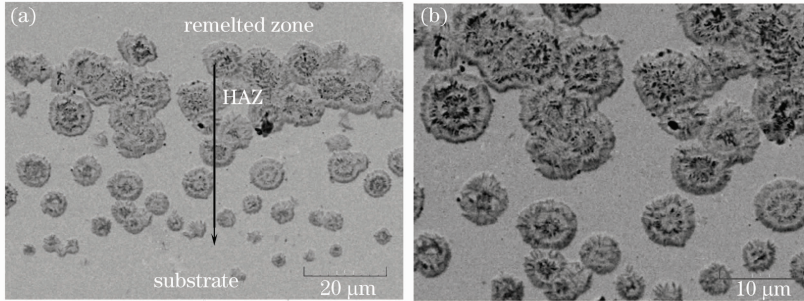


图 5 熔池底部位置的 HAZ 扫描电镜组织( $P_d=2.04 \times 10^6 \text{ J/cm}^2, v=5 \text{ mm/s}$ ), (a)HAZ 整体形貌; (b)HAZ 高倍组织

Fig. 5 SEM images of the HAZ at the bottom of the molten pool ( $P_d=2.04 \times 10^6 \text{ J/cm}^2, v=5 \text{ mm/s}$ ). (a) integral morphology in the HAZ; (b) morphology in the HAZ with high magnification

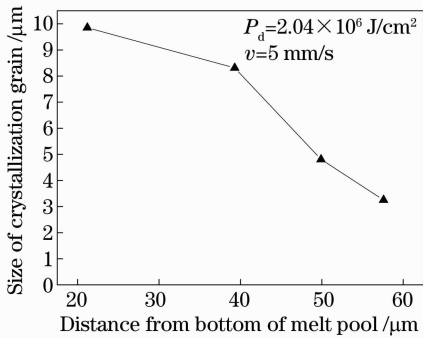


图 6 熔池底部位置的热影响晶粒尺寸分布  
Fig. 6 Distribution of grain size at the bottom of melt pool

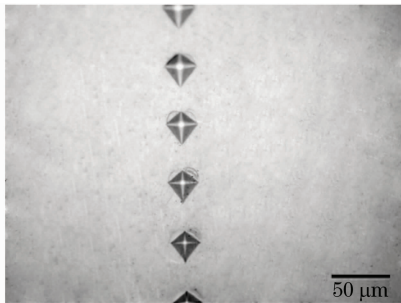


图 7 激光重熔锆基非晶  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  横截面上的显微硬度压痕

Fig. 7 Microhardness indentation in the transverse cross section of laser remelted  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glass

为考察非晶基体在经历初次激光重熔所产生的结构弛豫对后续第二次激光重熔晶化过程的影响,先

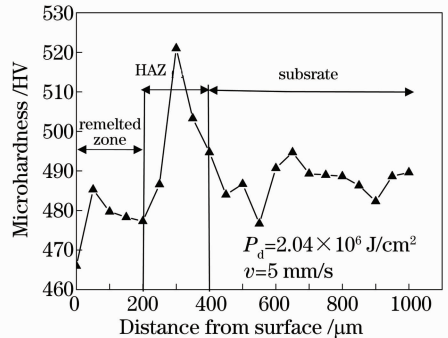


图 8 激光重熔锆基非晶  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  试样横截面显微硬度曲线

Fig. 8 Microhardness variation in the transverse cross section of laser remelted  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glass 采用稍低激光能量,慢速扫描( $P_d=1.57 \times 10^6 \text{ J/cm}^2, v=5 \text{ mm/s}$ ),促使非晶基体在快速加热和冷却过程中产生结构弛豫,然后将激光能量密度、扫描速度分别增大到  $2.04 \times 10^6 \text{ J/cm}^2, 10 \text{ mm/s}$ ,在同一位置进行第二次扫描。组织照片如图 9 所示,其中图 9(b)左下角给出了未经腐蚀试样晶化晶粒的背散射扫描电镜照片。与直接采用  $P_d=2.04 \times 10^6 \text{ J/cm}^2, v=10 \text{ mm/s}$  进行一次重熔所得热影响区组织图 3(c)相比,二次重熔热影响区晶粒长大显著,说明结构弛豫过程对非晶晶化过程有促进作用。

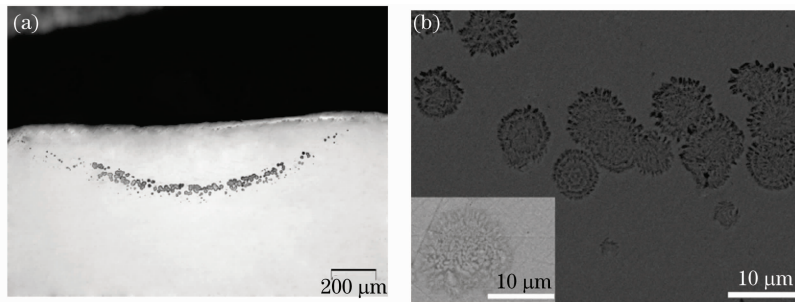


图9 激光二次重熔块体锆基非晶  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  组织。(a)热影响区的光学组织;(b)热影响区的扫描电镜组织  
Fig. 9 Microstructures of  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glass after laser remelting twice. (a)optical image of HAZ;  
(b)SEM microstructure of HAZ

## 4 分析和讨论

### 4.1 非晶的结构弛豫

非晶合金经加热、冷却非平衡热循环作用,会引起原子化学短程序和拓扑短程序发生变化。根据自由体积模型理论<sup>[10]</sup>,高温结构弛豫时,原子扩散能力提高,发生原子的中长程序扩散,以集体方式或协同方式运动移动到较稳定的位置上。部分自由体积通过样品表面发生湮灭,样品的密度显著增加,原子排列密实,相应的硬度提高。Tam 等<sup>[11]</sup>研究了  $Zr_{41.2}Ti_{3.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  非晶等温热处理条件下发生结构弛豫现象后,显微硬度值随着等温热处理时间的不同有不同程度地升高。所以,对激光重熔后熔凝区和热影响区均保持非晶结构试样而言,热影响区相对于非晶基材显微硬度有所提高是非晶在热循环作用下发生结构弛豫导致的。即使在玻璃化温度附近对非晶进行等温处理,结构弛豫也会引起  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  变小。对于激光二次重熔过程,第一次低功率浅熔池激光重熔时,热影响区未发生晶化的非晶组织同样将发生结构弛豫过程,大大降低了晶化驱动力。再次高能量密度的激光重熔时,熔池熔深增大,从而已晶化的热影响区因重熔非晶化,但是,在二次重熔过程中,已在第一次熔凝过程中发生结构弛豫的非晶基体,其形核及晶粒的长大过程将更加容易进行,从而第二次重熔后热影响区的晶粒显著长大。

### 4.2 温度场对热影响区晶化的影响

热影响区晶粒尺寸及形貌上的差异与热历史密切相关。在非晶经历升温 and 降温过程中,由于升温过程加热速率较降温过程冷却速率快得多<sup>[8]</sup>,至关紧要的是降温过程中从熔点到玻璃化温度之间的冷却速率及停留时间。图 10 给出了脉冲激光单点作用下在过激光束中心并垂直扫描方向的截面上热影

响区温度场的演化情况。从熔点到玻璃化温度范围内,熔池临近表面边缘比熔池底部始终冷却速率快,提前 5 ms 冷却到玻璃化温度以下。这主要是由于熔池临近表面边缘的部位与熔池底部相比,由于可以直接通过保护气氩气对流进行散热,同时也可通过基体导热,热量散失较快。因此熔池靠近表面的边缘部位较熔池底部晶粒尺寸细小,如图 3(b)所示。另外,热影响区的温度分布为离熔池底部越远,温度越低。对于过冷液相,晶化动力学具有较强的温度依赖性<sup>[12]</sup>,从而在靠近熔凝区侧晶粒长大较基材侧明显。与实验所得熔池底部沿逆温度梯度方向晶粒尺寸逐渐减小相吻合。

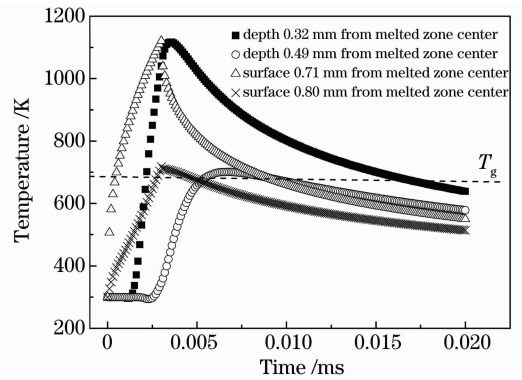


图10 脉冲激光单点作用下热影响区的热循环曲线  
Fig. 10 Thermal cycle curve in HAZ during pulsed laser single spot remelting

### 4.3 热影响区晶化相分析

热影响区晶化为微米级球状晶粒,晶粒内部由黑灰交替的层状结构组成,如图 5(b)所示。微区 XRD 分析表明,晶化相为四方相  $Zr_2Cu$ , 面心立方相  $Zr_2Ni$ 。由于玻璃转变温度、晶化起始温度和晶化峰温度都随着加热速率的增加向高温移动<sup>[13]</sup>,在激光重熔所具有的极高加热速率下,热影响区非晶可不经晶化阶段成为过冷液相<sup>[14]</sup>。这样,在冷却过

程中,热影响区非晶晶化与铜模吸铸非晶降温过程的晶化相近。在铜模吸铸楔形非晶棒  $Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti_4$  研究中,借助透射分析得到晶化相随着冷却速率的降低发生了由  $Zr_2Ni$  向  $Cu_{10}Zr_7$ ,  $AlZr_3$  和  $CuZr_2$  逐步转变的趋势<sup>[15]</sup>。激光重熔热影响区的析出相有待进一步深入研究。

对于本文所采用的共晶成分点的非晶  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ,由图 5,9 可以看出晶化时析出晶粒的长大主要按共生生长方式进行,在图 9(b)左下角的高倍图像中可看到晶化时晶粒中心区域呈现团聚状颗粒形态,而在这些颗粒外围呈现沿径向板条状向外辐射生长形态。参照背散射图像中析出相的衬度,可以看出,相比非晶相的灰度,析出晶粒的基底颜色较深,而颗粒相和板条相颜色较浅,这意味着与基底相

比非晶相略富低原子序数元素,颗粒和板条相略富高原子序数元素,由微区 XRD 结果(图 4),可知析出晶粒的基体相为  $Zr_2Ni$ ,而颗粒和板条相应为  $Zr_2Cu$ 。对于 Zr-Cu-Ni-Al 系非晶,通常晶化相为 Zr-Ni, Zr-Al, Zr-Cu 的固溶体或金属间化合物。其中 Zr-Ni 原子对的混合焓最小,析出倾向最大<sup>[16]</sup>。这样,依据图 5,9 可以推断,晶化过程中,首先形成领先相  $Zr_2Ni$  的基底,在心部亚稳相  $Zr_2Ni$  转变为稳定的颗粒状  $Zr_2Cu$  相,随着颗粒状  $Zr_2Cu$  相的不断析出, $Zr_2Ni$  相同样也在不断地生长,当达到一定尺寸后, $Zr_2Ni$  和  $Zr_2Cu$  以共生方式沿径向向周围辐射长大,并呈现沿径向波动式共生生长。晶化过程示意图见图 11。图 11(a)~(c)为晶化过程的不同阶段,白色的为  $Zr_2Ni$ ,黑色的为  $Zr_2Cu$ 。

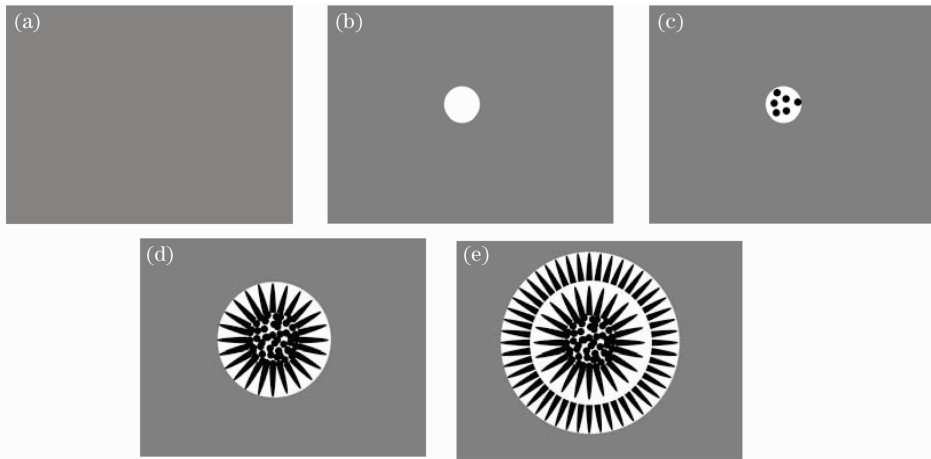


图 11 激光重熔锆基非晶  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  热影响区晶化过程示意图

Fig. 11 Schematic illustration of the crystallization process in HAZ of laser remelted  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glass

## 5 结 论

采用脉冲激光重熔非晶过程中,熔凝区始终保持非晶结构,在激光能量密度为  $2.04 \times 10^6 \text{ J/cm}^2$  时,若扫描速度为  $5 \sim 10 \text{ mm/s}$  时,热影响区将发生晶化;当扫描速度大于等于  $15 \text{ mm/s}$  时,热影响区可避免晶化。激光二次重熔实验证明结构弛豫促进后续晶化过程的进行。这是由于经一次重熔过程中发生结构弛豫的非晶基体,其形核及晶粒的长大过程将更加容易进行。熔池底部位置的热影响区较熔池靠近表面边缘晶化严重,这是由两部位冷却速率差异决定的;在熔池底部的温度分布决定热影响区的晶粒尺寸沿远离熔凝区方向变小,且晶粒内部的层数在热影响区呈现靠近熔凝区侧多于靠近基材侧的趋势。热影响区发生晶化时,离散析出的晶粒为内部具有层状结构的球状晶粒。晶化尺度为微米

级,晶化相由四方相  $Zr_2Cu$  及面心立方相  $Zr_2Ni$  组成。

## 参 考 文 献

- Zhong Minlin, Liu Wenjin. Leading areas and hot topics on global laser materials processing research[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11): 1653~1659  
钟敏霖,刘文今. 国际激光材料加工研究的主导领域与热点[J]. 中国激光, 2008, **35**(11): 1653~1659
- Wang Huaming, Zhang Shuquan, Wang Xiangming. Progress and challenges of laser direct manufacturing of large titanium structural components[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(12): 3204~3209  
王华明,张述泉,王向明. 大型钛合金结构件激光直接制造的进展与挑战[J]. 中国激光, 2009, **36**(12): 3204~3209
- Shizhou Xiao, Andreas Ostendorf. Laser processing in solar cell production[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(12): 3116~3124
- Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida *et al.*. Research development of nanostructured coatings prepared by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11): 1698~1709  
王东生,田宗军,沈理达 等. 激光表面熔覆制备纳米结构涂层的

- 研究进展[J]. 中国激光, 2008, **35**(11): 1698~1709
- 5 Hang Junsheng, Yang Yuanzheng, Tao Pingjun *et al.*. Laser remelting bulk metallic glass  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  [J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2007, **27**(6): 411~412  
黄钧声, 杨元政, 陶平均等. 块状非晶合金  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  的激光熔凝研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2007, **27**(6): 411~412
- 6 Zhong Minlin, Liu Wenjin, Yao Kefu *et al.*. CW laser glazing of Fe-C-Si-B alloy and forming condition of metallic glass[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1997, **33**(4): 413~419  
钟敏霖, 刘文今, 姚可夫等. Fe-C-Si-B 合金连续激光非晶化及非晶形成条件的研究[J]. 金属学报, 1997, **33**(4): 413~419
- 7 Liu Hongbin, Wang Cunshan, Gao Yali *et al.*. Laser cladding amorphous composite coating of Cu-Zr-Al on magnesium alloy surface[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5): 709~713  
刘红宾, 王存山, 高亚丽等. 镁合金表面激光熔覆 Cu-Zr-Al 非晶复合涂层[J]. 中国激光, 2006, **33**(5): 709~713
- 8 Ye Bin, Xiong Jiangan, Li Bo *et al.*. Laser welding of Zr-base bulk amorphous alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(3): 423~427  
叶斌, 熊建钢, 李波等. Zr 基大块非晶合金的激光焊接[J]. 中国激光, 2006, **33**(3): 423~427
- 9 M. Yamasaki, S. Kagao, Y. Kawamura. Thermal diffusivity and conductivity of  $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$  bulk metallic glass [J]. *Scripta Materialia*, 2005, **53**(8): 63~67
- 10 Cao Biao, Chen Zhenhua, Huang Peiyun. Structure relaxation of metallic glass[J]. *Materials Review*, 1998, **12**(6): 9~12  
曹标, 陈振华, 黄培云. 金属玻璃的结构弛豫[J]. 材料导报, 1998, **12**(6): 9~12
- 11 R. C. Y. Tam, C. H. Shek. Relaxation and crystallization of  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, **364**(1,2): 198~201
- 12 L. Liu, K. C. Chan, T. Zhang. The effect of temperature on the crystallization of  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2005, **396**(1,2): 114~121
- 13 Yang Gaolin, Lin Xin, Liu Weiwei *et al.*. The effect of heating rates on crystallization of bulk metallic glass[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2009, **29**(3): 203~206  
杨高林, 林鑫, 刘伟伟等. 升温速度对  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$  块体非晶合金晶化的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2009, **29**(3): 203~206
- 14 J. Schroers, A. Masuhr, W. L. Johnson. Pronounced asymmetry in the crystallization behavior during constant heating and cooling of a bulk metallic glass-forming liquid [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **60**(17): 11855~11858
- 15 Wei Xing, Jun Shen, Lunyong Zhang *et al.*. Investigation of precipitation phases in as-cast wedge ingot of bulk amorphous  $\text{Zr}_{56.6}\text{Cu}_{17.3}\text{Ni}_{12.5}\text{Al}_{9.6}\text{Ti}_4$  alloy [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2009, **481**(1,2): 531~538
- 16 Y. J. Sun, D. D. Qu, Y. J. Huang *et al.*. Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses with superhigh glass-forming ability [J]. *Acta Mater.*, 2009, **57**(4): 1290~1299