

激光立体成形锆基块体非晶合金的组织特征

张莹¹ 林鑫¹ 杨高林¹ 胡桥¹ 杨海欧¹ 李鹏²

(¹西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)
(²陕西省摩擦焊接工程技术重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要 以商用纯锆为基材,采用激光立体成形技术分别沉积了单层和多层 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金,并对沉积层及其基体界面区域的成分和组织结构进行了分析。结果表明,沉积层主要由非晶构成,晶化程度随着沉积层数的增加无显著增加;沉积层的晶化主要存在于每一层的热影响区,近层间和道间搭接部分晶化最为严重,并且层间的晶化比道间的更显著;沉积层与基体的结合方式为冶金结合,在基体和沉积层间存在一薄层过渡区,其最大厚度仅为 $35\ \mu\text{m}$,基体的成分稀释主要发生在此过渡区,并在过渡区出现了局部外延枝晶生长。

关键词 材料;非晶合金;激光立体成形;过渡层

中图分类号 TN249;TG146 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201340.0303005

Structural Characteristics of Laser Solid Forming Zr-Based Bulk Metallic Glass

Zhang Ying¹ Lin Xin¹ Yang Gaolin¹ Hu Qiao¹ Yang Haiou¹ Li Peng²

(¹ State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwest Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China)
(² Shaanxi Key Laboratory of Friction Technologies, Xi'an, Shaanxi 710072, China)

Abstract Single layer and multilayer $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glasses are deposited on the commercial pure zirconium substrates by laser solid forming (LSF). The composition and microstructure of the deposits are researched. The results show that the deposits are mainly constituted by amorphous materials. The crystallization degree does not increase remarkably with the increase of deposited layers. The crystallization mainly occurs in the overlapping zone between the adjacent traces and layers of the heat affected zone (HAZ), especially the adjacent layers. The bonding type between deposit and substrate is metallurgy bonding. There is epitaxial growth of dendrites emerging at the thin transition zone which is only $35\ \mu\text{m}$, the composition dilution mainly occurs in this transition zone.

Key words materials; metallic glass; laser solid forming; transition zone

OCIS codes 160.2750; 140.3380; 140.3390

1 引 言

块体非晶合金(BMG)因其独特的微观结构而具有普通晶态合金所无法比拟的性能^[1],自问世以来受到了广泛关注。传统的铜模铸造法在制备非晶合金过程中存在临界直径的限制,在一定程度上限

制了非晶合金的广泛应用。近年来,人们开始利用激光快速加热、急冷的特点,一方面在材料表面直接制备非晶涂层,以充分发挥基体晶体合金和表面非晶层的综合性能优势^[2~6],另一方面则探索采用激光焊接或熔覆沉积制备大块体非晶合金,以期突破

收稿日期: 2012-10-29; 收到修改稿日期: 2012-11-27

基金项目: 国家 973 计划(2011CB610402)、国家自然科学基金(50971102)、高等学校博士学科点专项科研基金(20116102110016)和高等学校学科创新引智计划(08040)资助课题。

作者简介: 张莹(1988—),女,硕士研究生,主要从事激光立体成形方面的研究。E-mail: 13484462271@163.com

导师简介: 林鑫(1973—),男,教授,主要从事凝固理论和激光立体成形方面的研究。

E-mail: xlin@nwpu.edu.cn(通信联系人)

传统铸造非晶所存在的临界尺寸限制^[7~10]。

1969年, Jones^[3]进行了脉冲激光上釉非晶层的研究。武晓雷等^[4]在45#钢表面激光熔覆制备了铁基非晶 $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{10}\text{Ni}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{B}_4$, 最大厚度为0.74 mm。Yue等^[5]在镁合金表面采用同步送粉方式激光熔覆制备了约1.1 mm厚的 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ 非晶涂层, 并实现了较好的冶金结合。刘红宾等^[6]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, 并发现涂层具有较高的耐磨性和耐蚀性。王彦芳等^[7]在304L不锈钢基体上激光熔覆了 $\text{Fe}_{75.5}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}$ 非晶涂层, 对熔覆层的相组成、组织性能等进行了较为系统的研究。在制备大块非晶合金方面, Zheng等^[8]尝试采用常规的激光立体成形技术制备Fe基非晶合金, 但得到的块体主要成分是晶态合金。Sun等^[9,10]则研究了Zr基和铜基非晶粉末激光立体成形过程中沉积层的组织特征, 同样发现沉积层的热影响区晶化非常严重。最近, Yang等^[11]采用激光快速熔凝和激光立体成形技术研究了 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 合金的晶化行为, 发现激光熔池的热影响区可以经历一定次数的激光熔凝和热冲击而不发生晶化, 指出了采用激光立体成形技术制备无尺寸限制的块体非晶合金的可行性。

采用激光立体成形技术制备块体非晶合金, 一方面, 若基材本身是晶态合金, 则在激光熔覆沉积过程中, 基材组织的外延生长将很有可能对熔覆沉积层中的晶化行为产生影响, 另一方面, 若基材成分与熔覆沉积层不一致, 则基材所产生的成分稀释将有可能使熔覆沉积层的合金成分发生改变而导致非晶形成能力的降低, 进而发生晶化。也就是说, 基材的选取对初始熔覆沉积过程具有重要的影响。尽管以同质块体非晶合金为基材可以避免成分稀释和基材外延生长对熔覆沉积层的影响, 但是, 由于采用传统方法制备大尺寸的块体非晶合金基材本身就存在较大困难, 所以寻找其他适用于激光立体成形块体非晶合金的替代基材是非常必要的。基于此, 本文针对玻璃形成能力和热稳定性较好的 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 合金, 探索利用 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 合金的主元素Zr, 以纯Zr板为基材, 采用激光立体成形技术制备 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 非晶合金。在此基础上, 分析了沉积层以及沉积层和基体之间结合区的成分和组织结构, 并对单层和多层熔覆沉积层晶化程度进行了比较, 以期建立激光立体成形非晶合金的基材选择准则奠定基础。

2 实验材料及方法

采用纯度为99.99%的铝板为基体材料, 采用氩气雾化法制备的 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 非晶粉进行沉积。非晶粉氧含量(质量分数)经LECO TC600氮氧分析仪测定为 2×10^{-3} 。采用300 W固体Nd:YAG脉冲激光器, 在氩气保护手套箱内进行实验。实验中采用的激光光斑直径为1 mm, 脉宽3 ms, 扫描频率为1 Hz, 扫描速度为0.95 mm/s, 电流100 A, 能量81 J。激光立体成形的基材尺寸为12 mm × 5 mm × 1.8 mm。采用预置粉末法进行激光熔覆沉积, 单层熔覆沉积层的厚度为0.2 mm, 分别成形1, 2, 3, 4, 7层。激光立体成形后试样的横截面经切割、抛光、腐蚀后(腐蚀液配比为10 mL HNO_3 : 10 mL H_2O : 1 mL HF), 用Olympus金相显微镜、Tescan VEGA扫描电镜(SEM)观察显微组织, 将试样沉积层表面用600# SiC砂纸磨去0.1 mm后采用X'Pert MPD PRO型X射线衍射仪(XRD)进行熔覆沉积层的相分析。

3 实验结果

图1为激光熔覆沉积1、2、3、4、7层试样横截面的光学金相组织。沉积一层时, 在熔覆沉积层与基材的界面处有非常窄的外延生长区, 外延生长区的最大宽度为13.9 μm , 远小于沉积层厚度。沉积层大部分为白色无特征区域, 仅在道间存在少量的晶化特征。道间的晶化区可以明显看出相邻熔覆沉积道间热影响区的形状, 而沉积层底部的热影响区由于处于基材内部, 不明显。另外, 基材与沉积层的界面平直, 基材只有少量重熔。当沉积层为两层时, 沉积层中除白色无特征区域外, 在沉积层间和沉积道间皆可看到带状的黑色组织, 且层间黑色组织的体积分数明显更大。此外, 第二层熔覆沉积时, 可以看到初始沉积层并没有被完全重熔。进一步对比熔覆沉积3、4、7层的试样组织, 可以发现, 所有沉积层中的晶化区形貌均呈带状分布, 并且在沉积层间热影响区中的晶化情况最为严重, 不过, 随着沉积层数的增加, 沉积层间的晶化并没有呈现显著恶化趋势。对沉积7层试样进行分析, 发现熔覆沉积7层后, 沉积层的非晶体积分数仍然保持在较高的水平, 沉积层和基材的过渡层最大厚度仅为35 μm , 最大沉积层厚度为1.22 mm。

为了进一步对基材和沉积层界面处进行分析, 图2(a)给出了熔覆沉积一层试样的横截面SEM形

貌。可以看到,沉积层大部分呈现为无组织区域,仅在界面处存在从基材以枝晶形态向沉积层内部延伸的外延枝晶生长区,沉积层和基材为冶金结合。这种结合可以保证在多层沉积时,对基材进行有效的传热,减小热累积效应,以使沉积层得到高的冷却速率,避免晶化。这对于沉积层结合性能及力学性能的提高都是非常有利的。对图 2(a)中 4 个区域(区域 1 为沉积层,区域 2 和区域 3 为过渡层,区域 4 为基材)进行能谱面扫描,得到的各元素的原子百分比如表 1 所示。由表 1 的数据可以看到,基材成分是

纯锆,沉积层成分为 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金,过渡层中 2 区和 3 区的成分差别不大,而且成分都介于纯锆和沉积层之间。图 2(b)是对沉积层和基材界面区域进行 Zr 和 Cu 成分的能谱线扫描的结果。从基材到沉积层 Zr 和 Cu 的含量呈现连续渐变过渡。图 2(c)为界面区域较大范围的 Zr 元素能谱线扫描图。可见,Zr 在基材和沉积层中的分布是均匀的,仅在过渡区有一个很窄的渐变。总体来说,沉积层的成分是均匀稳定的,基材的成分稀释仅限于很窄的过渡层。

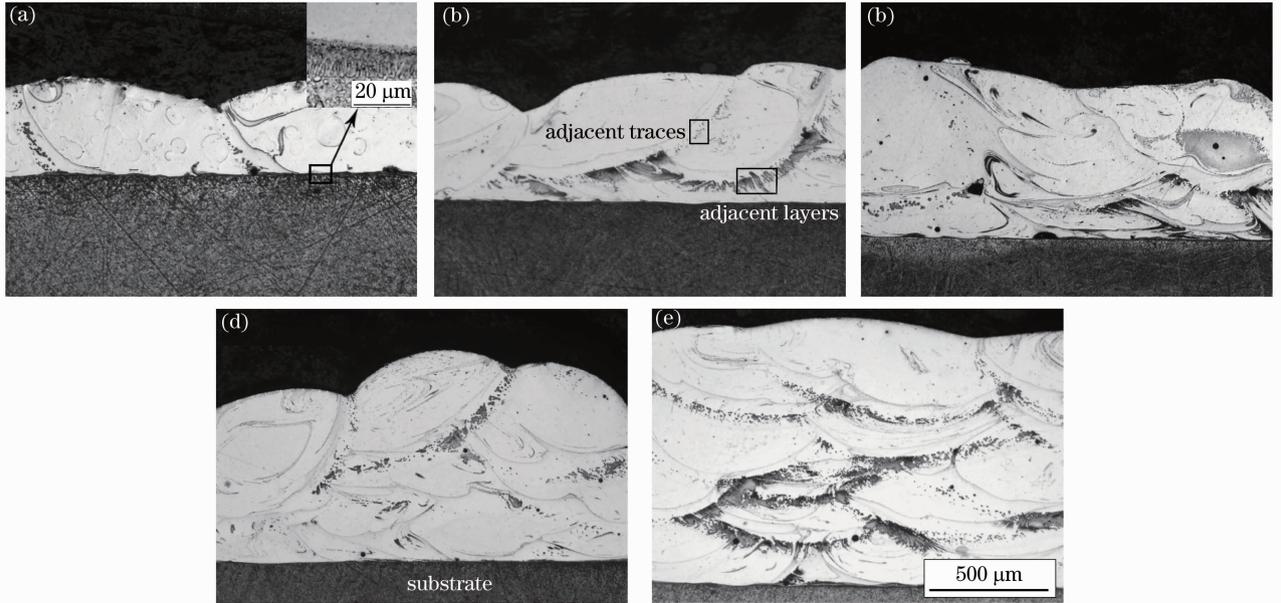


图 1 沉积(a) 1、(b) 2、(c) 3、(d) 4、(e) 7 层试样横截面的光学金相组织

Fig. 1 Microstructures of the deposits with (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 7 layers

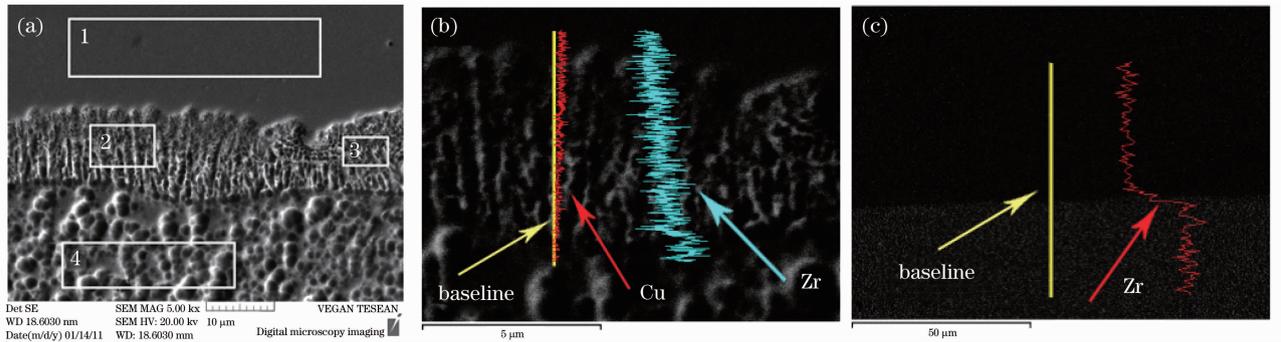


图 2 沉积一层试样 SEM 形貌及线扫描图谱。(a)SEM 形貌;(b)过渡区的线扫描图谱;
(c)大尺寸过渡区的线扫描图谱

Fig. 2 SEM image of sample with one deposited layer and the line scanning image of the transition zone. (a) SEM image;
(b) line scanning image of the transition zone; (c) large size image of the line scanning image of the transition zone

对沉积粉末和沉积 7 层试样的沉积层进行 XRD 分析,结果如图 3 所示。粉末和沉积层的衍射曲线都由弥散峰和少量的 $Al_5Ni_3Zr_2$ 晶化峰组成,表明粉末

和沉积层的主要组成为非晶,另有少量的 $Al_5Ni_3Zr_2$ 晶化相。进一步分析发现,粉末和沉积层中非晶的体积分数分别为 93.18%和 80.5%。

表 1 各元素原子百分比

Table 1 Atomic percentage of the elements

Percentage / %	Region 1	Region 2	Region 3	Region 4
Al	7.78	3.77	3.75	0
Ni	2.90	2.38	3.05	0
Cu	22.29	14.52	13.14	0
Zr	66.32	79.34	80.07	100

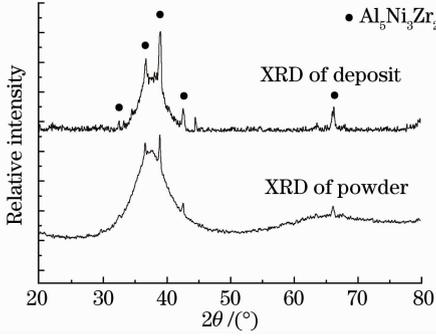


图 3 粉末和沉积层的 XRD 曲线

Fig. 3 XRD patterns of the powder and the deposition layer

4 讨 论

4.1 沉积层的晶化行为

在激光立体成形块体非晶过程中,激光多层熔覆沉积行为会导致随后的激光沉积过程影响已沉积层的晶化行为。由于熔池温度在熔点(T_m)以上,所以需要重点考虑后一熔覆沉积过程中熔池热影响区对已沉积层晶化晶粒和非晶部分晶化行为的影响。考虑热影响区中局域温度介于玻璃转变温度(T_g)和熔点 T_m 之间的区域,若已沉积层中此区域存在晶化晶粒,则在随后的熔覆沉积过程中晶粒将会发生长大,同时,已沉积层中此区域非晶部分也有可能发生结构弛豫,甚至晶化。也就是说,沉积层中的晶化主要是在随后的熔覆沉积过程中热影响区的热冲击作用下造成的。因此,可以将随后的熔覆沉积过程中已沉积层中热影响区所受到的热冲击称为有效热冲击^[11]。从图 1 可以看出,沉积层厚度远大于热影响区的尺寸,因此,在已沉积层中的大部分区域只经历一次有效热冲击,只有在相邻两沉积道的搭接区和相邻两沉积层的界面附近才会经历多次有效热冲击。实验中,考虑到熔覆层沉积的逐步稳定过程,有效热冲击次数最多为 3 次。因为热影响区比较窄小,经历 3 次有效热冲击后,随着沉积层的增加,原晶化带的温度将始终低于 T_g ,非晶在玻璃转变温度 10 K 以下保温 24 h 才会出现显著晶化^[12],

而且在玻璃转变温度附近晶化速度随着温度的降低迅速减少。所以在毫秒量级的脉冲激光加工过程中, T_g 以下温度产生的晶化可以忽略不计。因此,晶化情况不会进一步恶化。最近,刘伟伟等^[13]研究发现, $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金可经历 4 次激光熔凝而不发生晶化,而本实验中 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金沉积层经历不超过 3 次热冲击即已发生晶化,这可能是由于 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶粉中过高的氧含量引起的。由于锆基非晶合金形成对氧含量很敏感,氧含量直接影响锆基非晶合金的玻璃形成能力,在制备 Zr-Ti-Cu-Ni-Al 块体非晶合金时,通常认为氧含量应低于 2.5×10^{-6} ^[14],而实验中使用的非晶粉末的氧含量高达 2×10^{-3} 。

4.2 沉积层间与道间晶化差异

由上述分析知,在激光立体成形块体非晶过程中,主要的晶化区域为相邻两沉积道的搭接区和相邻两沉积层的界面附近。

在激光熔凝过程中,熔池和热影响区的温度会先升高再降低。峰值温度高于熔点的区域是熔池,如图 4(a)所示 T_m 以内区域; T_g 以外的区域峰值温度小于玻璃转变温度,为热稳定区;峰值温度在熔点和玻璃转变温度之间的区域则为热影响区,如图 4(a)中 T_g 和 T_m 之间的区域。为了研究热影响区不同位置的升降温速度的关系,用 Comsol 软件对单点熔凝过程中熔池和热影响区的温度分布进行模拟。根据傅里叶导热微分方程得到

$$\rho C_p \partial T / \partial t - \nabla \cdot (k \nabla T) = Q, \quad (1)$$

式中 ρ 为密度,文中 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 密度为 $6.578 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$; C_p 为常压热容, $332 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$; Q 为热源, T 为温度; k 是热传导系数。从 Yamasaki^[15] 对 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 热传导系数的研究中的数据拟合得到 k 与温度的关系为

$$k = 3.5 - 0.00373T + 0.0000299T^2. \quad (2)$$

高温时的热传导系数是由(2)式外推得到的,此时热传导系数会非常大,这在一定程度上体现了对流对热传导的影响。图 4(a)是和熔覆激光工艺相同的熔凝试验的温度场分布。熔凝和熔覆的温度场会有些差异,但是不同位置的变化趋势是一致的。激光沉积过程中产生的晶化主要是在热影响区产生的,热影响区的不同位置晶化情况有所不同。为了对比位置对晶化的影响,选择熔池底部和熔池侧边最高温度相同的点,对比熔凝过程中的不同位置的升降温曲线。如图 4(b)所示, α 和 β 分别为熔池底部和侧面峰值温度为熔点 1107 K 区域的升降温曲线。

从曲线中可以看出,试样表面处重熔区的侧边冷却速度大于底部。因为非晶晶化是动力学过程,所以结晶度会随着冷速的增大而减小。如图1所示,沉积层道间的搭接区和层间的界面附近均出现了晶化,且层间的晶化明显大于道间。

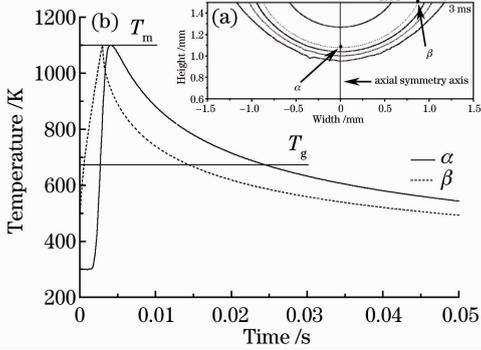


图4 单点熔凝 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金的温度分布模拟曲线。试样厚 1.5 mm, 宽 3 mm, 图中所示为试样上半部分的温度分布。(a) 脉冲为 3 ms 时激光单点熔凝试样温度分布图; (b) 图(a)中所示两点处的升降温曲线

Fig. 4 Simulation result of the temperature distribution of the $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ BMGs with a single pulsed laser irradiation. The substrate is 1.5 mm thick, 3 mm wide and just the top half is shown in the figure. (a) Temperature distribution at 3 ms after irradiation; (b) temperature cruves at two points shown in (a)

4.3 过渡层以及溶质稀释作用

如图1中沉积2层试样光学金相组织图所示,由于文中每次重熔深度小于单次沉积厚度,所以过渡层一般只对第一层沉积层有较为明显的影响,而对随后的沉积过程影响不大。同时可以看到,第一层的过渡层很窄小,如图2所示。这是由于非晶的粘度远大于常规金属^[16],而对于液态金属来说,粘度越大,对流和扩散强度越小。同时,熔覆沉积第一层时基体本身的冷却作用较强,冷速较快,激光加工的熔池存在时间非常短,由单点激光熔凝的温度场模拟可知,熔凝区域从开始加热到完全冷却到 T_g 以下,只需要 3.3×10^{-5} s,外延生长并没有充足的时间进行。另外还可能的原因是,纯锆基材本身的熔点很高,达 2125 K,而 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金的熔点只有 1107 K^[11],当温度在非晶熔点和纯锆的熔点之间时,固态的纯锆基材仅向熔融态的非晶合金溶解一小部分;另外,即使激光作用下瞬时高温使一部分基材发生重熔,但是,因为纯锆的熔点高,且达到这种高温的时间很短,所以

重熔的基材很少。这些因素同时也减小了纯锆基材对熔覆层的成分稀释效应,进而形成了窄小的过渡区。在过渡区还可以看到局部的密集外延枝晶生长,这是由于纯锆的稀释作用,导致过渡区局域合金成分偏离了 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金成分,晶化能力加强,导致熔池底部发生自冷态基材的外延枝晶生长。

综上所述,采用纯锆作为基材对 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金激光熔覆沉积层的影响只限于第一层中非常窄小的过渡层内,且沉积层和基材是冶金结合,因此,激光立体成形 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金过程中可以用纯锆代替非晶合金做为基材。

5 结 论

1) 采用激光立体成形制备了 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金,其沉积层主要由非晶构成,7层的沉积层中非晶体积分数仍然可达到 80% 以上。

2) 沉积层的晶化主要存在于激光熔池的热影响区。相比相邻两沉积道搭接部分热影响区的晶化情况,相邻两沉积层界面附近热影响区的晶化情况更为严重,不过热影响区的晶化情况并不会随着熔覆沉积层数的增加而进一步恶化。

3) 在纯 Zr 基材上激光立体成形 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金时,基材和沉积层的过渡层最大厚度仅为 $35 \mu m$,呈现始于基材的外延枝晶生长。过渡层对沉积层的晶化几乎没有影响,沉积层和纯锆基材是冶金结合。激光立体成形过程中完全可以用纯锆代替非晶合金板做基材。

参 考 文 献

- 1 Sun Jianfei, Chen Deming, Shen Jun *et al.*. Preparation and mechanical properties of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk amorphous[J]. *J. Solid Rocket Technology*, 2002, **25**(4): 56~58
- 2 孙剑飞, 陈德明, 沈军等. Zr 基大块非晶合金的制备及力学性能[J]. *固体火箭技术*, 2002, **25**(4): 56~58
- 3 Li Gang. Laser Cladding and Laser-Induced Self-Propagating Synthesis of Zr-Based Amorphous Alloys[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2003
- 4 李刚. Zr 基非晶合金激光熔覆与诱导自蔓延合成[D]. 大连: 大连理工大学, 2003
- 5 H. Jones. Observations on a structural transition in aluminium alloys hardened by rapid solidification[J]. *Materials Science and Engineering*, 1969, **5**(1): 1~18
- 6 Wu Xiaolei, Hong Youshi. Thick amorphous coating of Fe-based alloy by laser clad[J]. *Transactions of Metal Heat Treatment*, 2001, **22**(1): 51~54
- 7 武晓雷, 洪友士. 激光熔覆铁基大厚度非晶合金表层的研究[J]. *材料热处理学报*, 2001, **22**(1): 51~54
- 8 T. M. Yue, Y. P. Su, H. O. Yang. Laser cladding of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous alloy on magnesium[J]. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(1): 209~212

- 6 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
- 7 Wang Yanfang, Li Li, Lu Qinglong *et al.*. Laser cladding Fe-based amorphous coatings on stainless substrate[J]. *Chinese J. Laser*, 2011, **38**(6): 0603017
王彦芳, 栗 荔, 鲁青龙 等. 不锈钢表面激光熔覆铁基非晶涂层研究[J]. *中国激光*, 2011, **38**(6): 0603017
- 8 B. Zheng, Y. Zhou, J. E. Smugeresky *et al.*. Processing and behavior of Fe-based metallic glass components via laser-engineered net shaping [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, **40**(5): 1235~1245
- 9 H. Sun, K. M. Flores. Microstructural analysis of a laser-processed Zr-based bulk metallic glass [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010, **41**(7): 1752~1757
- 10 H. Sun, K. M. Flores. Laser deposition of a Cu-based metallic glass powder on a Zr-based glass substrate[J]. *J. Materials Research*, 2008, **23**(10): 2692~2703
- 11 Gaolin Yang, Xin Lin, Fencheng Liu *et al.*. Laser solid forming Zr-based bulk metallic glass [J]. *Intermetallics*, 2012, **22**: 110~115
- 12 Rex C. Y. Tam, C. H. Shek. Relaxation and crystallization of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk amorphous alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, **364**(1-2): 198~201
- 13 Liu Weiwei, Lin Xin, Yang Gaolin *et al.*. Influence of glass forming ability of alloy on crystallization in heat-affected zone by laser remelting Zr based bulk metallic glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(11): 2931~2936
刘伟伟, 林 鑫, 杨高林 等. 合金的玻璃形成能力对激光重熔 Zr 基非晶热影响区晶化的影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(11): 2931~2936
- 14 X. H. Lin, W. L. Johnson, W. K. Rhim. Effect of oxygen impurity on crystallization of an undercooled bulk glass forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al alloy [J]. *Mater. Trans.*, 1997, **38**(5): 473~477
- 15 M. Yamasaki, S. Kagao, Y. Kawamura. Thermal diffusivity and conductivity of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk[J]. *Scripta Materialia*, 2005, **53**(1): 63~67
- 16 A. Masuhr, T. A. Waniuk, W. L. Johnson. Time scales for viscous flow, atomic transport, and crystallization in the liquid and supercooled liquid states of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**(11): 2290~2293

栏目编辑: 韩 峰