

选择性激光熔化制备锆基非晶合金的晶化行为分析

葛亚琼^{1*}, 陈星¹, 畅泽欣²

¹太原科技大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;

²太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024

摘要 受成形尺寸小、晶化严重等行为的影响, 非晶合金的应用受到一定限制。本文以纯锆为基板, 采用选择性激光熔化成形技术制备了 15 mm×15 mm×15 mm 的块体 $Zr_{50}Ti_5Cu_{27}Ni_{10}Al_8$ 非晶合金, 对其微观组织进行了分析研究, 并利用有限元软件 ANSYS 对该块体非晶合金制备过程中的热效应进行了模拟。研究表明: 成形试样主要由非晶相组成; 由于结构弛豫和晶胚的累积, 在热影响区的叠加区发生了晶化, 晶化相为 $Al_5Ni_3Zr_2$ 。本研究为激光增材制备块体非晶合金提供了一种可能有效的方法。

关键词 激光技术; 选择性激光熔化; 非晶合金; 晶化行为; 结构弛豫

中图分类号 TG139.8

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.1202002

Crystallization Behavior of Zr-Based Amorphous Alloy Prepared by Selective Laser Melting

Ge Yaqiong^{1*}, Chen Xing¹, Chang Zexin²

¹College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;

²College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China

Abstract The application of amorphous alloy materials is limited by the behavior of small molding size and serious crystallization. With pure zirconium as the substrate, we herein adopted the selective laser melting technology to fabricate a 15 mm×15 mm×15 mm bulk $Zr_{50}Ti_5Cu_{27}Ni_{10}Al_8$ amorphous alloy. The sample's microstructure was analyzed. Moreover, the thermal effect of the preparation process of the bulk amorphous alloy was simulated using ANSYS finite element software. The research results show that the formed amorphous alloy sample is mainly composed of amorphous phase. Crystallization occurs in the superposition area of the heat affected zone because of the accumulation of structural relaxation and crystal embryos. The crystalline phase is $Al_5Ni_3Zr_2$. This study provides a possibly effective method for preparing bulk amorphous alloy by laser additive manufacturing.

Key words laser technique; selective laser melting; amorphous alloy; crystallization behavior; structural relaxation

OCIS codes 140.3510; 160.2750

1 引言

非晶合金具有独特的短程有序、长程无序的原子结构, 具有优异的物理、化学、电化学性能, 在航空、汽车、电子、医学等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。但块体非晶合金在尺寸、形状、晶化等方面存在诸多问题, 严重限制了它的应用。铜模铸造法

是制备块体非晶合金的最常用技术之一, 该技术制备的非晶合金 $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$ 的最大直径仅为 80 mm^[4]。随着对非晶合金制备工艺研究的深入, 一些研究人员尝试采用连接技术将小尺寸非晶合金连接起来获得大尺寸块体非晶, 但这种技术制备的非晶合金存在晶化和形状难以控制等问题^[5-8]。因此, 寻找一种能够制备形状复杂的块体非晶合金的

收稿日期: 2020-05-21; 修回日期: 2020-06-12; 录用日期: 2020-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(51405324)、山西省自然科学基金面上青年基金(201701D221068)、山西省重点学科建设经费资助项目、山西省研究生教育改革研究项目(2019JG167)、山西省研究生教育创新项目(2019SY481)

* E-mail: geyaqiong@tyust.edu.cn

新技术迫在眉睫。

激光增材制造技术是一种自下而上的快速成形技术,能够直接制造具有复杂形状的零部件;同时,该技术具有极高的升温 and 冷却速率,为制备块体非晶合金提供了新思路。Yang 等^[9]采用激光预置粉末法制备了 1.4 mm 厚的非晶率为 92.44% 的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金;Zheng 等^[10]采用同轴送粉激光增材制造技术制备了 $Fe_{58}Cr_{15}Mn_2B_{16}C_4Mo_2Si_1W_1Zr_1$ 非晶合金,但其晶化严重;Pauly 等^[11]采用选择性激光熔化法制备了 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 非晶合金,其非晶率可达 98.5%。在目前的研究中,晶化仍是激光增材制备块体非晶合金亟待解决的问题之一。

本文采用选择性激光熔化(SLM)成形技术制备了含非晶成分的块体 $Zr_{50}Ti_5Cu_{27}Ni_{10}Al_8$ 合金(以下简称“Zr50 合金”),分析了该合金的微观组

织,并采用有限元软件 ANSYS 对制备过程的温度场进行了数值模拟计算。在此基础上,本文研究了 Zr50 合金的微观结构特征、成形机制和晶化行为,以期对块体非晶合金的制备提供一种可能有效的方法。

2 试验材料、设备及方法

为了研究 SLM 过程中基体元素的稀释作用对成形质量的影响,本试验选择商业纯铝板作为基板(基板尺寸为 90 mm×90 mm×7 mm),并采用雾化法制备的颗粒尺寸为 15~53 μm 的 Zr50 非晶合金粉末(即 $Zr_{50}Ti_5Cu_{27}Ni_{10}Al_8$ 非晶合金粉末)作为 SLM 原料。

图 1 为 Zr50 非晶合金粉末的扫描电子显微镜(SEM)照片和 X 射线衍射(XRD)图谱,可见,粉末多为均匀的球形结构,具有良好的流动性。

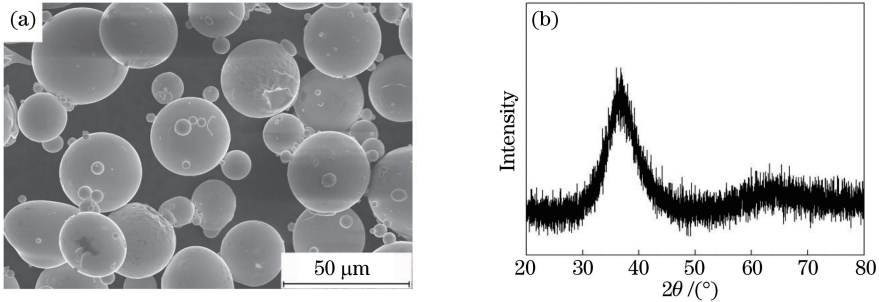


图 1 Zr50 非晶合金粉末的 SEM 照片和 XRD 图谱。(a) SEM 照片;(b) XRD 图谱

Fig. 1 SEM image and XRD pattern of Zr50 amorphous alloy powders. (a) SEM image; (b) XRD pattern

SLM 试验设备为 FSI21M 金属激光烧结设备,激光器选用功率为 200 W 的连续激光器,激光光斑直径为 40~100 μm,最大扫描速度为 150000 mm/s。

图 2 为 SLM 成形过程示意图。先将粉末均匀地铺在基板上,粉层被激光照射后形成熔池,随着激光移动,焊道形成,焊道叠加后形成沉积层。试验

前,先对成形舱室进行抽真空处理。试验时,采用纯度为 99.99% 的氩气对成形舱室(即成形区)进行保护。试验工艺参数如下:激光功率为 100 W,扫描速度为 2000 mm/s,焊道搭接率为 30%,激光光斑直径为 70 μm,层间扫描角度为 90°,层厚约为 0.03 mm,沉积 40 层。试验后,获得了 15 mm×

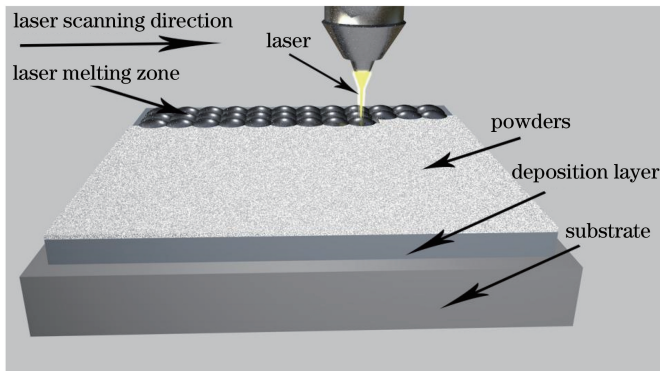


图 2 SLM 成形过程示意图

Fig. 2 Diagram of selective laser melting

15 mm×15 mm 的长方体试样,如图 3(a)所示。试样的 XRD 图谱如图 3(b)所示,可见,试样在 30°~45°衍射角范围内存在一个典型非晶相的“馒头”峰,在 47°衍射角附近存在一些布拉格衍射峰,说明试样发生了晶化。

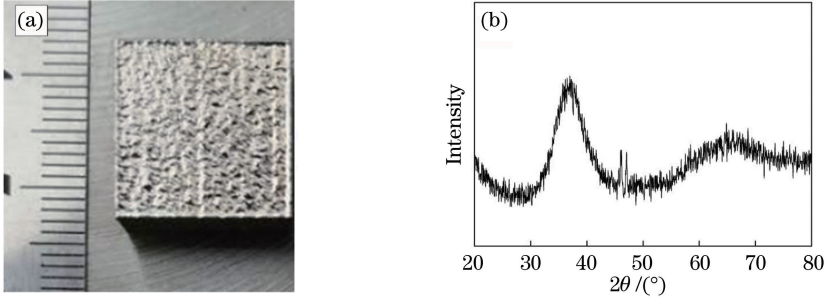


图 3 SLM 制备的 Zr50 非晶合金的宏观形貌和 XRD 图谱。(a)宏观形貌;(b) XRD 图谱

Fig. 3 Macroscopic appearance and XRD pattern of Zr50 amorphous alloy prepared by selective laser melting.

(a) Macroscopic appearance; (b) XRD pattern

3 分析与讨论

3.1 块体 Zr50 非晶合金的组织结构特征

图 4 是腐蚀后的 SLM 成形 Zr50 非晶合金试样的横截面形貌,可以看出,该试样整体较为致密,无裂纹,仅有少量孔洞。沉积层与基板之间有过渡区,过渡区表现为连续且规则的熔池形状。这表明在成形

沉积层底部时,高能量激光束穿透了粉末层并熔化了基板,使沉积层底部与基板形成紧密的冶金结合。沉积层底部没有明显的形貌和结构特征,符合非晶合金的结构特征。沉积层中上部存在大量细长的不规则结构,外观对比不明显,表明沉积层中上部在成形过程中发生了晶化。这是由于热累积效应使沉积层中上部的热影响区宽化,促进了晶化的发生^[12]。

沉积层底部时,高能量激光束穿透了粉末层并熔化了基板,使沉积层底部与基板形成紧密的冶金结合。沉积层底部没有明显的形貌和结构特征,符合非晶合金的结构特征。沉积层中上部存在大量细长的不规则结构,外观对比不明显,表明沉积层中上部在成形过程中发生了晶化。这是由于热累积效应使沉积层中上部的热影响区宽化,促进了晶化的发生^[12]。

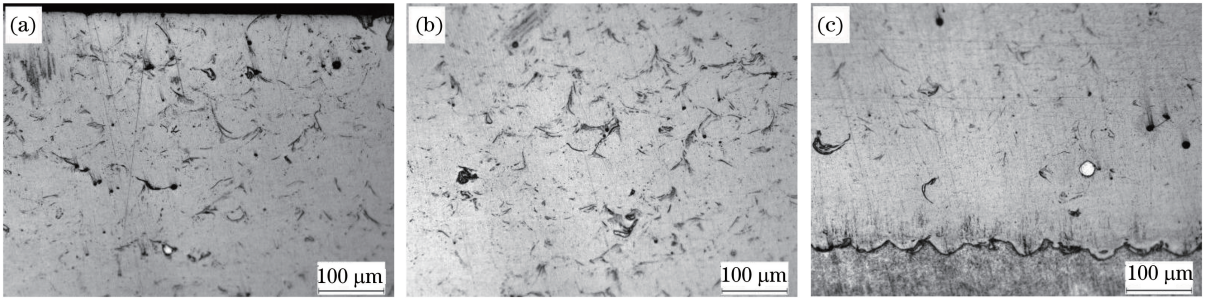


图 4 SLM 成形 Zr50 非晶合金横截面的微观形貌。(a)沉积层上部;(b)沉积层中部;(c)沉积层底部及其与基板结合处
Fig. 4 Microstructures of cross-section of Zr50 amorphous alloy formed by selective laser melting. (a) Upper part of deposition layer; (b) middle part of deposition layer; (c) bottom of deposition layer and its junction with the substrate

图 5 为 Zr50 非晶合金的背散射 SEM 照片,可以看出,细长的结构呈山峰状,色泽较暗,为晶化区,晶化区存在直径在 2 μm 以下的气孔。原始非晶合金粉末之间的间隙中充斥着大量气体,粉末在熔化-凝固过程中需要将这些气体排出去,以形成致密的块体非晶合金,但熔池在激光的高速扫描下往往会发生不稳定流动,导致气体来不及从熔池上方完全逸出,熔体凝固后便形成了气孔^[13-14]。

图 6(a)为非晶和晶化共存区的 TEM 明场图像。可以看出:非晶区和晶化区之间存在明显的界线;非晶区没有典型的形貌结构衬度,选区电子衍射

SA1 与 SA2 均为代表非晶特征的圆环;晶化区为非晶态与纳米晶的混合结构,纳米晶的尺寸为 100~200 nm。对图 6(a)中 c 区的纳米晶进行 TEM 观察,其选区电子衍射花样如图 6(b)所示。可见,该纳米晶主要为金属间化合物 Al₅Ni₃Zr₂(面心立方结构)。

3.2 块体非晶合金的晶化行为

3.2.1 温度干涉区的晶化行为

快速凝固后的非晶合金由于能量高、内应力大,在低于玻璃转化温度和晶化温度的较低温度下退火时,晶粒的相对位置会发生较小的变化,使得合金的

密度增大,应力减小,能量降低,逐步接近于有序度较高的亚稳理想非晶结构,这种结构的变化称为结

构弛豫^[15]。在一定的退火温度下,结构弛豫会使同种类原子偏聚,降低非晶合金的抗晶化能力^[16]。

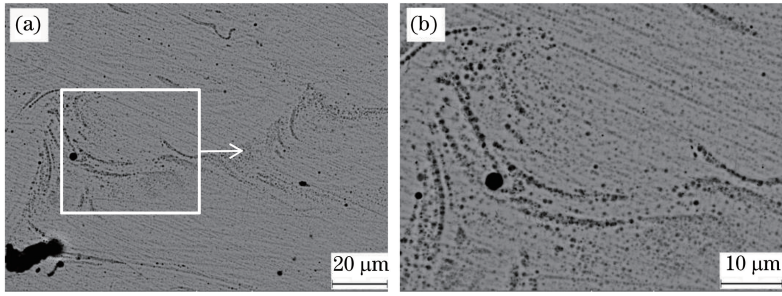


图 5 Zr50 非晶合金的背散射图像。(a)微观结构;(b)局部放大区

Fig. 5 Back scatter images of Zr50 amorphous alloy. (a) Microstructure; (b) partially enlarged area

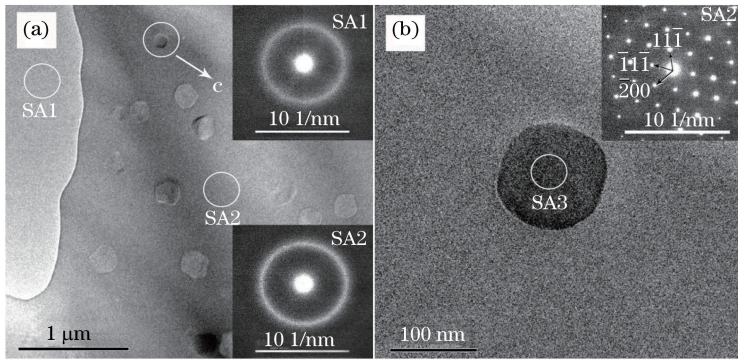


图 6 Zr50 非晶合金的 TEM 图像。(a)非晶区与晶化区的交界处;(b)纳米晶

Fig. 6 TEM images of Zr50 amorphous alloy. (a) Coexistence zone of amorphous zone and crystallization zone; (b) nanocrystalline

本文定义峰值温度高于熔点 T_m (1107 K) 的区域为熔池区,定义峰值温度处于玻璃化温度 T_g (673 K) 与 T_m 之间的区域为热影响区(HAZ),定义峰值温度低于 T_g 的区域为热稳定区^[17-19]。激光增材制造过程是一个“点”成“线”,“线”成“面”,“面”成“体”的过程,因此相邻焊道以及相邻沉积层之间会发生温度干涉。在温度干涉区存在熔池和热影响区的相互叠加。新熔池的产生会破坏已累积的结构弛豫和晶胚,从而抑制晶化的发生;热影响区的叠加会加深该区域结构弛豫和晶胚的累积,最终加剧晶

化的发生。按叠加位置不同,可将热影响区的叠加分为焊道叠加和沉积层叠加。

图 7 为激光增材制备非晶合金过程中的焊道叠加示意图。如图所示,单个焊道成形时,沉积层表面的粉末受热熔化形成熔池,熔池邻近区域的沉积层温度达到了 T_g 以上,形成圆弧状热影响区;当相邻位置产生新的熔池时,新熔池和热影响区会破坏已有的熔池区和热影响区,并产生山峰状的热影响区叠加区。沉积层的叠加过程与焊道的叠加过程类似,因叠加位置不同,因而形状有所区别,如图 8 所示。

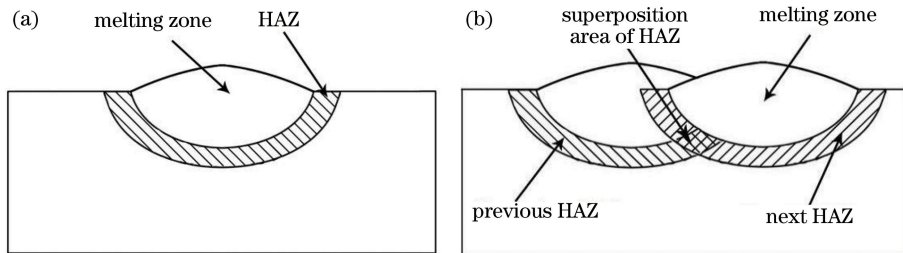


图 7 焊道叠加过程示意图。(a)单个焊道示意图;(b)焊道叠加示意图

Fig. 7 Schematics of weld bead superposition process. (a) Schematic of single weld bead; (b) schematic of weld bead superposition

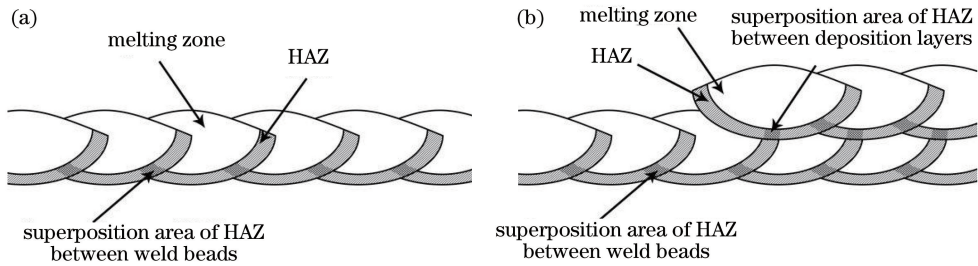


图 8 沉积层叠加过程示意图。(a)单层沉积层的多焊道叠加;(b)多层沉积层之间的叠加

Fig. 8 Schematics of superposition process of deposition layers. (a) Schematic of multi-weld bead superposition of single-layer deposition layer; (b) schematic of superposition between multi-layer deposition layers

为了便于对叠加区域进行研究,定义固相转变为液相然后冷却为固相的过程为熔池转变,定义固相转变为过冷液相然后冷却为固相的过程为热影响区转变。图 9 为模拟计算得到的热影响区叠加区的热循环曲线。可以看出,在热影响区叠加区存在两次热影响区转变。对于焊道叠加,两次热影响区转变过程中合金的升温速率分别为 5.12×10^6 K/s 和 5.74×10^6 K/s,冷却速率分别为 1.56×10^6 K/s 和 1.5×10^6 K/s;对于沉积层叠加,两次热影响区转变过程中合金的升温速率分别为 5.4×10^6 K/s 和 5.61×10^6 K/s,冷却速率分别为 1.54×10^6 K/s 和 1.52×10^6 K/s。两次热影响区转变过程的升温速率和冷却速率均远高于 Zr50 非晶合金的临界升温速率 $R_h = 2926$ K/s 和临界冷却速率 $R_c = 45$ K/s^[20]。但由于非晶合金在玻璃转变时基本上没有原子结构的重排,过冷液相中的结构弛豫和晶胚等结构会保留在非晶合金中,因此每完成一次热影响区转变都会累积更多的结构弛豫和晶胚,从而在下次热影响区转变时促进晶化的发生。因此对于热影响区叠加区,避免其晶化所需的升温速率和冷却速率要高于热影响区和熔池区的升温速率和冷却速率^[21]。综上所述,热影响区叠加区由于经历了多次热影响区转变,结构弛豫和晶胚不断累积,更易发生晶化,这与图 4 中观察到的现象一致。

3.2.2 非晶合金过程中的晶化行为

图 10 是 SLM 制备块体非晶合金过程示意图,灰色区域代表熔池区,斜线区域代表热影响区,网格区域代表热影响区叠加区。非晶合金粉末受激光辐照后形成熔融区,邻近粉末的非晶合金受热传导作用再次由固相非晶态转为熔融态液相,形成重熔区,熔融区与重熔区共同组成新的熔池;邻近熔池的非晶合金受热传导作用由非晶态转变为过冷液相,形成新的热影响区,并与原热影响区部分重叠形成叠加区,累积了结构弛豫和晶胚,促进晶化的发生。

图 11 为图 10 中“●”标注位置处块体非晶合金的热循环曲线,可见,曲线中均出现了温度突变,该突变呈现出一定的规律性。突变在单个沉积层内发生的次数是一定的,峰值温度高于 T_m 的突变表明该微区经历了一次熔池转变,峰值温度处于 T_g 与 T_m 之间的突变表明该微区经历了一次热影响区转变,突变的速率和峰值温度随着沉积层数的增加而降低。这是因为非晶合金的导热性能具有各向同性的特点,当激光功率和扫描速率不变时,微区的升温速率和冷却速率主要由微区距材料表面受激光辐照区的传热距离决定:随着传热距离增加,热量减少,升温速率和冷却速率以及峰值温度都随之降低^[22]。当传热距离足够远时,微区的温度会保持在 T_g 以下,在随后的成形过程中该区始终处于热稳定区,不再发生晶化。

根据上述规律,微区非晶的形成过程可分为不稳定期、累积期和稳定期。在不稳定期,微区会经历一次或多次熔池转变,产生的结构弛豫因受到破坏而不会累积,足够高的冷却速率确保微区可以避免晶化,经历最后一次熔池转变后,不稳定期结束并进入累积期。在累积期,该微区会经历一次或多次热影响区转变,每次转变都会累积结构弛豫和晶胚,从而促进下次热影响区转变时晶化的发生,当热传导的作用不足以使该微区温度升至 T_g 时,累积期结束并进入稳定期。此时,如果该微区为非晶态,则当热过程(即制备过程)结束时,该微区仍会保持非晶态。

3.3 非晶合金的成形机制

单个非晶微区的成形过程为,激光辐照原始粉末表面使其温度升高,原始非晶合金粉末在 T_g 附近由非晶态转变成过冷液相,在晶化起始温度(T_x)附近开始转变成晶态,升温到 T_m 时,晶态相转变成液相^[23]。但是非晶合金的晶化是一个动力学过程, T_x 会随着升温速率的增大而升高^[24],若升温速率

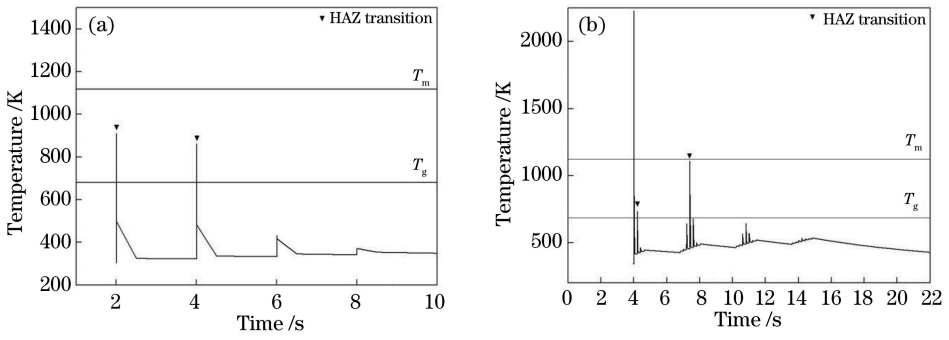


图 9 热影响区叠加区的热循环曲线。(a)焊道叠加;(b)沉积层叠加

Fig. 9 Thermal cycle curve of superposition area of heat affected zone. (a) Weld bead superposition; (b) deposition layer superposition

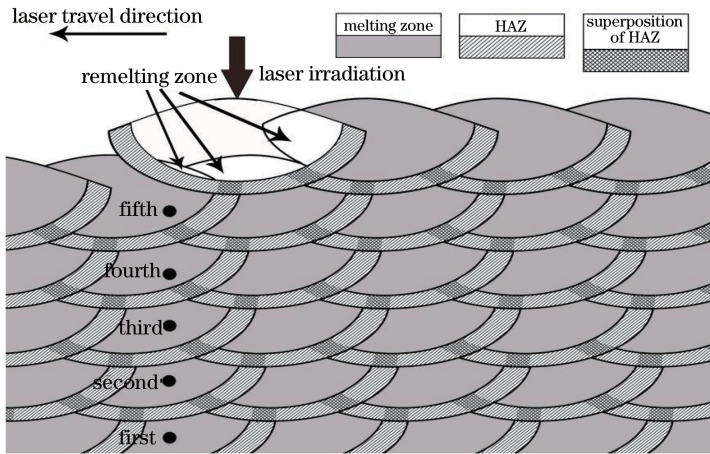


图 10 SLM 制备块体非晶合金过程示意图

Fig. 10 Diagram of selective laser melting preparation process of bulk amorphous alloy

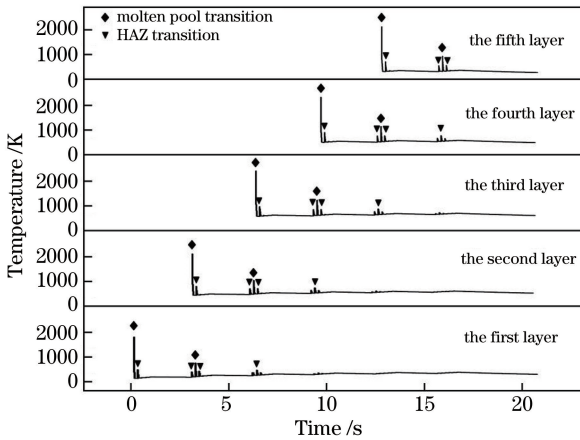


图 11 SLM 制备 Zr50 块体非晶合金的热循环曲线

Fig. 11 Thermal cycle curves of Zr50 bulk amorphous alloy prepared by selective laser melting

足够高,则可以避免晶化,过冷液相成为液相。在冷却过程中,熔融态的非晶合金冷却到 T_m 以下成为过冷液相,当达到一定的过冷度时开始晶化,若冷却速率足够高,过冷液相可以避免晶化而转变为非晶态^[25]。

单个非晶微区按峰值温度可分为熔池区、热影响区和热稳定区。对于熔池区,只需足够快的冷却速率便可避免冷却过程中晶化的发生。模拟计算获得熔池的冷却速率始终保持在 2×10^6 K/s 以上,高于 Zr50 非晶合金的临界冷却速率 R_c ,因此熔池区的非晶熔体冷却时可以形成全非晶结构。而对于热影响区,由于温度始终处于 T_m 以下,未进入液相,因此晶化同时发生在升温 and 冷却过程中,并且是一个连续的过程,升温过程中产生的形核与长大在随后的冷却过程中将继续进行。模拟计算获得热影响区的升温速率为 5×10^6 K/s 左右,冷却速率为 1.5×10^6 K/s,远高于 Zr50 非晶合金的临界升温速率 R_h 和临界冷却速率 R_c 。因此,单个非晶微区成形时,热影响区的晶化理论上是可以避免的。

SLM 制备块体非晶合金时,影响晶化行为的热循环过程主要为峰值温度在 T_m 以上的熔池转变和峰值温度在 T_m 与 T_g 之间的热影响区转变。熔池转变会破坏已累积的结构弛豫和晶胚,只保留本次转变时于冷却过程中产生的结构弛豫和晶胚,从而

降低晶化发生的倾向。而对于热影响区转变,由于该过程的峰值温度始终处于 T_m 以下,因此转变时会同时保留已累积的和新生成的结构弛豫和晶胚,从而促进了晶化的发生。

按热循环历史的不同,可将 SLM 制备的块体非晶合金分为不经历累积期的熔池区、累积期只发生一次热影响区转变的热影响区和累积期发生多次热影响区转变的热影响区叠加区。对于熔池区,当冷却速率高于非晶合金的临界冷却速率时即可避免发生晶化,从而形成非晶态。对于热影响区,则需要更高的升温速率和冷却速率来避免晶化的发生。在 SLM 成形过程中,高能量激光使熔池和热影响区均具有极高的升温速率 ($>10^6$ K/s) 和冷却速率 ($>10^6$ K/s),因此可以使熔池和热影响区都避免发生晶化。但对于热影响区叠加区,由于发生了多次热影响区转变,不断累积的结构弛豫和晶胚最终导致该区发生晶化。

综上所述,SLM 技术可以制备出具有高非晶率的块体非晶合金,但由于该工艺本身的限制,在焊道间和沉积层间会产生热影响区叠加区,该区域会多次累积结构弛豫和晶胚,从而发生晶化。选择合适的工艺参数可以控制该区域的大小,降低晶化率,但无法完全消除该区域。

4 结 论

采用 SLM 技术成功制备出了尺寸为 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的块体 Zr50 非晶合金,其微观结构主要表现为无明显形貌和结构特征的非晶相,存在细长的山峰状晶化区,非晶区与晶化区存在明显的界线,晶化区为非晶结构与纳米晶(直径为 $100 \sim 200\text{ nm}$)的复合结构,纳米晶主要为 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 。

在 SLM 制备块体非晶合金过程中,足够高的升温速率和冷却速率可以避免熔池和热影响区发生晶化,但复杂的热循环历史会使热影响区叠加区多次经历热影响区转变,不断累积结构弛豫和晶胚,从而导致晶化发生。

非晶微区的成形过程分为不稳定期、累积期和稳定期。累积期会经历热影响区转变,从而累积了结构弛豫和晶胚。SLM 制备的块体非晶合金按热循环历史的不同可分为熔池区、热影响区和热影响区叠加区,晶化主要发生在热影响区叠加区中的累积期。

参 考 文 献

[1] Li D Y, Ilyas N, Song Y H, et al. Femtosecond

laser irradiation on amorphous silicon silver thin films [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(11): 1103002.

李东阳, Ilyas Nasir, 宋宇浩, 等. 非晶硅银薄膜的飞秒激光辐照研究[J]. 中国激光, 2019, 46(11): 1103002.

[2] Liu T Z, Wang Y M, Wei M Y, et al. Fe-based amorphous brazing filler metal for joining tungsten/reduced activation steels [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2018, 39(6): 148-155.

刘天鹭, 王英敏, 魏明玉, 等. 钨/低活化钢连接用 Fe 基非晶钎料[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(6): 148-155.

[3] Huang Y J, Fan H B, Guan S S, et al. Fine tuning the microstructure and mechanical properties of a Zr-based bulk metallic glass using electropulsing treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 789: 704-711.

[4] Nishiyama N, Takenaka K, Miura H, et al. The world's biggest glassy alloy ever made [J]. Intermetallics, 2012, 30: 19-24.

[5] Zhang H, Lu Y Z, Huang Y J, et al. Joining of $\text{Zr}_{51}\text{Ti}_5\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{25}\text{Al}_9$ BMG to aluminum alloy by friction stir welding [J]. Vacuum, 2015, 120: 47-49.

[6] Wang D Z, Li N, Liu L. Magnetic pulse welding of a Zr-based bulk metallic glass with aluminum plate [J]. Intermetallics, 2018, 93: 180-185.

[7] Wang G, Huang Y J, Makhallal D, et al. Resistance spot welding of $\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_3\text{Cu}_{12}\text{Be}_{20}$ bulk metallic glass: experiments and finite element modeling [J]. Rare Metals, 2017, 36(2): 123-128.

[8] Geng H H, Mao J Q, Zhang X, et al. Formation mechanism of transition zone and amorphous structure in magnetic pulse welded Al-Fe joint [J]. Materials Letters, 2019, 245: 151-154.

[9] Yang G L, Lin X, Liu F C, et al. Laser solid forming Zr-based bulk metallic glass [J]. Intermetallics, 2012, 22: 110-115.

[10] Zheng B, Zhou Y, Smugeresky J E, 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.

[11] Pauly S, Schrickler C, Scudino S, et al. Processing a glass-forming Zr-based alloy by selective laser melting [J]. Materials & Design, 2017, 135: 133-141.

[12] Ouyang D, Li N, Xing W, et al. 3D printing of crack-free high strength Zr-based bulk metallic glass composite by selective laser melting [J]. Intermetallics, 2017, 90: 128-134.

- [13] Li N, Zhang J J, Xing W, et al. 3D printing of Fe-based bulk metallic glass composites with combined high strength and fracture toughness[J]. *Materials & Design*, 2018, 143: 285-296.
- [14] Liu S B, Liu J C, Qi L J, et al. Numerical simulation of laser remelting process based on smoothed particles hydrodynamics method[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2017, 38(1): 184-190.
刘石柏, 刘继常, 齐利军, 等. 激光熔凝过程的 SPH 法数值模拟[J]. *材料热处理学报*, 2017, 38(1): 184-190.
- [15] Luo P. Investigations of the relaxation dynamics in metallic glassy state [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018: 12-14.
罗鹏. 金属玻璃态弛豫动力学研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [16] Wang Y F, Li H, Sun X, et al. Microstructures and formation mechanism of Fe-based amorphous coatings by broad-band laser cladding [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(3): 0302006.
王彦芳, 李豪, 孙旭, 等. 宽带激光熔覆铁基非晶涂层的微观组织及形成机制[J]. *中国激光*, 2018, 45(3): 0302006.
- [17] Bordeenithikasem P, Stolpe M, Elsen A, et al. Glass forming ability, flexural strength, and wear properties of additively manufactured Zr-based bulk metallic glasses produced through laser powder bed fusion[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 21: 312-317.
- [18] Inoue A, Zhang T, Nishiyama N, et al. Preparation of 16 mm diameter rod of amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy[J]. *Materials Transactions, JIM*, 1993, 34(12): 1234-1237.
- [19] Inoue A, Zhang T, Ohba K, et al. Continuous-cooling-transformation (CCT) curves for Zr-Al-Ni-Cu supercooled liquids to amorphous or crystalline phase (rapid publication)[J]. *Materials Transactions, JIM*, 1995, 36(7): 876-878.
- [20] Zhang H. Laser 3D printing of Zr-based bulk metallic glass[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2017: 28-31.
张浩. 激光 3D 打印 Zr 基大块非晶合金[D]. 大连: 大连交通大学, 2017: 28-31.
- [21] Li X P, Roberts M P, O'Keeffe S, et al. Selective laser melting of Zr-based bulk metallic glasses: processing, microstructure and mechanical properties [J]. *Materials & Design*, 2016, 112: 217-226.
- [22] Zhang C, Li X M, Liu S Q, et al. 3D printing of Zr-based bulk metallic glasses and components for potential biomedical applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 790: 963-973.
- [23] Lu Y Z, Zhang H, Li H G, et al. Crystallization prediction on laser three-dimensional printing of Zr-based bulk metallic glass [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 461: 12-17.
- [24] Shen Y, Li Y Q, Chen C, et al. 3D printing of large, complex metallic glass structures [J]. *Materials & Design*, 2017, 117: 213-222.
- [25] Yao J H, Liu K Y, Ye Z T, et al. Amorphization behavior of laser remelted $Ti_{17}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$ alloys [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(8): 0802006.
姚建华, 刘克元, 叶正挺, 等. $Ti_{17}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$ 合金激光重熔非晶化行为[J]. *中国激光*, 2018, 45(8): 0802006.