

激光 3D 打印非晶合金晶化 体积分数的理论预测

Theoretical prediction of crystallization volume
fraction for laser 3D printing of metallic glasses

曲丽丹^{1,2}, 韩斌慧³, 吕云卓², 白钰枝³

(1 大连华锐重工集团股份有限公司, 辽宁 大连 116013;

2 大连交通大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028;

3 西安航空职业技术学院 航空维修工程学院, 西安 710089)

QU Li-dan^{1,2}, HAN Bin-hui³, LYU Yun-zhuo², BAI Yu-zhi³

(1 Dalian Huarui Heavy Industry Group Co., Ltd., Dalian 116013,

Liaoning, China; 2 School of Materials Science and Engineering,

Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, Liaoning, China;

3 School of Aeronautical Maintenance Engineering, Xi'an

Aeronautical Polytechnic Institute, Xi'an 710089, China)

摘要: 采用一种有效的方法预测激光 3D 打印块状非晶合金的晶化程度, 对于激光 3D 工艺参数的选择与优化至关重要。本工作从非晶合金的晶化动力学入手, 通过测试不同加热速率下非晶合金的特征温度, 获得非晶合金发生晶化所要克服的晶化激活能和 Arrhenius 指前因子, 并结合有限元模拟技术, 提出了一种预测激光 3D 打印非晶合金晶化体积分数的方法。以 $Zr_{50}Ti_5Cu_{27}Ni_{10}Al_8$ (Zr50) 非晶合金为模型体系, 验证了该方法的有效性。结果表明: 利用该方法获得的激光 3D 打印单道 Zr50 非晶合金晶化相体积分数为 1.23%, 与实验得到的晶化相体积分数 1.65% 较接近, 这有力地证明了提出的激光 3D 打印非晶合金晶化体积分数的理论预测方法是可行的。

关键词: 非晶合金; 激光 3D 打印; 晶化; 理论预测

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000088

中图分类号: TG139⁺.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)07-0133-06

Abstract: It is very important to apply an effective method to predict the crystallization degree of laser 3D printed bulk metallic glasses (BMGs) for selecting and optimizing the processing parameters of laser 3D printing. In the present study, beginning with the kinetics of crystallization of amorphous alloys, the crystallization activation energy and Arrhenius factor were obtained by testing the characteristics of the temperature of the amorphous alloy under different heating rates, then a novel method of predicting the volume fraction of crystallization for the metallic glass produced by laser 3D printing was proposed combined with the finite element simulation technology. The validity of the method was verified by using $Zr_{50}Ti_5Cu_{27}Ni_{10}Al_8$ (Zr50) amorphous alloy as the model system. The result shows that the volume fraction of the crystalline phase of the single-track Zr50 BMG obtained by this method is 1.23%, which is very close to the experimentally obtained crystallization phase volume fraction of 1.65%. This strongly proves the effectiveness of the theoretical prediction method for the crystallization volume fraction of laser 3D printing BMGs.

Key words: metallic glass; laser 3D printing; crystallization; theoretical prediction

非晶合金因其独特的长程无序、短程有序的原子结构特征, 使其具有传统晶体材料所不具备的优异的综合性能, 如高强度、高韧性、高硬度、较高的抗腐蚀性能和软磁特性等^[1-4]。这使得非晶合金在结构和功能

材料领域都具有广阔的应用前景^[5-7]。但是, 非晶合金较小的临界尺寸成为其无法大规模应用的主要原因^[8-9]。因此, 如何突破非晶合金的尺寸限制是实现其大规模应用的关键。

激光 3D 打印技术的出现为解决非晶合金的上述问题提供了难得的契机。激光 3D 打印技术以激光作为热源,逐点将金属粉末颗粒熔融在一起,逐层加工至物件完成。由于这种以激光为热源的 3D 打印所形成熔池的冷却速率可以达到 $10^3 \sim 10^4 \text{ K/s}^{[10-11]}$,远大于大部分非晶合金形成非晶态的临界冷却速率。因此,激光 3D 打印技术理论上可以实现制备无尺寸限制的非晶合金^[12-15]。目前,国内外已有许多学者利用激光 3D 打印技术制备非晶合金^[16-21]。Zheng 等^[14]采用激光 3D 打印技术制备 Fe 基非晶合金,研究发现其晶化程度比较严重,仅在成型试样的底部和顶部发现少量的非晶组织。Ye 等^[15]采用激光 3D 打印技术制备 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 非晶合金,试图在打印层之间停留 7 s 来避免热积累所引起的晶化,但是最终成型的样品仍然发生晶化。Pauly 等^[16]采用激光 3D 打印技术制备了复杂几何形状的 $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$ 非晶合金,同样在成型的样品中发现晶化相。从以上研究结果可以看出,在激光 3D 打印成型的非晶合金中晶化现象难以避免。由于晶化相的出现会明显降低非晶合金的综合性能^[22-23],因此,如何预测激光 3D 打印非晶合金的晶化程度,对于激光 3D 工艺参数的选择与优化至关重要^[24-25]。

基于此,本工作从非晶合金的晶化动力学入手,通过测试 $\text{Zr}_{50}\text{Ti}_5\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{Al}_8$ (Zr50) 非晶合金的一系列热力学特征温度,获得该合金的 Arrhenius 指前因子、Avrami 指数以及晶化激活能,并结合有限元模拟技术,提出了一种预测激光 3D 打印非晶合金晶化体积分数的有效方法,同时以 Zr50 非晶合金为模型体系,验证了该方法的有效性。

1 实验与模拟方法

激光 3D 打印非晶合金实验采用以 IPG-YLS-6000 光纤激光器为热源的激光 3D 打印机,以 Zr50 非晶合金粉末为原料,在厚度为 3 mm 的 Zr50 非晶合金基板上进行单道打印。在 3D 打印过程中,所使用的激光光斑的直径为 2 mm,输出的激光功率设置为 200 W,激光移动的速率设置为 800 mm/min,粉末从送粉器中输出的送粉速率设置为 20 g/min,并且整个 3D 打印过程是在氧含量极低($<10 \times 10^{-6}$)的氩气氛中完成。其中,Zr50 非晶合金基板是利用铜模铸造法制备而成。激光 3D 打印 Zr50 非晶合金试样微观组织的观察采用 SUPRA 55 场发射扫描电子显微镜。另外,采用 STA 449 同步热分析仪测量试样的特征温度,如晶化开始温度(T_x),热分析实验始终在流动的高纯氩

气气氛中进行。

激光 3D 打印非晶合金有限元模拟是利用 SYSW-ELD 软件完成。激光作用于基板或已熔化沉积部分时,激光热源传递的热量以对流和辐射为主,基板或已熔化沉积部分内部热量传递以热传导为主。热传导分析包括稳态传热和瞬态传热。激光 3D 打印过程具有瞬时性和非线性特点,因此研究激光 3D 打印热传导过程应按照瞬态非线性传热分析激光 3D 打印过程的温度场。本工作模拟中设定初始条件为室温 293 K。边界条件如下:

(1) 激光束作用区域的热边界条件为:

$$-k \frac{\partial T}{\partial y} = \eta \frac{q}{\pi R^2} \quad (1)$$

式中: η 为材料表面对激光的吸收率; R 为激光光斑半径; k 为热导率; q 为激光能量。

(2) 激光束作用区域外的热边界条件为模型与氩气的自然对流换热:

$$\left. \begin{aligned} -k \frac{\partial T}{\partial x} \\ -k \frac{\partial T}{\partial y} \\ -k \frac{\partial T}{\partial z} \end{aligned} \right\} = h(T - T_a) \quad (2)$$

式中: T_a 为环境温度,取平均温度为室温 293 K,即 $T_a = 293 \text{ K}$; h 为氩气的自然对流换热系数。首先根据实验得到的激光 3D 打印单道 Zr50 非晶合金样品建立相同尺寸的有限元模型,然后对激光 3D 打印 Zr50 非晶合金过程中的温度场进行有限元分析并计算出平均热循环曲线。有限元模型采用方形网格划分,为了获得激光 3D 打印过程中最为复杂区域的温度变化情况,模型的热影响区部分网格设置得较小。此外,为了使模拟过程与真实激光 3D 打印过程完全一致,模拟中使用的激光光斑内能量的分布设置成正态分布,同时设定热源的激光光斑直径,激光功率和扫描速率与实际打印过程相同。

2 理论预测方法

从热力学上讲,非晶合金处于亚稳定状态,在激光加工过程中非晶合金不断加热,而又不快速冷却,这一非等温动力学过程导致非晶合金发生结构弛豫并引发晶化^[26]。为了预测激光 3D 打印过程中非晶合金的晶化体积分数,从非晶合金的晶化动力学入手是最有效的途径,因此,本工作首先利用 Kempen 提出的晶化动力学模型作为计算晶化体积分数的基础数学模型^[27],表达式如下所示:

$$x = 1 - \exp(-\beta^n)$$

(3)

$$\beta = \int k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT(t)}\right] dt$$

(4)

式中: x 为非晶合金发生晶化后晶化相的体积分数; β 为材料热力学的路径变量; n 为 Avrami 指数; E 为非晶合金发生晶化所要克服的晶化激活能; k_0 为 Arrhenius 指前因子。

为了计算 x 值,需要首先获得式(3),(4)中的 E , k_0 , n 和温度随时间变化函数 $T(t)$ 。其中, E 和 k_0 可通过 Kissinger 公式^[28] 来求解,其基本形式为:

$$\ln\left(\frac{T_x^2}{B}\right) = \frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{E}{Rk_0}\right)$$

(5)

式中: T 为非晶合金的特征温度; B 为连续升温的加热速率; E 为晶化激活能; R 为摩尔气体常数; k_0 为 Arrhenius 指前因子。

本工作选择 Zr50 非晶合金作为验证晶化体积分数计算方法的模型体系,对 Zr50 非晶合金进行热分析,分别测试该非晶合金在不同升温速率 B (5, 10, 20, 30, 40 K/min 和 50 K/min)条件下的特征晶化开始温度 T_x 。合金 DSC 曲线如图 1 所示,获得的 T_x 分别为 732, 741, 750, 753, 756 K 和 760 K。将测试得到的 B 与对应的 T_x 代入式(5)中进行线性回归拟合如图 2 所示,由此可得斜率 $E/R = 45.54913$,截距 $\ln(E/Rk_0) = -46.50432$ 。由于摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$,最终得到的 Zr50 非晶合金的晶化激活能 $E = 378.7 \text{ kJ/mol}$, Arrhenius 指前因子 $k_0 = 7.45 \times 10^{24}$ 。

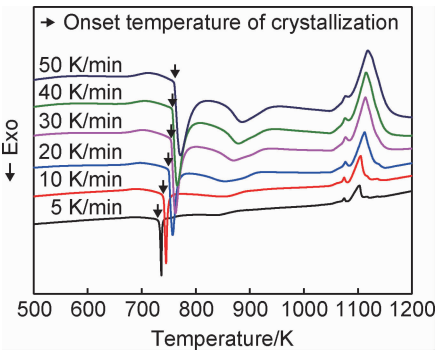


图 1 不同升温速率下 Zr50 非晶合金的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of Zr50 amorphous alloy at varied heating rates

式(3)中的 Avrami 指数 n 可利用 JMA 方程求解获得,该 JMA 方程是在 Johnson-Mehl 方程基础上发展而来,该方程综合考虑了形核率与时间的关系以及长大速率与长大方式,是等温晶化动力学的经典 JMA 方程,表达式如下所示:

$$x' = 1 - \exp(-kt^n)$$

(6)

对 JMA 方程两边取对数得到如下表达式:

$$\ln[-\ln(1-x')] = \ln k + n \ln t$$

(7)

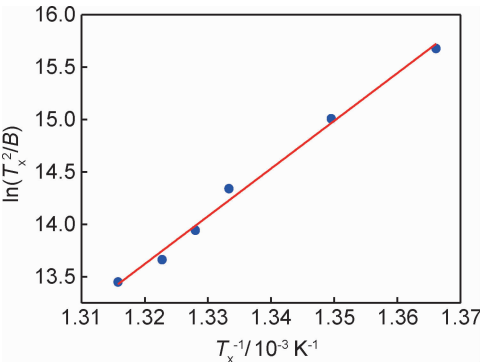


图 2 Zr50 非晶合金的 T_x^{-1} 与 $\ln(T_x^2/B)$ 的关系曲线

Fig. 2 Relationship curve of T_x^{-1} and $\ln(T_x^2/B)$ of Zr50 amorphous alloy

式中: x' 为非晶合金等温晶化后晶化相的体积分数; k 为发生晶化反应的速率常数; t 为等温晶化所设置的等温时间。为了获得 Zr50 非晶合金的 n 值,对 Zr50 非晶合金进行等温晶化分析,并测试在不同等温晶化温度(733, 728, 723, 718, 713 K 和 708 K)条件下 Zr50 非晶合金的玻璃化转变温度 T_g 和晶化开始温度 T_x ,测试得到的等温 DSC 曲线如图 3 所示。对等温 DSC 曲线进行积分处理,计算出不同等温晶化温度下该非晶合金的晶化体积分数 $x' = S_i/S$ 与等温时间 t 的关系,如图 4 所示,其中, S_i 为从晶化开始到某一时间 DSC 曲线上放热峰的面积; S 为从晶化开始到晶化结束 DSC 曲线的放热峰总面积,可以看出, x' 与 t 的关系曲线都呈现为典型的“S”形。

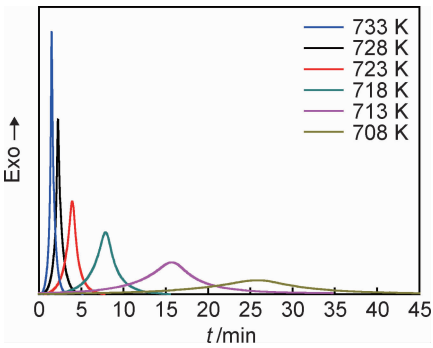


图 3 不同等温温度下 Zr50 非晶合金的等温 DSC 曲线

Fig. 3 Isothermal DSC curves of Zr50 amorphous alloy at varied isothermal temperatures

将上述获得的 $x'-t$ 关系代入式(7)中即可获得 $\ln[-\ln(1-x')]$ 与 $\ln t$ 的关系曲线,如图 5 所示。曲线的斜率即为 Avrami 指数 n ;在上述不同等温晶化温度下获得的 Avrami 指数分别为 3.1, 3.4, 2.7, 2.9, 2.1

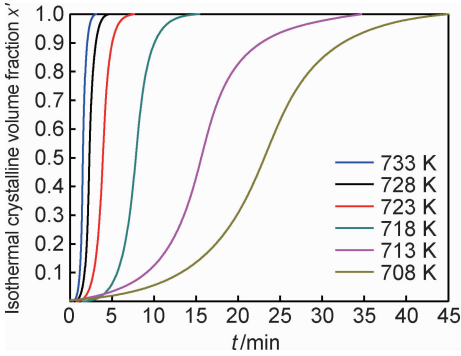


图 4 不同等温温度下 Zr50 非晶合金晶化体积分数 x' 与等温时间 t 的关系

Fig. 4 Relationship between crystalline volume fraction x' and isothermal time t of Zr50 amorphous alloy at varied isothermal temperatures

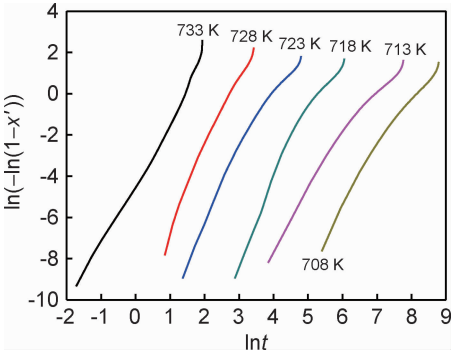


图 5 不同等温温度下 Zr50 非晶合金 $\ln[-\ln(1-x')]$ 与 $\ln t$ 关系

Fig. 5 Relationship between $\ln[-\ln(1-x')]$ and $\ln t$ of Zr50 amorphous alloy at varied isothermal temperatures

3 实验验证

和 2.3,其平均值 $n=2.75$ 。

将上述确定的参数代入 Kempen 等提出的晶化动力学模型中,可得到预测激光 3D 打印 Zr 基非晶合金晶化体积分数的理论方法,表达式如下所示:

$$x = 1 - \exp\left[-\left(\int 7.45 \times 10^{24} \times \exp\left[-\frac{45.55}{T(t)}\right] dt\right)^{2.75}\right] \quad (8)$$

其中, $T(t)$ 为激光 3D 打印 Zr 基非晶合金过程中温度随时间的变化关系,它与激光 3D 打印所采用的具体加工参数有关,如激光功率和扫描速率。

为了验证上述理论预测方法的可行性,本工作以 Zr50 非晶合金粉末为原料,粉末粒度均匀,粒径尺寸为 $20 \sim 50 \mu\text{m}$,圆整度良好。以与 Zr50 非晶合金成分相同的 3 mm 厚非晶合金板作为基板,在该合金板上进行单道激光 3D 打印实验。激光光斑直径、激光功率、扫描速率以及送粉率如实验部分所述,得到的单道打印样品的截面如图 6(a)所示,可见,打印出来的非晶合金没有明显的裂纹,但是会存在一些孔洞,这些孔洞通常分布在熔池边缘。另外,从图 6(a)中还可以发现,成型的单道 Zr50 非晶合金并非完全的非晶态,在

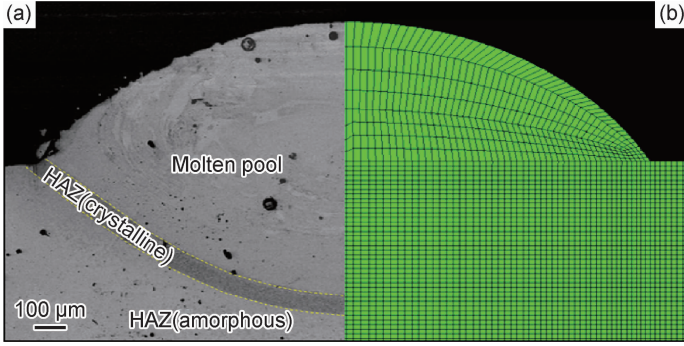


图 6 激光 3D 打印单道 Zr50 非晶合金截面 SEM 形貌(a)以及建立的有限元模型(b)
Fig. 6 SEM morphology in the cross-section of a single-track deposition for laser 3D printing of Zr50 amorphous alloy (a) and FEM model (b)

其熔池区域出现晶化条带。熔池区域为完全非晶态是由于在冷却过程中冷却速率较高,远高于 Zr50 非晶合金形成非晶态的临界冷却速率。但是,熔池周围的热影响区由于受到高温熔池的加热而发生结构弛豫引起晶化,所以围绕熔池周围出现黑色的晶化条带。通过计算晶化条带的截面面积与打印区域的截面总面积,可以得到在激光功率为 200 W 和扫描速率为

800 mm/min 的条件下,激光 3D 打印非晶合金的晶化体积分数 x 约为 1.65%。

根据获得的激光 3D 样品实际尺寸,建立了如图 6(b)所示的有限元模型,通过测试 Zr50 非晶合金得到模拟的热力学参数:热导率 $k=390 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;密度 $\rho=8900 \text{ kg}/\text{m}^3$;比热容 $c=386 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。由于模拟后续数据处理的需要,图 6(b)所示模型中间部分网

格较小。激光 3D 打印过程模拟结果如图 7 所示。

图 8 给出了模拟得到的垂直激光移动方向截面平均热循环曲线 $T(t)$, 将该结果代入式(8), 计算得到激

光 3D 打印 Zr50 非晶合金晶化相体积分数 $x = 1.23\%$, 该结果与实验获得的晶化相体积分数较接近, 这说明本工作提出的激光 3D 打印非晶合金晶化

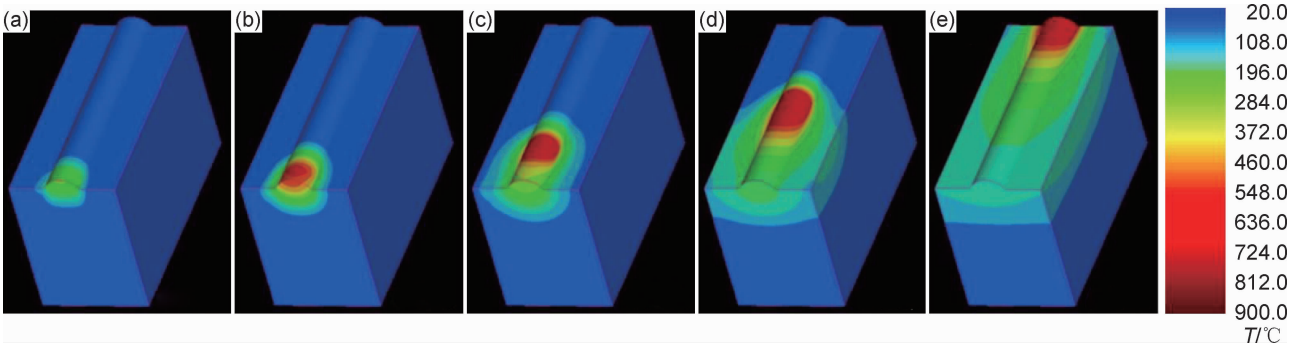


图 7 有限元模拟得到的不同时刻激光 3D 打印温度场分布
(a) $t=0.03\text{ s}$; (b) $t=0.1\text{ s}$; (c) $t=0.2\text{ s}$; (d) $t=0.5\text{ s}$; (e) $t=1.0\text{ s}$
Fig. 7 Temperature field distribution of laser 3D printing obtained by FEM at different moments
(a) $t=0.03\text{ s}$; (b) $t=0.1\text{ s}$; (c) $t=0.2\text{ s}$; (d) $t=0.5\text{ s}$; (e) $t=1.0\text{ s}$

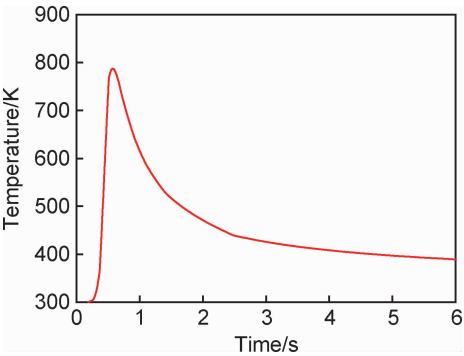


图 8 垂直激光移动方向截面平均热循环曲线
Fig. 8 Average thermal cycling curve of vertical laser moving direction section

体积分数的理论预测方法是可行的。

4 结论

- (1)从非晶合金的晶化动力学入手,结合有限元模拟技术,提出了一种预测激光 3D 打印非晶合金晶化体积分数的方法,并以 Zr50 非晶合金为模型体系,验证了该方法的有效性。
- (2)通过测试 Zr50 非晶合金的一系列热力学特征温度,获得该合金的 Arrhenius 指前因子、Avrami 指数以及晶化激活能,并依此得到预测激光 3D 打印 Zr 基非晶合金的理论方程。
- (3)通过有限元模拟得到的激光 3D 打印 Zr50 非晶合金的热循环曲线,得到成型的 Zr50 非晶合金晶化相体积分数为 1.23%,与实验获得的晶化相体积分数 1.65%较接近。

参考文献

[1] WANG W H, DONG C, SHEK C H. Bulk metallic glasses [J]. Materials Science and Engineering;R, 2004, 44(2/3): 45-89.

[2] INOUE A, TAKEUCHI A. Recent development and application products of bulk glassy alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59(6): 2243-2267.

[3] 山圣峰,田晓生,于涛,等. Y 添加 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Cu}_9\text{Ni}_8\text{Be}_{18}$ 非晶合金的纳米晶化及力学性能[J]. 材料工程, 2018, 46(7): 88-93.

SHAN S F, TIAN X S, YU T, et al. Nano-crystallization and mechanical properties of Y addition $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Cu}_9\text{Ni}_8\text{Be}_{18}$ amorphous alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(7): 88-93.

[4] KRIZIC J J. Bulk metallic glasses as structural materials: a review[J]. Advanced Engineering Materials, 2016, 18(8): 1308-1331.

[5] 梁秀兵,程江波,冯源,等. 铁基非晶涂层的研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(9): 1-12.

LIANG X B, CHENG J B, FENG Y, et al. Research progress on Fe-based amorphous coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(9): 1-12.

[6] 郑玉峰,吴远浩. 处在变革中的医用金属材料[J]. 金属学报, 2017, 53(3): 257-297.

ZHENG Y F, WU Y H. Revolutionizing metallic biomaterials [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(3): 257-297.

[7] HUANG Y, KHONG J C, CONNOLLEY T, et al. The onset of plasticity of a Zr-based bulk metallic glass[J]. International Journal of Plasticity, 2014, 60(9): 87-100.

[8] LU Y, HUANG Y, SHEN J, et al. Effect of Co addition on the shear viscosity of Fe-based bulk metallic glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 403: 62-66.

[9] CHEN C, PANG S, CHENG Y, et al. A centimeter-size $\text{Zr}_{40}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_4\text{Y}_1\text{Al}_{10}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_7\text{Co}_2\text{Fe}_1$, bulk metallic glass with high mixing entropy designed by multi-substitution [J]. Journal of

- Non-Crystalline Solids, 2015, 410: 39-42.
- [10] WANG L, FELICELLI S, GOOROOCHURN Y, et al. Optimization of the LENS process for steady molten pool size[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 474(1/2): 148-156.
- [11] CHANDE T, MAZUMDER J. Estimating effects of processing conditions and variable properties upon pool shape, cooling rates, and absorption coefficient in laser welding[J]. Journal of Applied Physiology, 1984, 56(7): 1981-1986.
- [12] 章媛洁, 张金良, 张磊, 等. 3D打印非晶合金材料工艺及性能的研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(7): 12-18.
ZHANG Y J, ZHANG J L, ZHANG L, et al. Research progress on 3D printed metallic glasses materials, processing and property[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(7): 12-18.
- [13] SUN H, FLORES K M. Spherulitic crystallization mechanism of a Zr-based bulk metallic glass during laser processing[J]. Intermetallics, 2013, 43(12): 53-59.
- [14] 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 Materials Transactions A, 2009, 40(5): 1235-1245.
- [15] YE X, BAE H, SHIN Y C, et al. *In situ* synthesis and characterization of Zr-based amorphous composite by laser direct deposition[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(9): 4316-4325.
- [16] PAULY S, LÖBER L, PETTERS R, et al. Processing metallic glasses by selective laser melting[J]. Materials Today, 2013, 16(1/2): 37-41.
- [17] 陈明慧, 朱红梅, 王新林. 激光熔覆制备金属表面非晶涂层研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(1): 120-128.
CHEN M H, ZHU H M, WANG X L. Research progress on laser cladding amorphous coatings on metallic substrates[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(1): 120-128.
- [18] LU Y, HUANG Y, WU J. Laser additive manufacturing of structural-graded bulk metallic glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 766: 506-510.
- [19] OUYANG D, LI N, LIU L. Structural heterogeneity in 3D printed Zr-based bulk metallic glass by selective laser melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 740: 603-609.
- [20] ZHANG C, WANG W, LI Y C, et al. 3D printing of Fe-based bulk metallic glasses and composites with large dimension and enhanced toughness by thermal spraying[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(16): 6800-6805.
- [21] 张媛媛, 林鑫, 魏雷, 等. 激光立体成形退火态 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 粉末的晶化行为[J]. 金属学报, 2017, 53(7): 824-832.
ZHANG Y Y, LIN X, WEI L, et al. Crystallization behavior of laser solid forming of annealed $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ powder[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(7): 824-832.
- [22] KETKAEW J, LIU Z, CHEN W, et al. Critical crystallization for embrittlement in metallic glasses[J]. Physical Review Letters, 2015, 115(26): 265502.
- [23] SHETE M K, SINGH I, NARASIMHAN R, et al. Effect of strain hardening and volume fraction of crystalline phase on strength and ductility of bulk metallic glass composites[J]. Scripta Materialia, 2016, 124: 51-55.
- [24] CHEN B, SHI T, LI M, et al. Crystallization of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass in laser welding: simulation and experiment[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(4): 483-490.
- [25] LU Y, ZHANG H, LI H, 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.
- [26] 龚玉兵, 王善林, 李宏祥, 等. 脉冲宽度对激光熔覆 FeSiB 涂层组织与硬度的影响[J]. 材料工程, 2018, 46(3): 74-80.
GONG Y B, WANG S L, LI H X, et al. Effect of pulse width on microstructure and hardness of FeSiB coatings by laser cladding[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(3): 74-80.
- [27] KEMPEN A T W, SOMMER F, MITTEMEIJER E J. Determination and interpretation of isothermal and non-isothermal transformation kinetics; the effective activation energies in terms of nucleation and growth[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(7): 1321-1332.
- [28] KISSINGER H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956, 57(4): 217-221.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51671042, 51401041); 西安航空职业技术学院 2018 年综合科研项目(18XHZZH-01)

收稿日期:2019-01-25; **修订日期:**2020-02-20

通讯作者:吕卓卓(1985—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为金属材料激光 3D 打印, 联系地址: 辽宁省大连市沙河口区黄河路 794 号大连交通大学材料科学与工程学院 313(116028), E-mail: luyz@djtu.edu.cn

(本文责编: 寇凤梅)