DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.12.002

铪基非晶合金的晶化动力学研究

李梦梦,李　炳,范新会,杨　柯,李艳红,赵进北
(西安工业大学 材料与化工学院,陕西 西安 710021)

摘　要:采用铜模吸铸方法制备了 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 块体非晶合金。并对铪基非晶合金的晶化动力学进行了研究。结果表明,在连续加热的条件下,根据 Kissinger 和 Ozawa 两种方法计算了铪基非晶合金的活化能。根据这两个方程的计算,观察到存在相似的值,并且得出 Ex 小于 Ep,说明铪基非晶合金在整个晶化过程中形核所需的激活能小于晶体长大的激活能。在等温条件下,激活能随着晶化体积分数的增加而降低。造成这种现象的原因是晶体的形核和长大引起的。

关键词:块体非晶;晶化动力学;晶化体积分数;激活能
中图分类号:TG139.8　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)12-1017-05

Crystallization Kinetics of $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ Bulk Amorphoous Alloy

LI Mengmeng, LI Bing, FAN Xinhui, YANG Ke, LI Yanhong, ZHAO Jinbei
(College of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ bulk amorphous alloy was prepared by the copper mold suction casting method. The crystallization kinetics of hafnium-based amorphous alloys was studied. The results show that the activation energy of hafnium-based amorphous alloy is calculated by Kissinger's and Ozawa's methods under the condition of continuous heating. According to the calculation of these two equations, similar values are observed, and Ex is less than Ep, indicating that the activation energy required for nucleation of hafnium amorphous alloy is less than that for crystal growth. Under the isothermal condition, the activation energy decreases with the increase of crystallization volume fraction. This phenomenon is caused by the nucleation and growth of crystals.

Key words: bulk amorphous alloy; crystallization kinetics; crystallization volume fraction; activation energy

非晶合金与传统的晶态合金材料相比,没有位错、晶界等缺陷,呈现出短程有序、长程无序的结构特征,具有优异的特征即高强度、高硬度、耐磨性、耐腐蚀性等特点[1-2]。非晶合金的晶化过程是在一定的温度下加热,亚稳的玻璃相进行形核并且长大,逐渐形成稳定的晶化相的一种过程,晶化过程当中形核的驱动力是两相之间所存在的自由能差[3]。因此研究非晶合金晶化行为具有重要意义[4]。

近几年来,关于非晶合金的晶化动力学方面的研究已经取得了一些进展[5]。2019 年,Xuan Liu 等人[6]研究了 $Al_{70}Fe_{12.5}V_{12.5}Nb_5$ 非晶态合金的晶化动力学,通过 Kissinger 方程和 Ozawa 方程分析表明,结晶的两种活化能(Ex)为 366.3±23.9 和 380.5±23.9 kJ /mol。2020 年,李东洋等人[7]对 $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ 非晶合金的非等温晶化动力学进行了相关的研究,用 Kissinger 方程和 Ozawa 两种方程计算了 $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ 非晶合金的非等温晶化动力学。2021 年,Anuj Khond 等人[8]研究了 Hf64Cu18Ni18 玻璃带的结晶动力学行为,通过 Kissinger 和 Augis-Bennett 方法计算了与每个峰相对应的活化能 (Ea)。这些方法得出的 Ea 值几乎相似,对于第一和第二结晶峰,Avrami 指数(n)分别计算为 1.2 和 1.4。Avrami 指数值显示结晶发生在具有一维或二维生长的非随机成核位置。而有关 Hf-Be-Ti-Zr-Cu-Ni 基非晶合金的晶化动力学的相关研究较少,因此本文作者通过等温与非等温两种方式对其 Hf-Be-Ti-Zr-Cu-Ni 系列的非晶合金进行热力学分析,并观察相应的各特征值与温度的关系,了解相应的晶化动力学机制。

1　实验材料与方法

通过在高纯氩气的保护氛围下使用电弧熔炼制备 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 合金。非晶合金的选择纯度大于 99.99%的铪,99.99%的铍,钛,锆,铜和镍。按照 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 的原子百分比进行配比,为了保证熔炼均匀,反复进行熔炼四次。制备出长

收稿日期:2021-09-02
作者简介:李梦梦(1995—),女,陕西渭南人,硕士生.研究方向:铪基非晶合金的非晶形成能力.
电话:15769234013,Email:1757982390@qq.com

60 mm 的铪基非晶合金样品。运用 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction,XRD) 对非晶试样进行结构鉴定。运用 DSC 差示分析仪对 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶试样进行晶化动力学的研究。对于非等温晶化动力学，连续加热的升温速率分别选择 20、30、40、50 和 60 K/min;同理对于等温晶化动力学,升温速率选择 20 K/min。

2 结果与分析

2.1 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 的结构鉴定

为确定所制备的铪基非晶合金是否为非晶态结构，将进行 XRD 结构检测。如图 1 所示为 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 块体非晶合金的 XRD 图谱，在 38°左右出现漫散热峰，即表明为典型的非晶态结构。

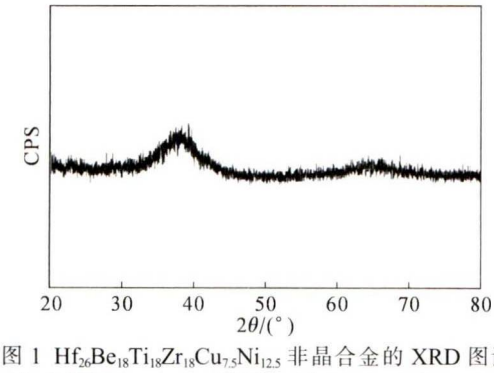


图 1 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ BMG

2.2 非等温晶化动力学

非晶合金 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 在加热速率分别为 20、30、40、50、60 K/min 的 DSC 的曲线如图 2 所示。该合金在连续加热速率下首先先进行玻璃转变的吸热反应,紧接着将进行从非晶结构转变成晶体结构的放热反应[9]。其中,在不同加热速率下的各特征温度值(例如 T_g,T_{x1},T_{p1},T_{x2},T_{p2} 和 ΔT)如表 1 所示。从图 2 中看出,随着加热速率的增加,各特征温度值都朝着高温方向移动，这充分说明了 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金各特征温度值都与加热速率有关系,从而表明铪基非晶合金有明显的晶化动力学效应。

表 1 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 热力学特征温度点
Tab.1 Parameters of the $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ BMGs at different heating rates

加热速率	T_g/K	T_{x1}/K	T_{p1}/K	T_{x2}/K	T_{p2}/K	ΔT/K
20	657.96	702.63	719.62	785.28	802.65	44.96
30	662.40	711.09	728.57	790.59	809.63	48.69
40	664.12	713.11	730.74	795.85	814.74	48.99
50	668.32	717.59	734.7	800.16	819.41	49.27
60	671.45	720.9	738.19	805.56	822.75	49.45

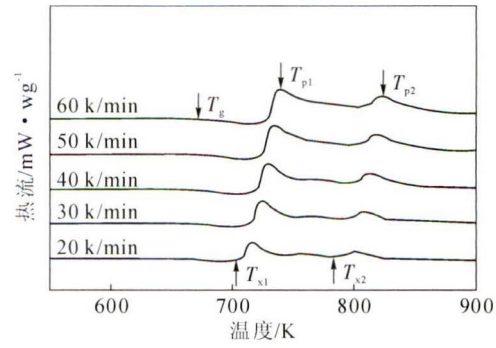


图 2 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金在不同加热速率下的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves of $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ amorphous alloy under different heating rates

为了更加了解 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 的结晶动力学机制，其须了解非晶合金在不同的晶化体积分数下的活化能。在非等温晶化过程当中,非晶合金的晶化体积分数 α[10]根据以下公式获得

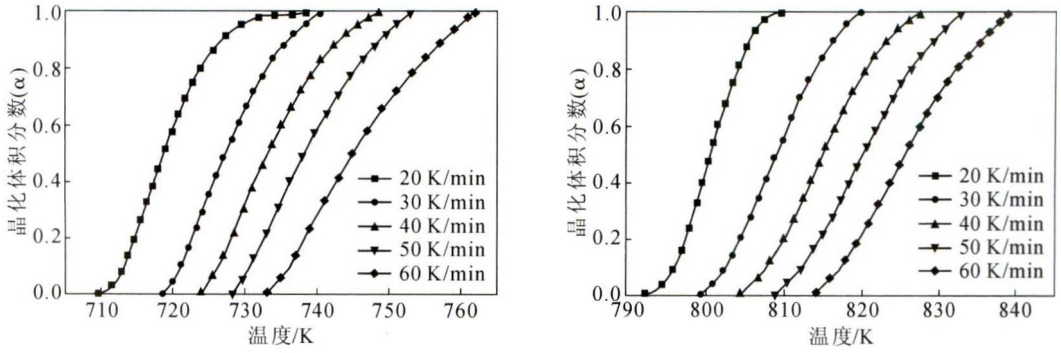
$$\alpha=\frac{\int_{T_0}^{T}(dH_c/dT)dT}{\int_{T_0}^{T_\infty}(dH_c/dT)dT}=\frac{A_0}{A_\infty} \tag{1}$$

其中，在式中 T_0 和 T_∞ 分别代表结晶开始温度和结晶结束温度,dH_c/dT 为恒压热容。图 3 描述了 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金在不同的加热速率下两个放热峰的晶化体积分数曲线图。如图 3 所示,随着升温速率的增加,所有曲线均呈 S 型曲线,代表了非晶合金从亚稳态的转变。在非晶态向晶态刚开始进行转变的过程中,即晶化的开始阶段,会进行晶体的形核过程,此时晶体的形核速率慢,而当温度随之升高,能量会呈现不断增加的趋势,进而会给非晶态向晶态所要跨过的势垒提供相应的能量，则会产生大量的晶核[11]。在这一晶化过程中,开始晶化和晶化结束这两个阶段进行得缓慢，而当晶化体积分数在 20%~80%时，曲线上升阶段相对比较快。这是因为 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金在刚开始结晶阶段会有一段孕育期，并且孕育期随着升温速率的增加,孕育期时间呈现逐渐减少的趋势。因为在同一温度下,升温速率越高,其升至相同的温度所需要的时间相对较少，进而原子所需要进行重新排列的时间也会相应减少,孕育期也逐渐减少。

激活能代表了由非晶态结构向晶态结构转变的过程中原子进行形核以及长大所要进行跃迁的最小能量势垒。其可以通过 Kissinger[12],Ozawa 方程[13]获得。

Kissinger 方程如下：

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right)=\frac{E}{RT}+C \tag{2}$$



(a)第一次结晶　　(b)第二次结晶

图 3 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金在不同加热速率下的晶化体积分数 α 曲线

Fig.3 curves of crystallization volume fraction α of the $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ BMG at different heating rates

其中，β 是加热速率，R 是热力学常数，T 是特征温度（T_{x1}，T_{p1}，T_{x2}，T_{p2}）。另外，通过使用 Ozawa 方程，也可以计算出 E：

$$\ln\beta=-\frac{E}{RT}+C \tag{3}$$

根据这两个方程可以绘制出$Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$激活能的曲线图。根据 Kissinger 法，以 $1/T$ 为横坐标，纵坐标为 $\ln(T2/\beta)$进行作图，并对绘制出来的曲线进行拟合，激活能可通过拟合出的直线的斜率求得。根据 Ozawa 法，将 $1/T$ 为横坐标，纵坐标为 $\ln(\beta)$ 进行绘制曲线，同样采用最小二乘法对作出的曲线进行拟合，进而求出激活能。在图 4 中，使用上述两个公式进行绘制以获得一系列数据点，然后使用最小二乘法拟合这些数据点以获得一条直线。表 2 中描述了 E_{x1}，E_{p1}，E_{x2} 和 E_{p2}。可以看出，使用两个方程式计算出的活化能非常相似。然而，我们观察到通过方程(2)计算的活化能要大于通过方程(1)计算的活化能。这是因为 Ozawa 方程描述其各特征温度下所对应的晶化体积分数的相应变化曲线，而 kissenger 方程并没有考虑各个相应的特征温度对应的晶化体积分数变化曲线，进而言之 Ozawa 方程会比 Kissinger 方程的计算结果更精确。从表 2 中可以得出 E_p 均大于 E_x，说明了$Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金在其整个晶化过程中形核所需要的激活能小于其晶体长大的激活能。

表 2 用不同方法计算的 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 的活化能

Tab.2 Activation energies calculated with different methodologies for the $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ BMG

方法	第一晶化峰		第二晶化峰	
	E_{x1} /(kJ/mol)	E_{p1}/ (kJ/mol)	E_{x2}/ (kJ/mol)	E_{p2}/(kJ/mol)
Kissinger	252.74	262.69	277.51	285.38
Ozawa	264.32	274.53	290.44	298.87

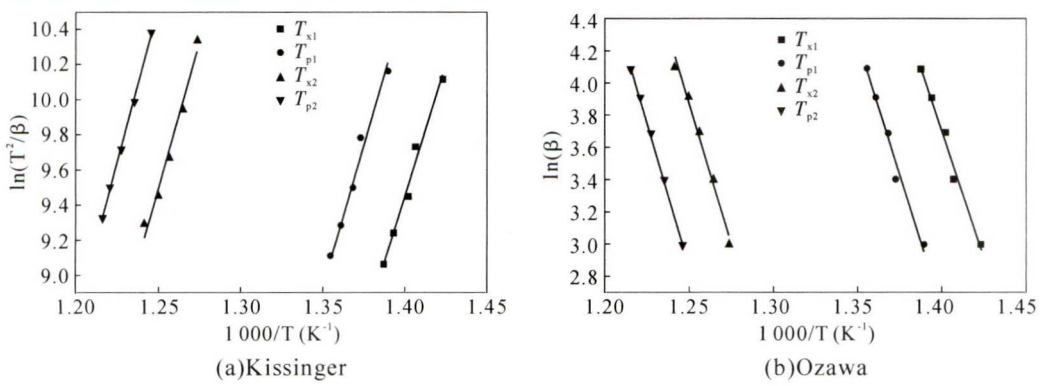
2.3 等温晶化动力学

铪基非晶合金的过冷液相区间为 650~694 K，即 T_g 为 650 K，T_x 为 694 K。图 5 给出了非晶样品在不同保温温度下的等温 DSC 曲线图，从图中可以看到，每条曲线均只有一个放热峰。温度越高，孕育时间相对较短。当等温温度逐渐升高时，将有更多的能量被用来促进原子的迁移，从而引起大范围原子波动，即会出现大量的结晶。如图 5，当温度为 688 K 时，孕育期较短，因为温度较高即原子迁移率高，从而更亦向晶态进行转变[14]。

在等温条件下，晶化体积分数 α[15]可以通过下面的表达式计算得到，

$$\alpha=\frac{\int_{T_0}^{T}(dH_c/dT)dT}{\int_{T_0}^{T_\infty}(dH_c/dT)dT}=\frac{A_0}{A_\infty} \tag{4}$$

式中，t_0 为非晶合金结晶开始时间，t_∞ 为结晶结束的



(a)Kissinger　　(b)Ozawa

图 4 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金的 Kissinger, Ozawa 曲线图

Fig.4 Kissinger, Ozawa plots for $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ BMGs

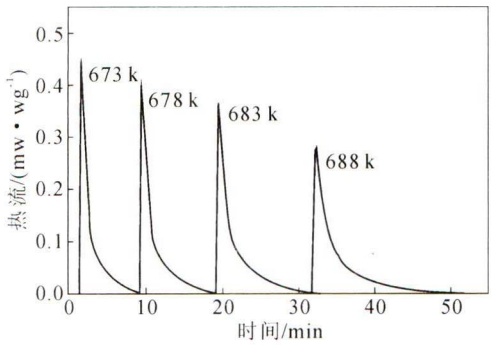


图 5 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金在不同保温温度下的等温晶化 DSC 曲线

Fig.5 Isothermal crystallization DSC curves of $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ BMG at different temperatures

时间；dH_c/dt 为热流；A_0 和 A_∞ 为不同时间对应的 DSC 曲线区域的面积。

对 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金在不同等温温度下保温时间(t)与晶化体积分数(α)的曲线图，图中不同的等温温度下各曲线均呈现“S”型特征，在刚开始结晶阶段，非晶态向晶态的转变会经历一段孕育期，随后逐渐晶化。当晶化体积分数处于20%~80%时，晶化速率呈现比较快的趋势。

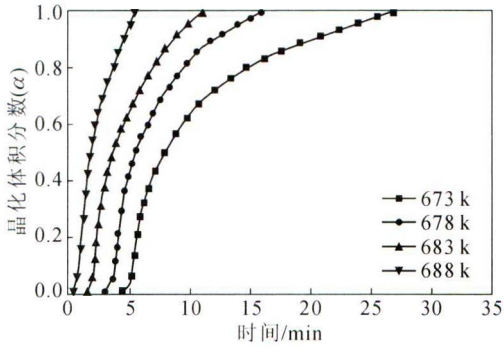


图 6 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金的晶化体积分数(α)与时间(t)的关系

Fig.6 Relationship between crystallization volume fraction (α) and time (t)of as $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ BMG

在等温条件下，通常使用 Arrhenius[16] 方程来计算激活能 E_a，表达式为：

$$t(\alpha)=t_0\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \tag{5}$$

式中，t_0 为常数；R 为气体常数；$t(\alpha)$为不同的晶化体积分数对应的时间[17]。对公式 5 两边分别取对数，即作出 $\ln(t(\alpha))$与 $1/T$ 的曲线图，曲线的斜率为局部激活能。晶化激活能代表了由非晶态向晶态的转变所需要跃迁一定的能量势垒，晶化激活能越高，代表其稳定性越强，越不容易晶化。如图 7 为 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金在不同温度下得出的晶化激活能曲线图。得出 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 特征激活能的平均值为 242.39 kJ/mol，随着晶化体积分数的增加激活能呈现降低的趋势。

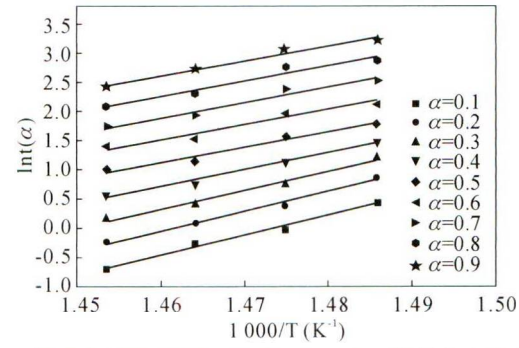


图 7 等温条件下 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金的激活能图

Fig.7 Plots of activation entergy of $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ BMG in isothermal conditions

3 结论

(1)在非等温条件下，各特征温度值均向高温方向移动，这充分说明了 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金各特征温度值都与加热速率有相应的关系，从而表现出铪基非晶合金有明显的晶化动力学效应。使用 kissenger 方程和 Ozawa 方程分别计算了 E_{x1}，E_{p1}，E_{x2} 和 E_{p2}，观察得到存在相似的值。并且可以得出 E_p 均大于 E_x，说明了 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 非晶合金在其整个晶化过程中形核所需要的激活能小于其晶体长大的激活能。

(2)在等温条件下，随着保温温度的升高，晶化体积分数呈现逐渐变快的趋势。随着晶化体积分数的增加，激活能呈现降低的趋势。并且得出 $Hf_{26}Be_{18}Ti_{18}Zr_{18}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$ 特征激活能的平均值为 242.39 kJ/mol。

参考文献：

[1] 王永善，李青，李培友. 无毒无贵重元素 Ti 基和 Ti-Cu 基大块非晶合金的研究进展[J]. 热加工工艺, 2020, 49(22):1-7.

[2] Kwang Seok Lee, Seongwook Kim, Ka Ram Lim, et al. Crystallization, high temperature deformation behavior and solid-to-solid formability of a Ti-based bulk metallic glass within supercooled liquid region [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663: 270-278.

[3] Opitek Bartosz, Lelito Janusz, Szucki Micha. Analysis of the Crystallization Kinetics and Thermal Stability of the Amorphous $Mg_{72}Zn_{24}Ca_4$ Alloy[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2021,14(13):

[4] LOUZGUINE D V, KO M S, INOUE A. Nanoquasicrystalline phase produced by devitrification of Hf-Pd-Ni-Al metallic glass[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(23): 3424-3426.

[5] LIU X, WANG X, SI Y, et al. Crystallization Behavior of $Al_{70}Fe_{12.5}V_{12.5}Nb_5$ Amorphous Alloy Formed by Mechanical Alloying[J]. Materials, 2019, 12(3): 383.

[6] 李东洋，陶平均，杨元政，等. 铜模吸铸与高能球磨制备 Zr_(46)Cu_(46)Al_8 非晶合金的组织结构及晶化动力学研究[J]. 粉末

（下转第 1025 页）

另一方面，由于 Si 属于半导体，共晶 Si 相为弱导热相，提高冷却强度可细化共晶 Si 尺寸并促进其形态趋于圆整，这种组织结构上的改变会有利于合金热导率的提升[13]。但是，溶质固溶在基体中对合金导电导热能力的下降程度，明显高于以第二相析出的影响，因此冷却强度对 Al-9Si-0.3Mg 合金的热导率的影响刚好相反：随着冷却速率增大，合金力学性能随之改善，热导率则显著降低。

3 结论

（1）冷却方式显著影响 Al-9Si-0.3Mg 合金的力学及传热性能。当冷却强度提高时，合金屈服强度、伸长率显著提高，而热导率小幅下降。当采用冷却强度居中的风冷方式制备合金试样时，其屈服强度为 126.0 MPa，伸长率为 4.2%，热导率为 141.9 W/m·K，可以获得良好的综合性能；

（2）冷却强度显著影响 Al-9Si-0.3Mg 合金共晶 Si 相尺寸和形貌。当冷却方式从随坩埚空冷转变为水冷铜模浇注时，冷却强度提高，共晶 Si 相明显细化，长短轴比从 3.86 变为 3.17。这种共晶 Si 相组织结构的转变影响了试样室温拉伸的断裂模式，并改变了试样断口形貌，具体而言，冷却强度较高时，合金屈服强度为 165.0 MPa，伸长率为 5.6%，为力学性能最优的工艺条件；

（3）冷却强度对 Al-9Si-0.3Mg 合金强化元素的存在状态有明显影响。当提高冷却强度时，合金中强化元素来不及析出，倾向于形成过饱和固溶体，此时基体中晶格畸变程度增加，降低合金热导率。当采用缓慢冷却的方式制备试样 I 时，其热导率最优可达到 157.3 W/m·K。

参考文献：

[1] 田荣璋. 铸造铝合金[M]. 长沙：中南大学出版社, 2006.

[2] 刘永勤，宋文韬，朱满，等. 冷却速率对 Al-Si-Mg 合金次生相形成的影响[J]. 热加工工艺，50(11): 6.

[3] CEYLAN M, AKSOY I, KUZUCU V, et al. The influence of the cooling rate on the microstructure of Al-Cu-Si, Al-Si and Al-Zn alloys [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 65(1): 41-51.

[4] ESKIN D, DU Q, RUVALCABAD, et al. Experimental study of structure formation in binary Al-Cu alloys at different cooling rates [J]. Materials Scienceand EngineeringA, 2005, 405(1): 1-10.

[5] 胥涛，郭永春，李建平，等. 冷却速率对共晶型活塞铝合金铸态组织及性能的影响[J]. 热加工工艺，2017(3): 54-57.

[6] 蒋朝军，张文达，杨 晶，等. 热速处理对 Al-7Si-Mg 合金组织与性能影响[J]. 热加工工艺，2013，42(4): 219-222.

[7] 刘萍. 冷却速度对 Mg_2Si 增强过共晶 Al-Si 合金组织与性能的影响[J]. 铸造技术，2006，27(7): 715-718.

[8] 何志，张瑞杰，介万奇. 冷却速率对 Al-Si-Mg 三元合金凝固过程的影响. 铸造，2005，54(2): 187-189.

[9] ZHANG L Y, ZHOU B D, ZHAN Z J, et al. Mechanical properties of cast A356 alloy, solidified at cooling rates enhanced by phase transition of a cooling medium [J]. Materials Science & Engineering A, 2007, 448(1-2): 361-365.

[10] FFI W D, KANG S B. Effects of cooling rate on solidification process in Al-Mg-Si alloy [J]. Journal of Materials Science Letters, 1995, 14(24): 1795-1797.

[11] LI P, NIKITIN V I, KANDALOVA E G, et al. Effect of melt overheating, cooling and solidification rates on Al-16wt.% Si alloy structure [J]. Materials Science & Engineering A, 2002, 332(1-2): 371-374.

[12] 曹思婷，郭永春，夏峰. 微观组织对 Al-Si 活塞合金高周疲劳性能的影响[J]. 热加工工艺，2018，47(6): 83-87.

[13] 杨蕾，周鹏飞，翁文凭，等. Mg 含量对 Al-9Si-xMg 合金组织和性能的影响[J]. 轻合金加工技术，2020，48(11): 14-19.

[14] 李佳双，屈敏，崔岩，等. Si，Mg 含量对 Al-Mg-Si 合金显微组织及显微硬度的影响[J]. 金属热处理，2016，41(12): 69-74.

（上接第 1020 页）

冶金技术, 2020, 38(1):59-65.

[7] KHOND A, ADIL S, GURUVIDYATHRI K, et al. Kinetics and phase formation during crystallization of $Hf_{64}Cu_{18}Ni_{18}$ amorphous alloy[J]. Phase Transitions, 2021, 94(2): 110-121.

[8] ZHANG Y, CHEN J, CHEN G L, et el, Glass formation mechanism of minor yttrium addition in CuZrAl alloys,Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 131904.

[9] LIU Y, YANG G. Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide-6/graphite oxide nanocomposites [J]. Thermochimica Acta, 2010, 500(1-2): 13-20.

[10] 张宝庆，曹国华，战再吉，等. Zr_(47)Cu_(44)Al_9 大块非晶合金的变温晶化行为[J].材料热处理学报, 2009, 30(6):1-4.

[11] KISSINGER H E. Reaction kineties in differential thermal analysis [J]. Analytical chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.

[12] OZAWA T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis[J]. Journal of thermal analysis, 1970, 2(3): 301-324.

[13] ZHANG Y, LIN X, GAO X, et al. Crystallization mechanism of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ metallic glass in an extended range of heating rates [J]. Intermetallics, 2021, 136: 107256.

[14] U X F, HAY J N. Isothermal Crystallization Kinetics and Melting Behavior of Poly (Ethylene Terephthalate) [J]. Polymer,2001,42 (23):9423.

[15] UI J, LI J S, WANG J, et al. Crystallization kinetics of $Cu_{38}Zr_{46}Ag_8Al_8$ bulk metallic glass in different heating conditions [J]. Non-Cryst.Solids 2014, 404:7.

[16] 徐旋旋. Cu-Zr-Al 基非晶合金的超塑性及晶化动力学研究[D]. 西安：西安工业大学, 2018.