

$Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 大块非晶合金的制备及其晶化动力学行为

何世文, 刘咏, 李占涛, 吴宏

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙, 410083)

摘要: 利用铜模吸铸法制备直径为 5 mm 的 $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 大块非晶合金, 采用连续加热和等温加热方法对其晶化动力学行为进行研究。利用 Kissinger 方程得出该合金的晶化激活能为 3.02 eV。用 Johnson-Mehl-Avrami (JMA) 方程描述合金的等温晶化过程, 在不同等温温度下计算得出 Avrami 指数大于 3.0, 合金的主要晶化过程为三维形核长大过程。在 Arrhenius 方程的基础上, 得到合金的区域 Avrami 指数和阶段晶化激活能随晶化体积分数的关系曲线。

关键词: Y 基大块非晶合金; 晶化动力学; Avrami 指数; 晶化激活能

中图分类号: TG139.8

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)05-0962-06

Preparation and crystallization kinetics of $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ bulk amorphous alloy

HE Shi-wen, LIU Yong, LI Zhan-tao, WU Hong

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ bulk amorphous alloy with a diameter of 5 mm was fabricated by the method of copper mould suction casting. The crystallization kinetics of the bulk amorphous alloy was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) in the mode of continuous heating and the isothermal annealing. The activation crystallization energy is determined by Kissinger method, i.e. $E_c=3.02$ eV. And the isothermal kinetics is modeled by the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) equation, the Avrami exponents are calculated to be 3.35-4.3 for different isothermal temperatures, which implies the crystallization mechanism is a three-dimensional nucleation and growth. Finally, the nucleation and growth behaviors during the isothermal crystallization can be obtained in terms of local Avrami exponent and local activation energy.

Key words: Y-based bulk amorphous alloy; crystallization kinetics; Avrami exponent; crystallization activation energy

大块非晶合金材料是近年来开发出的新型材料, 它具有良好的物理性能和化学性能, 在航天航空、汽车、精密制造、电子通讯与计算机、生物医学等领域有着广阔的应用前景^[1]。然而, 从结构和热力学的观点看, 非晶态合金内能高于相应晶态合金的内能, 处于非平衡的亚稳态, 在适当条件下会发生系列晶化转变, 使非晶态材料的许多理想性能退化甚至消失。因此, 了解非晶态材料的晶化过程是生产和应用非晶态材料的一个先决条件^[2-4]。另一方面, 非晶态合金的局

部或全部晶化可以用来产生新的有用的纳米晶或非晶/纳米晶复合材料^[5-7]。非晶晶化过程是一个复杂的过程, 应用非晶合金材料必须先了解其晶化特征, 以更好地防止晶化或利用晶化, 所以, 研究非晶合金的晶化行为具有重要的意义^[8]。稀土元素 Y 具有较高的体积弹性模量(41 GPa)和较低的密度(4.47 g/cm³), Y 基非晶合金应具有高的热稳定性和优异的力学性能^[9-10]。 $Y_{56}Al_{24}Co_{20}$ (摩尔分数, %)合金具有较大非晶形成能力, 据报道, 添加元素 Sc 可以增加合金的非晶

收稿日期: 2007-11-10; 修回日期: 2008-01-25

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-04-0758)

通信作者: 刘咏(1973-), 男, 江西萍乡人, 教授, 从事非晶合金、粉末冶金的研究和开发工作; 电话: 0731-8830406; E-mail: yonliu@mail.csu.edu.cn

形成能力^[10]。然而, 目前对Y基块体非晶合金的晶化行为的研究工作鲜有报道。在此, 本文作者选用 $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 作为研究对象, 采用铜模吸铸法制备直径为5 mm的大块非晶合金, 并采用连续加热和等温加热方法研究其晶化动力学行为。

1 实验

将纯度均大于99.9%的金属Y, Sc, Al和Co按 $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 的名义成分配制后用电弧炉熔炼。将电弧炉抽真空至 2×10^{-3} Pa后充入高纯氩气, 多次清洗, 然后, 用氩气作为保护气氛, 并用熔融的钛吸氧。为保证合金成分的均匀性, 需反复熔炼5次, 然后, 在高真空下采用铜模吸铸法获得直径为5 mm的棒状样品。结构分析采用日本理学D/max-2500型高功率X射线衍射仪以及JEM-2100F场发射高分辨率透射电镜(HRTEM)。热分析试验在Netzsch STA449C型差示扫描量热仪(DSC)上进行, 连续加热速率分别为10, 20, 30和40 K/min; 等温加热时先快速升温至设定温度(683~703 K), 然后, 保温一定时间至晶化完成, 以确定非晶合金的各热力学参数。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图1所示是直径为5 mm的 $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 大块合金试样的XRD图谱。从图1可以看出, 试样呈现典型的非晶散射峰, 没有出现明显的晶态峰。

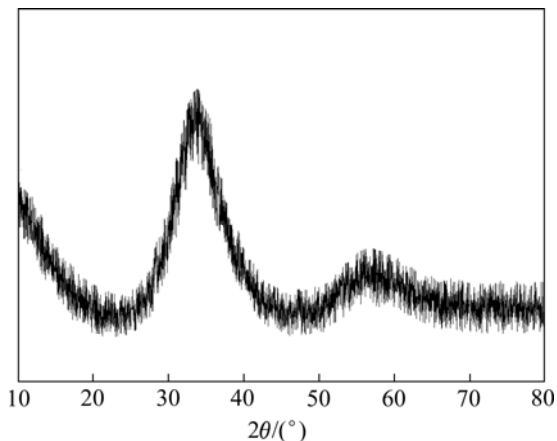


图1 $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 大块非晶合金的X射线衍射谱
Fig.1 XRD pattern of $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ bulk amorphous alloy with a diameter of 5 mm

$Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 块体非晶合金的HRTEM形貌及其衍射花样如图2所示。从图2可以看出, 图中没有发现任何晶态相。对应的选区衍射像(见图2右上角)是一个宽厚的晕环, 呈典型的非晶态结构衍射特征。结合XRD观察, 证明该合金完全由非晶单相组成。

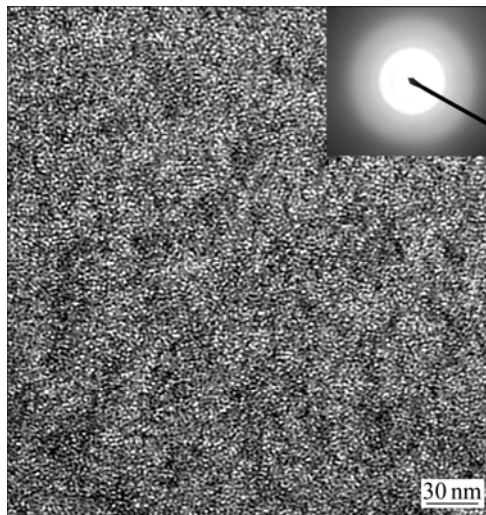


图2 $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 大块非晶合金的高分辨率透射电镜图及其衍射花样

Fig.2 High-resolution TEM image and selected area electron diffraction (inset) of $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ bulk amorphous alloy

图3所示为 $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 大块非晶合金的DSC图谱, 加热速率为20 K/min。从图3可以看出, 在晶化之前具有明显的玻璃转变点 T_g , 随后是较宽的晶化前过冷液相区 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$), 然后是晶化放热峰, 在高温处为熔化吸热峰。由DSC曲线可知, $T_g = 644$ K,

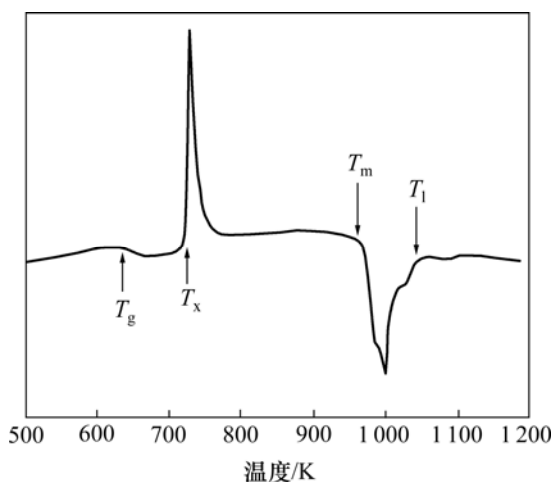


图3 $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 大块非晶合金的DSC曲线(加热速率为20 K/min)

Fig.3 DSC curve of $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ bulk amorphous alloy at a heating rate of 20 K/min

$T_x=724\text{ K}$, $T_1=1\ 003\text{ K}$ 。其过冷液相区 ΔT_x , 约化玻璃转变温度 $T_{rg}(=T_g/T_1)^{[11]}$ 和参数 $\gamma(\gamma=T_x/(T_g+T_1))^{[12]}$ 分别为 80 K , 0.642 和 0.44 。这些参数均高于 $\text{Y}_{56}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 大块非晶合金相应的值^[10](该非晶合金最大尺寸为 2 mm , 其 ΔT_x , T_{rg} 和 γ 分别为 54 K , 0.586 和 0.4)。这亦表明 $\text{Y}_{41}\text{Sc}_{15}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 合金具有更高的非晶形成能力。非晶合金的热稳定性常用过冷液相区 ΔT_x 来判断。 ΔT_x 越大, 非晶合金的热稳定性越强。研究表明, 添加Sc可以提高 $\text{Y}_{56}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 非晶合金的热稳定性。

Sc提高 $\text{Y}_{56}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 合金的非晶形成能力和热稳定性可以从合金结构和热力学 2 方面来分析。在结构上, Y原子半径为 0.180 nm , Sc原子半径为 0.164 nm , 与Al原子($r=0.143\text{ nm}$)和Co原子($r=0.126\text{ nm}$)的半径关系为: $r(\text{Y})>r(\text{Sc})>r(\text{Al})>r(\text{Co})$, 满足Inoue的 3 个经验准则^[13], 使得原子的长程扩散不容易发生, 使合金在过冷液相区具有更大的粘滞性, 阻碍了晶态相的形核和长大, 熔体的无序结构较容易被近似保留到室温, 从而形成具有类似液相结构的非晶合金。添加Sc使 $\text{Y}_{56}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 合金的原子种类从三元增加到四元, 增加了合金的“混乱度”^[14], 因此, 合金的原子排列更加无序, 也增强了合金的玻璃形成能力。同时, Sc与 $\text{Y}_{56}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 合金中的Al和Co元素之间有较大的负混合热, Sc-Al和Sc-Co的混合热 ΔH_{mix} 分别为 -38 和 -30 kJ/mol ^[15]。较大的混合热意味着组元原子间具有较大的结合力, 可增大形成非晶的驱动力。

2.2 连续加热

图 4 所示为试样在加热速率分别为 10, 20, 30 和 40 K/min时的DSC曲线。从图 4 可以看出, 随着加热速率的增大, T_g , T_x 和 T_p 更加明显且向高温方向移动, 具有明显的动力学特征。根据Kissinger方程^[16]:

$$\ln \frac{T^2}{\nu} = \frac{E}{RT} + C, \quad (1)$$

利用 T_g , T_x 和 T_p , $\ln(T^2/\nu)$ 对 $1/T$ 作图, 如图 5 所示。式中: C 为常数; ν 为加热速率; T 为不同加热速率下的特征温度; R 为气体常数; E 为表观激活能。通过图 5 所示直线的斜率可以确定 E ; 采用 T_g , T_x 和 T_p 得到的表观激活能分别为 4.91 , 3.18 和 3.02 eV 。非晶合金在晶化过程中, 激活能是一个重要的动力学参数, 它表示晶化过程中形核和长大时原子跃迁所需要跨过的能量势垒。由 T_x 得到的晶化激活能大于其他稀土基非晶合金的晶化激活能, 如Ce基 $E_x=1.33\text{ eV}$ ^[17], Pr基 $E_x=1.35\text{ eV}$ ^[18], Nd基($E_x=1.40\text{ eV}$ ^[19]), Sm基 $E_x=1.96\text{ eV}$ ^[19],

Gd非晶合金 $E_x=2.21\text{ eV}$ ^[20], 这表明 $\text{Y}_{41}\text{Sc}_{15}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 大块非晶合金具有较高的热稳定性和较强的抗晶化能力。

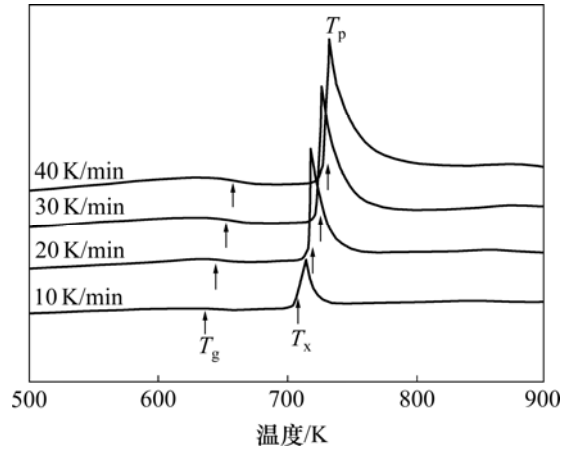


图 4 $\text{Y}_{41}\text{Sc}_{15}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 大块非晶合金在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of $\text{Y}_{41}\text{Sc}_{15}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ bulk amorphous alloy at different heating rates

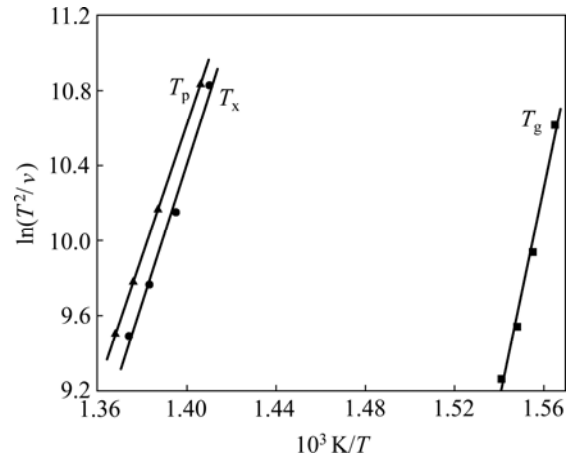


图 5 $\text{Y}_{41}\text{Sc}_{15}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 大块非晶合金的Kissinger曲线

Fig.5 Kissinger plots of $\text{Y}_{41}\text{Sc}_{15}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ bulk amorphous alloy

2.3 等温晶化

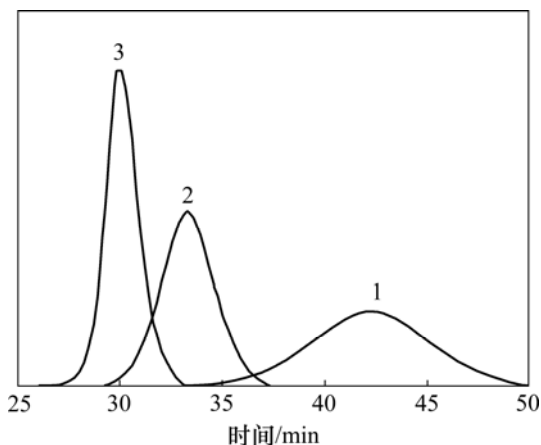
等温晶化动力学过程分析的温度选择在玻璃转变温度 $T_g(T_g=644\text{ K})$ 和初始晶化温度 $T_x(T_x=724\text{ K})$ 之间, 分别为 683 , 693 和 703 K , DSC曲线如图 6 所示, 放热峰偏离基线所对应的时间确定为晶化孕育期 τ 。在不同的等温温度下, 采用Partial Area标准程序可求出等温晶化的体积分数 ϕ 与转变时间 t 的关系曲线, 如图 7 所示。从图 7 可以看出, 晶化体积分数 ϕ 与时间 t 的关系曲线呈“S”形变化, 且随着晶化温度增加, 孕育期变短。晶化体积分数 ϕ 与晶化时间 t 的关系可用Johnson-Mehl-Avrami(JMA)方程^[21]表述:

$$\varphi(t) = 1 - \exp\{-[k(t - \tau)^n]\} \quad (2)$$

对 JMA 方程两边取对数可得:

$$\ln[-\ln(1 - \varphi)] = n \ln k + n \ln(t - \tau) \quad (3)$$

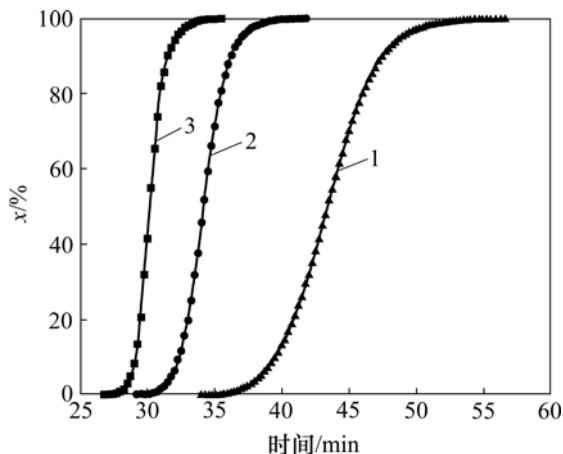
式中: τ 为孕育时间(本实验中, τ 的取值为: 从加热到预定温度至刚刚发生晶化时的时间间隔); n 为 Avrami 指数, 它表征晶化过程中的形核及核长大行为和晶化机制; k 为动力学反应速率常数。



1—683 K; 2—693 K; 3—703 K

图6 $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 大块非晶合金在不同温度下的等温 DSC 曲线

Fig.6 Isothermal DSC curves of $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ bulk amorphous alloy at different temperatures



1—683 K; 2—693 K; 3—703 K

图7 $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 大块非晶合金晶化体积分数与退火时间的关系

Fig.7 Relationship between crystallization volume fraction (x) and annealing time (t) of $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ bulk amorphous alloy at different temperatures

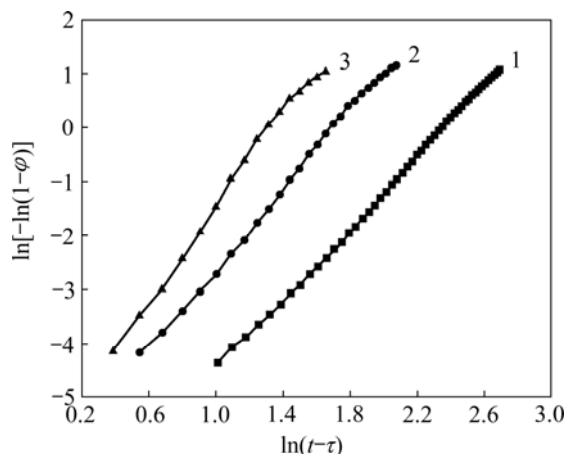
图8所示为 $\ln[-\ln(1 - \varphi)]$ 与 $\ln(t - \tau)$ 的关系曲线。可

以看出, 在晶化体积分数为 1%~95% 时所得曲线近似为直线, 其直线的斜率即为 Avrami 指数 n 。在 683, 693 和 703 K 这 3 个不同的等温温度下, 合金的 Avrami 指数 n 分别约为 3.35, 3.68 和 4.30。在晶化过程中, 非晶合金的形核和长大过程不是始终不变的, 在晶化不同阶段非晶相向亚稳相、亚稳相向稳定晶相的转变及不同亚稳相之间的干扰和转变, 都将影响非晶合金晶化过程中稳定晶相和亚稳相的形核及长大行为, 因此 n 值不是惟一的。为了更合理地理解和认识非晶合金的晶化过程, Woldt^[22] 提出用区域 Avrami 指数 n , 对等温晶化过程给出更详细的评估:

$$n = \frac{d \ln[-\ln(1 - \varphi)]}{d \ln(t - \tau)} \quad (4)$$

n 对晶化过程中形核和长大行为很敏感, 可以反映晶化过程中不同阶段的晶化机制, 突出晶化过程中转变动力学的变化。不同温度下区域指数 n 和晶化体积分数 φ 的关系如图 9 所示。可以看出, n 在不同晶化阶段有非常显著的变化, 说明在不同晶化体积分数下的晶化机制明显不同。

等温温度为 683 K 时, n 大约为 2, 而后升到 3, 说明晶化开始是由一维扩散控制的; 当 $10\% < \varphi < 80\%$ 时, n 在 3.0~4.0 范围内上下波动, 表明主要晶化过程是形核率降低的三维长大过程^[23]; 在晶化后期 ($80\% < \varphi < 90\%$), n 值持续下降至 3, 说明形核率不断下降, 晶化过程体现在已有晶核长大。



1—683 K; 2—693 K; 3—703 K

图8 不同温度下 $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 大块非晶合金的 $\ln[-\ln(1 - \varphi)]$ 与 $\ln(t - \tau)$ 的关系曲线

Fig.8 Plots of $\ln[-\ln(1 - \varphi)]$ and $\ln(t - \tau)$ for $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ bulk amorphous alloy at different temperatures

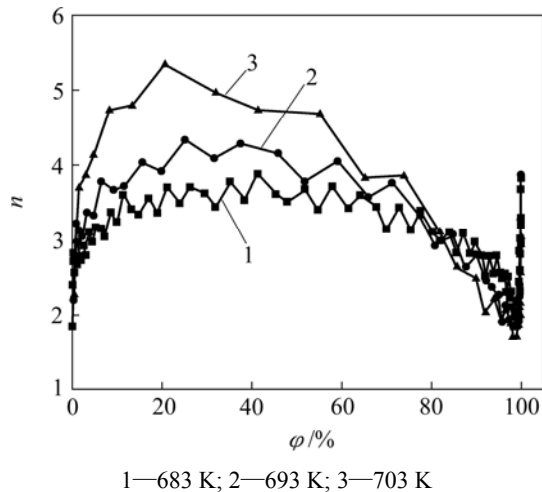


图 9 不同等温温度下平均 Avrami 指数与晶化体积分数的关系曲线

Fig.9 Relationship between ϕ and n for $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ bulk amorphous alloy at different temperatures

当等温温度为 693 K 时,在晶化初期, n 大约为 2,而后快速升到 3。说明晶化初始是由一维扩散控制的;当 $10\% < \phi < 60\%$ 时, n 在 4.0 附近上下波动,表明主要晶化过程是形核率基本不变的三维长大过程;当 $60\% < \phi < 90\%$ 时, n 由 4 持续下降至 3,说明形核率不断下降,晶化过程表现为已有晶核长大。

当等温温度为 703 K 时,在晶化初期, n 大约为 2,而后快速升到 3。说明晶化初始是由一维扩散控制的;当 $5\% < \phi < 70\%$ 时, n 在 4.0~5.5 之间先增加后减小,为形核率增加的三维长大过程;当 $70\% < \phi < 90\%$ 时, n 由 4 持续下降至 2,说明形核率不断下降,晶化过程表现为已有晶核长大。

而以上 3 个不同等温晶化过程中,当晶化体积分数大于 90% 时,由 JMA 方程导出的 Avrami 指数误差较大,此处不予考虑。由此可见,在不同等温温度下,合金的主要晶化过程是三维形核长大过程。

Avrami 指数和晶化激活能都可以反映晶化机制。在不同温度下的等温加热过程中,晶化达到相同体积分数所需的时间不同,这个时间称为等温转变时间。晶化反应速率常数与温度有如下关系:

$$k = k_0 \exp[E_c / (RT)] \quad (5)$$

式中: k_0 为常数, E_c 晶化激活能。

从式(5)可以得到反映等温转变时间与温度关系的 Arrhenius 方程^[24]:

$$t(\phi) = t_0 \exp[E_c / (RT)] \quad (6)$$

将式(6)两边取对数得:

$$\ln t(\phi) = \ln t_0 + E_c / (RT) \quad (7)$$

在不同等温晶化温度下,找到达到相同体积转变分数所需的保温时间,以 $\ln t$ 对 $1/T$ 作图可得到近似直线,根据直线斜率即可求出晶化激活能 E_c ,从而得到不同体积分数 ϕ 时的晶化激活能 E_c ,即所谓阶段激活能(图 10)。非晶态合金晶化过程的难易程度与晶化激活能的大小密切相关,晶化激活能越大,晶化过程越难以进行;反之,晶化越易发生。从图 10 可以看出,合金在晶化开始时,晶化激活能随着晶化体积分数的增大明显增加,直至 $\phi=20\%$,而后随着晶化过程的进行,晶化激活能基本上保持稳定;当晶化过程接近结束,即 $\phi > 85\%$ 时,晶化激活能迅速下降,说明晶化过程变得更容易。

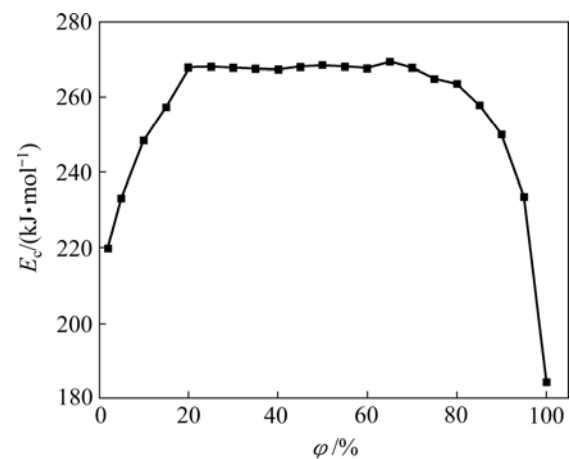


图 10 阶段晶化激活能 E_c 与晶化体积分数 ϕ 的关系曲线
Fig.10 Relationship between crystallization activation energy (E_c) and crystallization volume fraction (ϕ) obtained from isothermal DSC curves for $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ bulk amorphous alloy

3 结 论

a. $Y_{41}Sc_{15}Al_{24}Co_{20}$ 合金具有很强的非晶形成能力,其过冷液相区 ΔT_x , 约化玻璃转变温度 T_{rg} 和参数 γ 分别为 80K, 0.642 和 0.44。

b. 在匀速升温晶化方式下,用 Kissinger 法计算了非晶合金的晶化激活能,由 T_p 得到晶化激活能为 3.02 eV,具有较高的热稳定性和较强的抗晶化能力。

c. 在等温晶化过程中,Avrami 指数 n 在不同晶化阶段的值不同,说明该合金在不同晶化体积分数下的晶化机制不同。在不同等温温度下,合金的主要晶化过程中 $n > 3$,为三维形核长大过程。

致谢:

非常感谢北京科技大学新金属材料国家重点实验室郝国建博士在铜模吸铸实验上的大力帮助!

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] Kempen A T W, Sommer F, Mittemeijer E J. The isothermal and isochronal kinetics of the crystallisation of bulk amorphous $Pd_{40}Cu_{30}P_{20}Ni_{10}$ [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(6): 1319–1329.
- [3] Chrissafis K, Maragakis M I, Efthimiadis K G, et al. Detailed study of the crystallization behavior of the metallic glass $Fe_{75}Si_9B_{16}$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 386(1/2): 165–173.
- [4] Yang Y J, Xing D W, Shen J, et al. Crystallization kinetics of a bulk amorphous Cu-Ti-Zr-Ni alloy investigated by differential scanning calorimetry[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 415(1/2): 106–110.
- [5] Qin F X, Zhang H F, Ding B Z, et al. Nanocrystallization kinetics of Ni-based bulk amorphous alloy[J]. *Intermetallics*, 2004, 12(10/11): 1197–1203.
- [6] Lee S B, Kim N J. Crystallisation kinetics of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ BMG alloy during heating[J]. *Philosophical Magazine*, 2005, 85(2/3): 139–152.
- [7] 卢斌, 吴炜, 刘岩, 等. Sm对FeCoNbAlSiB非晶软磁合金的晶化及磁性能的影响[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006, 37(6): 1048–1053.
- LU Bin, WU Wei, LIU Yan, et al. Influence of Sm on crystallization and magnetic properties of amorphous soft magnetic FeCoNbAlSiB alloy[J]. *J Cent South Univ: Sci Technol*, 2006, 37(6): 1048–1053.
- [8] Amiya K, Inoue A. Thermal stability and mechanical properties of Ca-based bulk glassy alloys[J]. *Materials Transactions*, 2002, 43(1): 81–84.
- [9] Fan G J, Löser W, Roth S, et al. Glass-forming ability of RE-Al-TM alloys (RE = Sm, Y; TM = Fe, Co, Cu) [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(15): 3823–3831.
- [10] Guo F Q, Poon S T, Shiflet G J. Metallic glass ingots based on yttrium[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(13): 2575–2577.
- [11] Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed[J]. *Contemporary Physics*, 1969, 10(5): 473–488.
- [12] Lu Z P, Liu C T. Glass formation criterion for various glass-forming systems [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(11): 115505/1–115505/4.
- [13] Inoue A. Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 226/228: 357–363.
- [14] Greer A L. Confusion by design[J]. *Nature*, 1993, 366: 303–304.
- [15] Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(12): 2817–2829.
- [16] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in different thermal analysis[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, 57(4): 217–221.
- [17] Zhang B, Pan M X, Zhao D Q, et al. “Soft” bulk metallic glasses based on cerium[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(1): 61–63.
- [18] Zhao Z F, Zhang Z, Wen P, et al. A highly glass-forming alloy with low glass transition temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(26): 4699–4701.
- [19] Li S, Wang R J, Wang W H. Bulk metallic glasses based on rare-earth elements in lanthanum series[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(36/37): 3942–3946.
- [20] Li S, Wang R J, Pan M X, et al. Heavy rare earth based bulk metallic glasses with high thermal stability[J]. *Intermetallics*, 2006, 14(6): 592–595.
- [21] Malek J. The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses[J]. *Thermochimica Acta*, 1995, 267(1): 61–73.
- [22] Woldt E. Relationship between isothermal and non-isothermal description of Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov kinetics [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1992, 53(4): 521–527.
- [23] 郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- GUO Yi-cheng, WANG Zhen-xi. *Amorphous physics*[M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [24] Henderson D W. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1979, 30(3): 301–315.