

Ni₆₀Nb₄₀ 与 Ni₄₀Nb₆₀ 非晶合金的低温晶化行为

李永飞¹, 王英敏¹, 耿遥祥¹, 王传龙¹, 韩凯明¹, 羌建兵¹,
高晓霞¹, 米少波², 王 清¹, 董 闯¹, 孙继忠³

- (1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024;
2. 中国科学院 金属研究所 沈阳材料科学国家实验室, 沈阳 110016;
3. 大连理工大学 物理与光电工程学院, 大连 116024)

摘 要: 采用 X 射线衍射(XRD)、差热分析(DTA)和电子显微镜研究 Ni₆₀Nb₄₀ 和 Ni₄₀Nb₆₀ 快淬非晶的晶化行为。结果表明, 在 10 K/min 加热速率下采用差热分析测得 Ni₆₀Nb₄₀ 和 Ni₄₀Nb₆₀ 的非晶初始晶化温度分别为 913 和 917 K, 且两种非晶样品在低于各自初始晶化温度退火时均发生了晶化。其中, Ni₆₀Nb₄₀ 样品经 763 K 退火 48 h 后仍保持非晶态, 而经 873 K 退火 1 h 后, 则析出面心立方纳米晶颗粒; 对于 Ni₄₀Nb₆₀ 非晶合金, 在 763 K 温度下退火 48 h 就发生晶化, 析出面心立方纳米相。晶化样品中均发生明显的成分偏聚现象。结合金属玻璃中的微结构与动力学不均匀性以及 β 弛豫过程, 初步探讨 Ni₆₀Nb₄₀ 和 Ni₄₀Nb₆₀ 快淬非晶相关低温纳米晶化行为的内在机制。

关键词: Ni₆₀Nb₄₀; Ni₄₀Nb₆₀; 非晶; 纳米晶; 热稳定性

中图分类号: TG139

文献标志码: A

Low-temperature crystallization behavior of Ni₆₀Nb₄₀ and Ni₄₀Nb₆₀ metallic glasses

LI Yong-fei¹, WANG Ying-min¹, GENG Yao-xiang¹, WANG Chuan-long¹, HAN Kai-ming¹,
QIANG Jian-bing¹, GAO Xiao-xia¹, MI Shao-bo², WANG Qing¹, DONG Chuang¹, SUN Ji-zhong³

- (1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
3. School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The low-temperature crystallization behavior of Ni₆₀Nb₄₀ and Nb₆₀Ni₄₀ melt-spun metallic glasses was studied by X-ray diffractometry (XRD), differential thermal analysis (DTA) and electron microscopy. The results show that the initial crystallization temperatures of Ni₆₀Nb₄₀ and Ni₄₀Nb₆₀ metallic glasses are 913 K and 917 K, respectively, at a constant heating rate of 10 K/min. After annealing at temperatures below initial crystallization temperature, these two metallic glasses crystallize. Ni₆₀Nb₄₀ metallic glass preserves the amorphous state after annealing at 763 K for 48 h, while nanocrystals with face-centered cubic structure forms in the amorphous matrix after annealing at 873 K for 1 h. Nanocrystallization of Nb₆₀Ni₄₀ metallic glass occurs when the sample is annealed at 763 K for 48 h. Scanning transmission electron microscopy analysis gives convincing evidence of composition separation in these nanocrystallized microstructures, and the underlying mechanism was discussed in light of the existence of microstructural and dynamic heterogeneity and the β -relaxation process in fragile metallic glasses.

Key words: Ni₆₀Nb₄₀; Ni₄₀Nb₆₀ metallic glasses; nanocrystallization; thermal stability

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51131002); 中央高校基础研究基金资助项目(DUT13ZD102); 国际热核聚变实验堆计划资助项目(2013GB107003); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

收稿日期: 2014-02-10; **修订日期:** 2014-07-20

通信作者: 羌建兵, 副教授, 博士; 电话: 0411-84709336; E-mail: qiang@dlut.edu.cn

组元间大的原子尺寸差是合金获备大非晶形成能力的前提条件^[1]。TURNBULL^[2]早在1974年就预言了合金的非晶形成能力与不同尺寸组元原子快速扩散行为的联系。基于不同金属组元在Zr中扩散行为的差异, TENDLER等^[3]从理论上预测出多个Zr-M非晶体系(M表示金属组元,如Pd、Cu、Ni和Fe等),结果与实验吻合很好。近年来,人们在众多非晶合金中观察到小尺寸组元原子的快速扩散现象^[4]。实验表明:在玻璃化转变温度附近,非晶合金组元的原子自扩散系数约为 $10^{-20}\sim 10^{-24}\text{ m}^2/\text{s}$ 量级,且随组元原子尺寸的不同差别很大^[4-7]。例如,Zr-Ni非晶在700 K温度下,小原子Ni的扩散速率比大原子Zr的高出近2个数量级^[8]。特别是在玻璃化转变温度(即 T_g)以下,非晶合金中仍然可能存在原子扩散行为,而这种低于玻璃化转变温度的合金组元解耦合快速扩散问题对理解非晶合金的热稳定性与相关晶化或弛豫行为至关重要。

Ni-Nb是典型的LTM-ETM型非晶体系(ETM与LTM分别表示前、后过渡族金属元素)。利用熔体快淬技术,该二元系可在很宽的成分范围内(40%~67% Ni,摩尔分数)获得非晶态合金^[9-10]。Ni-Nb非晶合金不仅非晶形成能力良好,而且具有较高的热稳定性和优异的耐蚀性能。尤其是,以Ni-Nb为基础的非晶合金还具有独特的透氢性能,有望替代昂贵的Pd基商用透氢合金^[11-14]。Ni-Nb非晶透氢膜的服役温度约为573~873 K,一般都低于其晶化温度。鉴于非晶合金在 T_g 温度以下还存在组元原子的解耦合快速扩散现象,人们应当对Ni-Nb非晶在低温下(特指低于初始晶化温度30 K以下)的结构稳定性和弛豫行为进行系统研究。

然而,目前有关Ni-Nb非晶合金的晶化行为研究大都集中在初始晶化温度 T_x 附近。例如, COLLINS等^[15]和 AKHTAR等^[16]分别研究了 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶在其晶化温度(约925 K,加热速率20 K/min)下的退火产物与晶化动力学; HILTUUNEN等^[17]还研究了 $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$ 、 $\text{Ni}_{55}\text{Nb}_{45}$ 和 $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ 这3种成分非晶合金的初始晶化行为。但是,有关Ni-Nb非晶合金在低温(低于 T_g 或在 $(T_x-30)\text{ K}$ 以下)的晶化行为还未见报道。为此,本文作者以 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 和 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶合金为对象,系统研究它们在远低于各自初始晶化温度 T_x 时的结构稳定性以及相关原子扩散行为。

1 实验

采用99.99% Ni和99.9% Nb(质量分数)高纯原料

配制 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 和 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 合金,置于真空非自耗电弧炉中,当真空达到 $4.0\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 附近,充入高纯氩气(Ar)进行合金锭熔炼。铸锭翻转、熔炼4次,以确保合金锭组分的均匀性。样品熔炼前后总质量损失率低于0.1%。

在Ar保护下通过单辊甩带技术制备 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 和 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶薄带,铜辊表面线速度为30 m/s,所得薄带厚度约为25 μm ,宽度为2 mm。

用TA公司生产的Q-600型差热分析仪(DTA)在10 K/min加热速度下对非晶样品进行热分析,所用保护气体(Ar)的流速为100 mL/min。

非晶样品的等温退火处理在KSL-1400X型马弗炉中进行。退火处理前先将非晶薄带样品与去气纯Ti板一起置于 $3.5\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 的真空石英管中密封;完成所定工艺的退火处理后,取出退火样品即刻放入盐水中进行快速冷却。

非晶薄带样品退火前、后的相结构鉴定在BRUKER D8 FOCUSX型射线衍射仪(XRD)(Cu K_α 辐射, $\lambda=0.15406\text{ nm}$)上完成。同时,用标准双喷电化学减薄方法在 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$ ($V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{HNO}_3):V(\text{HF}):V(\text{H}_2\text{O})=2:2:1:15$)电解液中制备透射电镜用样品。运用Tecnai G220 S-Twin型透射电子显微镜(TEM)与JEOL-ARM200F型扫描透射电子显微镜(STEM)对相关样品进行微观组织、成分及相结构分析。

2 结果与分析

由单辊甩带技术制备的 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 和 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 薄带具有明亮的金属光泽和良好的韧性,它们反复弯折 180° 都不发生断裂。图1(a)所示为 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 和 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 甩带样品的XRD谱,其中仅在 $2\theta=30^\circ\sim 50^\circ$ 区间内出现了1个主漫散射峰,具有典型的非晶态结构衍射特征。两样品单一的非晶态结构本质也得到透射电子显微镜实验的确认。这里制备的 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶为首次报道,在组分上属于Nb基非晶合金。图1(b)所示为 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 与 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶薄带的DTA热分析曲线。从中并未发现明显的玻璃化转变温度点 T_g ,但通过切线法可以确定出两非晶薄带样品的初始晶化温度 T_x 分别为913 K和917 K。同时,图1(b)中的DTA曲线显示: $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 与 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶样品具有多个连续放热峰,表明这些非晶样品在900 K以上温度会发生复杂的多峰晶化现象。

为研究 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶的低温结构稳定性,本实验在其初始晶化温度 T_x (913 K)以下150 K(即763 K)

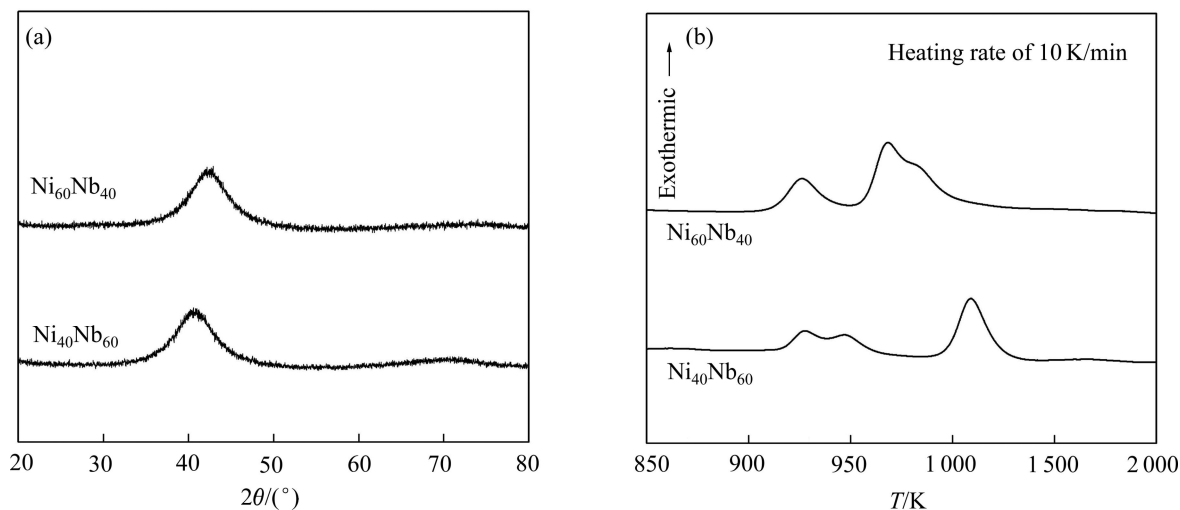


图 1 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 和 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 甩带非晶的 XRD 谱与 DTA 曲线

Fig. 1 XRD patterns (a) and DTA curves (b) of $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ and $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ melt-spun glasses

对其进行等温退火处理 48 h(相应地, 标记为(763 K, 48 h)退火样品, 下同)。图 2 所示为相关退火样品的 XRD 谱。从图 2 可见, 退火样品仍显示非晶态合金的衍射特征; 进一步的透射电镜(TEM)实验结果表明退火样品依然具有单一的非晶态结构特征。图 3 所示为 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶 763 K、48 h 退火样品的高分辨像, 呈现出非晶态合金典型的无序结构特征; 其选区电子衍射图谱也为弥散的非晶衍射晕环(见图 2)。这些结果充分说明: $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶在 763 K 温度下退火 48 h 仍保持稳定, 结构未发生失稳晶化。值得指出的是, 退火温度 763 K 接近文献报道的 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶的 Vogel-

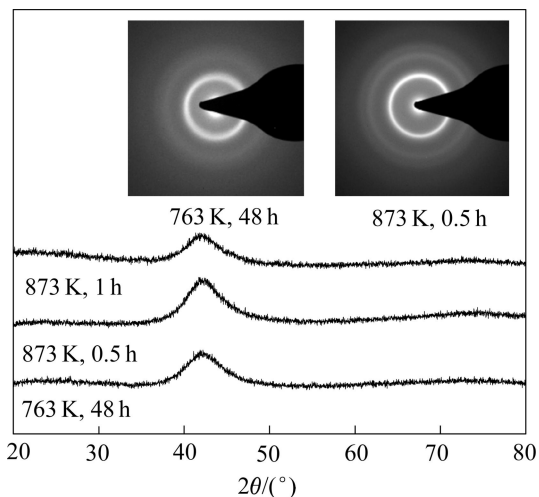


图 2 不同温度下 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶等温退火样品的 XRD 谱及相关选区电子衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ glass annealed at different temperatures and selected area electron diffraction pattern

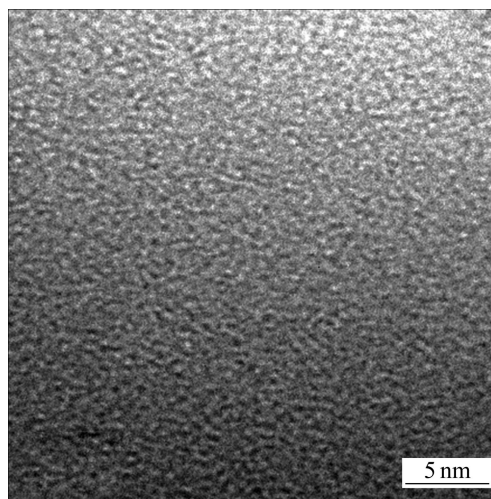


图 3 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶 763 K、48 h 退火组织的高分辨 TEM 像

Fig. 3 High resolution TEM image of $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ glass annealed at 763 K for 48 h

Fulcher-Tammann 温度^[18-20], 该温度下非晶合金的原子已被“冻结”, 因其难以发生长程平移运动, 可避免晶化现象的出现。本实验结果也证实了这一点。

图 2 中还给出了 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶合金在 T_x-40 K(即 873 K)温度下等温退火处理 0.5 和 1 h 样品的 XRD 谱。表面上, 这些退火样品仍保留着非晶态合金的衍射特征漫散射峰, 没有明显的晶体衍射峰出现。但 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶 873 K、0.5 h 退火样品的选区电子衍射谱(见图 2)中对应的非晶衍射环变得明锐, 且出现了劈裂趋势, 这暗示着该退火样品的非晶态结构发生了改变。图 4 所示为 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶在 873 K 温度下退火 1 h 后样品的 TEM 实验结果。图 4(a)所示的高分辨像表明: 退火

样品非晶基体上弥散地析出了尺寸约为 5 nm 大小的晶体相。借助相关选区电子衍射(见图 4(b))与微衍射分析技术(见图 4(c)~(e)), 鉴定出该纳米晶体析出物具有面心立方点阵结构, 其晶格常数 $a \approx 0.38$ nm。采用 STEM 技术对 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶退火样品的微结构进行了原子序数衬度分析。图 5(a)和(b)所示分别为 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶合金的 763 K、48 h 与 873 K、1 h 退火样品的 STEM 像。从图 5(a)中可以看出, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶合金组织在 763 K 温度下经过 48 h 等温退火处理后仍然显示出均匀的原子序数衬度, 没有觉察到成分偏聚现象的

发生。而在图 5(b)中, 出现了尺寸 5 nm 大小的衬度明亮的纳米颗粒, 成分分析结果显示该处为富 Nb 区; 其周围是衬度较暗的贫 Nb 非晶基体。据 Ni-Nb 二元平衡相图可知, 在富 Nb(超过 40% Nb)区域并不存在面心立方型稳定相。因此, 这里首次发现的面心立方结构纳米颗粒应为 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶失稳分解过程中形成的亚稳过渡相。

本实验中进一步研究了含 60% Nb 的 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶的低温退火组织。图 6(a)所示为 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶合金在其初始晶化温度 $T_x(917 \text{ K})$ 以下 154 K(即 763 K)等温

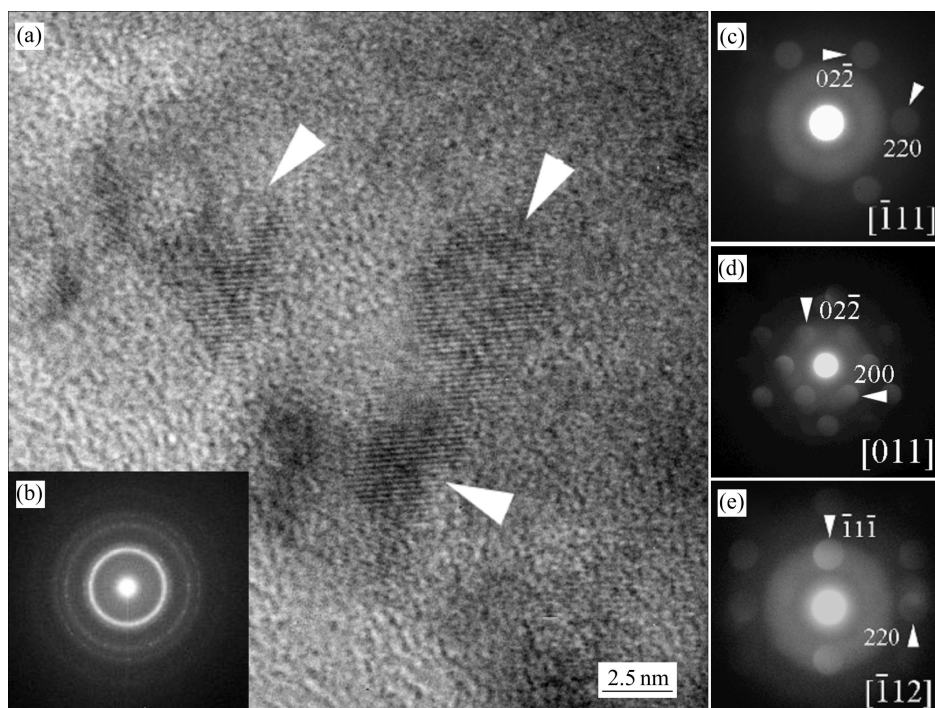


图 4 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶的 873 K、1 h 退火样品的高分辨像与电子衍射谱

Fig. 4 High resolution TEM image showing precipitation of nanocrystals (located by arrowheads) in $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ glass annealed at 873 K for 1 h (a) and their electron diffraction patterns ((b)–(e))

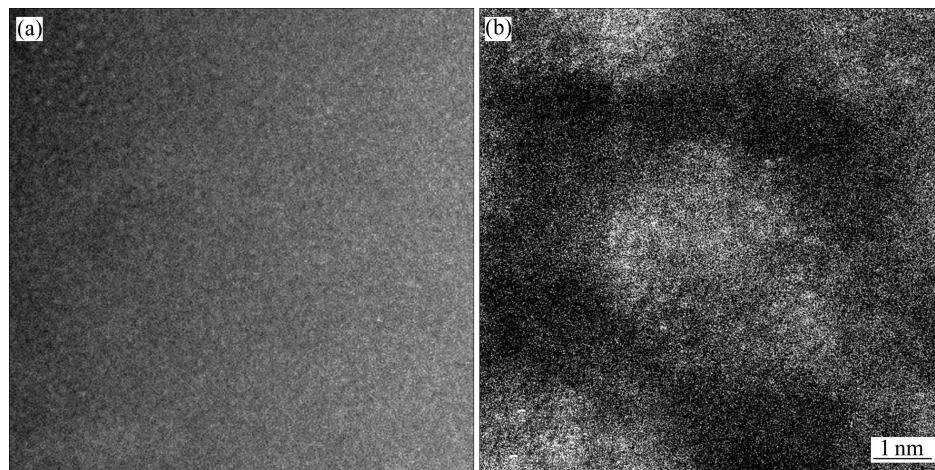


图 5 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶合金的 763 K、48 h 和 873 K、1 h 退火样品的 STEM 像

Fig. 5 STEM images of $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ glasses annealed at 763 K for 48 h (a) and 873 K for 1 h (b)

退火 48 h 后的 XRD 谱。其中出现了明显的晶体相衍射峰。 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶 763 K、48 h 退火样品相关组织的 TEM 明场像如图 6(b)所示,从图 6(b)中可以看出,在衬度灰白的非晶基体上弥散分布着 10~50 nm 大小不等的纳米颗粒,相应的选区电子衍射与微衍射分析表明,这些纳米颗粒具有晶格常数为 $a=0.37$ nm 的面心立方结构。同时,在图 6(b)所示的 TEM 明场像的右下方,可以清楚地看到裂纹的存在,表明原先的 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 韧性非晶经 763 K 等温退火 48 h 后已变脆。

作为典型的 LTM-ETM 型非晶体系, Ni-Nb 系非晶一直被认为具有良好的结构稳定性^[21]。本研究发现: $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 和 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶合金在低温退火时会发生纳米晶化,析出面心立方型亚稳相;两个非晶合金的晶化组织中存在明显的成分偏聚现象。基于 KÖSTER 等^[22]的非晶晶化类型分类, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 和 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶在低温区内发生的是初晶型晶化。以下

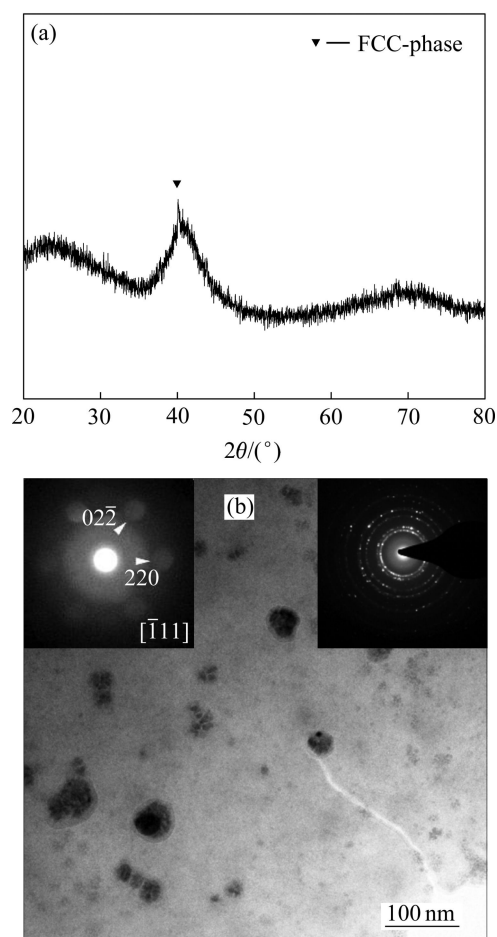


图 6 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶的 763 K、48 h 退火样品的 XRD 谱和 TEM 明场像

Fig. 6 XRD pattern (a) and TEM bright field image (b) of $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ glass annealed at 763 K for 48 h (Insets in (b) are corresponding μ -diffraction and selected area electron diffraction patterns)

将结合非晶的微结构与低温弛豫机制讨论 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 和 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶的纳米晶化机制。

从动力学角度而言, Ni-Nb 合金过冷液体属于一类脆性液体(其脆性参数值 m 一般小于 10)^[18], 其非晶结构中存在着微结构与动力学性能不均匀性^[23-29]。这里, 微结构不均匀性是指非晶中不仅存在短程序和中程序, 而且存在大尺度范围(即纳米尺度)的结构涨落; 动力学不均匀性是指在低于玻璃化转变温度 T_g 以下, 非晶的微结构是由“类固相”和“类液相”区构成。虽然前者占绝对主导地位, 但后者仍少量残留。理论上, “类固相”区与“类液相”区中原子的运动能力存在差异。一般情况下, 当温度低于 T_g 时, 脆性非晶合金中的 α 弛豫被冻结, 但仍然可以发生次级弛豫, 如 β 弛豫等^[30-31]。非晶合金中的 β 弛豫本质上联系着原子在局域范围内的平移运动^[31]。在“类液相”区中, 这些局域 β 弛豫过程可能在低温退火过程中发生逾渗, 从而导致大规模的关联原子扩散。因此可以假定, 在这两个 Ni-Nb 非晶合金中, 借助于 β 弛豫过程, 小尺寸的 Ni 原子可以发生解耦合(与 Nb 原子)的关联扩散, 造成局部的成分不均匀, 并遗留下大量空位。而这些含有大量空位的“类液相”区域极有可能通过原子的协同剪切运动, 从原先的非晶结构切变形成低能量的面心立方结构。这一定性机制可用于解释本研究中 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 和 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶合金在低温下的纳米晶化行为。

3 结论

1) 采用单辊甩带技术制备出 Ni 基 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 和 Nb 基 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶合金, 采用 DTA 在 10 K/min 加热速度下测得两者的初始晶化温度分别为 913 和 917 K。 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 非晶合金在 873 K 退火 1 h 析出纳米尺度的亚稳面心立方相; 而 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶在 763 K 退火 48 h 就发生了纳米晶化。

2) 非晶合金的这种低温纳米晶化现象可能与动力学上的微结构和动力学性能不均匀性以及 β 弛豫现象有关。

REFERENCES

- [1] CAHN R W, GREER A L. Metastable state of alloys[M]. North-Holland: CAHN R W & HASEN P, 1996: 1724-1730.
- [2] TURNBULL D. A structure information amorphous solid formation and interstitial solution behavior in metallic alloys systems[J]. Journal de Physics Colloques, 1974, 35(C4): 1-10.

- [3] de TENDLER R H. Fast diffusion and metallic glass formation in zirconium-metal alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 1986, 21: 64–70.
- [4] FAUPEL F, FRANK W, MACHT M-P, NAUNDORF V, FROHBERG G. Diffusion in metallic glasses and supercooled melts[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2003, 75(1): 237–280.
- [5] 邱克强, 厉虹, 孙晶, 尤俊华, 任英磊, 李庆丰. $\text{Cu}_{66}\text{Ti}_{34}$ 非晶合金凝固过程的分子动力学模拟[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(9): 2151–2156.
- QIU Ke-qiang, LI Hong, SUN Jing, YOU Jun-hua, REN Ying-lei, LI Qing-feng. Solidification process of $\text{Cu}_{66}\text{Ti}_{34}$ amorphous alloy simulated by molecular dynamics[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(9): 2151–2156.
- [6] MA Guo-feng, ZHANG Bo, ZHANG Hai-feng, HU Zhuang-qi. Growth kinetics for intermetallic compound layer between molten In-Sn alloy and CuZr-based bulk metallic glass[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(4): 837–841.
- [7] MA Qiang, YAN Zhi-jie, HAO Wei-Xin, HU Yong. Influence of amorphous degree on crystallization kinetics of $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ bulk metallic glass[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(2): 300–306.
- [8] TEICHLER H. Structural dynamics on the μs scale in molecular-dynamics simulated, deeply undercooled, glass-forming $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 293/295: 339–344.
- [9] RUHL R C, GIESSEN B C, COHEN M, GRANT N J. Microcrystalline phases in the Nb-Ni and Ta-Ni systems[J]. *Acta Metallurgica*, 1967, 15: 1693–1702.
- [10] GIESSEN B C, MAHAVA M, POLK D E, VANDER SANDE J. Refractory amorphous inter-transition metal alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 1976, 23: 145–150.
- [11] YAMAURA S I, SHIMPO Y, OKOUCHI H, NISHIDA M, KAJITA O, KIMURA H, INOUE A. Hydrogen permeation characteristics of melt-spun Ni-Nb-Zr amorphous alloy membranes[J]. *Materials Transactions*, 2003(9): 1885–1890.
- [12] KIM K B, KING K D, LEE D Y, KIM Y C, FLEURY E, KIM D H. Hydrogen permeation properties of Pd-Coated $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ta}_{10}$ amorphous alloy membrane[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 449/451: 934–936.
- [13] DING Hong-yu, ZHANG Wei, YAMAURA S I, YAO Ke-fu. Hydrogen permeable Nb-based amorphous alloys with high thermal stability[J]. *Materials Transactions*, 2013, 54(8): 1330–1334.
- [14] DOLAN M D, DAVE N C, ILYUSHECHKIN A Y, MORPETH L D, MCLENNAN K G. Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 285: 30–55.
- [15] COLLINS L E, GRANT N J, VANDER SANDE J B. Crystallization of amorphous $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ [J]. *Journal of Materials Science*, 1983, 18: 804–814.
- [16] AKHTAR D, MATHUR R P. Isothermal crystallization kinetics of $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40-x}\text{Cr}_x$ Glasses[J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22: 2509–2514.
- [17] HILTUMEN E J, LAKKISTO M, KÖSZEGI L, SVÄB E. Onset of crystallization of Ni-Nb metallic glasses[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1989, 8: 439–441.
- [18] SHADOWSPEAKER L, BUSCH R. On the fragility of Nb-Ni-based and Zr-based bulk metallic glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(13): 2508–2510.
- [19] TANAKA H. Relation between thermodynamics and kinetics of glass-forming liquids[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(5): 055701–055704.
- [20] MUKHERJEE S, ZHOU Zheng-hua, JOHNSON W L, RHIM W-K. Thermophysical properties of Ni-Nb and Ni-Nb-Sn bulk metallic glass-forming melts by containerless electrostatic levitation processing[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 337: 21–28.
- [21] LAMPARTER P, STEEB S. Structure of amorphous and molten alloys[M]. Germany: GEROLD V, 1991: 217.
- [22] HEROLD U, KÖSTER U. The influence of metal or metalloid exchange on crystallization of amorphous iron-boron alloys[C]// CANTOR B. *Proceedings of the third international conference on Rapidly Quenched Metals*. Brighton, 1978, 281–290.
- [23] JOHARI G P, GOLDSTEIN M. Viscous liquids and the glass transition. II. Secondary relaxation in glasses of rigid molecules[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1970, 53(6): 2372–2388.
- [24] STILLINGER F H. Relaxation and flow mechanisms in “fragile” glass-forming liquids[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 89(10): 6461–6469.
- [25] TURNBULL D, COHEN M H. Concerning reconstructive transformation and formation of glass[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1958, 29(5): 1049–1054.
- [26] DONTN E. The size of cooperatively rearranging regions at the glass transition[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1982, 53: 325–330.
- [27] CICERONE M T, EDIGER M D. Enhanced translation of probe molecules in supercooled oterphenyl: Signature of spatially heterogeneous dynamics?[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1996, 104: 7210–7218.
- [28] EDIGER M D. Can density or entropy fluctuations explain enhanced translational diffusion in glass-forming liquids?[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 235/237: 10–18.
- [29] TARJUS G, KIVELSON D. Breakdown of the Stokes-Einstein relation in supercooled liquids[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1995, 103(8): 3071–3073.
- [30] ICHITSUBO T, MATSUBARA E, YAMAMOTO T, CHEN H S, NISHIYAMA N, SAIDA J, ANAZAW K. Microstructure of fragile metallic glasses inferred from ultrasound-accelerated crystallization in Pd-based metallic glasses[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95: 245501–245504.
- [31] ZHAO Zuo-feng, WEN Ping, SHEK C H, WANG Wei-hua. Measurements of slow β -relaxation in metallic glasses and supercooled liquids[J]. *Physical Review B*, 2007, 75: 174201–174205.

(编辑 龙怀中)