

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 0996 - 06

预退火时间对 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 玻璃转变及晶化的影响^①

邹 辉, 王敬丰, 柳 林

(华中科技大学 材料科学与技术系, 武汉 430074)

摘 要: 采用示差扫描量热(DSC)分析方法, 测定了大块非晶合金 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 经 523 K ($(T_g - 100 \text{ K}) < T < T_g$) 不同时间(0~64 h) 预退火后的玻璃转变温度 T_g 、玻璃转变峰温度 T_M 、起始晶化温度 T_x 、晶化峰的峰温 T_p 、晶化焓以及在玻璃转变过程中的比热容增量, 并根据 Kissinger 公式计算了晶化的表观活化能。同时, 测量了不同时间预退火后样品的显微硬度。结果表明: 在玻璃转变温度以下的预退火处理使 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 大块非晶合金的微观原子组态发生变化, 从而影响了其随后的玻璃转变行为, 但对晶化的影响不大。其显微硬度随预退火时间的延长而逐步增加后趋于稳定。并利用结构弛豫理论分析了预退火对玻璃转变、晶化和显微硬度的影响。

关键词: 大块非晶合金; 结构弛豫; 玻璃转变; 晶化

中图分类号: TG 111.5

文献标识码: A

Effect of pre-annealing time on glass transition and crystallization of $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$

ZOU Hui, WANG Jing-feng, LIU Lin

(Department of Materials Science and Technology,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Differential scanning calorimeter(DSC) was used to investigate the specific heat difference, glass transition temperature, onset crystallization temperature, and their corresponding peak temperature, respectively, around glass transition region and crystallization enthalpy for $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ bulk amorphous alloys pre-annealed at 523 K for different times (0~64 h). The apparent activation energies for crystallization were calculated by Kissinger equation. The micro-hardness of pre-annealed amorphous state was also measured. It is found that the glass transition behavior of $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ bulk amorphous alloy is influenced significantly due to atomic cooperation re-arrangement as a result of pre-annealing below glass transition temperature. The crystallization, however, seems to have no relation to pre-annealing time when pre-annealing temperature is 523 K. In addition, the micro-hardness tends to level off after a steady rise with increasing of pre-annealing time. The effects of pre-annealing time on glass transition, crystallization and micro-hardness of $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ bulk amorphous alloy were discussed in terms of theory of structural relaxation.

Key words: bulk amorphous alloy; structural relaxation; glass transition; crystallization

多年来, 获得三维尺寸都在毫米级以上的大块非晶合金体系一直是科学家们追求的目标。1969

年, Chen 等^[1]将含有贵金属 Pd 的具有较高非晶形成能力的合金, 如 Pd-Au-Si 、 Pd-Ag-Si 和 Pd-Cu-Si 等

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971020; 50171028)

收稿日期: 2003-09-27; 修订日期: 2003-12-22

作者简介: 邹 辉(1972-), 女, 工程师, 硕士研究生。

通讯作者: 柳 林, 教授, 博士; 电话: 027-87556894; E-mail: lliu2000@public.wh.hb.cn

合金, 进行 B₂O₃ 纯化处理, 得到直径 1 mm 的球状非晶合金样品。自 20 世纪 80 年代以来, Kui^[2] 通过多级颈形石英管多级吸附杂质的方法获得了 Pd 基大块非晶合金; 日本 Tohoku 大学的 Inoue 和美国加州工学院的 Johnson 等也做出了不懈的努力, 陆续开发出具有很强玻璃形成能力的大块非晶, 如 Mg 基^[3]、Ln 基^[4]、Zr 基^[5, 6]、Fe 基^[7, 8]、Pd 基^[9]、Ti 基^[10, 11]、Ni 基^[12] 等十余种多组元体系。一些合金体系的非晶形成的临界冷却速率已降至 100 K/s 以下, 因此通过简单的熔体水淬或铜模铸造可制备出厘米级的大块非晶合金, 目前所获得的最大非晶尺寸已达 d 100 mm^[13]。

新型多组元大块非晶合金体系的发现, 为深入研究非晶合金的玻璃转变特征以及过冷液态的结构和物性提供了可能。Inoue 等^[14] 曾总结出大块非晶合金形成体系应满足的 3 条经验准则: 1) 合金体系由 3 个或 3 个以上的组元组成; 2) 3 个主要组元原子尺寸比大于 12%; 3) 主要组元之间具有大的负混合热。对于 Pd-Cu-Ni-P 体系而言, 成分上并不完全符合以上原则。因为原子对 Pd-Cu、Pd-Ni 的混合热几乎为零, 而且 Pd 与 Cu、Ni 的原子尺寸比也小于 10%。研究发现, 此合金体系的微观结构中存在两种大的有序原子团簇 (ordered cluster), 它们对过冷液相的稳定性起着重要作用^[15]。在现阶段难以直接观测到合金液体微观结构的前提下, 从大块非晶合金的结构弛豫角度探测结构变化对玻璃转变及晶化行为的影响, 有助于深入理解大块非晶合金体系具有强玻璃形成能力的本质。

大块非晶合金在热力学上处于亚稳态, 在常温常压条件下或加热到一定温度下进行保温退火, 有向平衡晶态转变的趋势, 在微观上原子组态 (化学短程序和拓扑短程序) 会发生变化, 即由一种亚稳非晶态转变为另一种能量较低的亚稳非晶态, 这一过程称之为结构弛豫。大块非晶合金的结构弛豫是一种非平衡过程^[16, 17], 利用热分析技术测量预退火后的大块非晶合金在随后的连续加热过程中的热量变化, 并通过力学性能的测试, 可以对非晶合金的结构弛豫和晶化动力学进行分析。以往的结构弛豫研究主要集中于铁基非晶软磁材料, 但对于具有极大玻璃形成能力的 Pd-Cu-Ni-P 大块非晶合金体系, 有关退火导致弛豫的报道相对较少。本文作者研究了大块非晶合金 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 在玻璃转变温度以下预退火对随后的连续升温过程中的玻璃转变和晶化的影响, 以及显微硬度与预退火时间的关系。

1 实验

实验中所用大块非晶合金 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 棒材 (d 12 mm × 70 mm) 是由日本 Akihisa Inoue 研究小组提供的。为研究预退火对随后的连续升温玻璃转变动力学的影响, 先将大块非晶 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 合金棒切成厚约 0.5 mm 的薄片, 在 D/Max-3B 粉末 X 射线衍射仪上进行结构分析, 证实为完全非晶态。然后在真空条件下 (10^{-3} Pa) 将其封装入石英玻璃管中, 在自制的退火炉中进行退火, 控温精度为 ± 2 K。退火温度 (T) 为 523 K ($(T_g - 100 \text{ K}) < T < T_g$), 保温时间分别为 2、4、8、16、32 和 64 h, 保温后空冷至室温。大块非晶合金 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 的热分析实验是在 PERKIN-ELMER 7 型示差扫描量热仪 (DSC) 上进行的。用纯铜和锌标样对量热仪进行温度校定, 误差不超过 ± 0.1 K。在高纯氩气保护下用 DSC 对淬火态及退火后样品以 4 种不同的加热速度 (20, 40, 60 和 80 K/min) 作量热分析, 测定其玻璃转变温度 T_g 、玻璃转变峰值温度 T_M 、起始晶化温度 T_x 和晶化峰的峰值温度 T_p 。同时在 80 K/min 的升温速度下, 测量其过冷液体的比热容与玻璃体的比热容在玻璃转变温度 T_g 时的差 $\Delta c_{p, g}$ 以及第一晶化反应刚好完成时的晶化焓 ΔH_{cryst} (精度为 $\pm 5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$), 并对晶化后的试样进行 X 射线衍射分析。晶化反应的表观活化能 E_p 可通过 Kissinger 方程得出^[18]:

$$\ln \frac{\theta^2}{\phi} = \frac{E}{k_B \theta} + \ln \frac{E}{k_B v_0} \quad (1)$$

式中 θ 是峰温, ϕ 是 DSC 的加热速度, k_B 是 Boltzmann 常数, v_0 是频率因子。作 $\ln(\theta^2/\phi) - 1/\theta$ 的曲线, 利用最小二乘法对曲线进行拟合, 由拟合出的直线斜率 E/k_B 计算得到晶化的表观活化能 E_p 。

为研究 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 大块非晶合金的显微硬度随预退火时间的变化关系, 使用 SHIMADZU 显微硬度仪进行显微维氏硬度的测量 (所加载荷为 500 g), 结果取 5~7 个数据点的平均值。

2 实验结果

图 1(a) 所示为 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 大块非晶合金淬火态样品的 X 射线衍射谱, 从图中可以看出其结构为完全非晶态。作为对比, Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 大块非晶合金经 523 K 不同时间 (0~64 h) 真空退火后, 在 80

K/min 的升温速度下刚完成第一晶化反应时, 再次对其进行结构分析。结果发现, 所有样品在晶化后的 X 射线衍射谱线几乎完全相同, 图 1 只示出了淬火态和预退火 64 h 的样品在晶化后的 X 射线衍射谱, 分别见图 1(b) 和 (c)。

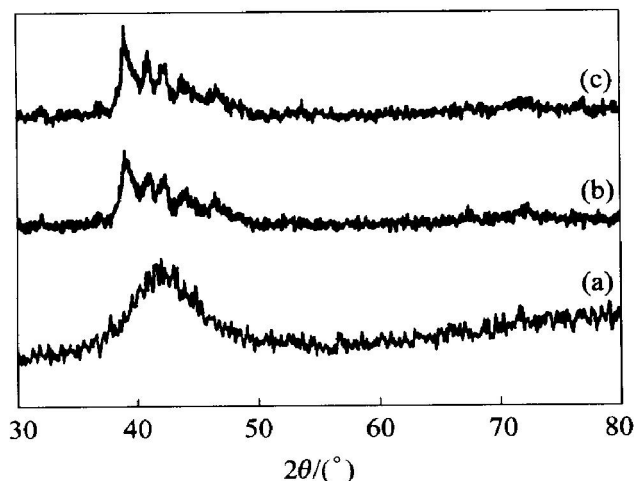


图 1 不同状态 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 大块非晶合金的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ bulk amorphous alloys in different states

- (a) —As cast sample;
(b) —Crystallized at heating rate of 80 K/min;
(c) —Pre-annealed at 523 K for 64 h and then heated at rate of 80 K/min up to end of first crystallization

图 2 (a) 所示是在 523 K 经不同时间预退火后 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 大块非晶合金的 DSC 曲线 (升温速度为 80 K/min)。由图 2(a) 可见, 非晶合金的玻璃转变温度 T_g 、玻璃转变峰温 T_M 、起始晶化温度 T_x 和晶化峰的峰温 T_p 随预退火时间的变化都不大。而且发现, 所有样品的 DSC 曲线在玻璃转变温度附近均存在一个吸热峰, 定义为“焓弛豫峰”(enthalpy relaxation peak, ERP)^[19], 其峰温为 T_M 。焓弛豫峰的放大如图 2(b) 所示, 可以看出, 随着预退火时间的增加, 吸热峰逐渐升高并向高温方向移动, 但当退火时间超过 32 h 时, 吸热峰反而出现降低并向低温区移动。

图 3 所示为不同热处理后的 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 大块非晶合金过冷液体的比热容与玻璃体的比热容在玻璃转变过程中的差 $\Delta c_{p, g}$, 即非晶在玻璃转变过程中的比热容增量随预退火时间的变化关系。比热容 c_p 是非晶合金的内禀性能, 通常定义玻璃转变温度 T_g 是比热容曲线拐点处的温度, 加热时 c_p 的突

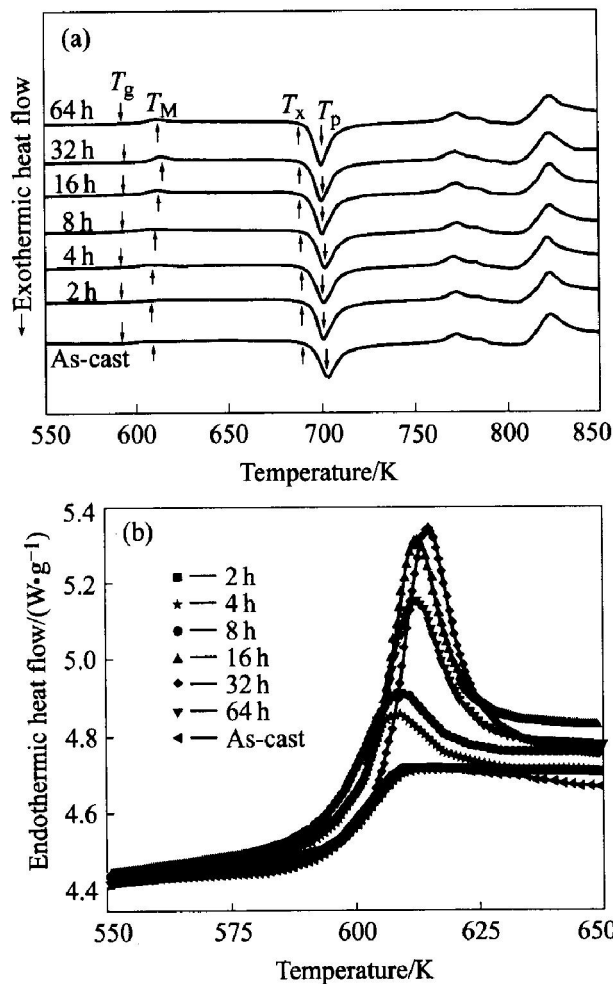


图 2 在 523 K 经不同时间预退火后 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 大块非晶合金的 DSC 曲线 (a) 及 DSC 曲线上玻璃转变温度附近焓弛豫峰的放大峰 (b)

Fig. 2 DSC curves of $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ bulk amorphous alloys pre-annealed at 523 K for different times (a) and enlarged DSC curves around glass transition region (b) (Heating rate is 80 K/min)

然增加是玻璃转变的标志。 $\Delta c_{p, g}$ 值越大, 说明玻璃态样品的自由能越低, 其向过冷液态转变所吸收的热量越多, 即焓弛豫峰所包围的面积越大。由图 3 可见, 随预退火时间的延长, $\Delta c_{p, g}$ 显著增加, 但当退火时间超过 32 h 后, $\Delta c_{p, g}$ 则开始减小。这一结果与图 2 中焓弛豫峰的变化相一致。

在 4 种升温速度 (20, 40, 60 和 80 K/min) 下, 分别测定不同时间预退火后的 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 大块非晶合金的 DSC 曲线, 由此确定各升温速度 ϕ 下的晶化峰的峰温 T_p 。然后根据 Kissinger 方程式 (1), 利用所得的 T_p , 作 $\ln(T_p^2/\phi) - 1/T_p$ 关系图, 由最小二乘法得到直线的斜率, 并由此计算出晶化的表观活化能 E_p 。 E_p 随预退火时间的变化规律见

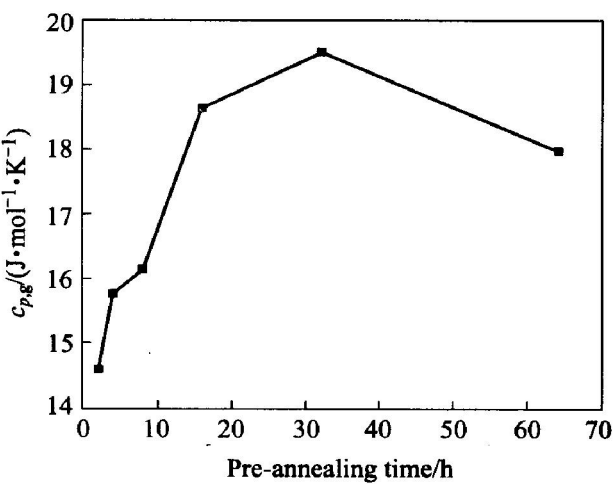


图 3 玻璃转变过程中 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 大块非晶合金的比热容增量与预退火时间的变化关系

Fig. 3 Pre-annealing time dependence of specific heat capacity difference around glass transition region of Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ bulk amorphous alloys pre-annealed at 523 K for different times

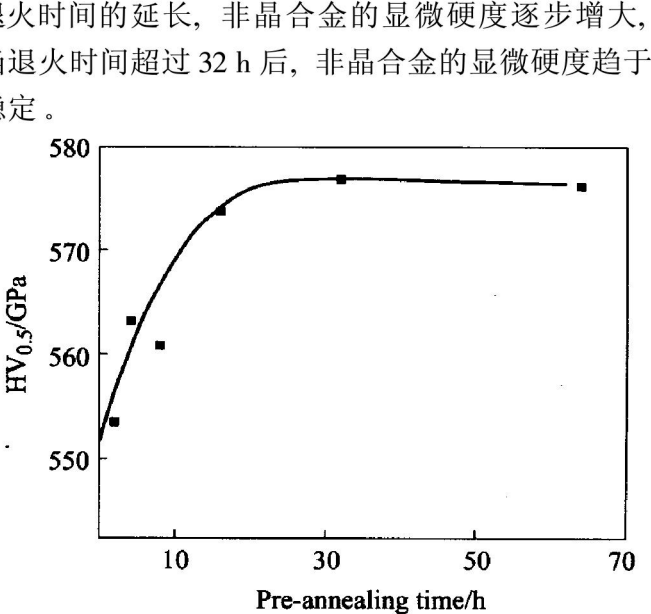


图 4 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀大块非晶合金的显微维氏硬度随预退火时间的变化关系

Fig. 4 Pre-annealing time dependence of Vickers hardness of Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ bulk amorphous alloys pre-annealed at 523 K for different times

表 1。表 1 还列出了在 80 K/min 的升温速度下, 对应的预退火温度为 523 K, 不同预退火时间 t_a 的 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 大块非晶合金的玻璃转变温度 T_g 、玻璃转变峰温 T_M 、起始晶化温度 T_x 、晶化峰的峰温 T_p 以及第一晶化反应的晶化焓 ΔH_{cryst} 。从表 1 中的数据可以看出, 不同热处理状态下, 样品的 ΔH_{cryst} 和 E_p 都基本保持不变。

表 1 523 K 时经不同时间预退火后的大块非晶合金 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 的热力学参数

Table 1 Thermal parameters of Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ bulk amorphous alloys pre-annealed at 523 K for different times

t_a/h	T_g/K	T_M/K	T_x/K	T_p/K	$\Delta H_{\text{cryst}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$E_p/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
0	592.7	602.3	694.0	703.1	-60.84	149.35
2	600.9	612.5	694.0	700.9	-60.18	166.25
4	596.2	609.3	693.0	700.7	-61.61	163.90
8	595.2	608.2	694.2	701.7	-60.19	158.89
16	601.1	612.5	693.3	700.2	-63.73	166.88
32	603.7	614.6	693.0	699.9	-61.83	167.73
64	600.4	612.0	694.0	699.8	-63.06	166.72

图 4 所示是 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 大块非晶合金的显微硬度与预退火时间的关系曲线。可以看出, 随预

退火时间的延长, 非晶合金的显微硬度逐步增大, 当退火时间超过 32 h 后, 非晶合金的显微硬度趋于稳定。

3 讨论

3.1 预退火时间对玻璃转变及显微硬度的影响

预退火温度 523 K ($(T_g - 100 \text{ K}) < T < T_g$) 处于大块非晶合金的高温结构弛豫区^[20], 高温结构弛豫区内所发生的弛豫过程与中程或长程的原子协同运动有密切的联系。在此温度范围, 非晶样品内原子发生中程或长程的协同扩散, 原子的这种集聚重排改变了大块非晶合金的原子组态。

通过比较图 2、3 和 4 可以看出, 随预退火时间的延长, Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 大块非晶合金的焓弛豫峰的变化与非晶在玻璃转变过程中的比热容增量 $\Delta c_{p,g}$ 的变化相一致, 都是先增加后减小, 而显微硬度的变化是先逐步增加然后保持不变。实验结果说明, 高温结构弛豫过程中原子发生的集聚重排大大提高了非晶中的有序度, 从而产生更多更大的有序原子团簇(cluster)。Chen 等^[20] 提出, 非晶是由具有大自由体积且高局域自由能的类液区及具有小自由体积且低局域自由能的类固区所组成。Cohen 等^[21, 22] 根据逾渗理论并结合自由体积的概念提出了非晶的平衡相变理论, 认为非晶合金中的每个原子均具有一定的自由体积, 自由体积小于某一临界值的原子团称为类固体胞, 而大于临界值的原子团称为类液体

胞。所以有理由认为,非晶合金实际上是由两个部分组成,一部分是具有大自由体积且高局域自由能的类液体胞,另一部分是嵌入类液体胞结构内的具有小自由体积且低局域自由能的类固体胞,即有序原子团簇。当 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 大块非晶合金在523 K进行预退火时,随退火时间的延长,由于合金中原子发生长程集聚重排的结果,去除了过剩的自由体积,同时产生更多更复杂的有序原子团簇,即具有大自由体积且高局域自由能的类液体胞逐步被具有小自由体积且低局域自由能的类固体胞所代替,从而使得类固原子团数目不断增加,类液体胞数目逐渐减少,因此显微硬度逐渐增加,同时整个体系的自由能逐渐降低。这样,由于非晶合金能量的降低,增大了与过冷液相能量间的差别,使得在玻璃转变过程中玻璃态与过冷液态之间的比热容差 $\Delta c_{p, g}$ 增大,其向过冷液态转变所需吸收的热量也就越多,即焓弛豫峰所包围的面积逐步增大,焓弛豫峰逐渐升高。当退火时间进一步延长,类固原子团数目增至一定值时,类固体胞与类液体胞的界面能急剧增大,使得界面能显著提高,体系的自由能开始增加,从而使非晶合金与过冷液相能量间的差别开始缩小,在玻璃转变过程中玻璃态与过冷液态之间的比热容差 $\Delta c_{p, g}$ 开始下降,其向过冷液态转变所需吸收的热量也开始减少,焓弛豫峰开始降低。但界面能的提高并不影响非晶合金的显微硬度,所以当类固原子团数目增至一定值并保持不变时,非晶合金的显微硬度也就趋于稳定。

3.2 预退火时间对晶化的影响

由图1及表1可以发现, $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 大块非晶合金经523 K不同时间预退火后,在随后的连续升温过程中,其晶化相、晶化焓以及晶化的表观活化能都不随预退火时间的变化而变化。这是因为,大块非晶合金在高温结构弛豫区内进行预退火处理后,其非晶的本质并没有改变。在随后的连续升温过程中,所有非晶样品都要先后经历玻璃转变和晶化两个过程,即从玻璃态转变为过冷液态,然后从过冷液态转变为晶态。而非晶合金的过冷液体在热力学上处于平衡的亚稳态,因此,虽然对应不同预退火时间的非晶合金具有不同的自由能,但在随后的连续加热过程中必将形成具有同种结构及相同自由能的过冷液体,进而使得合金的过冷液相与晶化相间的自由能之差不因预退火时间的长短而改变。也即,随预退火时间的延长, $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 大块非晶合金的晶化相、晶化焓和晶化的表观活化能都不

发生变化。

4 结论

实验表明,在玻璃转变温度以下的预退火处理使 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 大块非晶合金的微观原子组态发生变化,从而影响了其随后的玻璃转变行为,但对晶化的影响不大。同时,其显微硬度随预退火时间的延长而逐渐增加后趋于稳定。

致谢

感谢日本东北大学张涛教授提供 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 大块非晶合金样品。

REFERENCES

- [1] Chen H S, Turnbull D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses[J]. Acta Metall, 1969, 17(8): 1021 - 1031.
- [2] Kui H W. Formation of bulk $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ glass[J]. App Phys Lett, 1993, 62(11): 1224 - 1226.
- [3] Inoue A, Ohtera K, Kita K, et al. New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility[J]. Japan J Appl Phys, 1988, 27(12): 2248 - 2251.
- [4] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Al-Li-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region[J]. Mater Trans JIM, 1989, 30(12): 965 - 972.
- [5] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region[J]. Mater Trans JIM, 1990, 31(3): 177 - 183.
- [6] Peker A, Johnson W L. A highly processable metallic glass: $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ [J]. Appl Phys Lett, 1993, 63(17): 2342 - 2344.
- [7] Inoue A, Gook J S. Fe-based ferromagnetic glassy alloys with wide supercooled liquid region[J]. Mater Trans JIM, 1995, 36(9): 1180 - 1183.
- [8] Inoue A, Zhang T, Itoi T, et al. New Fe-Co-Ni-Zr-B amorphous alloys with wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties[J]. Mater Trans JIM, 1997, 38(4): 359 - 362.
- [9] Inoue A, Nishiyama N, Matsuda T. Preparation of bulk glassy $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ alloy of 40 mm in diameter by water quenching[J]. Mater Trans JIM, 1996, 37(2): 181 - 184.
- [10] Zhang T, Inoue A. Thermal and mechanical properties of Ti-Ni-Cu-Sn amorphous alloys with a wide supercooled liquid region before crystallization[J]. Mater Trans JIM,

- 1998, 39(10): 1001 - 1006.
- [11] Zhang T, Inoue A. Preparation of Ti-Cu-Ni-Si-B amorphous alloys with a large supercooled liquid region [J]. Mater Trans JIM, 1999, 40(4): 301 - 306.
- [12] Akatsuka R, Zhang T, Koshiba H, et al. Preparation of new Ni-based amorphous alloys with a large supercooled liquid region [J]. Mater Trans JIM, 1999, 40(3): 258 - 261.
- [13] Inoue A, Nishiyama N. Extremely low critical cooling rates of new Pd-Cu-P base amorphous alloys [J]. Mater Sci Eng, 1997, A226 - 228: 401 - 405.
- [14] Nishiyama N, Inoue A. Glass-forming ability of bulk $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ alloys [J]. Mater Trans JIM, 1996, 37(10): 1531 - 1539.
- [15] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. Acta Mater, 2000, 48(1): 279 - 306.
- [16] Cunat Ch, Hilzinger H R, Herzer G. Relaxation parameters to simulate the changes in magnetostriction in amorphous magnetic alloys [J]. Mater Sci Eng, 1988, 97: 497 - 500.
- [17] Cunat Ch. A thermodynamic theory of relaxation based on a distribution of non-linear processes [J]. J Non-Cryst Solids, 1991, 131 - 133: 196 - 199.
- [18] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis [J]. J Res Nat Bur St, 1956, 57(4): 217 - 221.
- [19] Ding X Z, He Y Z. A study of structural relaxation in glassy $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_{6.0}\text{Si}_{16.5}$ by microcalorimetric measurement [J]. Phys Stat Sol(A), 1988, 110(2): K67 - 71.
- [20] Chen H S, Inoue A, Masumoto T. Two-stage enthalpy relaxation behaviour of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{83}\text{P}_{17}$ and $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{83}\text{B}_{17}$ amorphous alloys upon annealing [J]. J Mater Sci, 1985, 20(7): 2417 - 2438.
- [21] Cohen M H, Grest G S. Liquid-glass transition, a free-volume approach [J]. Phys Rev B, 1979, 20(3): 1077 - 1098.
- [22] Grest G S, Cohen M H. Liquid-glass transition: Dependence of the glass transition on heating and cooling rates [J]. Phys Rev B, 1980, 21(9): 4113 - 4117.

(编辑 龙怀中)