

硬磁性 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 大块金属玻璃的玻璃转变和晶化过程 *

魏炳忱 ** 汪卫华 赵德乾 张 勇
闻 平 潘明祥 胡文瑞

(中国科学院力学研究所, 国家微重力实验室, 北京 100080; 中国科学院物理研究所, 凝聚态物理中心, 北京 100080)

摘要 采用动态力学热分析(DMTA), 示差扫描量热法(DSC), X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)考察了 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 大块金属玻璃(BMG)的玻璃转变, 晶化过程及晶化过程对磁性能的影响规律. 结果表明用 DMTA 方法确定 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 在 10 K/s 的升温速率下玻璃转变温度为 480 K, 初始晶化温度为 588 K. 晶化过程为: 非晶 → 非晶 + 亚稳 FeNdAl 新相 → 非晶 + 初晶 → 相 → 初晶 → 相 + 共晶 → 相 + $\text{Nd}_3\text{Al} + \text{Nd}_3\text{Co}$. 该体系合金具有硬磁性是由于合金中存在高度弛豫的非晶相, 完全晶化后材料的硬磁性消失.

关键词 大块非晶 玻璃转变 晶化过程 硬磁性

近年来, 具有良好非晶形成能力的多组元合金体系引起了研究者的极大兴趣. 这些合金的临界冷却速率为 1 ~ 100 K/s, 因此可以获得直径为 1 ~ 100 mm 的块体非晶材料^[1~5]. 大块非晶玻璃具有独特和优异的性能, 如耐磨性好, 摩擦系数低, 强度高, 耐腐蚀, 在过冷液相区具有超塑性, 一些合金具有良好的软磁性能, 这些使得大块金属玻璃具有广泛的应用前景^[6]. 最近, Inoue 等报道, 大块 (Nd, Pr)₆₀Fe₃₀Al₁₀ 金属玻璃在室温表现出硬磁性^[7]. Ding 等人的研究结果也表明 NdFeAl 基大块金属玻璃具有高的矫顽力^[8]. 关于硬磁性 Nd 基大块金属玻璃的研究在基础理论和工程应用中都有重要意义. 但是, Nd 基 BMG 的玻璃转变温度和晶化过程目前尚不清楚, 而它们是评价非晶稳定性的重要参数. 另外, 该合金中产生硬磁性的机理也不清楚. 采用通用的 DSC 方法不能确定 Nd 基金属玻璃的玻璃转变, 过冷液区和晶化温度^[7, 8], 其晶化过程的研究也尚未见报道. 本文采用了动态模量热分析(DMTA), 示差扫描量热法(DSC), X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)研究了 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 大块金属玻璃的玻璃转变, 晶化过程及其对磁性的影响.

1 实验方法

用电弧炉熔炼法在高纯氩气气氛下配制成分为 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ (原子百分比) 的母合金,

2000-09-12 收稿

* 国家自然科学基金(批准号: 59925101, 59871059)和国家“九五”攀登计划(批准号: 95-yur-34)资助项目

** E-mail: weibc@imech.ac.cn

原料为高纯金属(纯度 99.9%)。在氩气气氛下重熔母合金,注入直径约 3 mm,长约 55 mm 的铜模中。用 Siemens D5000 X 射线衍射仪(Cu K)进行 XRD 分析。用 Perkin-Elmer DSC-7 进行热分析,加热速率为 0.167 K/s。用振动样品磁强计(VSM)测量磁滞回线(外场为 1592 kA/m)和居里温度(T_C)。用 Rheometric Scientific DMTA 型动态力学热分析仪进行动态力学分析。用配有 Link 能谱仪的 Cambridge 扫描电子显微镜进行组织观察。

动态力学热分析:材料的动态力学分析按如下原理进行:引入应力为正弦函数,当应变为 $(t) = \sigma_0 \sin t$ 时,因应力变化比应变领先一个相位角 δ ,故 $(t) = \sigma_0 \sin(t + \delta)$,展开为 $(t) = \sigma_0 \sin t \cos \delta + \sigma_0 \cos t \sin \delta$ 。可见应力由两部分组成:一部分与应变同相位,是弹性形变的动力;另一部分是与应变相差 90 度角,消耗于克服摩擦阻力,如果定义 E' 为同相的应力和应变的比值,而 E'' 为相差 90 度的应力和应变的比值,则 $E' = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\epsilon_0}$, $E'' = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\epsilon_0}$ 。可以得到 $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ 。引入复数符号, $(t) = \sigma_0 \exp(i t)$, $(t) = \sigma_0 \exp[i(t + \delta)]$,此时复数模量为 $E^* = \frac{(t)}{(t)} = \left[\begin{matrix} -\sigma_0 \\ \epsilon_0 \end{matrix} \right] \exp(i \delta) = \left[\begin{matrix} -\sigma_0 \\ \epsilon_0 \end{matrix} \right] (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + i E''$ 。实数模量 E' 又称为贮能模量,它表示在应变作用下能量在试样中的贮存,而虚数模量 E'' 表示能量的损耗,通常称为损耗模量。 $\tan \delta$ 为损耗角。在一般情况下,动态模量按下式计算: $E = |E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2}$ 。在 $E'' \ll E'$ 时,也常可用 E' 作为材料的动态模量。本文的动态力学热分析测试是利用 3 点弯曲法,采用固定频率 1 Hz,样品尺寸为 1.2 mm \times 3.0 mm \times 30 mm,施加的静态载荷为 1 N。

2 实验结果

图 1 所示为铸态 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 非晶的室温磁滞回线。由图可见,材料显示硬磁性,矫顽力为 326 kA/m。其 Curie 温度 T_C 约为 450 K。这一结果与 Inoue 和 Ding 等人报道 Nd 基大块非晶的结果相接近^[7,8]。

图 2 所示为 3 mm 铸态材料的 DSC 曲线。DSC 曲线上有两个放热峰,一个是温度较低的平缓放热峰,温度范围为 638 ~ 763 K,另一个是较高温度的尖锐放热峰,随后是熔化引起的吸热峰,DSC 曲线看不到玻璃转变引起的吸热过程。DSC 曲线的这些特征与 Inoue 等人关于 Nd-Fe-Al BMG 的报道也完全吻合,但与 Zr 基等其他大块非晶体系的特征不同^[1,3,6]。尖锐的高温放热峰是由显著的晶化反应引起的。平缓的放热峰的起因目前还不清楚,可能为部分晶化,相转变,或表面氧化反应。因此,用普遍接受的 DSC 方法不能确定 NdAlFeCo 大块金属玻璃的玻璃转变温度和初始晶化温度。

本文采用动态力学热分析的方法分析材料的玻璃转变和晶化过程。图 3 所示为 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 大块金属玻璃的动态力学热分析结果。从室温开始,Young 模量 E 随温度的升高缓慢降低,这与常规金属合金的特性相同。在约 493 K,Young 模量迅速降低,在 590 K 模量出现微弱的峰值,然后随温度的上升进一步下降。对应的损耗角 $\tan \delta$ 曲线,从 493 K 开始内耗迅速上升,在 560 K 左右达到平台值,在 590 K 内耗达到峰值,然后迅速下降。在 590 K 以后, E 值随温度的升高连续下降, $\tan \delta$ 值在 638 ~ 763 K 之间出现一个宽峰。

将铸态材料在 643, 723 和 763 K 分别进行等温退火,其 XRD 结果如图 4 所示。由图可见,

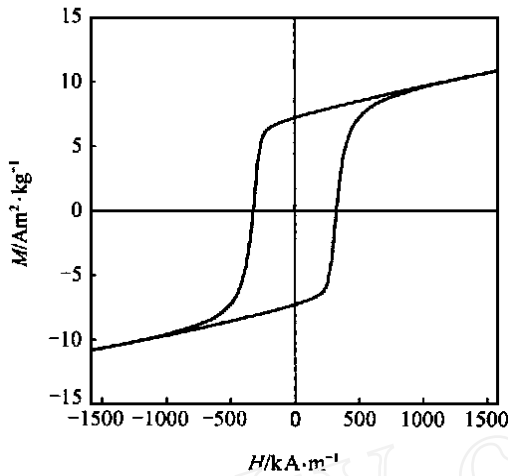


图 1 铸态 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ BMG 的磁滞回线

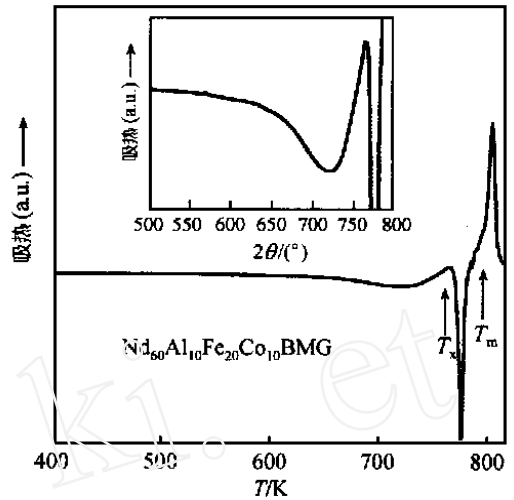


图 2 铸态 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ BMG 的 DSC 曲线

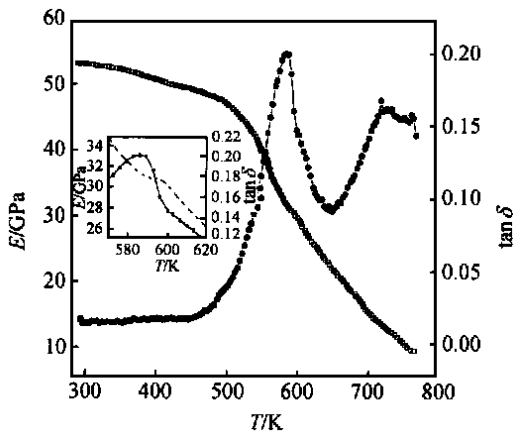


图 3 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ BMG 的 Young 模量和损耗角与温度关系曲线
示损耗角，示 Young 模量

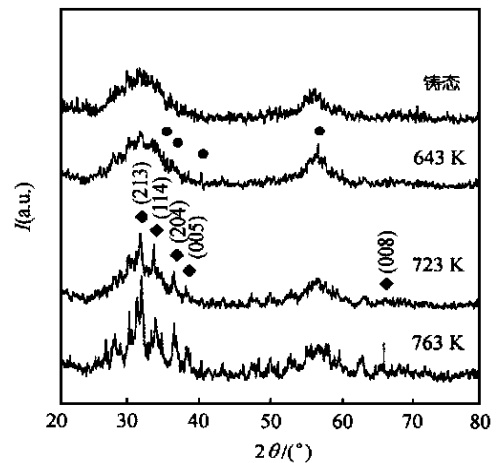


图 4 等温退火 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ BMG 的 XRD 结果 (1.8 ks)
示亚稳相，示相

在 643 K 退火，合金中有晶体析出，在 723 K 退火后，这种相消失，表明它为亚稳相。在 763 K 退火，有更多平衡相析出。图 5(a) 所示为这种亚稳相的形态，为短棒状或多边形。能谱分析表明，此为 FeNdAl 三元相，3 种元素的原子比为 Fe Nd Al = 75 16 9。其 XRD 谱和成分表明这是一个新相，目前尚未有报道。在 723 K 退火样品的背散射照片显示(图 5(b))，只有一种平衡相存在，为长条形，EDX 结果表明此相也是 FeNdAl 三元相，原子比为 Fe Nd Al = 49 34 17，其成分接近于 (Fe_{67.5-x}Al_xNd_{32.5})，7 < x < 25) 的成分范围，相为六方结构，反铁磁性，Neel 温度为 140 K^[9,10]。XRD 结果证实了其六方结构(图 4)。763 K 退火的组织显示，在初晶相之间

析出了共晶组织, EDX 结果表明共晶组织包括, 共晶相(细针状)和较亮的 Nd_3Co 相及较暗的 Nd_3Al 相. 这一组织与 $Nd-Fe-Al$ 三元共晶相似, 只是 Nd_3Co 相取代了 $-Nd$ 相^[9,11].

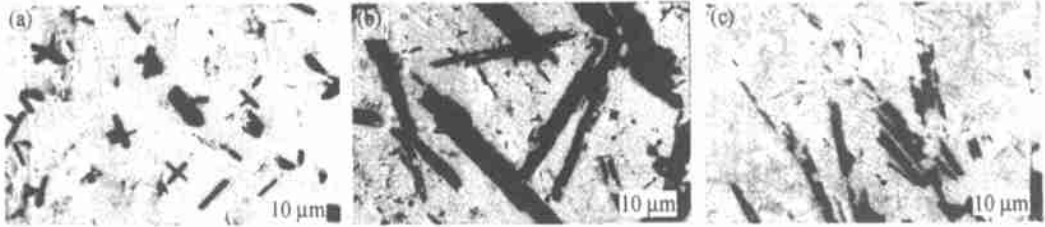


图 5 $Nd_{60}Al_{10}Fe_{20}Co_{10}$ BMG 等温退火 1.8 ks 的背散射照片
(a) 643 K, (b) 723 K, (c) 763 K

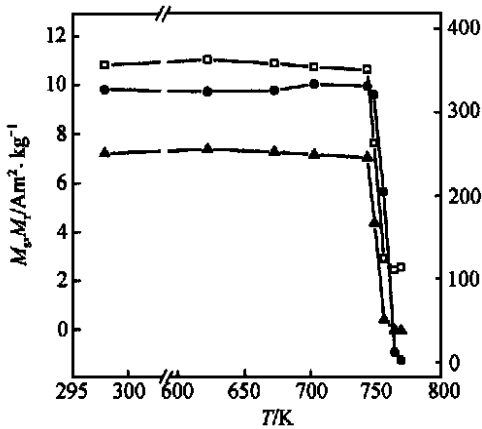


图 6 $Nd_{60}Al_{10}Fe_{20}Co_{10}$ 合金的磁性能与退火温度关系 (1.8 ks)
示 M_s , 示 M_r , 示 H_c

图 6 所示为材料的 M_s, M_r 和 H_c 与退火温度的变化关系曲线. 由图可见, 材料在 743 K 之前都表现出硬磁性, M_s, M_r 和 H_c 值随退火温度的变化不大. 在 743 K 以后, 硬磁性迅速消失.

3 分析与讨论

3.1 玻璃转变和晶化过程

Chen 等人关于非晶材料的动态力学分析结果表明, 材料的力学性能在玻璃转变点和晶化温度附近发生显著的改变^[12]. Rambousky 等人指出动态力学方法在评估材料的玻璃转变温度时是与 DSC 结果一致的^[13]. 在本文的 DMTA 曲线中, $Nd_{60}Al_{10}Fe_{20}Co_{10}$ BMG 的模量在 480 K 迅速下降, 材料发生显著的软化, 对应的内耗在宽的温度区间 (480 ~ 588 K) 内连续增加, 这一温度区间远高于材料的 Curie 温度, 表明并非由磁性转变引起. 而且, 其高的内耗值也证实, 它不是低温弛豫的结果. 因此, 此转变为玻璃转变. 在 Zr 基和 La 基 BMG 中, 也观察到在玻璃转变点附近, 合金的动态模量迅速降低^[13,14]. 温度进一步升高, E 曲线在 600 K 出现微弱的峰值, 对应的内耗在这个峰的开始温度 (588 K) 出现尖锐峰值, 随后迅速下降. 这表明有少量晶态相在这一温度析出. XRD 和 SEM 结果证实确有晶态相析出, 且析出相为亚稳 $FeNdAl$ 三元新相, 成分接近于 $Fe_{75}Nd_{16}Al_9$. 由 DMTA 曲线确定 $Nd_{60}Al_{10}Fe_{20}Co_{10}$ BMG 的 T_g 为 480 K, 初始晶化温度为 588 K, 合金熔点为 792 K, 得到其约化玻璃转变温度 ($T_{rg} = T_g / T_m$) 为 0.61, 过冷液相区的宽度 ($T_x = T_{x1} - T_g$) 为 108 K. 该合金系高的 T_{rg} 与 T_x 值是与其良好的非晶形成能力相一致的.

$\tan \delta$ 曲线中在 638 ~ 763 K 之间出现一个宽的内耗峰. 这一宽峰与 DSC 曲线中的平缓放热峰完全对应, 表明这是一放热转变. 对应的 E 值在这一温度区间内变化斜率无明显变化, 说明这一反应对材料的模量无显著影响. XRD 和 SEM 结果显示, 在 723 K 退火时, 此亚稳相消失, 析出相为平衡相, 这表明 DSC 曲线中平缓的放热峰和 $\tan \delta$ 曲线中的宽峰, 为亚稳相向稳

定相转变的放热过程.

由前面的实验结果可以看到,在 763 K 退火后,初晶 相之间析出共晶 + Nd_3Co + Nd_3Al . 表明 DSC 曲线中的尖锐放热峰是剩余非晶的共晶晶化反应. 综上所述, $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的晶化过程为非晶 非晶 + 未知亚稳 NdFeAl 相 非晶 + 初晶 相 初晶 相 + 共晶 相 + Nd_3Co + Nd_3Al .

3.2 硬磁性能

结合前面总结的晶化过程, M_s , M_r 和 H_c 与退火温度的变化关系曲线表明,亚稳 $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{16}\text{Al}_9$ 相及六方 相的析出和长大,对材料的磁性能无明显影响,材料在发生显著的共晶晶化之前都表现为硬磁性. 相为反铁磁性相,磁性能测量结果表明,亚稳 $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{16}\text{Al}_9$ 相也为顺磁性或亚铁磁性. 因此, $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 具有高矫顽力是由于非晶的存在造成的,而非晶完全共晶晶化后,硬磁性迅速消失.

$\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的磁性能结果与铁磁性短程有序模型相吻合^[15]. Nagayama 等人指出熔淬法制得的 Nd-Fe 非晶薄带具有硬磁性,矫顽力在 Nd 含量为 40% 时表现出最大值,为 150 kA/m. 他们用铁磁性短程有序模型解释了产生硬磁性的机理, Nd-Fe 二元非晶中分布着大量具有显著随机磁晶各向异性 Nd-Nd 和 Nd-Fe 短程有序的原子团簇,体系高的矫顽力是这些团簇的交互耦合作用的结果. 我们的实验结果也表明,非晶基体上无硬磁性晶态相,硬磁性是由于弛豫的非晶基体上分布着各向异性的 Nd-Fe 及 Nd-Co 原子短程有序结构造成的. 本文中的 NdAlFeCo BMG 具有大的尺寸,所以和非晶薄带相比具有更高度弛豫的无序结构,这强化了原子团簇与非晶基体的交互耦合作用,使得矫顽力有显著的提高. 本实验中的 DMTA 和 DSC 曲线中无明显的低温弛豫峰也证实了 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的高度弛豫无序结构.

4 结论

() 本文利用 DMTA 确定了 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 大块金属玻璃的玻璃转变温度和初始晶化温度,在 10 K/s 的升温速度下,其玻璃转变温度为 480 K,初始晶化温度为 588 K,过冷液相区宽度为 108 K.

() 结合 DSC, XRD 和 SEM, 本文确定了 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的晶化过程,总结为非晶 非晶 + 未知亚稳 FeNdAl 相 非晶 + 初晶 相 初晶 相 + 共晶 相 + Nd_3Co + Nd_3Al .

() 晶化过程中亚稳 FeNdAl 相及 相的析出和长大对 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的硬磁性能无明显影响,非晶完全晶化后硬磁性消失.

() $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 合金中具有高度弛豫的非晶相是硬磁性产生的原因.

致谢 感谢北京航空航天大学过梅丽老师的支持和帮助.

参 考 文 献

- 1 Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Production of amorphous cylinder and sheet of $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ alloy by a metallic mold casting method. Mater Trans JIM, 1990, 31: 425 ~ 428
- 2 Inoue A, Zhang T, Nishiyama N, et al. Amorphous Zr-Al-TM (TM = Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of

- over 100 K. *Mater Trans JIM*, 1991, 32: 1005 ~ 1010
- 3 Peker A, Johnson W L. A highly processably metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 2342 ~ 2344
 - 4 Lin X H, Johnson W L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses. *J Appl Phys*, 1995, 78: 6514 ~ 6519
 - 5 汪卫华, 王文魁, 白海洋. 新型 Zr-Ti-Cu-Ni-Be-C 大块非晶合金的形成. *中国科学, A 辑*, 1998, 28(5): 443 ~ 446
 - 6 Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater*, 2000, 48: 279 ~ 306
 - 7 Inoue A, Zhang T. Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties. *Mater Sci and Eng*, 1997, A226-228: 357 ~ 363
 - 8 Ding J, Li Y, Wang X Z. The coexistence of rapidly quenched $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ alloys. *Phys D: Appl Phys*, 1999, 32: 713 ~ 716
 - 9 Grieb B, Henig E-Th, Martinek G, et al. Phase relations and magnetic properties of new phases in the Fe-Nd-Al and Fe-Nd-C systems and their influence on magnets. *IEEE Trans Magn*, 1990, 26: 1367 ~ 1369
 - 10 Ding J, Si L, Li Y, et al. Magnetoresistivity and metamagnetism of the $Nd_{33}Fe_{50}Al_{17}$ alloy. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 1763 ~ 1765
 - 11 Pierre V. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams. Materials Park: ASM International, 1994. 3052, 3525
 - 12 Chen H S, Morito N. Sub- T_g relaxation in a PdCuSi glass; internal friction measurements. *J Non-Cryst Solids*, 1985, 72: 287 ~ 299
 - 13 Rambousky R, Moske M, Samwer K. Dynamic mechanical analysis of ZrAlCu-alloys at and above the glass transition temperature. *Mater Sci Forum*, 1995, 179-181: 761 ~ 766
 - 14 Okumara H, Chen H S, Inoue A, et al. Structural relaxation of a $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ amorphous alloy measured by an internal friction method. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30: 2553 ~ 2557
 - 15 Nagayama K, Ino H, Sato N, et al. Magnetic properties of amorphous Fe-Nd alloys. *J Phys Soc Jpn*, 1990, 59: 2483 ~ 2495