# 碳纳米管-Mg65Cu25Gd10非晶复合材料玻璃转变的动力学性质

王银春1,王育人1\*,魏炳忱1,李维火1,孙玉峰2

(1. 中国科学院力学研究所国家微重力实验室, 北京 100080; 2. 郑州大学材料科学与工程学院材料研究中心, 河南 郑州 450002)

摘要:制备了 MgssCu2sGd10大块非晶合金及其碳纳米管(CNTs)复合材料,对两种材料进行了不同扫描速率下的差热扫描量热分析,研究了加入 CNTs 对材料玻璃转变和晶化动力学效应的影响。结果表明:加入 CNTs 后,复合材料的玻璃转变和晶化行为仍然具有动力学效应,但加入的 CNTs 减小了材料晶化行为对升温速率的依赖程度;同时,加入 CNTs 加大了材料发生玻璃转变时需要克服的能量势垒,增大了峰值温度时的晶化反应速率常数,从而降低了材料的玻璃形成能力(GFA);对 CNTs 降低 GFA 的原因也进行了探讨。

关键词: 非晶; 纳米管; 玻璃转变; 晶化; 动力学; 复合材料; 钆; 稀土

中图分类号: TG139 文献标识码: A 文章编号: 1000-4343(2006)01-0037-06

大块非晶(BMG)和传统材料相比具有高强度、 高硬度、高断裂韧性和强耐腐蚀性等独特的性 能[1]。其中 Mg-TM-RE(TM, 过渡金属; RE, 稀土 金属)合金体系由于高的比强度和强的玻璃形成能 力(GFA)受到广泛的关注<sup>[2~5]</sup>。最近, Kim 等<sup>[4]</sup>又 成功制备了一种具有更强 GFA 的新型 Mg 基大块 非晶 Mg65Cu25Gd10。Mg 基大块非晶很强的玻璃形成 能力使其成为制备非晶复合材料的理想基体。碳 纳米管(CNTs)具有独特的力学、电学和化学性能, 作为一种新型的纳米级晶须增强相在复合材料领 域具有广阔的应用前景。近年来,关于 CNTs-高聚 物和 CNTs-金属复合材料的研究已经引起了人们的 关注[6~10], 汪卫华等[11] 也研究了 CNTs 对 Zr 基非 晶超声性能的影响, 但总的来说, CNTs 在大块非 晶中的应用还很少,它对非晶材料的玻璃转变和 晶化行为的影响还很不清楚。本文制备了 Mg65 Cu25 Gd10大块非晶及其 CNTs 复合材料, 研究了它们的 玻璃转变和晶化动力学,讨论了加入的 CNTs 对非 晶玻璃形成能力(GFA)和晶化动力学的影响。

# 1 实验

为制得  $M_{g_{65}}$   $Cu_{25}$   $Gd_{10}$  母合金, 先将高纯组元  $M_g$ , Cu 和 Gd(纯度 > 99.9%)按照原子分数分别配

好,再把 Cu 和 Gd 用丙酮清洗后放入真空电弧炉中在有钛锭的氩气保护下进行电弧熔炼,反复熔炼 5 次后得 Cu-Gd 中间合金锭,将该中间合金锭和 Mg 一起放入感应炉中熔炼得到母合金锭。母合金锭直接喷铸即可得到直径为 3 mm 的 Mg-Cu-Gd 非晶棒。为制备 CNTs 复合材料,把母合金锭磨碎成合金粉末。密度为 1.8 g·cm<sup>-3</sup>的 CNTs 经酸洗、水洗后在 200 ℃脱水,脱水后按 3%的体积分数含量与合金粉末混合均匀,在钢模中将混合粉体压制成直径为 5 mm 的圆柱形样品,将该样品放入感应炉内熔炼,喷铸得到直径为 3 mm 的非晶复合棒。把Mg-Cu-Gd 非晶棒和复合棒切成厚度为 0.5 mm 的薄片,对断面进行磨削和抛光后进行量热分析。

用 Netzsch 公司 DSC 404 系列差示扫描量热仪 (DSC)在高纯氩气保护下对样品进行量热分析,加热速率分别为 5, 10, 15, 20 K·min<sup>-1</sup>。在每个加热速率下,用纯铟和锌对量热仪进行校正。从 DSC 曲线可以测得其玻璃转变温度 ( $T_g$ )、起始晶化温度 ( $T_x$ )和各个晶化峰的峰值温度 ( $T_p$ ),精度为 ± 1 K。文中  $T_g$  和  $T_x$  分别采用玻璃转变和晶化开始时的温度值 ( $T_g$ onset 和  $T_x$ onset)。 SEM 和 EDX 是在HITACHI S-570 扫描电子显微镜和 EDAX 能谱分析仪上进行的。

收稿日期: 2005-04-06; 修订日期: 2005-07-04

基金项目:中科院创新基金项目(KJCX2-SW-L05)和自然科学基金项目(50101012)资助作者简介:王银春(1983-),男,安徽舒城人,硕士;研究方向:大块非晶复合材料

<sup>\*</sup> 通讯联系人(E-mail: wangyr@imech.ac.cn)

## 2 实验结果

图 1(a), (b)分别为单一非晶和 CNTs-非晶复 合材料在不同加热速率下的 DSC 曲线。从图 1(a) 可以看出,随着加热速率的增加,单一 Mg 基非晶 的  $T_s$ ,  $T_s$ ,  $T_o$  均向高温区移动, 其过冷液相区也 逐渐变宽并向高温区移动, 显示其晶化行为和玻 璃转变行为均与加热速率有关,这和汪卫华等[12] 在单一 Zr 基 BMG 中观察到的现象是一致的。从 图 1(b)可知, 对 CNTs-非晶复合材料所测定的恒 速升温过程中  $T_{\rm g}$ ,  $T_{\rm x}$ ,  $T_{\rm p}$  等参数随升温速率的变 化和纯 Mg65Cu25Gd10非晶相类似, 其玻璃转变行为 和晶化行为也和加热速率有关。表1列出了在4种 不同的加热速率下纯 Mg6s Cu2s Gd10 非晶和 CNTs-非 晶复合材料的  $T_s$ ,  $T_s$ ,  $T_o$  以及过冷液相区宽度  $\Delta T$  $= T_x - T_g$ 的数值。从表 1 可以看出, 两种材料的  $T_{s}$ ,  $T_{s}$ ,  $T_{o}$  均随升温速率的增加而单调地向高温 区移动。此外,加入 CNTs 后,材料的  $T_x$  和  $T_p$  下 降了约 20 K。这表明, CNTs 的加入降低了非晶的

热稳定性和玻璃形成能力,但不改变晶化行为和 玻璃转变行为随升温速率的依赖关系。

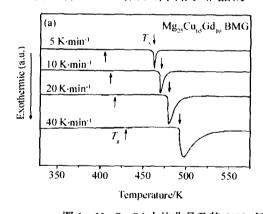
两种材料的 XRD 图谱如图 2 所示。从图中可以看出,两种材料都是非晶态的峰型,但加入 CNT导致了晶相的析出。经确定析出相为 Cu<sub>2</sub>Gd 和未知相。两种材料的 SEM 图像分别如图 3(a),(b) 所示,图 3(b)中出现了明显的具有浅灰色衬度像,这与 XRD 结果中晶相峰的出现相一致。

## 3 分析与讨论

#### 3.1 玻璃转变和晶化的动力学效应

实验表明无论是大块非晶还是其 CNTs 复合材料,其  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  等特征参数都与 DSC 的加热速率  $\Phi$  密切相关,随着加热速率  $\Phi$  的增加,  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  也随之增加。图 4(a), (b)分别为单一 Mg 基非晶和 CNTs-非晶复合材料的  $T_g$ ,  $T_x$  随升温速率的变化曲线,结果表明两种材料的  $T_g$  和  $T_x$  均与  $\ln\Phi$  成线性关系,可表示为

$$\theta = A + B \ln \Phi \tag{1}$$



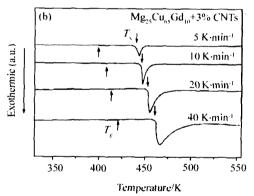


图 1 Mg-Cu-Gd 大块非晶及其 CNTs 复合材料在不同加热速率下的 DSC 曲线 (a) Mg6cCu<sub>2</sub>cGd<sub>10</sub>大块非晶合金; (b) CNTs-非晶复合材料

表 1 Mg-Cu-Gd 非晶及其 CNTs 复合材料在不同升温速率下的玻璃转变温度、晶化温度、晶化峰值温度和过冷液相区宽度 测量结果

样品	加热速率/(K·min <sup>-1</sup> )	$T_g/K$	$T_x/K$	$T_p/K$	$\Delta T (T_x - T_g)/K$
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Gd <sub>10</sub> 非晶	5	405.3	461.6	462.4	56.3
	10	409	469.1	470.6	60.1
	20	415	478.3	480.6	63.3
	40	425.8	491.6	497.2	65.8
CNTs 复合材料	5	400.4	439.6	443.4	39.2
	10	408.2	446.4	447.6	38.2
	20	413.3	453.2	455.4	39.9
	40	420.3	461.6	466.2	41.3

1期

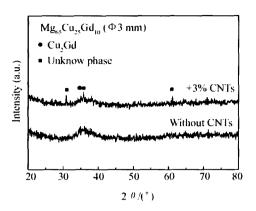


图 2 Mg-Cu-Gd 大块非晶和其 CNTs 复合材料的 XRD 图谱

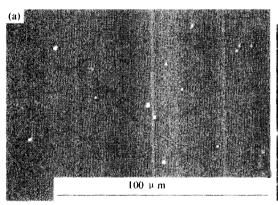
其中 A 和 B 为常数,  $T_{\rm g}$  和加热速率  $\sigma$  的这一关系 称为 Lasocka 关系<sup>[13]</sup>, B 的大小说明了  $T_{\rm g}$  对升温速率  $\sigma$  的依赖程度。从图 4 可以看出无论是在大块非晶还是在其 CNTs 复合材料中,晶化对加热速率的依赖程度都大于玻璃转变对加热速率的依赖程度,也就是说晶化的动力学效应较玻璃转变的动力学效应更明显。另外对比加 CNTs 前后非晶材

料 B 值的变化还可以看出,加入的 CNTs 大大减弱 了晶化对升温速率的依赖程度而几乎不影响 T<sub>s</sub> 对 升温速率的依赖程度,也就是说加人 CNTs 后,材 料玻璃转变的动力学效应几乎不变,而晶化反应 的动力学效应有所减弱。

当大块非晶从玻璃态转变到过冷液体时,其热容值会有一个跃变。我们的实验中对两种材料中都观测到了热容值的突变。在 5 K·min<sup>-1</sup>扫描速率下,单一 Mg-Cu-Gd 非晶和 CNTs-非晶复合材料玻璃转变时的热容变化分别为 0.477 和 0.606 J·(g·K)<sup>-1</sup>。汪卫华等<sup>[14]</sup>曾经指出这种跃变反映了从玻璃态向过冷液态转变具有二级相变的特征。可见在加入 CNTs 后,玻璃态向过冷液态转变的特征没有改变,也印证了玻璃转变本身可看成是一个动力学调制的相变过程<sup>[14]</sup>。

#### 3.2 GFA 与晶化动力学参数

在晶化过程中,只有半径大于一定数值的原 子团簇才有可能形成晶核。激活能可以解释为一



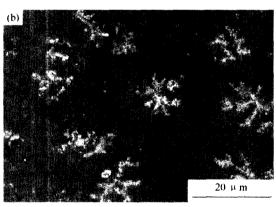


图 3 Mg-Cu-Gd 非晶和其 CNTs 复合材料的 SEM 扫描图像 (a) Mg-Cu-Gd 非晶;(b) CNTs-非晶复合材料

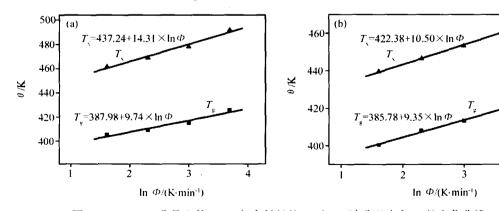


图 4 Mg-Cu-Gd 非晶和其 CNTs 复合材料的  $T_s$  和  $T_x$  随升温速率  $\phi$  的变化曲线 (a) Mg-Cu-Gd 非晶; (b) CNTs-非晶复合材料

个原子要成为某种激活原子团簇的一部分而必须获得的能量,它有效地反映了块体非晶合金的结构特征。目前在非晶合金中应用最广泛的激活能分析方法是 Kissinger 方法<sup>[15]</sup>。 Kissinger 方程为

$$\ln \frac{\theta^2}{\Phi} = \frac{E}{k_B \theta} + \ln \frac{E}{k_B \nu_0}$$
 (2)

这里  $\theta$  是  $T_g$  或  $T_x$ ,  $\Phi$  为升温速率,  $k_B$  是 Boltzmann 常数。利用(2)式,作  $\ln(\theta^2/\Phi)$  对  $1/\theta$  的曲线,由其斜率即可算得激活能 E。单一 Mg-Cu-Gd 非晶以及 CNTs-非晶复合材料  $T_g$  和  $T_x$  的 Kissinger 曲线分别如图 5 (a), (b) 所示。从图中可以看出加入 CNTs 前后, $T_g$ ,  $T_x$ 和  $\ln(\theta^2/\Phi)$ 都有很好的线性关系。

计算出的 Mg-Cu-Gd 大块非晶和 CNTs-非晶复合材料的玻璃转变激活能分别为 1.380 和 1.470 eV。激活能越小,说明材料的组织结构和相应的深过冷液态结构越接近,玻璃转变时所需要克服的势垒越小,也就是说其玻璃形成能力(GFA)越强。由此可见,加入的 CNTs 增大了材料玻璃转变时的

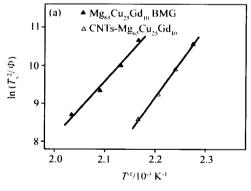
激活能,减小了非晶基体的玻璃形成能力。

由于在制备 Mg 基非晶和其 CNTs 复合材料的过程中,制备条件和样品尺寸均相同,可以认为制备时它们的冷却速率相同。此时,晶化速率常数在某种程度上也反映了材料玻璃形成能力的大小 $^{[16]}$ 。由 Kissinger 直线的斜率 A 和截距 B 可以计算得出频率因子 $\nu_0$ ,再根据 Arrehenius 方程

$$\nu_{\rm T} = \nu_0 \exp(-E/k_{\rm B}T) \tag{3}$$

就可以计算出晶化反应速率常数  $\nu_{\text{T}}$ 。由晶化峰  $T_{\text{p}}$ 的  $\nu_{\text{0}}$  和激活能计算得到  $M_{\text{g}}$ -Cu-Gd 非晶和其 CNTs 复合材料的晶化反应速率常数分别为 0.333 和 0.522 s<sup>-1</sup>,说明加入的 CNTs 增大了晶化反应速率常数,减小了基体材料的 GFA,这和上面玻璃转变激活能的结论是一致的。

加入的 CNTs 减小了非晶基体的玻璃形成能力, 汪卫华等[11]在研究碳纳米管复合 Zr 基非晶复合材料时也发现了相同的现象。当时他们讨论可能是由于 C 和 Zr 发生化学反应生成 ZrC 而导致了基体非晶形成能力的下降。但对 Mg-Cu-Gd 非晶来



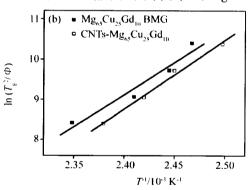
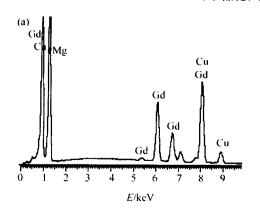


图 5 Mg-Cu-Gd 非晶及其 CNTs 复合材料的晶化和玻璃转变的 Kissinger 直线 (a) 晶化; (b) 玻璃转变



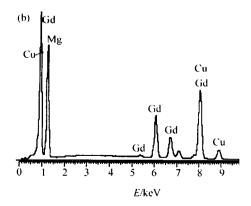


图 6 Mg-Cu-Gd 非晶及其 CNTs 复合材料的 EDX 能谱图 (a) Mg-Cu-Gd 非晶; (b) CNTs-非晶复合材料

说,不存在加入的 CNTs 和非晶组元反应的问题。 为了确定加入 CNTs 后 Mg 基 BMG 玻璃形成能力 下降的原因, 作者对 Mg-Cu-Gd 大块非晶和其 CNTs 复合材料的基体化学成分进行了分析,它们 的 EDX 能谱如图 6 所示, 由分析结果可知单一非 晶和非晶-CNTs 复合材料的基体成分分别为 Mg63.28 Cu<sub>26,88</sub>Gd<sub>9,83</sub>和 Mg<sub>67,5</sub>Cu<sub>25,1</sub>Gd<sub>7,4</sub>, 从成分结果可以看 出,加入的 CNTs 对基体成分中的 Gd 元素原子百 分比含量影响最大, 而在同样的制备条件下 Gd 元 素的损失百分比应该相同,也就是说 COTs 的加入 引起了非晶基体成分的变化。Xi 等[17]在对 Mg-Cu-RE(RE 为稀土元素)大块非晶的研究中发现该非 晶体系的玻璃形成能力和 Gd 元素含量有密切的联 系, 当 Gd 原子分数大于或小于 10 时, 非晶的玻璃 形成能力都大幅度减小,同时还使晶化温度  $T_x$  等 向低温区移动,这和加入 CNTs 后的现象极其相 似。因此, CNTs-非晶复合材料较低的 GFA 可能是 因为加入的 CNTs 改变了材料中的 Gd 百分比含量 所致。

## 4 结 论

- 1. 两种材料的晶化和玻璃转变都具有动力学效应,而且它们  $T_{\rm g}$  和  $T_{\rm x}$  随升温速率的变化关系都较好地满足 Lasocka 关系。加入的 CNTs 减弱了晶化对升温速率的依赖程度。
- 2. 利用 Kissinger 方程计算两种材料在玻璃转变中的表观激活能显示,加入 CNTs 后,玻璃转变需要克服的能量势垒增大,减弱了非晶的玻璃形成能力(GFA)。
- 3. 加入的 CNTs 增大了晶化反应速率常数,因 而减弱了材料的 GFA。
- 4. 复合材料 GFA 的下降可能是由于加入的 CNTs 改变了非晶基体的成分所致。

#### 参考文献:

- [1] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. Acta Mater., 2000, 48: 56.
- [2] Amiya K, Inoue A. Thermal stability and mechanical properties of Mg-Y-Cu-M (M = Ag, Pd) bulk amorphous alloys [J]. Mater.

- Trans. JIM, 2000, 41: 1460.
- [3] Yuan G, Zhang! T, Inoue A. Thermal stability, glass-forming ability and mechanical properties of Mg-Y-Zn-Cu glassy alloys [J]. Mater. Trans., 2003, 44: 2271.
- [4] Men H, Kim D H J. Fabrication of ternary Mg-Cu-Gd bulk metallic glass with high glass-forming ability under air atmosphere
  [J]. Mater. Res., 2003, 18: 1502.
- [5] Han S M, Liu B Z, Zhang Z, et al. Phase structure and electrochemical properties of RE-Mg based composite hydrogen storage alloys [J]. Journal of Rare Earths, 2004, 22(6): 878.
- [6] Carneiro O, Covas J, Bernardo C, et al. Production and assessment of polycarbonate composites reinforced with vapour grown carbon fibres [J]. Comp. Sci. Technol., 1998, 58: 401.
- [7] Thostenson E T, Li W Z, Wang D Z, et al. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites [J]. J. Appl. Phys., 2002, 91 (9): 6034.
- [8] Lau K T, Hui D. The revolutionary creation of new advanced materials- carbon nanotube composites [J]. Composites Part B-Engineering, 2002, 33(4): 263.
- [9] Thostenson E T, Ren Z F, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites; a review [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(13): 1899.
- [10] Harris P J F. Carbon nanotube composites [J]. International Materials Reviews, 2004, 49(1): 31.
- [11] Bian Z, Wang R J, Wang W H, et al. Carbon-nanotube-rein-forced Zr-based bulk metallic glass composites and their properties
  [J]. Adv. Fuct. Mater., 2004, 14: 55.
- [12] Zhuang Y, Zhao D, Zhang Y, et al. Kinetics of glass transition and crystallization in multicomponent bulk amorphous alloys [J]. Science in China (Series A), 2000, 43; 1195.
- [13] Lasocka M. The effect of scanning rate on glass transition temperature of splat-cooled Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>[J]. Mater. Sci. Eng., 1976, 23: 173.
- [14] 庄艳歆,赵德乾,张 勇,等. 锆基大块非晶合金玻璃转变和晶化的动力学效应[J]. 中国科学(A辑),2000,30:445.
- [15] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis [J]. J. Res. Nat. Bur. St., 1956, 36: 866.
- [16] Xu H, Tan X H, Dong Y D. Crystalline behavior and magnetic properties of Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30x</sub>Al<sub>10</sub>Co<sub>x</sub>(x = 0, 5, 10) bulk amorphous alloys [J]. Journal of Rare Earths, 2003, 21(5): 552.
- [17] Xi X K, Wang R J, Zhao D Q, et al. Glass-forming Mg-Cu-RE (RE = Gd, Pr, Nd, Tb, Y, and Dy)alloys with strong oxygen resistance in manufacturability [J]. J. Non-Crystalline Solids, 2004, 344: 105.

# Kinetics of Glass Transition and Crystallization of Carbon Nanotube Reinforced Mg-Cu-Gd Bulk Metallic Glass

Wang Yinchun<sup>1</sup>, Wang Yuren<sup>1\*</sup>, Wei Bingchen<sup>1</sup>, Li Weihuo<sup>1</sup>, Sun Yufeng<sup>2</sup> (1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. Research Center for Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract:  $Mg_{65}$   $Cu_{25}$   $Gd_{10}$  bulk metallic glass and its carbon nanotube reinforced composite were prepared. Differential scanning calorimeter (DSC) was used to investigate the kinetics of glass transition and crystallization processes. The influence of CNTs addition to the glass matrix on the glass transition and crystallization kinetics was studied. It is shown that the kinetic effect on glass transition and crystallization are pre-

served for both the monothetic glass and its glass composite. Adding CNTs to the glass matrix reduces the influence of the heating rate on the crystallization process. In addition, the CNTs increases the energetic barrier for the glass transition. It results in the decrease of GFA. The mechanism of the GFA decrease was also discussed.

Key words: metallic glass; carbon nanotube; glass transition; crystallization; kinetic effect; glass composite; gadolinium; rare earths

## 用分离电池技术研究稀土对铝合金的缓蚀机制

顾宝珊1,2\*,刘建华1

(1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 钢铁研究总院, 北京 100081)

摘要:提出应用分离电池技术研究稀土对铝合金的缓蚀机制的方法。首先分析了分离电池技术的原理与实验方法;然后通过利用分离电池技术测定因溶液中氧含量改变和添加  $CeCl_3$  导致两电极之间的净电流的变化,研究了  $CeCl_3$  对 LC4 强超铝合金在 0.1  $mol\cdot L^{-1}$  NaCl 溶液中腐蚀行为的影响;同时利用该技术研究了pH值、 $CeCl_3$  溶液以及作用时间等条件变化对缓蚀过程的影响;最后应用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能量散射谱(EDS)表征电极表面的形貌特征,结合其他电化学技术如电位-时间曲线、极化曲线等手段,对Ce 盐缓蚀机制作了深入探讨。试验结果表明:(1) 通过将电偶腐蚀测试技术与浓差充气电池组合的方法即分离电池技术,可以有效地将阴阳极表面反应分离开来,缓蚀剂在电极反应过程中的作用可以被明确的检测出来;(2) 稀土 Ce 盐的存在降低了 LC4 的自腐蚀电位,有效的抑制 LC4 铝合金的腐蚀;(3) 通过分离电池技术直接证明了 Ce(III)对 LC4 铝合金表面阴极过程起到抑制作用,三价铈盐是一种良好的 LC4 铝合金 阴极成膜缓蚀剂;(4) Ce(III)对 LC4 铝合金的缓蚀作用与 PH 值密切相关;(5) LC4 在添加  $CeCl_3$  的 0.1  $mol\cdot L^{-1}$  NaCl 溶液中成膜过程符合阴极成膜机制。

关键词:分离电池; Al 合金; 缓蚀机制; Ce 转化膜

(全文见: Journal of Rare Earths, 2006, 24(1): 89)