

Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀大块金属玻璃的 玻璃转变和晶化过程

魏炳忱^{①②} 汪卫华^② 张 勇^② 闻平^② 赵德乾^②
潘明祥^② 胡文瑞^①

(中国科学院力学研究所^① 国家微重力实验室;
中国科学院物理研究所^② 凝聚态物理中心)

摘要 本文利用 DSC、X 射线衍射和动态力学分析以及扫描电子显微镜研究了 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀大块金属玻璃(BMG)的玻璃转变和晶化过程。结果表明,合金的动态力学分析结果清楚地反映出材料的玻璃转变和晶化过程。由此确定材料的玻璃转变温度为 493K,初始晶化温度为 590K。X 射线衍射和组织分析表明合金的晶化过程为:非晶 $\alpha \rightarrow$ 非晶 α' + 未知亚稳 NdFeAl 相 \rightarrow 非晶 α' + 初晶 δ 相 \rightarrow 初晶 δ 相 + 共晶 δ 相 + Nd₃Co + Nd₃Al。

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 1~100K/s,因此可以获得直径为 1~100mm 的块体非晶材料^[1~4]。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^[5]。最近,Inoue 等报道,大块(Nd,Pr)₆₀Fe₃₀Al₁₀金属玻璃表现出硬磁性^[6,7]。Ding 等的研究结果也表明 NdFeAl 基大块金属玻璃具有高的矫顽力^[8~10]。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都有重要意义。玻璃转变温度和晶化过程是非晶应用的重要参数。确定非晶合金玻璃转变温度的通用手段是 DSC 方法。然而常规的 DSC 方法不能确定 Nd 基的非晶的玻璃转变和晶化温度^[6~9],其晶化过程的研究也尚未见报道。本文采用了动态力学热分析,DSC、X 射线衍射和扫描电子显微镜研究了 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀大块金属玻璃的玻璃转变和晶化过程。

1 实验过程

用电弧炉熔炼法在高纯氩气气氛下配制母合金,原料为高纯金属(纯度≥99.9%)。在

^① 魏炳忱:男,1971 年 2 月生,博士;通信地址:中科院力学所微重力室;邮编:100080,电话:010-82649198, E-mail: weibe@imech.ac.cn

氩气气氛下重熔母合金,注入直径3mm,长55mm的铜模中。用Siemens D5000 X射线衍射仪(Cu K_α)进行XRD分析。用Perkin-Elmer DSC-7进行热分析,氩气气氛,加热速率为10K/s。用振动样品磁强计(VSM)测量磁性,外场为1592kA/m。用Rheometric Scientific DMTA IV型动态力学热分析仪进行动态力学分析,利用三点弯曲法,样品尺寸为1.2mm×3.2mm×30mm,采用固定频率1Hz,施加的静态载荷为1N。用配有Link能谱仪的Cambridge扫描电镜进行组织观察。

2 实验结果和讨论

X射线衍射结果表明淬态φ3mm的Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀棒为完全非晶。图1所示为淬态材料的DSC结果,加热速率为10K/min,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638~763K,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,这与Inoue和Ding等的DSC结果是一致的^[6-8]。

图2所示为Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀大块金属玻璃的动态力学热分析结果。在室温,合金的杨氏模量为53GPa。从室温开始,杨氏模量E随温度的升高缓慢降低,这与常规金属合金的特性相同。但在约493K以上,Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀合金的杨氏模量迅速降低,材料发生显著的软化,对应的内耗值迅速升高,表明材料开始发生玻璃转变。当温度升高到590K时,模量E出现微弱的峰值,对该峰的起始温度,内耗表现为最大值,随后迅速降低,表明此时材料发生了晶化反应,且晶化析出相数量较少,对热流没有显著的影响。随着温度的进一步升高,杨氏模量随温度升高而不断降低,内耗曲线在638~763K出现一宽峰,这一宽峰与DSC曲线中的平缓放热峰完全对应,表明在此温度范围内,材料发生了某种放热的相变过程,且这一过程对材料的模量影响不大。

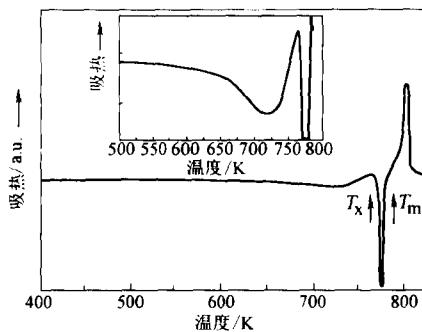


图1 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀BMG 的 DSC 结果
(内图为平缓峰放热峰的放大图)

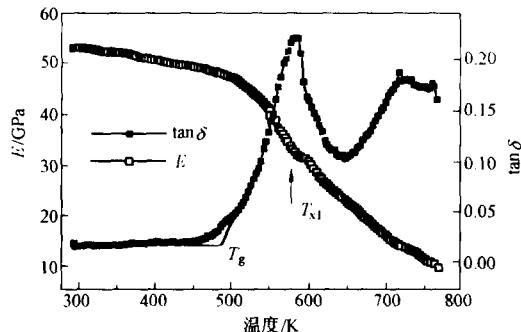


图2 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀BMG 的动态力学热分析结果

图3所示为在不同温度等温退火后样品的XRD结果。由图可见,在643K退火,材料中析出一种未知亚稳相,在723K退火后,这种亚稳相转变为平衡相,材料中仍保留有约50%的非晶相,进一步在763K退火,材料完全晶化,析出更多的平衡相。XRD结果证实了DMTA曲线中的模量E的弱峰对应于亚稳相的析出。而638~763K的放热反应为亚稳相

向平衡相的转变及该平衡相的长大过程。

图 4 为材料在淬火态和不同温度退火后的背散射电子像。淬火态合金的背散射电子像中没有明显的成分差异, 材料的成分是均匀的, 无可鉴别的晶态相, 如图 4a 所示。在 643K 退火后, 非晶基体中析出了少量团深黑色、多边形亚稳相(图 4b), 能谱分析表明, 亚稳相为 FeNdAl 三元相, 三种元素的原子比为 $\text{Fe:Nd:Al} \approx 75:16:9$ 。其 XRD 谱和成分表明这是一个新相, 目前尚未有报道。其结构和磁性能正在进一步研究。在 723K 退火的样品中, 这种亚稳相消失, 这和 XRD 的结果是一致的, 也进一步证实 DSC 曲线中的宽的放热峰和 DMTA 曲线宽的内耗峰是亚稳相向稳定相转变的过程。背散射照片显示该平衡相为浅黑色、长片状(图 4c), EDX 结果表明此相也是 FeNdAl 三元相, 原子比为 $\text{Fe:Nd:Al} \approx 49:34:17$, 其成分位于 δ 相 ($\text{Fe}_{67.5-x}\text{Al}_x\text{Nd}_{32.5}$, $7 < x < 25$) 的成分范围内, δ 相为六方结构, 反铁磁性, Neel 温度为 140K^[11,12]。合金在 763K 退火的组织显示(图 4d), 在初晶 δ 相之间析出了共晶组织, EDX 结果表明共晶组织包括共晶 δ 相(细针状)和较亮的 Nd₃Co 相及较暗的 Nd₃Al 相。这一组织与 Nd-Fe-Al 三元共晶相似, 只是 Nd₃Co 相取代了 α -Nd 相^[13]。

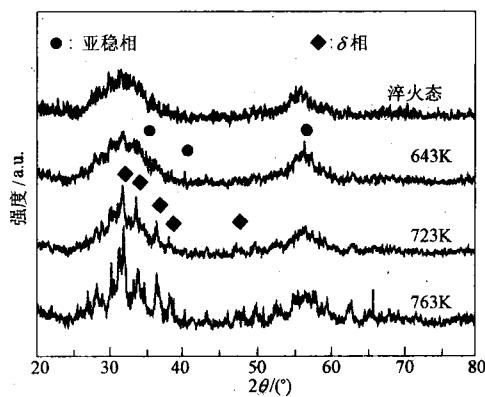


图 3 等温退火样品的 XRD 结果

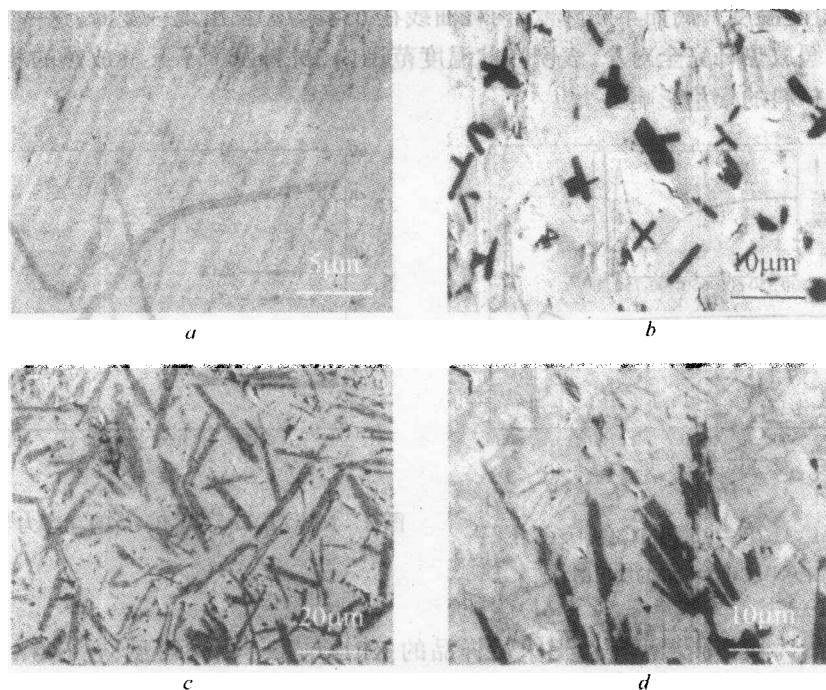


图 4 不同退火温度下 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 合金的背散射电子像

a—淬火态; b—643K; c—723K; d—763K

3 结论

(1) Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀大块金属玻璃的玻璃转变温度为493K,初始晶化温度为590K,过冷液相区的宽度为97K,约化玻璃转变温度为0.62。

(2) Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀大块金属玻璃晶化过程为:非晶 $\alpha \rightarrow$ 非晶 α' +未知亚稳NdFeAl相 \rightarrow 非晶 α' +初晶 δ 相 \rightarrow 初晶 δ 相+共晶 δ 相+Nd₃Co+Nd₃Al。

致谢 本工作得到95攀A预研项目(95-yu-34)、国家自然科学基金项目(59925101和59925101)资助。

参 考 文 献

- 1 Inoue A, Zhang T and Masumoto T. Mater. Trans., JIM, 1990, 31, 425
- 2 Inoue A, Zhang T and Nishiyama N et al. Mater. Trans., JIM, 1992, 33, 937
- 3 Peker A and Johnson W L. Appl. Phys. Lett., 1993, 63, 2342
- 4 Lin X H and Johnson W L. J. Appl. Phys., 1995, 78, 6514
- 5 Inoue A. Acta mater., 2000, 48, 279
- 6 Inoue A, Zhang T and Takeuchi A et al. Mater. Trans., JIM, 1996, 37, 636
- 7 Inoue A and Zhang T. Mater. Sci. and Eng., 1997, A226-228, 393
- 8 Ding J, Li Y and Wang X Z. Phys. D: Appl. Phys., 1999, 32, 713
- 9 Li Y, Ding J, Ng S C and Wang X Z. J. Magnetism and Magnetic Mater., 1998, 187, L273
- 10 Wei B C, Zhang Y and Zhuang Y X et al. J. Appl. Phys., in press
- 11 Grieb B, Henig E-Th and Martinek G et al. IEEE Trans. Magn., 1990, 26: 1367~1369
- 12 Ding J, Si L and Li Y et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 75: 1763~1765
- 13 Pierre V. Handbook of ternary alloy phase diagrams. Materials Park, OH: ASM International, 1994: 3525, 3052