

# 新型 Pr 基大块非晶及其特性研究<sup>\*</sup>

赵作峰<sup>1)2)</sup> 张 志<sup>2)</sup> 李 正<sup>1)</sup> 闻 平<sup>2)</sup> 赵德乾<sup>2)</sup> 潘明祥<sup>2)</sup> 王万录<sup>1)</sup> 汪卫华<sup>2)†</sup>

<sup>1)</sup> (重庆大学数理学院, 重庆 400044)

<sup>2)</sup> (中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2003 年 4 月 11 日收到, 2003 年 6 月 18 日收到修改稿)

用铜模吸铸法获得了直径为 5mm 的一种新的 Pr 基大块非晶. 与以往其他稀土-过渡金属 (*RE-TM*) 大块非晶不同的是, 这种新的 Pr 基大块非晶具有明显的玻璃转变和稳定的过冷液相区, 且其玻璃转变温度在目前已知的大块非晶中是最低的,  $T_g = 409\text{K}$ . 研究了该大块非晶的玻璃转变动力学, 并给出了 Kauzmann 温度  $T_k$ 、Vogel-Fulcher 温度  $T_g^0$  及脆性参数  $m$  等重要参数.

关键词: 大块非晶, 玻璃转变, 脆性参数  $m$

PACC: 6140D, 6470P

## 1. 引 言

1960 年 Duwez 等人<sup>[1]</sup>首先采用熔体快速冷却 (RQ) 方法制得了 Au-Si 非晶合金以来, 人们已经得到了很多不同体系和种类的非晶合金. 1984 年, Kui 等人发现了 Pd-Ni-P 大块非晶<sup>[2]</sup>. 20 世纪 90 年代以来, 发现了一系列大块非晶, 如 La-Al-Ni, Zr-Ni-Cu-Al, Mg-Cu-Y, Pd-Ni-Cu-P, Nd-Fe-Al<sup>[3-7]</sup> 和迄今为止非晶形成能力最好的 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 合金系<sup>[8]</sup>. 这些都极大地促进了大块金属玻璃 (BMG) 的研究和发展. 大块非晶由于其制备工艺简单, 合金性能优异 (如高强度、抗腐蚀、磁性等), 而具有很大的应用潜力. 此外多组元大块非晶还具有热稳定性高、过冷液相区宽等特点, 因而在基础研究方面也具有重要意义, 被广泛用来进行基础研究<sup>[9-12]</sup>, 特别是玻璃转变的研究<sup>[13-19]</sup>. 然而, 玻璃转变依然是困扰科研工作者的一道难题. 最近, 我们发现了一种新的大块非晶—— $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ . 与以往其他稀土-过渡金属-Al (*RE-TM-Al*) 大块非晶不同的是, 这种新的 Pr 基大块非晶具有明显的玻璃转变和稳定的过冷液相区, 并在常温下呈现顺磁性而非通常 *RE-TM-Al* 大块非晶所表现的硬磁性. 同时, 其玻璃转变温度在目前已知的大块非晶中是最低的,  $T_g = 409\text{K}$ . 这在相对较低

温度下进行玻璃转变的研究提供了一个理想的体系, 有助于进一步加深对玻璃转变的理解和认识.

## 2. 实验方法

将按比例配制好的原料 (纯度为 99% 以上) 在电弧炉中熔炼均匀, 并用铜模吸铸法获得直径为 5mm 的棒状样品. 用 MAC M03 XHF 衍射仪 (Cu  $K\alpha$  辐射) 对制得的样品进行 x 射线衍射 (XRD) 分析, 以确定其非晶结构. 在 Ar 气氛下利用 Perkin Elmer 公司的 DSC-7 (differential scanning calorimeter) 对样品进行升温速率  $\phi$  在 2—200K/min 范围内的热分析. 实验前, 先用高纯度的铜和锌对 DSC 进行不同升温速率下的校准. 实验时, 在不同升温速率下对样品分别进行两次加热: 第一次获得非晶样品的 DSC 曲线; 第二次获得完全晶化样品的 DSC 曲线则用作基线.

## 3. 实验结果与讨论

图 1 为铜模吸铸法获得的直径为 5mm  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  样品截面的 XRD 结果. 图 1 有两个明显的弥散峰而未观察到任何对应于特定晶相的衍射峰, 证明该样品是非晶结构. *M-H* 回线的测量表明  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  常温下呈现顺磁性, 而不像其他 *RE-TM-Al*

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号 50031010 和 10174088) 及北京市科学技术委员会基金 (批准号 H02040030320) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: whw@aphy.iphy.ac.cn

大块非晶那样呈现硬磁性<sup>[20-23]</sup>. 图 2 为升温速率为 10K/min 的 DSC 曲线. 从图 2 可以观察到明显的玻璃转变过程(晶化反应前的吸热过程), 这与以往其他 RE-TM-Al 大块非晶的 DSC 结果不同<sup>[7,24]</sup>, 进而可以确定其玻璃转变温度  $T_g$ , 晶化温度  $T_x$ , 熔化温度  $T_m$  和过冷液相区(SLR)的宽度  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) 分别为 409, 452, 708 和 43K. 从图 2 可见  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  在从非晶态向晶化态转变的过程中, 出现连续两个放热峰, 说明其晶化反应是分步进行的. 样品的熔化峰为一窄而尖锐的吸热峰, 说明样品的组分很接近其组元的共晶成分. 约化玻璃转变温度  $T_{rg}$  ( $= T_g / T_m$ ) 被认为是表征金属玻璃形成能力的一个重要参数.  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  的约化玻璃转变温度  $T_{rg}$  为 0.58. 为了便于比较, 表 1 列出 Zr 基(vit1, vit4)和 Pd 基大块非晶的热力学参数. 与其他三种大块非晶相比,  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  的玻璃转变温度要低得多. 这在较低温度下研究玻璃转变进而认识其本质提供了帮助.

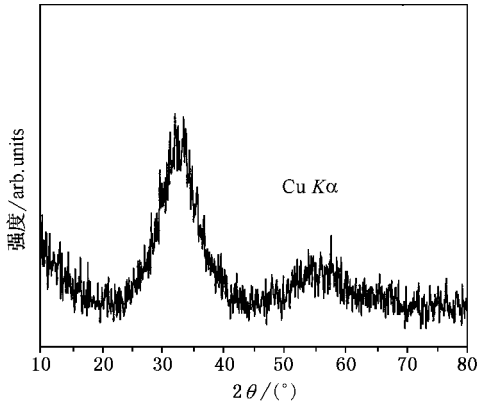


图 1 直径 5mm  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  样品截面的 XRD 谱图

表 1  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ , vit1, vit4 和  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  的参数对比

BMGs	$T_g$ /K	$T_x$ /K	$\Delta T_x$ /K	$T_0$ /K	$T_k$ /K	$T_{rg}$	$m$
$\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$	409	452	43	374	377	0.58	31
$\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ (vit1)	623	680	57	413	560	0.66	—
$\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ (vit4)	623	740	117	372	550	0.69	34
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$	582	718	95	447	588	0.72	52

我们还对样品进行了不同升温速率下的热分析. 图 3 为不同升温速率下的玻璃转变过程, 升温速率  $\phi$  的范围为 5—80K/min. 随着升温速率增大, 样

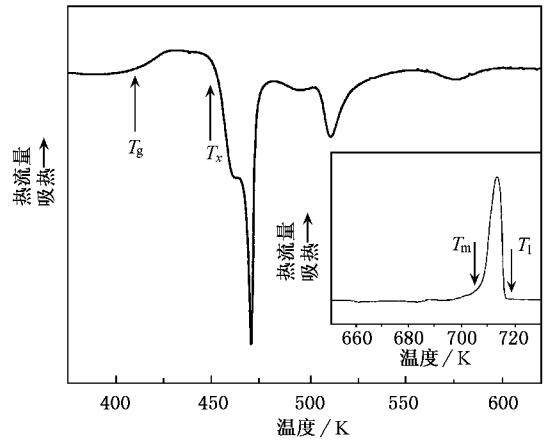


图 2  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  样品在 10K/min 升温速率下的 DSC 曲线

品的玻璃转变温度有一个明显的向高温方向的移动. 这一现象揭示了玻璃转变的动力学本质<sup>[25,26]</sup>. 图 3 内插图给出由 Kissinger 方程<sup>[27]</sup>确定的  $\ln(T_g^2/\phi)$  和  $1/T_g$  的关系:

$$\ln\left(\frac{T_g^2}{\phi}\right) = \ln\left(\frac{E}{k_B K_0}\right) + \frac{E}{k_B T}, \quad (1)$$

可由拟合直线(见图 3 内插图)的斜率得到  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  玻璃转变激活能  $E_g \approx 2.61\text{eV}$ . 据报道, 升温速率在 5—80K/min 范围内其与玻璃转变温度  $T_g$  的关系可用 Lasocka 关系, 即  $T_g = A + B \ln \phi$  来描述<sup>[28]</sup>. 同样,  $T_x$  与  $\ln(\phi)$  的关系也满足 Lasocka 关系. 图 4 为利用线性拟合得到的  $T_g$  和  $T_x$  与  $\ln(\phi)$  的关系,  $T_g$  与  $\ln(\phi)$  的 Lasocka 关系可表示为  $T_g = 396.8 + 5.5 \ln \phi$ ,  $T_x$  与  $\ln(\phi)$  的 Lasocka 关系可表示为  $T_x = 422.7 + 12.8 \ln \phi$ . 延长两条拟合直线可近似确定  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  的 Kauzmann 温度,  $T_k \approx 377\text{K}$ , 其对应的冷却速率约为  $5.0 \times 10^{-4}\text{K/s}$ . 对于  $T_g$  与  $\ln(\phi)$  的关系, 也有研究人员认为应该用 Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) 方程来描述<sup>[29]</sup>. 拟合时常将 VFT 方程改写为

$$\ln \phi = \ln B - D^* T_g^0 / (T_g - T_g^0), \quad (2)$$

其中  $D^*$  为强度参数, 可用来描述一个系统遵循 Arrhenius 定律的程度<sup>[25]</sup>;  $T_g^0$  可看作为无限缓慢加热或冷却情况下  $T_g$  极限的近似值. 于是, 本文讨论了升温速率在 2—200 K/min 范围内  $T_g$  与  $\ln(\phi)$  的关系, 并用 VFT 方程做了拟合( $B, D^*$  和  $T_g^0$  均为变量). 结果见图 5. 图 5 中实验数据对 VFT 方程符合得很好, 说明 VFT 方程可以准确描述  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  中  $T_g$  与  $\ln(\phi)$  的关系. 可见, 当升温速率在一定范围内  $T_g$  与

$\ln(\phi)$  的关系可以近似地用线性关系来描述,而当升温速率超出这一范围时,则只能由 VFT 方程来准确描述.拟合得到的  $T_g^0$  值为 374K,在数值上很接近  $T_k$ .

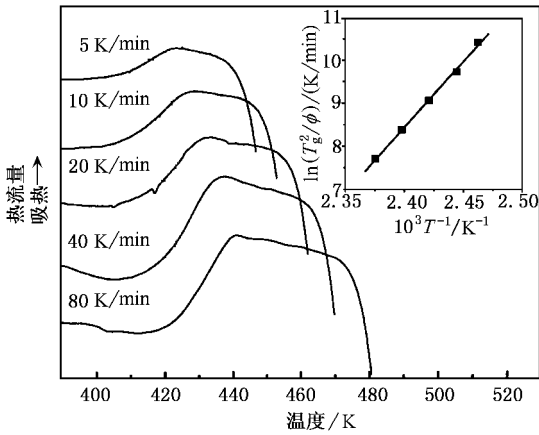


图3 不同升温速率(5—80K/min)下的 DSC 结果,内插图表现为  $\ln(T_g^2/\phi)$  和  $1/T_g$  关系的 Kissinger 图

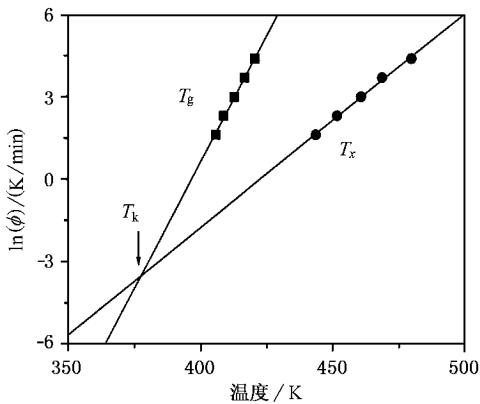


图4 利用线性拟合得到的  $T_g$  和  $T_x$  与  $\ln(\phi)$  的关系,由两直线的交点可近似地确定 Kauzmann 温度  $T_k$

$m$  表示一个系统的脆性系数,其定义式为<sup>[30]</sup>

$$m = \left. \frac{d \log \langle \tau \rangle}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (3)$$

其中  $\langle \tau \rangle$  为平均弛豫时间.从其定义式可知  $m$  为一个系统  $\log \langle \tau \rangle$  对  $T_g/T$  曲线在  $T_g$  点的斜率,即  $m$  实际上表示的是该系统弛豫时间与温度的关系相对于 Arrhenius 行为的偏离程度,偏离程度越大,则  $m$  值越大.由 VFT 方程可以将(3)式改写为

$$m = (D^*/\ln 10) \cdot (T_g^0/T_g) \cdot (1 - T_g/T_g^0)^{-2} \quad (4)$$

其中强度参数  $D^*$  和  $T_g^0$  与方程(2)中定义的不同.为了便于比较,其中  $T_g$  取的是升温速率为 20K/min 时的值.将拟合得到的  $D^*$  和  $T_g^0$  代入(4)式,可得  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  的脆性参数  $m = 31$ .按照 Angell 的分类标准,可将其归入中间一类( $m$  值介于强玻璃和弱玻璃之间的一类).可见  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  的  $m$  值与其他几种具有很强玻璃形成能力(GFA)的大块非晶接近,这表明这种新的大块非晶可能也具有较好的形成能力<sup>[31]</sup>.

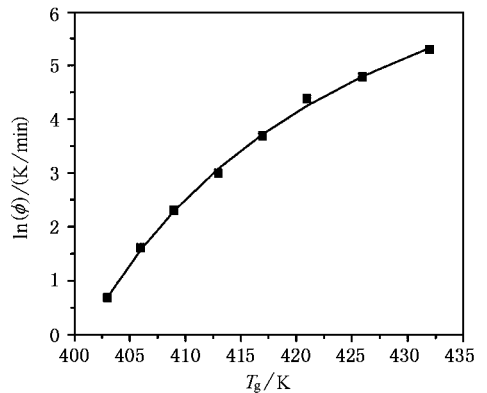


图5 利用 VFT 方程拟合得到的  $T_g$  与  $\ln(\phi)$  的关系,并可由此确定拟合参数  $T_g^0$

## 4. 结 论

1. 发现了一种新的 Pr 基大块非晶  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ . 这种新的 Pr 基大块非晶具有明显的玻璃转变和稳定的过冷液相区.其玻璃转变温度在目前已知的大块非晶中是最低的,  $T_g = 409\text{K}$ .

2. DSC 实验表明:当升温速率在一定范围内时,  $T_g$  与  $\ln(\phi)$  的关系可近似地用线性关系来描述.而当升温速率超出这一范围时,则只能由 VFT 方程来准确描述.

3. 由 VFT 方程拟合得到的参数  $D^*$  和  $T_g^0$  求得  $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$  的脆性参数  $m = 31$ ,与 Zr 基和 Pd 基等非晶形成能力很强的大块非晶的  $m$  值很接近.这可能表明这种新的大块非晶也具有较好的形成能力.

- [ 1 ] Klement W , Willens R and Duwez P 1960 *Nature* **187** 869
- [ 2 ] Kui H W , Greer A L and Turnbull D 1984 *Appl. Phys. Lett.* **45** 615
- [ 3 ] Inoue A , Zhang T and Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM* **31** 425
- [ 4 ] Zhang T , Inoue A and Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 1005
- [ 5 ] Inoue A , Nakamura T , Nishiyama N and Masumoto T 1992 *Mater. Trans. JIM* **33** 937
- [ 6 ] Nishiyama N and Inoue A 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 1531
- [ 7 ] Inoue A , Zhang T , Zhang W and Takeuchi A 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 99
- [ 8 ] Peker A and Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
- [ 9 ] Zhang J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1747 ( in Chinese ) [ 张杰等 2001 物理学报 **50** 1747 ]
- [ 10 ] Tong C Z *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1559 ( in Chinese ) [ 佟存柱等 2002 物理学报 **51** 1559 ]
- [ 11 ] Li Z *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 652 ( in Chinese ) [ 李 正等 2003 物理学报 **52** 652 ]
- [ 12 ] Li Z *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1461 ( in Chinese ) [ 李 正等 2003 物理学报 **52** 1461 ]
- [ 13 ] Busch R and Johnson W L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2695
- [ 14 ] Wang W H , Zhuang Y X , Pan M X and Yao Y S 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3914
- [ 15 ] Wang W H , Li L L , Pan M X and Wang R J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 52204
- [ 16 ] Wei B C *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3529
- [ 17 ] Wang L M *et al* 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 567
- [ 18 ] Wang R J *et al* 2002 *J. Phys. C* **15** 603
- [ 19 ] Liu L *et al* 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1483
- [ 20 ] Wei B C *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 12406
- [ 21 ] Fan G J *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2984
- [ 22 ] Pan M X *et al* 2002 *Intermetallics* **10** 1215
- [ 23 ] Xia L *et al* 2003 *J. Phys. D* **36** 1
- [ 24 ] Inoue A *et al* 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 636
- [ 25 ] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
- [ 26 ] Zhuang Y X *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2392
- [ 27 ] Kissinger H E 1956 *J. Res. Nat. Bur. St.* **57** 217
- [ 28 ] Lasocka T M 1976 *Mater. Sci. Eng.* **23** 173
- [ 29 ] Bruning R and Samwer K 1992 *Phys. Rev. B* **46** 11318
- [ 30 ] Böhmer R and Angell C A 1992 *Phys. Rev. B* **45** 10091
- [ 31 ] Busch R , Bakke E and Johnson W L 1998 *Acta Mater.* **46** 4725

## A new Pr-based bulk metallic glass and its properties<sup>\*</sup>

Zhao Zuo-Feng<sup>1)2)</sup> Zhang Zhi<sup>2)</sup> Li Zheng<sup>1)</sup> Wen Ping<sup>2)</sup> Zhao De-Qian<sup>2)</sup>  
Pan Ming-Xiang<sup>2)</sup> Wang Wan-Lu<sup>1)</sup> Wang Wei-Hua<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> College of Mathematics and Physics , Chongqing University , Chongqing 400044 , China )

<sup>2)</sup> Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 11 April 2003 ; revised manuscript received 18 June 2003 )

### Abstract

A new rare-earth Pr-based bulk metallic glass ( BMG ) is obtained in the shape of rod up to 5 mm in diameter by die cast. Unlike other rare-earth based BMGs , it exhibits a distinct glass transition ,  $T_g = 409\text{K}$  , the lowest glass transition temperature among the known BMGs , a large and stable supercooled liquid region and paramagnetic property. The glass transition as well as its kinetic nature and the fragility parameters  $m$  of the BMG have been studied. The BMG offers an ideal model to investigate the nature of glass transition as well as the relaxation and nucleation with a large experimentally accessible time and temperature window at very low temperature region.

**Keywords** : bulk metallic glasses , glass transition , fragile parameter  $m$

**PACC** : 6140D , 6470P

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50031010 and 10174088 ) , and the Foundation from the State Science and Technology Commission of Beijing , China ( Grant No. H02040030320 ) .