

# Pr 基大块纳米晶合金及其特性研究\*

王永田<sup>1)2)</sup> 赵作峰<sup>2)</sup> 庞智勇<sup>3)</sup> 刘 冉<sup>4)</sup> 潘明祥<sup>2)</sup> 赵德乾<sup>2)</sup> 王万录<sup>1)</sup> 韩宝善<sup>2)</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)

<sup>3)</sup> 山东大学物理电子系, 济南 250100)

<sup>4)</sup> 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2004 年 9 月 24 日收到, 2004 年 11 月 12 日收到修改稿)

研究了  $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$  大块金属玻璃的结构和磁性随 Fe 含量的变化关系, 结果表明 Pr 基合金逐步从玻璃状态转变为非晶与纳米晶的复合状态, 最后成为纳米晶合金, Pr 基合金的磁性也相应地发生变化. 提出了一种通过对大块稀土金属玻璃进行 Fe 掺杂, 制备出微观结构和性能具有可调控性的大块纳米晶合金的方法, 并讨论了纳米晶结构和性能的关系.

关键词: 金属玻璃, 大块纳米晶, 掺杂

PACC: 6140D, 6146

## 1. 引 言

大块非晶作为一种先进材料, 具有优异的力学性能, 耐磨损性能, 抗腐蚀性能和特殊的磁学性能等, 因而应用潜力巨大. 20 世纪 90 年代以来, 人们已探索出一系列具有很强的非晶形成能力的大块金属玻璃体系(BMG), 如 La-Al-Ni, Zr-Al-Ni-Cu, Mg-Cu-Y, Pd-Ni-Cu-P, Nd-Fe-Al, Zr-Ti-Cu-Ni-Be 等<sup>[1-6]</sup>, 这些都极大地促进了大块金属玻璃的研究和发展. 而多组元大块非晶还具有过冷液相区宽, 热稳定性高等特点, 可以提供足够的实验时间和温度窗口来研究过冷液体中的形核和长大过程<sup>[7-11]</sup>, 通过高压, 退火等方法得到微观结构和性能均可调控的大块纳米晶合金, 其独特的微结构和奇异性能, 在物理、化学、生物、微电子等诸多领域中具有广泛的应用和发展潜力, 已引起了科学界的极大兴趣, 成为材料科学及凝聚态物理的研究热点<sup>[12]</sup>.

最近, Pr 基 BMG 的发现很快引起了广泛的关注<sup>[13]</sup>, 与以往其他稀土-过渡金属-RE-TM-Al 大块非晶不同的是, 这种新型的 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大块非晶中是最低的,  $T_g = 409$  K. 这些特性为制备微观结构和性能可调控的大块纳米晶合金提供了有利条件.

本文研究了对大块金属玻璃  $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$  进行 Fe 掺杂时其结构和磁性的变化规律, 发现随着 Fe 掺杂量的增加, 该合金逐步从玻璃状态转变为非晶与纳米晶的复合状态, 最后成为纳米晶合金, 其磁性也相应地发生了变化.

## 2. 实验方法

将纯度为 99.9% 的 Pr, Al, Ni, Cu, Fe 按所需要的原子百分比精确配好后放在电弧炉中熔炼, 为防止氧化, 在将电弧炉抽真空到达  $2 \times 10^{-3}$  Pa 后充入高纯氩气, 多次清洗, 然后用氩气作为保护气氛, 并用熔融的钛吸氧. 经反复熔炼多次使之均匀混合, 然后用铜模吸铸法获得直径为 5 mm 的棒状大块样品. 用 MAC M03 XHF 衍射仪(Cu 靶  $K\alpha$  辐射)对炼得的样品进行 x 射线衍射(XRD)分析, 以确定其结构. 在 Perkin Elmer 公司的 DSC-7 型热分析仪上进行差示扫描热分析(DSC), 实验在 0.14 MPa 氩气气氛保护下进行, 其加热速率为 20 K/min. 用 PPMS (physical property measurement system, Quantum Design, USA) 测

\* 国家自然科学基金(批准号 50321101, J0374110)资助的课题.

† E-mail: whw@aphy.iphy.ac.cn

量样品的磁滞回线.磁畴结构用 NanoScope IIIA D-3000 型磁力显微镜 MFM 观测.

### 3. 实验结果与讨论

图 1 为铜模吸铸法获得的直径为 5 mm 的  $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20-x}\text{Fe}_x$  ( $0 \leq x \leq 20$ ) 棒状合金样品截面的 XRD 结果.当  $x=0$  时, XRD 谱图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  $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$  合金为非晶结构; 当  $x=2, 4, 6$  时, 样品依然基本保持非晶结构. 但是当 Fe 含量超过 8 at% 时, 在弥散峰上出现明显宽化的衍射峰. 根据 Scherrer 公式<sup>[14]</sup>, 这是由于较小的纳米晶粒尺寸造成的衍射峰宽化现象, 并且分别对应于  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  和 Pr 等纳米晶相, 说明 Pr 合金进入了非晶与纳米晶的复合状态. 随着 Fe 含量的进一步增加, 晶化峰的强度逐步增加, 同时对应于非晶的弥散峰逐渐消失, 说明在 Fe 掺杂量较高时, 合金主要由纳米晶相构成. XRD 的结果说明 Pr 基合金的微观结构随着 Fe 掺杂量的增加逐步发生变化, 并从完全的玻璃态逐步过渡到纳米晶状态.

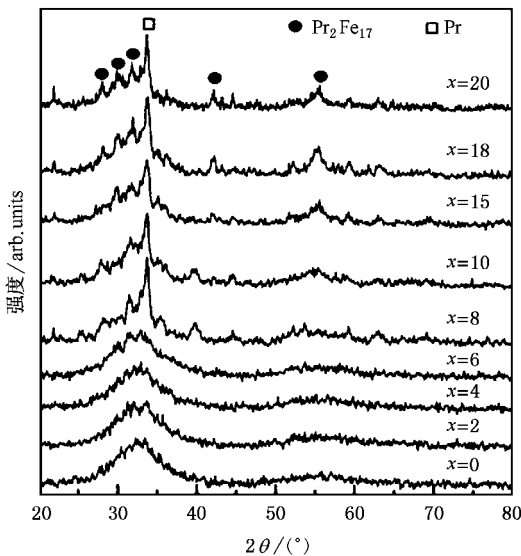


图 1 直径 5 mm 的  $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20-x}\text{Fe}_x$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 18, 20$ ) 棒状合金样品截面的 XRD 谱图

图 2 是  $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20-x}\text{Fe}_x$  ( $0 \leq x \leq 20$ ) 合金晶化过程的 DSC 曲线, 也揭示了随 Fe 含量的增加, 合金的微观结构发生了变化. 图中的箭头分别标识出了玻璃转变温度  $T_g$ , 第一晶化温度  $T_{x1}$ . 与其他的 RE-TM-Al 大块非晶的 DSC 结果不同<sup>[5]</sup>, 从图 2 可以

观察到  $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$  合金在尖锐的晶化峰前的明显玻璃转变过程(晶化反应前的吸热过程), 进一步证实了该合金完全的非晶结构, 其玻璃转变温度  $T_g$ , 晶化温度  $T_x$ , 和过冷液相区(SLR)的宽度  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) 分别为 409 K, 452 K 和 43 K. 并且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. 当  $x=2, 4, 6, 8$  时, 仍然可以观察到玻璃转变和晶化过程, 但是随着 Fe 含量的增加, 晶化焓相应地减少, 说明合金中非晶成分在减少. 当 Fe 含量超过 10 at% 时, 观察不到明显地玻璃转变过程, 只有宽而缓地放热峰, 这是升温过程中纳米晶的生长所造成的<sup>[15-18]</sup>, 并随 Fe 含量的增加逐渐变宽, 说明合金中 Fe 掺杂量越大则纳米晶的平均尺寸和体积分数越大.

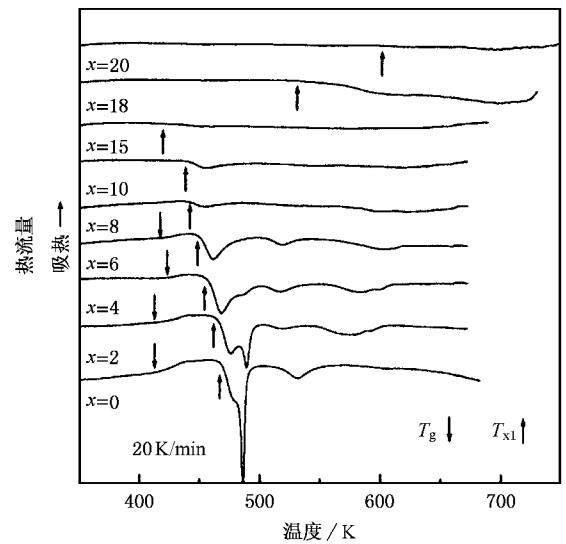


图 2  $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20-x}\text{Fe}_x$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 18, 20$ ) 合金晶化过程的 DSC 曲线

图 3 是  $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20-x}\text{Fe}_x$  ( $0 \leq x \leq 20$ ) 合金熔化过程的 DSC 曲线, 图中的箭头分别标识出了熔化温度  $T_m$ , 液相线温度  $T_l$ . 从图 3 可见, 熔化过程对 Fe 掺杂量非常敏感. 当未掺杂时, 样品的熔化峰为一窄而尖锐的吸热峰, 说明其组分很接近其组元的共晶成分. 合金的最佳玻璃形成组分一般接近深共晶<sup>[19]</sup> 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, 可列为强玻璃形成能力合金. 随着 Fe 含量的增加, 合金的熔化峰逐渐偏离共晶成分, 玻璃形成能力逐步下降. 根据“混乱原理”<sup>[20]</sup>, Fe 掺杂会增强过冷液体的粘度, 促

进形核的速率,而晶化相的生长速率受到抑制;另一方面,掺杂铁的 Pr 基合金中纳米晶的形成还可能同多组元大块玻璃形成合金中常见的过冷液体相分离有关,Pr-Fe 合金中的相分离过程已经得到高分辨电镜实验的确认,Pr 与 Fe 之间存在正的混合热,两者间的相互排斥作用将会促使在过冷液态时发生相分离<sup>[21]</sup>.最近的实验结果也进一步证实<sup>[22]</sup>:在快速凝固法制备的  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{10}Co_{15}$  大块纳米晶中发生了相分离和纳米尺度上的形核过程.

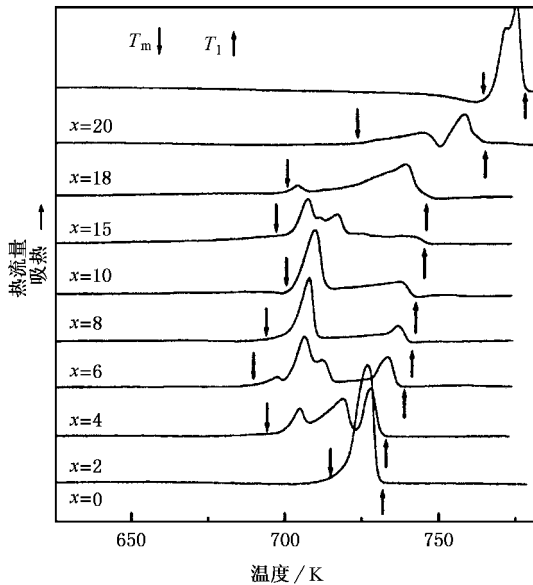


图 3  $Pr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20-x}Fe_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 18, 20$ ) 合金熔化过程的 DSC 曲线.

图 4 为室温下  $Pr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20-x}Fe_x$  ( $0 \leq x \leq 20$ ) 合金在不同 Fe 掺杂量下的磁滞回线,插图为矫顽力  $H_c$  随 Fe 含量的变化曲线.当未掺杂 Fe 时,  $Pr_{60}Ni_{10}Al_{10}Cu_{20}$  合金在常温下呈现顺磁性,随着 Fe 含量的增加,合金逐步呈现出硬磁性,并且先增强后减弱:当 Fe 掺杂量很小时 ( $x \leq 2$ ) 矫顽力  $H_c$  很小;进一步增大 Fe 含量时,矫顽力迅速增大,在  $x = 8$  时达到最大值,约为 207 kA/m,其硬磁性和金属玻璃  $Nd_{60}Al_{10}Fe_{20}Co_{10}$  相当<sup>[10]</sup>;之后矫顽力开始下降,当  $x = 20$  时,约为 43 kA/m.为了揭示 Pr 基纳米晶合金中磁性的本质,我们用原子力/磁力显微镜 (AFM/MFM) 对合金样品进行了观测:AFM 结果表明随着 Fe 含量的增加,纳米晶平均尺寸逐渐从几个 nm 增大到十几个 nm,其所占的体积分数也相应地呈增大趋势,与 XRD 和 DSC 的结果符合得很好;MFM 图像如图 5 所示,分别为  $x = 4, 18$  时  $10 \mu m \times 10 \mu m$  区域

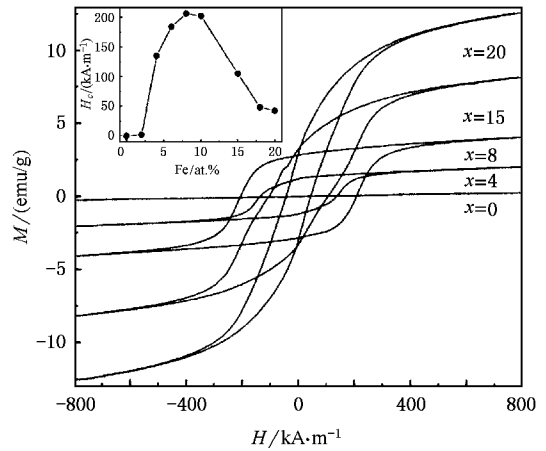


图 4  $Pr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20-x}Fe_x$  ( $x = 0, 4, 8, 15, 20$ ) 合金的磁滞回线,插图中为矫顽力随 Fe 含量的变化

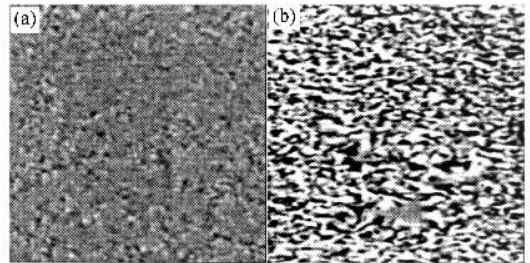


图 5  $Pr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20-x}Fe_x$  ( $x = 4, 18$ ) 合金的典型 MFM 图像:(a)  $x = 4$ , (b)  $x = 18$

的典型扫描结果,样品表面呈随机分布的黑白磁斑相邻的磁畴结构,和大块金属玻璃  $Nd_{60}Al_{10}Fe_{20}Co_{10}$  磁畴结构类似<sup>[23]</sup>,并且随 Fe 含量增大,黑白反差很小的灰度区域减小,而反差大的区域增加,这与顺磁性非晶相的减少,磁性纳米晶的尺寸和体积分数增大有关.并且磁力图中磁畴尺度为亚微米量级,远远大于纳米晶的尺度,证明纳米晶团簇之间存在强烈的交换耦合作用,根据熔淬 Nd-Fe 二元合金的团簇模型,具有随机各向异性的磁性团簇之间的交换耦合作用使得大量相邻原子团簇的磁距平行排列,在磁力图上表现为亚微米尺度的磁斑,同时导致合金体系高的矫顽力<sup>[24]</sup>.在 Pr 基大块纳米晶体系中,逐步增加 Fe 的掺杂量时,合金中纳米晶尺寸亦相应的增大,如果 Fe 含量达到某一合适值,使得磁性纳米晶尺寸与其磁相关长度 (magnetic correlation length) 大致相当时<sup>[25]</sup>,则纳米晶合金的矫顽力最大,即硬磁性最强.实验中,当 Fe 含量达到 8at% 时,得到矫顽力最大的 Pr 基大块纳米晶合金,并且合金的微

观结构可以通过改变 Fe 的含量进行很好的调控,得到顺磁性、软磁性、硬磁性多个不同的磁性状态。

## 4. 结 论

1. 对于  $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20-x}\text{Fe}_x$  ( $0 \leq x \leq 20$ ) 大块非晶形成合金体系,随着 Fe 含量的逐步增加,Pr 基合

金逐步从玻璃状态,转变为非晶与纳米晶的复合状态,最后成为纳米晶合金。

2. 调控 Pr 基合金中 Fe 的掺杂量,可使合金呈现出顺磁性、软磁性、硬磁性等多个磁性状态,提出了一种对大块金属玻璃进行 Fe 掺杂,制备出微观结构和性能具有可调控性的大块磁性纳米晶合金的方法,并讨论了纳米晶结构和性能的关系。

- 
- [ 1 ] Inoue A, Zhang T and Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM* **31** 425
- [ 2 ] Zhang T, Inoue A and Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 1005
- [ 3 ] Inoue A, Nakamura T, Nishiyama N and Masumoto T 1992 *Mater. Trans. JIM* **33** 937
- [ 4 ] Nishiyama N and Inoue A 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 1531
- [ 5 ] Inoue A, Zhang T, Zhang W and Takeuchi A 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 99
- [ 6 ] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
- [ 7 ] Zhang J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1747 ( in Chinese ) [ 张杰等 2001 物理学报 **50** 1747 ]
- [ 8 ] Tong C Z *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1559 ( in Chinese ) [ 佟存柱等 2002 物理学报 **51** 1559 ]
- [ 9 ] Li Z *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 652 ( in Chinese ) [ 李正等 2003 物理学报 **52** 652 ]
- [ 10 ] Li Z *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1461 ( in Chinese ) [ 李正等 2003 物理学报 **52** 1461 ]
- [ 11 ] Politis C 2001 *Chin. Phys.* **10** S31
- [ 12 ] Weertman J R 1999 *MRS Bull.* **24** 44
- [ 13 ] Zhao Z F *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4699
- [ 14 ] Guo W H *et al* 2000 *Acta Mater.* **48** 2117
- [ 15 ] Chen L C *et al* 1988 *Nature* **336** 3667
- [ 16 ] He Y *et al* 1994 *Philos. Mag. Lett.* **70** 371
- [ 17 ] Inoue A *et al* 1998 *Metall. Mater. Trans.* **29A** 1779
- [ 18 ] Fan G J *et al* 2000 *Acta Mater.* **48** 3823
- [ 19 ] Turnbull D 1969 *Contemp. Phys.* **10** 473
- [ 20 ] Greer A L 1993 *Nature* **366** 303
- [ 21 ] Yoshiike S *et al* 1998 *Mater. Trans. JIM* **39** 102
- [ 22 ] Li J M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 347
- [ 23 ] Wei B C *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 012406
- [ 24 ] Lovey F C *et al* 1984 *Phys. Stat. Sol.* **86** 553
- [ 25 ] Schneider S *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1749

# Pr-based bulk nanocrystalline alloy and its properties<sup>\*</sup>

Wang Yong-Tian<sup>1,2)</sup> Zhao Zuo-Feng<sup>2)</sup> Pang Zhi-Yong<sup>3)</sup> Liu Ran<sup>4)</sup> Pan Ming-Xiang<sup>2)</sup> Zhao De-Qian<sup>2)</sup>  
Wang Wan-Lu<sup>1)</sup> Han Bao-Shan<sup>2)</sup> Wang Wei-Hua<sup>2)†</sup>

<sup>1)</sup> College of Math & Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China )

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

<sup>3)</sup> College of Physics & Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China )

<sup>4)</sup> College of Physics, Chinese Science and Technology University, Hefei 230026, China )

( Received 24 September 2004 ; revised manuscript received 12 November 2004 )

## Abstract

The formation of bulk nanocrystalline alloys based on the  $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$  bulk metallic glass forming alloy by doping Fe is reported. By varying the content of Fe, the microstructure of the Pr-based alloy changes progressively from full glassy state to composite with nanocrystalline particles embedded in the glassy matrix, and finally into nano-structured state accompanied by the gradual magnetic property changes. A simple approach to obtain the bulk nanocrystalline material with controllable microstructure is presented, and the relation between microstructure and property is discussed.

**Keywords** : metallic glass, bulk nanocrystalline, doping

**PACC** : 6140D, 6146

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50321101 and 10374110 ).

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