

永磁性 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 大块金属玻璃*

李 正^{1,2)†} 白海洋¹⁾ 赵德乾¹⁾ 潘明祥¹⁾ 王万录²⁾ 汪卫华¹⁾

¹⁾中国科学院物理研究所,北京 100080)

²⁾重庆大学数理学院应用科学与技术系,重庆 400044)

(2002 年 7 月 2 日收到,2002 年 8 月 15 日收到修改稿)

报道一个新的 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 大块金属玻璃.采用铜模吸铸法制备了直径为 5 mm、长度达 100 mm 的 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 大块金属玻璃.差示扫描量热分析结果表明在该 Pr 基大块金属玻璃体系具有宽达 64 K 左右的过冷液相区,而且该合金呈非晶态时的熔化温度要比相应晶态样品的熔化温度高约 140 K.磁滞回线测量表明非晶态 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 块体合金在室温下呈现永磁特性,而完全晶化后样品在室温下呈现软磁特性.

关键词:大块金属玻璃,玻璃转变,晶化,永磁性

PACC:6140D,7550K

1. 引 言

20 世纪 90 年代以来,多组元大块金属玻璃(BMG)得到了很大发展,相继发现并研究了 Pd-Ni-Cu-P^[1], Zr-Ti-Cu-Ni-Be^[2-4] 等具有优异非晶形成能力的合金体系.非晶态材料与晶态材料相比,非晶态结构具有长程无序、短程有序的特点,属于热力学亚稳态,这导致其具有独特的力、热、光、电、磁等物理性能.1996 年以来,制备成功了 NdAlFe 和 PrAlFe 三元大块非晶态体系^[5-9],最近发现了 NdAlFeCo 四元块体金属玻璃体系^[10].由于这些体系具有与其他体系 BMG 明显不同的特点,因而引起人们广泛的关注.三元 Nd-Al-Fe, Pr-Al-Fe 系金属玻璃具有两个明显不同于其他 BMG 的特点.首先,这种材料在室温下显示永磁性, $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{30}$ 和 $\text{Pr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{30}$ 的矫顽力约分别为 277 和 300 kAm^{-1} .作为一种高矫顽力的硬磁材料,具有明显的应用研究价值.在基础研究方面, Nd 基和 Pr 基 BMG 也具有重要的科学意义.因为传统意义上的非晶是原子的无序堆积,表现为宏观的各向同性,因而不表现出永磁性能.但实验结果都证实了 Nd-Al-Fe 和 Pr-Al-Fe 基 BMG 确实为永磁性^[3-8].其次是 Nd-Al-Fe 和 Pr-Al-Fe 三元 BMG 的玻璃转变温度 T_g 不能确定.由于三元 Pr 基 BMG 的

玻璃形成能力(GFA)要比 Nd 基的差一些,三元 Pr 基 BMG 到目前只能制备最大尺寸为 3 mm 直径的样品^[11].对于 Pr 基 BMG 的研究也相对较少.到目前为止,还没有见到有关四元 Pr 基的块体金属玻璃的报道.本文采用铜模吸铸的方法,制备出 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ BMG,直径达到 5 mm,长度达到 100 mm.本文还对 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ BMG 及其完全晶化的样品进行了差示扫描量热分析(DSC)和室温下的磁性能研究.

2. 实验方法

将纯度为 99.9%到 99.999%的 Pr, Al, Fe, Cu 按所需原子百分比精确配好后放在电弧炉中熔炼,为防止氧化,将电弧炉抽真空至 2×10^{-3} Pa 后冲入氩气作为保护气氛,并用熔融的钛吸氧.经反复熔炼多次使之均匀混合,然后用吸铸的方法把熔体吸入循环水冷却的铜模中,得到直径为 5 mm、长度为 100 mm 的棒状大块非晶态样品.从同一样品的底端切三根长度为 10 mm 的棒在 10^{-3} Pa 的真空室内分别于 753, 803, 813 K 退火,并各保温 2 h. DSC 是在 Perkin Elmer 公司的 DSC-7 型热分析仪上进行的,以确定样品的热特性.实验在 0.14 MPa 氩气氛保护下进行,其加热速率分别为 20, 30, 40, 50 K/min.用 M18AHF x 射线衍射仪对试样的横截面进行 x 射线

* 国家自然科学基金(批准号 50171075, 50031010 和 10174088)和国家高技术研究发展计划(批准号 2001A A320703)资助的课题.

† E-mail: zhengli@aphy.iphy.ac.cn

衍射 (XRD) 分析, 以确定样品的结构, 衍射仪用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射. 用 MS-7 SQUID 测量样品室温下的磁滞回线.

3. 实验结果与讨论

图 1 为 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ BMG 合金(谱线 *d*)及其分别在 753, 803, 813 K 真空退火 2 h 后样品的 XRD 结果. 吸铸所得原始样品的 XRD 图是由散射角 2θ 约为 32° 的主强峰和一个较弱的次强峰(2θ 约为 59°)组成. 可以初步确定所得原始样品基本为非晶态结构. 而退火后的样品 XRD 谱线出现多个尖锐的衍射峰(谱线 *a, b, c*), 表明样品已经明显晶化.

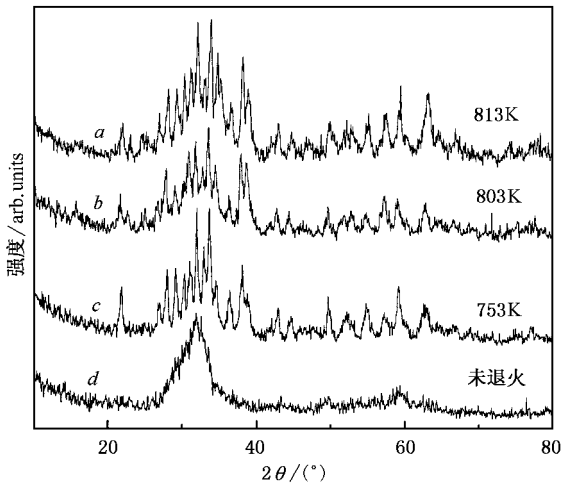


图 1 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ BMG 及其在真空退火 2 h 后样品的 XRD 谱图

图 2 为 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 合金 DSC 结果(图中大部分为过冷液相区放大图). 从 DSC 曲线可以观察到有两个放热峰, 这一点与 NdAlFeCo BMG 的结果相似^[10, 12], 但是 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 合金的 DSC 曲线与 NdAlFe , PrFeAl , NdAlFeCo BMG 的 DSC 结果存在明显的差别. 首先, $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 合金 DSC 曲线可以观察到 NdAlFe , PrAlFe 三元 BMG 和 NdAlFeCo 等 Nd 基、Pr 基块体金属玻璃所观察不到的玻璃转变温度^[6-11], 因而可以确定 T_g (见图 2 内插图). $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 的过冷液相区宽度 $\Delta T = T_x - T_g$ 在升温速率为 30 K/min 时约为 64 K. 这表明它具有强的非晶形成能力. 随着升温速率的增大, T_g , T_x 向高温方向移动, 过冷液相区变得更宽. 其次, $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 合金 DSC 曲线上的第一个放热峰(610—770 K)要比 NdAl -

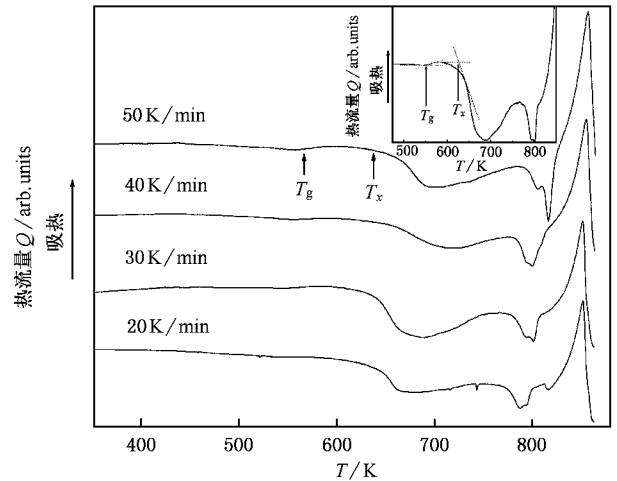


图 2 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ BMG 不同加热速率下的 DSC 结果(内插图为 T_g 和 T_x 的确定)

FeCo BMG 的相对要宽且深得多. 而第二个放热峰则相对浅很多. 随着升温速率的增大, 该放热峰变深变尖. 随着升温速率的增大, 第二个放热峰往高温端移动, T_g , T_x 也均向高温区移动, 即其晶化行为与玻璃转变行为均与加热速率有关, 说明该金属玻璃转变与晶化均具有显著的动力学效应. 这与 Zr 基的行为相似^[13]. 非晶态合金的晶化动力学可以根据 Kissinger 方法得到^[14], 其总的晶化激活能、频率因子等可以由下式计算得到:

$$\frac{d\left(\ln \frac{\theta^2}{\phi}\right)}{d\left(\frac{1}{\theta}\right)} = \frac{E}{R}, \quad (1)$$

其中 θ 为 T_x 或各峰值温度 T_{pi} , ϕ 为 DSC 的加热速度, R 为气体常数. 可以由 $\ln(\theta^2/\phi)$ 对 $1/\theta$ 的斜率计算得到表观激活能, 由斜率和截距可以得到频率因子. 把 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 的有关实验数据 $\ln(\theta^2/\phi)$ 对 $1/\theta$ 作图, 结果如图 3 所示, 得到的直线斜率为 10637.68, 截距为 -3.44, 代入(1)式, 得到晶化激活能 $E = 88.399 \text{ kJmol}^{-1}$. 根据 Arrhenius 定律, $v_T = v_0 \exp(-E/k_b T)$, 可以由激活能和频率因子(可由截距和斜率得到)计算得到相应温度下的晶化反应速度 v_T . 激活能可以解释为一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^[15]. $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 有远低于 ZrTiCuNiBe 的激活能^[16].

图 4 为经过真空状态下在 803 K 退火 2 h 后样品的 DSC 曲线. 可以看到退火后样品的结果已经没有了放热峰. 因此可以确定该样品已经完全晶化. 比

较图 2 与图 4, 可以看到一个特殊的现象, 晶化后样品的熔化峰峰值温度明显比起始态为非晶态的原始样品的熔化峰峰值温度要低, 约为 140 K. 而在其他形成非晶态合金的体系中熔化吸热峰温度比晶化样品的熔化峰温度低. 是何原因使得起始态为非晶态的样品熔化峰比晶态样品的高? 值得深入研究.

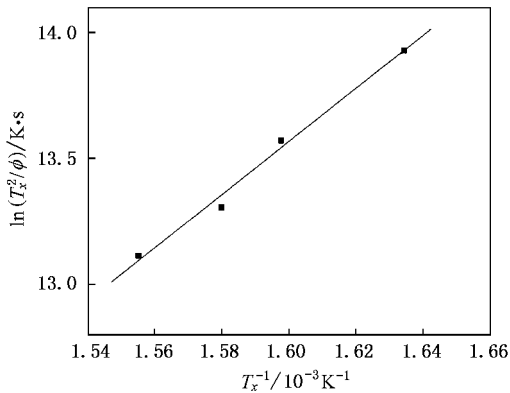


图 3 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ BMG 起始晶化温度 T_x 的 Kissinger 直线

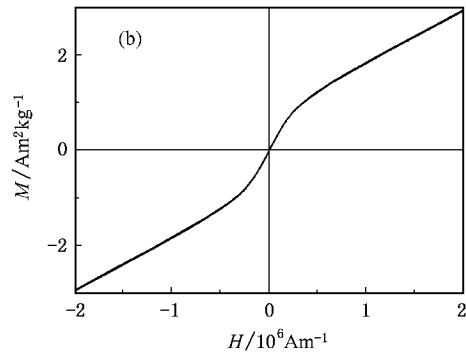
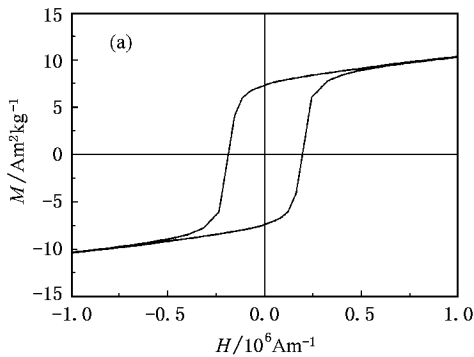


图 5 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 非晶态合金 (a) 及其晶化样品 (b) 常温下的磁滞回线

图 5 为常温下 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 块体金属玻璃及其完全晶化后的样品磁滞回线. 从图 5 可以看到, 该硬磁合金的矫顽力 H_c 约为 192 kAm^{-1} , 剩余磁化强度 M_r 为 $7.36 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$, 饱和磁化强度 M_s 为 $9.89 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$, M_r/M_s 为 0.744. 与同是永磁性的 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体非晶^[8]相比, 矫顽力和剩余磁化强度都要低一些. Nd 基和 PrAlFe 块体非晶的研究表明^[5-11] 样品内存在 Nd-Fe, Nd-Co 或 Pr-Fe 等微小磁性原子团簇, 这些原子团簇存在的强烈耦合作用是 Nd 基、Pr 基块体非晶态合金永磁性的来源. $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ BMG 永磁性的来源可能也是由于样品内存在一些 XRD 无法分辨出来的微小原子团簇强烈耦

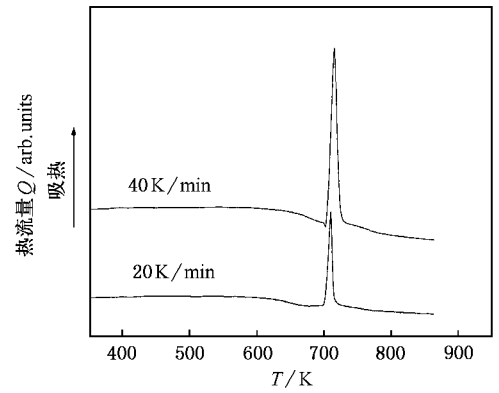


图 4 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ BMG 在真空中于 803 K 退火 2 h 后的 DSC 曲线

对 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ BMG 在室温下用 MS-7 SQUID 测量磁滞回线, 表明其是一种永磁性材料, 而其晶化后的样品却表现软磁特性. 这与 $\text{Fe}_{62}\text{Co}_{8-x}(\text{Cr}, \text{Mo})_x\text{Nb}_4\text{Zr}_6\text{B}_{20}$ 金属玻璃晶化后矫顽力迅速增大^[17]不同, 但是与 NdAlFeCo 块体金属玻璃所表现出的特性相似.

合交换作用形成的. $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 样品内是否存在微小的磁性原子团簇, 这些原子团簇是否存在如同 NdAlFeCo 块体金属玻璃一样的强烈耦合交换作用, 其永磁性的产生是否是由于这些原子团簇强烈耦合交换作用引起, 对此将进一步研究.

4. 结 论

1. 本文用铜模吸铸方法制备了直径为 5 mm、长度为 100 mm 的 $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ BMG, 这是新的块体非晶态合金体系.

2. $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 大块非晶的 T_g 可以确定, 过冷

液相区宽度 $\Delta T = T_x - T_g$ 约为 64 K. $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 合金为非晶态时的熔化开始比相应晶态样品的要高, 约为 140 K.

性, 矫顽力约为 192 kAm^{-1} , 而完全晶化后样品则呈软磁特性.

3. $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ 大块非晶在室温下呈永磁特

感谢张臻蓉博士给予的帮助.

- [1] Zhang T, Inoue A and Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 1005
- [2] Peker A and Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
- [3] Zhang J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1747 (in Chinese) [张 杰等 2001 物理学报 **50** 1747]
- [4] Tong C Z *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1559 (in Chinese) [佟存柱等 2002 物理学报 **51** 1559]
- [5] Inoue A, Takeuchi A and Zhang T 1998 *Metall. Mater. Trans.* **29A** 1779
- [6] Inoue A 1997 *Sci. Eng. A* **226-228** 357
- [7] Inoue A *et al* 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 636
- [8] Inoue A *et al* 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 99
- [9] Inoue A and Zhang T 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **226-228** 393
- [10] Wei B C *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 012406
- [11] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A and Zhang W 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 1731
- [12] Wei B C *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3529
- [13] Zhuang Y X *et al* 2000 *Sci. China A* **30** 445
- [14] Altounian Z, Tu G H and Strom-Olsen J O 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 4755
- [15] Meyer A, Busch R and Schober H 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5027
- [16] Zhuang Y X, Wang W H, Zhang Y, Pan M X and Zhao D Q 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2392
- [17] Rong C B *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2235 (in Chinese) [荣传兵等 2001 物理学报 **50** 2235]

Hard magnetic $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ bulk metallic glass *

Li Zheng^{1,2)} Bai Hai-Yang¹⁾ Zhao De-Qian¹⁾ Pan Ming-Xiang¹⁾ Wang Wan-Lu²⁾ Wang Wei-Hua¹⁾

¹⁾ *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

²⁾ *Department of Applied Science and Technology, College of Mathematics and Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China*

(Received 2 July 2002 ; revised manuscript received 15 August 2002)

Abstract

In this paper we report the formation of a new $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ bulk metallic glass. Cylindrical $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ specimens of 5 mm in diameter and 100 mm in length were prepared by copper mold suction casting. Differential scanning calorimetry results indicated that the Pr-based bulk metallic glass system has a wide supercooled liquid region about 64K. The melting temperature of the amorphous state is about 140K higher than that of its crystalline state. Hysteresis loops were measured, and the results indicated that the $\text{Pr}_{55}\text{Al}_{12}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_3$ bulk metallic has hard magnetic property, while the completely crystallized alloy has soft magnetic property at room temperature.

Keywords : bulk metallic glass, glass transition, crystallization, hard magnetic property

PACC : 6140D, 7550K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50171075, 50031010 and 10174088), and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2001A A320703).