

微重力落管法制备 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 非晶薄片的磁性能研究*

李 伏¹, 喻更生¹, 林建国¹, 魏炳忱²

(1. 湘潭大学材料与光电物理学院, 湖南 湘潭 411105;

2. 中国科学院力学研究所, 国家微重力实验室, 北京 100080)

[摘要] 采用微重力落管法制得了 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 非晶薄片. 利用 X 衍射 (XRD) 分析了 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 非晶薄片的结构特征. 用振动样品磁强计 (VSM) 研究了其磁性能. 结果表明微重力落管法制得的非晶薄片具有硬磁性, 与快速非平衡凝固 (如甩带法) 试样的 XRD 相比, 尽管其曲线还是较为典型的非晶相漫散衍射峰, 但已有少量的不规则的类似晶化的突起小峰, 表明该非晶片中已经有微量晶态合金或者细小晶粒析出, 初步分析可能是生成了类似于亚稳 A_2 相的短程有序原子团簇或者是较大尺寸的纳米晶, 这种短程有序原子团簇或纳米晶是 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 非晶薄片显示硬磁性的主要原因.

关键词: 微重力; 大块金属玻璃; 硬磁性; 亚稳相

中图分类号: TB383

TB383 文献标识码: A

文章编号: 1000-5900(2004)04-0054-03

The Magnetic Properties of $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ Amorphous Slices Made by Microgravity Drop Tube Method

Li Fu¹, YU Geng-sheng¹, LIN Jian-guo¹, WEI Bing-chen²

(1. Faculty of Material Photoelectric Physics, Xiangtan University, Hunan, Xiangtan 411105 China;

2. National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080 China)

[Abstract] $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ amorphous slices were prepared by microgravity drop tube method. The structures of these slices were investigated by X-ray diffraction (XRD), and their magnetic properties were measured by vibrating sample magnetometer (VSM). The results indicate that the slices prepared by microgravity drop tube behave an amorphous structure with partially crystalline structure. These slices exhibit hard magnetic properties, which may be attributed to a metastable ferromagnetic phase in the microstructure.

Key words: microgravity; bulk metallic glass; hard magnetic; metastable phase

非晶态合金具有长程无序, 短程有序的特点, 属于热力学亚稳态结构, 因而与晶态合金相比非晶态合金表现出较特殊的物理化学与力学性能. 但一般非晶合金的形成需要大于 10^6 K/s 的冷却速率, 这使得制成的非晶合金只能是很薄的条带或细丝, 因而限制了非晶态合金的应用范围. 90 年代, Inoue 等人开始系统的研究一系列多组元合金的玻璃形成能力 (GFA), 获得了 La 基、Mg 基和 Zr 基等一系列很强非晶形成能力的大块金属玻璃 (BMG), 为非晶合金的应用奠定了基础^[1], 其中 Nd-Fe-Al 系 BMG 获得, 更是引起了人们的关注, 其原因在于该合金在室温表现为硬磁性, 具有较高的矫顽力 (约为 316 kAm^{-1})^[1-3], 而传统意义上的非晶是原子无序堆积结构, 应为各向同性, 因而不应该表现为硬磁性, 所以研究该合金体系的硬磁性机理具有重要的科学和应用意义. 然而, 迄今为止还没有直接的实验证明该合金体系表现为硬磁性的原因, 同时, 有关该非晶合金组织与其磁性能的关系并不十分清楚. 微重力法^[4]作为一种新的材料制备方法, 由于其重力引起的自然对流和流体静压力基本消失, 表面张力和扩散成为主要控制因素, 因此利用微重力资源有可能制备出具有特殊电学、磁学或其他物理、化学性能的材料. 本文采用微重力落管法, 制备出厚约 $50 \sim 80 \mu\text{m}$ 的 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 非晶薄片, 并对其磁学性能进行了研究, 利用 XRD 和振动样品磁强计 (VSM), 测试了其结构特征及磁性能, 初步分析了其硬磁性产生的原因.

* 收稿日期: 2003-09-16

基金项目: 湖南省杰出中青年研究计划项目 (02JJ YB010)

作者简介: 李 伏 (1978-), 女, 辽宁锦州人, 硕士. E-mail: lifuok@163.com

1 实验方法

本试验用合金成分为 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ (at %), 母合金在电弧炉中熔炼, 并通氩气保护, 原料为高纯金属 Nd、Al、Fe、Co, 纯度 99.9%, 为保证母合金成分的均匀性, 每个铸锭至少反复熔炼 4~5 次以上. 微重力落管实验是在 52 m 落管中进行的 (微重力落管实验装置示意图如图 1 所示). 首先将试样安装在有电子束加热的夹具上, 并抽真空到 10⁻⁵ Pa, 加热试样直到熔化, 使之在高真空自由落下, 落管底部放有对液滴淬火的铜板. 由计算可得, 液滴的下落时间大约为 3.2 s. 制得的非晶薄片试样厚度大约 50~80 μm. 用 Siemens D5000 X 射线衍射仪对试样进行 XRD 分析 (CuK(靶)). 用振动样品磁强计 (VSM) 测量室温磁滞回线 (外场为 1 592 kAm⁻¹) 和居里温度 (T_c).

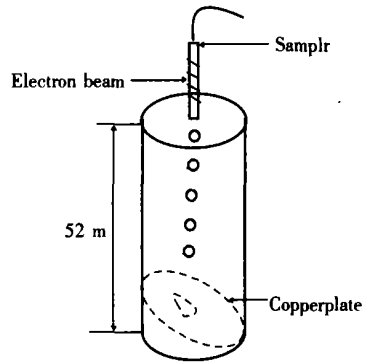


图 1 微重力落管实验示意图

Fig. 1 Sketch map of microgravity drop tube equipment

2 实验结果与讨论

图 2 为微重力落管法获得的 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ 非晶薄片试样的 X 射线衍射 (XRD) 谱, 图中三条曲线是同一试样加热熔化时产生的三个大小不等的液滴, B 曲线是最大液滴, D 曲线是最小液滴, F 曲线是中等液滴. 由图可见, 与快速非平衡凝固试样的 XRD 相比, 尽管曲线还是较为典型的非晶相漫散射峰, 但是曲线之间确已有很明显的差别: B 曲线波包很大, 而且有少量的不规则的类似晶化的突起小峰, 表明非晶机体中已经有微量晶态合金析出; 而 D 曲线几乎没有明显的未知相衍射峰, 表明为更完全非晶; F 曲线表明介于两者之间. 同时也可以看出, 液滴越大, 析出的晶相成分越多, 表明初生相的析出与冷却速率有关. 同甩带法在速度为 18 ms⁻¹ 制得的相似厚度的非晶薄带相比^[5], 非晶薄带的 XRD 为典型的非晶衍射谱, 无明显的晶体衍射峰, 磁性能表现为软磁性. 出现此现象的主要原因是由于微重力落管法获得非晶薄片试样是在真空中自由落体状态下获得的, 而导热、对流这两种热量传递方式只在有气体物质存在的条件下才能实现, 所以熔融液滴的散热主要是以热辐射的方式进行, 与铜模导热的甩带法相比, 传热速度相对较慢. 同时实验表明, 物体的辐射能力与温度有关, 在下落时间里物体进行热量辐射, 温度降低, 可消除合金过热, 使得合金在过冷状态下进行凝固, 优先析出部分相.

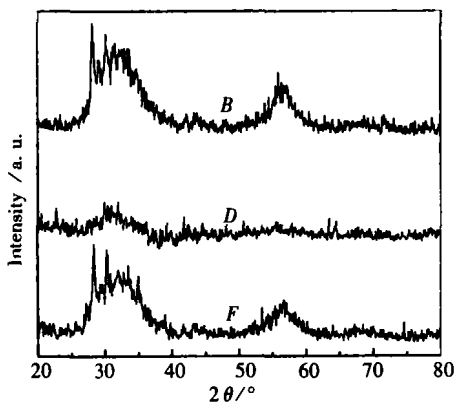


图 2 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ 非晶薄片试样的 XRD 曲线

Fig. 2 XRD spectrum of Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ amorphous slice

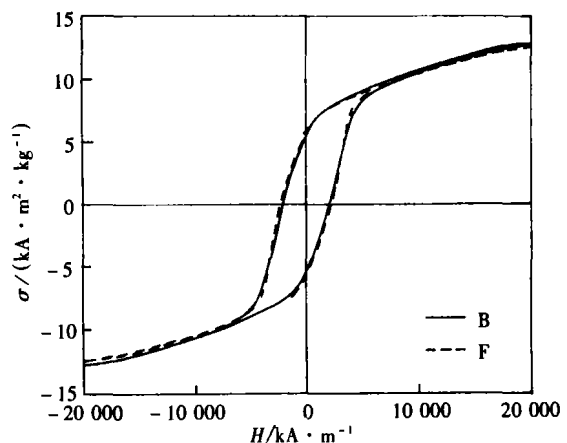


图 3 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ 非晶薄片室温磁滞回线

Fig. 3 Hysteresis loops at room temperature of Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ amorphous slice

由图 3 可见, Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ 非晶薄片室温显示硬磁性, 其内禀矫顽力、比饱和磁化强度 (s) 和剩磁 (r) 分别为 316 kAm⁻¹、9.8 kA m² kg⁻¹、6.9 kA m² kg⁻¹. 这一结果与 Inoue 和 Ding 等人报道的 Nd 基大块非晶的结果很相近^[1~3]. 与甩带法制得的相似厚度的薄带非晶相比^[5], 尽管在 XRD 结果相差不大, 其磁性能已却有很大差别, 当甩带速率为 12 m/s 时, 其磁性能已经变为软磁性, 微重力落管实验方法得到的 Nd 基非晶薄片表现出更为复杂的磁特性, 其内禀矫顽力, 剩磁等参数也有很大差别. Inoue 等人利用

交换耦合模型对这种硬磁性的产生提出了一种解释,认为Nd基BMG是大量均匀分布的短程有序原子团簇的聚合物,这些磁性原子团簇之间的交换耦合作用是其具有硬磁性的主要原因^[1].同时他用高分辨透射电子显微镜观察及径向分布函数计算的方法也证实了Nd-Fe-Al系大块非晶是完全弛豫结构,存在大量短程有序原子团簇.而B. C. Wei等人用磁力显微镜(MFM)对NdAlFeCo大块非晶的研究结果也认为其中存在强烈的交换耦合作用^[6].文献[7,8]的研究结果表明,Nd-Fe系非晶合金表现为硬磁性的原因是由于高度各向异性的富铁的亚稳A₁相的存在.由此推断,重力法制得的非晶薄片析出了具有类似亚稳A₁相的短程有序原子团簇或纳米晶是其具有硬磁性的主要原因.并且这种短程有序原子团簇或纳米晶的尺寸随着冷却速率的增加而减小.对于亚稳A₁相,虽然采用了XRD、扫描电镜、中子衍射等手段都没能确认A₁相的结构,但热磁分析已经证实了A₁相的存在,A₁相的居里温度(T_c)约为513 K^[8~10].

铁磁相和亚铁磁相随温度的升高变成顺磁性,说明存在临界转变温度,即居里 T_c ,因此对 T_c 测试是反映材料是否存在铁磁相的有效手段.图4为Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀非晶薄片M-T曲线,最大液滴B和最小液滴D的磁化强度M随温度的变化基本一致.其居里转变温度大约为500 K.从图中可以看到,在升温过程中磁化强度M随着温度的升高平缓降低,在居里点附近迅速降低,当温度大于600 K时,磁化强度几乎不受温度的影响,为水平直线.但在冷却过程中随着温度的降低磁化强度M平缓上升,变化幅度大于快速非平衡凝固(如铸造法)样品在极端物理条件下的曲线,说明落管实验非晶材料析出的铁磁相与快速非平衡凝固样品析出的铁磁相有差别.同时在冷却的过程中磁化强度随温度的变化M-T与加热时的M-T不重合,说明非晶薄片中的初生相不具有热稳定性.而亚稳A₁相的居里转变温度约为513 K,这一温度与本实验中非晶合金的居里温度很接近,同时A₁相也不具有热稳定性,在730 K左右分解^[8~10],这也进一步证明了非晶薄片析出的初生相是一种类似于亚稳A₁相的短程有序原子团簇或纳米晶.从而使Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀非晶薄片在室温显示为硬磁性.

3 结论

采用微重力落管法制得厚度为50~80 μm的Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀非晶薄片,在室温显示硬磁性.其内禀矫顽力、比饱和磁化强度(s)和剩磁(r)分别为316 kAm⁻¹、9.8 kA·m²·kg⁻¹、6.9 kA·m²·kg⁻¹.XRD结果表明该非晶片中已经有微量晶态合金或者纳米晶析出,初步分析可能是生成了类似于亚稳A₁相的短程有序原子团簇或者是较大尺寸的纳米晶.这种短程有序原子团簇或纳米晶是Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀非晶薄片显示硬磁性的主要原因.

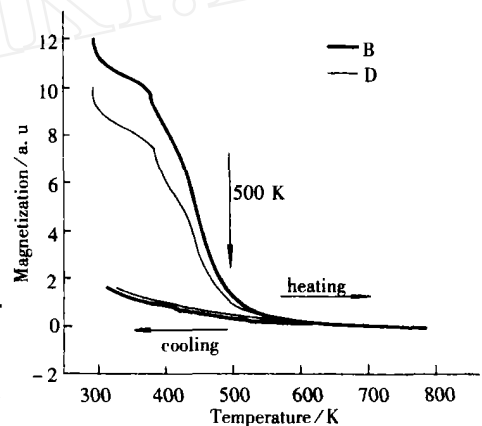


图4 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀非晶薄片M-T曲线

Fig. 4 M-T curves of Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ amorphous slice

参考文献

- [1] Inoue A. Stabilization of metallic super cooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. Acta Mater, 2000, 48: 279-306.
- [2] Inoue A, Zhang T. Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties[J]. Mater Sci and Eng, 1997, A226-228: 357-363.
- [3] Ding J, Li Y, Wang X Z. The coercivity of rapidly quenched Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ alloys[J]. J Phys D Appl Phys, 1999, 32: 713-716.
- [4] 张修睦. 利用空间微重力资源研究金属材料[J]. 中国航天, 1992, 4: 3-6.
- [5] Wei B C, YU G S, Xia L. Magnetic properties and magnetic domain structure of Nd-Fe based metallic glasses[J]. Journal of metastable and nanocrystalline materials, 2003: 15-16, 93-98.
- [6] Wei B C, Wang W H, Pan M X. Domain structure of hard magnetic NdAlFeCo bulk metallic glass[J]. Chinese Science Bulletin, 2001, 46: 1595.
- [7] Llamazares J L S, Leccabue F, Bolzoni F. Magnetic analysis of rare earth-rich RE_{100-x}Fe_x (RE=Pr, Nd; 2.5 < x < 40) as-cast binary alloys[J]. J Magn Magn Mater, 1990, 86: 307-314.
- [8] Delamare J, Lemarchand D, Vigier P. Structural investigation of the metastable compound A₁ in an as-cast Fe-Nd eutectic alloy[J]. J Alloy & Compounds, 1994, 216: 273-280.
- [9] Strzeszewski J, Tsoukatos A, Hadjipanayis G C. Electron microscopy studies of new phases in Nd-Fe alloys[J]. J Appl Phys, 1990, 67: 4966.
- [10] Gvord D, Nozires J P, Rossignol M F. Structural analysis of the hard ferromagnetic phase observed in quenched Nd-Fe alloys of hyper-eutectic composition[J]. J Alloy & Compounds, 1991, 176: L5-L11.