



稀土基块体金属玻璃

赵昆, 罗强, 汪卫华*

中国科学院物理研究所, 北京 100080

* 联系人, E-mail: whw@aphy.iphy.ac.cn

收稿日期: 2008-01-02; 接受日期: 2008-2-22

国家自然科学基金委员会创新研究群体项目(批准号: 50621061)、国家自然科学基金重点项目(批准号: 50731008)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB613904)资助

摘要 稀土基块体金属玻璃表现出丰富的物理现象和奇特的物理性能, 具有潜在的应用价值. 中国科学院物理研究所在稀土基块体金属玻璃的合成及性能方面做了一系列的研究工作, 希望能进一步丰富块体金属玻璃的研究内容, 拓展块体金属玻璃的应用范围. 主要介绍了近几年关于稀土基块体金属玻璃的研究进展, 并对其应用前景进行了简单的分析.

关键词

稀土
块体非晶合金
合成
体系
性能
应用前景

20 世纪 60 年代初, Duwez 教授及其同事通过液态急冷的方法制备出 Au-Si 的非晶合金, 第一次用人工的方法得到了真正意义上的金属玻璃. 此后, 科学家开展了大量工作, 又发现了许多可以形成玻璃的合金体系, 并对这类材料的各种物理性能进行了深入的研究^[1,2]. 20 世纪 80 年代末 90 年代初, 日本和美国的两个研究组在玻璃形成能力方面取得重大突破, 相继独立发现了一系列多组元的块体金属玻璃(简称 BMGs), 三维尺寸达到厘米尺度. 此后, 各种成分的块体金属玻璃相继问世, 并且其尺寸不断增大, 不仅大大方便了对金属玻璃性能的研究, 也为工程应用开拓了道路^[3-5]. 块体金属玻璃的研发主要集中在 Zr-, Fe-, Cu-, Ti-基等常用金属体系上, 由于其优异的力学性能而作为潜在的工程材料加以研究, 对作为功能材料的稀土基块体金属玻璃的研究则相对较少.

稀土元素特殊的电子结构, 使其表现出奇异的物理特性. 比如高温超导体钇钡铜氧, 永磁体钕铁硼等, 稀土元素都在其中发挥着举足轻重的作用. 目前稀土元素的应用蓬勃发展, 已扩展到科学技术的各个方面, 尤其是新型功能材料的研制和应用, 促进了国民经济的发展和科技的进步. 我国具备独特的稀土资源优势^[6], 对稀土功能材料的研发具有重大的意义. 近年来, 中国科学院物理研究所在国家自然科学基金委和中国科学院的支持下, 对稀土基金属玻璃的制备及性能进行了系统的研究.

根据模量判据^[7], 我们探索出拥有自主知识产权的以 11 个稀土元素为基的块体金属玻璃. 2001 年, 我们报道了对 Nd 基 BMGs 磁畴结构研究的结果^[8]. 随后, 我们对 Nd 基及 Pr 基 BMGs 的制备和物性做了系统的研究^[9~19]. 2004 年, 我们合成了具有强玻璃形成能力和玻璃转变温度极低的 Ce 基 BMGs^[20~26], 玻璃转变温度低到 $T_g = 341$ K, 过冷液相区宽达 $\Delta T = 80$ K, 最大尺寸可达 12 mm. 2005 年以来, 我们在稀土基 BMGs 的合成方面取得进展, 先后合成出 Sc-, Sm-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-基等一系列稀土基块体金属玻璃^[27~34], 并对其性能进行了研究.

1 稀土基块体金属玻璃的合成及体系简介

稀土基块体金属玻璃的制备与其他块体非晶类似, 主要有熔炼和成型两步. 熔炼过程是将合金元素按照规定的质量比放在真空炉中熔化均匀, 所使用的熔炼设备是电弧炉和感应炉. 熔炼母合金至少反复 3 次, 以便获得均匀的成分. 在熔炼过程中要充入氩气, 并且在充入氩气之前炉膛内的真空一定要优于 2×10^{-3} Pa. 成型过程就是将母合金重熔, 在和熔炼时一样的真空条件下, 将熔融的母合金吹入或者吸入铜模中, 根据铜模内腔的形状和尺寸制备出相应的铸态块体金属玻璃样品. 图 1 为我们组制备的直径为 12 mm 的 $\text{Er}_{36}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Y}_{20}$ 样品的实物图, 左边是非晶的母合金, 右边是吸铸的非晶圆棒.



图 1 饵基非晶的实物图(左边是非晶的母合金, 右边是非晶样品)

稀土基块体金属玻璃有较好的玻璃形成能力和较宽的成分范围, 比如 Ce-, La-, Er-基等体系最大尺寸可达厘米级. 轻稀土基体系开发较早, 研究较多, 主要有 RE-Al-M 及 RE-Al-M-N ($M, N = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$) 两大体系. 重稀土基体系的研究主要集中在 RE-Al-Co 及 RE-RE'-Al-Co 两个体系上. 表 1 列出了各稀土基中研究较多的一些代表性体系.

稀土基块体金属玻璃有较好的玻璃形成能力和较宽的成分范围, 比如 Ce-, La-, Er-基等体系最大尺寸可达厘米级. 轻稀土基体系开发较早, 研究较多, 主要有 RE-Al-M 及 RE-Al-M-N ($M, N = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$) 两大体系. 重稀土基体系的研究主要集中在 RE-Al-Co 及 RE-RE'-Al-Co 两个体系上. 表 1 列出了各稀土基中研究较多的一些代表性体系.

表 1 稀土基块体金属玻璃中研究较多的代表性体系

稀土元素	代表体系
Sc	Sc-Y-Al-Co
Y	Y-Sc-Al-Co, Y-Al-Co
La	La-Al-Ni-Cu, La-Ce-Al-Ni-Cu
Ce	Ce-Al-M ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$), Ce-Al-Cu-X ($X = \text{Co}, \text{Nb}, \text{B}$ 等)
Pr	Pr-Fe-Al, Pr-Al-M-N ($M, N = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$)
Nd	Nd-Al-Fe, Nd-Al-M-M ($M, N = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$)
Sm	Sm-Al-Co, Sm-Al-Ni, Sm-Al-Co-X ($X = \text{Y}, \text{Nb}$)
Gd	Gd-Al-Co, Gd-Al-Ni, Gd-Y-Al-Co
Tb	Tb-Al-Co, Tb-Y-Al-Co
Dy	Dy-Al-Co, Dy-Y-Al-Co
Ho	Ho-Al-Co, Ho-Y-Al-Co
Er	Er-Al-Co, Er-Y-Al-Co

由于稀土元素有递变的电子结构, 从而表现出渐变的性质. 稀土中的镧系金属, 大致的规律是熔点依次增高, 模量依次增加. 稀土基块体金属玻璃也有类似的趋势. 一般来说, 轻稀土基体系 T_g 点较低, 模量相对较小, 而重稀土基体系的 T_g 点相对较高, 模量相对较大. RE-Al-Co 体系很好的说明了这种趋势^[28]. 图 2 给出该体系的X射线衍射图, 除铈基和钐基外, 都有较好的非晶形成能力. 图 3 则是该体系的DSC及DTA曲线, 其明显的玻璃转变吸热峰, 晶化峰及熔化峰进一步证明了它们的非晶结构. 对这些曲线进行分析, 结合超声等其他测量手段, 可以得到其模量等参数. 表 2 列出了该体系的一些热力学参数, 可以看出, 其中 T_g , T_m 等参数有逐次递增的趋势, 而约化玻璃转变温度 T_{rg} 等参数则表明该体系多数成分有较好的玻璃形成能力和热稳定性. 表 3 列出了该体系的模量及其他一些参数. 由于超声方法只能准确测量直径不小于 3 mm 的样品, 因此, $Y_{55}Al_{25}Co_{20}$, $Nd_{55}Al_{25}Co_{20}$ 和 $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$ 合金只有密度值 ρ 、维氏硬度值 H_v 和压缩断裂强度值 σ_f . 表 2 中除压缩断裂强度外, 密度、德拜温度、维氏硬度及模量部分都有递增的趋势, 表现出镧系稀土基金属玻璃性能的渐变性.

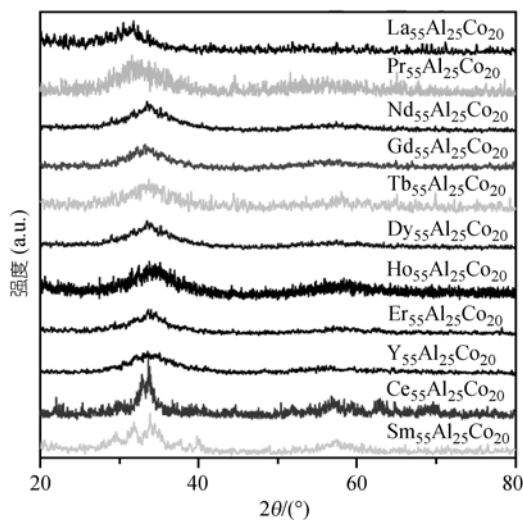
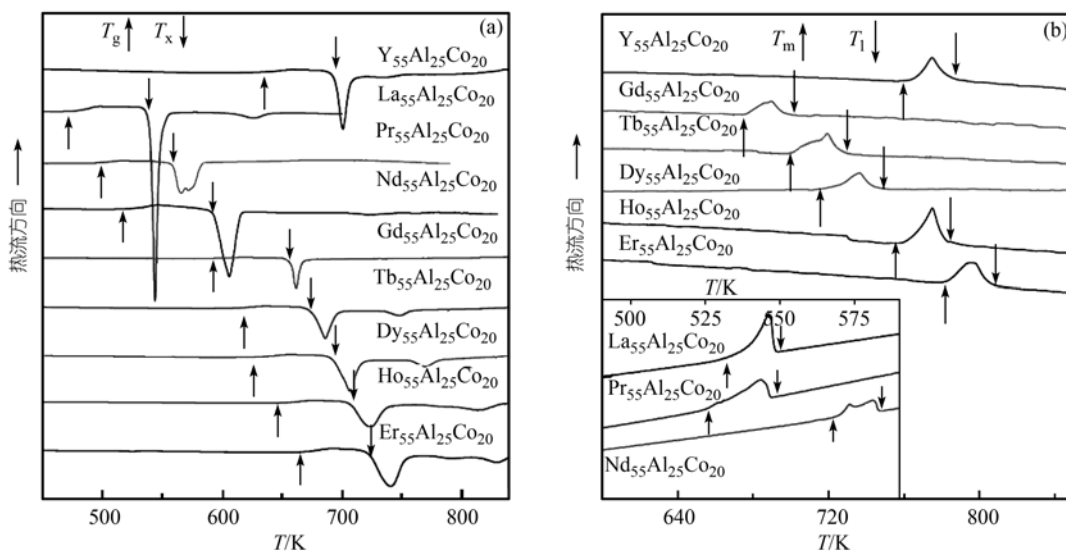
图 2 $RE_{55}Al_{25}Co_{20}$ 的XRD图谱^[32]图 3 $RE_{55}Al_{25}Co_{20}$ 金属玻璃的DSC曲线(a)和 $RE_{55}Al_{25}Co_{20}$ 金属玻璃的DTA曲线(b)^[32]

表 2 RE₅₅Al₂₅Co₂₀ 的热力学参数: 玻璃转变温度 T_g , 晶化起始温度 T_x , 融化起始温度 T_m , 约化玻璃转变温度 T_{rg} , $\Delta T = T_x - T_g$, $\gamma = T_x / (T_g + T_x)$ 和临界尺寸 d_c [32]

成分	d_c/mm	T_g/K	T_x/K	T_m/K	$\Delta T/\text{K}$	T_{rg}/K	γ
Y ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	2	633	694	1035	61	0.597	0.410
La ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	5	477	540	712	63	0.619	0.433
Ce ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	1	—	538	675	—	—	—
Pr ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	5	509	585	806	76	0.616	0.438
Nd ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	2	525	593	839	68	0.611	0.428
Sm ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	1	529	555	842	26	0.598	0.393
Gd ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	2	585	657	949	72	0.602	0.422
Tb ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	3	612	674	973	62	0.611	0.418
Dy ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	3	635	708	998	73	0.616	0.425
Ho ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	3	649	707	1035	58	0.615	0.415
Er ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	5	633	722	1056	59	0.628	0.414

表 3 RE₅₅Al₂₅Co₂₀ 的密度 ρ , 弹性常数(杨氏模量 E , 剪切模量 G , 体模量 B 和泊松比 ν), 压缩强度 σ_f , 显微硬度 H_v 以及德拜温度 θ_D [32]

成分	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	E/GPa	G/GPa	B/GPa	ν	θ_D/K	σ_f/MPa	H_v/GPa
Y ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	4.683	—	—	—	—	—	1203	4.42
La ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	5.802	40.90	15.42	39.34	0.327	181	989	3.48
Pr ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	6.373	45.90	17.35	43.48	0.324	190	1007	2.58
Nd ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	6.584	—	—	—	—	—	996	3.73
Gd ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	7.343	—	—	—	—	—	737	4.72
Tb ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	7.488	59.53	22.85	50.19	0.302	203	834	4.42
Dy ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	7.560	61.36	23.52	52.22	0.304	205	717	4.70
Ho ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	7.888	66.64	25.42	58.81	0.311	210	869	4.14
Er ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	8.157	70.72	27.08	60.70	0.306	215	1117	5.45

2 稀土基块体金属玻璃的特性

稀土基块体金属玻璃作为块体金属玻璃的一个系列, 展现出许多奇特的现象, 如镧基 BMGs 的低温超导现象 [35], 铈基 BMGs 有优良的近室温塑性 [20], 镧铈基 BMGs 在高压下发生相变 [36], 镨基及钕基 BMGs 的硬磁性质 [37], 镱基、钪基和铪基 BMGs 的自旋玻璃及大磁熵效应 [38] 等, 这些 BMGs 材料不但为基础研究提供了很好的模型, 同时还具有潜在的应用前景, 如铈基金属玻璃是一种可进行微纳米加工的材料 [22], 钕基和镨基金属玻璃可以作为硬磁材料, 钐基金属玻璃可以作为磁制冷材料等 [39].

2.1 金属塑料

Ce 基块体金属玻璃的一系列成分可以在近开水的温度附近像塑料那样进行复杂的成型加工, 我们称这种具有优异加工特性的非晶态金属合金为非晶态金属塑料, 简称金属塑料. 由于金属塑料的玻璃转变温度与通常的聚合物玻璃类似, 因此完全可以利用它的过冷液体的特性进行超塑性形变. 在室温时, 金属塑料表现出和其他块状金属玻璃相类似的脆性断裂, 几乎没有明显的压缩塑性. 但是当温度增加几十度, 如在 90℃ 时, 金属塑料就可以在很低的压力下实现超塑性压缩. 所以 Ce 基金属塑料可以在开水中十分方便地进行压缩、拉伸、扭曲、压印等

塑性加工和变形, 图 4 为典型的 $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ 金属塑料在开水中表现出超塑性的照片。

金属塑料在很低的温度下(如 $70\sim 130^\circ\text{C}$)就进入了黏流态, 只需要很低的应力就可以变形, 在 10^{-3} s^{-1} 应变速率下, 变形压力仅仅 50 MPa。但在室温时, 金属塑料的强度却很高, 其断裂强度为 490 MPa, 接近于普通 Al 和 Mg 合金的强度, 如 Al 合金 2014-T651 和 Mg 合金 ZE63A-T6^[40]。将 Ce 基金属塑料作为微米压印成型材料, 它的显著特点是比一般塑料的强度高, 但软化点和塑料类似, 所以不需要高的温度和能量就可以方便地实现高精度的微米甚至纳米尺度的压印成型。借助于现代的 FIB 加工技术, Ce 基金属塑料还可以在 200 nm 的尺度上进行图形和器件的制作, 并且可以用扫描电子显微镜进行原位观察, 这是一般绝缘材料不能做到的。

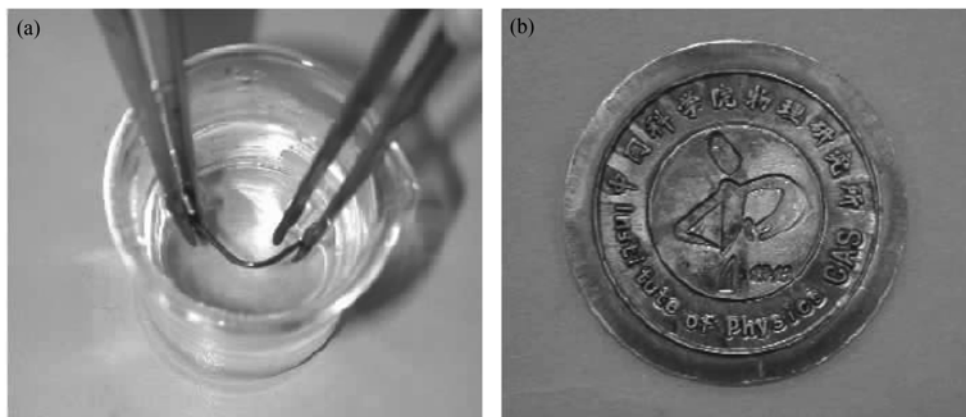


图 4 金属塑料在开水中用镊子夹着弯曲的图片(a)和金属塑料在开水中压印的中国科学院物理研究所的所徽图案(b)^[20,22]

金属塑料的玻璃转变温度接近室温, 因此它的热稳定性至关重要, 它关系到该金属塑料能否在室温时稳定存在。通过研究金属塑料的时间-温度-转变曲线(称之为 TTT 曲线)可以考察其在室温的稳定性。结果显示, 在 85°C 时晶化开始发生的孕育时间大约是 9 h, 这和典型的 Zr 基金属玻璃在其玻璃化温度(大约 400°C)附近退火类似^[41]。通过 TTT 图的结果计算, 外推到室温时, 该金属塑料发生晶化的孕育时间大约是 10^{10} s , 即约 200 年, 这说明该 Ce 基金属塑料能够在相当长时间内稳定存在。在室温下放置了 3 个月的样品, 在 120°C 等温条件下进行 DSC 测试, 样品没有发生明显的晶化。金属玻璃能否稳定存在是非晶态物理的重要问题之一, 由于该金属塑料的玻璃转变温度接近室温, 因此也是一种理想的研究金属玻璃的结构转变和结构弛豫的材料。

2.2 磁热效应

随着低温凝聚态物理的发展和人类对环境问题日益重视, 近十几年磁热效应在材料界、物理界和工程界都获得了广泛的关注。相对传统的气体压缩制冷, 磁制冷具有高效节能, 无环境污染, 运行可靠, 体积小, 重量轻, 噪音小等一系列优点^[42-46]。因此, 寻找高效的制冷材料成为很多材料学家和技术专家关注的问题。非晶材料由于其自身的优越性而受到广泛的关

注 [38,39,47,48], 其成分连续可调, 涡流损耗小, 良好的抗腐蚀性, 制备方便等优点都为其作为制冷材料提供了方便之门. 通过对稀土基块体非晶磁热效应的系统研究, 我们发现在 2~100 K 的温度区间, 稀土基块体非晶在较宽的温度区间都表现出较大的磁熵变, 说明其作为制冷材料具备独特的优势.

图 5(a) 的是 Gd-基块体非晶随温度变化的磁化曲线, 可见, 在离居里温度较远的温区, 其磁化强度的变化比较平滑, 表明了材料的均匀性, 同时在居里温度附近其陡峭的变化则预示着大的磁熵变. 图 5(b) 是 Ho-基和 Dy-基大块非晶的磁化强度随温度的变化曲线, 加磁场冷却和零磁场冷却的磁化曲线出现分岔说明这两种非晶表现出类似自旋玻璃的特点. 图 5(b) 插图为 Ho 基大块非晶的交流磁化率随频率的变化, 此变化关系进一步证实了其类似自旋玻璃的动力学行为. 图 6 所示的是由麦克斯韦关系计算的 Gd-, Tb-, Ho-, Dy-, Er-基块体非晶在外场 5 T 变化下导致的磁熵变化. 典型的块体非晶 $\text{Gd}_{53}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Zr}_3$, $\text{Ho}_{30}\text{Y}_{26}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$, $\text{Dy}_{50}\text{Gd}_7\text{Al}_{23}\text{Co}_{20}$ 和 $\text{Er}_{50}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}\text{Y}_6$ 磁熵变化分别为 9.40 , 10.76 , 9.77 和 $15.91 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 这些值与典型的制冷材料如 Gd 单质和 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ 的磁熵变化值相当甚至更大.

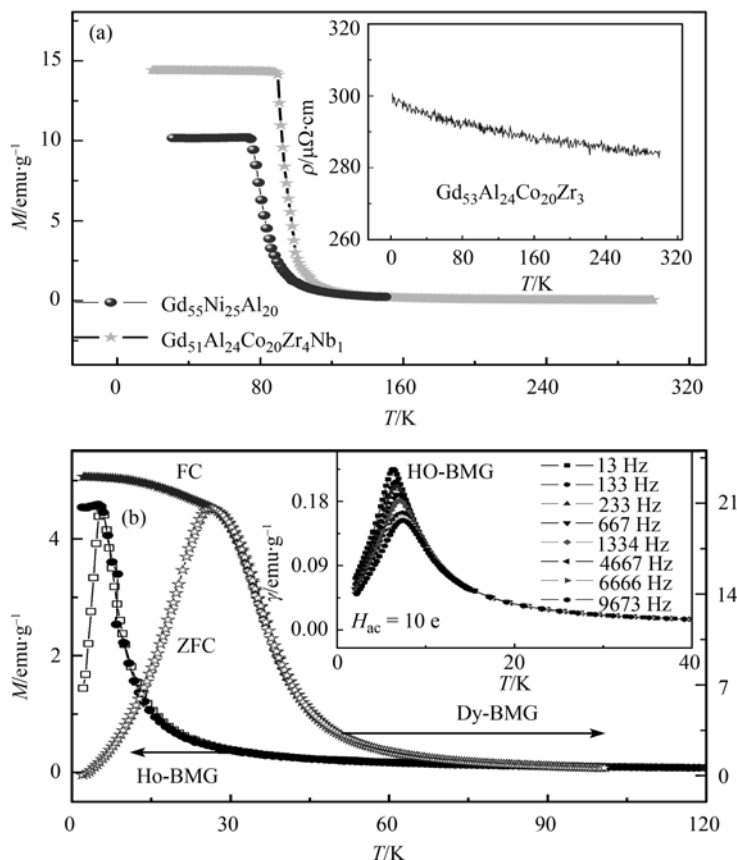


图 5 磁化曲线

(a) 两种 Gd 基块体非晶的磁化曲线, 插图为 Gd 基块体非晶的电阻随温度的变化; (b) Ho 和 Dy 基块体非晶的加磁场冷却 (FC) 和零磁场 (ZFC) 冷却下的磁化曲线, 插图为 Ho 基块体非晶不同频率下的交流磁化率 [38] ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$)

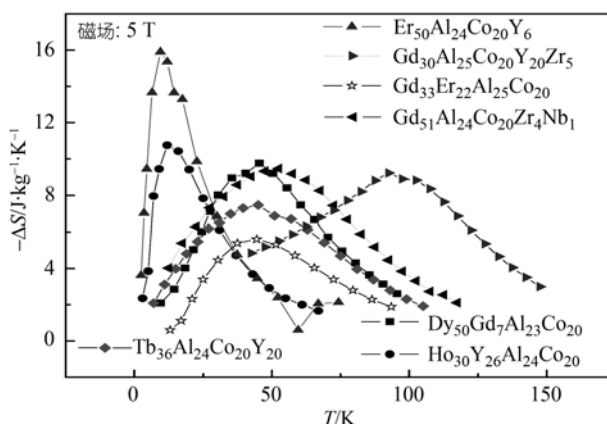


图 6 几种典型的稀土基块体非晶在 5 T 外场变化下磁熵随温度的变化

稀土基块体金属玻璃结构的无序没有损害稀土单质所拥有的大磁熵变, 相反, 降低磁滞的同时把大的磁熵变拓展到更宽的温区, 从而导致其拥有更大的制冷效率. 结合方便的制备, 良好的热稳定性, 优异的力学和抗腐蚀性能, 较高的电阻, 优良的软磁性能及过冷液相区优越的加工处理能力等特点, 使得该类材料在磁致冷应用方面独具魅力.

2.3 重费米子行为

重费米子现象是近代凝聚态物理中的热点问题之一^[48]. 这一问题关系到一系列拥有 f 电子的材料, 它们的热力学和输运性质在低温下出现反常现象. 无序可以影响重费米子行为, 一些无序的重费米子化合物表现出非费米液行为. 然而, 这些晶体化合物中的无序主要来自部分组成元素的替代, 无序度只能从理论的角度分析, 没有直接的实验证据证明无序对重费米子行为的影响^[49].

对于同时拥有结构无序和 $4f$ 电子的 Ce 基大块非晶, 无序是一种强的结构无序, 很容易通过 X 射线衍射和电子衍射的方法界定, 同时也可用退火的方法来调制非晶中无序的强度. 考虑到价态和离子半径的相似性, 用非磁性的 La 取代含 $4f$ 电子的 Ce, 在较宽的成分范围内能形成单一的非晶相, 这有利于在没有改变无序结构的基础上研究无序对 $4f$ 电子的影响.

图 7(a)显示了大块非晶 $\text{Ce}_x\text{La}_{65-x}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_5$ ($x=0, 10, 20, 65$) 的低温比热 C_p , 可以看出, 当温度低于 10 K 时, 含 Ce 块体金属玻璃的低温比热明显比对应的 La 基块体非晶的比热大 (La 基块体非晶的 C_p 在 3.2 K 时有跃变是由于其发生了超导转变). 由于该组大块非晶结构具有相似性, 所以两者的比热差即是 Ce 的 $4f$ 电子的比热 C_{el} (插图 7(b)). 图 7(c)显示了 $4f$ 电子比热的温度系数 $\gamma = C_{el}/T$ 与 T 的关系, 可看出, 对于 $x=10, 20, 65$ 的块体非晶 $\text{Ce}_x\text{La}_{65-x}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_5$, 在 0.53 K 时 $4f$ 电子比热的温度系数 γ 分别为 1789, 2282 和 811 $\text{mJ/mol}\cdot\text{K}^2$, 表现为重费米子行为. 通过磁化率及低温电阻的测量, 进一步证实了该结论^[50].

为了进一步研究无序对重费米子行为的影响, 对 $\text{Ce}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_5$ 的弛豫态进行了研究. 随着退火时间的延长, 非晶结构发生弛豫, 无序度逐渐降低. 该合金不同退火时间下 $4f$ 电子比热系数的外推值 γ (0 K) 如图 8 所示. 当在玻璃转变温度以下退火 90 h 后, 其 $4f$ 电子比热系数

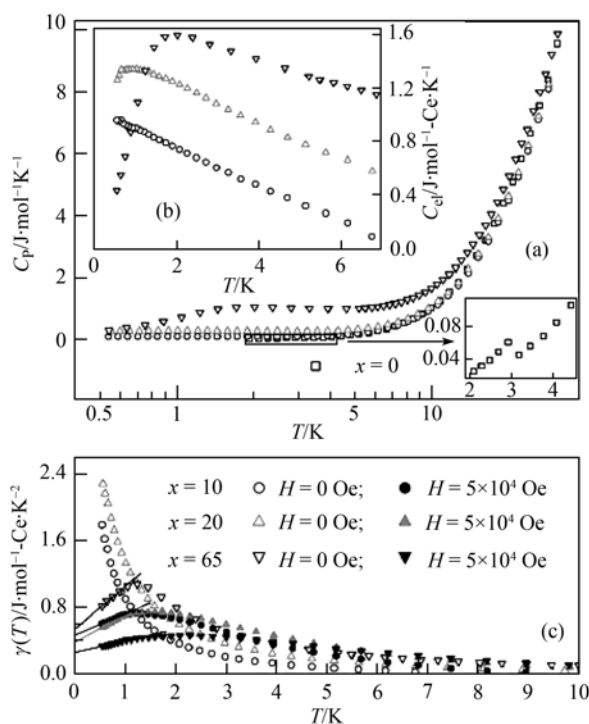


图7 大块非晶 $\text{Ce}_x\text{La}_{65-x}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{15}$ ($x=0, 10, 20, 65$) 的低温比热

(a) $H=0$ Oe 时比热 C_p 与 $\log_{10}T$ 的关系; (b) $H=0$ Oe 时 4f 电子的比热 C_{el} 与温度 T 的关系; (c) $H=0$ Oe 和 $H=5\times 10^4$ Oe 时 4f 电子比热的温度系数 $\gamma(T)$ 与 T 的关系^[50]

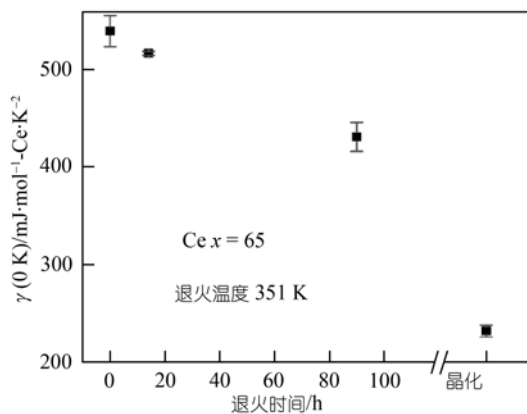


图8 不同退火时间下 $\text{Ce}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_5$ 的 4f 电子比热系数的外推值 $\gamma(0\text{ K})$ ^[50]

$\gamma(0\text{ K})$ 由原始态的 $540\text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Ce}\cdot\text{K}^{-2}$ 下降到 $431\text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Ce}\cdot\text{K}^{-2}$ 。退火 120 h 后, 样品开始晶化, 其 $\gamma(0\text{ K})$ 比非晶态的要小得多。随着无序度的降低, 样品 4f 电子比热系数 $\gamma(0\text{ K})$ 呈减小的趋势, 说明无序在重费米子形成过程中起重要作用。

非晶结构中的重费米子行为对理解低温下的电子强关联具有重要作用。先前研究的重费米子行为只在晶体中出现, 一些重费米子理论指出无序可能导致重费米子行为, 但很难在实验上给出直接的证明。Ce 基非晶中的重费米子行为, 对研究无序对重费米子的影响提供了很好的模型, 在研究重费米子的起源问题中具有十分重要的作用。

2.4 Nd 基的硬磁性

1996 年, 人们发现了具有硬磁性质的三元块体金属玻璃 Nd-Fe-Al 和 Pr-Fe-Al。该材料在室

温下即表现出硬磁性, 引起了广泛关注^[51,52]. 传统意义上的非晶是原子无序堆积的结构, 应为各向同性, 在磁性上常表现为软磁性, 但Nd-Fe-Al系列和Pr-Fe-Al系列的块体金属玻璃却表现出硬磁性, 因此对其硬磁性的来源和与结构的研究具有重要的科学和应用价值.

图 9 为 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体非晶在不同退火温度下(退火时间均为半小时)其内禀矫顽力(H_C)、饱和磁化强度(M_s)和剩余磁化强度(M_r)的变化, 插图为样品在室温下的磁滞回线. 由图 9 可见, 未退火样品的矫顽力、饱和磁化强度和剩磁分别为 326 kA/m, 10.8 Am^2/kg , 7.2 Am^2/kg , 为硬磁材料. 当退火温度达到 760 K 后, 材料完全晶化, 其硬磁性质消失而呈顺磁性.

$\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 铸态样品的磁力图显示, 该材料具有平均周期约为 360 nm 的磁畴结构, 与纳米晶复合永磁材料的磁畴结构非常相似. 一般认为, Nd-Fe-Al 系块体非晶中存在大量短程有序的原子团簇, 团簇之间的交换耦合作用可以导致非晶体系高的矫顽力. 考虑到 X 射线衍射可以检测出大于 2 nm 的有序结构, 因此铸态 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 样品短程有序的原子团簇最大尺度只有几纳米. 磁力图显示样品的磁畴尺度为亚微米量级, 一个磁畴中应有 $10^3 \sim 10^4$ 个磁性短程有序原子团簇组成, 强烈的交换耦合相互作用使这些团簇的磁矩处于一致的磁化方向.

铸态的 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$ 室温下为顺磁性, 用 Fe 元素对 Cu 元素进行替代, 可以得到一系列 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20-x}\text{Fe}_x$ 的成分. 随着 Fe 含量的增加, 材料由顺磁性逐渐变为硬磁性. 通过高分辨电子透射显微镜观察其结构, 发现随着铁含量的增加, 非晶基底中纳米颗粒的含量逐渐增多, 最终变为纳米晶^[11], 说明 Nd-Fe-Al 系列块体非晶中的硬磁性来源于磁性原子团簇之间的交换耦合作用. Pr-Fe-Al 系列的块体非晶中硬磁性的机制与 Nd 基块体非晶类似.

综上所述, 稀土基块体非晶普遍具有较好的形成能力, 又拥有丰富多样的现象和特性. 对于这些丰富特性的起源一般认为与稀土元素的特殊的电子结构和原子结构密切相关. Ce 基块体非晶的低温塑性和其他很多反常的现象已被证实与其较低的模量、Ce 元素特殊的 4f 电子结构和体系某种可能的共价键结构有关联. Nd(Pr)基块体非晶硬磁性来源于其特殊的富稀土的纳米晶(少量)和富 Fe 的非晶基底(大量)的复合结构. 可见稀土基块体非晶的性能对电子和原子结构非常敏感, 进一步澄清两者的关系有待于更多稀土基非晶材料的开发和更多的结构和性能的研究.

3 结论和展望

从早期轻稀土基块体非晶的制备和模量性质的研究过程中, 我们总结出模量规则来评价玻璃的形成能力和热稳定性. 后期又从弹性模量规则出发, 结合已有的经验准则和判据, 我们

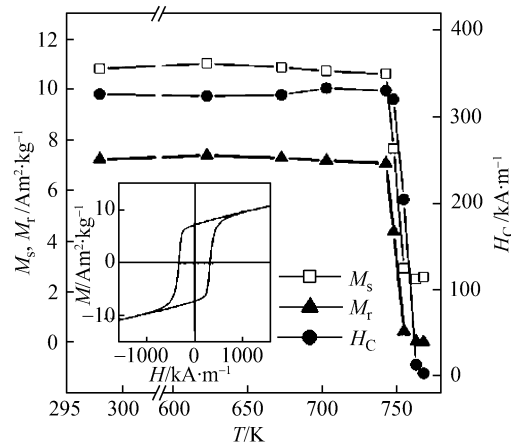


图 9 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体非晶在不同退火温度下其内禀矫顽力(H_C)、饱和磁化强度(M_s)和剩余磁化强度(M_r)的变化, 插图为样品在室温下的磁滞回线^[8]

又开发出一系列拥有自主知识产权的具有较好玻璃形成能力和较高热稳定性的稀土基块体金属玻璃。

作为块体非晶的一个特别的系列, 稀土基块体金属玻璃已经展现出独特的物理、化学、力学特性, 这使其成为材料领域非常具有理论研究和应用价值的材料。Ce 基块体非晶不仅拥有很好的形成能力而且拥有所有块体非晶中最低的玻璃转变温度点, 这两点赋予 Ce 基块体非晶独特的近室温加工特性。优良的导电性、优异的力学性能和热稳定性以及类似塑料的优良近室温加工成型的超塑性, 表明该材料在用于微纳米级的微塑性变形和微加工器件材料方面拥有良好的应用前景。具有硬磁特性的 Nd(Pr)-Fe-Al 系列大块金属玻璃, 相比其他同类材料, 在过冷液相区有高的塑性应变, 非常容易制成球状、薄片、环形、柱体、卷材以及其他形状, 可应用于永磁体以及电子设备中的组件或器件。重稀土(Gd, Tb, Dy, Ho 等)基块体金属玻璃具备丰富的磁结构和热稳定性, 不仅是理想的研究电输运特性, 磁转变和低温磁激发等系列基本问题的理想材料, 而且在作为功能材料方面有一定的应用前景。我们的研究已经证实, 重稀土基块体非晶在磁制冷方面表现出自己独特的优势, 具备潜在的应用价值。

与非晶薄膜相比, 稀土基块体金属玻璃可获得三维尺寸的铸件, 有易于加工成型等优势, 作为潜在的功能材料诸如磁光记录材料、磁致冷材料、磁致伸缩材料等方面, 具有更大的应用价值和潜力。随着对稀土基块体金属玻璃的研究不断深入, 相信稀土基块体金属玻璃将展现出更广阔的应用前景。

致谢 感谢潘明祥、王汝菊、白海洋研究员, 赵德乾高级工程师, 魏炳忱、张志、赵作峰、张博、李松、汤美波、王永田、王军强、于海滨对本工作有益的讨论和帮助。

参考文献

- 1 Chen H S. Glassy metals. Rep Prog Phys, 1980, 43: 353—432[DOI]
- 2 Egami T. Magnetic amorphous alloys: Physics and technological applications. Rep Prog Phys, 1984, 47: 1601—1725[DOI]
- 3 Perker A, Johnson W L. A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. Appl Phys Lett, 1993, 63(17): 2342—2344[DOI]
- 4 Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. Acta Mater, 2000, 48: 279—306[DOI]
- 5 Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses. Mater Sci Eng R, 2004, 44: 45—59[DOI]
- 6 黄小卫, 李红卫, 王彩凤, 等. 我国稀土工业发展现状及进展. 稀有金属, 2007, 31(3): 279—288
- 7 Wang W H. Correlations between elastic moduli and properties in bulk metallic glasses. J Appl Phys, 2006, 99(9): 093506[DOI]
- 8 Wei B C, Pan M X, Wang W H, et al. Domain structure of a $Nd_{60}Al_{10}Fe_{20}Co_{10}$ bulk metallic glass. Phys Rev B, 2001, 64(1): 012406[DOI]
- 9 Li Z, Bai H Y, Pan M X, et al. Formation, properties, thermal characteristics, and crystallization of hard magnetic Pr-Al-Fe-Cu bulk metallic glasses. J Mater Res, 2003, 18(9): 2208—2213[DOI]
- 10 Wei B C, Xia L, Eckert J, et al. Anomalous thermal stability of Nd-Fe-Co-Al bulk metallic glass. Acta Mater, 2002, 50: 4357—4367[DOI]

- 11 Zhang Z, Zhao D Q, Wang W H. Microstructure- and property-controllable NdAlNiCuFe alloy by varying Fe content. *J Mater Res*, 2005, 20(2): 314—319[DOI]
- 12 Zhang Z, Xia L, Wang W H, et al. Structural evolution and property changes in Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ bulk metallic glass during crystallization. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(23): 4371—4373[DOI]
- 13 Xia L, Tang M B, Xu H, et al. Kinetic nature of hard magnetic Nd₅₀Al₁₅Fe₁₅Co₂₀ bulk metallic glass with distinct glass transition. *J Mater Res*, 2004, 19(5): 1307—1310[DOI]
- 14 Zhao Z F, Wen P, Wang W H, et al. Formation and properties of Pr-based bulk metallic glasses. *J Mater Res*, 2006, 21(2): 369—374[DOI]
- 15 Wang Y T, Pang Z Y, Wang W H, et al. Doping-induced formation of bulk nanocrystalline alloy from metallic glass with controllable microstructure and properties. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352: 444—449[DOI]
- 16 Zhang Z, Wang R J, Wang W H, et al. Elastic behavior and microstructural characteristic of Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ bulk metallic glass investigated by ultrasonic measurement under pressure. *J Phys-Condens Matter*, 2003, 15: 4503—4509[DOI]
- 17 Zhao Z F, Zhang Z, Wang W H, et al. A highly glass-forming alloy with low glass transition temperature. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(26): 4699—4701[DOI]
- 18 Wang Y T, Pan M X, Zhao D Q, et al. Unusual diamagnetic response in PrAlNiCuFe metallic glasses. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(14): 2881—2883[DOI]
- 19 Wang Y T, Pan M X, Zhao D Q, et al. Multiple spin-glass-like behaviors in a Pr-based bulk metallic glass. *Phys Rev B*, 2006, 74(6): 064422[DOI]
- 20 Zhang B, Greer A L, Wang W H, et al. Amorphous metallic plastic. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(20): 205502[DOI]
- 21 Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Formation of cerium-based bulk metallic glasses. *Acta Mater*, 2006, 54: 3025—3032[DOI]
- 22 张博, 汪卫华. 钕基块体金属玻璃的研究进展. *科学通报*, 2007, 52(13): 1477—1494
- 23 Luo Q, Zhang B, Zhao D Q, et al. Aging and stability of cerium-based bulk metallic glass. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(15): 151915[DOI]
- 24 Zhang B, Wang R J, Zhao D Q, et al. Properties of Ce-based bulk metallic glass-forming alloys. *Phys Rev B*, 2004, 70(22): 224208[DOI]
- 25 Zhang B, Wang R J, Zhao D Q, et al. Superior glass-forming ability through microalloying in cerium-based alloy. *Phys Rev B*, 2006, 73(9): 092201[DOI]
- 26 Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Metallic plastics based on misch metals. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352: 5687—5690[DOI]
- 27 Xi X K, Li S, Wang R J, et al. Bulk Scandium-based metallic glasses. *J Mater Res*, 2005, 20(9): 2243—2247[DOI]
- 28 Li S, Wang R J, Pan M X, et al. Bulk metallic glasses base on heavy rare earth dysprosium. *Scripta Mater*, 2005, 53: 1489—1492[DOI]
- 29 Li S, Wang R J, Pan M X, et al. Heavy rare earth based bulk metallic glasses with high thermal stability. *Intermetallics*, 2006, 14: 592—595[DOI]
- 30 Li S, Wang R J, Pan M X, et al. A bulk metallic glass based on heavy rare earth gadolinium. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351: 2568—2571
- 31 Li S, Xi X K, Wei Y X, et al. Formation and properties of new heavy rare-earth-based metallic glasses. *Sci Tech Adv Mater*, 2005, 6: 823—827[DOI]
- 32 Li S, Wang R J, Pan M X, et al. Formation and properties of RE₅₅Al₂₅Co₂₀ (RE = Y, Ce, La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, and Er) bulk metallic glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2008, 354: 1080—1088[DOI]
- 33 Wei Y X, Zhang B, Wang R J, et al. Erbium and cerium based bulk metallic glasses. *Scripta Mater*, 2006, 54(4): 599—602[DOI]
- 34 Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, et al. Hard and fragile holmium-based bulk metallic glasses. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(18): 181909[DOI]
- 35 Tang M B, Bai H Y, Wang W H. Bulk metallic superconductive La₆₀Cu₂₀Ni₁₀Al₁₀ glass. *J Non-Cryst Solids*, 2005,

- 351: 2572—2575[DOI]
- 36 Zeng Q S, Li C Y, Feng C M, et al. Anomalous compression behavior in lanthanum/cerium-based metallic glass under high pressure. *Proc Natl Acad Sci*, 2007, 104(34): 13565—13568[DOI]
- 37 Inoue A. Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties. *Mater Sci Eng A*, 1997, 226-228: 357—363[DOI]
- 38 Luo Q, Zhao D Q, Wang W H, et al. Magnetocaloric effect of Ho-, Dy-, and Er-based bulk metallic glasses in helium and hydrogen liquefaction temperature range. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(21): 211903[DOI]
- 39 Luo Q, Zhao D Q, Wang W H, et al. Magnetocaloric effect in Gd-Based bulk metallic glasses. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(8): 081914[DOI]
- 40 Cardarelli F. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. London: Springer, 2000
- 41 Waniuk T. Timescales of crystallization and viscous flow of the bulk glass-forming Zr-Ti-Ni-Cu-Be alloy. *Phys Rev B*, 2003, 67(18): 184203[DOI]
- 42 Vitalij K P, Karl A, Gschneidner J. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *J Mag Mag Mater*, 1999, 200: 44—56[DOI]
- 43 Tegus O, Bruck E, Buschow K H J, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 2002, 415: 150—152[DOI]
- 44 Provenzano V, Shapiro A J, Shull R D. Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ by the addition of iron. *Nature*, 2004, 429: 853—857[DOI]
- 45 Atalay S, Gencer H, Kolat V S. Magnetic entropy change in $\text{Fe}_{74-x}\text{Cr}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ ($x = 14$ and 17) amorphous alloys. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351: 2373—2377
- 46 Franco V, Blázquez J S, Conde A, et al. A finemet-type alloy as a low-cost candidate for high-temperature magnetic refrigeration. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(4): 042505[DOI]
- 47 Didukh P, Slawska-Waniewska A. Magnetocaloric effect in slightly crystallized Co-Nb-Cu-Si-B alloy. *J Mag Mag Mater*, 2003, 254-255: 407—409[DOI]
- 48 Varma C M. Thirty years of heavy fermions: Scientific setting for their discovery and partial understanding. *Phys B*, 2006, 378-380: 17—22[DOI]
- 49 Miranda E, Dobrosavljevic V. Disorder-driven non-Fermi liquid behavior of correlated electrons. *Rep Phys Phys*, 2005, 68: 2337—2408[DOI]
- 50 Tang M B, Wang W H, Bai H Y, et al. Heavy-fermion behavior in cerium-based metallic glasses. *Phys Rev B*, 2007, 75(17): 172201[DOI]
- 51 Xing L Q, Eckert J, Löser W, et al. Atomic ordering and magnetic properties in NdFeBCoAl solids. *J Appl Phys*, 2000, 88(6): 3565—3569[DOI]
- 52 Dan N H, Phuc N X, Hong N M, et al. Multi-magnetic phase behavior of the $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ amorphous hard magnetic alloy. *J Mag Mag Mater*, 2001, 226-230: 1385—1387[DOI]