

# 应用调制差示扫描量热计 (Modulated - DSC) 分离非晶态合金的玻璃化转变 \*

吕昭平 李 毅

(Department of Materials Science, National University of Singapore, Singapore 119260)

黄思峻 冯元平

(Department of Physics, National University of Singapore, Singapore 119260)

卢 柯

(中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110015)

**摘 要** 应用调制差示扫描量热计对非晶态合金  $La_{55}Al_{25}Ni_{10}Cu_{10}$ ,  $Mg_{65}Zn_{35}$ ,  $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$  以及  $Zr_{30}Y_{30}Al_{15}Ni_{25}$  的玻璃化转变过程进行了研究. 在  $Mg_{65}Zn_{35}$  和  $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$  合金中观察到了玻璃化转变; 在  $Mg_{65}Zn_{35}$ ,  $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$  以及  $Zr_{30}Y_{30}Al_{15}Ni_{25}$  中甚至观察到两个玻璃化转变过程. 由于能够清楚地观察到玻璃化转变过程, 因此可以得到更加精确的约化玻璃化转变温度(玻璃化转变温度/熔点).

**关键词** 调制差示扫描量热计, 非晶态合金, 玻璃化转变

中图法分类号 TGI15.25, TGI39 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(1999)01-0073-77

## STUDY OF GLASS TRANSITION AND CRYSTALLIZATION IN FOUR METALLIC GLASSES USING TEMPERATURE MODULATED DSC

L ÜZhaoping (Z. P. L), LI Yi (Y. Li)

Department of Materials Science, National University of Singapore, Singapore 119260

NG Ser Choon (S. C. Ng), FENG Yuanping (Y. P. Feng)

Department of Physics, National University of Singapore, Singapore 119260

LU Ke

State Key Laboratory for RSA, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: Dr LI Yi, senior lecturer, Tel: (65) 8743348, Fax: (65) 7763604, E-mail: masliy@nus.edu.sg

Manuscript received 1998-03-18, in revised form 1998-06-04

**ABSTRACT** Glass transition behaviour of some metallic glasses can not be studied and observed by conventional DSC due the fact that they are closely followed by crystallization. However, the newly developed temperature modulated DSC can separate these two transformations. Four metallic glasses,  $La_{55}Al_{25}Ni_{10}Cu_{10}$ ,  $Mg_{65}Zn_{35}$ ,  $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$  and  $Zr_{30}Y_{30}Al_{15}Ni_{25}$ , have been studied by a temperature modulated differential scanning calorimetry (MDSC). It is clearly demonstrated that the glass transition can be separated from crystallization by the MDSC. Two glass transitions have been observed for  $Mg_{65}Zn_{35}$ ,  $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$  and  $Zr_{30}Y_{30}Al_{15}Ni_{25}$ . Due to clearer observation of glass transition, the calculation of reduced glass temperature  $T_{rg}$  can now be obtained with greater confidence.

**KEY WORDS** Modulated DSC, metallic glass, glass transition

差示扫描量热计 (DSC) 已经广泛地应用于材料测量相变过程中的热量和温度变化. 差热分析过程一般是在恒定

加热或等温中进行. 总热流量的变化可以用下式表述<sup>[1]</sup>

$$dH/dt = -C_p + f(T, t) \quad (1)$$

式中,  $H$  代表总热流量 (W/g),  $C_p$  是试样热容 (J/(g·K)), 是加热速率 (K/s),  $T$  是绝对温度 (K),  $t$  是时间 (s). 式(1) 右边第一项为热力学项 (或称为可逆热流); 第二项是温度

\*收到初稿日期: 1998-03-18, 收到修改稿日期: 1998-06-04

作者简介: 吕昭平, 男, 1970年生, 博士研究生

与时间的函数,由动力学控制,为不可逆热流.在常规差热分析仪中所测的热流量包括以上“可逆”和“不可逆”两部分.

1993年,一种新的差热分析仪——温度调制差示扫描量热计(Temperature-Modulated DSC)问世<sup>[1,2]</sup>.该仪器的优点之一是能够将可逆热流和不可逆热流从总热流中区分开<sup>[3-5]</sup>.在调制示扫描量热计的升温过程中,实际的样品温度是在一个恒定升温速度上迭加一个小的正弦温度变化.故样品温度的实际变化为

$$T = T_0 + bt + A \sin[(2Pt)/P] \quad (2)$$

式中,  $T_0$  是起始温度(K),  $A$  是调制振幅( ),  $P$  是调制周期(s).从式(2)可以看出,瞬时加热速率( $dT/dt$ ),将围绕着平均加热速度做余弦函数波动.

图1为调制温度  $T$  随时间  $t$  的变化关系.该仪器在测量热流瞬时振幅的同时也测量平均热流量(即总热流量),然后再通过适当的 Fourier 分析,得到可逆热流量和不可逆热流量.目前该仪器已广泛应用于高分子材料的热分析中,如测量其热容、晶化及熔化等等<sup>[3-7]</sup>.

对于大多数玻璃化转变温度同晶化温度非常接近的非晶态合金,常规的差热分析仪很难将它们分开.玻璃化转变过程是一个可逆过程,连续加热时合金吸收的热量主要是补偿自身热容增加的需求,而晶化过程则是一个不可逆放热过程.故调制差示扫描量热计能够通过分离可逆热流和不可逆热流,而将相变过程中的可逆和不可逆过程分开.这种研究在分子聚合物以及硫属化合物玻璃中已多有报道<sup>[6,7]</sup>,但尚未见以调制差示扫描量热计研究非晶态合金.本文应用该仪器研究了  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ ,  $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{35}$ ,  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  以及  $\text{Zr}_{30}\text{Y}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$  四种非晶态合金的玻璃化转变过程.

## 1 实验过程

使用99.9%的纯镧、钕和锆,99.99%的纯镍和

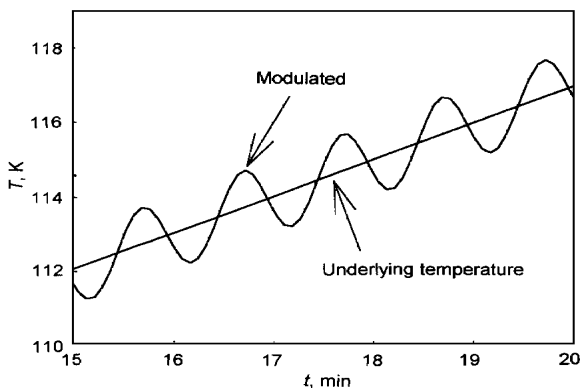


图1 调制差热分析过程中调制温度随时间的变化关系

Fig. 1 The modulated temperature change as a function of time in MDSC

铁,以及99.999%的纯铝,在真空电弧熔炼炉中熔炼出  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ ,  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  以及  $\text{Zr}_{30}\text{Y}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$  三种母材合金.使用99.99%纯锌和镁,通过感应加热制备出  $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{35}$  合金.然后再使用单辊甩带机在氩气氛中制备出带状非晶态合金试样.所有的差热分析均在美国TA仪器公司制造的调制差示扫描量热计DSC 290上进行.为了得到精确和可重复性的结果,平均加热速率、调制振幅以及调制周期这三个重要的参数必须慎重选择.在一个被研究的相变过程中至少应该有四次调制循环.本实验中调制幅度为1 K,平均加热速率为1或5 K/min,调制周期为60 s,样品质量一般为8—15 mg.所有的实验至少重复三次以消除实验误差.图2给出了在平均加热速率1 K/min下调制热流

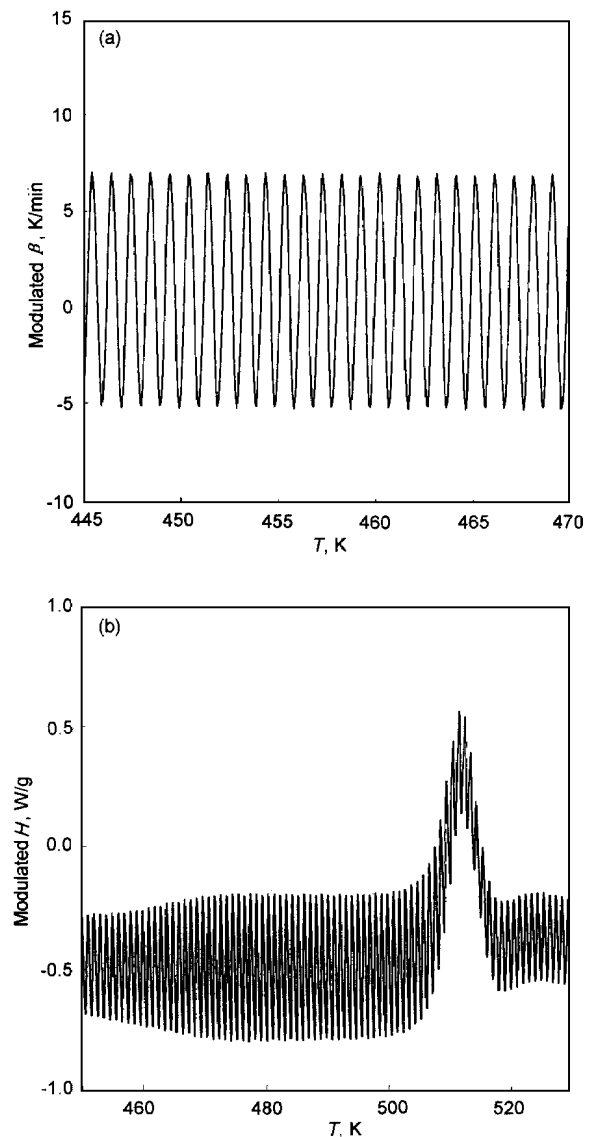


图2 调制加热速率及调制热流量与温度的关系

Fig. 2 Modulated heating rate (a) and modulated heat flow (b) as a function of temperature at underline heating rate of 1 K/min

量曲线和调制加热速率曲线, 从图可以看出选择的实验参数适当。

## 2 实验结果与分析

图 3 为四种非晶态合金的常规差热分析结果。从图可以看出, 在加热速率为  $1 \text{ K/min}$  时  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$  具有明显的玻璃化转变过程, 其玻璃化转变起始温度为  $438 \text{ K}$ 。同时它也有明显的晶化过程, 晶化开始温度是  $507 \text{ K}$ 。但是在  $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{35}$ ,  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  以及  $\text{Zr}_{30}\text{Y}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$  这三种非晶态合金的曲线上除了晶化转变外未观察到玻璃化转变过程。表 1 总结了用常规差式扫描量热计得到的这四种非晶态合金的玻璃化转变起始温度  $T_g$ , 晶化开始温度  $T_x$  和晶化峰值温度  $T_p$ 。

图 4a 是典型的调制差热分析的结果, 显示出非晶合金  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$  在平均速率为  $1 \text{ K/min}$  下的总热流量 HF, 可逆热流量 RHF 和不可逆热流量 NHF 三条曲线。在总热流曲线上, 有一个明显的晶化放热峰, 晶化开始温度为  $507 \text{ K}$ 。这条曲线与常规差热分析得到的热流曲线基本相同 (参考图 3)。在不可逆热流曲线上, 亦有一个晶化放热

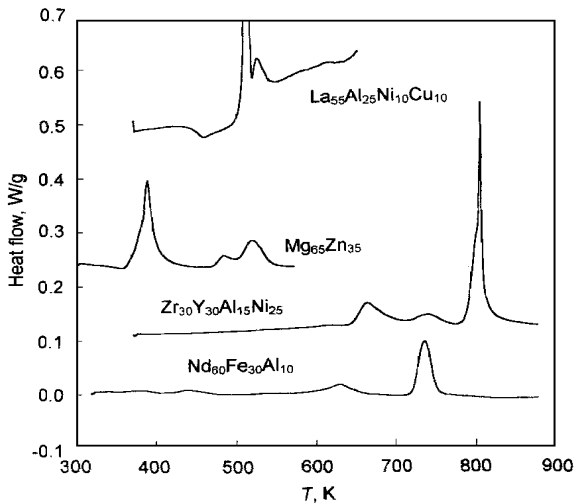


图 3 四种非晶态合金的常规差热分析的结果  
Fig. 3 Results of conventional DSC for  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ ,  $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{35}$ ,  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  and  $\text{Zr}_{30}\text{Y}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$  metallic glasses

表 1 用 DSC 得到的四种金属玻璃的特征温度

Table 1 Characteristic temperatures (K) obtained from a conventional DSC for metallic glasses  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$  (I),  $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{35}$  (II),  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  (III) and  $\text{Zr}_{30}\text{Y}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$  (IV)

Alloy	$T_g$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{x3}$	$T_{p1}$	$T_{p2}$	$T_{p3}$
I	438	507			512		
II	-	379	470				
III	-	421	608	722	439	630	736
IV	-	646	801		663	805	

峰, 晶化开始温度也是  $507 \text{ K}$ 。除此还有一个吸热峰, 这是非晶态合金本身热弛豫造成的。值得注意的是, 无论是在总热流曲线、不可逆热流曲线, 还是在常规差热分析曲线中, 晶化起始温度都保持不变。在可逆热流曲线上有一个明显的向下转变台阶, 起始温度为  $450 \text{ K}$ 。因为玻璃化转变是一个二级转变, 无吸热或放热反应, 只有热容的变化。且调制差热分析的可逆热流只跟加热速率和热容有关。故这个转变台阶反映合金的热容变化, 亦即玻璃化转变过程。但这个玻璃化转变起始温度  $450 \text{ K}$  要比常规差热分析的结果高出  $12 \text{ K}$ 。晶化过程结束后, 可逆热流曲线又向上发生一个台阶转变, 回到原来的基准线, 这说明试样的热容又改变到晶态所对应的值上。

图 4b 为非晶合金  $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{35}$  在加热速率为  $5 \text{ K/min}$  时的调制差热分析结果。从图可以看出, 总热流和不可逆热流曲线同图 3 中的常规差热分析结果相同, 两个晶化起始温度分别为  $379 (T_{x1})$  和  $470 \text{ K} (T_{x2})$ , 这些值也与常规差热分析得到的结果相等。在可逆热流曲线上, 非常清楚地有一个吸热转变台阶, 而且它与图 4a 中的可逆热流曲线上的相似, 很明显这个转变台阶代表着一个玻璃化转变过程, 起始温度约为  $359 \text{ K}$ 。当温度稍高时, 又有一个较宽较浅的吸热转变台阶, 这说明可能还有另外一个玻璃化转变过程, 起始温度大约是  $450 \text{ K}$ 。不过这两个玻璃化转变起始温度均比所对应的晶化开始温度  $379 \text{ K}$  和  $470 \text{ K}$  约低  $20 \text{ K}$  左右。

图 4c 为非晶合金  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  在  $5 \text{ K/min}$  的加热速率下的调制差热分析结果。在总热流和不可逆热流曲线上, 一共有三个晶化放热峰。其中两个在低温的峰很弱, 起始温度依次为  $420 (T_{x1})$  和  $596 \text{ K} (T_{x2})$ 。主要的强的晶化起始温度约为  $722 \text{ K} (T_{x3})$ 。在可逆热流曲线上有一个明显的吸热转变台阶, 起始温度为  $591 \text{ K}$ , 这个玻璃化起始温度也比对应的晶化温度  $596 \text{ K}$  约低  $5 \text{ K}$ 。在  $408 \text{ K}$  附近, 可能还有一个非常弱的台阶转变, 也许是另一个玻璃化转变过程, 这个微弱的转变对应着温度为  $420 \text{ K}$  的那个弱的晶化峰。值得注意的是, 在温度  $T_{x3} (722 \text{ K})$  附近没有转变台阶, 这说明并没有玻璃化转变对应着主要的最强的晶化反应。

图 4d 为非晶合金  $\text{Zr}_{30}\text{Y}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$  在  $5 \text{ K/min}$  的加热速率下的调制差热分析结果。在总热流曲线上总共有三个放热峰, 其中两个已标出的起始温度分别为  $644$  和  $792 \text{ K}$ 。在可逆热流曲线上有两个明显的吸热转变台阶, 其开始温度依次是  $629$  和  $723 \text{ K}$ 。这表明该合金有两个玻璃化转变过程, 不过它们的起始温度也比对应的晶化开始温度低。需着重指出的是, 在  $T_{x2} (792 \text{ K})$  附近, 亦无任何台阶转变对应着主要的晶化峰, 这说明在该温度下无玻璃化转变发生。

表 2 总结了调制差热分析得到的这四种非晶态合金的玻璃化转变起始温度  $T_g$  以及晶化开始温度  $T_x$ 。

在分子聚合物中, 材料的玻璃化转变过程、结构弛豫

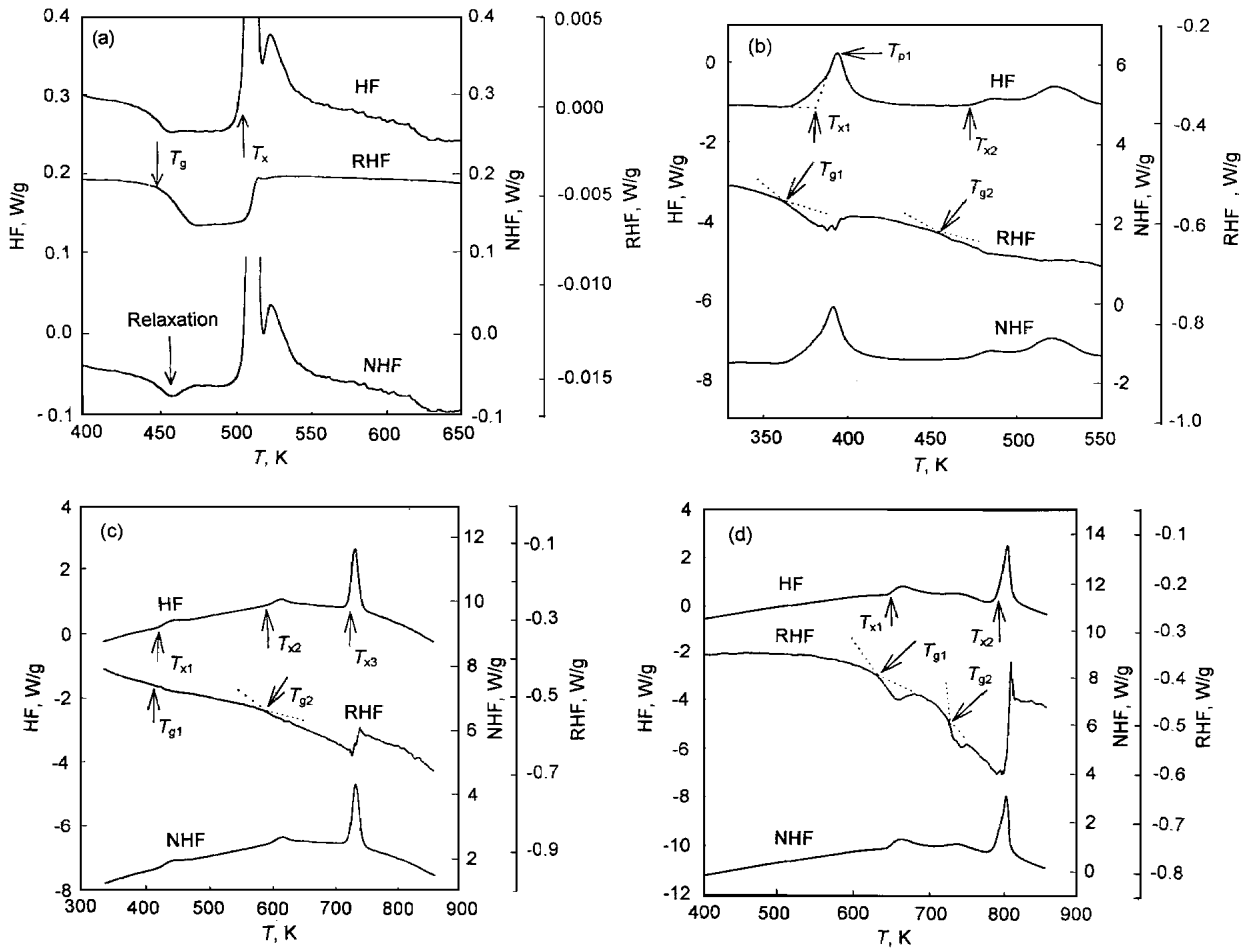


图4 四种非晶态合金的调制差热分析结果

Fig. 4 MDSC results for  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$  (a),  $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{35}$  (b),  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  (c) and  $\text{Zr}_{30}\text{Y}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$  (d) amorphous glasses showing total (HF), reversing (RHF) and non-reversing (NHF) heat flows

表2 用调制 DSC 得到的四种金属玻璃的特征温度

Table 2 Characteristic temperatures (K) obtained from an MDSC for metallic glasses  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$  (I),  $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{35}$  (II),  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  (III) and  $\text{Zr}_{30}\text{Y}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$  (IV)

Alloy	RHF		HF						NHF						$T_m$	$T_{rg1}$	$T_{rg2}$
	$T_{g1}$	$T_{g2}$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{x3}$	$T_{p1}$	$T_{p2}$	$T_{p3}$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{x3}$	$T_{p1}$	$T_{p2}$	$T_{p3}$			
I	450	-	507			512			507			512			662	0.68	
II	359	450	379	470		391			378	470		391			620	0.58	0.73
III	408	591	420	596	722	441	614	734	420	596	722	442	614	734	928	0.44	0.68
IV	629	723	644	792		663	803		645	791		662	803		-	-	-

以及晶化反应通常同时发生。Gill 曾经报道过使用调制差示扫描量热计将这几个相变分开。如对含有聚碳酸酯(PC)和非晶态 PET 的双层薄膜,总热流曲线显示在 403—423 K 之间有一个难以解释的相变,通过调制差热分析的可逆热流曲线和不可逆热流曲线,表明这个转变是聚碳酸酯(PC)玻璃化转变过程和非晶态 PET 晶化过程的混合和重叠<sup>[8]</sup>。本工作亦证明差示扫描量热计同样适用于非晶态合金,它

可将玻璃化转变过程从其它相变中分离出来,这是常规差热分析法无法办到的。对非晶合金  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ , 常规差热分析仪虽可分开玻璃化转变过程和晶化过程,但调制差热分析的玻璃化起始温度值总是比常规差热分析的高。从本工作所得的结果可清楚地看出,这种差异是由于在总热流曲线上合金本身的结构弛豫和玻璃化转变过程重叠造成的。而对  $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{35}$  和  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  非晶态合金,使用常规

差热分析根本无法观察到玻璃化转变过程 (见图 3)。通过调制差热分析我们知道, 在这两种非晶态合金中总是先发生玻璃化转变, 随即便是晶化反应, 故在总热流曲线上前者常被后者所掩盖。Cahn 和 Haasen<sup>[9]</sup>指出, 对大多数非晶态合金而言, 晶化反应通常是在玻璃化转变之后立即发生, 本文结果与此一致。本工作还表明, 这些非晶态合金中也许不止一个玻璃化转变过程。Inoue 等<sup>[10]</sup>用常规差热分析也观察到  $Zr_{30}Y_{30}Al_{15}Ni_{25}$  非晶态合金有两个玻璃化转变过程。从图 4c, d 还可以看出, 一些非晶态合金的玻璃化转变并不一定对应最主要的晶化反应发生, 而是提前在低温时就发生了。

玻璃化起始温度与熔点的比值被称为约化玻璃化转变温度  $T_{rg}$ , 它已被广泛用来评估材料的非晶态形成能力。 $T_{rg}$  值越大, 非晶态形成能力就越强。对那些没有明显的玻璃化转变的合金, 通常假设玻璃化转变与晶化反应同时发生, 故以晶化开始温度  $T_g$  与熔点  $T_m$  的比值来计算  $T_{rg}$  值。调制差热分析法能够分开这两个过程,  $T_{rg}$  的准确值即可获得, 如表 2 所示。其中  $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$  非晶态合金的  $T_{rg}$  值为 0.68, 与 Inoue 等<sup>[11]</sup> 等所报道的 0.89 有不小差别, 但较符合该合金的实际非晶形成能力。这也说明调制差示扫描量热计对研究非晶态合金的玻璃化转变及其它相变是非常有用的。应用调制差示扫描量热计来研究非晶态合金的热容、晶化和结构弛豫等工作尚在进行中。

### 3 结论

应用调制差示扫描量热计成功地分离四种非晶态合金的玻璃化转变过程以及晶化过程。在  $Mg_{65}Zn_{35}$ ,  $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$  以及  $Zr_{30}Y_{30}Al_{15}Ni_{25}$  非晶态合金中发现存在不止一个玻璃化转变过程。对  $La_{55}Al_{25}Ni_{10}Cu_{10}$  非晶态合金, 使用调制差示扫描量热计可以进一步将玻璃化转变从合金本身的热弛豫中分离出来, 从而能更加清楚地观测玻璃化转变过程, 亦可以更加准确地计算出约化玻璃化的转变温度。

### 参考文献

- [1] Reading M. *Trends Polym Sci*, 1993; 8: 248
- [2] Reading M, Elliott D, Hill V L. *J Therm Anal*, 40: 949
- [3] O Reilly K A Q, Cantor B. *Proc R Soc London*, 1996; 452A: 2141
- [4] Ishikiriyama K, Wunderlich B. *Macromolecules*, 1997; 30: 4126
- [5] Ishikiriyama K, Boller A, Wunderlich B. *J Therm Anal*, 1997; 50 (4): 547
- [6] Boller A, Schich C, Wunderlich B. *Thermochim Acta*, 1995; 266: 97
- [7] Wagner T, Kasap S O. *Philos Mag*, 1997; 74B: 667
- [8] Gill P S, Sauerbrunn S R, Reading M. *J Therm Anal*, 1993; 40: 931
- [9] Cahn R W, Haasen P. *Physical Metallurgy*. 3th ed, Amsterdam: North - Holland Physics, 1983: 1826
- [10] Inoue A, Chen S, Masumoto T. *Mater Sci Eng*, 1994; 179/ 180A: 346
- [11] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A, Zhang W. *Mater Trans JIM*, 1997; 37: 636