

承 办 中国科学院金属研究所  
沈阳 (110016) 文化路 72 号

编 辑 《金属学报》编辑部  
沈阳 (110016) 文化路 72 号

主 编 柯 俊

出 版 科 学 出 版 社  
北京 (100717) 东黄城根北街 16 号

印 刷 北京中科印刷有限公司

总发行 科 学 出 版 社

Managed by THE INSTITUTE OF METAL RESEARCH,  
THE CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

Edited by The Editorial Board of ACTA METALLURGICA SINICA

Editorial Office: 72 Wenhua Road, Shenyang 110016, China

Tel: (024) 23971286 E-mail: jsxb@imr.ac.cn

Fax: (024) 23843760 <http://www.ams.org.cn>

Editor-in-Chief Professor KE Jun

Published and Distributed by SCIENCE PRESS

16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China

## Fe-C-Si-B-P-Cr-Mo-Al 块体非晶合金的 制备与压缩性能\*

李宏祥 YI Seonghoon 张新房 王晓东

(韩国庆北大学材料科学与冶金系纳米结构材料实验室, 大邱 702-701)

**摘要** 采用工业原料通过水冷铜模铸造法制备了直径为 5 mm 的  $\text{Fe}_{69}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{4.8}\text{P}_{9.6}\text{Cr}_{2.1}\text{Mo}_{2.0}\text{Al}_{2.0}$  块体非晶态合金. 利用 DSC, DTA 和 XRD 对该非晶态合金的热稳定性进行了研究. 其玻璃转变温度  $T_g$ 、过冷液相区  $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ 、约化玻璃转变温度  $T_{rg} (= T_g/T_1)$  和玻璃形成能力参数  $\gamma (= T_x/(T_g + T_1))$  分别为 784 K, 27 K, 0.601 和 0.388. 该非晶合金的晶化过程分为两个阶段: 首先析出  $\alpha$ -Fe 相, 随后  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  相同时析出. 压缩性能测试显示该合金的断裂强度为 3870 MPa, Young's 模量为 177 GPa, 弹性形变为 2.1%, 塑性形变为 0.29%.

**关键词** 铁基块体非晶合金, 玻璃形成能力, 结晶行为, 压缩性能

中图分类号 TG139.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)07-0777-04

## PREPARATION AND COMPRESSION PROPERTIES OF Fe-C-Si-B-P-Cr-Mo-Al BULK METALLIC GLASS

LI Hongxiang, YI Seonghoon, ZHANG Xinfang, WANG Xiaodong

Department of Materials Science and Metallurgy, South Korea Kyungpook National University, Daegu 702-701

Correspondent: YI Seonghoon, professor, Tel: +82-53-950-5561, E-mail: yish@knu.ac.kr

Supported by MOCIE (Korean Ministry of Commerce, Industry and Energy)

Manuscript received 2005-10-09

**ABSTRACT** A new Fe-based bulk metallic glass  $\text{Fe}_{69}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{4.8}\text{P}_{9.6}\text{Cr}_{2.1}\text{Mo}_{2.0}\text{Al}_{2.0}$  with maximum diameter of 5 mm was successfully prepared by copper mold casting technique using industrial raw materials. The thermal stability and crystallization behavior were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the glass transition temperature  $T_g$ , supercooled liquid region  $\Delta T_x (\Delta T_x = T_x - T_g)$ , reduced glass transition temperature  $T_{rg} (T_{rg} = T_g/T_1)$  and glass-forming ability parameter  $\gamma (\gamma = T_x/(T_g + T_1))$  were measured to be 784 K, 27 K, 0.601, 0.388, respectively. The double-stage crystallization process of the amorphous alloy is due to the first precipitation of single  $\alpha$ -Fe phase followed by the precipitation of  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{FeB}$  and  $\text{Fe}_2\text{B}$  phases simultaneously. The bulk glassy alloy exhibits very high fracture strength of about 3870 MPa, Young's modulus ( $E$ ) of 177 GPa, elastic strain ( $\epsilon_e$ ) of 2.1% and plastic strain ( $\epsilon_p$ ) of 0.29%.

**KEY WORDS** Fe-based bulk metallic glass, glass-forming ability, crystallization behavior, compression property

铁基非晶合金作为磁性材料引起了研究者的广泛关注. 作为结构材料, 例如非晶钢最近也有了报道<sup>[1,2]</sup>. 自上个世纪 90 年代以来, 很多的铁基块状非晶合金系不断地涌现, 如  $\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$ <sup>[3]</sup>,  $\text{Fe}_{74}\text{-Al}_4\text{Sn}_2\text{P}_{10}\text{Si}_4\text{B}_4\text{C}_2$ <sup>[4]</sup>,  $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}(\text{C}, \text{B}, \text{P})_{25}$ <sup>[5]</sup>.

到目前为止, 使用常规的水冷铜模铸造方法所能制备的非晶试棒最大直径为 12 mm, 如  $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Er}_2\text{C}_{15}\text{-B}_6$  和  $(\text{Fe}_{44.3}\text{Cr}_{10}\text{Mo}_{13.8}\text{Mn}_{11.2}\text{C}_{15.8}\text{B}_{5.9})_{98.5}\text{Y}_{1.5}$ . 但是几乎所有的块体非晶态合金都需采用高纯度的原材料, 在严格的工艺条件下制备. 使用工业生铁作为原材料可降低成本, 在低真空下制备铁基块体非晶合金已有报道<sup>[8,9,10]</sup>. 根据目前所能查到的资料显示, 使用这种方法所能制备的非晶试棒最大直径是 4 mm<sup>[11]</sup>. 本文将报道直径为 5 mm 的铁基块状非晶态合金  $\text{Fe}_{69}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{4.8}\text{P}_{9.6}\text{Cr}_{2.1}\text{Mo}_{2.0}\text{Al}_{2.0}$  (原子分数, %, 下同) 的热稳定性、结晶过程和压缩性能.

\* 韩国产业资源部超高强度与性能结构金属材料与部件开发基金支持项目

收稿日期: 2005-10-09

作者简介: 李宏祥, 男, 1974 年生, 博士生

## 1 实验方法

实验合金为  $\text{Fe}_{69}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{4.8}\text{P}_{9.6}\text{Cr}_{2.1}\text{Mo}_{2.0}\text{Al}_{2.0}$ , 将工业生铁, Fe-P 合金, Si (99.95%), B(99.5%), Cr(99%), Mo(95%), Al(95%), 按名义成分配制预合金, 利用电弧炉熔炼成母合金锭, 然后利用铜模吸铸法制备成直径为 5 mm、长 50 mm 的圆柱棒. 实验所用的工业生铁, Fe-P 合金的化学成分如表 1 所示. 用 X 射线衍射 (XRD,  $\text{CuK}\alpha$ ) 测定样品中的相结构, 分析结晶过程. 用 Perkin-Elmer DSC7 差热扫描分析仪 (DSC) 研究样品的热稳定性. 用 DTA-S1600 差热分析仪 (DTA) 测定样品的液相线温度. 用 MTS 材料试验机进行室温准静态压缩实验, 应变速率为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

表 1 实验所用工业生铁与 Fe-P 合金的化学成分

Table 1 The chemical compositions of pig iron and Fe-P alloy used in the experiments

(mass fraction, %)					
Material	C	Si	P	V	Cu
Pig iron	4.58	1.37	0.11	-	-
Fe-P	0.015	0.25	28.08	0.21	0.11

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 结构和热稳定性

图 1 所示为  $\text{Fe}_{69}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{4.8}\text{P}_{9.6}\text{Cr}_{2.1}\text{Mo}_{2.0}\text{Al}_{2.0}$  合金直径分别为 5 和 6 mm 吸铸试样的 XRD 图谱. 由图可见, 5 mm 试样为典型的非晶态结构, 未出现明显的晶体相; 而 6 mm 试样由于冷速的降低, 在非晶相基体上析出了  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  晶化相, 表明 6 mm 试样仅含有部分非晶相.

图 2 为合金直径为 4 和 5 mm 棒状样品的外观形貌图可见, 样品表面光滑, 呈现金属光泽. 非晶试棒的断裂表面非常均匀而且光亮.

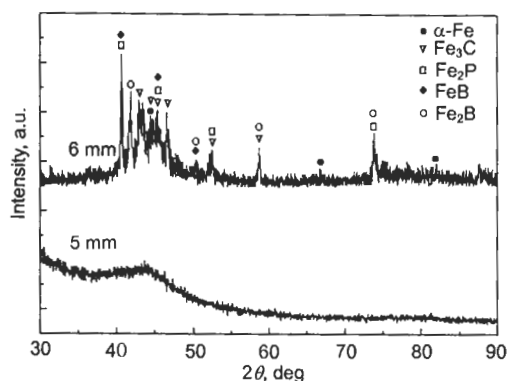


图 1  $\text{Fe}_{69}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{4.8}\text{P}_{9.6}\text{Cr}_{2.1}\text{Mo}_{2.0}\text{Al}_{2.0}$  非晶合金直径为 5 和 6 mm 吸铸试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns for suction cast bulk specimens of  $\text{Fe}_{69}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{4.8}\text{P}_{9.6}\text{Cr}_{2.1}\text{Mo}_{2.0}\text{Al}_{2.0}$  alloy rods with 5 and 6 mm in diameter

图 3 为直径 5 和 6 mm 试样的 DSC 曲线图 (加热速率为 40 K/min). 为了便于比较, 图 3 中也给出了同合金单辊急冷制备薄带的 DSC 曲线. 可以看出, 所有的 DSC 曲线都包含有 2 个放热峰, 表明此成分的晶化过程由两个阶段组成. 比较  $\Delta H$  值可以看出, 5 mm 试样几乎全部为非晶, 而 6 mm 试样大约包含有 50% 的非晶相. 5 mm 样品的玻璃转变温度  $T_g$ 、结晶开始温度  $T_x$  和过冷液相区  $\Delta T_x$  分别为 784, 811 和 27 K.

利用 DTA 测量了直径 5 mm 样品的液相线温度 (加热速率为 20 K/min). 由图 4 的 DTA 曲线可知, 液相线温度为 1304 K. 使用已知的玻璃形成能力判据, 可以得到约化玻璃转变温度  $T_{rg}(=T_g/T_l)$  为 0.601, 玻璃形成能力参数  $\gamma(=T_x/(T_g+T_l))$  为 0.388. Lu 等<sup>[12,13]</sup> 认

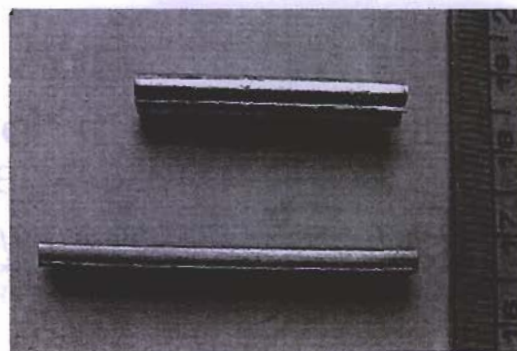


图 2 铜模吸铸法制备的  $\text{Fe}_{69}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{4.8}\text{P}_{9.6}\text{Cr}_{2.1}\text{Mo}_{2.0}\text{Al}_{2.0}$  非晶合金直径为 4 和 5 mm 棒状样品的外观形貌图

Fig.2 Appearances of  $\text{Fe}_{69}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{4.8}\text{P}_{9.6}\text{Cr}_{2.1}\text{Mo}_{2.0}\text{Al}_{2.0}$  rods with diameters of 4 and 5 mm prepared by copper mold suction casting

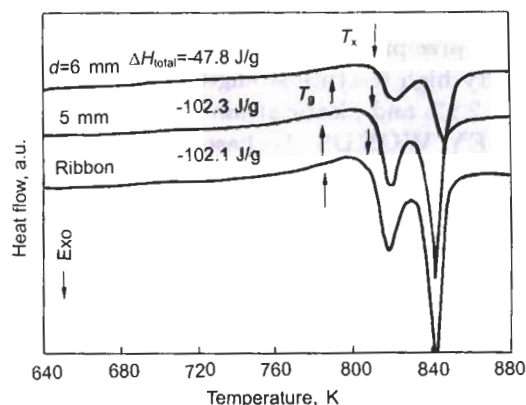


图 3 直径为 5 和 6 mm 试样的 DSC 曲线图, 加热速率为 40 K/min, 为便于比较, 图中也给出了合金薄带的数值

Fig.3 DSC curves of as-cast amorphous rods with diameters of 5 and 6 mm at a heating rate of 40 K/min. The data of melt-spun ribbon is also shown for comparison



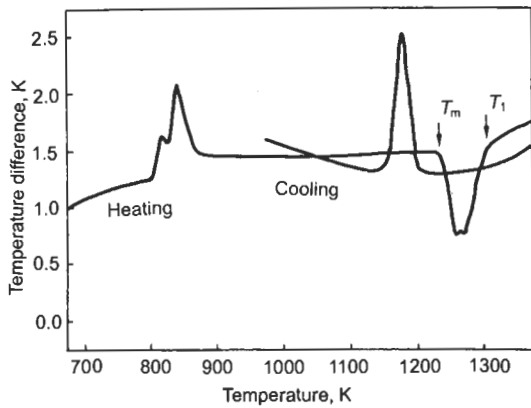


图4 直径 5 mm 试样的 DTA 扫描曲线, 加热速率为 20 K/min

Fig.4 DTA scan curves for the as-cast amorphous rod with diameter of 5 mm at a heating rate of 20 K/min

为铁基大块非晶合金如果具有高的玻璃形成能力, 一般  $T_{rg}$  和  $\gamma$  要分别大于 0.6 和 0.36. 本文结果表明, 用  $\Delta T_x$  对于判断玻璃形成能力似乎不合适, 关于  $\Delta T_x$  与玻璃形成能力的无关性, 其他的研究者也有过报道<sup>[13]</sup>. 尽管直径 5 mm 样品的成分是以工业生铁和 Fe-P 合金低纯度原材料制备, 但是看起来仍然获得了较大的  $T_{rg}$  和  $\gamma$  值, 使用  $T_{rg}$  和  $\gamma$  值判断玻璃形成能力似乎更合适. 采用工业原材料仍能获得很大的玻璃形成能力, 可能与微量元素如 Cr, Mo, Al 的添加和不同原子尺寸的大量类金属元素的存在有关, 这种情况下更容易形成密集随机堆垛结构, 使得冷却过程中长程原子扩散变得更加困难, 从而延缓了结晶过程, 提高了过冷液体的热稳定性. 此外, 在实验中也发现小原子半径的类金属元素如 C, B 对玻璃形成能力影响很大. 例如, 对于  $Fe_{64.8}C_{7.0}Si_{3.5}B_{9.0}P_{9.6}Cr_{2.1}Mo_{2.0}Al_{2.0}$ , 最大的全非晶试棒直径只有 1 mm; 而  $Fe_{70.8}C_{7.0}Si_{3.5}B_{3.0}P_{9.6}Cr_{2.1}Mo_{2.0}Al_{2.0}$ , 最大的全非晶试棒直径也只有 3 mm. 与本实验合金成分对比, 类金属元素 B 的适当加入 (4.8%), 能使堆垛结构更密集 (通过充填原子间的空隙), 从而增强了过冷液相的热稳定性, 提高了玻璃形成能力. 另外一个可能的原因与 Al 和类金属元素之间强烈的相互作用有关, Al 容易与类金属形成 Al-类金属原子对,  $Al_4C_3$ ,  $AlP$ ,  $AlB_{12}$ , 这种原子对的熔点比结晶相的熔点高得多, 这样在非晶结构中将会优先形成 Al-类金属原子对, 从而使得冷却过程中 Fe-类金属原子对的形成变得困难, 抑制了结晶, 从而增强了玻璃形成能力. 其他铁基块体非晶合金的研究也有过类似的报道<sup>[14]</sup>. 本文的结果表明使用低纯度原材料 (如工业生铁) 制备大尺寸的铁基非晶是完全可能的.

## 2.2 晶化行为分析

图 5 为直径 5 mm 样品在 4 种不同加热速率下

的 DSC 曲线. 从中可以看出, 随着加热速率的增大,  $T_g, T_x, T_{p1}, T_{p2}$  向高温方向移动, 具有明显的动力学特征. 根据 Kissinger 公式<sup>[15,16]</sup>

$$\ln(\beta/T^2) = -E/RT + C \quad (1)$$

式中,  $\beta$  为加热速率,  $T$  为不同加热速率下的特征点温度,  $R$  为气体常数,  $E$  为表观激活能,  $C$  为常数. 利用  $T_{p1}$  和  $T_{p2}$ ,  $\ln(\beta/T^2)$  对  $1/T$  作图可得到一条直线, 如图 6 所示. 通过直线的斜率可以确定  $E$  值. 由  $T_{p1}$  和  $T_{p2}$  得到的激活能分别为  $(356 \pm 6.1)$  和  $(478 \pm 5.0)$  kJ/mol. 由  $T_{p1}$  和  $T_{p2}$  得到的表观激活能明显大于其它过渡金属-类金属型非晶合金的激活能, 这表明本文研究的非晶合金有较高的热稳定性.

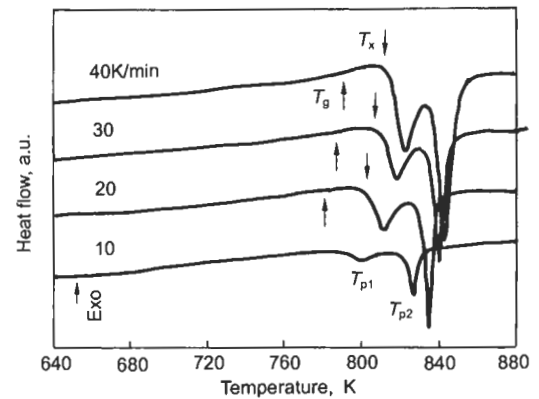


图5 直径 5 mm 样品在不同加热速率下的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves for the as-cast rods with the diameter of 5 mm at different heating rates

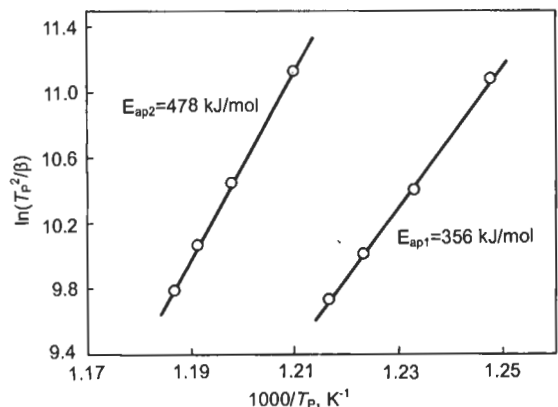


图6 由图 5 数据得到的块体非晶合金的 Kissinger 曲线

Fig.6 Kissinger plots of the tested bulk amorphous alloy obtained from Fig.5

图 7 为相同成分的非晶薄带加热至 823 与 873 K 的 XRD 图谱. 从图 7 可以看出, 当加热到 823 K 时, 非晶薄带中的  $\alpha$ -Fe 相首先析出. 其晶化产物包括  $\alpha$ -Fe,  $Fe_3C$ ,  $Fe_2P$ ,  $FeB$ ,  $Fe_2B$  相. 相似的两阶段结晶过程在  $Fe_{74}Al_4Sn_2P_{10}Si_4B_4C_2$ <sup>[4]</sup>,  $Fe_{74-x}Al_5P_{11}C_6B_4Ge_x$ <sup>[17]</sup>,  $Fe_{78-x}Al_xGa_2$  (P, B, Si)<sub>20</sub><sup>[18]</sup> 铁基块体非晶合金中也有

反过来将会抑制晶化反应的发生, 导致块体非晶合金热稳定性的提高和玻璃形成能力的增强。

### 2.3 压缩性能

图 8 为 1 mm 非晶试棒的准静态压缩应力 - 应变 ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) 曲线。合金显示了与其他铁基块体非晶合金相似的断裂特征<sup>[19,20]</sup>, 即弹性应变量为 2.1%, 仅出现少量的塑性变形, 应变量为 0.29%, 断裂抗压强度  $\sigma_f$ 、屈服

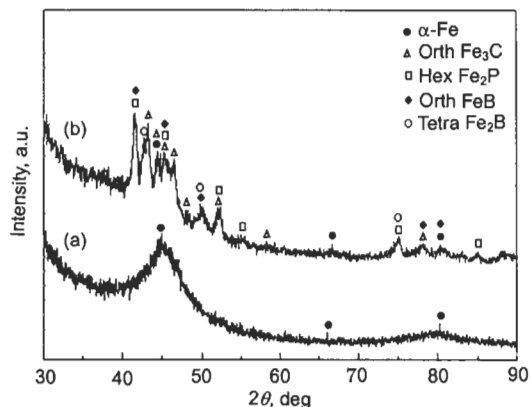


图 7 与块体合金同成分的非晶薄带的 X 射线衍射图谱

Fig.7 XRD patterns of the amorphous ribbons with the same composition as bulk alloy

(a) heated to 823 K (b) heated to 873 K

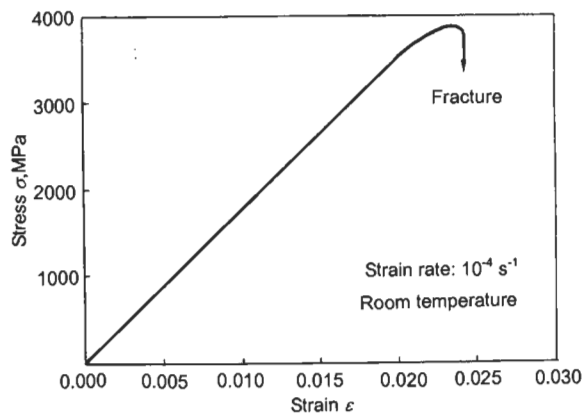


图 8 直径 1 mm 样品的准静态压缩应力 - 应变曲线

Fig.8 Compressive stress-strain curve of the test bulk amorphous alloy with diameter of 1 mm

强度  $\sigma_y$ 、Young's 模量  $E$  分别为 3870 MPa, 3710 MPa, 177 GPa。

### 3 结论

采用工业原料利用水冷铜模吸铸法可获得直径为 5 mm 的  $\text{Fe}_{69}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{4.8}\text{P}_{9.6}\text{Cr}_{2.1}\text{Mo}_{2.0}\text{Al}_{2.0}$  块体非晶态合金。该非晶态合金的  $T_g$ ,  $\Delta T_x$ ,  $T_g$  和玻璃形成能力参数  $\gamma$  分别为 784 K, 27 K, 0.601 和 0.388。块体非晶的晶化过程为两阶段, 首先析出  $\alpha$ -Fe 相, 然后同时析出  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  相。该合金的断裂强度为 3870 MPa、屈服强度为 3710 MPa、Young's 模量为 177 GPa、弹性形变为 2.1%、塑性形变为 0.29%。

### 参考文献

- [1] Ponnambalam V, Joseph P S, Shiflet G J. *J Mater Res*, 2004; 19: 3046
- [2] Ponnambalam V, Joseph P S, Shiflet G J, Kepl V M, Taylor R, Petculescu G. *Appl Phys Lett*, 2003; 83: 1131
- [3] Shen T D, Schwarz R B. *Appl Phys Lett*, 1999; 75: 45
- [4] Chen F F, Tsing C S, Zhou S X. *Mater Sci Eng*, 2004; A 373: 158
- [5] Pang S J, Zhang T, Asami K. *Acta Mater*, 2002; 50: 489
- [6] Ponnambalam V, Joseph P S. *J Mater Res*, 2004; 19: 1320
- [7] Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, Porter W D. *Phys Rev Lett*, 2004; 92: 245503
- [8] Inoue A, Wang X M. *Acta Mater*, 2000; 48: 1383
- [9] Lim H K, Yi S, Kim W T, Kim D H, Kim S H, Kim N J. *Scr Mater*, 2001; 44: 1635
- [10] Yi S, Kim K B, Sohn H S. *Mater Trans*, 2005; 46: 2237
- [11] Li H X, Yi S. *Mater Sci Eng*, 2006; in Press
- [12] Lu Z P, Goh T T, Li Y, Ng S C. *Acta Mater*, 1999; 47: 2215
- [13] Lu Z P, Liu C T. *Acta Mater*, 2002; 50: 3501
- [14] Lin C Y, Chin T S, Chao C K, Wang W H. *Mater Trans*, 2004; 45: 888
- [15] Kissinger M E. *J Anal Chem*, 1957; 29: 1702.
- [16] Mitrovic N, Roth S, Eckert J. *Appl Phys Lett*, 2001; 78: 2145.
- [17] Inoue A, Gook J S. *Mater Trans*, 1995; 36: 1282.
- [18] Inoue A, Eun P Rae. *Mater Trans*, 1996; 37: 1715.
- [19] Inoue A, Shen B, Chang C T. *Acta Mater*, 2004; 52: 4093
- [20] Stoica M, Eckert J, Roth S, Schultz L, Wang W H. *Intermetallics*, 2005; 13: 764