

# Study on the Crystallization Behavior of Fe-Based Amorphous Powder and Ribbon

Cuiqin Li<sup>1,2</sup>, Zhenghua Huang<sup>2</sup>, Chunjie Xu<sup>1</sup>, Zhongming Zhang<sup>1</sup>, Yuehua Kang<sup>2</sup>, Jianye Liu<sup>3</sup>, Gaofeng Hu<sup>3</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an Shaanxi

<sup>2</sup>Guangdong Province Key Laboratory for Technology and Application of Metal Toughening, Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou Guangdong

<sup>3</sup>Guangdong Hanbang Laser Technology Co. Ltd., Zhongshan Guangdong

Email: \*zhhuang@live.cn

Received: Aug. 21<sup>st</sup>, 2018; accepted: Sep. 18<sup>th</sup>, 2018; published: Sep. 25<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

The phase composition and crystallization behavior of Fe<sub>50.6</sub>Cr<sub>23.3</sub>Mo<sub>8.4</sub>C<sub>8.4</sub>B<sub>9.3</sub> (at.%) alloy powder and ribbon were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and isochronous heating using differential scanning calorimetry (DSC). The results show that the powder and ribbon exhibit fully amorphous phase. All isochronal DSC curves exhibit an obvious glass transition, as well as two exothermic peaks corresponding to the precipitation of  $\alpha$ -Fe and  $\chi$ -Cr<sub>6</sub>Fe<sub>18</sub>Mo<sub>5</sub> plus (Fe, Cr, Mo)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> phases respectively when heating temperature does not exceed 993 K. Glass transition temperature  $T_g$ , crystallization onset temperature  $T_x$ , and two exothermic peak temperature  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  of powder are all higher than that of ribbon by the improving amplitude of 6 - 15 K. However, the supercooled liquid region  $\Delta T_x$  is 71.4 K for powder, which is slightly lower than that for ribbon (78.6 K). Apparent activation energy  $E_{a1}$  and  $E_{a2}$  calculated according to  $T_{p1}$  and  $T_{p2}$  are 344.4 kJ/mol and 398.3 kJ/mol for powder, respectively, which is lower than that for ribbon which are 485.6 kJ/mol and 487.4 kJ/mol, respectively.

## Keywords

Amorphous Alloy, Fe-Cr-Mo-C-B Alloy, Crystallization Behavior, Apparent Activation Energy

# Fe基非晶粉末与薄带的晶化行为研究

李翠芹<sup>1,2</sup>, 黄正华<sup>2\*</sup>, 徐春杰<sup>1</sup>, 张忠明<sup>1</sup>, 康跃华<sup>2</sup>, 刘建业<sup>3</sup>, 胡高峰<sup>3</sup>

<sup>1</sup>西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安

<sup>2</sup>广东省材料与加工研究所 广东省金属强韧化技术与应用重点实验室, 广东 广州

<sup>3</sup>广东汉邦激光科技有限公司, 广东 中山

\*通讯作者。

Email: \*zhuang@live.cn

收稿日期: 2018年8月21日; 录用日期: 2018年9月18日; 发布日期: 2018年9月25日

## 摘要

利用X射线衍射(XRD)和差示扫描量热仪(DSC)分析了 $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  (at.%)合金粉末和薄带的相组成和等时加热的晶化行为。结果表明, 粉末和薄带为完全非晶态, 所有的等时DSC曲线均显示出明显的玻璃转变。当加热温度不超过993 K时有两个放热峰, 分别对应于 $\alpha\text{-Fe}$ 以及 $\chi\text{-Cr}_6\text{Fe}_{18}\text{Mo}_5$ 和 $(\text{Fe, Cr, Mo})_7\text{C}_3$ 相的析出。粉末比薄带展示出更高的玻璃转变温度 $T_g$ 、晶化开始温度 $T_x$ 和两个放热峰峰值温度 $T_{p1}$ 、 $T_{p2}$ , 提高幅度约6~15 K。然而, 粉末的过冷液相区宽度 $\Delta T_x$ 为71.4 K, 稍低于薄带(78.6 K)。由 $T_{p1}$ 和 $T_{p2}$ 计算的粉末的表观激活能 $E_{a1}$ 和 $E_{a2}$ 分别为344.4 kJ/mol和398.3 kJ/mol, 低于薄带(485.6 kJ/mol和487.4 kJ/mol)。

## 关键词

非晶合金, Fe-Cr-Mo-C-B合金, 晶化行为, 表观激活能

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

自从1960年, Duwez等人[1]首次成功制备出Au-Si非晶合金, 此事件引起世界各地研究者的广泛关注。非晶合金即金属玻璃, 因其原子排列长程无序和短程有序, 表现出一系列优异的力学性能、磁性能、电性能和电化学性能, 因而被广泛应用于航空航天、汽车、精密制造、通讯设备、计算机和生物医学领域[2] [3] [4]。有些非晶合金系表现出磁晶各向异性和优异的软磁性能, 有望成为结构材料应用于某些特殊领域[5]。通常, 形成非晶合金的临界冷速高达 $10^2\sim 10^4$  K/s。所以, 早期通过快速淬火倾向于制备薄箔、丝线和薄带, 可使冷速达到 $10^5\sim 10^6$  K/s [5] [6] [7], 这极大限制了非晶合金的进一步研究和应用。直到近十年来, 非晶合金尺寸才达到块体级别。

Fe基非晶合金具有优异的玻璃形成能力(Glass Forming Ability, GFA)和软磁性能, 如高饱和磁强度、低矫顽力、高电阻率和渗透性, 能降低磁滞损耗和功率损耗, 常用于制备电磁转换设备的铁芯[8] [9] [10]。1995年, Inoue等人[11]研究出Fe-(Al,Ga)-(P,C,B)系列块体非晶合金(Bulk Metallic Glasses, BMGs)。自此, 开发大尺寸Fe基非晶合金成为研究热点之一。据报道, Fe基非晶合金固有高的GFA, 表现在具有较大的临界铸造厚度[12] [13] [14]。Inoue等人[15]总结出具有高GFA的合金体系特点是: 成分至少包含三种元素、原子尺寸配比大于12%、原子之间为负混合热。迄今为止报道的非晶合金的GFA依赖于Ga、Zr、Nb、Pd以及稀土元素Ln、Y、Pr等, 但是其高昂的价格限制了广泛的商业应用[16]。目前聚焦于使用便宜、含量丰富的B、C、Si和P元素来制备Fe基BMGs[17]。此外, 添加Mo元素可提高GFA、耐腐蚀性和耐磨性, 使得硬度达到1500 HV [16] [18]。添加Cr元素使得合金表面形成一层 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 钝化膜而提高其耐腐蚀性、抗氧化性, 以轻微降低GFA作为代价[19]。在冷却过程中添加大约20%的C、B、P、S等非金属元素来维持非晶结构的稳定性[17]。本文主要研究 $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  (at.%)非晶粉末和薄带的

晶化行为, 探讨同一非晶合金在不同状态下的热稳定性差异, 为后续不同应用场合提供技术支撑。

## 2. 实验方法

商用气雾化  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$ (at.%)粉末由 Advanced Materials Engineering, LLC 提供。在高纯氩气保护气氛下, 在含有 Ti 吸气的真空电弧熔炼炉内重熔粉末以形成合金锭。接着, 在单辊甩带设备上制备出厚 30~35  $\mu\text{m}$ 、宽 2~3 mm 的薄带, 其中, 铜辊线速度为 40 m/s。

利用 JF-1166 激光粒度测试仪测试粉末的粒径分布, 并利用扫描电子显微镜(SEM, JEOL JXA-8100)观察粉末形貌。同时, 测试粉末的流动性、松装密度和振实密度。在采用 Cu 靶的 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab)上分析粉末和薄带的结构特征。非晶粉末和薄带的等时晶化过程在高纯氩气保护的 Perkin-Elmer 差示扫描量热仪(DSC, DSC8000)上进行。温度和热流分别通过测定纯 In 和 Zn 的熔化温度和熔化热予以标定, 其误差分别为 $\pm 0.3$  K 和 $\pm 0.02$  mW。每个试样均进行两次处理, 第一次退火过程中试样发生晶化, 第二次退火过程则是在试样已经完全晶化的情况下进行, 以此作为热分析的基线。二次测量的热焓值之差即为消除系统偏移后的 DSC 实验值。

## 3. 结果与讨论

图 1 和图 2 分别为  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  粉末的 SEM 形貌照片和粒径分布。可见, 粉末为大小均匀的球形颗粒, 意味着流动性良好, 其平均粒径、流动性、松装密度和振实密度分别为 30  $\mu\text{m}$ 、18.5 s/50 g、4.55  $\text{g}/\text{cm}^3$  和 4.84  $\text{g}/\text{cm}^3$  (见表 1)。

粉末和薄带的 XRD 谱均呈现一个较宽的漫散射峰, 表明为典型的完全非晶(见图 3)。

图 4 为  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  粉末和薄带在加热速率为 20 K/min 下的等时 DSC 曲线, 对应的玻璃转变温度  $T_g$ 、晶化开始温度  $T_x$ 、放热峰峰值温度  $T_{p1}$ 、 $T_{p2}$  和过冷液相区宽度  $\Delta T_x$  列于表 2 中。可见, 粉末和薄带的等时 DSC 曲线均呈现出明显的玻璃转变, 在加热温度不超过 993 K 的情况下出现两个放热峰。根据文献[10], 这两个放热峰分别对应于  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\chi\text{-Cr}_6\text{Fe}_{18}\text{Mo}_5$  以及  $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo})_7\text{C}_3$  相的析出。相比于薄带, 粉末呈现更高的  $T_g$ 、 $T_x$ 、 $T_{p1}$  和  $T_{p2}$ , 提高幅度为 6~15 K。然而, 薄带呈现更高的过冷液相区宽度  $\Delta T_x$  (78.6 K), 而粉末仅为 71.4 K。

为了获得粉末和薄带结晶后的表观激活能, 根据加热速率范围在 10 K/min 至 40 K/min 的等时 DSC 曲线得到的热力学参数。结合 Kissinger 方程确定表观激活能, 方程如下[20]:

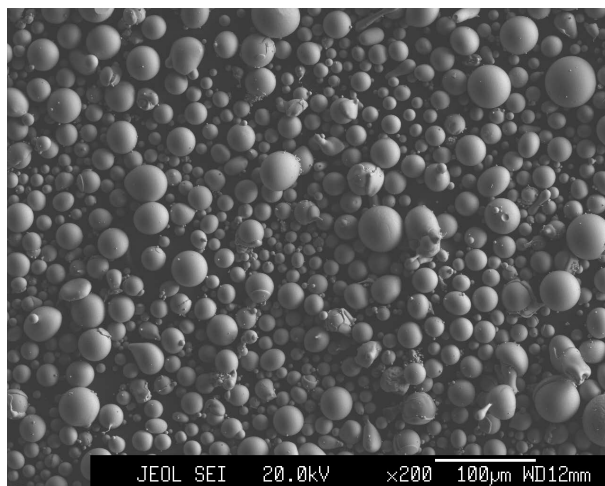
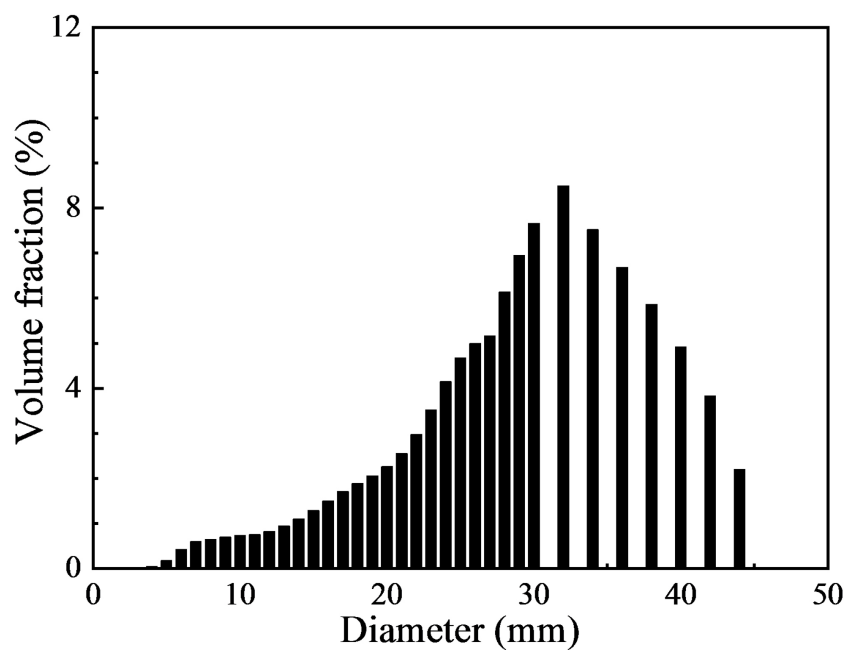


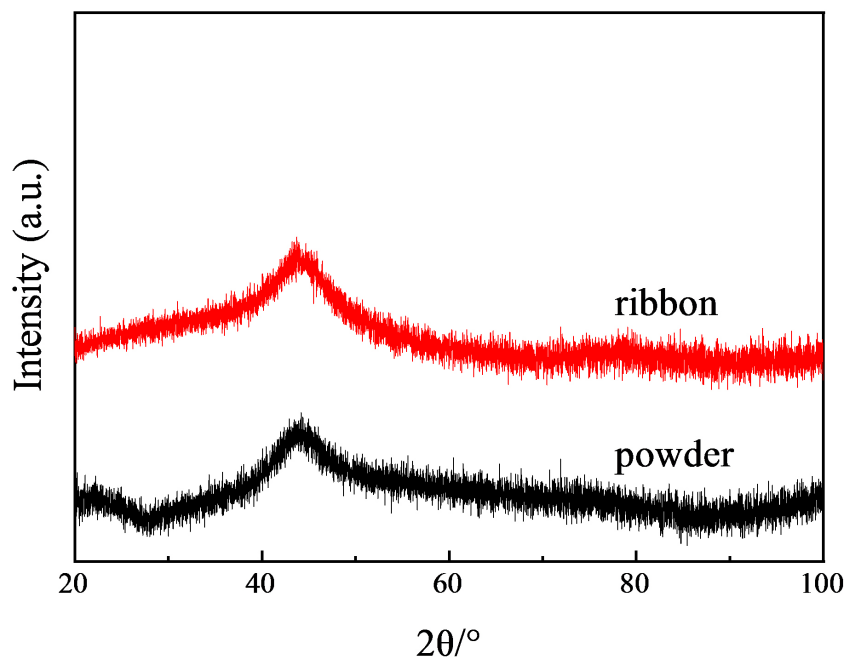
Figure 1. SEM morphology of  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  powder  
图 1.  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  粉末的 SEM 形貌

**Table 1.** Basic parameters of  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  powder  
**表 1.**  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  粉末的基本参数

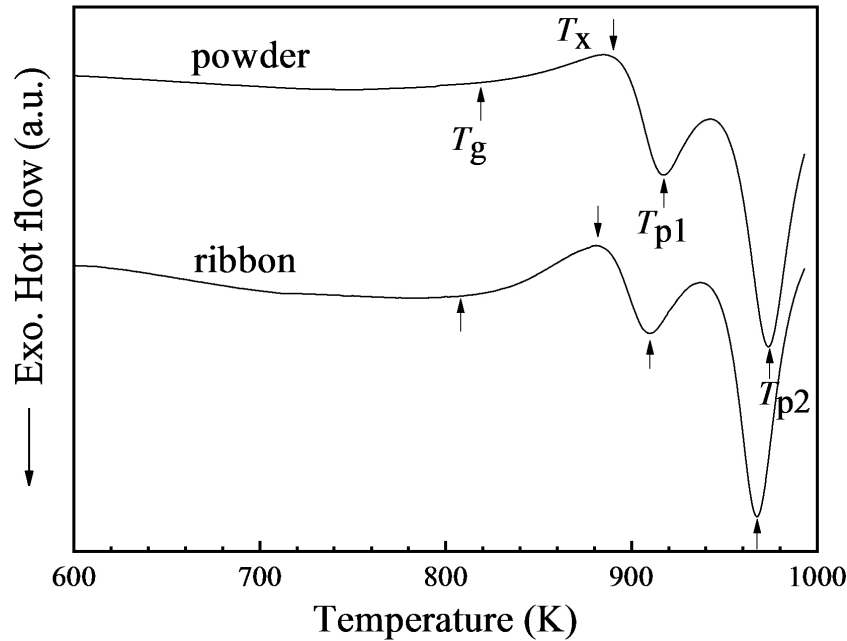
Average particle size ( $\mu\text{m}$ )	Flowability (s/50g)	Bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Tap density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
30	18.5	4.55	4.84



**Figure 2.** Particle size distribution of  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  powder  
**图 2.**  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  粉末的粒径分布



**Figure 3.** XRD results of  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  powder and ribbon  
**图 3.**  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  粉末和薄带的 XRD 结果



**Figure 4.** Isochronal DSC curves of  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  powder and ribbon at a heating rate of 20 K/min

**图 4.**  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  粉末和薄带在加热速率为 20 K/min 下的等时 DSC 曲线

**Table 2.** Corresponding thermodynamic parameters of  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  powder and ribbon at a heating rate of 20 K/min  
**表 2.**  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  粉末和薄带在加热速率为 20 K/min 时对应的热力学参数

Condition	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$T_{p1}$ (K)	$T_{p2}$ (K)	$\Delta T_x$ (K)
Powder	825.3	896.7	919.5	974.1	71.4
Ribbon	810.6	889.2	909.7	967.6	78.6

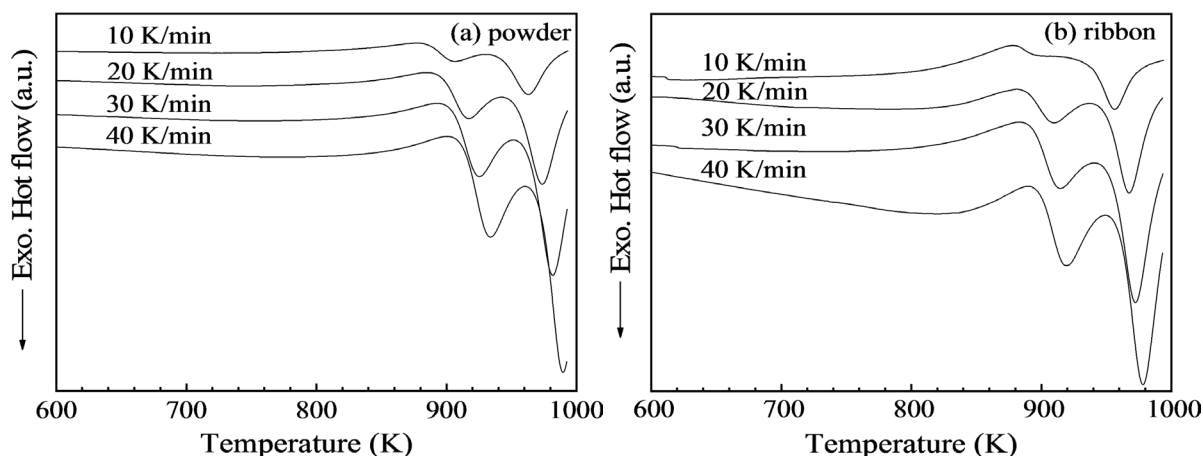
$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln K_0 \quad (1)$$

式中： $\beta$ 是加热速率， $T_p$ 是放热峰的峰值温度， $R$ 是气体常数约 8.314 J/(mol·K)， $K_0$ 是预指数因子常数， $E_a$ 是表观激活能——加热结晶时需要越过的能量势垒。 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $-1/T_p$ 产生的点拟合为一条直线，其斜率为 $E_a/R$ ，斜率乘以 $R$ 即可得到表观激活能 $E_a$ 。图 5 为  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  粉末和薄带在不同加热速率下的等时 DSC 曲线。图 6 为  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  粉末和薄带分别对应于第一和第二晶化反应的 Kissinger 曲线。经计算，粉末对应于第一放热峰和第二放热峰的表观活化能  $E_{a1}$  和  $E_{a2}$  分别为 344.4 kJ/mol 和 398.3 kJ/mol。然而，薄带表现出更高的表观激活能， $E_{a1}$  和  $E_{a2}$  分别增加到 485.6 kJ/mol 和 487.4 kJ/mol，这与粉末和薄带的  $\Delta T_x$  趋势一致。粉末比薄带的  $\Delta T_x$  低，说明粉末的非晶结构没有薄带稳定，其弱的热稳定性导致在加热时容易结晶，即激活能较低，越难保持非晶结构特征。

#### 4. 结论

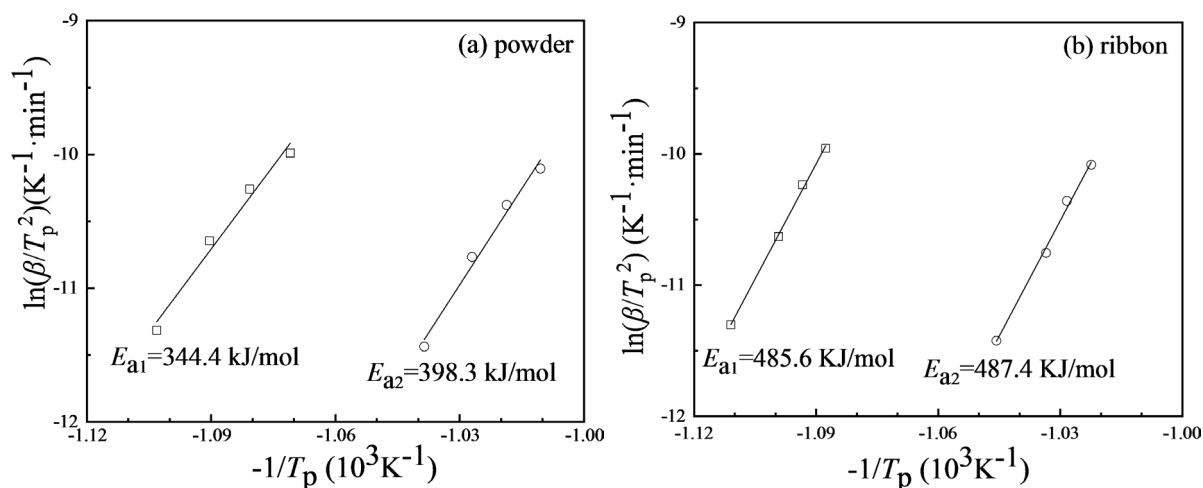
1) 等时 DSC 退火后，完全非晶的粉末和薄带均呈现明显的玻璃转变，当加热温度不超过 993 K 时出现两个放热峰。

2) 粉末较之于薄带表现出更高的玻璃转变温度、晶化开始温度和两个放热峰峰值温度，提高幅度在 6~15 K。



**Figure 5.** Isochronal DSC curves of  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  powder (a) and ribbon (b) at different heating rates

**图 5.**  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  粉末(a)和薄带(b)在不同加热速率下的等时 DSC 曲线



**Figure 6.** Kissinger plots of  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  powder (a) and ribbon (b) for the first and second crystallization reactions

**图 6.**  $\text{Fe}_{50.6}\text{Cr}_{23.3}\text{Mo}_{8.4}\text{C}_{8.4}\text{B}_{9.3}$  粉末(a)和薄带(b)分别对应于第一和第二晶化反应的 Kissinger 曲线

3) 粉末的过冷液相区宽度  $\Delta T_x$  为 71.4 K, 稍低于薄带的 78.6 K, 这与粉末和薄带计算得到的表观激活能  $E_a$  相一致。粉末的表观激活能分别为 344.4 kJ/mol 和 398.3 kJ/mol, 而薄带的表观激活能分别提高至 485.6 kJ/mol 和 487.4 kJ/mol。

## 基金项目

广东省稳定性支持项目(2017A070701029); 广东省应用型科技研发专项(2015B090926001); 广东省重大科技专项(2014B010131005 和 2016B090914001)。

## 参考文献

- [1] Klement, W., Willens, R.H. and Duwez, P. (1960) Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature*, **187**, 869-870. <https://doi.org/10.1038/187869b0>
- [2] Li, S., Horikawa, S., Park, M.K., et al. (2012) Amorphous Metallic Glass Biosensors. *Intermetallics*, **30**, 80-85. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.030>
- [3] Karmakar, B. (2017) Functional Bulk Metallic Glasses. *Functional Glasses and Glass-Ceramics*, **12**, 365-390. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805056-9.00012-X>



- [4] Greer, A.L. (2014) Metallic Glasses. *Physical Metallurgy*, **35**, 305-385. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00004-6>
- [5] Löffler, J.F. (2003) Bulk Metallic Glasses. *Intermetallics*, **11**, 529-540. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00046-3)
- [6] Luborsky, F.E. (1983) Amorphous Metallic Alloys. Butterworth-Heinemann, London, 160(9): 75-110.
- [7] Sun, B.A. and Wang, W.H. (2015) The Fracture of Bulk Metallic Glasses. *Progress in Materials Science*, **74**, 211-307. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.05.002>
- [8] Zhang, M., Kong, F., Wang, A., et al. (2012) Soft Magnetic Properties of Bulk FeCoMoPCBSi Glassy Core Prepared by Copper-Mold Casting. *Journal of Applied Physics*, **111**, 1-4.
- [9] Rho, I.C., Yoon, C.S., Kim, C.K., et al. (2003) Microstructure and Crystallization Kinetics of Amorphous Metallic Alloy: Fe<sub>54</sub>Co<sub>26</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub>. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **316**, 289-296. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01625-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01625-3)
- [10] Duarte, M.J., Kostka, A., Crespo, D., et al. (2017) Kinetics and Crystallization Path of a Fe-based Metallic Glass Alloy. *Acta Materialia*, **127**, 341-350. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.01.031>
- [11] Inoue, A., Shinohara, Y. and Gook, J.S. (1995) Thermal and Magnetic Properties of Bulk Fe-Based Glassy Alloys Prepared by Copper Mold Casting. *Materials Transactions JIM*, **36**, 1427-1433. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.36.1427>
- [12] Lu, Z.P., Liu, C.T., Thompson, J.R., et al. (2004) Structural Amorphous Steels. *Physical Review Letters*, **92**, Article ID: 245503.
- [13] Shen, J., Chen, Q., Sun, J., et al. (2005) Exceptionally High Glass-Forming Ability of an FeCoCrMoCBy Alloy. *Applied Physics Letters*, **86**, Article ID: 151907.
- [14] Ponnambalam, V., Poon, S.J. and Shiflet, G.J. (2004) Fe-Based Bulk Metallic Glasses with Diameter Thickness Larger than One Centimeter. *Journal of Materials Research*, **19**, 1320-1323. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0176>
- [15] Inoue, A. (2000) Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys. *Acta Materialia*, **48**, 279-306. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6)
- [16] Wang, W.H. (2007) Roles of Minor Additions in Formation and Properties of Bulk Metallic Glasses. *Progress in Materials Science*, **52**, 540-596. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.003>
- [17] Suryanarayana, C. and Inoue, A. (2013) Iron-Based Bulk Metallic Glasses. *International Materials Reviews*, **58**, 131-166. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000007>
- [18] Khalifa, H.E., Cheney, J.L. and Vecchio, K.S. (2008) Effect of Mo-Fe Substitution on Glass Forming Ability and Thermal Stability of Fe-C-B-Mo-Cr-W Bulk Amorphous Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **490**, 221-228. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.035>
- [19] Long, Z.L., Shao, Y., Deng, X.H., et al. (2007) Cr Effects on Magnetic and Corrosion Properties of Fe-Co-Si-B-Nb-Cr Bulk Glassy Alloys with High Glass-Forming Ability. *Intermetallics*, **15**, 1453-1458. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.05.002>
- [20] Kissinger, H.E. (1956) Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **57**, 217-221. <https://doi.org/10.6028/jres.057.026>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)