$Fe_{56}Mn_5Cr_7Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$ 非晶钢的形成

骆重阳[①②]　潘明祥[①*]　寇生中[②]　赵德乾[①]　汪卫华[①]

(①北京凝聚态物理国家实验室，中国科学院物理研究所，北京 100080；②有色金属新材料国家重点实验室，兰州理工大学，兰州 730050. *联系人, E-mail: panmx@aphy.iphy.ac.cn)

摘要　新近报道的成分为 $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$ 的非晶钢，因其过高的脆性和铁含量太低而很难作为工程材料推广应用. 通过对该无磁性非晶钢成分的研究和改进，根据约化玻璃转变温度 T_{rg} 与非晶成形能力的关系，合成出新的具有良好非晶成形能力的高铁含量 $Fe_{56}Mn_5Cr_7Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$ 非晶钢，其约化玻璃转变温度 T_{rg} 为 0.566，样品直径已达到 8 mm. 该合金具有高的 Fe 含量因而具有更低廉的制备成本，将具有更大的应用前景.

关键词　非晶钢　非晶成形能力　约化玻璃转变温度

非晶合金，尤其是铁基非晶合金，自被发现以来，就一直受到材料和物理学家的广泛关注. 其原因在于铁基大块非晶合金在各种非晶体和晶体体系当中具有高强度、高硬度、高耐蚀等特点[1~4]，又由于其优异的物理性能(如优异的软磁性)，有广阔的应用前景. 自铁基大块非晶合金问世以来，提高非晶成形能力，即得到大尺寸的非晶样品一直是人们努力追求的主要目标之一.

铁基大块非晶合金中研究得比较多的体系有 Fe-TM-B(TM 表示为 4-8 族过渡金属)[1]，Fe-(Co, Ni)-M-B(M=Zr, Hf, Nb, Ta, Mo和W)[2]，Fe-Ni-P-B[3]和 Fe-Al-Ga-P-C-B-Si[4]，由于这些体系的玻璃形成能力限制，形成的样品尺寸还较小，主要研究工作是在Fe基非晶的软磁性能方面. 再就是具有很高的耐蚀性和非晶成形能力的 $Fe_{75-x-y}Cr_xMo_yC_{15}B_{10}$[5] 和 $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}(C, B, P)_{25}$[6]合金系,该体系由于在室温或室温以上不显现磁性特征，所以被称作无磁非晶合金. 然而，在制备铁基大块非晶合金时所需要的原材料纯度非常高，制备环境与条件苛刻. 无论是原材料里的杂质还是制备过程中带来的氧化都可能导致非均匀形核，从而极大地降低非晶形成能力. 这样先前在制备铁基大块非晶合金时，希望获得大尺寸合金的目标得到部分实现的同时却又陷入了另一窘境——昂贵的材料制备费用.

无磁性铁基非晶合金研制方面在最近有了新的进展，Fe-Cr-Mo-C-B系大块非晶在用稀土元素Y和Ln(镧系元素)进行微量参杂后非晶成形能力得到很大提高，非晶合金 $(Fe_{44.3}Cr_{10}Mo_{13.8}Mn_{11.2}C_{15.8}B_{5.9})_{98.5}Y_{1.5}$[7]和 $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$[8]都具有很强的非晶成形能力，用铜模吸铸法得到的铁基非晶合金的最大尺寸已经达到 12 mm，并被命名为“非晶钢”. 非晶钢作为无磁性材料和结构材料具有好的发展前景和研究价值.

非晶钢在室温下呈无磁特性并具有高硬度、高耐蚀等特点，可以作为一种新型的特殊用途材料. 因为所用原料都不是贵金属，制备价格与其它体系的非晶相比低廉得多，所以非晶钢在某些场合有望取代晶体钢铁材料. 更由于其优良的非晶成形能力、制备工艺简便，将会是非晶体系中最有工程应用前景的一种，为大块非晶作为结构材料在实际工程中的应用开辟了道路.

为了增加 $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$ 大块非晶的塑性、韧性，并进一步降低制备成本，有必要增加 Fe 的含量，这样可以相对减少 Cr, Mo, B 和 Er 的比例，从而更好地将非晶钢推向实际工程应用.

本文针对 $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$ 成分进行一系列的成分调整，研究Fe，Cr含量等对非晶成形能力的影响. 通过分析约化玻璃转变温度与非晶成形能力的关系及我们在对铁基大块非晶合金已有的研究基础上[9]，制备出直径 8 mm的 $Fe_{56}Mn_5Cr_7Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$ 大块非晶合金样品，既提高了Fe的含量又保持了良好的非晶成形能力.

1　实验方法

成分比为 $Fe_{(48+x)}Cr_{(15-x)}Mo_{14}C_{15}B_6$ Er_2(原子百分数)的多组元母合金，其中 x = 0, 5, 10 和 15，在熔融钛吸氧的氩气气氛保护下用电弧熔炼而成. 将母合金用水冷铜模法吸铸出直径为 5 mm 的合金棒. 实验中使用的原材料纯度分别为：工业纯铁(纯度(质量分

数)为 99.5%), 铬(99.8%), 钼(99.95%), 纯硼(99.8%), 碳(99.8%), Er(99.5%), Mn(99.0%). 样品经过 X 射线衍射(XRD)测定其是否为非晶, 合金的热学特性是通过差热分析仪(DTA)在高纯氩气流(99.999%)保护下测得, 升温速率为 10℃/min.

2 结果与讨论

图 1 所示为 $Fe_{(48+x)}Cr_{(15-x)}Mo_{14}C_{15}B_6Er_2$($x$ = 0, 5, 10 和 15)合金 XRD 曲线. 由于制备条件的限制, 目前我们制备出的 $Fe_{48}C_{r15}Mo_{14}C_{15}B_6Er_2$ 和 $Fe_{53}C_{r10}Mo_{14}C_{15}B_6Er_2$ 样品的最大尺寸都是 8 mm. 为了增加成分的可比性, 样品尺寸均吸铸为直径 5 mm. 从图中可以看出, XRD 图谱在衍射角为 $2\theta = 43$ °位置有一个宽的典型的非晶衍射包. 随着 Fe 含量的增大(即 Cr 的减少)衍射包的位置没有明显的变化, 但在衍射包上开始出现一些弱的晶化峰. 当 Fe 的添加达到 $x = 15$ 时, 即成分为 $Fe_{63}Mo_{14}C_{15}B_6Er_2$ 时已经有尖锐的晶化峰出现. 这表明当 Fe 的成分(原子百分比)增加到 63%时只形成了部分非晶, 非晶成形能力明显下降.

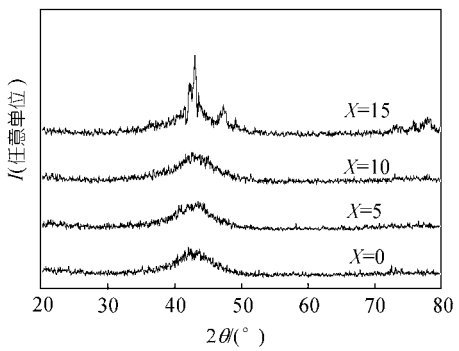

图 1 $Fe_{(48+x)}Cr_{(15-x)}Mo_{14}C_{15}B_6$ Er_2(x = 0, 5, 10 和 15)合金的 X 射线衍射曲线

为了进一步分析成分对该合金非晶成形能力的影响, 图 2 给出了合金的 DTA 曲线. 每个 DTA 曲线都出现了熔化峰和不少于两个的晶化放热峰, 都具有明显的玻璃转变和晶化过程, 这表明样品都具有非晶结构的特征.

通常采用晶化温度T_x和玻璃转变温度T_g的差值$\Delta T = T_x - T_g$, 即过冷液相区的宽度来衡量过冷液体的稳定性[10]. 过冷液体温度区间越宽, 则过冷液体能够在较宽的温度区间内不发生晶化形核, 非晶成形能力也就越好. 在本合金中随着Fe含量的增加(或Cr含量的减少), 玻璃转变温度T_g, 晶化温度T_x和液相

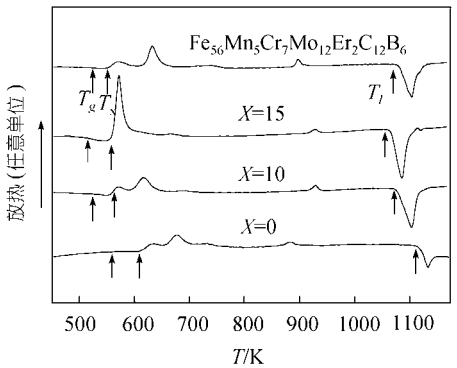

图 2 $Fe_{(48+x)}Cr_{(15-x)}Mo_{14}C_{15}B_6$ Er_2 经不同成分调整(x = 0, 10 和 15)后的差热分析(DTA)曲线
最上边为 $Fe_{58}Mn_5Cr_5$ $Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$ 的差热分析曲线

线温度 T_l 都呈现下降趋势. T_x 也随之降低, 但是降低的趋势没有 T_g 那么明显, 结果是过冷液相区ΔT_x 呈递增趋势. 但在该体系中随着ΔT_x 的增大样品最大尺寸反而减小, 非晶成形能力呈下降趋势, 这与以前提出的非晶成形能力与ΔT_x 成正比的观点恰好相反. 表 1 所示为 $Fe_{(48+x)}Cr_{(15-x)}Mo_{14}C_{15}B_6Er_2$($x$ =0, 10 和 15)各项热特性参数比较, 由表 1 可知随着 Cr 的减少与 Fe 含量的增加, 非晶样品的最大尺寸也逐渐减小, 表明非晶成形能力降低了.

表 1 $Fe_{(48+x)}Cr_{(15-x)}Mo_{14}C_{15}B_6$ Er_2(x = 0, 10 和 15)热特性参数

样品成分	最大尺寸/mm	T_g /K	T_x /K	T_m /K	T_l /K	ΔT_x /K	T_{rg}	γ
$Fe_{56}Mn_5Cr_7Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$	ϕ8	793	832	1354	1401	39	0.566	0.379
$Fe_{63}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$	ϕ3	771	830	1337	1389	59	0.555	0.384
$Fe_{58}Cr_5Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$	ϕ6	793	829	1344	1416	36	0.560	0.375
$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$	ϕ8~12	844	880	1378	1446	36	0.584	0.384

刘锦川等用γ [$\gamma = T_x/(T_g+T_l)$]参数作为一个判据[11]来表征非晶成形能力. γ应与非晶成形能力呈正比关系, 然而如表 1 所列, 参数γ与本研究中的非晶成形能力的大小并不相一致. 熔化温度(T_m)和液相线温度(T_l)也都随Cr含量的减少而减小, 表征非晶成形能力的另一参数约化玻璃转变温度T_{rg} ($T_{rg}= T_g/T_l$)[12]也降低了, 从表 1 可知非晶成形能力也呈下降, 与非晶成形能力与T_{rg}成正比的观点相符合. 由此可见非晶钢$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$ 的非晶成形能力随着T_{rg}的增大而增加, T_{rg}越大则非晶成形能力越好.

正如前面所述, 这项工作的主要目的是提高 $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$ 体系中 Fe 的含量. 然而, 如何在提高 Fe 的含量的同时, 保持其良好的非晶成形能

力成为问题所在. 从以上结果可知 $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$ 体系的非晶成形能力随着 Fe 含量的增大 Cr 含量的减少而降低. T_{rg} 在这一体系中可以直接反映出成分变化对非晶成形能力的影响, 可以作为评定非晶成形能力好坏的度量.

为了得到好的非晶成形能力, 可从提高约化玻璃转变温度T_{rg}入手, 这需要从降低T_l和提高T_g两方面努力来达到目的. $Fe_{(48+x)}Cr_{(15-x)}Mo_{14}C_{15}B_6Er_2(x=10)$即 $Fe_{53}Cr_{10}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$ 具有较高的铁含量和较高的非晶成形能力,在此成分上我们进行了适当成分调整. 考虑到添加Mn对T_l有降低作用, 而元素B能提高T_g并增加熔融液体的粘稠度, 从而促进非晶形成[13]. 我们添加了 5%(原子比)的Mn并保持B含量不变, 成功的用铜模吸铸制备出了成分为 $Fe_{56}Mn_5Cr_7Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$ 的 8 mm样品.

图 2 的上方为 $Fe_{56}Mn_5Cr_7Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$ 的 DTA 曲线, 从 DTA 曲线及表 1 可以看出该合金成分与 $Fe_{58}Cr_5Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$ 相比, T_g 变化不大而 T_l 得以降低, 约化玻璃转变温度 T_{rg} 提高到 0.566, 尽管过冷液相区宽度ΔT_x 只有 39 K, 该非晶成形能力依然得到提高. 对成分分别为 $Fe_{56}Mn_5Cr_7Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$ 和 $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B$ 的合金, 限于条件, 虽然目前我们都仅能制备出直径为 8 mm 的样品, 但从表 1 的 T_{rg} 的变化来推测, $Fe_{56}Mn_5Cr_7Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$ 的非晶形成能力比 $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$ 的要低些.

图 3 是直径均为 8 mm 成分分别为为 $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$ (A)和为 $Fe_{56}Mn_5Cr_7$ $Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$(B)的非晶钢样品外观形貌, 表面显示出非晶所具有的表面光亮如镜的特征. 而 C 为 $Fe_{56}Mn_5Cr_7Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$ 的断口表面(光亮的断口表面也是铁基非晶的特征).

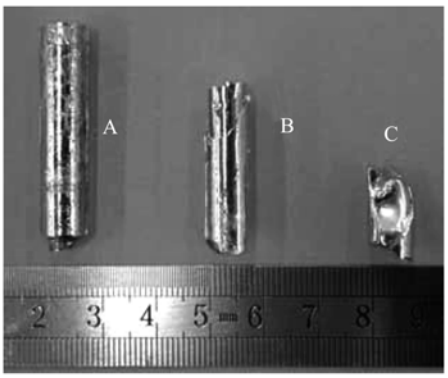

图 3 成分分别为 $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$

A 为 $Fe_{56}Mn_5Cr_7$ $Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$, B 为非晶钢样品的外观形貌, C 为 $Fe_{56}Mn_5Cr_7Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$ 的断口表面形态

3 结论

非晶钢将为铁基大块非晶在工程结构方面的应用带来突破性的进展. 我们通过对 $Fe_{(48+x)}Cr_{(15-x)}$ $Mo_{14}C_{15}B_6Er_2$ 的多元合金(x = 0, 5, 10 和 15)的分析, 发现该合金中 Fe 的含量增大与非晶成形能力相冲突. 参数 T_{rg} 可以作为在这一体系中评定非晶成形能力好坏的判据, 并可作为提高非晶成形能力的突破口. 经成分调整后制备出的 $Fe_{56}Mn_5Cr_7Mo_{12}Er_2C_{12}B_6$, 即提高了 Fe 的含量又保持了较大的非晶形成能力和热稳定性, 减少了 Cr, Mo 和 B 这类较贵金属和类金属的比例, 降低了制备成本, 为非晶材料获得更广阔应用提供了新的可能.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 50371098, 50321101)和北京市科委重大项目(批准号: H020420030320)资助项目.

参 考 文 献

1 Inoue A, Zhang T, Takeuchi A. Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic properties in Fe–TM–B (TM = IV–VIII group transition metal) system. Appl Phys Lett, 1997, 71: 464~466 [DOI]
2 Inoue A, Zhang T, Koshiba H. New bulk amorphous Fe–(Co,Ni)–M–B (M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W) alloys with good soft magnetic properties. J Appl Phys, 1998, 83: 6326~6328 [DOI]
3 Shen T D, Schwarz R B. Bulk ferromagnetic glasses in the Fe-Ni-P-B system. Acta. Mater, 2001, 49: 837~847 [DOI]
4 Mizushima T, Ikarashi K, Inoue A. Soft magnetic properties of ring shape bulk glassy Fe-Al-Ga-P-C-B-Si alloy prepared by copper mold casting. Mater Trans JIM, 1999, 40(9): 1019~1022
5 Pang S J, Zhang T, Katsuhiko A, et al. Formation of bulk glassy $Fe_{75-x-y}Cr_xMo_yC_{15}B_{10}$ alloys and their corrosion behavior. J Mater Res, 2002, 17: 701~704
6 Pang S J, Zhang T, Katsuhiko A, et al. Synthesis of Fe–Cr–Mo–C–B–P bulk metallic glasses with high corrosion resistance. Acta Mater, 2002, 50: 489~497 [DOI]
7 Lu Z P, Liu C T, Tompson J R. Structural amorphous steels. Phys Rev Lett, 2004, 92: 245503 [DOI]
8 Ponnambalam V, Poon S J. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter. J Mater Res, 2004, 19: 1320~1326
9 Pan M X, Hu Y, Wang W H, et al. Formation of Fe-based bulk metallic glasses with low purity elements by component addition and substitution. J Metastable and Nanocrys Mater, 2003, 15-16: 99~104
10 Inoue A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates. Mater Trans JIM, 1995, 36(7): 866~875
11 Lu Z P, Liu C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. Acta Mater, 2002, 50: 3501~3512 [DOI]
12 Turnbull D. Under what condition can a glass be formed? Contemp Phys, 1969, 10(5): 473~488
13 Ponnambalam V, Poon S J. Synthesis of iron-based bulk metallic glasses as nonferromagnetic amorphous steel alloys. Appl Phys Lett, 2003, 83: 131~1133

(2004-08-04 收稿, 2004-12-30 收修改稿)