

Cr 元素对 Fe 基块体非晶合金玻璃形成能力及耐腐蚀性能的影响

熊 斌¹, 李 雪¹, 郑继波¹, 黎曦宁¹, 卢公昊¹, 王振敏¹, 巨东英^{1,2}, 牧野彰宏³

(1. 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051)

(2. 埼玉工业大学, 日本 埼玉 369-0293)

(3. 东北大学金属材料研究所, 日本 仙台 980-8577)

摘 要: 利用微合金化技术, 制备 $\text{Fe}_{68.4-x}\text{Co}_{7.6}\text{Si}_7\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_2\text{Cr}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 非晶合金, 并分别使用单辊急冷甩带法和铜模铸造法制备带状和棒状样品。借助 XRD、DSC、DTA 表征该非晶合金的热力学性能与非晶形成能力; 并进一步采用电化学动电位极化曲线法研究该非晶合金系在硫酸溶液中的耐腐蚀性能。结果表明, 通过微量添加 Cr 元素, 使该合金系的非晶形成能力普遍提高, 当 Cr 元素添加量为 2 at % 时, 获得了该系列非晶合金中的最大过冷液相区间 ($\Delta T_x=59\text{ K}$), 并且成功制备了直径为 5 mm 的圆棒状非晶样品; 同时, 由于 Cr 元素的添加, 在 1 N 的硫酸溶液中, 材料表面形成富含 Cr 元素的保护层, 可以有效防止材料内部的进一步腐蚀, 耐腐蚀性能得到明显改善。

关键词: 铁基块体非晶; 玻璃形成能力; 耐腐蚀性

中图分类号: TG139⁺.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0701-04

1967 年, 美国加州理工学院 P. Duwez 教授等首次制备出具有铁磁性的 Fe-C-P 非晶合金薄带^[1], 铁基软磁性非晶合金引起了人们极大的关注和广泛研究^[2]。目前, 铁基非晶合金已经广泛应用于各种变压器、电感器和传感器中, 成为电力、电子和信息领域不可缺少的重要基础材料^[3-5]。然而, 这些铁基非晶合金的非晶形成能力小, 需要使液态金属在 10^6 K/s 的冷却速度下才能形成非晶态^[6], 因此, 多体系的 Fe 基非晶合金是以粉末、薄带的形式存在, 极大地限制了复杂形状的非晶磁性器件的开发研制^[7]。同时, 在工业应用领域中, 许多电子设备所使用的电磁器件常常在恶劣的环境条件下工作, 如湿热盐雾、氨气或各种酸、碱、海水、污水等腐蚀介质^[8,9]。对于这些器件不仅要求他们具有独特的物理机械性能和良好的软磁性能, 还要求其具有良好的耐各种介质腐蚀的性能^[10-14]。因此, 开发兼具高非晶形成能力和优异耐腐蚀性能的铁基块体非晶合金对非晶合金理论的完善和实用化等都具有重要意义。

本研究通过在具有良好软磁性能的 FeCoSiBPC 块体非晶合金中添加少量耐腐蚀性元素 Cr, 并微量调

整 Cr 元素在合金中的含量, 就其对 FeCoSiBPC 合金系的热力学性能、玻璃形成能力以及耐腐蚀性能的影响进行研究。

1 实 验

将纯度为 99.99% 的 Fe, Co, Cr, Si, B, Fe_3P , C 各元素按照 $\text{Fe}_{68.4-x}\text{Co}_{7.6}\text{Si}_7\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_2\text{Cr}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 组分原子分数配制原料; 将配制好的原料放入感应熔炼炉, 抽真空至 $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 以下, 充入氩气至气压为 20~100 kPa, 反复熔炼后获得成分均匀的母合金锭; 利用单辊急冷法将合金液快速冷却, 制备成厚度约 20 μm 的非晶薄带; 利用铜模铸造法将合金液快速冷却, 制备出直径 3.5~5.0 mm、长 40 mm 的圆棒状非晶样品; 对制得样品在玻璃转变温度 T_g 以下 20~50 K 范围内进行 5~20 min 的去应力退火。

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析制得非晶样品的相组成, 采用 Cu 靶的 $K\alpha$ 辐射扫描样品。对非晶合金样品的热稳定性使用差示扫描量热仪 (DSC) 和差热分析仪 (DTA) 进行分析, 测量样品的居里温度 (T_C)、玻璃转变温度 (T_g)、结晶温度 (T_x)、过冷液相区间

收稿日期: 2017-02-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51501084); 辽宁省教育评价协会课题 (PJHYB15077); 2015 鞍山市科技计划项目; 辽宁科技大学专项基金 (2014QN01, 2015RC01); 辽宁科技大学创新创业教学改革 (cxxy-2015-11); 辽宁科技大学大学生创新创业训练计划 (DC2015007)

作者简介: 熊 斌, 男, 1994 年生, 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051, 电话: 0412-5928535, E-mail: yuki_0527@163.com

(ΔT_x)、熔点温度 (T_m)、液相温度 (T_l) 等。在室温条件下, 使用电化学工作站在 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中对样品进行耐腐蚀性测试。进行腐蚀性测试的样品要先用 1500#砂纸进行打磨抛光, 经超声波清洗后进行 24 h 干燥。电化学测试采用三电极法, 铂为对电极、Ag/AgCl 为参比电极、样品为工作电极。在开路浸泡 20 min 后使用 50 mV/s 的扫描速率测量样品的动电位极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 热力学性能与非晶形成能力

图 1 为 $Fe_{68.4-x}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2Cr_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 合金薄带的 DSC 曲线。从各条曲线中都可以观察到, 玻璃转变温度和过冷液相区间均随着 Cr 添加量的增加而降低, 玻璃转变温度 T_g 由 786 K 降到 771 K。当用 1at% 的 Cr 元素取代 Fe 元素时, 结晶温度 T_x 由 830 K 降低到 821 K; 随着 Cr 添加量增加到 2 at% 时, T_x 升高为 835 K; 而当 Cr 元素为 3 at% 时, T_x 又降为 817 K。 ΔT_x 也由 44 K 降为 40 K 后升为 59 K, 而后又降为 46 K, 详细数据见表 1。由图 1 DSC 曲线还可以看到: 当 $x=1$ 时, 从结晶开始到放热峰到达最高值的过程中, 虽然表现为单一的结晶放热峰, 但在结晶放热峰左侧开始发生结晶的阶段, 放热峰斜率明显发生偏折; 当 $x=2$ 时, 结晶放热峰左侧曲线斜率几乎没有发生变化, 为单一的放热峰; 当 $x=3$ 时, 曲线出现了 2 个结晶放热峰。这说明在 Cr 元素添加量为 2 at% 时, 该合金成分更接近共晶点, 同时该合金成分还表现出最宽的过冷液相区间, ΔT_x 达到 59 K, 表示该成分具有较大的非晶形成能力。此外, 从图 1 中观察到居里温度 T_c 随着 Cr 元素的添加, 虽有降低趋势, 在 Cr 元素为 3at% 时最低, 但仍然维持在 645 K, 表明少量 Cr 元素的添加对该合金系铁磁性能的稳定性的影响不大, 在较高温度仍然可以保持强铁磁性。

表 1 中还列出了通过 DTA 测得的该合金系熔点温度 T_m , 约化玻璃转变温度 T_{rg} ($T_{rg}=T_g/T_m$)。随着 Cr 元素的添加, T_{rg} 逐渐增大。当 Cr 元素为 2 at% 时, T_{rg} 达到最大, 为 0.6164, 随后降低为 0.6158。约化玻璃转变温度 T_{rg} 与黏度相关, T_{rg} 越大, 表示过冷液体的黏

度随温度变化越显著。随着温度降低, 黏度迅速增大。即原子扩散阻力越大, 越有利于提高非晶形成能力。

利用铜模铸造法制备 $Fe_{68.4-x}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2Cr_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 圆棒状的非晶合金样品, 并通过 X 射线衍射仪对所制得样品的断面进行扫描, 确认制备样品是否为完全非晶态结构。如图 2 所示, 通过 X 射线衍射装置确认 $Fe_{68.4-x}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2Cr_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 合金系各成分的非晶临界直径。在各条衍射谱线上并未出现明显尖锐的结晶峰, 而是在 45°附近出现了非晶合金的馒头峰。 $Fe_{68.4-x}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2Cr_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 圆棒状的非晶合金样品直径为 3.5、3.5、5.0、4.0 mm。临界直径的变化趋势与由 DSC、DTA 测得数据所预示的形成能力变化趋势一致。

2.2 非晶合金的耐腐蚀性能

使用电化学方法对 $Fe_{68.4-x}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2Cr_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 非晶合金的耐腐蚀性进行测试, 使用样品为直径 2 mm 的圆棒状样品。图 3 为该合金系样品在室温 (298 K) 条件下, 1 mol/L 浓度的 H_2SO_4 溶液中的动电位极化曲线。 $Fe_{68.4}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2$ 在硫酸溶液中迅速溶解, 发生阳极极化, 使阳极电流密度急剧增加。没有添加 Cr 元素时, 由于阳极极化造成 $Fe_{68.4}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2$ 样品外表面遭到剧烈腐蚀破坏, 导致样品内部进一步被腐蚀, 因而曲线中没有出现稳定的极化曲线。而所有添加 Cr 元素样品的腐蚀曲线均

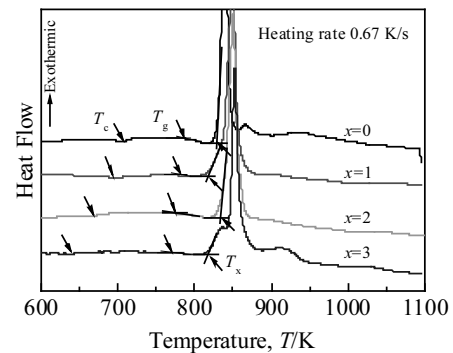


图 1 $Fe_{68.4-x}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2Cr_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 非晶合金薄带的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of $Fe_{68.4-x}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2Cr_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) amorphous alloy ribbons

表 1 $Fe_{68.4-x}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2Cr_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 非晶合金的特征温度及临界直径

Table 1 Characteristic temperatures and critical diameters (D_{cr}) of $Fe_{68.4-x}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2Cr_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) amorphous alloys							
Alloy	T_c /K	T_g /K	T_x /K	T_m /K	ΔT_x /K	T_{rg}	D_{cr} /mm
$Fe_{68.4}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2$	707	786	830	1279	44	0.6145	3.5
$Fe_{67.4}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2Cr_1$	700	781	821	1270	40	0.6149	3.5
$Fe_{66.4}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2Cr_2$	670	776	835	1259	59	0.6164	5
$Fe_{65.4}Co_{7.6}Si_7B_{10}P_5C_2Cr_3$	645	771	817	1252	46	0.6158	4

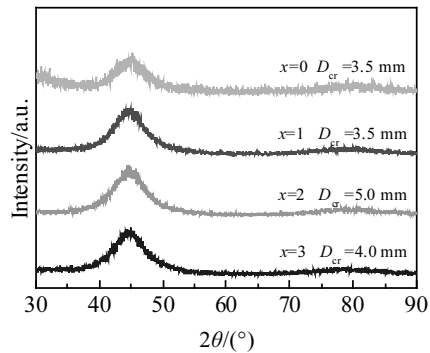


图2 $\text{Fe}_{68.4-x}\text{Co}_{7.6}\text{Si}_7\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_2\text{Cr}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$)非晶合金

棒状样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{Fe}_{68.4-x}\text{Co}_{7.6}\text{Si}_7\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_2\text{Cr}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) amorphous alloy rods

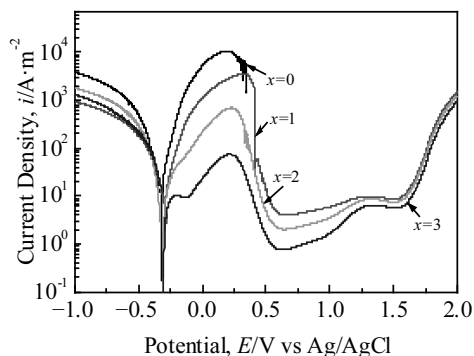


图3 直径 2 mm 的 $\text{Fe}_{68.4-x}\text{Co}_{7.6}\text{Si}_7\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_2\text{Cr}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$)

非晶合金棒在 1 mol/L H_2SO_4 敞口容器中的动电位极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of $\text{Fe}_{68.4-x}\text{Co}_{7.6}\text{Si}_7\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_2\text{Cr}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) amorphous alloy rods with a diameter of 2 mm in 1 mol/L H_2SO_4 solution open to air

表现出较宽的钝化区间, 并且各条曲线表现出极为相似的腐蚀行为。这说明微量添加的 Cr 元素即可大幅提高 FeCoSiBPC 合金系在硫酸中的耐腐蚀性能。通过 XPS 分析确认各元素在钝化膜中的相对含量, Cr 元素含量明显偏高, 说明 Cr 元素富集于表面膜中。因此, 判断该合金系耐腐蚀性能的提高与表面形成富 Cr 的钝化膜有关, 它能够有效阻止金属的腐蚀, 从而提高了 FeCoSiBPC 合金系的耐腐蚀性。

许多研究表明^[15-17], Cr 是提高合金耐腐蚀性能的有效合金化元素。由于在铁基非晶合金中添加了 Cr 元素, 样品在发生腐蚀过程中, 外表面形成了含有 Cr 的保护层, 从而保护样品内部免受硫酸溶液的进一步破坏。

3 结 论

1) 使用原子分数为 2% 的 Cr 元素取代 Fe 元素时, 制得的 $\text{Fe}_{66.4}\text{Co}_{7.6}\text{Si}_7\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_2\text{Cr}_2$ 非晶合金具有 59 K 的过冷液相区间, 玻璃形成能力大幅提高, 非晶临界直径由原来的 3.5 mm 增加到 5.0 mm。

2) 由于 Cr 元素的添加, 在 1 mol/L 的硫酸溶液中, 材料最外层形成富含 Cr 元素的保护层, 可以有效防止材料内部的进一步腐蚀, 从而提高该合金系的耐腐蚀性能。

参考文献 References

- [1] Duwez P, Lin S C. *J Appl Phys*[J], 1967, 38: 4096
- [2] Wang Y, Takeuchi A, Makino A *et al.* *J Appl Phys*[J], 2015, 117(17): 17B705
- [3] Chu Wei(褚 维), Chen Guojun(陈国钧). *Journal of Magnetic Materials and Devices*(磁性材料与器件)[J], 1999, 30(1): 7
- [4] Wang Yafeng(王亚峰), He Shiyong(何世英), Wu Neng(吴 能) *et al.* *Sensor World*(传感器世界)[J], 2005, 11: 6
- [5] Liu Shuanghua(刘双华), Yang Yuanzheng(杨元政), Chen Qiwei(陈启伟) *et al.* *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2013, 32(12): 29
- [6] Li Xue, Lu Gonghao, Zhang Zhiqiang *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2015, 647(1): 917
- [7] Wang Weihua(汪卫华). *Progress in Physics*(物理学进展)[J], 2003, 33(5): 175
- [8] Liu Xiaofang(刘晓方), Chen Guiming(陈桂明), Wang Hanguo(王汉功) *et al.* *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2004, 16(5): 318
- [9] Mu Shan(穆 山), Li Junnian(李军念), Wang Ling(王 玲) *et al.* *Equipment Environmental Engineering*(装备环境工程)[J], 2012, 9(4): 59
- [10] Inoue A, Shen B L. *Mater Trans*[J], 2002, 43: 2350
- [11] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A. *Appl Phys Lett*[J], 1997, 71: 464
- [12] Inoue A, Shen B L. *Adv Mater*[J], 2004, 16: 2189
- [13] Li Xiang(李 翔), Yan Biao(严 彪), Xiang Qiuwei(项秋伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(3): 495
- [14] Wang Li(王 莉), Fan Hongbo(范洪波), Li Jing(李 敬) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 1992
- [15] Pan Jie(潘 杰), Zhang Meng(张 猛), Chen Qi(谌 祺) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S4): 805
- [16] Li X, Chang C T, Inoue A *et al.* *Mater Trans*[J], 2008, 49(S12): 2887

Effect of Cr Element on Glass Forming Ability and Corrosion Resistance of Fe-based Bulk Amorphous Alloys

Xiong Bin¹, Li Xue¹, Zheng Jibo¹, Li Xining¹, Lu Gonghao¹, Wang Zhenmin¹, Ju Dongying^{1,2}, Makino Akihiro³

(1. University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

(2. Saitama Institute of Technology, Saitama 369-0293, Japan)

(3. Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

Abstract: Fe_{68.4-x}Co_{7.6}Si₇B₁₀P₅C₂Cr_x (x=0, 1, 2, 3) bulk amorphous alloys were prepared using micro alloying. The ribbon and rod samples were prepared by single-roller melt spinning and copper mold casting, respectively. The thermodynamic properties and glass forming ability of the bulk amorphous alloys were characterized by XRD, DSC and DTA. Further, the corrosion behaviors of the amorphous alloys were tested in H₂SO₄ solution using a potentiodynamic polarization method. The results show that the glass forming ability of the amorphous alloys increases with the addition of Cr element. When the Cr content is 2 at%, the largest supercooled liquid phase region is $\Delta T_x=59$ K for the Fe_{68.4-x}Co_{7.6}Si₇B₁₀P₅C₂Cr_x (x=0, 1, 2, 3) bulk amorphous alloys, and a rod-like amorphous alloy sample is obtained with 5 mm in diameter. Moreover, in the 1 mol/L H₂SO₄ solution, a protective layer rich in Cr elements forms on the surface of the alloy because of the addition of Cr element, which can effectively prevent the further corrosion of the material. Therefore, the corrosion resistance improves significantly.

Key words: Fe-based bulk amorphous alloys; glass forming ability; corrosion resistance

Corresponding author: Li Xue, Ph. D., Associate Professor, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, P. R. China, Tel: 0086-412-5929535, E-mail: xli@ustl.edu.cn