

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181126001

# Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的非等温晶化动力学

谭礼明<sup>1,2</sup>, 杨凯<sup>2</sup>, 袁建辉<sup>1</sup>, 赵华玉<sup>2</sup>, 陶顺衍<sup>2</sup>, 丁传贤<sup>2</sup>

(1. 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201899)

**摘要:** 采用大气等离子体喷涂技术制备 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层, 利用 XRD 和 SEM 检测喷涂态涂层样品的物相和形貌。通过差示扫描量热分析方法 (DSC), 在不同升温速率下连续加热测得涂层的特征温度。分别利用 Kissinger, Augis-Bennett 和 Ozawa 方程计算相应的活化能 ( $E_c$  和  $E_p$ ), 并用 Matusita-Sakka 方程计算 Avrami 指数  $n$  进而分析晶化机制。结果表明: 通过调控等离子体喷涂工艺参数可成功制备出铁基非晶涂层; 随着升温速率的增大, Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层相应的特征温度也逐渐上升, 在晶化过程中存在显著的动力学效应。

**关键词:** 大气等离子体喷涂; 铁基非晶涂层; 热稳定性; 晶化动力学

中图分类号: TG139.8

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)04-0141-10

## Kinetics of Non-isothermal Crystallization of Fe-Cr-Mo-B-C-P Amorphous Alloy Coatings

TAN Liming<sup>1,2</sup>, YANG Kai<sup>2</sup>, YUAN Jianhui<sup>1</sup>, ZHAO Huayu<sup>2</sup>, TAO Shunyan<sup>2</sup>, DING Chuanxian<sup>2</sup>

(1. School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering and Technology, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

**Abstract:** Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy coating was prepared by atmospheric plasma spraying. The phase and morphology of as-sprayed coating samples were detected by X-ray Diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The characteristic temperatures of the coating was measured by differential scanning thermal analysis (DSC) methods at different heating rates. The corresponding activation energy ( $E_c$  and  $E_p$ ) was calculated, based on the Kissinger, Augis-bennett and Ozawa equations respectively. The Avrami index  $n$  was calculated by Matusita-Sakka equation, and the crystallization mechanism was analyzed. Results show that the Fe-based amorphous coating can be successfully prepared by controlling and optimizing the plasma spraying parameters. With the increase of the heating rate, the corresponding characteristic temperature of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous coating gradually increased. There is a significant kinetic effect in the crystallization process.

**Keywords:** atmospheric plasma spraying; Fe-based amorphous coating; thermal stability; crystallization kinetics

## 0 引言

自 1960 年美国 Duwez 教授发明了用快淬工艺制备 Au-Si 系非晶态合金以来, 非晶合金已经受到了各国研究人员的广泛青睐<sup>[1]</sup>。主要是因为此种材料具有长程无序的非晶结构, 没有晶粒和晶

界, 内部缺陷少, 具有超好的塑性, 极强的硬度, 优异的耐磨性和良好的耐腐蚀性<sup>[2]</sup>。

近年来, 非晶合金中的铁基非晶合金凭借其优良的综合性能, 原材料来源丰富且价格低廉被广泛用于变压器, 手术刀和磁传感器等工程领域, 同时也是目前研究的重点和热点。经过各国

收稿日期: 2018-11-26; 修回日期: 2019-07-16

通信作者: 杨凯 (1980—), 男 (汉), 研究员, 博士; 研究方向: 严苛服役环境耐磨陶瓷涂层应用基础研究及其工程化应用; **E-mail:** kaiyang@mail.sic.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51302299, 51772311); 上海市自然科学基金 (17ZR1434700)

**Fund:** Supported by National Natural Science Foundation of China (51302299, 51772311) and Shanghai Natural Science Foundation (17ZR1434700)

引用格式: 谭礼明, 杨凯, 袁建辉, 等. Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的非等温晶化动力学[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 141-150.

TAN L M, YANG K, YUAN J H, et al. Kinetics of non-isothermal crystallization of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy coatings[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 141-150.

科研工作者的潜心研究,直到2005年哈尔滨工业大学沈军等<sup>[3]</sup>通过分析非晶合金的玻璃形成能力,在Fe-Cr-Mo-B-Y合金体系基础上添加Co元素成功制备了临界直径达16 mm的铁基非晶合金,是目前在铁基非晶合金领域所获得的最大临界尺寸,但在工程应用领域还是受到了极大的限制。而利用热喷涂技术将铁基非晶粉末制备成涂层可有效地克服块状非晶合金在尺寸上的限制,不仅可以充分地利用非晶材料的优异性能,而且还在很大程度上简化了工艺,降低了生产成本。

早在1984年日本Miur等<sup>[4]</sup>首次采用火焰喷涂技术成功制备出了FeNiP(Si)B系列非晶涂层,通过各种检测手段确定涂层具有较高的非晶含量并测定了涂层与基体的结合强度为10~20 MPa。此后,美国军方开始高度重视铁基非晶涂层的耐磨抗蚀性能,于2003年国防部启动了“海军先进非晶涂层”计划<sup>[5]</sup>,系统研究了铁基非晶涂层在海洋环境下服役的性能变化。在国内,对非晶涂层的研究起步较晚,并且目前主要集中在温和工况下耐磨抗蚀性能方面的研究。中科院金属所王建强等<sup>[6]</sup>较早的在非晶涂层领域展开了系统研究,通过超音速火焰喷涂制备了Fe<sub>48</sub>Cr<sub>15</sub>Mo<sub>14</sub>C<sub>15</sub>B<sub>6</sub>Y<sub>2</sub>非晶涂层,并研究了其耐磨抗蚀性能明显优于Ni基非晶涂层。

随后国内各大科研机构和高校对铁基非晶涂层也开展了研究。根据热源的不同将热喷涂技术分为以下几种:火焰喷涂、电弧喷涂、等离子体喷涂和超音速火焰喷涂等。其中等离子体喷涂技术是采用电流驱动的等离子电弧作为热源,将粉体材料加热到熔融或半熔融状态,再以高速喷向经过预处理的工件表面而形成牢固表面层的方法<sup>[7-9]</sup>。与其它工艺相比,等离子体喷涂具有超高的焰流温度(可达8000~10 000 ℃)和冷却速率(可达10<sup>5</sup>~10<sup>7</sup> K/s),喷射粒子速度高,沉积的涂层结构致密<sup>[10]</sup>,同时操作简单,成本低廉<sup>[11]</sup>,非常适用于大尺寸铁基非晶涂层的工业化制备。

基于热力学的观点,非晶材料属于亚稳态,在受热或者辐照的情况下容易析出晶体,并且伴有持续的晶体形核及长大,这将导致材料性能也随之发生变化,从而影响其正常使用。在高PV值(高的接触压强 $P \times$ 摩擦速率 $V$ ,  $PV \geq$

15 MPa·m·s<sup>-1</sup>)磨损工况下,摩擦热骤增,需要考察晶化过程机制,为高PV值下铁基非晶涂层应用提供科学指导。因此,对非晶材料的晶化过程进行深入研究,掌握其形核和生长的晶化机制显得尤为重要。在实际生产中,通过对晶化过程控制来获得性能优异的非晶材料,具有十分重要的指导意义。该文采用非等温方法对Fe-Cr-Mo-B-C-P非晶合金涂层的晶化动力学进行研究,探讨其晶化机制,为扩大铁基非晶涂层的实际应用提供理论支持。

## 1 试验准备

采用大气等离子体喷涂系统,其配备了F4MB-XL喷枪,IRB6640/IRC5型机械手和Twin120-A/H-h型双筒送粉器。利用中位粒径 $D_{50}=25 \mu\text{m}$ 的Fe-Cr-Mo-B-C-P非晶合金粉末,其具体成分如表1所示,在1Cr18Ni9Ti不锈钢(25 mm×15 mm×1 mm)基材上制备厚度约300 μm的涂层,在喷砂时控制压力约为0.3 MPa,喷涂过程中利用压缩空气对基体进行冷却,确保基材不变形或者变形量较小。具体喷涂工艺参数如表2所示。

用不同型号的环氧树脂按照一定的比例混合均匀并抽真空,将其倒入含有涂层和基材的模型中进行冷镶,每个模型中的树脂约10 g,注意含有涂层面应镶嵌在树脂中,然后再把模型置于抽

表1 Fe-Cr-Mo-B-C-P合金粉末化学成分

Table 1 Chemical composition of Fe-Cr-Mo-B-C-P alloy powder (w/%)

Element	Fe	Cr	Mo	B	P	C	Other
Component	42.44	16	28	1.42	6.24	2.99	2.88

表2 Fe-Cr-Mo-B-C-P合金涂层的喷涂工艺参数

Table 2 Plasma spray parameters of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy coating

Parameter	Value
Arc current / A	400-420
Primary plasma gas (Ar) / (L·min <sup>-1</sup> )	55-60
Secondary plasma gas (H <sub>2</sub> ) / (L·min <sup>-1</sup> )	5-7
Carrier gas (Ar) / (L·min <sup>-1</sup> )	3.0-3.5
Powder feed rate / (g·min <sup>-1</sup> )	16-20
Spray distance / mm	100-120

真空机器中进行抽真空以避免气泡存在树脂中影响性能, 待其完成后在真空中静置 24 h 后取出, 在 AuMet300 型自动研磨-抛光机进行磨抛光处理以去除基材, 之后烘干处理以去除环氧树脂, 最终获得纯涂层。把得到的单一涂层在无水乙醇中超声清洗 5 min 后取出, 用压缩空气将涂层吹干, 之后切成若干小片以备用。

利用 TM3000 台式扫描电子显微镜对粉体表面及涂层表截面形貌进行观察; 采用 D/Max2550V 型 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ) 对样品的物相进行分析。利用 214 型高温 DSC 测量仪进行涂层样品的晶化动力测试分析, 试验中每个样品质量为 10~20 mg。在氩气保护下分别采用 5、10、15 和 20 K/min 这 4 种升温速率将样品升温至 1173 K。研究不同升温速率下涂层的晶化过程, 进而阐明涂层的晶化机制。

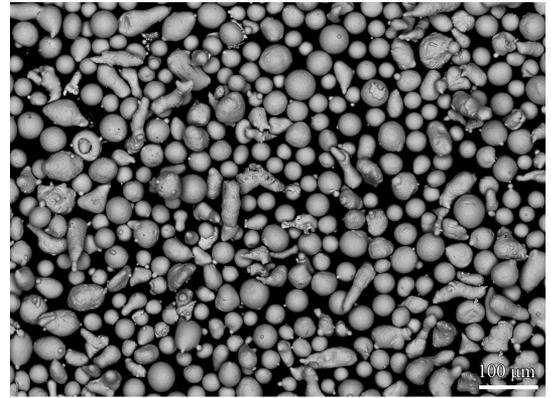
## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 形貌分析

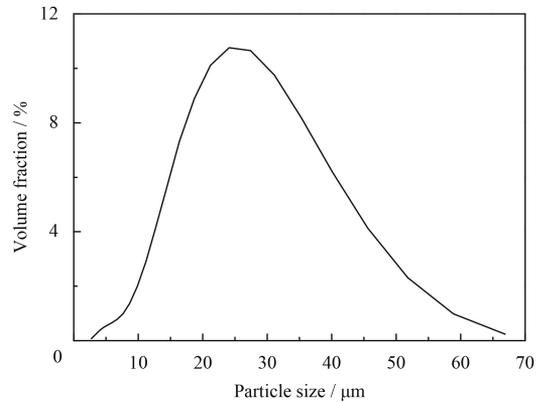
Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金粉体表面形貌和粒径分布如图 1(a)(b) 所示。由图 1(a) 可知粉体颗粒呈现出球形或近似球形状态, 说明粒子经过等离子体熔融并加速后在基材表面可以很好的进行铺展, 同时很少发生飞溅现象, 具有光滑的表面, 拥有良好的流动性; 由图 1(b) 可知粉末的粒径呈现出正态分布, 且中位粒径  $D_{50}=25 \mu\text{m}$  适用于等离子体喷涂。

Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的表面和截面

形貌如图 2(a)(b) 所示, 其厚度约为 300  $\mu\text{m}$ 。由图 2(a) 可知熔滴铺展凝固良好, 表明在等离子体焰流中粉体颗粒熔融充分; 从图 2(b) 可知, 涂层组织均匀呈现出扁平状态, 结构致密, 缺陷少, 涂层与基材以及层间结合紧密, 均未出现裂纹。



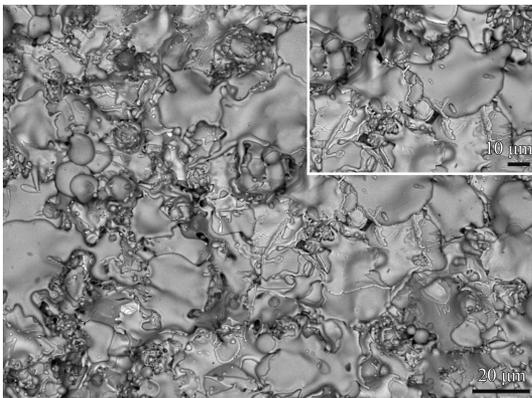
(a) Surface morphology



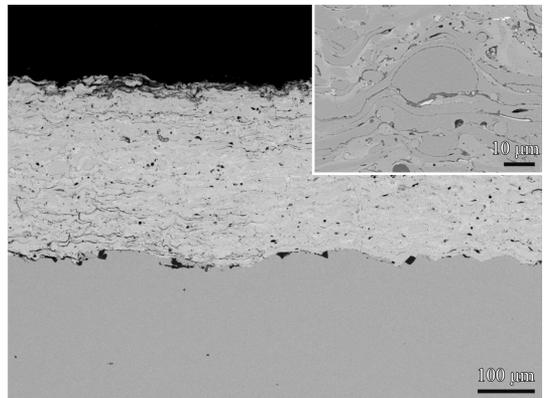
(b) Particle size distribution

图 1 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金粉末表面形貌和粒径

Fig.1 Surface morphology and particle size distribution of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy powder



(a) Surface morphology of coating



(b) Section morphology of coating

图 2 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层表面形貌和截面形貌

Fig.2 Surface and cross-section morphologies of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy coating

## 2.2 XRD 物相分析

Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金粉体和涂层的 XRD 谱图如图 3 所示, 可以明显看出粉末和涂层在  $30^{\circ}\sim 50^{\circ}$  之间均存在 1 个较宽的漫散射峰。同时, 与粉体 XRD 图谱存在的差异是涂层中存在少许结晶衍射峰, 这可能是在等离子体喷涂过程中少量的非晶相发生了晶化, 但是 Fe-Cr-Mo-B-C-P 涂层整体上还是以非晶相为主, 通过 jade 软件分析计算得出粉体和涂层的非晶含量(质量分数)分别为 93% 和 89%。

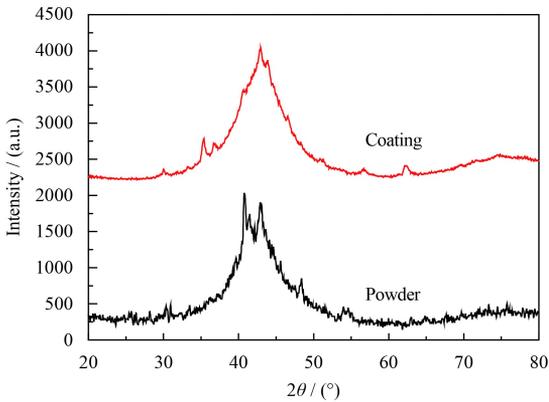


图 3 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金粉体和涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy powder and coating

## 2.3 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层晶化过程的特征温度

图 4 为 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层在升温速率为 20 K/min 时的 DSC 曲线, 发生晶化时相应的特征温度, 即初始晶化温度 ( $T_{c1}$ 、 $T_{c2}$ ) 和晶化

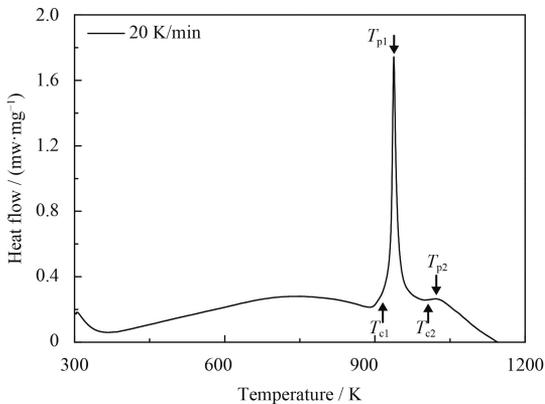


图 4 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层在 20K/min 升温速率下的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curve of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy coating at the heating rate of 20 K/min

峰温度 ( $T_{p1}$ 、 $T_{p2}$ ) 在图中已经标出。

从曲线上可以看出 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层在升温过程中存在一个非常明显的放热峰和一个平缓的放热峰, 各自对应温度分别为 937.9 K 和 1030.9 K。同时在曲线上未发现明显的玻璃化转变现象, 这预示着 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的在升温过程, 在 937.9 K 附近将发生结晶, 在 1030.9 K 附近将发生固溶现象。由于 Mo 和 Cr 两种元素的原子半径相当接近 ( $r_{Mo}=0.139$  nm  $r_{Cr}=0.127$  nm), 且两者均为体心立方结构, 可推测 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层在受热晶化过程中将不可避免的出现固溶现象。

为了验证这一推测, 在氩气保护下, 对 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层分别进行了 973 K 和 1173 K 的热处理, 保温时间为 2 h。图 5 是热处理后 Fe-Cr-Mo-B-C-P 涂层 XRD 图谱。由图可知, 经过 1173 K 热处理的涂层与经过 973 K 热处理的涂层相比较, 涂层中  $Cr_{15.58}Fe_{7.42}C_6$  衍射峰的位置出现少许左移, 而  $(Cr, Mo)_{15.58}Fe_{7.42}C_6$  衍射峰出现少许右移, 具体如表 3 所示。

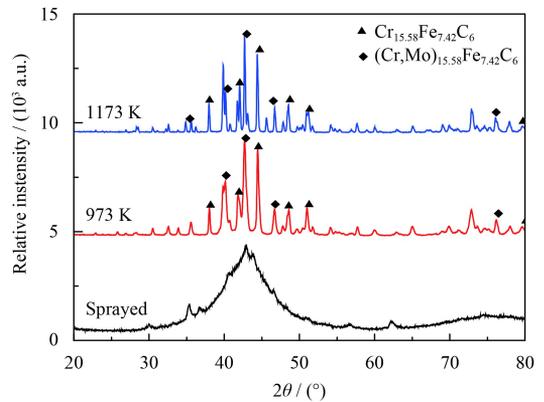


图 5 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层喷涂态和热处理后 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of sprayed state and after heat treatment of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy coating

根据布拉格方程 ( $\lambda = 2d\sin\theta$ ), 当  $\lambda$  一定时,  $Cr_{15.58}Fe_{7.42}C_6$  衍射峰位置的左移表示  $\theta$  值变小, 相应的晶面间距  $d$  值增大。Fe-Cr-Mo-B-C-P 涂层结晶衍射峰的左移表明: 经过 1173 K 热处理后的涂层与经过 973 K 热处理后的涂层相比较, 晶面间距变大了。而事实上文中研究的 Fe-Cr-Mo-B-C-P 涂层中 Mo 的原子半径比 Cr 稍微大些, 由于 Mo 元素的固溶而取代 Cr 的位置必将导致涂层中

表3 不同温度下  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  结晶相和  $(\text{Cr},\text{Mo})_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  固溶相的峰位比较

Table 3 Comparison of peak positions of crystalline phase  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  and solid solution phase  $(\text{Cr},\text{Mo})_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  under different temperatures

T / K	973		1173		
Phase composition	(hkl)	$2\theta / (^\circ)$	$d$	$2\theta' / (^\circ)$	$d'$
$\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$	(400)	33.396	2.6394	33.859	2.6452
	(420)	38.045	2.3633	37.984	2.3669
	(422)	41.824	2.1580	41.746	2.1619
	(511)	44.479	2.0352	44.417	2.0379
	(440)	48.625	1.8709	48.546	1.8738
	(531)	51.035	1.7881	50.955	1.7907
	(600)	51.791	1.7637	51.731	1.7656
	(622)	57.756	1.5950	57.674	1.597
	(800)	71.175	1.3236	71.033	1.3259
	(822)	76.222	1.2481	76.119	1.2495
(751)	78.021	1.2237	77.939	1.2248	
$(\text{Cr},\text{Mo})_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$	(400)	32.572	2.7467	32.593	2.745
	(422)	40.149	2.2441	40.188	2.242
	(511)	42.702	2.1157	42.723	2.1147
	(440)	46.706	1.9432	46.709	1.9431
	(442)	49.707	1.8327	49.728	1.832
	(711)	60.022	1.5400	60.063	1.5391
(731)	65.048	1.4327	65.109	1.4315	
(733)	69.930	1.3441	69.931	1.3441	
(660)	72.873	1.2969	72.913	1.2963	
(662)	75.239	1.2619	75.243	1.2618	

晶面间距的变大, 相应的  $d$  值增大,  $\theta$  值变小。因此, XRD 的结果表明上述对 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层在加热至 1173 K 附近出现固溶现象的推测是合理的。而  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  衍射峰之所以发生向右偏移的主要原因是当真空热处理温度为 973 K 时, 在  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相中, Mo 是以过溶的形式存在, 也就是说此时 Mo 含量很高, 晶面间距也较大, 而当热处理温度达到 1173 K 时, 过溶 Mo 出现脱溶现象, 部分 Mo 从  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相中出来, 再固溶到  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相中, 因此这样无论原有的还是新生成的  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相, 都没有原有的  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相中 Mo 含量多, 因此晶面间距  $d$  减小,  $\theta$  值变大, 相应的峰位向右偏移。此外, 还利用 jade 软件进行峰位拟合求得在 973 K 和 1173 K 温度下固溶相  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  和结

晶相  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  的峰位积分面积比值分别为 1.2 和 1.4, 由此可知随着热处理温度的升高, 涂层中固溶相所对应的结晶峰所占的面积增大, 固溶程度增加。

图 6 为在不同升温速率下所测定的 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的 DSC 曲线, 相应的特征温度如表 4 所示。

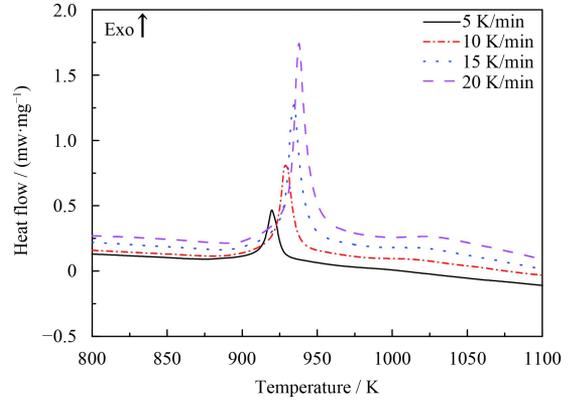


图 6 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy coating under different heating rates

表 4 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层在不同升温速率下的特征温度

Table 4 Characteristic temperatures of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy coating under various heating rates

Heating rate / $(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_{c1} / \text{K}$	$T_{p1} / \text{K}$	$T_{c2} / \text{K}$	$T_{p2} / \text{K}$
5	913.7	919.7	975.9	1003.2
10	922.4	928.9	985.4	1014.8
15	927.7	934.5	991.6	1023.5
20	931.4	937.9	998.3	1030.9

从图 6 和表 4 可以看出随着升温速率的增加, DSC 曲线上的晶化峰向右偏移, 表明 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层完成结晶的特征温度增大。其主要原因是随着升温速率的增大, Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层没有足够的时间进行形核与结晶, 因此涂层需要在较高的温度下才能完成结晶, 相应的特征峰就发生了向右偏移。

结晶的特征温度随升温速率的变化情况间接反应了特征温度对升温速率的敏感程度, 同时也反应了特征温度所对应晶化过程的热稳定性<sup>[12]</sup>。Losocka<sup>[13]</sup>提出了特征温度与升温速率之间的关系式, 如公式 (1) 所示:

$$T = A + B \ln\beta \quad (1)$$

其中 A 和 B 均为常数, 分别表示升温速率为 1 K/min 时的特征温度和不同升温速率下材料结构变化的敏感程度,  $T$  为相应的特征温度 ( $T_{c1}$ 、 $T_{p1}$ 、 $T_{c2}$  和  $T_{p2}$ ),  $\beta$  为不同的升温速率值。图 7 为  $T$  和  $\ln\beta$  之间的关系图。

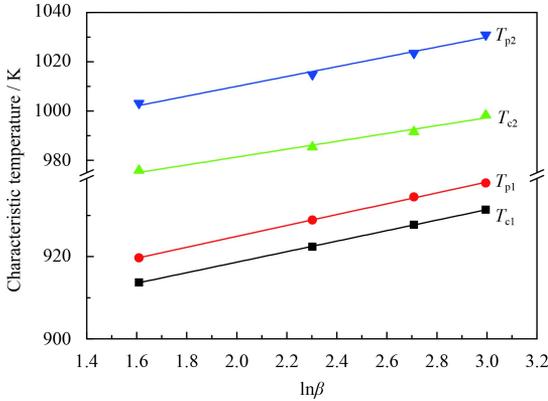


图 7 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的特征温度  $T$  与  $\ln(\beta)$  的关系图

Fig.7 Relationship between characteristic temperature  $T$  and  $\ln(\beta)$  of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous coating

通过线性拟合得出 Losocka 公式相对应的 A 和 B 值, 结果如表 5 所示, 由表 5 可知固溶相  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  与结晶相  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相比, 其形核和生长过程对升温速率更为比较敏感(其中  $T_c$  对应的是形核过程,  $T_p$  对应的是生长过程), 这说明晶化过程对升温速率的敏感程度低于固溶过程, 其主要原因是晶化为一级相变, 能垒高, 晶化驱动力大; 固溶为二级相变, 能垒低, 扩散驱动力小。针对升温速率来说, 结晶相  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  和固溶相  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  的生长过程均比形核过程对升温速率敏感。

表 5 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层动力学参数 A 和 B

Table 5 Kinetic parameters A and B for Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy coating

Parameters	$T_{c1}$	$T_{p1}$	$T_{c2}$	$T_{p2}$
A / K	893.1±0.1	898.5±0.2	949.5±1.3	970.2±1.3
B / min	12.8±0.2	13.2±0.5	15.9±3.1	19.9±3.3

## 2.4 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的晶化过程中的活化能

局部有效活化能  $E$  反映了与晶化体积分数相关的活化能, 可以间接反映在晶化过程中晶体的

长大和形核的相关行为<sup>[14]</sup>。晶化过程的难易程度与活化能密切相关, 所需的活化能越大, 发生晶化越困难, 反之晶化行为就越易发生。经典的 Johnson-Mehl-Avrami(JMA) 理论模型被广泛用于表征非晶材料的晶化动力学<sup>[15-16]</sup>。以 JMA 模型为基础, 科研工作者潜心研究并派生出了多种用于分析晶化行为的方法, 主要包括 Kissinger, Augis-Bennett 和 Ozawa 方程等, 其中 Kissinger 方程的应用最为广泛, 表达式 (2) 如下:

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT} + C \quad (2)$$

其中式中  $T$  代表特征温度 ( $T_c$  和  $T_p$ ),  $\beta$  为不同的升温速率值,  $E$  代表相应的活化能 ( $E_c$  和  $E_p$ ),  $R$  为气体常数, 数值为  $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

Augis-Bennett 方程是由公式 (2) 式演变而来, 进一步扩大应用范围, 其表达式如下:

$$\ln\left(\frac{T}{\beta}\right) = \frac{E}{RT} + \ln K_0 \quad (3)$$

其中  $K_0$  代表频率因子。

Ozawa 将 Avrami 公式推广到非等温条件并适用于固相反应活化能的计算方式, 其表达式如下:

$$\ln(\beta) = -\frac{E}{RT} + C \quad (4)$$

以上 3 个方程均是由 Avrami 公式演变而来, 且都适用于固相反应, 而形核及生长过程均属于固相反应, 因此这 3 个方程均可用于分析 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层。

将表 4 数据处理后分别绘制 Kissinger, Augis-Bennett 和 Ozawa 曲线图, 同时分别以  $\ln(T^2/\beta)$ 、 $\ln(T/\beta)$  和  $\ln(\beta)$  为 y 轴,  $1000/T$  为 x 轴, 具体如图 8(a)(b)(c) 所示。

再通过线性拟合的方式得到相应的斜率后, 经过进一步的换算即可得到相应的活化能 ( $E_{c1}$ ,  $E_{p1}$  和  $E_{c2}$ ,  $E_{p2}$ ), 同时也可以得到由 Augis-Bennett 方程所获得的频率因子, 如表 6 所示。

由表 6 可知, 这 3 种方法得出的活化能相互接近, 表明上述 3 种计算方法均可用来分析 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的晶化行为。此外,  $E_{c1}$  大于  $E_{c2}$ ,  $E_{p1}$  大于  $E_{p2}$ , 即结晶相  $(\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6)$  的形核与生长比固溶相  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  难, 表面晶化过程比固溶过程难。同时  $E_{c1}$  大于

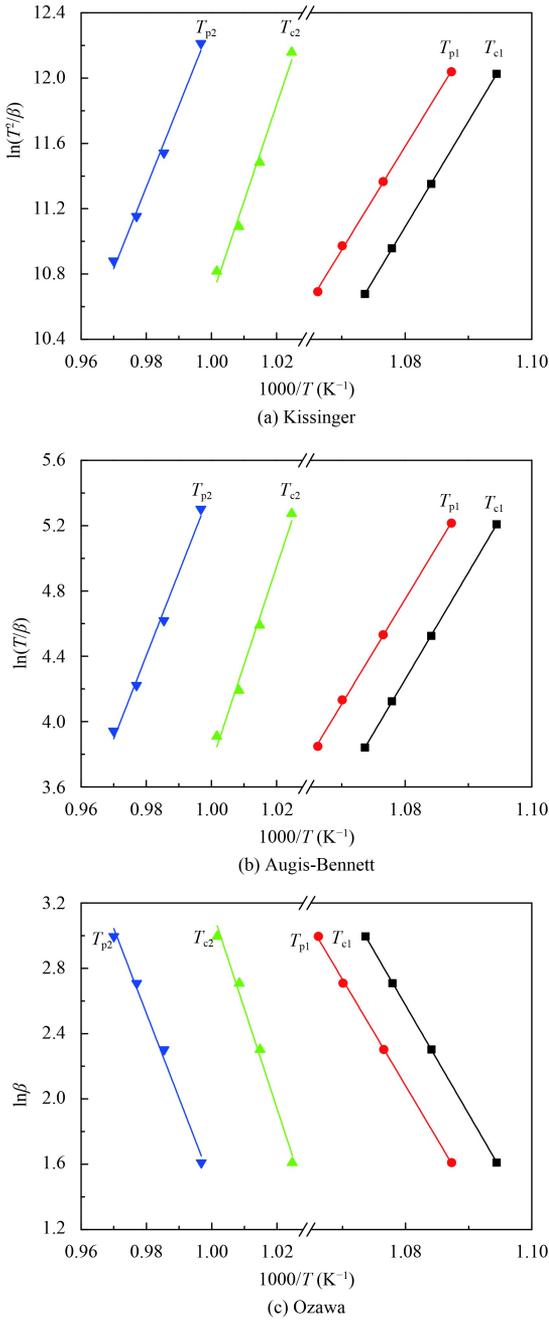


图8 不同升温速率下计算活化能

Fig.8 Calculation of activation energies under different heating rates

表6 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层在不同计算方法下的活化能

Table 6 Calculation of activation energies for Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy coating under different calculation methods

Method	Kissinger	Augis-Bennett	$K_0$	Ozawa
$E_{c1}$ / (KJ·mol <sup>-1</sup> )	537.9	546.2	$9.3 \times 10^{28}$	553.7
$E_{p1}$ / (KJ·mol <sup>-1</sup> )	526.3	534.6	$1.3 \times 10^{28}$	542.1
$E_{c2}$ / (KJ·mol <sup>-1</sup> )	498.0	505.5	$6.3 \times 10^{24}$	513.8
$E_{p2}$ / (KJ·mol <sup>-1</sup> )	418.2	427.3	$8.6 \times 10^{19}$	435.7

$E_{p2}$ ,  $E_{c2}$  大于  $E_{p1}$  表明无论晶化还是固溶 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的形核过程要比生长过程需要更大的活化能, 即形核比生长困难。

### 2.5 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的晶化体积分数随温度的演变

晶化体积分数的演变被广泛理解为用于分析晶化行为过程的最有效方式, 其表达式为:  $x = A_T/A$ , 其中  $A$  为整个晶化过程的晶化体积的积分面积,  $A_T$  为晶化起始温度到温度  $T$  之间的晶化体积的积分面积,  $T$  是介于晶化起始和终止温度之间的任意温度。利用 DSC 原始数据可以得出在不同升温速率下非固溶相  $Cr_{15.58}Fe_{7.42}C_6$  的晶化体积分数随温度的变化规律, 相应的结果如图 9 所示。

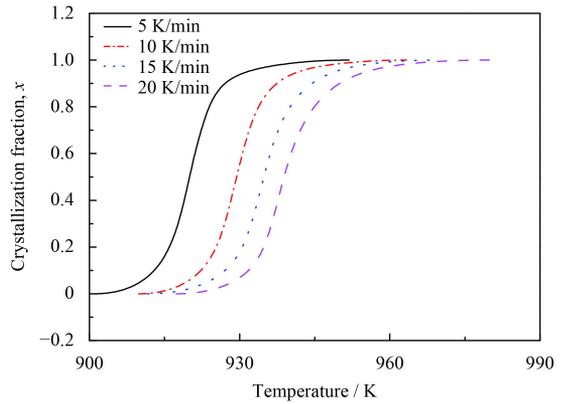


图9 不同加热速率下  $Cr_{15.58}Fe_{7.42}C_6$  相晶化体积分数随温度的变化

Fig.9 Variation of crystallization volume fraction of  $Cr_{15.58}Fe_{7.42}C_6$  with temperature at different heating rates

由图 9 可知, 所对应的  $x-T$  曲线呈现出“S 型”特征, 即在初始和结束阶段的晶化速率较小, 在中间阶段 (晶化分数为 0.2~0.8) 晶化速率较大, 同时在初始阶段存在较短的孕育期。主要原因是: 在晶化起始阶段难以达到临界形核半径, 晶体的形核速率小, 导致晶化缓慢; 当温度升高到一定程度, 足以克服能垒障碍而形成大量的晶核时, 晶化速率将显著提高; 在晶化末尾阶段, 晶粒之间相互接触的现象越来越明显, 使得彼此的生长空间受到限制, 同时界面和界面能的显著增加, 导致晶化速率下降。

### 2.6 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的晶化机制

Avrami 指数 ( $n$ ) 是用于分析研究晶化过程中的形核与生长机制的另一个重要参数<sup>[17]</sup>。在不同

升温速率下,非等温晶化过程中,该指数与活化能被认为是一个与任意温度下晶化体积分数相关参数,相应的表达方程由 Matusita-Sakka 已经提出,具体如下所示:

$$\ln[-\ln(1-x)] = -1.052 \frac{mE_c}{RT} - n \ln \beta + C \quad (5)$$

其中  $m$  和  $n$  为常数,其值分别决定着晶体生长的维度和形核机理<sup>[18]</sup>,具体见表 7。

表 7 不同的 Avrami 指数和生长维度所对应的晶化机制<sup>[19]</sup>

Table 7 Different Avrami index and dimensionality of growth corresponding to various crystallization mechanisms<sup>[19]</sup>

Crystallization mechanism	Avrami index, $n$	Dimensionality of growth, $m$
Bulk nucleation		
Three-dimensional growth	4	3
Two-dimensional growth	3	2
One-dimensional growth	2	2
Surface nucleation	1	1

在恒定升温速率下,加热过程中晶核析出时  $m=n-1$ ;当晶核已经形成于热处理初期,此时  $m=n$ <sup>[18]</sup>。因此非晶涂层中已有少量的晶核存在,故属于后者。

图 10 为在不同温度下  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相的  $\ln[-\ln(1-x)]$  与  $\ln(\beta)$  关系曲线,根据线性拟合的结果可以得到相应的  $n$  值,所有的  $n$  值均接近 1,故  $m$  和  $n$  均取值为 1,这表明  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相在该温度范围下属于表面形核。同时随着温度的升高,4 个温度下所对应的拟合直线的斜率呈现出下降的趋势,这预示着晶化机制从最初的形核驱

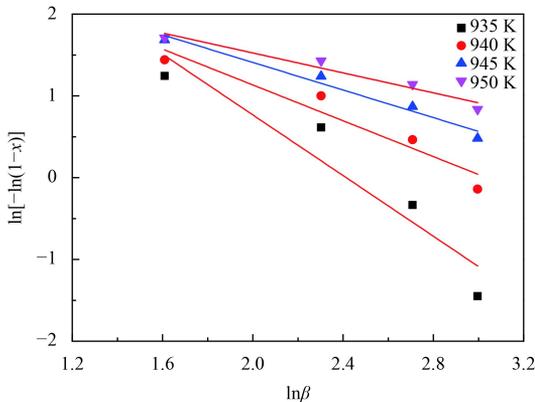


图 10 不同温度下  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相的  $\ln[-\ln(1-x)]$  与  $\ln(\beta)$  关系图  
Fig.10 Plots of  $\ln[-\ln(1-x)]$  vs.  $\ln(\beta)$  for  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  at different temperature

动模式转变为生长驱动模式。

根据非等温条件下的 Ozawa-Flynn-Wall (OFW) 计算方程可以得到晶相的局部活化能,其具体表达式为公式 (6):

$$\ln(\beta) = -1.052 \frac{E_c(x)}{RT(x)} + C \quad (6)$$

其中  $E_c(x)$  和  $T(x)$  分别为某一晶化体积分数  $x$  所对应的局部活化能和温度<sup>[20]</sup>,同时  $E_c(x)$  可以由  $\ln\beta$  与  $1000/T$  的关系曲线通过拟合获得的斜率再经过换算得到。

图 11 为不同晶化体积分数下  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相的局部活化能。由图可知,  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相的初期活化能最大,之后逐渐下降,在末期达到最小,主要原因是生长空间受限以及界面和界面能的增加。

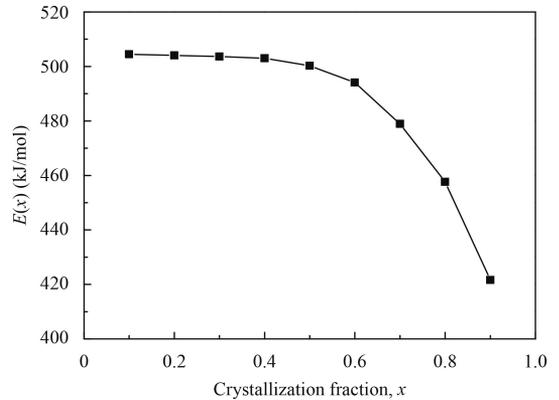


图 11 不同晶化体积分数下  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相的局部活化能  
Fig.11 Local activation energy of  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  at different crystallization volume fractions

在非等温晶化条件下的局部 Avrami 指数可由式 (7) 表示:

$$n(x) = \frac{-R\partial \ln[-\ln(1-x)]}{E_c(x)\partial(\frac{1}{T})} \quad (7)$$

通过绘制  $\ln[-\ln(1-x)]$  与  $1/T$  的关系曲线并求出图像中相关点的斜率,再将其和式 (6) 得到的局部活化能一并带入上式中即可求出不同晶化体积分数下的  $n(x)$  值,从而得到晶化过程中形核与生长具体信息。

图 12 给出了  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相在不同升温速率下局部 Avrami 指数  $n(x)$  与晶化体积分数  $x$  之间的关系曲线。由图 12 可知,4 个不同升温速率下,  $n(x)$  均随着  $x$  的增大呈现出先增后减的变化

趋势。在晶化起始阶段至晶化中期  $n(x) > 3$ , 形核率高。4种升温速率下的  $n(x)$  均在 0.3~0.4 之间达到最高值, 但均在  $x=0.9$  时达到最小值并趋于 1, 同时结合图 9 可知, 体相形核的局部活化能大, 表面形核的局部活化能小, 表明在初始阶段为三维生长模式的体相形核逐渐转变成了表面形核。

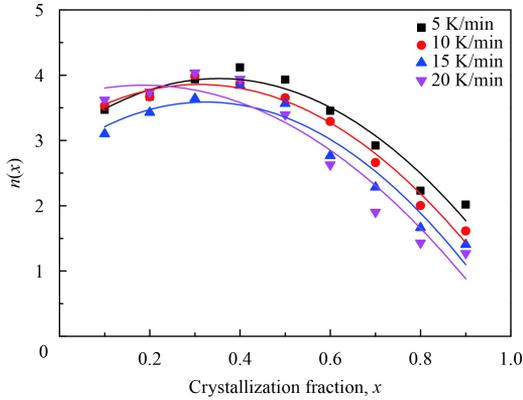


图 12 不同晶化体积分数下  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$  相的局部 Avrami 指数  $n(x)$

Fig.12 Dependence of local Avrami exponent  $n(x)$  on degree of different crystallized volume fractions for  $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$

### 3 结论

(1) 当热处理温度为 937.9 和 1030.9 K 时, Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层会分别发生晶化和固溶现象。

(2) Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的  $T_{c1}$ 、 $T_{p1}$ 、 $T_{c2}$  和  $T_{p2}$  均随升温速率增大而增大, 表明该涂层在晶化和固溶过程中存在显著的动力学效应。

(3) 在恒定升温速率下, 利用 Kissinger, Augis-Bennett 和 Ozawa 方程计算 Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层相应的活化能,  $E_{c1}$ 、 $E_{p1}$ 、 $E_{c2}$  和  $E_{p2}$  结果相近, 分别约为 545、535、505 和 427 KJ/mol, 说明三者均适用于分析该涂层, 同时  $E_{c1}$  大于  $E_{c2}$ ,  $E_{p1}$  大于  $E_{p2}$ ,  $E_{c1}$  大于  $E_{p2}$ ,  $E_{c2}$  大于  $E_{p2}$ , 表明晶化难于固溶, 形核难于生长。

(4) 结晶相 ( $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$ ) 的  $x$ - $T$  曲线呈“S 型”, 表明初始和结束阶段的晶化速率较小, 在中间阶段 (晶化分数为 0.2-0.8) 晶化速率较大。

(5) 当  $x$  为 0.1 时, Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的局部活化能为 504 KJ/mol, 当  $x$  达到 0.9 时为 421 KJ/mol, 表明局部活化能随着晶化体积分数的增大而减小; 而局部 Avrami 指数由晶化起始

阶段至晶化中期  $n(x) > 3$  到  $x=0.9$  时达到趋于 1, 呈现出先增后减的趋势, 表明形核方式由三维生长的体相形核逐渐转为表面形核。

### 参考文献

- [1] DUWEZ P, WILLENS R H, KLEMENT W. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 1960, 31: 1136-1137.
- [2] LIU L, ZHANG C. Fe-based amorphous coatings: structures and properties[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 561: 70-86.
- [3] WANG G, HUANG Z J, XIAO P. Spraying of Fe-based amorphous coating with high corrosion resistance by HVOF[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2016, 22: 34-38.
- [4] FARMER J, CHOI J, SAW C, et al. Iron-based amorphous metals: high performance corrosion resistance material development[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40(6): 1289-1305.
- [5] NI H S, LIU X H, CHANG X C, et al. High performance amorphous steel coating prepared by HVOF thermal spraying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 467(1-2): 163-167.
- [6] 何洪泉, 王峰, 张兰. 热喷涂系列综述之一: 等离子喷涂[J]. *山东陶瓷*, 2005, 28(3): 14-17.  
HE H Q, WANG F, ZHANG L. Summary of thermal spraying series: Plasma spray coating[J]. *Shan Dong Ceramics*, 2005, 28(3): 14-17 (in Chinese).
- [7] 龚玉兵, 王善林, 聂贵茂. 煤油流量对 HVOF 铁基非晶涂层组织与性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(5): 87-94.  
GONG Y B, WANG S L, NIE G M. Effects of Kerosene content on microstructure and properties of hofv Fe-based amorphous coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2016, 29(5): 87-94 (in Chinese).
- [8] 蒋伟, 赵金平, 龚敏. 热喷涂技术及其发展[J]. *中国涂料*, 2006, 21(11): 51-52.  
JIANG W, ZHAO J P, GONG M. Thermal spraying technology and its development[J]. *China Coatings*, 2006, 21(11): 51-52 (in Chinese).
- [9] 华绍春, 王汉功, 汪刘应, 等. 热喷涂技术的研究进展[J]. *金属热处理*, 2008, 33(5): 82-87.  
HUA S C, WANG H G, WANG L Y, et al. Research progress of thermal spraying technology[J]. *Metal Heat Treatment*, 2008, 33(5): 82-87.
- [10] JIANG C P, XING Y Z, ZHANG F Y, et al. Microstructure and corrosion resistance of Fe/Mo composite amorphous coatings prepared by air plasma spraying[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2012, 7(19): 657-662.

- [11] ZHOU Z, WANG L, HE D Y, et al. Microstructure and electrochemical behavior of Fe-based amorphous metallic coatings fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011(20): 344-350.
- [12] 荣建. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG 体系非晶/共晶耐磨复合涂层制备及结构与性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.  
RONG J. Preparation structure and performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system amorphous/eutectic wear resistant composite coating[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Science, 2018 (in Chinese).
- [13] CONCUSTELL A, HENAO J, DOSTA S. On the formation of metallic glass coatings by means of cold gas spray technology[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 651: 764-772.
- [14] 朱满, 李俊杰, 坚增运, 等. Fe<sub>71</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>23</sub> 非晶薄带的非等温晶化动力学研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(10): 1730-1734.  
ZHU M, LI J J, JIAN Z Y, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of Fe<sub>71</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>23</sub> amorphous ribbons[J]. *Rare Materials and Engineering*, 2012, 41(10): 1730-1734.
- [15] ARORA H S, GREWAL H S, SINGH H, et al. Zirconium based bulk metallic glass-better resistance to slurry erosion compared to hydroturbine steel[J]. *Wear*, 2013, 28(34): 28-34.
- [16] LIU Y Y, YUAN S J, XIE J, et al. A Study on crystallization kinetics of thermoelectric bi<sub>2</sub>se<sub>3</sub> crystals in Ge-Se-Bi chalcogenide glasses by differential scanning calorimeter[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(7): 2141-2146.
- [17] TIWARI B, DIXIT A, PILLAI C G S, et al. Crystallization kinetics and mechanism of strontium zinc silicate glass[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(4): 1290-1296.
- [18] KAGA G Y, NOGUEIRA R P, BOTTA W J. Corrosion properties of Fe-Cr-Nb-B amorphous alloys and coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 254: 238-243.
- [19] MAJHI K, VARMA K B R. Crystallization kinetic studies of CaBi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> glasses by non-isothermal methods[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44: 385-391.
- [20] WANG W, ZHANG C, LIU L. Enhancement of oxidation and wear resistance of Fe-based amorphous coatings by surface modification of feed stock powders[J]. *Materials and Design*, 2015, 73: 35-41.