

# 铁钴基块体非晶合金的热膨胀特性和热导率

陈庆军<sup>1</sup>, 王健<sup>1</sup>, 沈军<sup>2</sup>, 周贤良<sup>1</sup>, 华小珍<sup>1</sup>, 董应虎<sup>1</sup>

(1. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(2. 同济大学, 上海 201804)

**摘要:** 采用真空非自耗电弧炉制备出  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8, \text{at}\%$ ) 块体非晶合金, 利用热膨胀测试仪和激光闪射热导率测试仪测量合金的热膨胀系数和热导率并与差示扫描量热曲线和高温 XRD 图谱进行对比, 研究不同 Co 含量块体非晶合金的线性热膨胀行为随温度的变化规律和 Co 元素含量、不同组织对铁钴基块体合金热导率的影响。结果表明, 随着 Co 含量减小, 不同 Co 含量铁钴基非晶合金均出现规律相似的两次晶化过程, 并且二次晶化起始温度依次提高。当  $x=0$  时, 在  $875\text{ }^\circ\text{C}$  附近热膨胀系数出现第 3 个极大值点;  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 铁钴基非晶合金热导率在  $7.12\sim 7.35\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  范围内, 在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  温度退火处理的  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 铁钴基非晶合金的热导率值为  $7.5\sim 9.46\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 然而  $920\text{ }^\circ\text{C}$  退火处理后, 热导率变化比较显著并出现先升高后下降的趋势。

**关键词:** 铁钴基非晶合金; 热膨胀系数; 热导率

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)03-0765-06

铁钴基大块非晶合金具有优异的力学性能、耐磨损性能、耐腐蚀性能和特殊的磁学性能等, 是一类很有发展前景的新型材料<sup>[1,2]</sup>。铁钴基非晶合金与其他非晶合金在玻璃转化温度附近会出现某些异常物理现象, 例如电导、比热容、热膨胀系数等出现变化<sup>[3]</sup>。将铁钴基非晶合金粉末喷涂到传统材料表面, 得到非晶合金涂层, 在不改变原有材料结构性能的同时, 还可对非晶合金体现出来的功能性进行利用。但是铁钴基非晶合金涂层在应用中会出现涂层开裂, 或者涂层达到一定程度时因为结合强度不够而导致脱落。在非晶涂层制备过程中, 由于喷涂温度不能及时散去、颗粒雾化不均匀、发生局部氧化等都会对涂层的结合强度有很大的影响<sup>[4]</sup>, 然而非晶涂层结合强度与涂层热膨胀系数和热导率有很大关系<sup>[5]</sup>, 过大的热膨胀系数差和过大的热导率差导致涂层/基体开裂和氧化膜脱落<sup>[6]</sup>, 而且铁钴基非晶合金热膨胀特性和热导率的研究并不多。本研究的目的是制备  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8, \text{at}\%$ ) 块体非晶合金, 研究不同 Co 含量块体非晶合金的线性热膨胀行为随温度的变化规律和不同 Co 含量块体非晶合金特定温度下的热导率变化, 研究铁钴基块体非晶合金的热膨胀特性和热导率可以从本质上对研究非晶涂

层提供理论指导, 对铁钴基非晶合金块体和涂层的应用具有一定的参考价值。

## 1 实验

制备  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 块体非晶合金, 利用水冷铜模吸铸法制备出  $13\text{ mm}\times 2\text{ mm}\times 70\text{ mm}$  的板状和  $\Phi 4\text{ mm}\times 70\text{ mm}$  的棒状试样。

使用德国 Beuker-axs 公司 D8Advance 型 X 射线衍射仪对  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 块体非晶合金进行物相分析。并用差示扫描量热仪 DSC 200 检测  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 非晶合金的升温 DSC 曲线, 确认试样晶化过程中相关温度, DSC 分析在氮气保护下进行, 温度范围从  $25\sim 1280\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速度为  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

采用激光闪射热导率测试仪对块体非晶合金  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 进行热导率测试, 测试试样为未处理块体非晶合金、 $700$  和  $920\text{ }^\circ\text{C}$  退火处理非晶合金, 每个试样测量 3 次, 取平均值, 非晶样品的试样尺寸为  $\Phi 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。使用 PCY-III-1600 推杆热膨胀仪测量铁钴基块体非晶合金热膨胀系数, 在氩气的保护气氛下加热, 加热温度范围为

收稿日期: 2015-03-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51261021, 51264033); 江西省教育厅科技落地项目 (KJLD13056)

作者简介: 陈庆军, 男, 1974 年生, 博士, 教授, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-83953322, E-mail: qjchen@nchu.edu.cn

25~950 °C，加热速率为 2 °C/min，非晶试样的尺寸为  $\Phi 4 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 。

### 2 结果与讨论

图 1 为  $13 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$  的板  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 试样经 XRD 物相分析，发现在  $2\theta=44^\circ$  处均只有 1 个宽化的衍射峰，没有明显的晶体衍射峰出现，说明不同 Co 含量铁钴基非晶合金样品均为非晶态结构。图 2 为  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4$ ) 块体非晶合金在 700, 920 °C 退火处理后的 XRD 图谱，均有明显的晶化衍射峰出现。

图 3 反映的是电弧熔炼水冷铜模吸铸法制备  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 块体非晶合金特征温度的 DSC 曲线，不同 Co 含量铁钴基块体非晶合金均出现多个放热峰。这表明铁钴基块体非晶合金有多步晶化过程，这也在后面的热膨胀实验中得到了验证。

图 4 是不同 Co 含量  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$

( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 非晶合金线膨胀系数随温度的变化规律。可以看出，在 550 °C 以前不同 Co 含量铁钴基非晶合金的热膨胀系数曲线变化较为缓和，热膨胀系数

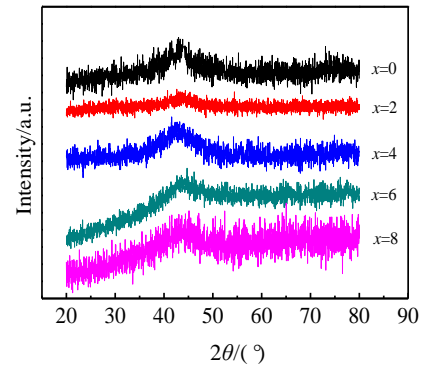


图 1  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 大块非晶合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) bulk amorphous alloys

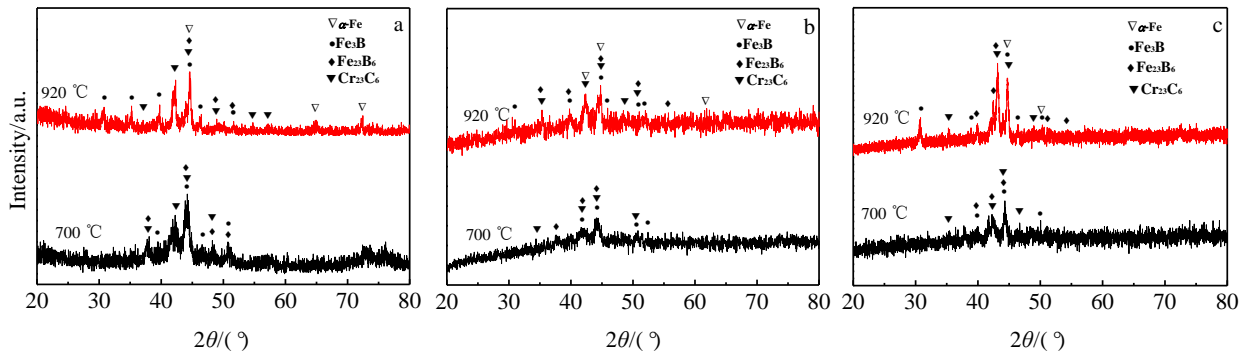


图 2  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4$ ) 大块非晶合金 700 和 920 °C 退火处理后 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4$ ) bulk amorphous alloys after 700 and 920 °C annealing treatment: (a)  $x=0$ , (b)  $x=2$ , and (c)  $x=4$

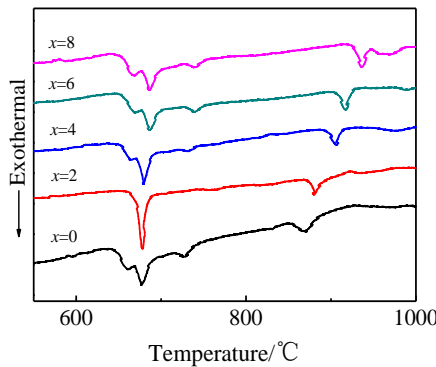


图 3  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 块体非晶合金 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) bulk amorphous alloys

没有发生明显的变化，表明此阶段原子排列仍处于原始的非晶结构<sup>[7]</sup>。

随着加热温度的升高，对于  $x=0$  的合金，在 550~656 °C 范围内热膨胀系数急剧下降并且达到第 1 个极小值温度点，如图 4 中 1 箭头所指的第一个极小值点（热膨胀系数为  $5.34 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ），此过程是铁钴基非晶合金第 1 次晶化转变。如图 2a 所示， $\text{Fe}_{24}\text{Co}_{24}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  非晶合金退火温度为 700 °C XRD 图谱有明显的晶化峰出现，析出相主要为  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$ ,  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ 。伴随着新相析出部分原子的长程有序排列，体系内一部分原子扩散、迁趋向规则排列引起体积减小，从而导致铁钴基非晶合金的热膨胀系数出现大幅度的减小<sup>[8]</sup>。铁钴基非晶合金经过第 1 次晶化后热膨胀系数均出现减小趋势，对应图 3 差热分析曲线可知在 657

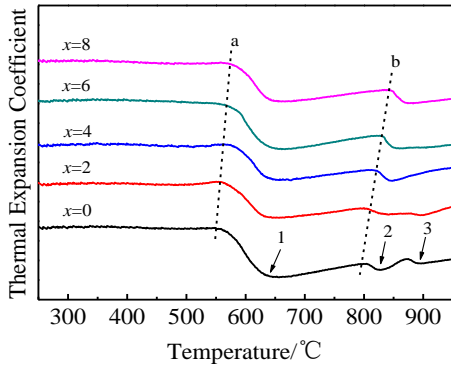


图 4  $Fe_{24+x}Co_{24-x}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 大块非晶合金热膨胀系数

Fig.4 Thermal expansion coefficient of  $Fe_{24+x}Co_{24-x}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) bulk amorphous alloys

°C 附近是第 1 次晶化的起始温度，但是不同 Co 含量  $x=2, 4, 6, 8$  铁钴基非晶合金初始晶化温度较 DSC 曲线所示温度都有一定程度的提前，这与 DSC 和热膨胀试验过程中高温区的试样保护条件和加热速率有关<sup>[9]</sup>。并且随着 Co 含量减少，铁钴基非晶合金的初始晶化温度依次增大，热膨胀系数达到第 1 个极小值的温度也依次增大（如图 4 中 a 虚线所示）。 $x=0\sim 8$ ，a 虚线处热膨胀系数值分别为： $1.167\times 10^{-5}$ ， $1.253\times 10^{-5}$ ， $1.230\times 10^{-5}$ ， $1.162\times 10^{-5}$ ， $1.274\times 10^{-5} K^{-1}$ 。 $Fe_{24+x}Co_{24-x}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 大块非晶合金第 1 次晶化过程使非晶合金结构发生重大转变，其后随着温度的升高晶化相体积分数进一步增大<sup>[10]</sup>，导致热膨胀系数出现降低的趋势，随后热膨胀系数曲线出现 1 个极小值点，并且不同 Co 含量铁钴基非晶合金初次晶化完成后的热膨胀系数变化规律相似。

对于  $x=0$  的合金，温度升高到 800 °C 后，热膨胀系数开始再次向减小的趋势变化，并且在 829 °C，热膨胀系数出现第 2 个极小值（图 4 中箭头 2 所指处，热膨胀系数为  $6.28\times 10^{-6} K^{-1}$ ）。不同铁钴基非晶合金的热膨胀系数均出现第 2 次减小，对应图 3 差热分析曲线可知，不同 Co 含量铁钴基非晶合金在 900 °C 附近出现放热峰，如图 2 所示，920 °C 退火处理后  $x=0, 2, 4$  都有更强的晶化峰出现，并且新相  $\alpha$ -Fe 析出，此时析出相主要为  $Cr_{23}C_6$ ， $Fe_{23}B_6$ ， $Fe_3B$ ， $\alpha$ -Fe，析出晶化相的种类和份数均有较大的增长，并且晶粒越来越细化，铁钴基非晶合金晶化程度更加完整。这是因为随着晶化相份数的增大，体系内呈规则排列的原子逐渐增多，引起体积减小，导致热膨胀系数开始再次向减小的趋势变化，其后随着温度的升高晶化相体积分数进一步增加，当此次晶化过程完成后热膨胀系数在 829 °C 开

始按照热胀冷缩规律回升。 $Fe_{24+x}Co_{24-x}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 非晶合金经过 2 次晶化后整个非晶棒材全部转变为晶态材料<sup>[11]</sup>，所有原子长程有序的排列，内部原子正常受热体积发生膨胀，热膨胀系数线性增大。不同 Co 含量铁钴基非晶合金的第 2 次晶化过程热膨胀系数变化情况相似，图 4 中虚线 b 与相应 DSC 曲线对比可知，第 2 次晶化起始温度、终止温度随  $x=0\sim 8$  依次增大，而且从图 4a, 4b 2 条虚线可以看出，第 2 次晶化时，铁钴基非晶合金的晶化温度较第 1 次晶化温度变化更大，这正好与图 3 的 DSC 曲线变化相吻合。第 2 次晶化完成后铁钴基非晶合金热膨胀系数增长情况各不相同，由图 2 可知，退火温度为 920 °C 时，不同 Co 含量铁钴基非晶合金均有新相析出，晶化相份数也更多，但是析出新相种类和份数不同导致不同 Co 含量铁钴基非晶合金受热体积变化有所差别<sup>[12]</sup>， $x=0\sim 8$ ，图 4 中 b 虚线处热膨胀系数值分别为： $7.07\times 10^{-6}$ ， $9.17\times 10^{-6}$ ， $9.04\times 10^{-6}$ ， $7.41\times 10^{-6}$ ， $9.26\times 10^{-6} K^{-1}$ 。

图 5 是不同 Co 含量  $Fe_{24+x}Co_{24-x}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 非晶合金未处理试样在 25 °C 下热导率测量值的变化情况。图 6 是不同 Co 含量铁钴基非晶合金经过 700, 920 °C 退火处理后，在 25 °C 下热导率测量值的变化情况。合金热传导机制是指发生在由自由电子或晶格振动作为载体，热量在其内部进行热交换的过程；宏观上是指由于合金内部存在温度差，发生了热量从高温区向低温区传输热量的过程<sup>[13]</sup>。因为导热主要依靠电子及原子的热运动，由于非晶无序排列，其原子运动受到限制，导致其导电、导热能力极差。有研究表明，由于非晶材料的组织结构是无序的排列状态，并具有传统晶体材料所没有的低能激发的原因，使得非晶材料的热导率比同类晶态的热导率小很多<sup>[14]</sup>。如图 5 所示，不同 Co 含量铁钴基非晶合金

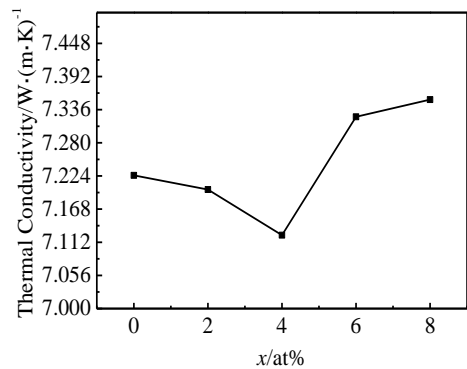


图 5  $Fe_{24+x}Co_{24-x}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 大块非晶合金 25 °C 的热导率

Fig.5 Thermal conductivity of  $Fe_{24+x}Co_{24-x}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) bulk amorphous alloys at 25 °C

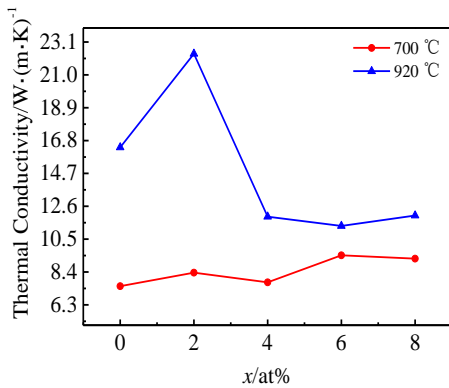


图 6  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 大块非晶合金不同温度退火处理后在 25 °C 的热导率

Fig.6 Thermal conductivity of  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) bulk amorphous alloys with different annealing temperatures at 25 °C

热导率值都很小，室温测量值在 7.12~7.35 W/(m·K)，随着 Co 含量的减少热导率先降低再升高的趋势，而纯铁的热导率高达 60 W/(m·K)。

随着温度的升高，电子和声子热运动加强，其导热性能得到提高<sup>[15]</sup>，由图 2 可知，不同 Co 含量铁钴基非晶合金在 700 和 920 °C 退火处理后内部结构发生变化，原子呈规则性有序排列，核外电子数量相对原始非晶态材料有所增加<sup>[16]</sup>，所以其热导率测量值较未处理的非晶态材料有所提高。根据图 6 可知，在 700 °C 退火处理后，块体非晶合金的热导率均是升高的，但是升高的幅度不是很大，测量值为 7.5~9.46 W/(m·K)，700 °C 时铁钴基非晶合金已经达到第 1 次晶化温度并且析出晶化相。随着温度升高铁钴基非晶合金逐渐析出更多的晶化相，晶化相的热导率与非晶基不同和材料晶粒尺寸有关<sup>[17]</sup>，析出晶化相到晶化相长大都会引起热导率的增加。另外，700 °C 时，不同 Co 含量铁钴基非晶合金的热导率依旧很小，这与合金中析出晶化相的种类和份数有关。如图 2 所示，不同 Co 含量铁钴基非晶合金在 700 °C 时晶化衍射峰相对较弱、较少，析出相只有  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ 、 $\text{Fe}_3\text{B}$ ，并且晶化相份数也很少，导致不同 Co 含量铁钴基非晶合金在 700 °C 退火处理后热导率依然很小。 $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 非晶合金热导率平均值为 8.46 W/(m·K)，其值比相同温度范围的晶态材料小很多<sup>[18]</sup>。热导率  $\lambda$  大的物体是优良的热导体，而热导率小的是热的不良导体或为热绝缘体<sup>[19]</sup>，所以不同 Co 含量铁钴基非晶合金在 700 °C 退火处理后服役时，还是会保持自身良好的热物性能，在很多领域具有很好的使用价值。

920 °C 退火处理后测量的热导率比 700 °C 退火处理的更高，不同 Co 含量铁钴基非晶合金在 920 °C 退火处理的热导率变化比较大， $x=0, 2$  时热导率升高幅度比较大，在  $x=4, 6, 8$  时变化较稳定，因为在 920 °C 退火处理后铁钴基非晶合金晶化程度更加完整<sup>[20]</sup>，晶粒生长的程度比 700 °C 退火处理的更完整，不同 Co 含量铁钴基非晶析出相含量也不相同。如图 2 所示，920 °C 退火处理后晶化相  $\alpha\text{-Fe}$  析出，并且晶化衍射峰变得更强，由此得出晶化相种类和份数都有不同程度的增加，新增晶化相的种类份数影响着基体热导率。 $x=0, 2, 4$  铁钴基非晶合金析出晶化相的种类基本一致，但是在 920 °C 退火处理后  $x=0, 2$  较  $x=4$  新析出份数多，从而导致  $x=0, 2$  时热导率升高幅度比较大。Jackson 等<sup>[21]</sup>人的研究表明，均匀弥散分布的晶化相比孤立分布的晶化相具有更高的热导率，因为均匀细小连续分布的晶粒为声子提供了更直接的通道，所以不同退火条件下的非晶合金使其各自合金热导率变化不同。

由图 5 及图 6 可以得出，在  $x=4$  时，未处理块体非晶合金、700 和 920 °C 退火处理非晶合金的热导率均处于相对较低的水平， $x=4$  时非晶形成能力最强<sup>[22]</sup>，形成的非晶合金结构最密实，使得原子扩散的难度增加。另一方面，如图 2b 所示，当  $x=4$  时，700 和 920 °C 退火处理非晶合金析出相份数相对较少，造成材料热导率较低。

根据图 4、图 5 和图 6 可知  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 非晶合金，在  $T_g$  温度之前，随 Co 含量变化其热膨胀系数变化不大，在 550 °C 之前各个合金的热膨胀系数都趋于平稳状态。未经过热处理的非晶合金试样 Co 含量虽有变化，但其热导率基本都保持在 7.12~7.35 W/(m·K)。第 1 次晶化时，各个成分铁钴基非晶合金热膨胀系数曲线斜率虽有变化但是基本相似，退火处理后的非晶合金热导率呈先升高再下降，再升高的趋势，测量值为 7.5~9.46 W/(m·K)，所以第 1 次晶化时，不同 Co 含量铁钴基非晶合金析出相的增加量变化大。

第 2 次晶化后，当  $x=0$  时热膨胀系数和热导率都出现了异常变化，如图 4 中 3 箭头所指处的热膨胀系数变化。 $x=0$  时，经过多次验证热膨胀系数在 875~891 °C 出现第 3 次降低(热膨胀系数为  $7.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )， $x=2$  时，热膨胀系数在 890 °C 也有微小变化，表明曲线上第 3 个晶化峰后非晶结构的无规则排列转变成晶化相的规则状态进一步增多，使材料产生收缩趋势，膨胀系数曲线上分别出现极小值，均为新晶化相形成的具体标志<sup>[23]</sup>。但是在图 3 中， $x=0$  的 DSC 曲线并没有出现第 3 次晶化峰，这与 DSC 测量时试样质量

较小和结构不均匀有关,  $x=0, 2$  时, 第3次晶化相转变份数较小, 因为热膨胀系数更加精准才在热膨胀系数曲线上反映出来第3次峰值<sup>[24]</sup>。 $x=4, 6, 8$  时, 二次晶化后热膨胀系数变化斜率小于第1次晶化时热膨胀系数变化斜率。同时在  $920\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理后的合金热导率也有了异常的变化,  $x=0$  时相应的热导率为  $16.37\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;  $x=2$  时热导率达到  $22.35\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。对应图 2b 中,  $920\text{ }^{\circ}\text{C}$  较  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  的晶化相增加量最多, 同时  $920\text{ }^{\circ}\text{C}$  时析出的  $\alpha\text{-Fe}$  份数最多, 从而导致  $x=2$  时热导率增大最多。随着 Co 含量进一步减少热导率增加量也趋于平稳, 都说明了 Co 含量较多的合金在第2次晶化时, 材料内部有更多的非晶相转变为了晶体相。

### 3 结 论

1)  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 非晶合金在不同的温度范围内热膨胀行为基本相似, 随着 Co 含量减小铁钴基非晶合金的2次晶化起始温度依次提高。在  $x=0, 2$  时, 铁钴基非晶合金热膨胀系数在  $875\sim 891\text{ }^{\circ}\text{C}$  时出现第3次降低, 热膨胀系数曲线上出现的第3个极小值即为新晶化相形成的标志。

2)  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 非晶合金在未经处理和  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火处理后的热导率变化不大,  $\text{Fe}_{24+x}\text{Co}_{24-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 非晶合金在  $920\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火处理后晶化相份数较多以及新相  $\alpha\text{-Fe}$  析出导致合金热导率变化比较显著, 特别是对于  $x=2$  的合金, 其热导率达到了最大值  $22.35\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。这意味着高晶化相份数、种类与铁钴基块体非晶合金热导率之间存有一定的内在规律。

#### 参考文献 References

- [1] Wang Y, Jiang S H, Wang M D *et al.* *Wear*[J], 2000, 237(2): 176
- [2] Botta W J, Berger J E, Kiminami C S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 586(2): 105
- [3] Jin H G, Zhen G, Xiao J N *et al.* *Journal of Iron and Steel Research*[J], 2010, 17(5): 69
- [4] Ding Rundong(丁润东), Shen Yifu(沈以赴), Li Bo(李 博) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(7): 2023
- [5] Liang Zhifang(梁志芳). *Welding Technology*(焊接技术)[J], 2006, 35(6): 5
- [6] Wu Jing(吴 静), Zhu Lijuan(朱丽娟), Yuan Fuhe(袁福河) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2006, 19(5): 26
- [7] Sun Shaorui, Lin Guangming, Shi Canhong *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2003, 13(3): 704
- [8] Myung Wha-Nam, Bae H Y, Hwang I S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 304: 687
- [9] Zhang Junyan(张均艳). *Special Casting & Nonferrous Alloys* (特种铸造及有色合金)[J], 2007, 27(3): 175
- [10] Li Bo(李 波), Xia Chun(夏 春), He Kelong(何可龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(3): 447
- [11] Pan Minxiang(泮敏翔), Zhang Pengyue(张朋越), Ge Hongliang(葛洪良) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1646
- [12] Zhou Lili, Liu Rangsu, Tian Zean *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(3): 588
- [13] Liu Junqiao(刘俊俏), Miao Fusheng(苗福生), Li Xing(李 星) *et al.* *Journal of Xi'an Jiaotong University*(西安交通大学学报)[J], 2013, 47(5): 77
- [14] Yamasaki M, Kagao S, Kawamura Ya *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2004, 84(23): 4653
- [15] Wang Liying(王利英). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2012, 45(4): 450
- [16] Hasselman D P H, Lloyd F J. *Journal of Composites*[J], 1987, 21(6): 508
- [17] Cai A H. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [J], 2012, 22(9): 2191
- [18] Feng Wandong(冯万栋), Liu Yazheng(刘雅政), Yang Xiaocheng(杨晓成) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(S1): 252
- [19] Wei Shasha(魏莎莎), Liu Shikuan(刘仕宽). *Metrology and Measurement Technique*(计量与测试技术)[J], 2007, 34(2): 17
- [20] Chen Q J, Fan H B, Shen J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 407: 125
- [21] Michiaki Y, Shinya K, Yoshihito K *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2004, 84(23): 4653
- [22] Chen Q J, Liu J L. *Advanced Materials Research*[J], 2013, 652-654: 1054
- [23] Peng Delin(彭德林). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(9): 1575
- [24] Yuan Kaijun(苑凯君). *Instrumentation Analysis Monitoring* (仪器仪表与分析监测)[J], 2013(4): 38



## Thermal Expansion Characteristics and Thermal Conductivity of FeCo-based Bulk Amorphous Alloys

Chen Qingjun<sup>1</sup>, Wang Jian<sup>1</sup>, Shen Jun<sup>2</sup>, Zhou Xianliang<sup>1</sup>, Hua Xiaozhen<sup>1</sup>, Dong Yinghu<sup>1</sup>

(1. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** Fe<sub>24+x</sub>Co<sub>24-x</sub>Cr<sub>15</sub>Mo<sub>14</sub>C<sub>15</sub>B<sub>6</sub>Y<sub>2</sub> ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ , at%) bulk amorphous alloys were prepared by a non-consumable arc-melting furnace. The thermal expansion coefficient and thermal conductivity of the amorphous alloy were tested by thermal expansion test instrument and laser indeed thermal conductivity tester, respectively, and the results were compared with the differential scanning calorimetry (DSC) curves and XRD patterns. Linear thermal expansion behavior with the temperature change of FeCo-based amorphous alloys with different Co contents and the effect of different Co element contents and different organizations on thermal conductivity of FeCo-base amorphous alloy were investigated. The results show that with the decrease of Co content, FeCo-base amorphous alloys have two crystallization processes, and the initial and the secondary crystallization temperature increase in turn. Thermal expansion coefficient of Fe<sub>24</sub>Co<sub>24</sub>Cr<sub>15</sub>Mo<sub>14</sub>C<sub>15</sub>B<sub>6</sub>Y<sub>2</sub> has the third maximum point around 875 °C. At 25 °C, thermal conductivity of the Fe<sub>24+x</sub>Co<sub>24-x</sub>Cr<sub>15</sub>Mo<sub>14</sub>C<sub>15</sub>B<sub>6</sub>Y<sub>2</sub> ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) iron cobalt base amorphous alloy is between 7.12~7.35 W/(m·K), while thermal conductivity of the Fe<sub>24+x</sub>Co<sub>24-x</sub>Cr<sub>15</sub>Mo<sub>14</sub>C<sub>15</sub>B<sub>6</sub>Y<sub>2</sub> ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) iron cobalt base amorphous alloys treated at 700 °C ranges from 7.5 to 9.46 W/(m·K). However, the thermal conductivity of Fe<sub>24+x</sub>Co<sub>24-x</sub>Cr<sub>15</sub>Mo<sub>14</sub>C<sub>15</sub>B<sub>6</sub>Y<sub>2</sub> ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) iron cobalt base amorphous alloys treated at 920 °C has a maximum value when  $x$  is up to 2 at%.

**Key words:** FeCo-based bulk amorphous alloy; thermal expansion coefficient; thermal conductivity

---

Corresponding author: Chen Qingjun, Ph. D., Professor, School of Materials Science & Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83953322, E-mail: qjchen@nchu.edu.cn