

无压烧结 ZnAl/Fe 基非晶复合材料的导热性能研究

杨晓萌, 陈庆军, 张少伟

(南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

摘要: 采用无压烧结制备韧性 ZnAl 颗粒增强 Fe 基非晶复合材料, 利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、差热分析仪和激光闪射热导率测试仪分析了复合材料的结构、热稳定性及导热性能。结果表明: 在过冷液相区内无压烧结可得到致密的 ZnAl/Fe 基非晶复合材料; ZnAl 的引入没有影响 Fe 基非晶基体的本质; 烧结过程中没有界面反应相生成; 复合材料的热稳定性有所降低, 但降低幅度不大; 在 298~423 K 范围内, 复合材料比 Fe 基非晶合金有更低的热传导系数, 其热扩散系数随温度的升高变化不大, 表明材料具有较好的保温性能。

关键词: ZnAl/Fe 基非晶复合材料; 无压烧结; 热稳定性; 热导率; 热扩散系数

中图分类号: TB33

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2523-05

Fe 基块状非晶合金与 Zr 基、Pd 基非晶合金相比, 具有更优的综合性能和较低的成本, 用于各种精密型应用器械, 是一种很有前景的工程材料^[1,2]。由于其较低的热导率和热扩散系数, 可用于建筑结构、冷藏、石油液化等工程技术的“隔热”装置和高灵敏度的精密微细零部件^[3]。然而非晶合金临界尺寸小、室温塑性极低, 大大制约了它们的实际应用。为提高非晶合金的室温宏观塑性以改善使用性能, 制备非晶复合材料是一种有效的方法, 它结合非晶合金的高强度和晶体合金良好的塑性, 提高了综合性能^[4,5]。

非晶合金在过冷液相区内粘度极低, 具有很好的软化行为和热稳定性, 因此利用非晶在过冷液相区内超塑性能好的特点, 将非晶和晶体合金在过冷液相区内固态复合成形。Greavner 等^[6]在过冷液相区间通过挤压成形制备了 Al-5056/Zr-Ti-Cu-Ni-Be 复合棒材, 结果发现存在良好的界面结合, 且可避免氧化夹杂物的产生。Lin 等^[7]通过热压烧结制备了 Al₂O₃/Ti-Cu-Ni-Sn 非晶复合材料。目前多采用热压烧结制备, 但成本高, 周期长, 材料的形状和尺寸也受到限制。无压烧结是低成本制备非晶复合材料的一种有效方法, 但对于此方面的研究报道很少。

本实验利用 ZnAl 合金的熔点在 Fe 基非晶玻璃转变温度 T_g 以下的特点, 将雾化法制得的 Fe 基非晶粉末外加韧性第二相 ZnAl 合金粉末在过冷液相区内无压烧结制备大尺寸、高性能的 ZnAl/Fe 基非晶复合材

料, 并对其热稳定性及导热性能进行研究。

1 实验

实验采用 Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ 非晶粉末及 ZnAl 合金粉末 (粒径小于 45 μm)。将非晶粉末和 ZnAl 粉末以质量比 5:4 混合后装入钢模中预压成坯, 压力为 350 MPa, 然后放入普通箱式中温炉中烧结, 温度控制在 Fe 基非晶粉末的晶化温度 T_x 附近 913 K, 保温 1 h。

利用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406$ nm, 扫描步长: 0.01 ~ 0.03 °) 进行宏观相组成分析, 以探究烧结后材料的相转变情况。利用 FEI Quanta 200 扫描电子显微镜进行宏观组织的分析。通过 DSC-200 差热分析仪在流动的高纯氮气气氛中进行热稳定性分析, 加热速率为 20 K/min。采用德国耐驰公司 NETZSCH LFA 447 激光闪射热导率测试仪测量其热导率、热扩散系数等热力学参数, 温度范围为 298~423 K, 取 3 次测量的平均值, 标准试样尺寸为 $\Phi 12.7$ mm × 2 mm。

2 结果与讨论

为确保烧结得到的是非晶基复合材料, 除了控制烧结工艺参数外, 首先保证雾化粉末的结构特征是完全的非晶态, 因此对雾化粉末的形貌和结构进行表征。由图 1 Fe 基非晶粉末的外观形貌可知, 粉末基本为球形, 少量颗粒表面存在缺陷, 这是由于粉末在制备过

收稿日期: 2016-09-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51261021); 江西省科技落地计划项目 (KJLD13056)

作者简介: 杨晓萌, 女, 1990 年生, 硕士生, 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: 13280222787@qq.com

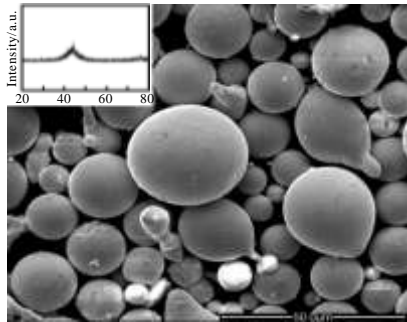


图 1 Fe 基非晶粉末的外观形貌及 XRD 图谱

Fig.1 Morphology and XRD pattern of Fe-based amorphous powder

程中高压气体对合金的熔融液体粉碎而形成的少数凹坑或粉末间的撞击而造成的表面微小缺陷^[8]，但大部分是规整的球形且表面光滑。由图 1 X 射线衍射图谱看出，曲线上没有晶态相尖锐的晶化峰存在，在 40~45° 出现弥散的衍射峰，表明样品由单一的非晶相组成，具有良好的非晶结构。

采用常规无压烧结制得的试样是表面光亮的致密烧结体，没有明显的孔状结构。样品尺寸为 $\Phi 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ ，如图 2 所示。粉末在固结成形成过程中，粉末的成分、预压坯密度以及烧结温度与保温时间等决定材料的致密度^[9]。烧结过程中温度越高，原子的能量越高，原子迁移和元素扩散的速度越快，界面与孔隙的消除越完全，试样的致密度越大。ZnAl 颗粒硬度较低，在烧结初始阶段塑性变形严重，塑性流动传质充分，可提高复合材料的致密度。

图 3 为复合材料、Fe 基非晶粉末和 ZnAl 粉末的 X 射线衍射谱。烧结后的样品很好地保留了非晶和 ZnAl 原有的各峰。ZnAl 相完全转移到了复合材料中，非晶也没有出现晶化峰。复合材料同非晶合金一样，X 射线衍射谱在 $2\theta=44.5^\circ$ 出现 1 个弥散的、无明显晶化相的非晶馒头峰。复合材料在 $2\theta=36.5^\circ$ 、 44° 和 55° 附近出现了晶相峰。与 ZnAl 的衍射谱线对比发现，



图 2 Fe 基非晶复合材料烧结试样

Fig.2 Sintered sample of Fe-based amorphous composites

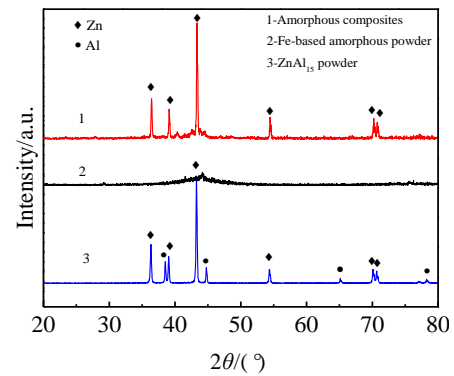


图 3 Fe 基非晶及复合材料的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Fe-based amorphous and its composites

ZnAl 的晶相峰主要位置在 $2\theta=36.5^\circ$ 、 44° 和 55° 。查找 PDF 卡片知，析出的晶化相是 Zn。从 XRD 衍射结果可以看出，复合材料的衍射峰中除了 ZnAl 的衍射峰外没有其它晶体的衍射峰出现，表明 ZnAl 的引入没有过多影响 Fe 基非晶基体的本质，下面的热分析试验结果也证实了这一点。

图 4a 为 Fe 基非晶复合材料的界面形貌。由图可见，样品表面是连续的平面，但平面上存在一些孔隙。这是由于样品是大气环境下的无压烧结，孔隙可能是粉末与粉末间存在的气体造成的。界面处有相对清晰的界面，说明没有界面反应相生成。复合材料界面元素的电子探针线扫描分析结果如图 4b。烧结时界面处不仅存在 ZnAl 合金元素向非晶中的固相扩散，同时存在固相基体合金元素向 ZnAl 合金的溶解扩散，这种双向扩散在复合材料的界面处形成了 2~3 μm 的扩散层。当固液两相接触时，熔融的液态原子向固态金属中的扩散与固态金属向液态金属中的溶解过程同时发生^[10]。本实验证明，在 Fe 基非晶过冷液相区内无压烧结时复合材料存在溶解扩散，但界面区只存在 2~3 μm 的界面扩散层，而无界面反应。

图 5 为 Fe 基非晶及复合材料的 DSC 热分析曲线。结果发现，复合材料与原始 Fe 基非晶粉末的 DSC 曲线十分相似，在晶化之前均呈现明显的玻璃转变，且玻璃转变温度 T_g 几乎没有变化，表明复合材料的非晶基体成分变化不大。但复合材料放热峰的面积减小，这可能是由于 ZnAl 熔化潜热导致晶化温度 T_x 发生变化。过冷液相区范围 ΔT_x 由 Fe 基非晶的 59 K 减小到复合材料的 52 K，表明非晶复合材料的热稳定性降低，因为过冷液相区 ΔT_x 越大，非晶过冷液相能在较宽的温度范围内稳定存在而不结晶，非晶过冷液相有很强的抗结晶形核和晶核长大的能力，即具有高的非晶热稳定性^[11]。

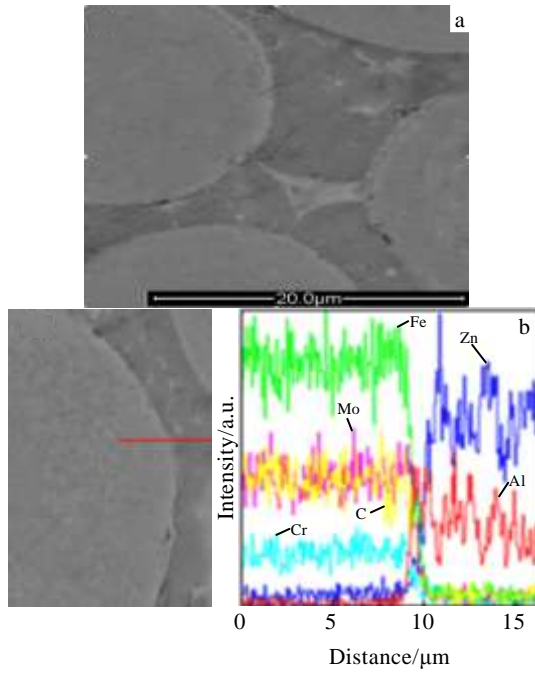


图 4 Fe 基非晶复合材料的界面形貌及界面元素的电子探针线扫描图

Fig.4 Interface morphology of Fe-based amorphous composites (a) and electron probe line scan of the interface elements (b)

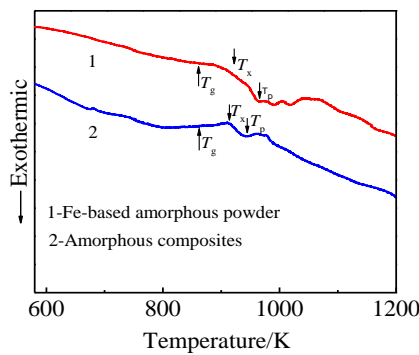


图 5 Fe 基非晶及复合材料的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of Fe-based amorphous and amorphous composites

表 1 是通过 DSC 分析得到的 Fe 基非晶粉末及复合材料的玻璃转变温度 T_g 、晶化温度 T_x 、过冷液相区 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) 和晶化峰温度 T_p 。添加 ZnAl 后, Fe 基非晶粉末与复合材料具有一样的玻璃转变温度 T_g , 而 ΔT_x 值低于非晶基体 ($\Delta T_x = 59$ K), 说明非晶复合材料的热稳定性有所降低, 但降低幅度不大。

图 6 为 Fe 基非晶合金及复合材料试样的热导率, 可以看出, 在测试温度范围内, 试样的热导率值均很

表 1 Fe 基非晶及复合材料的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of Fe-based amorphous and amorphous composites

Parameter	T_g /K	T_x /K	ΔT_x /K	T_p /K
Amorphous powder	861	920	59	964
Amorphous composites	861	913	52	943

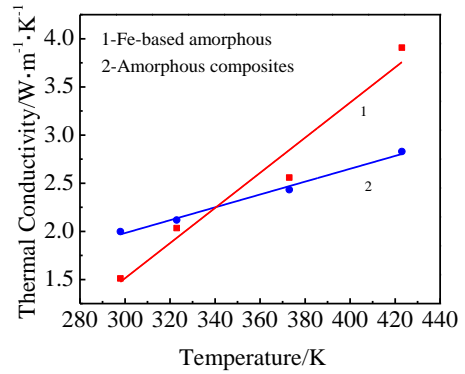


图 6 Fe 基非晶及复合材料的热导率与温度的关系

Fig.6 Temperature dependence of thermal conductivity of Fe-based amorphous and amorphous composites

小, 且均随着温度的升高而增大。在 298 K 时, Fe 基非晶合金与复合材料的热导率分别为 1.510 和 1.998 W/m K, 当温度升高至 423 K 时, 分别为 3.908 和 2.829 W/m K, 由固体导热机理分析可知, 合金的导热系数与其声子及电子的平均自由程成正比。非晶的导热主要靠声子导热, 由于非晶独特的长程无序而短程有序, 其声子的平均自由程被限制在几个晶胞间距的量级^[12], 且非晶的组织处于无序排列状态, 具有晶体材料没有的低能激发, 使得非晶的热导率比同类晶态小很多。非晶复合材料中尽管 ZnAl 的热传导性能好, 热导率可达到 100.5 W/m K, 但由于 Fe 基非晶的导热系数低, 在传热过程中, 当遇到非晶颗粒时, 小部分热量通过非晶颗粒传导, 而大部分热量则绕过颗粒, 在复合材料中传热的路径变长且复杂化, 导致非晶复合材料的热导率很低。

Fe 基非晶合金的热导率比复合材料有更大的斜率, 即有更高的热传导系数, 由于其具有干净、平整、结合紧密的界面, 没有阻碍声子和电子运动的界面反应物等杂质, 易形成导热通路, 有利于提高热导率^[13]。非晶复合材料热传导过程比非晶合金复杂得多, 影响热导率的因素不像非晶合金单一。无压烧结而成的 Fe 基非晶复合材料表面存在一些孔隙, 对声子和自由电子的热运动产生不可忽略的散射作用, 自由程减小^[14], 热传递的阻碍作用变大, 使热扩散率降低; 复合材料界面上存在界面热阻, 即使是理想界面也仍然存在^[15],

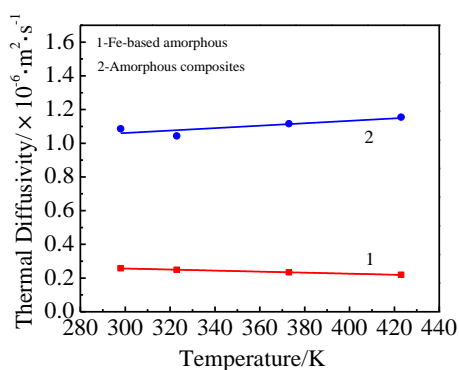


图 7 Fe 基非晶及复合材料的热扩散系数与温度的关系

Fig.7 Temperature dependence of thermal diffusion coefficient of Fe-based amorphous and amorphous composites

这对声子、电子运动有一定的散射作用，非晶复合材料因 ZnAl 的存在而不具有理想的完整的平面，表面存在微观的粗糙度，热传导受界面的阻碍作用大，Fe 基非晶与 ZnAl 之间导热性能的差别引入界面，且无界面相生成，降低了 ZnAl 液相向非晶固相的扩散系数^[16]，阻碍热传导的进行，从而降低复合材料的热导率，但降低的幅度不很明显。随着温度的升高，Fe 基非晶合金与复合材料中声子的热容增大，高频的声波逐渐产生可以冲破非晶短程的晶胞量级，平均自由程随之升高，声子热运动加强，传播速度也升高，因此热导率提高。

由图 7 Fe 基非晶及复合材料的热扩散系数与温度的关系可以看出，在 298 K 时，Fe 基非晶合金与复合材料的热扩散系数分别为 2.58×10^{-7} 和 $1.086 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ，当温度升高至 423 K 时，分别为 $2.19 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $1.155 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ，说明材料内部热量的扩散能力比较小。ZnAl 的添加能提高非晶复合材料的热扩散系数，这与非晶合金热扩散系数的温度依赖性不一样，说明热扩散系数不仅与材料本身的热物理性能有关，还与材料内部的组织结构有关。复合材料的热扩散系数随温度的升高而增大，由于温度越高，粒子间的相互作用加强，能量传递加快，热扩散值越大^[17]，但随着温度的升高变化不大，表明非晶复合材料具有较好的保温性能。

3 结 论

1) 利用非晶在过冷液相区内超塑性好的特点，在 Fe 基非晶过冷液相区内无压烧结得到致密的 ZnAl/Fe 基非晶复合材料，结果表明 ZnAl 的引入没有影响 Fe 基非晶基体的本质，界面区存在 2~3 μm 的界面扩散层，没有界面反应相生成。

2) 相比于 Fe 基非晶合金，复合材料的热稳定性有所降低，但降低幅度不大。在 298~423 K 范围内，复合材料比 Fe 基非晶合金有更低的热传导系数，其热导率随温度的升高而增大；其热扩散系数比 Fe 基非晶合金高，但随温度的升高变化不大，表明材料具有较好的保温性能。

参考文献 References

- [1] Liu Y H, Wang G, Wang R J *et al. Science*[J], 2007, 315: 1385
- [2] Wei Dandan(魏丹丹), Chen Qingjun(陈庆军), Gao Jiwen(高霁雯) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 80
- [3] Qiu Chengjun(邱成军). *The Physical Properties of Materials* (材料物理性能)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2003: 25
- [4] Sun Jianfei(孙剑飞), Huang Yongjiang(黄永江), Xing Dawei(邢大伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1153
- [5] Hui X, Dong W, Chen G L. *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 913
- [6] Greavies S, Puech S, Blandin J J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2006, 8(10): 950
- [7] Lin H M, Chen C Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 504: 112
- [8] Chu Zhenhua(褚振华). *Thesis for Doctorate*(博士学位论文)[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2012: 43
- [9] Peng Chaoqun(彭超群), Jiang Yao(江 焱), He Yuehui(贺跃辉). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(6): 889
- [10] Ishida T. *Journal of Materials Science*[J], 1986, 21: 1171
- [11] Malek J, Kinetic. *Materials Thermochim Acta*[J], 2000, 355: 243
- [12] Jin G J. *Progress in Physics*[J], 2012(2): 116
- [13] Wang W H, Wen P, Zhao D Q *et al. Appl Phys Lett*[J], 2003, 83: 5203
- [14] Wang Yifei(王亦菲), Liu Weifeng(刘伟峰), Ma Qingsun(马青松) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 466
- [15] Yu Jie(于 杰), Chen Jingchao(陈敬超), Hong Zhenjun(洪振军) *et al. Acta Material Composite Sinica*(复合材料学报)[J], 2010, 27(5): 136
- [16] Wang Meiling(王美玲), Hui Xidong(惠希东), Kou Hongchao(寇宏超) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(7): 1102
- [17] Yuan Wenjie(袁文杰), Li Xiaoyun(李晓云), Qiu Tai(丘 泰) *et al. Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2014, 5: 36

Thermal Conductivity Properties of ZnAl/Fe-based Amorphous Composites Manufactured by Pressureless Sintering

Yang Xiaomeng, Chen Qingjun, Zhang Shaowei
(Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The Fe-based amorphous composites reinforced by tough ZnAl particle were prepared using pressureless sintering, and the structure, thermal stability and thermal conductivity of the composite material were investigated by XRD, SEM, DSC and laser indeed thermal conductivity tester. The results illustrate that compact ZnAl/Fe-based amorphous composites can be formed by pressureless sintering in the supercooled liquid region. ZnAl has no effect on the nature of Fe-based amorphous matrix. There is no interface reaction phase generated in sintering process, but the thermal stability slightly decreases. Within the scope of the 298 K to 423 K, the heat conduction coefficient of composites is lower than that of the Fe-based amorphous alloy, and the thermal diffusion coefficient slightly changes with the rising the temperature, which show that the composite material has better thermal insulation property.

Key words: ZnAl/Fe-based amorphous composites; pressureless sintering; thermal stability; thermal conductivity; thermal diffusion coefficient

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