

CoCrFeNiAl 增强 Cu-10Sn 复合材料的微观组织和摩擦性能

宋之锴^{1,2} 吴浩宇^{1,2} 徐琨^{1,2} 龙威^{1,2} 周小平^{1,2}

(1.湖北工业大学材料与化学工程学院; 2.湖北工业大学绿色轻工业材料湖北省重点实验室)

摘要 通过粉末冶金法制备了 Cu-10Sn 摩擦材料,探究了 CoCrFeNiAl 高熵合金含量对材料组织与摩擦磨损性能的影响。结果表明,不同含量 CoCrFeNiAl 颗粒可与 Cu-10Sn 基体颗粒稳定共存,并存在机械结合和冶金结合两种形式。不含 CoCrFeNiAl 材料的硬度最低,摩擦因数和磨损率均较大,磨损性能较差。随着 CoCrFeNiAl 含量增加,材料硬度显著提升,摩擦因数和磨损率先减小后增大;当 CoCrFeNiAl 含量为 10%~20% 时,材料磨损率持续下降,摩擦因数下降明显。当 CoCrFeNiAl 含量达到 30% 时,材料磨损率降到最低,此时摩擦因数又有所增大,同时具有最高的硬度,磨损性能达到最佳,这种变化主要归因于加入相颗粒与基体的协同作用。

关键词 Cu-10Sn 摩擦材料;粉末冶金;高熵合金;微观组织

中图分类号 TG146.1⁺1;TF12

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.03.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Microstructure and Friction Properties of CoCrFeNiAl Reinforced Cu-10Sn Composites

Song Zhikai^{1,2}, Wu Haoyu^{1,2}, Xu Kun^{1,2}, Long Wei^{1,2}, Zhou Xiaoping^{1,2}

(1.School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology;

2.Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology)

Abstract: The Cu-10Sn friction material was fabricated by powder metallurgy, and the influence of CoCrFeNiAl content on the structure and friction and wear properties of the composites was explored. The results indicate that different contents CoCrFeNiAl particles different contents with can coexist stably with Cu-10Sn matrix particles, which presents mechanical bonding and metallurgical bonding. The hardness of the material without CoCrFeNiAl is the minimum, and both the friction coefficient and wear rate are greater with poor wear performance. As the content of CoCrFeNiAl increases, the hardness of the composites is increased greatly, and the friction coefficient and wear rate are firstly decreased and then increased. When the content of CoCrFeNiAl is 10% to 20%, the wear rate continues to decrease, and the friction coefficient is decreased significantly. When CoCrFeNiAl content reaches 30%, the wear rate of the composites is decreased to the minimum, and the friction coefficient is raised again, where the composites exhibit the highest hardness and the optimal wear performance, which is mainly attributed to the synergy between the added phase particles and the matrix.

Key Words: Cu-10Sn Friction Materials, Powder Metallurgy, High-entropy Alloy, Microstructure

铜基粉末冶金摩擦材料兼具优良的导热性、稳定的摩擦因数、较低的磨损率而广泛应用于交通运输行业,如飞机、高铁、汽车等的离合器衬片和刹车装置^[1~3],通常以 Cu 或 Cu 合金做基体,再加入摩擦组元和润滑组元。其中,摩擦组元通常包括 SiO₂、SiC、ZrO₂、Al₂O₃ 等金属氧化物和碳化物,润滑组元通常为石墨、金属硫化物、氟化物、低熔点金属^[4~8]。杨晓萍^[9]研究了石墨/锡青铜复合材料的摩擦磨损性能,发现随着石墨含量增加,虽然摩擦因数和磨损率减小,但复合材料的密度及

硬度均降低。上述传统非金属加入相与铜基体的润湿性较差,会造成接触面结合不牢、摩擦过程中颗粒脱落等问题。因此,在确保摩擦材料具有优良摩擦磨损性能的同时,使基体与其他组元保持高结合强度、高硬度,一直是研究的重点。Sn 与 Cu 合金化后形成 Cu-Sn 二元合金,并作为基体,这不仅提高了合金的力学性能,且有一定的自润滑作用,还降低了烧结温度,使抗氧化性和耐腐蚀性也得到改善^[10~12]。

高熵合金凭借独特的高熵效应、晶格畸变效应,获

收稿日期:2021-07-08;修改稿收到日期:2021-08-18

第一作者简介:宋之锴,男,1998 年出生,硕士研究生,武汉(430068),E-mail:15538204709@163.com

通信作者:周小平,男,1963 年出生,教授,武汉(430068),E-mail:zxp_zhn@163.com

引用格式:宋之锴,吴浩宇,徐琨,等. CoCrFeNiAl 增强 Cu-10Sn 复合材料的微观组织和摩擦性能[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(3):282-286.

SONG Z K, WU H Y, XU K, et al. Microstructure and friction properties of CoCrFeNiAl reinforced Cu-10Sn composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(3):282-286.

得了高强度、高塑性、良好的高温抗氧化性等优异性能^[13~15]。此外,高熵合金往往为单一的晶体结构,且与金属基体润湿性良好,界面更稳定,对复合材料性能提升明显,这使其作为铜基摩擦材料的增强相成为可能。郭策安等^[16]研究了 AlCoCrFeNi 涂层的高速摩擦磨损性能,发现与传统电镀 Cr 涂层相比,AlCoCrFeNi 涂层的摩擦因数和磨损率更小,具有更好的减摩和耐磨效果。叶超等^[17]制备了 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料,发现复合材料中形成了一种核壳结构,Cr 元素聚集在核内,其他元素在周围,该核壳结构在一定程度上可以提高材料的塑韧性。杨博^[18]研究了高熵合金增强铜基复合材料的制备与性能,发现采用粉末冶金制备的复合材料中高熵合金与铜基体接触面结合较好,当高熵合金含量为 15%、烧结温度为 900 ℃ 和烧结时间为 6 h 时复合材料综合性能最佳,硬度(HV)为 74,压缩屈服强度为 225 MPa。

本课题采用粉末冶金法制备了 Cu-10Sn 合金摩擦材料,用 CoCrFeNiAl 高熵合金代替传统的摩擦组元和润滑组元,以期能够达到增磨和润滑的作用,探究高熵合金含量的变化对摩擦材料组织与摩擦磨损性能的影响,旨在为其应用提供参考。

1 试验材料及方法

试验原材料为 Cu-10Sn 合金粉末,纯度为 99.9% (质量分数,下同),粒度<300 目;CoCrFeNiAl 高熵合金粉末,纯度为 99.9%,粒度<300 目。图 1 为 CoCrFeNiAl 高熵合金粉末的 X 射线衍射图谱。可以看出,高熵合金的 5 种元素产生了良好的固溶效果,其为单一 BCC 结构的固溶体。

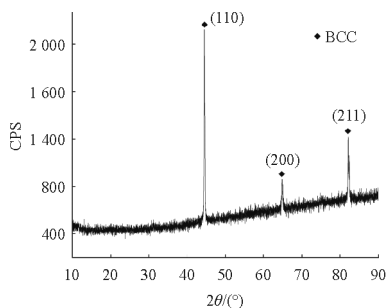


图 1 CoCrFeNiAl 高熵合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the CoCrFeNiAl HEAs

分别称取 0、10%、20%、30%、40% 的 CoCrFeNiAl 粉末,通过 QM-3SP4 行星式球磨机与 Cu-10Sn 合金粉末机械混合,混粉转速为 150 r/min,时间为 3 h;将混合均匀的 5 组粉末依次放入 YLX32-100 四柱式液压机中冷压成形(压力为 60 MPa,保压 8 min),得到 $\phi 40$ mm $\times$ 4 mm 的不同 CoCrFeNiAl 含量的 Cu 基复合材

料坯块;使用箱式烧结炉在氩气氛下烧结,烧结温度为 850 ℃,保温 2 h,最后随炉冷却至室温,得到块体材料。

采用阿基米德排水法依次测量试样密度(测 3 次取平均值)并计算孔隙率;采用 HV-1000B 显微硬度仪测得试样的硬度,加载载荷为 1 N,加载时间为 10 s,每个试样测 8 次取平均值;采用 D8-FOCUS 型 X 射线衍射分析仪(XRD)分析 CoCrFeNiAl 粉末和复合材料的物相;摩擦磨损试验在 MFT-EC4000 高速往复式摩擦磨损试验仪上进行,对磨件为直径 6 mm 的 GGr15 钢球,滑动时间、距离和频率分别为 20 min、5 mm 和 2 Hz,施加载荷为 20 N,质量磨损率 ω 计算如下:

$$\omega = \frac{\Delta m}{Fl} \quad (1)$$

式中, Δm 为摩擦磨损试验前后试样的质量差,g; F 为施加的法向载荷,N; l 为滑动距离,m。

试样经镶嵌后依次采用 800、1 500、3 000 目的 SiC 水砂纸进行打磨抛光后采用 GeminiSEM 300 型场发射扫描电镜(SEM)观察试样的显微组织,结合 EDS 能谱进行元素分布分析和摩擦磨损性能分析。

2 试验结果与分析

2.1 CoCrFeNiAl 含量对摩擦材料硬度及孔隙率的影响

图 2 和图 3 分别为复合材料硬度、密度和孔隙率随高熵合金质量分数的变化趋势。从图 2 和图 3 可知,加入高熵合金后材料硬度显著提高,材料孔隙率增大。这是因为 CoCrFeNiAl 的硬度值较高,压缩性能差,在冷压过程中不易变形,且在烧结过程中一定程度阻碍了基体与基体间的结合和扩散,使得材料在一定范围内硬度持续增大。而当 CoCrFeNiAl 加入量增大到 40% 时,材料硬度下降,这与烧结温度有关,说明 850 ℃ 已不能满足该成分加入相与基体形成相对更致密的材料。由于 CoCrFeNiAl 的理论密度比 Cu-10Sn 合金理论密度要小,故随着 CoCrFeNiAl 含量增加,材料整体密度应下

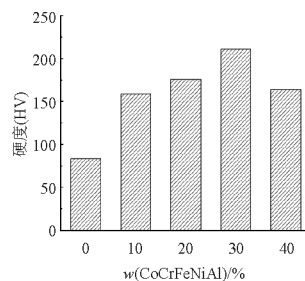


图 2 不同 CoCrFeNiAl 含量的复合材料的硬度

Fig.2 Hardness of friction materials with different CoCrFeNiAl contents

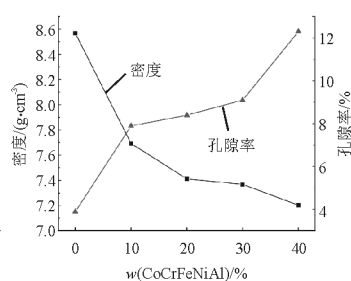


图 3 不同 CoCrFeNiAl 含量的复合材料的密度和孔隙率

Fig.3 Density and porosity of friction materials with different CoCrFeNiAl contents

降,这与试验结果一致;又由于 CoCrFeNiAl 的熔点较高,远高于烧结温度,故随着 CoCrFeNiAl 加入量增加,其与基体的接触面积增大,提高了基体扩散的起始位能,使基体扩散难以启动,使材料孔隙率持续增大。

2.2 摩擦材料物相分析和显微组织分析

图 4 为不同 CoCrFeNiAl 含量的复合材料的 XRD 图谱。由于 Sn 含量较低,故纯基体的衍射峰以 Cu 为主,但相对纯 Cu 的衍射峰左移。可以看出,5 种成分各衍射峰的位置基本对应不变,说明高熵合金加入后可与基体稳定共存。

图 5 为不同 CoCrFeNiAl 含量的 Cu-10Sn 复合材料的显微组织形貌。可以看出,暗色 CoCrFeNiAl 颗粒较为均匀地分布在基体中,且颗粒尺寸较规则,加入相与基体之间结合良好。除此之外,可以看到 4 种含量中 CoCrFeNiAl 颗粒与基体均存在不同程度的扩散(在图 5 中显示为该区域颜色亮暗交替);图 5b 和图 5c 中

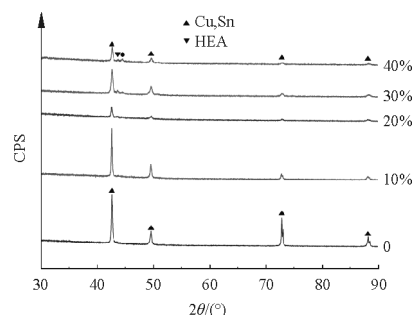


图 4 不同 CoCrFeNiAl 含量的 Cu-10Sn 复合材料的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of friction materials with different CoCrFeNiAl contents

CoCrFeNiAl 颗粒与基体的扩散较为明显;从图 5a、图 5c 高倍图中可以看出,CoCrFeNiAl 颗粒与基体扩散程度较小的位置处为机械结合,基体起到直接包裹高熵合金的作用,而发生了较为明显扩散的位置处产生了一定程度的冶金结合,图 5b 右上角高倍数图中的单个加入相颗粒则显示出了两种接触面结合效果。

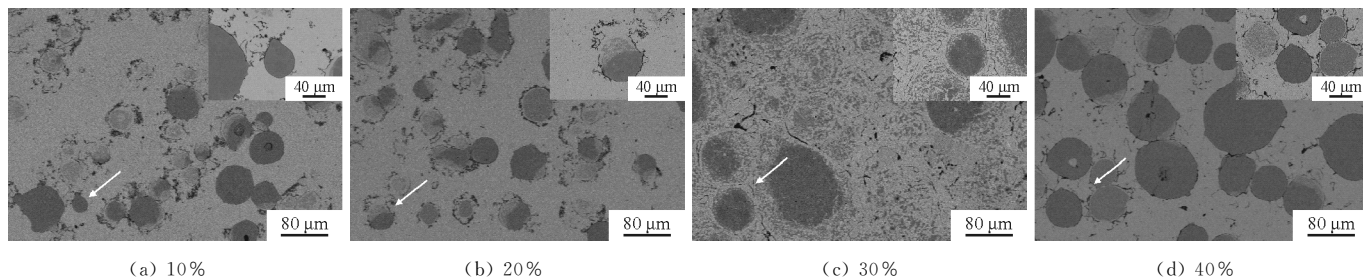


图 5 不同 CoCrFeNiAl 含量的 Cu-10Sn 复合材料的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of friction materials with different CoCrFeNiAl contents

图 6 是 CoCrFeNiAl 含量为 30% 时复合材料的 EDS 分析。可以看出,亮相为 Cu-10Sn 基体,暗相为 CoCrFeNiAl 高熵合金,而在亮暗相交替的地方即为两者互相扩散的过渡区域,证明该成分加入相与基体发生了互相扩散,并且由图 6a 可以看出,CoCrFeNiAl 中 Ni

和 Al 元素的扩散最为剧烈,这是因为 Ni、Al 两种合金元素之间的混合焓最小,而混合焓越小,结合力就越大,因此 Ni、Al 两种元素具有最强的结合力,而 Co、Cr、Fe 则易于形成相对稳定的 Co-Cr-Fe 相^[19]。由图 6c 和图 6d 可以看出,原材料经烧结后各元素占比并无明显变

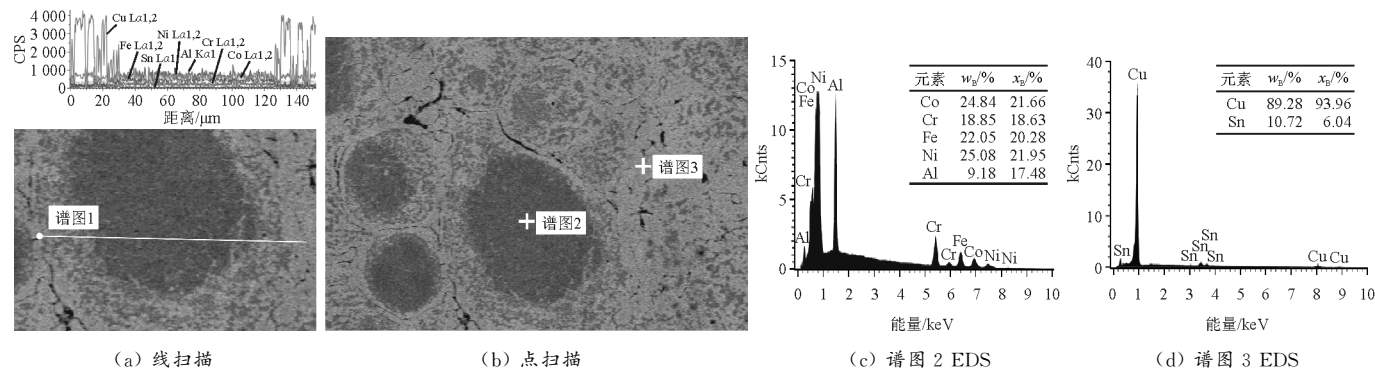


图 6 CoCrFeNiAl 含量为 30% 时 Cu-10Sn 复合材料的 SEM 形貌及成分分析

Fig.6 SEM morphologies and EDS results of Cu-10Sn friction materials with CoCrFeNiAl content of 30%

化。

2.3 合金摩擦性能分析

图 7 为不同 CoCrFeNiAl 含量的 Cu-10Sn 复合材料的摩擦因数随时间变化的曲线,图 8 为 CoCrFeNiAl

含量对 Cu-10Sn 复合材料平均摩擦因数和磨损率的影响。从图 7 可以看出,纯基体材料摩擦因数随时间的变化曲线波动最大,最不稳定,且平均摩擦因数较大。CoCrFeNiAl 的加入不同程度地改变了复合材料平均

摩擦因数,且使摩擦因数曲线由波动较大趋于稳定;在 CoCrFeNiAl 加入量为 10% 和 20% 时,可看出材料摩擦因数明显减小且变得平稳,在 CoCrFeNiAl 加入量为 30% 和 40% 时,两者摩擦因数有所增大且曲线变化趋势相当,但 CoCrFeNiAl 加入量为 40% 时,在摩擦前期摩擦因数增大更快,这与 CoCrFeNiAl 加入量的增加有关。复合材料摩擦因数在不同成分呈现不同的变化趋势,该现象与基体和加入相在摩擦过程中的相互挟持作用有关。纵观整个趋势图可知,CoCrFeNiAl 加入量不高于 20% 时,材料平均摩擦因数较纯基体明显下降,且数值相当,此时两者协同作用较强。而当 CoCrFeNiAl 加入量大于 20% 时,材料摩擦因数有所回升,此时两者协同作用有所减弱。该现象也证明不同含量高熵合金的加入除了提高材料硬度外,在一定范围内有一定的润滑作用,而超出这个范围后,润滑作用减弱。

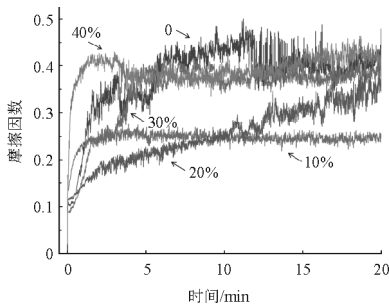


图 7 不同 CoCrFeNiAl 含量的 Cu-10Sn 复合材料的摩擦因数随时间变化曲线

Fig.7 The variation curve of friction coefficient of friction materials with time under different CoCrFeNiAl contents

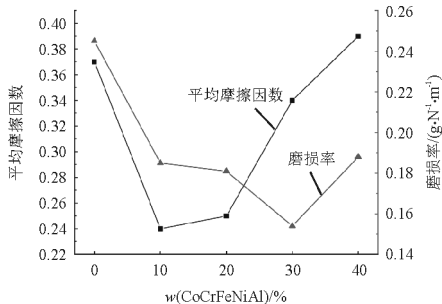


图 8 不同 CoCrFeNiAl 含量的 Cu-10Sn 复合材料的平均摩擦因数和质量磨损率

Fig.8 Average friction coefficient and mass wear rate of friction materials with different CoCrFeNiAl contents

从制动材料角度来看,要保证材料具有较大的摩擦因数,即要有足够大的摩擦力以产生良好的制动效果,又要有更低的磨损率以保证材料的使用寿命。从图 8 中可以看出,不含 CoCrFeNiAl 材料的磨损率最大,随着 CoCrFeNiAl 含量的增加,材料磨损率呈减小趋势,在 40% 时出现回升,这主要归因于材料的摩擦因数和硬度。在 CoCrFeNiAl 质量分数为 30% 时复合材料具

有较高的摩擦因数和最小的磨损率,分别为 0.34 和 $0.154 \text{ g} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,摩擦磨损性能最佳。

3 结 论

(1)由粉末冶金法制备了 CoCrFeNiAl/Cu-10Sn 复合材料,经烧结后未检测到新相,加入相颗粒可与基体稳定共存,并存在机械结合和冶金结合两种结合形式。

(2)随着 CoCrFeNiAl 含量增加,Cu-10Sn 复合材料硬度大幅增加,并先增大后下降,孔隙率持续增加,30% 时复合材料硬度最高,同时孔隙率较低。

(3)随着 CoCrFeNiAl 含量增加,Cu-10Sn 复合材料的摩擦因数和磨损率均有所降低,该现象与基体和加入相的相互挟持作用有关。加入相含量在 20% 及以前,两者协同作用较强,而在加入相含量到达 20% 之后,两者协同作用减弱。在 CoCrFeNiAl 含量达到 30% 时材料具有较大的摩擦因数和最小的磨损率,分别为 0.34 和 $0.154 \text{ g} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,摩擦磨损性能达到最佳。

参 考 文 献

- [1] 张振. 粉末冶金摩擦材料的应用现状及对原材料的要求[J]. 冶金管理, 2019, 371(9): 47-49.
- [2] 方小亮, 郑合静. 铜基粉末冶金摩擦材料的应用及展望[J]. 粉末冶金技术, 2020, 38(4): 313-318.
- [3] PENG Z, LIN Z, FU K X, et al. Effects of different forms of Fe powder additives on the simulated braking performance of Cu-based friction materials for high-speed railway trains[J]. Wear, 2018, 414-415: 317-326.
- [4] 刘建秀, 潘胜利, 吴深, 等. 铜基粉末冶金摩擦材料增强相的研究发展状况[J]. 粉末冶金工业, 2020, 30(1): 77-83.
- [5] 刘建秀, 张驰. 铜基粉末冶金摩擦材料成分设计概述[J]. 粉末冶金工业, 2018, 28(6): 74-81.
- [6] FAN J L, ZHANG C, WU S, et al. Effect of Cr-Fe on friction and wear properties of Cu-based friction material[J]. Materials Science & Technology, 2018, 34(7): 869-875.
- [7] DU J H, ZHANG N, HU Z, et al. Effect of oil groove depth on friction performance of copper based friction materials with different graphite content[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 571(1): 012 149.
- [8] WANG T G, LIU X Y, HUA J J. Investigation on the fabrication and properties of the Cu-base friction composites[J]. Materials Science Forum, 2020, 984: 125-130.
- [9] 杨晓萍. 石墨/锡青铜复合材料制备技术及摩擦磨损性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- [10] 孙忠刚, 高飞, 王德庆. 锡对粉末冶金铜基摩擦材料摩擦磨损性能的影响[J]. 润滑与密封, 2014, 31(12): 29-33.
- [11] 孙忠刚. 锡含量对铜基粉末冶金摩擦材料性能的影响[D]. 辽宁大连: 大连交通大学, 2014.
- [12] 刘伯威, 杨阳, 张逸帆. 铜锡合金粉含量对汽车摩擦材料性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(1): 118-127.
- [13] TSAI M H, YE H J W. High-entropy alloys: A critical review[J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107-123.

Y 添加对 CoCrFeMnNi 高熵合金组织及力学性能的影响

陈瑞润^{1,2} 张淑婧² 秦刚^{2,3} 高雪峰² 刘桐²

(1. 山东科技大学材料科学与工程学院; 2. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院; 3. 香港大学机械与工程系)

摘要 通过向 FCC 结构的 CoCrFeMnNi 高熵合金中添加 Y 来改善其强度, 系统研究了 Y 含量对 (CoCrFeMnNi)_{100-x}Y_x ($x=0, 1, 2, 3, 4$, 摩尔比) 高熵合金微观组织与力学性能的影响。结果表明, 随着 x 增加到 2, 合金中有富 Y 和 Ni 的 HCP 结构的第二相生成, 呈长条状; 当 $x=4$ 时, HCP 相呈矩形镂空网状且规律分布, 并分布有黑色富 Y 金属间化合物。随着 Y 含量增加, 第二相体积分数逐渐增加。Y 的添加增加了合金的原子尺寸差及熵焓比, 有助于第二相的形成。力学性能测试表明, 压缩强度及显微硬度随着 Y 含量的增加逐渐升高, (CoCrFeMnNi)₉₆Y₄ 合金的屈服强度为 521 MPa, 显微硬度 (HV) 为 321.6, 较基体合金 CoCrFeMnNi (187 MPa, 160.3) 分别增加了 178.6%、100.6%。第二相体积分数增加是导致合金强度及硬度提升的主要原因。

关键词 高熵合金; 钇元素; HCP 相; 力学性能

中图分类号 TG139; TG113.25

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.2022.03.004

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Effects of Y Addition on Structure and Mechanical Properties of CoCrFeMnNi High Entropy Alloys

Chen Ruirun^{1,2}, Zhang Shujing², Qin Gang^{2,3}, Gao Xuefeng², Liu Tong²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology;

2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology;

3. Department of Mechanical Engineering, the University of Hong Kong)

Abstract: The effects of Y addition on the microstructure and mechanical properties of (CoCrFeMnNi)_{100-x}Y_x ($x=0, 1, 2, 3, 4$) high entropy alloys were investigated. The results indicate that the second phase of HCP structure rich in Y and Ni is formed with the increase of x to 2, presenting a long strip shape. When $x=4$, the HCP phase is distributed in a rectangular network shape, with the black Y-rich intermetallic compounds distributed. With the increase of Y content, the volume fraction of the second phase is increased gradually. The addition of Y promotes the atomic size difference and enthalpy-entropy ratio of the alloy, contributing to the formation of the second phase. The mechanical properties reveal that the compressive strength and microhardness are gradually increased with the increase of Y content. The yield strength and microhardness of (CoCrFeMnNi)₉₆Y₄ alloy are 521 MPa and 321.6 HV, which are increased by 178.6% and 100.6%, respectively, compared with those of the matrix CoCrFeMnNi alloy (187 MPa, 160.3 HV). The enhancement of the strength and hardness of the alloys is mainly attributed to the increase of the volume fraction of the second phase in the entropy alloys.

Key Words: High Entropy Alloy, Y Element, HCP Phase, Mechanical Properties

收稿日期: 2021-12-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51825401)

第一作者简介: 陈瑞润, 男, 1975 年出生, 教授, 哈尔滨 (518055), E-mail: chenruirun@163.com

通信作者: 秦刚, 男, 1989 年出生, 博士后, 哈尔滨 (518055), E-mail: qingang@hku.hk

引用格式: 陈瑞润, 张淑婧, 秦刚, 等. Y 添加对 CoCrFeMnNi 高熵合金组织及力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(3): 286-291.

CHEN R R, ZHANG S J, QIN G, et al. Effects of Y addition on structure and mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(3): 286-291.

[14] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1-93.

[15] YEH J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys[J]. The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2013, 65(12): 1 759-1 771.

[16] 郭策安, 赵宗科, 赵爽, 等. 电火花沉积 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层的高速摩擦磨损性能[J]. 材料导报, 2019, 33(9): 1 462-1 465.

[17] 叶超, 龙威, 周小平. 热压温度对 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料的组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2021, 42(3): 22-29.

[18] 杨博. 高熵合金增强铜基复合材料的制备及性能研究[D]. 辽宁大连: 大连交通大学, 2019.

[19] 李晓东. 激光冲击 AlCoCrFeNi 高熵合金微观组织及力学性能的研究[D]. 江苏镇江: 江苏大学, 2019.

(编辑: 刘晨辉)