

AlFeCrCoCu 颗粒增强铝合金的组织与性能研究

叶超^{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 通过粉末冶金制备 AlFeCrCoCu 高熵合金颗粒(HEA_p)增强铝基复合材料,研究高熵合金含量对 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料的微观组织和性能的影响。结果表明,高熵合金颗粒均匀定向地分布在基体中,增强体与基体结合良好,高熵合金含量过多会导致颗粒团聚。当高熵合金的质量分数为 15% 时,复合材料的抗拉强度最佳,为 414 MPa,相比基体提高了 128%;高熵合金质量分数为 20% 时,复合材料的热膨胀系数最低,硬度(HV)最高,为 154.8,相比基体提高了 179.9%。高熵合金颗粒能有效提高复合材料的强度和硬度,可通过调整高熵合金含量获得所需热膨胀系数的复合材料。

关键词 金属基复合材料;高熵合金;微观组织;力学性能;热膨胀系数

中图分类号 TG146.21;TB311

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.07.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Microstructure and Properties of AlFeCrCoCu Particles Reinforced Aluminum Alloy

Ye Chao^{1,2}, Long Wei^{1,2}, Zhou Xiaoping^{1,2}

(1.Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology;
2.School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology)

Abstract: AlFeCrCoCu high-entropy alloy particles (HEA_p) reinforced aluminum alloy matrix composites were fabricated by powder metallurgy, and the effects of mass fraction of HEA_p on the microstructure and properties of AlFeCrCoCu/ZL109 composites were investigated. The results indicate that high-entropy alloy particles are evenly distributed in the matrix, and the reinforcement is well combined with the matrix. However, excessive high-entropy alloy content leads to the agglomeration of particles. When the mass fraction of the high-entropy alloy is 15%, the tensile strength of the composites reaches the maximum of 414 MPa, which is 128% higher than that of matrix. When the mass fraction is 20%, the hardness reaches the maximum of 154.8 HV_{0.1}, which is 179.9% higher than that of matrix with the lowest thermal expansion coefficient. Therefore, the strength and hardness of aluminum alloys can be effectively improved by high-entropy alloy particles, and the composites with the required thermal expansion coefficient can be obtained by adjusting the content of the high-entropy alloy.

Key Words: Metal Matrix Composite, High-entropy Alloy, Microstructure, Mechanical Properties, Thermal Expansion Coefficient

活塞作为汽车发动机的重要部件,需要具有合适的强度、硬度、耐磨性、热膨胀性等性能^[1~3]。ZL109 铝合金被应用于制造活塞,但其硬度和抗拉强度等性能已经无法满足当前汽车零件的技术要求^[4~6]。

早在 20 世纪 80 年代,已有将氧化铝纤维作为增强体用于铝合金活塞材料的报道,并进行量产^[7]。近十年来,对于铝合金基复合材料的研究多以 SiO₂、Al₂O₃、SiC 等陶瓷颗粒作为增强体,其物理和化学性质与铝合金都存在较大的差异,导致复合材料的整体性能较差,限制了其作为结构材料在工程方面的应用。当增强体

SiC 颗粒的含量增加时,铝合金基复合材料的硬度和抗拉强度均有所提高,但塑性降低。高熵合金作为特殊的新合金体系,具有高强度、高硬度以及高热稳定性等优异的综合性能,是研究热点之一^[8~12]。这主要是由于高熵合金与铝合金基体之间具有天然界面润湿性和良好的界面相容性,因此,高熵合金作为增强体制备铝基复合材料引起了研究者的广泛关注^[10~12]。丁霞^[13]采用 AlSiTiCrNiCu 作为增强体制备了 AlSiTiCrNiCu 高熵合金颗粒增强 6061Al 复合材料,发现当增强相体积分数在一定范围内增大时,复合材料的硬度和强度不断

收稿日期:2021-03-01;修改稿收到日期:2021-03-24
第一作者简介:叶超,男,1994 年出生,硕士研究生,武汉(430068),E-mail:1512009886@qq.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:叶超,龙威,周小平. AlFeCrCoCu 颗粒增强铝合金的组织与性能研究[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(7):858-862.
YE C, LONG W, ZHOU X P. Microstructure and properties of AlFeCrCoCu particles reinforced aluminum alloy[J]. Special Casting & Non-ferrous Alloys, 2021, 41(7):858-862.

提高,同时复合材料仍然保持良好的塑性。CHEN Y L 等^[14]通过粉末冶金法制备了 Al_{0.25} Cu_{0.75} FeNiCo/7075 复合材料,发现其界面结合效果较好,伸长率和抗拉强度相比基体分别提高了 36.6% 和 20.1%。高熵合金作为增强体对金属基体材料的性能提升非常明显。但到目前为止,高熵合金增强铝基复合材料的研究报道相对较少,且暂未发现关于高熵合金增强 ZL109 的相关报道。因此,高熵合金增强铝合金基复合材料的强韧化行为及机理需要进一步研究。

本课题采用粉末冶金法制备了 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料,研究了不同质量分数的 AlFeCrCoCu 高熵合金增强体对复合材料的性能和微观组织的影响,深入分析了 AlFeCrCoCu 高熵合金颗粒增强铝合金的相关机理。

1 试验材料及方法

采用机械合金化制备 AlFeCrCoCu 高熵合金,球磨机转速为 350 r/min,小球和大球的直径分别为 4 mm 和 10 mm,大小球质量比为 1 : 2,球料比为 10 : 1,共球磨 30 h。所用基体为 ZL109 铝合金粉末,成分见表 1。采用球磨法将质量分数分别为 5%、10%、15%、20% 的 AlFeCrCoCu 颗粒与 ZL109 铝合金粉末混合均匀,转速为 160 r/min,时间为 90 min;采用 YLX32-100 四柱式液压机以 60 MPa 压力冷压成形;在普通箱式烧结炉中用氩气气氛保护进行烧结,温度控制在 ZL109 铝合金熔点附近,烧结温度为 570 ℃,保温 40 min;再将烧结后的试样加热到 550 ℃,并在 30 MPa 的压力下热压变形处理。

表 1 ZL109 铝合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of the ZL109 alloy					%
w_B					
Si	Cu	Mg	Ni	Al	
11.0~13.0	0.5~1.5	0.8~1.3	0.8~1.5	余量	

通过 D8-FOCUS 型 X 射线衍射分析仪(XRD)对高熵合金粉末及复合材料进行物相分析,Cu 靶 K α 射线,扫描速度为 2(°)/min,扫描角度为 20°~100°;利用 SU8010 场发射扫描电镜(SEM)观察显微组织及拉伸断口的形貌;通过 THVS-1MDX-AXY 型硬度计测试硬度,施加载荷为 0.1 N,保压时间为 10 s,取 25 个测试数据的平均值;通过 CTM9200 微机控制电子万能材料试验机测试复合材料的抗拉强度,拉伸速率为 2 mm/min;材料的热膨胀系数采用 PCY 型高温卧式膨胀仪进行测试,升温速率为 2 ℃/min,数据读取间隔为 1 ℃。

2 试验结果与分析

2.1 AlFeCrCoCu 高熵合金 XRD 分析

图 1 为不同球磨时间下的 AlFeCrCoCu 高熵合金 XRD 图。可以看出,相比未球磨时,球磨 10 h 时,复合材料中各元素的相对峰强均有所减弱,Al 元素所对应的衍射峰基本消失,表明 Al 元素优先进行合金化。这是因为在 高能球磨时,熔点低的合金元素将最先进行合金化,当元素的熔点相近时,硬且脆的元素将优先进行合金化^[14~16]。随着球磨时间延长,单质元素对应峰越来越少,部分峰的强度开始增加,主要是由于在 高能球磨的过程中,粉末在磨球的撞击下发生原子固溶;球磨时间增加至 20 h 和 30 h 时,XRD 图谱无明显变化,表明元素合金化基本完成。AlFeCrCoCu 合金内部的高混合熵效应使得系统的混合熵大于合金形成金属间化合物的焓变,抑制了金属间化合物的形成,从而促使合金形成简单固溶体^[17]。通过 XRD 分析,可见 Al-FeCrCoCu 高熵合金由大量 BCC 简单晶体结构的固溶体和少量的 FCC 简单晶体结构的固溶体组成,BCC 是由 Al 与 Co、Fe 与 Cr 固溶形成的,从 FCC 相的峰位可知,FCC 富含 Cu 元素(F_{Cu}-FCC),结果与谢红波等^[18]通过真空电弧熔炼制备的 AlFeCrCoCu 多组元高熵合金一致。

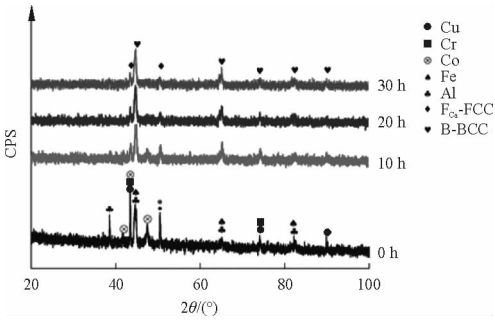


图 1 不同球磨时间下的 AlFeCrCoCu 高熵合金 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the AlFeCrCoCu HEAs powders with different milling time

2.2 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料的 XRD 和显微组织

图 2 为不同含量高熵合金颗粒增强铝合金基复合材料的 XRD 图。可以看出,复合材料在烧结的过程中出现少量的新相 Al₁₃Co₄。这是由于未完全机械合金化的 Co 元素与 Al 元素在烧结时发生了反应。此外,在 XRD 图谱中,增强体含量为 5% 时,Al₍₁₁₁₎ 峰和 Al₍₂₂₀₎ 峰的相对强度明显不同于 Al 的标准 PDF 卡片,随着增强体含量增加,Al₍₁₁₁₎ 峰和 Al₍₂₂₀₎ 峰的相对强度与标准卡片基本一致。这是由于形变处理过程中,金属的变形在微观上常沿着原子最密集的晶面进行滑移,在

滑移时,晶体连同其滑移面将共同发生转动,从而引起晶粒的(220)方向出现择优取向,峰强增大。随着增强体含量增加,变形减小,晶粒的择优取向被抑制,因此,

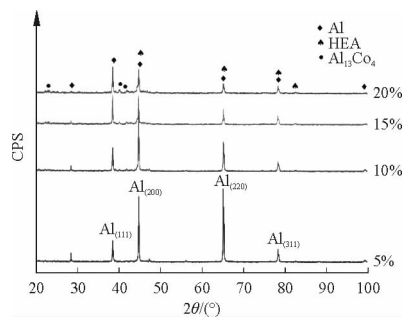


图 2 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of the AlFeCrCoCu/ZL109 composites

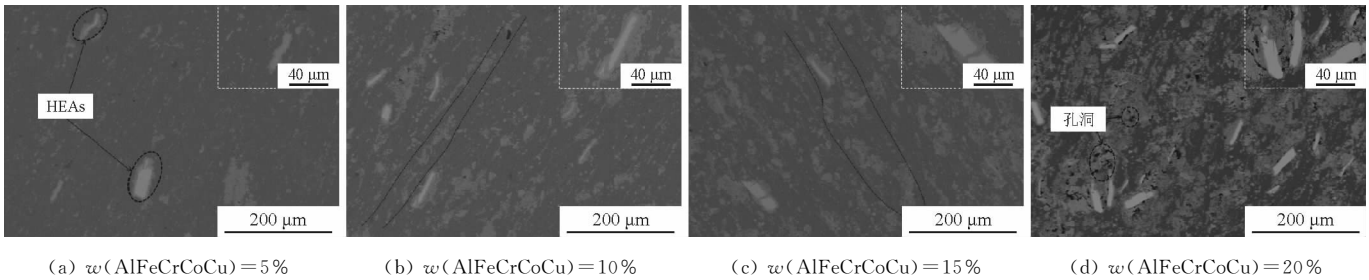


图 3 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料的显微组织
Fig.3 Microstructures of the AlFeCrCoCu/ZL109 composites

2.3 复合材料的力学性能和断口形貌

图 4 为不同质量分数的高熵合金增强铝基复合材料的维氏硬度。可以看出,AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料的显微硬度随着增强体含量的增大而变大。当增强体质量分数为 0 时,即基体的显微硬度(HV_{0.1})为 55.3,当增强体含量为 20%时,试验条件下复合材料显微硬度(HV)达到 154.8,表明高熵合金能显著提高铝合金的显微硬度。

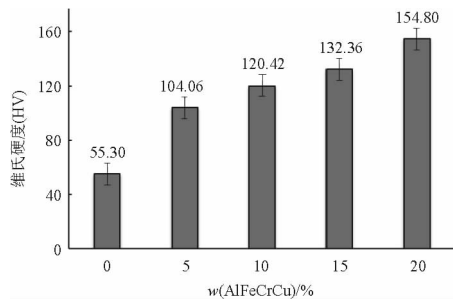


图 4 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料的显微硬度
Fig.4 Micro-hardness of the AlFeCrCoCu/ZL109 composites

图 5 为 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料在室温下的拉伸应力-应变曲线。可以看出,随着增强体含量的增加,复合材料的抗拉强度先增大后减小的趋势;当增强体质量分数为 15%时,复合材料的抗拉强度达到最大,

增强体质量分数为 20%时,Al₍₂₂₀₎的峰强明显降低。
图 3 为不同质量分数的高熵合金增强铝基复合材料的微观形貌。可以看出,当高熵合金含量较低时,增强体颗粒与基体结合良好,复合材料的微观组织沿着一定方向均匀地分布在基体中;随着增强体质量分数的增加,高熵合金增强体在基体中分布变得不均匀且方向性逐渐变差,当增强体质量分数为 20%时,出现大量的增强体颗粒团聚以及孔洞(见图 3d)。这是因为在热压变形时,基体原子沿最密集晶面发生滑移的过程中带动了增强体颗粒的定向迁移,使得增强体定向排布(见图 3b 和图 3c),增强体颗粒分布更加均匀;但当高熵合金含量较高时,增强体阻碍基体的塑性变形,使得团聚明显,孔洞增加^[19]。这与图 2 中的 XRD 结果相符合。

为 414 MPa,相比基体的抗拉强度提高了 128.7%。高熵合金作为增强体对铝合金的力学性能的改善非常明显,其原因为:一是通过机械合金化制备的高熵合金粉末尺寸较小,细小的合金粉末均匀地分布在基体中能有效地阻碍位错运动,提高材料的变形抗力;二是高熵合金本身具有高的强度和硬度,能很好地抵制外界通过基体转移来的变形力^[20,21];三是高熵合金与铝合金基体都是金属,因此与基体材料之间能够实现较好的冶金结合。但高熵合金含量过多时,基体的流动性下降,增强体颗粒易团聚,孔洞增加(见图 3d),导致材料的性能下降。

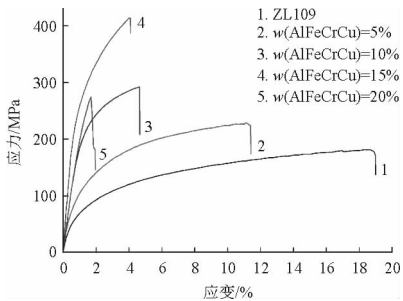


图 5 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料的应力-应变曲线
Fig.5 Stress-strain curves of the AlFeCrCoCu/ZL109 composites

图 6 为增强体含量不同时的 AlFeCrCoCu/ZL109

复合材料拉伸断口的 SEM 形貌。由图 6a 可知,当增强体含量较少时,断口形貌中存在大量的等轴状韧窝,这些韧窝是由基体内的微孔在拉伸过程中聚合而成,这种由微孔聚集发生的断裂是典型的韧性断裂。随着增强体含量继续增加,断口形貌中韧窝变浅且数量不断减少,出现了颗粒的断裂、裂纹以及颗粒从界面脱粘等现象,表明材料的塑性降低。由图 6d 可知,当增强体含量

增加至 20% 时,断口中出现大量的解理台阶和撕裂棱,断裂方式为准解理断裂。这是由于随着增强体含量增加,阻碍位错运动,导致材料的塑性变形能力降低,最终出现穿晶断裂。另外,增强体的增加易发生团聚,形成大尺寸颗粒及孔洞,由高熵合金颗粒团聚形成的大尺寸颗粒冶金结合能力较差,更容易断裂。因此,增强体含量由 5% 增加至 20% 的过程中,复合材料由韧性断裂转

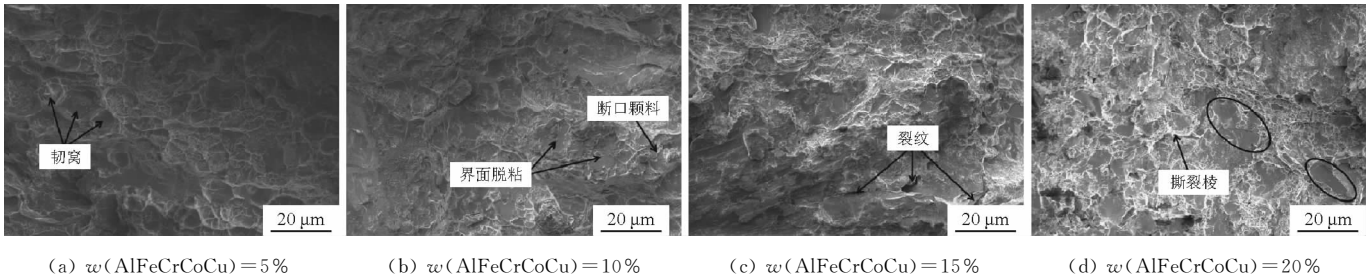


图 6 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料的拉伸断口形貌
Fig.6 Fracture morphology of the AlFeCrCoCu/ZL109 composites

化成准解理断裂,这种变化与应力-应变曲线一致。

2.4 热膨胀系数

图 7 和图 8 分别是增强体不同质量分数下 Al-FeCrCoCu/ZL109 复合材料的热膨胀系数(CTE)和膨胀量(d_L)随着测试温度的变化曲线。由图 7 可知,随着增强体颗粒含量的增加,复合材料的热膨胀系数逐渐减小,即相同测试温度下,AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料的热膨胀量随着高熵合金含量的增加而降低(见图 8),表明高熵合金可以有效地减少基体材料的热膨胀系数。复合材料的热膨胀系数随着增强体含量的增加而减少的原因有两个^[22~24]:一是高熵合金的热膨胀系数远低于 ZL109 铝合金的,由复合材料的混合定律可知,复合材料的热膨胀性能介于增强体和基体材料之间;其次,在热压形变的过程中形成的形变织构能增大热膨胀系数,而高熵合金能有效地阻碍形变织构的形成,这与 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料 XRD 和显微组织呈现的结果一致。因此,可以通过调节高熵合金的含量获得具有所需热膨胀性能的复合材料。另外,复合材料的热膨胀系数随着测试温度的升高先增大后减小,见图 7。

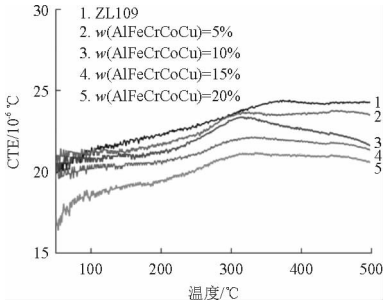


图 7 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料的热膨胀系数
Fig.7 CTEs curves of the AlFeCrCoCu/ZL109 composites

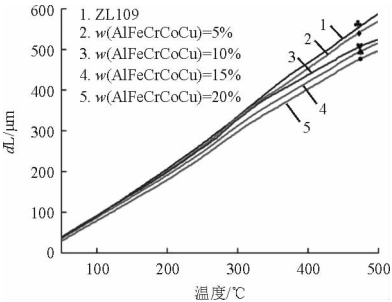


图 8 不同质量分数下 AlFeCrCoCu/ZL109 复合材料的热膨胀量
Fig.8 Thermal expansion amounts of the AlFeCrCoCu/ZL109 composites with different mass fractions of HEAp

这是因为温度较高时,铝合金中的 Si 促使 Al 的固溶能力提高,Al 的晶格常数降低,从而导致复合材料的热膨胀系数降低^[25]。其次,高温下高熵合金与基体之间产生较大的热应力,阻碍了基体的膨胀^[26]。

3 结 论

- (1)采用粉末冶金方法制备的 AlFeCrCoCu/ZL109 铝基复合材料,经热压变形处理后,增强体颗粒定向均匀地分布在基体中,增强体质量分数为 20% 时,出现颗粒团聚及孔洞。
- (2)粉末冶金法制备的 AlFeCrCoCu/ZL109 铝基复合材料,随着增强体的增加,复合材料的抗拉强度先增大后减小,而复合材料的硬度逐渐增加。当增强体质量分数为 15% 时,复合材料抗拉强度最大,为 414 MPa,相比基体提高了 128.7%;当增强体质量分数为 20% 时,复合材料的硬度(HV_{0.1})最大,为 154.8,相比基体提高了 179.9%。

(3)AlFeCrCoCu/ZL109 铝基复合材料的热膨胀系数随着增强体质量分数的增加逐渐下降,可以通过调节增强体的含量获得具有特定热膨胀系数的复合材料。

参 考 文 献

[1] MODIKE B L, EBERT T. Magnesium-properties-applications-potential[J]. Materials Science and Engineering, 2001, A302(1): 37-45.

[2] LEI J, LI N, RAO M C. Development of heat-resisting aluminum alloy material for pistons[J]. Advanced Materials Research, 2008, 51: 105-110.

[3] 陈长江, 王渠东, 尹冬弟, 等. 内燃机活塞材料的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(15): 62-65.

[4] QIAO J, LIU X, LIU X, et al. Relationship between microstructures and contents of Ca/P in near-eutectic Al-Si piston alloys[J]. Materials Letters, 2005, 59(14-15): 1 790-1 794.

[5] BELMARES-PERALES S, CASTRO-ROMAN M, HERRERA-TREJO M, et al. Effect of cooling rate and Fe/Mn weight ratio on volume fractions of α -AlFeSi and β -AlFeSi phases in Al_{7.3}Si_{3.5}Cu alloy[J]. Metals & Materials International, 2008, 14(3): 307-314.

[6] WANG X Z, SONG X R. Fabrication of barrel-type pre-formed shape of Al₂O₃/C_f/ZL109 composite material[J]. Advanced Materials Research, 2011, 284-286: 78-81.

[7] MEIJER G, XIA Z, ELLYIN F. Biaxial cyclic analysis of Al₂O₃p-6061Al composite[J]. Acta Materialia, 1997, 45(8): 3 237-3 249.

[8] EESLEY G L, ELMOURSI A, PATEL N. Thermal properties of kinetic spray Al-SiC metal-matrix composite[J]. Journal of Materials Research, 2003, 18(4): 855-860.

[9] SUN J, ZHANG X, ZHANG Y, et al. Modification mechanism of primary silicon by TiB₂ particles in a TiB₂/ZL109 composite[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(3): 1 237-1 247.

[10] 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.

[11] ZHANG L S, MA G L, FU L C, et al. Recent progress in high-entropy alloys[J]. Advanced Materials Research, 2013, 631-632: 227-232.

[12] GAO M C. Progress in high-entropy alloys[J]. JOM, 2013, 65(12): 1 749-1 750.

[13] 丁霞. AlSiTi 系高熵合金增强 6061Al 复合材料的制备工艺与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.

[14] CHEN Y L, HU Y H, HSIEH C A, et al. Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481(1-2): 770-775.

[15] 陈桢. 机械合金化 AlFeNiCoCr 系高熵合金组织与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.

[16] 张琪, 王全兆, 肖伯律, 等. 粉末冶金制备 SiC_p/2009Al 复合材料的相组成和元素分布[J]. 金属学报, 2012, 48(2): 135-141.

[17] PRAVEEN S, MURTY B S, KOTTADA R S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2012, A534(1): 83-89.

[18] 谢红波, 刘贵仲, 郭景杰, 等. AlFeCrCoCu 多组元高熵合金组织与性能的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(3): 33-39.

[19] 朱德智, 丁霞, 戚龙飞, 等. Al_{0.25}Cu_{0.75}FeNiCo 颗粒增强铝合金的组织与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(11): 3 400-3 404.

[20] XUE Y, SHEN R, NI S, et al. Fabrication, microstructure and mechanical properties of Al-Fe intermetallic particle reinforced Al-based composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 618: 537-544.

[21] ZHOU X, LONG W, ZHOU X P. Study on microstructure and mechanical properties of Fe-based amorphous particle-reinforced Al-based matrix composites[J]. Advanced Composites Letters, 2020, 24(3): 1 402-1 408.

[22] 朱德智, 戚龙飞, 丁霞. 体积分数和烧结温度对 (AlSiTiCrNiCu)_p/6061Al 热膨胀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(7): 1 284-1 290.

[23] 罗湖斌, 胡青苗, 杨锐. 合金化对 β 钛合金热膨胀系数的影响: 第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): 399-403.

[24] 操龙飞. 金属材料的热膨胀特性研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2013.

[25] ZHANG Q, WU G, JIANG L, et al. Thermal expansion and dimensional stability of Al-Si matrix composite reinforced with high content SiC[J]. Materials Chemistry & Physics, 2003, 82(3): 780-785.

[26] RODRIGUE J, GARRIDO M A, et al. Dry sliding wear behaviour of aluminium-lithium alloys reinforced with SiC particles[J]. Wear, 2007, 262(3): 292-300.

(编辑: 刘卫)

欢迎关注
“特种铸造”
微信公众号



- 微官网
- 微商城
- 本刊会议
- 收录动态
- 稿件系统

- 行业动态
- 铸造前沿
- 经典案例
- 铸造学堂
- 专利与发明

- 联系我们
- 免费推广
- 铸造职场
- 产品库
- 企业库