

Al_{0.25}Cu_{0.75}FeNiCo 颗粒增强铝合金的组织与性能

朱德智, 丁霞, 戚龙飞, 陈奇

(华南理工大学 广东省金属新材料制备与成形重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 高熵合金是一种新型的结构与功能材料, 源于金属-金属间天然的界面结合特性, 高熵合金与铝合金基体间的界面润湿性极好。采用 Al_{0.25}Cu_{0.75}FeNiCo 高熵合金(HEA)颗粒作为增强相来增强铝合金, 研究高熵合金含量变化对复合材料显微组织和力学性能的影响。结果表明: 高熵合金增强相在基体中分布均匀, 随着高熵合金体积分数的增大, 局部会出现少量颗粒团聚现象。复合材料的弹性模量和硬度随着高熵合金含量的增加而增大, 但复合材料的抗拉强度和延伸率呈现出先增大后减小的趋势。当高熵合金的体积分数为 5% 时, 复合材料的极限抗拉强度和伸长率达到最大值(σ_b : 437.6 MPa, ϵ : 11.42%), 比铝合金基体分别提高了 20.1% 和 36.6%。TEM 分析表明, 高熵合金颗粒和铝合金良好的界面结合状态, 使得复合材料具有较高的综合力学性能。

关键词: 高熵合金; 铝基复合材料; 组织; 力学性能; 强韧化

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3400-05

颗粒增强铝基复合材料因具有高比强度、高比模量、耐磨性及尺寸稳定好等优异性能而具有广泛的应用前景。然而, 由于引入的颗粒增强相与铝合金在物理和化学性质方面有很大的差异, 如 SiC、TiB₂、Al₂O₃ 等, 导致复合材料的塑性和韧性较差, 限制了其在结构材料方面的应用, 因此如何保证高强高模的同时还能保持较好的塑性和韧性, 一直是研究者追求的目标^[1,2]。

高熵合金作为一种全新的合金体系, 由于其独特的显微结构特征, 具有高硬度、高强度、耐磨、耐腐蚀、高温热稳定等优异性能, 成为当前研究的热点之一^[3-5]。目前研究比较成熟的高熵合金体系有 AlCuFeNi-CoCr、CoCrCuFeNi、AlFeNiCoCrTi 等^[6, 7]。如 Al_{0.25}Cu_{0.75}FeNiCo 具有简单的面心立方结构, 塑性较好, 其屈服强度为 1598 MPa, 压缩率为 13.1%, 性能优于普通的陶瓷颗粒^[8]。源于金属-金属间天然的界面结合特性, 高熵合金与铝合金基体间的界面润湿性与界面相容性好。若能采用高熵合金作为增强相来增强增韧铝合金, 将突破传统陶瓷增强增韧瓶颈, 实现材料强度和塑性的同时提升。

目前, 采用高熵合金颗粒作为增强相来增强增韧铝基复合材料的文献报道较少^[9-12], 相关强韧化机理仍有待进一步探索研究。为此, 本研究选用 7075Al 合金作为基体材料, 采用 Al_{0.25}Cu_{0.75}FeNiCo 高熵合金颗粒作为增强相, 利用热挤压工艺制备 5%~20% (体

积分数) 高熵合金增强 7075Al 复合材料, 并对其显微组织和力学性能进行研究, 深入分析高熵合金颗粒增强增韧铝合金的行为和相关机理。

1 实验

所用的高熵合金颗粒由 Al、Cu、Fe、Ni 和 Co 5 种纯金属粉末 (纯度 $\geq 99.9\%$, 粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$) 通过机械合金化工艺制备。按 Al_{0.25}Cu_{0.75}FeNiCo (原子分数, %) 配制高熵合金粉末, 置于 V 型混粉机上混合 24 h 后, 在 QM-2SP20 行星球磨机进行高能球磨。采用高纯氩气作为保护气体, 转速为 200 r/min, 粉末干磨 32 h 后, 加入无水乙醇继续球磨 32 h。在 0, 8, 16, 24, 32, 64 h 取粉进行 XRD 检测。

复合材料中基体合金和增强相颗粒分别为市售的 7075Al 合金粉末 (粒度 $\leq 38 \mu\text{m}$) 和自制的 Al_{0.25}Cu_{0.75}FeNiCo 高熵合金粉末, (粒度 $\leq 20 \mu\text{m}$), 按 Al_{0.25}Cu_{0.75}FeNiCo 体积分数为 5%、10%、15%、20% 分别与 7075Al 合金粉末在 V 型混粉机上混合 15 h 后, 装入铝合金包套中, 在 THP-60A 快速油压机上压实, 制得坯料; 然后将挤压嘴和坯料在 400 °C 下保温 40 min 后挤压成型, 挤压速度为 2 mm/s, 挤压比为 17.36, 挤压完成后获得高熵合金增强的铝基复合材料。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker-D8 Advance, Germany) 对不同球磨阶段的合金粉末进行物相分析,

收稿日期: 2016-10-15

基金资助: 广东省科技计划项目 (2016A010103006); 广东省自然科学基金资助 (2015A030313668)

作者简介: 朱德智, 男, 1980 年生, 博士, 副教授, 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640, 电话: 020-87113267, E-mail: zdzandy@126.com

其中测试条件为: Cu 靶 $K\alpha$ 射线(入射线波长 $\lambda=0.15418\text{ nm}$), Ni 滤波片, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描步长 0.02° ; 扫描速度 19.2 s/步 。采用 HB-3000 布氏硬度计测量材料的硬度, 载荷为 2500 N, 加载时间为 30 s。采用 GB/T228-2002 制备铝基复合材料的拉伸试样(标距为 25 mm), 在电子万能试验机进行室温拉伸性能测试, 拉伸速率为 0.5 mm/min 。采用 EMT-01 常温弹性模量测试仪对复合材料进行模量测量。高熵合金的颗粒形貌、复合材料的显微组织和拉伸断口形貌采用扫描电子显微镜(SEM)进行观察。

2 结果与分析

2.1 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 高熵合金 XRD 分析

本研究中, 处于机械合金化进程中的 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 高熵合金的 XRD 图谱如图 1 所示。初始(0 h)时, $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 高熵合金中所有合金元素都有对应的 XRD 衍射峰; 球磨 8 h 后, 大部分元素的衍射峰强度明显下降, 对应于 Al 和 Cu 元素的衍射峰基本消失, 表明 Al 和 Cu 最先合金化。随着球磨时间的延长, 检测到的合金元素峰越来越少, 衍射峰的强度有增强的趋势, 主要是由高的晶格应变造成的。球磨 24 h 时, 从衍射图中可以看出高熵合金粉末完全合金化, 形成具有 fcc 简单晶体结构的固溶体^[13]。球磨 32 h 后, 衍射峰趋于平稳, 说明球磨基本达到相对平衡的状态。但是, 由于球磨时间过长易使粉体发生团聚且颗粒粒度增大, 不适合作为增强颗粒。因此, 采用在球磨 32 h 后加入无水乙醇作为过程控制剂来控制高熵合金颗粒的粒度。

图 2 为不同球磨时间后 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 合金粉末的微观组织形貌。可以看出, 原始的合金元素粉末的大小和形状各不相同, 但颗粒粒度都小于 $45\text{ }\mu\text{m}$, 经过 8 h 的球磨后, 元素粉末发生团聚, 有的颗粒尺寸达到几百微米, 粉末的形状为近椭球形。球磨 16、24 和 32 h 后的颗粒形状与大小基本和球磨 8 h 后的相似, 颗粒表面菱角减少, 但颗粒尺寸较大。加入无水乙醇湿磨至 64 h 后, 颗粒尺寸明显减小, 平均颗粒大小为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。

2.2 复合材料的微观组织与界面特征

$\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}/7075\text{Al}$ 复合材料的显微组织如图 3 所示。可以看出, 当高熵合金体积分数为 5% 和 10% 时, 颗粒分布均匀, 复合材料中没有明显的孔隙。体积分数增加至 15% 时, 颗粒的分布均匀性略微

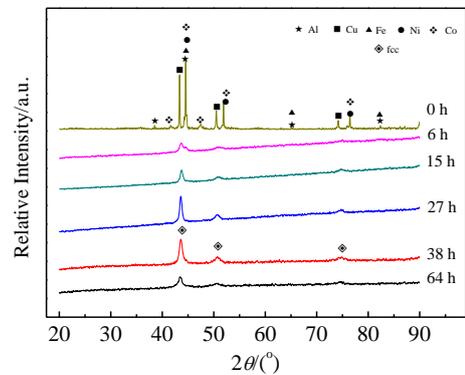


图 1 机械合金化 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 高熵合金粉末 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ HEAs powders with different milling time

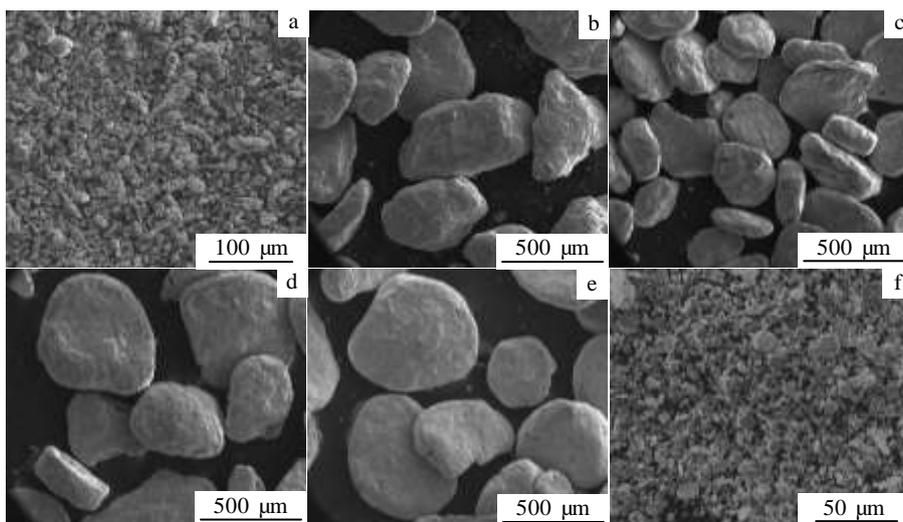


图 2 不同球磨时间的 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 高熵合金粉末 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ HEAs powders with different milling time: (a) 0 h, (b) 8 h, (c) 16 h, (d) 24 h, (e) 32 h, and (f) 64 h

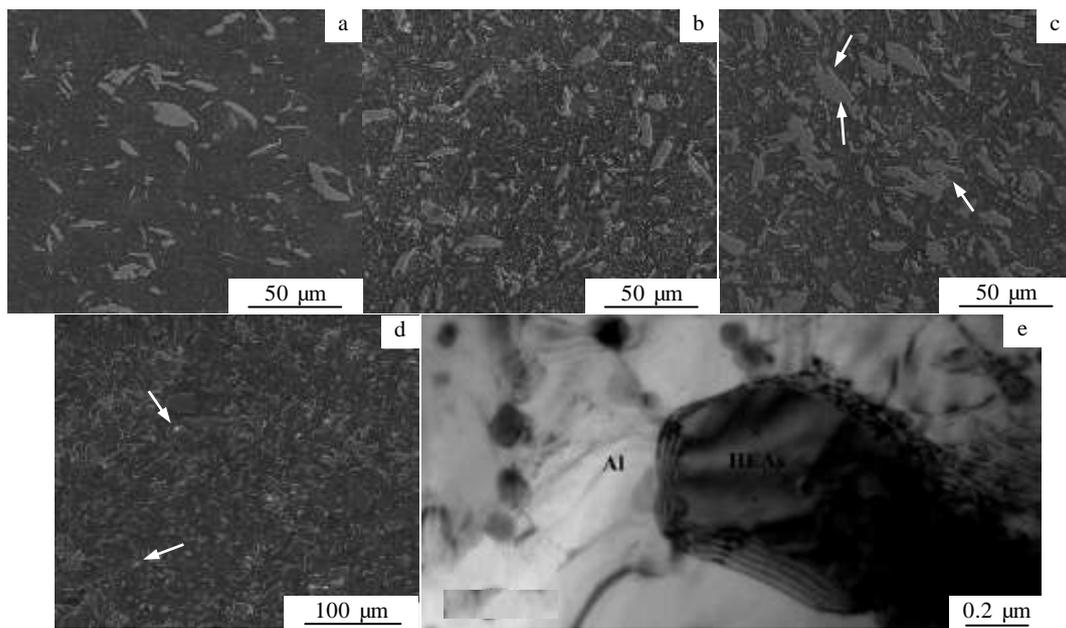


图 3 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}/7075\text{Al}$ 复合材料的显微组织 SEM 照片与 TEM 形貌

Fig.3 Microstructures of SEM (a~d) and TEM (e) of $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}/7075\text{Al}$ composites with different volume fractions of HEAs:

(a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%

变差,并且在个别 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 团聚的位置上出现尺寸很小的孔隙(如白色箭头所示)。当 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 体积分数提高到 20% 时,其分布均匀性显著变差,出现更多团聚并形成较大的孔隙。这主要与成形时基体合金的塑性流动以及高熵合金颗粒的流动和移动有关。当高熵合金颗粒体积分数较低时,高熵合金颗粒对基体合金的塑性流动阻力较小,高熵合金颗粒随基体合金的流动而发生流动和转动,高熵合金颗粒分散较好。反之,高熵合金颗粒的流动和移动变得困难,团聚明显,孔隙率增加。

$\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 高熵合金与 7075Al 的界面结合状态良好,如图 3e 所示。高熵合金颗粒的表面比较完整,没有位错缺陷;块状高熵合金颗粒边界存在滑移台阶。7075 铝合金基体内部存在大量的析出相以及线性位错。高熵合金与铝合金的界面干净,没有界面反应产物存在,这有利于获得良好的综合力学性能。与 SiC 、 Al_2O_3 、 TiB_2 和碳纤维等材料增强铝合金存在界面反应不同的是^[1,14,15],高熵合金颗粒并不会与铝合金基体发生界面反应,同时,二者的界面润湿性好。但是,二者之间是否存在共格或半共格界面需要进一步 HREM 分析。

2.3 复合材料的力学性能

$\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 高熵合金增强铝基复合材料的硬度、强度与基体合金相比都有较大的提高,值得注

意的是,复合材料的伸长率也保持在一定范围内,表现出明显的强韧化效果。复合材料的硬度和拉伸性能值列于表 1。可见,随着高熵合金体积分数的增加,复合材料的硬度和弹性模量逐渐增大,但是强度和延伸率表现出先增大后减小的变化规律。当高熵合金颗粒的体积分数为 5% 时,复合材料的室温抗拉强度(σ_b)和伸长率分别达到最大值 437.6 MPa 和 11.42%,分别比基体提高了 20.1% 和 36.6%;随着高熵合金体积分数的进一步提高,抗拉强度(σ_b)和伸长率开始降低。这种变化趋势主要与增强相含量有关。当体积分数较低时,颗粒分布均匀,没有明显的团聚和气孔,界面结合好。因此,复合材料的强度相对基体有了很大的提高。随着高熵合金含量的增加,颗粒团聚现象比较严重,易形成应力集中,导致材料性能下降。

另外,复合材料的强度和伸长率的变化还与材料的致密度有关。图 4 为复合材料的致密度随体积分数变化的关系。分析发现,以 7075 铝合金粉进行粉末挤压成形制备的材料致密度约为 99.8%。随着高熵合金颗粒体积分数的提高,复合材料致密度逐渐降低。当高熵合金体积分数达到 15% 时,复合材料的致密度约为 96.5%,相比体积分数 10% 的致密度(99.1%)明显下降。分析认为主要是因为高熵合金体积分数的提高,基体的流动性变差,易形成孔洞。

表 1 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}/7075\text{Al}$ 复合材料的硬度和拉伸性能
Table 1 Hardness and tensile properties of $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}/7075\text{Al}$ composites

Material	Hardness, HB/MPa	E/GPa	σ_b/MPa	$\delta/\%$
6061	1014.2	71.2	364.5	8.36
6061Al+5%HEA	1079.6	79.9	437.6	11.42
6061Al+10%HEA	1123.3	83.9	431.3	7.08
6061Al+15%HEA	1214.1	86.7	406.5	6.12
6061Al+20%HEA	1308.6	89.5	401.3	5.50

同时, 采用的粉末热挤压成形工艺不可避免会造成高的孔隙率。因此, 将来考虑要进行在粉体预制块制备过程进行真空处理, 以消除孔隙率给材料力学性能带来的不利影响。

图 5 为 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}/7075\text{Al}$ 复合材料的拉伸断口形貌。由图可知, 复合材料的断裂方式主要有基体合金的韧性撕裂和高熵合金颗粒的断裂。从图 5a 中可以看出, 当 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 体积分数为 5% 时, 复合材料的断口中存在大量的韧窝, 其韧窝主要有 2

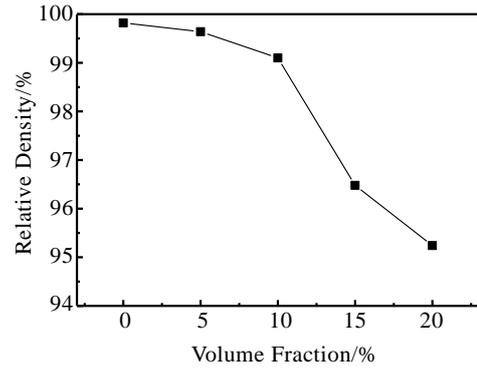


图 4 不同 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 体积分数的复合材料致密度
Fig.4 Density of $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}/7075\text{Al}$ composites containing different volume fractions of HEAs

种不同的尺寸, 其中小尺寸的韧窝是由基体合金撕裂形成, 大尺寸的韧窝是 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 断裂形成, 属于塑性断裂, 这与拉伸实验结果相符。当体积分数增大时, 如图 5b、5c、5d 所示, 复合材料断口中的韧窝主要是高熵合金颗粒与基体合金剥离以及高熵合金自身的断裂, 既有塑性断裂、也有脆性断裂。因此, 接下来需要对高熵合金粉体进行细化处理, 以消除大颗粒缺陷的影响, 抑制因高熵合金自身断裂造成的裂纹扩展。

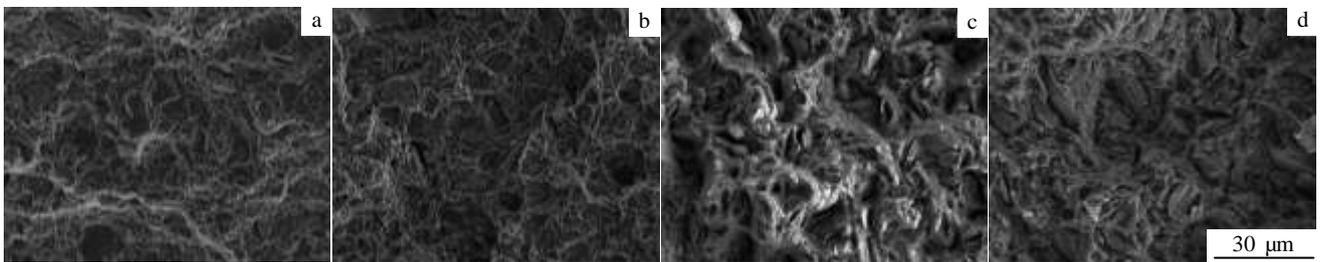


图 5 不同 HEAs $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}/7075\text{Al}$ 复合材料的拉伸断口 SEM 形貌

Fig.5 SEM tensile fractographs of $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}/7075\text{Al}$ composites containing different volumes fractions of HEAs: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, and (d) 20%

3 结 论

1) 采用机械合金化工艺制备了 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 高熵合金, 并获得了成分均匀、颗粒细小的 fcc 固溶体型高熵合金。

2) $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}/7075\text{Al}$ 复合材料中高熵合金分布均匀, 高熵合金与铝合金的界面干净, 没有界面反应产物存在。这有利于获得良好的综合力学性能。随着高熵合金含量的增加, 复合材料中颗粒团聚区域增多, 致密度下降。

3) 随着高熵合金体积分数的增加, 复合材料的弹性模量和硬度都增大, 但复合材料的抗拉强度和断后伸长率出现先增大后减小的趋势, 这主要与材料的致密度下降有关。当 $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}$ 颗粒体积分数为 5% 时, 复合材料的极限抗拉强度和伸长率达到最大, 分别为 437.6 MPa 和 11.42%, 比基体铝合金分别提高了 20.1% 和 36.6%。

4) $\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{FeNiCo}/7075\text{Al}$ 复合材料的断裂特征以基体合金的韧性撕裂和高熵合金颗粒的断裂为主。

参考文献 References

- [1] Zhu D Z, Wu G H, Chen G Q *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2008, 487(1-2): 536
- [2] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z *et al. Prog Mater Sci*[J], 2014, 61(8): 1
- [3] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Adv Eng Mater*[J], 2004, 6(5): 299
- [4] Dirras G, Couque H, Lilensten L *et al. Mater Charact*[J], 2016, 111: 106
- [5] Kumar N, Ying Q, Nie X *et al. Mater Des*[J], 2015, 86: 598
- [6] Varalakshmi S, Appa Rao G, Kamaraj M *et al. J Mater Sci*[J], 2010, 45(19): 5158
- [7] Praveen S, Murty B S, Kottada Ravi S. *Mater Sci Eng A*[J], 2012, 534(1): 83
- [8] Zhang Y, Qiao J, Liaw P K. *J Iron Steel Res Int*[J], 2016, 23(1): 2
- [9] Huang C, Zhang Y Z, Vilar R *et al. Mater Des*[J], 2012, 41: 338
- [10] Meng G, Yue T M, Lin X *et al. Optics Laser Technol*[J], 2015, 70: 119
- [11] Wang Z W, Zheng R, Ma C *et al. J Harbin Ins Technology*[J], 2013, 20(5): 119
- [12] Praveen Kumar K, Gopi Krishna M, Babu Rao J *et al. J Alloy Compd*[J], 2015, 640: 421
- [13] Chen W P, Fu Z Q, Fang S C *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2013, 565(3): 439
- [14] Zhang Y, Yan L, Miao M *et al. Mater Des*[J], 2015, 86: 872
- [15] Zhu D Z, Chen Q, Ma Z J. *Mater Des*[J], 2015, 76: 196

Microstructure and Mechanical Properties of Al_{0.25}Cu_{0.75}FeNiCo HEAs Particulates Reinforced Aluminum Alloy

Zhu Dezhi, Ding Xia, Qi Longfei, Chen Qi

(Guangdong Key Laboratory for Advanced Metallic Materials Processing,
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: High entropy alloy (HEA) is a novel structural and functional material. For the excellent interfacial wettability, the interface of HEA-Al is well-bonded. In the present paper, the Al_{0.25}Cu_{0.75}FeNiCo particles were used as the reinforcement to improve the strength and ductility of aluminum alloy. The effects of HEAs content on microstructure and mechanical properties of the composites were investigated. Results show that the HEAs particles are distributed uniformly in the composites. With the HEA volume fraction increasing, particles clustering occur in local regions, the modulus and hardness of the composites increase, while the tensile strength and elongation increase firstly and then drop. When the reinforcement volume fraction is 5%, the maximum tensile strength 437.6 MPa and the maximum elongation 11.42% of the composites are obtained, which are 20.1% and 36.6% higher than those of the aluminum alloy matrix, respectively. The excellent comprehensive mechanical properties are attributed to the well-bonded interfaces of HEAs-Al.

Key words: high entropy alloy; aluminum matrix composites; microstructure; mechanical properties; toughening

Corresponding author: Zhu Dezhi, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Automobile Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China, Tel: 0086-20-87113267, E-mail: zdzandy@126.com