

增强体形貌对高熵合金增强铸铝合金组织及性能的影响

赵 彬, 朱德智, 温冬宝, 詹泉泉, 陈 龙

(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: 采用机械合金化工艺制备了 2 种不同形貌特征的高熵合金 ($Al_{0.25}Cu_{0.75}FeCoNi$) 颗粒, 一种为椭球状颗粒 (平均粒径约为 $53\ \mu m$, 无过程控制剂); 另一种为片状颗粒 (平均粒径为 $15\ \mu m$, 有过程控制剂)。采用挤压铸造工艺制备了低体积分数 (颗粒含量为 $5\ vol\%$) 的高熵合金颗粒增强铸造铝合金材料, 重点分析了不同增强相形貌对复合材料的组织和力学性能的影响规律。结果表明: 在复合材料预制块制备过程中, 椭球状高熵合金粉体与铝粉容易混合均匀, 而片状高熵合金粉体之间易发生团聚。椭球状颗粒与片状颗粒增强的复合材料的抗拉强度分别达到 162 和 $174\ MPa$, 比铸铝合金实验基体分别提升了 12.5% 和 20.8% , 但伸长率较铸铝合金基体有明显下降。断口分析表明, 椭球状颗粒增强复合材料的断裂以基体的撕裂为主; 而片状颗粒增强复合材料则以团聚颗粒的破裂为主。

关键词: 铸造铝合金; 高熵合金; 微观组织; 性能

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)12-4004-06

铸造铝合金以其良好的铸造性能广泛地应用在汽车活塞、转向节、气缸套等汽车零部件当中, 但铸造铝合金大多强度不高, 耐磨性较差。通过向铸造铝合金中添加颗粒增强相的方式, 可以提高铸造铝合金的抗拉强度和硬度^[1]。

目前, 常规的颗粒增强相如 SiC 、 Al_2O_3 、 BN 、 TiC 等陶瓷颗粒与铝熔体的界面润湿性较差, 界面结合强度较低。为克服陶瓷颗粒的不足, 一些金属颗粒增强相应运而生, 如 Ni 、 Ti 、 $Ni_{60}Nb_{40}$ 及高熵合金颗粒、非晶颗粒等^[2]。高熵合金(HEA)是由 5 种或 5 种以上等摩尔或近等摩尔的金属元素 (也包含部分非金属) 组成的固溶体, 具有强度高、耐磨耐蚀、高温稳定好等优点, 是近年关注的热点^[3,4]。目前, 采用高熵合金颗粒增强铝基复合材料的制备工艺主要集中在固态法^[5], 而采用液态法则鲜有报道。同时, 研究表明增强体形貌对铝基复合材料的显微组织及力学性能影响显著。增强体形貌归结为以下基本类型: 尖角形、方形、球形、椭球形、六方形等^[6,7]。Qin^[6]等对不同形貌下 SiC 颗粒增强 6061Al 进行了研究, 发现在球形颗粒边缘产生等效应力为 $290\ MPa$, 而六方尖角处等效应力为 $3027\ MPa$, 说明尖角颗粒相对于球形颗粒来说, 更容易产

生应力集中现象。

为了对比分析不同金属颗粒增强相形貌特征对复合材料组织和性能的影响, 本研究采用机械合金化工艺制备了椭球状和片状高熵合金 ($Al_{0.25}Cu_{0.75}FeCoNi$) 粉末, 采用挤压铸造工艺制备了颗粒体积分数为 5% 的高熵合金颗粒增强铸造铝合金材料。通过对复合材料显微组织及力学性能的测试与分析, 初步揭示颗粒形貌对复合材料性能的影响规律。

1 实 验

本实验所采用的高熵合金粉末均由 Al 、 Cu 、 Fe 、 Ni 、 Co 5 种纯金属粉末 (纯度 $\geq 99.99\%$, 粒度 $\leq 45\ \mu m$) 机械合金化工艺制成。第 1 组机械合金化过程中不采用过程控制剂, 所获得的高熵合金颗粒呈椭球状, 平均粒径为 $53.6\ \mu m$; 第 2 组机械合金化过程中采用过程控制剂, 所获得的高熵合金颗粒呈片状, 平均粒径为 $15.7\ \mu m$ 。2 组高熵合金颗粒的特征对比如表 1 所示。为了表述方便, 统一将椭球状颗粒称为 HEA_E , 片状的颗粒称为 HEA_F 。

本实验的复合材料是通过挤压铸造法制备的。通常, 为了获得具有一定强度的复合材料预制块, 要求

收稿日期: 2018-12-10

基金项目: 工信部绿色制造系统集成项目(2017(No.83)); 中央高校基本科研业务费项目(2018MS47); 江西省重点研发计划项目(20171ACH80012); 佛山市科技创新项目(2016AG101761); 广东省自然科学基金(2018A010103006)

作者简介: 赵 彬, 男, 1992 年生, 硕士生, 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: 1165940548@qq.com

表 1 高熵合金颗粒形貌特征
Table 1 Characteristics of the HEA particles

Particle	Control agent	Morphology	Particle size/ μm	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
HEA _E	None	Ellipsoidal	53.6	8.26
HEA _F	Ethanol	Flake	15.7	8.26

增强相的体积分数要高于 35%。本实验中，为了实现低体积分数 HEAs 添加，在混粉过程中加入了一定量的高纯铝粉（中诺新材（北京）科技有限公司生产，纯度 $\geq 99.7\%$ ，粒度 $\leq 38\ \mu\text{m}$ ）。首先将高熵合金颗粒(5 vol%)与高纯铝粉(45 vol%)按比例混合，置于 V 型混粉机，混粉 15 h。然后，将混合好的粉末冷压成形，置于高温电阻炉内保温 3~6 h。将铸造铝合金熔化、精炼、保温一定时间，在 700~760 °C 下浇注，保压 3~10 min，脱模获得复合材料。为了与制取的复合材料进行性能对比，作者将 45 vol% 高纯铝粉压制成形，在同样工艺条件下进行挤压铸造成形，所制取的铸造铝合金作为基体铝合金材料，其成分如表 2 所示。

同样，为了表述方便，统一将增强相为 HEA_E 的颗粒增强铸造铝合金材料称为 HEA_E/Al；增强相为 HEA_F 的颗粒增强铸造铝合金材料称为 HEA_F/Al。

利用 X 射线衍射仪对不同机械合金化阶段的合金粉末及复合材料进行物相分析。利用扫描电子显微镜 (SEM) 对复合材料形貌及断口进行分析。采用 HB-300 布氏硬度计测试材料的硬度，载荷为 250 kg，加载时间为 30 s。采用国家标准 GB/T228-2002 制备拉伸试样，拉伸试样标距为 15 mm。采用阿基米德排水法测量复合材料实际密度。采用激光粒度分析仪 Masterizer2000 测试颗粒粒度分布，测量 3 次取平均值，用 D_{50} 表示粒度中径值。

2 结果与分析

2.1 高熵合金粉末结构及形貌分析

图 1 为椭球状粉末和片状粉末在不同阶段的 XRD 图谱。从图 1 可以看出，机械合金化 16 h 后，高熵合金成分中单个组元衍射峰基本消失。随着时间的推移，衍射峰宽度均增加，这主要与合金元素在机械合金化过程中晶粒的细化以及点阵畸变的增加有关。对于 HEA_E 和 HEA_F 颗粒，在球磨 60 h 过后，均形成单一 fcc 晶体结构固溶体。

图 2a 为椭球状粉末的 SEM 形貌。当未添加过程

表 2 基体合金化学成分

Table 2 Chemical composition of the matrix alloy ($\omega\%$)						
Si	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	Al
2.71	0.55	0.36	0.01	0.03	0.23	Bal.

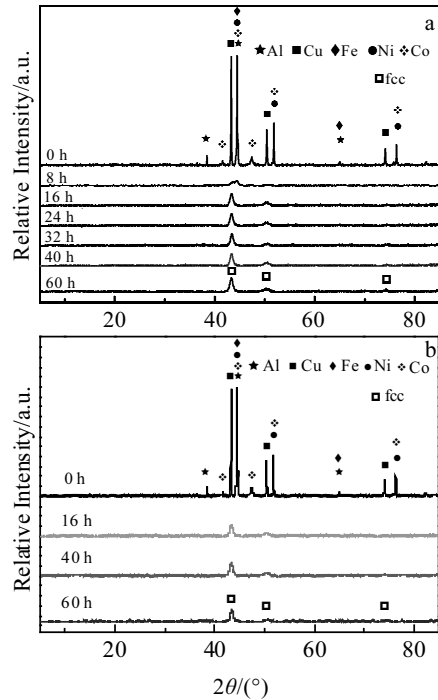


图 1 高熵合金粉末 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of HEA particles: (a) HEA_E and (b) HEA_F

控制剂时，颗粒平均粒径较大，但圆整度较好，呈椭球状，长径比为 1.46；在球磨过程中，体系温度升高，但颗粒传热系数并不高，导致颗粒形成较大团聚。另外，球磨过程是一种高能传递过程，磨球向颗粒施加压应力，导致破碎后的颗粒重新聚合为较大颗粒的团聚体。而采用乙醇作为过程控制剂，降低了体系的温度，减弱了体系内颗粒自发团聚的倾向，另外，过程控制剂在颗粒表面形成一层“液膜”，减弱了颗粒与颗粒之间的直接接触，促进了粉体的细化，如图 2b 所示。HEA_F 颗粒多呈片状，这与 Ramezani^[8]采用过程控制剂球磨 Al 粉的形状是一致的。2 种颗粒均为 fcc 结构，但 HEA_F 颗粒面径比随颗粒粒径的增大而增加，最小面径比为 4.51。

表 3 为椭球状和片状粉末 EDS 能谱。作者分别对 HEA_E、HEA_F 颗粒进行点扫描发现，HEA_E 颗粒元素名义摩尔量与实际基本一致。HEA_E 中 Al 元素与名义存在轻微减少趋势，主要是因为 Al 粉与其他粉末密度差别较大，导致在少量乙醇中漂浮，所以实际摩尔量略有减少。

2.2 复合材料 XRD 与显微组织分析

图 3 为 HEA_E/Al、HEA_F/Al 复合材料的 XRD 图谱。从图中可以看出，复合材料物相中存在初生 α -Al 相和铝硅共晶相。另外，材料中还存在着一定量的 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{Fe}$ 相，这主要与 ADC12 中含有一定量 Fe 元素有关。对

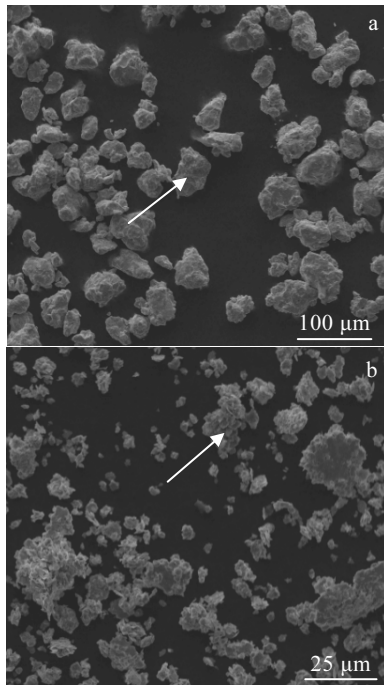


图 2 高熵合金粉末形貌

Fig.2 Morphologies of HEA_E (a) and HEA_F (b)

表 3 高熵合金粉末的 EDS 元素分析

Table 3 EDS analysis of HEA powder (at%)

Particle	Al	Fe	Co	Ni	Cu
HEA _E	5.35	26.65	25.31	24.77	17.91
HEA _F	3.66	28.12	25.20	23.28	19.73

HEA_E/Al、HEA_F/Al 在 43°~45°之间进行小角度慢扫描发现，均存在一微小衍射峰，这是其对应于高熵合金 fcc 相的主峰，尽管衍射峰强度不高，与高熵合金的添加量不高有关。总体来说，HEA_E/Al、HEA_F/Al 复合材料 XRD 图谱差别不大。

图 4a 为 HEA_E/Al 复合材料的显微组织，可以看出 HEA_E/Al 中 HEA_E 颗粒分布较为均匀，未出现明显的团聚现象。图 4b~4d 为 HEA_F/Al 复合材料 SEM 图。从图 4c 中可以看到 HEA_F 颗粒出现团聚现象，同时 HEA_F/Al 相比于 HEA_E/Al 孔洞数量明显增多，这与 HEA_F 颗粒之间的团聚有关，由此可见，复合材料中增强相存在着实现均匀分布的临界体积分数。Slipenyuk^[9] 等提出了一种计算复合材料中增强相均匀分布时最大体积分数的方法。公式如下：

$$W_{\text{crit}} = \alpha \frac{V_{\text{SiC}}}{V_{\text{Al}} + V_{\text{SiC}}} = \alpha \left\{ 1 - \left[1 + \left(\frac{d}{D} \right)^3 + \left(\frac{2}{\sqrt{\lambda}} + \lambda \right) \left(\frac{d}{D} \right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda} + 2\sqrt{\lambda} \right) \frac{d}{D} \right]^{-1} \right\} \quad (1)$$

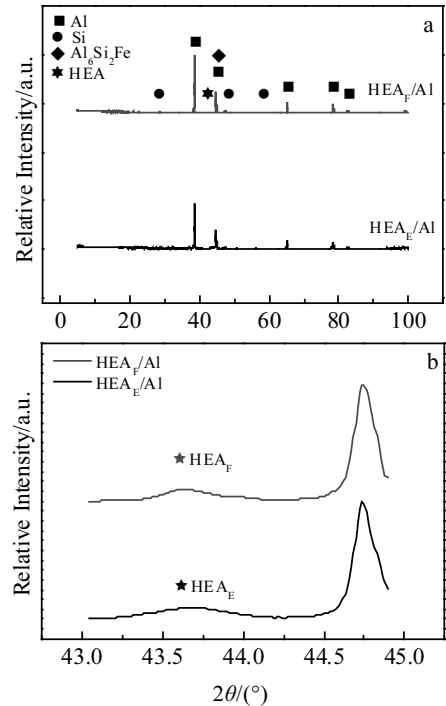


图 3 复合材料 XRD 图谱及局部放大图

Fig.3 XRD patterns of HEA_E/Al, HEA_F/Al composites (a) and corresponding local magnification (b)

其中， α 值为 0.18， $\frac{d}{D}$ 为高熵合金颗粒直径与基体铝粉的直径之比（对于 HEA_E 颗粒来说，高熵合金粒度为其粒度中径，即 53.6 μm ；而对于 HEA_F 颗粒由于其为片状，其直径设为粒度中径的 1/3 为 5.24 μm ， D 为 35.2 μm ）， λ 为挤压比（未挤压设定为 1）。由于在挤压铸造过程中预制体高度的减少，导致实际体积分数较理论体积分数值偏高。

表 4 为实现均匀分布颗粒临界含量相关参数。从表中可以看出，对于 HEA_E/Al 材料，增强体实际体积分数远远低于实现均匀分布的临界含量，而对于 HEA_F/Al 材料，增强体实际体积分数要大于实现均匀分布的最大含量，所以会产生一定的团聚现象。图 4e 和图 4f 为在制备预制块体过程中，HEA_E 和 HEA_F 颗粒分别与高纯 Al 粉混粉图，可以看出对于 HEA_E (5 vol%) 与 Al (45 vol%) 并未产生团聚，而 HEA_F (5 vol%) 与 Al (45 vol%) 在混粉过程中产生团聚现象。表 5 为 HEA_E/Al、HEA_F/Al 中增强相颗粒 EDS 能谱。从表中可以看出，HEA_E/Al 和 HEA_F/Al 中增强相中 Al 含量均相对于原始颗粒有所提升，这主要与增强相在预制块中加热和高温下增强相与铝熔体的扩散有关。而 HEA_F/Al 中 Fe、Co 含量明显小于 HEA_E/Al 中 Fe、Co

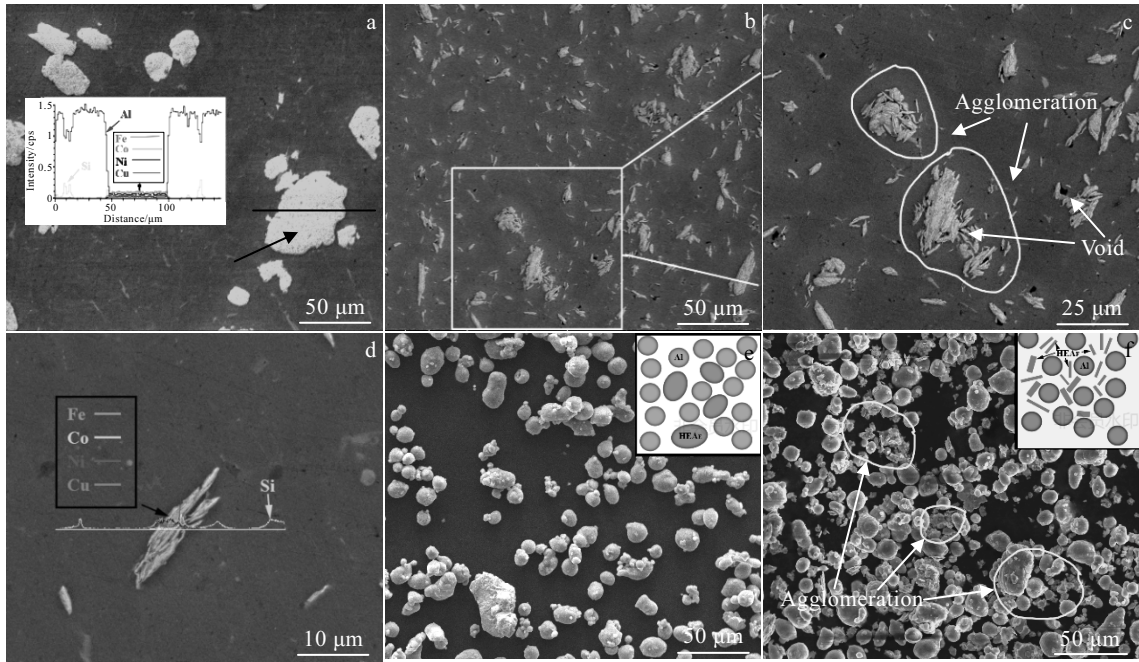


图 4 复合材料及混粉的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of HEA_E/Al (a), HEA_F/Al (b~d), HEA_E mixed with Al powders (e), and HEA_F mixed with Al powders (f)

表 4 复合材料增强相实现均匀分布颗粒临界含量参数

Particle	Particle size, <i>d</i> /μm	Aluminum size, <i>D</i> /μm	Theoretical volume fraction/%	Actual volume fraction/%	Critical HEA content/%
HEA _E	53.62	35.23	5	6.06	16.8
HEA _F	5.24	35.23	5	7.14	6.12

表 5 复合材料 EDS 能谱分析

Table 5 EDS analysis of the composites (at%)

Composite	Al	Fe	Co	Ni	Cu
HEA _E /Al	9.85	25.46	24.52	23.64	16.52
HEA _F /Al	14.36	15.88	18.58	29.31	21.66

的含量，这主要是由于 HEA_F 相对于 HEA_E 颗粒规则程度较差，颗粒表面存在大量尖角，尖角处表面能较高，加速了颗粒与熔体之间的扩散，增强相中不同元素在熔体中扩散速率不同，出现了成分上的差异^[10]。

2.3 复合材料的力学性能

表 6 为 HEA_E/Al、HEA_F/Al 材料力学性能。由于预制体中添加高纯铝粉，性能发生一定变化。基体铝合金的屈服强度为 82 MPa，抗拉强度为 144 MPa，伸长率为 18.3%。添加 5 vol%HEAs 后，HEA_E/Al、HEA_F/Al 抗拉强度均得到了提升，但伸长率均有所下降；其中，HEA_E/Al 抗拉强度为 162 MPa（较基体合金提高 12.5%），伸长率为 9.2%，而对于 HEA_F/Al 材料，抗拉强度达到 174 MPa（较基体合金提高 20.8%），

但伸长率降为 7.6%。分析认为 HEA_F/Al 材料相比于 HEA_E/Al 材料抗拉强度的提高与复合材料中增强相-增强相之间距离的减小有关，根据 Orowan 强化机制公式： $\tau = Gb/\lambda$ ，其中 *G* 为切变模量，*b* 为伯氏矢量， λ 为第二相粒子间距，HEA_F 颗粒由于粒径的减小，相同单位体积分数内颗粒数量增加，导致 HEA_F-HEA_F 颗粒之间间距相比于 HEA_E-HEA_E 颗粒之间间距减小，而强化效果与颗粒之间距离成反比；另外，由于基体和增强相之间弹性模量不同，在 HEA_F 颗粒尖角处产生一定量的应力集中现象。而当 HEA_F 颗粒尖角处应力过大时，增强体周围位错密度升高，容易引起增强体周围形成裂纹，导致材料塑性的降低；另外，从 SEM 图中也可以看出，HEA_F/Al 复合材料中颗粒之间存在团聚现象以及因团聚而形成的孔洞也会导致塑性的降低。

图 5 为 HEA_E/Al、HEA_F/Al 拉伸断口图。在图 5a 的 HEA_E/Al 拉伸断口上，可以看到 HEA_E 颗粒均匀分布，白亮色的部分主要是由于基体撕裂而形成的撕裂棱，在撕裂棱周围可以看到细小等轴状的韧窝，表明

表 6 HEA_E/Al 和 HEA_F/Al 的力学及物理性能
Table 6 Mechanical and physical parameters of HEA_E/Al and HEA_F/Al

Material	Density/g·cm ⁻³	Relative density/%	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation/%
Matrix alloy	2.7	98.2	82	144	18.3
HEA _E /Al	3.05	98	95	162	9.2
HEA _F /Al	3.08	96.4	103	174	7.6

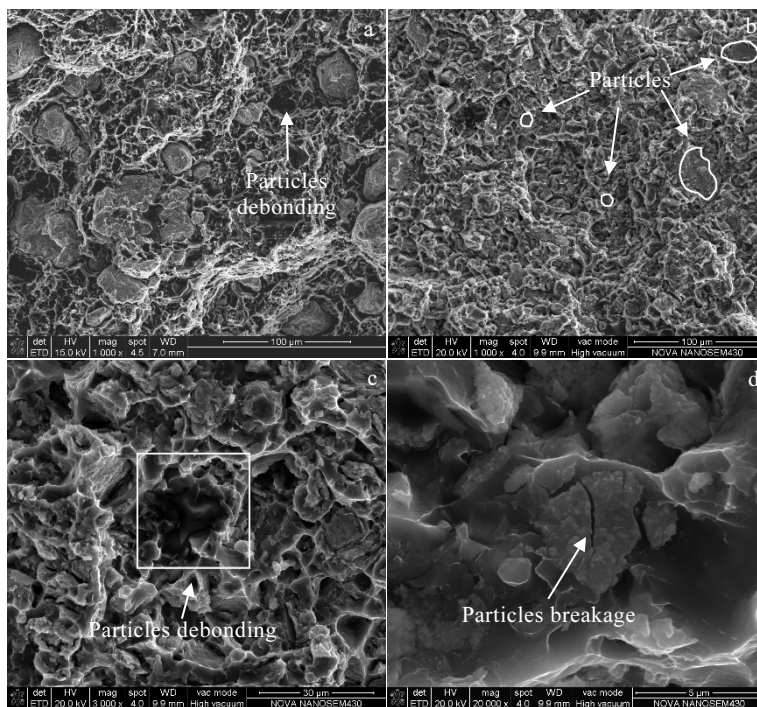


图 5 HEA_E/Al 和 HEA_F/Al 的断口形貌

Fig.5 Fracture morphologies of HEA_E/Al (a) and HEA_F/Al (b~d)

HEA_E/Al 的断裂方式主要为基体的撕裂；而在局部位存在颗粒剥离现象，如图 5a 箭头所示，这主要是因为 HEA_E 颗粒呈椭球状，当承受纵向拉应力时，其纵向上有一定承载能力，颗粒强度大于界面强度，因此，颗粒从基体中剥离出来。而 HEA_F/Al 中由于颗粒存在团聚现象，在团聚体周围会形成微孔洞，在承受拉应力时，微孔洞会形成起始裂纹，导致团聚体的剥离，这时，HEA_F/Al 的断裂方式主要以团聚体的剥离为主；另外，对于 HEA_F/Al 中少量片状颗粒，其纵向承载能力较弱，低下了界面强度，导致颗粒自身断裂，如图 5b~5d 所示。

3 结 论

1) 采用机械合金化法制备 2 种不同形貌的高熵合金颗粒。在复合材料预制块制备过程中，椭球状颗粒与高纯铝粉混合均匀，而片状颗粒与铝粉混合时易

出现团聚现象。

2) 采用挤压铸造法制备了高熵合金颗粒增强铸造铝合金材料，其组织较为致密，椭球状高熵合金颗粒在基体合金中分布均匀，片状颗粒在基体合金中出现团聚现象。

3) 2 种形状的高熵合金颗粒的加入均提高了基体合金的强度。其中，椭球状颗粒增强的复合材料抗拉强度为 162 MPa，片状颗粒增强的复合材料抗拉强度达到 174 MPa，分别较基体合金抗拉强度提升了 12.5% 和 20.8%；但是，伸长率均较基体合金发生了下降，片状颗粒增强复合材料的伸长率较椭球状颗粒增强复合材料下降更多一点。

4) 椭球状颗粒增强铸造铝合金断裂方式以基体的撕裂为主，而片状颗粒增强铸造铝合金断裂方式以团聚体剥离为主。

参考文献 References

- [1] Okayasu M, Ota K, Takeuchi S *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 592: 189
- [2] Kathik G M, Ram G D J, Kottada R S *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 653: 71
- [3] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [4] Zhang W R, Liaw P K, Zhang Y *et al. Science China Materials* [J], 2018, 61(1): 2
- [5] Zhu Dezhi(朱德智), Ding Xia(丁霞), Qi Longfei(戚龙飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(11): 3400
- [6] Qin S Y, Chen C R, Zhang G D *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 1999, 272(2): 363
- [7] Ogieman W, Kokot G. *Archives of Materials Science & Engineering*[J], 2014, 67(2): 70
- [8] Ramezani M, Neitzert T. *Journal of Achievements in Materials & Manufacturing Engineering*[J], 2012, 55(2): 790
- [9] Slipenyuk A, Kuprin V, Milman Y *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2004, 381(1-2): 165
- [10] Zhu Man(朱满), Yang Gencang(杨根仓), Cheng Suling(程素玲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1584

Effect of Reinforcement Morphology on Microstructure and Properties of High-Entropy Alloy Particles Reinforced Cast Aluminum Alloy

Zhao Bin, Zhu Dezhi, Wen Dongbao, Zhan Quanquan, Chen Long

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

Abstract: Two kinds of morphological high-entropy alloy particles ($Al_{0.25}Cu_{0.75}FeCoNi$) were prepared by mechanical alloying. One is ellipsoidal particles (average particle size 53 μm , no control agent), while the other is flake particles (average particle size 15 μm , with control agent). High-entropy alloy particles reinforced cast aluminum alloy (volume 5 vol%) was prepared by squeeze casting. The influence of different reinforcement morphologies on the microstructure and mechanical properties of composites was analyzed. The results show that in the preparation process of precast block, ellipsoidal ones are easily mixed uniformly with aluminum powder, while the flake are prone to agglomeration. The tensile strengths of the ellipsoidal and the flake particles reinforced composites reach 162 and 174 MPa, respectively, which are 12.5% and 20.8% higher than that of matrix alloy, but the elongations are significantly lower. Fracture analysis shows that the fracture of ellipsoidal particles reinforced composite is dominated by the tear of the matrix, while the flake particles reinforced composite is dominated by the rupture of agglomeration.

Key words: cast aluminum alloy; high-entropy alloy; microstructure; properties

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