增强相体积分数和烧结温度对(AlSiTiCrNiCu)p/ 6061Al 复合材料热导率的影响

朱德智,戚龙飞,丁 霞

(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 AlSiTiCrNiCu 高熵合金颗粒作为增强相增强铝合金,研究高熵合金体积分数与烧结温度对复合材料导热性能的影响。结果表明,(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料的热导率随着 AlSiTiCrNiCu 颗粒体积分数的增大而降低,颗粒体积分数为 20%的 (AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料的热导率为 61.6 W/m·K,相比于基体 6061Al 合金降低了 52%。 当增强相体积分数为 10%时,随着烧结温度的升高,复合材料的热导率降低,烧结温度为 540 ℃时,复合材料的热导 率为 65.8 W/m·K。

关键词: 高熵合金; 铝基复合材料; 热导率; 界面

中图法分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2019)02-0614-06

众所周知,高速、节能、安全、环保是现代交通 运输的重要研究目标,而轻量化是实现目标最有效的 途径。由于铝合金具有重量轻、比强度高、加工性好、 可焊接、耐腐蚀、环保等特点,因而成为促进交通运 输高速化、轻量化的关键材料。在新型轻质材料中, 金属基复合材料(metal matrix composites, MMCs)在成 分、组织和性能上具有可设计性,可以通过合理的设计 获得比传统材料更为优异的性能,契合了人们对材料的 需求,如更高的比强度和比模量,更好的耐磨性能和耐 高温力学性能,且制备工艺简单,可进行二次加工,因 此成为当前材料工作者研究和探讨的热点^[1-4]。

迄今为止,人们对陶瓷颗粒增强铝基复合材料的 研究比较成熟。然而,陶瓷颗粒虽然可以极大提高基 体材料的强度、硬度和模量以及物理性能,但会导致 其塑性和韧性急剧降低。作为新型材料之一的高熵合 金(HEAs),具有高强度、高硬度、高模量、高热稳定 性以及优异的物理性能,同时具有金属属性^[5,6]。根据 文献资料显示,高熵合金颗粒与 Al、Cu 等合金的界 面润湿性好、界面结合强度高^[7,8],可有效提高材料性 能,是一种比较理想的增强相材料。Wang^[9]等人采用 FeNiCrCoAl₃颗粒增强2024 铝合金,在适当条件下, 热挤出的合金的抗压缩强度达 710 MPa。刘鑫旺^[10,11] 等人采用 A1CoCrFeNiTi_{0.5}高熵合金颗粒增强铝合金, 所制备的高熵合金颗粒增强铝基复合材料的抗拉强度 提高了 32.4%~90.1%, 延伸率提高了 29.6%~52.0%。 Karthik^[12]等人通过摩擦沉积法制备了体积分数为 12%的 CoCrFeNi 高熵合金增强 AA5083 铝合金的复合 材料,单层沉积和多层沉积的的抗拉强度和延伸率分 别达到了 400±6 MPa、(6±1)%和 395±7 MPa、(5± 2)%。因此,高熵合金作为金属基复合材料中的增强 相是一个非常好的选择。目前已有关于高熵合金颗粒 增强铝基复合材料的研究报道,采用的增强相通常是 高密度 FeCoNiAlTi (Cr)系高熵合金^[13],高熵合金体 系的组分主要是 Co、Cr、Fe、Ni、Mn 等过渡族金属 元素和一些较高熔点的金属元素,所制备的铝基复合 材料表现出较好的强韧化效果。目前,关于低密度高 熵合金颗粒增强铝基复合材料以及高熵合金颗粒增强 铝基复合材料物理性能的研究尚未见报道。

为此,本实验选用 6061Al 合金作为基体材料,采 用轻质高熵合金颗粒作为增强相,利用放电等离子烧 结工艺制备 5%~20%(体积分数,下同)高熵合金增 强 6061Al 复合材料,并对导热性能进行研究。

1 实 验

所用的高熵合金颗粒由 Al、Cu、Si、Ni、Ti、Cr 多种纯金属粉末(纯度≥99.9%,粒度≤45 μm)通过 机械合金化工艺制备。按 AlSiTiCrNiCu 配制高熵合金 粉末,置于 V 型混粉机内混合 20 h 后,在 QM-2SP20

收稿日期: 2018-02-13

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

行星球磨机上进行高能球磨。采用高纯氩气作为保护 气体,转速为 200 r/min。AlSiTiCrNiCu 的球磨工艺为 干磨 20 h,乙醇湿磨 2 h,在 0、5、10、15、20、22 h 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 6061Al 合金粉末(粒度≤38 µm)和自制的高熵合金 粉末,粒度≤20 µm,按体积分数为5%、10%、15%、 20%分别与6061Al 合金粉末在 V 型混粉机内混合15 h 后,装入模具中,在 THP-60A 快速油压机上压实,压 力为400 MPa,保压时间为1 min,制得冷压坯料;再 将冷压坯料进行 500,520,540 ℃的放电等离子烧结 得到复合材料。

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。 其测试条件为: Cu 靶 Kα 射线(入射线波长 λ=0.154 18 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。采用阿基米德排水法测 量复合材料的密度。采用激光扩散法直接测量材料的 导热率。在已知试样密度、比热和热扩散系数的情况 下,可根据式(1)计算得到热导率:

 $\lambda = \rho_s C \alpha$ (1) 式中: λ —试样的热导率(W/m·K); ρ_s —试样的密度 (kg/m³); C—试样的比热(J/kg·C); α—试样的热扩散 系数(m²/s)。

在本研究中,采用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)测量试样的比热 *C* (special heat capacity)。标样为 10 mg 的蓝宝石,则试样的质量约为 10 mg。测试时,首先在–10 ℃下保温 10 min,然后以 10 ℃/min 的升温速度从–10 ℃升温到 40 ℃,并保温 5 min,最终获得试样在 30 ℃时的比热。

采用激光导热仪 NETZSCH LFA-447 测量试样的 热扩散系数 *a*。测试温度为 30 ℃,试样尺寸为 *Φ*12.7 mm×2 mm。选取 5 个测试点的试验数据,并计算平均 值作为试样的热扩散系数。测试的试样用金刚石砂纸 打磨切割痕迹和氧化物,并且严格保证圆柱试样的上 下两个面平行,并在试样的 2 个端面喷一层石墨。

2 结果与分析

2.1 AlSiTiCrNiCu 高熵合金及复合材料的 XRD 分析

机械合金化过程中,合金化顺序与元素的熔点高 低最具关联性,熔点越低的元素越容易合金化;而当 元素的熔点接近时,硬脆的合金元素优先合金化。图 1显示了 AlSiTiCrNiCu 高熵合金粉经过5h球磨后, 大部分元素的衍射峰强度明显减弱,特别是高角度对 应的衍射峰强度减弱较快。球磨至15h时,大部分元







素的衍射峰基本消失。20 h 时,合金的衍射峰趋于稳定,说明高能球磨基本达到相对平衡状态,即粉末完全合金化。在衍射角为 44.39°保留了 1 个主峰,粉末最终形成了具有 bcc 结构的过饱和固溶体。可以看出,球磨 22 h 后,粉末的 XRD 图谱与 20 h 相比,其衍射峰宽度没有明显的变化,衍射强度略有增大。

图 2 为不同烧结温度下 10%高熵合金的 (AlSiTiCrNiCu)p/6061Al复合材料的 XRD 图谱。从图 中可以看出,当烧结温度为 500 和 520 ℃时,在复合 材料中只检测到 2 种相,分别为 6061Al 合金和 bcc 结 构的 AlSiTiCrNiCu 增强相;当烧结温度升高 540 ℃时, X 射线检测到复合材料中有新相生成。

2.2 增强相体积分数对(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合 材料导热性能的影响

对于不同的材料,其导热机理不同,金属材料的



图 2 不同烧结温度下(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al复合材料的 XRD 图谱



导热主要依靠自由电子的运动。一般来说,影响颗粒 增强铝基复合材料导热率的因素^[14]主要有:基体和增 强相材料的导热性能、杂质、复合材料的致密度和微 结构。高熵合金颗粒的加入会在基体材料中引入大量 界面,对载热体的运动起到散射作用,阻碍热传导的 进行。

图 3 是在烧结温度为 520 ℃制备的不同增强相体 积分数的(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料导热率的 变化趋势。表 1 为材料的密度、热扩散系数,热导率和 比热的具体数值。由此可见,当 AlSiTiCrNiCu 高熵合 金颗粒的体积分数在 0%~20%范围时,复合材料的热导 率随着高熵合金颗粒含量的增大而不断降低。6061Al 合金的热导率为 129.0 W/m·K,当 AlSiTiCrNiCu 高熵合 金的体积分数增加到 20%时,复合材料的热导率降低至 61.6 W/m·K,相比于基体 6061Al 合金降低了 52%。

目前,对于颗粒增强铝基复合材料热导率的理论 模型较多。其中比较完善的有混合定律、Maxwell 模型、P.G 模型和 EMA 模型,其计算公式分别为式(2)、 (3)、(4)和(5)所示:

$$\lambda_{\rm com} = \lambda_{\rm m} V_{\rm m} + \lambda_{\rm p} V_{\rm p} \tag{2}$$





Fig.3 Effect of volume fraction of HEAs particles on thermal conductivity of (AlSiTiCrNiCu)p/6061Al composites

表 1 不同增强相体积分数的(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料的热学性能

Table 1
 Thermal properties of (AlSiTiCrNiCu)p/6061Al composites with different volume fractions of HEAs particles

Materials	Density/ kg·m ⁻³	Specific heat/ J·(kg·K) ⁻¹	Diffusion coefficient/ $\times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Thermal conductivity/ W·(m·K) ⁻¹	
6061Al	2711	955	49.81	128.96	
5%HEA/Al	2753	931	42.87	109.88	
10%HEA/Al	3023	783	35.94	85.07	
15%HEA/Al	3176	746	32.08	76.01	
20%HEA/Al	3331	668	27.68	61.59	

$$\lambda_{\rm com} = \lambda_{\rm m} \frac{1 + 2\lambda_{\rm m} / \lambda_{\rm p} - 2V_{\rm p}(\lambda_{\rm m} / \lambda_{\rm p} - 1)}{1 + 2\lambda_{\rm m} / \lambda_{\rm p} + V_{\rm p}(\lambda_{\rm m} / \lambda_{\rm p} - 1)}$$
(3)

$$\lambda_{\rm com} = \lambda_{\rm m} (1 - V_{\rm p}) + \lambda_{\rm p} V_{\rm p} - \frac{1}{3} (1 - V_{\rm p}) V_{\rm p} \frac{(\lambda_{\rm m} - \lambda_{\rm p})^2}{\lambda_{\rm m} (1 - V_{\rm p}) + \lambda_{\rm p} V_{\rm p}}$$
(4)

$$\lambda_{\text{com}} = \lambda_{\text{m}} \frac{\left[2 \left(\frac{\lambda_{\text{p}}}{\lambda_{\text{m}}} - 2 \frac{\lambda_{\text{p}} \cdot R_{\text{Bd}}}{d} - 1 \right) V_{\text{p}} + \frac{\lambda_{\text{p}}}{\lambda_{\text{m}}} + 2 \frac{2\lambda_{\text{p}} \cdot R_{\text{Bd}}}{d} + 2 \right]}{\left[\left(1 - \frac{\lambda_{\text{p}}}{\lambda_{\text{m}}} + 2 \frac{\lambda_{\text{p}} \cdot R_{\text{Bd}}}{d} \right) V_{\text{p}} + \frac{\lambda_{\text{p}}}{\lambda_{\text{m}}} + 2 \frac{2\lambda_{\text{p}} \cdot R_{\text{Bd}}}{d} + 2 \right]}$$
(5)

其中, λ_{com} 、 λ_{m} 和 λ_{p} 分别为复合材料、基体和增强相的热导率; V_{m} 和 V_{p} 分别为基体和增强相的体积分数。 R_{Bd} 为复合材料的界面热阻;d为增强相颗粒的直径。

由于目前没有关于(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合 材料界面热阻的报道,无法直接用式(5)计算复合材料 的导热率,因此只能利用前 3 种模型分别对不同体积 分数增强相的(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料的热 导率进行理论计算。根据文献可得,6061Al 合金的热 导率为 180 W/m·K,本实验测得 AlSiTiCrNiCu 高熵合 金在 30 ℃时热扩散系数为 65.0×10⁻⁶ m²/s,比热为 495 J/kg·K,密度为 5.77 g/cm³,则由式(1)计算得到高 熵合金的热导率为 185.7W/m·K。复合材料导热率的理 论计算值与实测值如表 2 所示。

从表 2 中可以看出,根据以上 3 个模型计算得到 的复合材料热导率的理论值均明显高于测试值,而且 随着增强相体积分数的增大,预测值与测试值的变化 趋势恰好相反。这是因为这 3 种模型都只考虑了增强 相的体积分数,而没有涉及到颗粒的形状与尺寸,忽 略了界面热阻的影响。本实验中的 AlSiTiCrNiCu 高熵 合金增强颗粒是不规则的几何体,且界面热阻对复合 材料的导热性具有较大的影响。因此,以上 3 种模型 不适合用来预测(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料的 热导率,这也进一步表明复合材料中的界面与缺陷对 其热导率的影响比较大。

复合材料的导热率对微观组织很敏感。材料中的 缺陷越多,其热导率越低。一方面,由于本实验中的 AlSiTiCrNiCu颗粒增强相采用高能球磨工艺制备,在 球磨过程中会产生很多位错或变形,随着加入的高熵 合金颗粒增多,复合材料中的缺陷越多,载热体的自

表 2 复合材料热导率的实测值与计算值 Table 2 Predicted and experimental thermal conductivities of (AlSiTiCrNiCu)p/606141 composites (Wr/mrK)⁻¹

of (AISTICTATCU)p/0001AI composites (w*(m*K))							
Materials	Measured	ROM	Maxwell	P.G			
5%HEA/Al	109.88	180.284	180.281	180.281			
10%HEA/Al	85.07	180.568	180.562	180.562			
15%HEA/Al	76.01	180.852	180.844	180.844			
20%HEA/Al	61.59	181.136	181.127	181.127			

由程越小。同时随着高熵合金含量的增大,铝合金和 高熵合金之间形成的相界面越多,大量的界面破坏了 铝合金基体的连通性,导致铝合金中的自由电子发生 散射,增大铝合金和高熵合金的界面热阻,降低复合 材料的导热性能。另一方面,本实验中在制备块体复 合材料时,首先将 AlSiTiCrNiCu 高熵合金粉体与 6061Al 合金粉在 400 MPa 下冷压,而且随着高熵合金 颗粒含量的增加,颗粒难免会相互接触。在冷压过程中, 颗粒相互挤压,导致高熵合金颗粒内部产生位错等缺 陷。在烧结后冷却过程中,由于二者的热膨胀系数不匹 配,与高熵合金相邻的基体铝合金受到残余拉应力^[15]。 这些缺陷破坏了铝原子的有序排列,阻碍铝合金中自由 电子的热运动,使电子运动的自由程缩短,从而降低了 (AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料的导热性能。

2.3 烧结温度对(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料导 热性能的影响

在 500、520 和 540 ℃ 3 种烧结温度下制备的 10% 增强相的(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料热学性能 如表 3 所示。不同烧结温度下(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料的导热率如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 当烧结温度为 500 和 520 ℃时,材料的热导率分别为 86.9 和 85.1 W/m·K,二者没有明显的区别。但是当烧 结温度升高到 540 ℃时,复合材料的热导率为 65.8 W/m·K,相比于烧结温度为 500 和 520 ℃的材料,热 导率降低比较明显。

Hasselman 和 Johnson^[16]提出,基体材料和增强相 的界面结合情况对复合材料的热导率具有很大影响。 界面反应会降低界面传热系数,影响复合材料的导热 性能。图 5、图 6 和图 7 分别是在烧结温度为 500、520 和 540 ℃制备的(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料的 组织和界面特征。从图 5 和图 6 中可以看出,通过扫 描电镜观察在 500、520 ℃制备的复合材料,铝合金 与高熵合金之间没有明显的扩散层和裂纹。通过在透 射电镜下观察二者的界面(图 5c, 6c),发现复合材 料的界面类型主要为扩散型界面,没有界面反应产物, 表明铝合金和高熵合金结合较好,因此在该温度下制 备的复合材料具有更高的热导率。当烧结温度升高到 540 ℃时,从图 7a 可以看出,高熵合金已经发生分解, 并与铝合金之间发生元素扩散(图 7b, 7c)。在前文

表 3 不同烧结温度制备的(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料的热学性能

Table 3 Thermal properties of (AlSiTiCrNiCu)p/6061Al composites at different sintering temperatures

Temperature/	Density/ kg·m ⁻³	Specific heat/ J·(kg·K) ⁻¹	Diffusion coefficient/ $\times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Thermal conductivity/ W·(m·K) ⁻¹
500	3010	764	37.77	86.86
520	3023	783	35.94	85.07
540	3032	696	31.18	65.80



- 图 4 烧结温度对(AlSiTiCrNiCu)p/6061Al复合材料热导率 的影响
- Fig.4 Effect of sintering temperature on thermal conductivity of (AlSiTiCrNiCu)p/6061Al composites





Fig.5 SEM micrographs of microstructure of HEAs/6061Al (a, b) and TEM image of interface (c) between 6061Al and reinforcement in composites sintered at 500 ℃



图 6 520 ℃烧结时复合材料的组织与界面特征

Fig.6 SEM micrographs of microstructure of HEAs/6061Al (a, b) and TEM image of interface (c) between 6061Al and reinforcement in composites sintered at 520 °C



图 7 540 ℃烧结时复合材料的组织与界面特征

Fig.7 SEM micrograph of microstructure of HEAs/6061Al (a) and TEM images of interface (b, c) between 6061Al and reinforcement in composites sintered at 540 °C

图 2 分析发现复合材料中有新相产生,即高熵合金分 解的产物,分解产物对传热载体有散射作用,减小了 传热载体的自由程,从而降低复合材料的热导率。同 时在部分近界面中观察到孪晶(如图 7c 所示),这些缺 陷进一步降低复合材料的热导率。再者,随着烧结温 度的升高,由于高熵合金和基体铝合金的物理性质差 别较大,从高温冷却到室温时,与高熵合金相邻的铝 合金产生较大的残余拉应力或变形,这些缺陷也会降 低复合材料的热导率。由此可以得出,复合材料的界 面对其热导率有较大的影响,减少高熵合金的分解以 及内应力可以提高其热导率。

3 结 论

1) (AlSiTiCrNiCu)p/6061Al 复合材料的热导率随着 AlSiTiCrNiCu 颗粒体积分数的增大而降低。采用 SPS 制备的 6061Al 合金的热导率为 129.0 W/m·K,当 AlSiTiCrNiCu 颗粒的体积分数增加到 20%时,复合材料的热导率为 61.6 W/m·K,相比于基体 6061Al 合金

降低了 52%。

2) 当 AlSiTiCrNiCu 颗粒的体积分数为 10%时, 在 500 和 520 ℃烧结的复合材料热导率比较接近,分 别为 86.9 和 85.1 W/m·K,当烧结温度升高到 540 ℃时, 复合材料的热导率降低,为 65.8 W/m·K,表明随着烧 结温度的升高,复合材料的热导率降低。

参考文献 References

- [1] Williams J C, Starke E A. Acta Materialia[J], 2003, 51(19): 5775
- [2] Wu Gaohui(武高辉). Journal of Composites(复合材料学报) [J], 2014(5): 1228
- [3] Bakshi S R, Lahiri D, Agarwal A. International Materials Reviews[J], 2010, 55(1): 41
- [4] Ibrahim I A, Mohamed F A, Lavernia E J. Journal of Materials Science[J], 1991, 26(5): 1137
- [5] Wu W, Yang C, Yeh J. Annales de Chimie-Science des Materiaux[J], 2006, 31(6): 737

- [6] Yeh J. Annales de Chimie-Science des Materiaux[J], 2006, 31(6): 633
- [7] Reddy M P, Ubaid F, Shakoor R A et al. Metals-Open Access Metallurgy Journal[J], 2016, 6(7): 817
- [8] Chen J, Niu P, Wei T et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 649: 630
- [9] Wang Zhiwei, Yuan Yanbo, Zheng Ruixiao et al. Trans Nonferrous Met Soc China[J], 2014, 24(7): 2366
- [10] Li Jiang, Lu Yiping, Yong Dong *et al. Intermetallics*[J], 2014, 44(1): 37
- [11] Sun Rui(孙 锐), Liu Xinwang(刘鑫旺), Li Cheng(李 橙) et al. Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色金

属)[J], 2016, 36(3): 274

- [12] Karthik G M, Santanu G D, Janaki R et al. Materials Science and Engineering A[J], 2017, 679(2): 193
- [13] Jithin Joseph, Tom Jarvis, Wu Xinhua et al. Materials Science and Engineering A[J], 2015, 633: 184
- [14] Molina J M, Narciso J, Weber L et al. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing[J], 2008, 480(1-2): 483
- [15] Lu L, Lai M O, Ng C W. Materials Science and Engineering A[J], 1998, 252(2): 203
- [16] Hasselman D P H, Johnson L F. Journal of Composite Materials[J], 1987, 21(6): 508

Effect of Reinforcement Volume Fraction and Sintering Temperature on Thermal Conductivity of (AlSiTiCrNiCu)p/6061Al Composites

Zhu Dezhi, Qi Longfei, Ding Xia

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

Guangzhou 510640, China)

Abstract: AlSiTiCrNiCu high-entropy alloy particles were used as the reinforcement to reinforce the aluminum alloy. Then the effect of the volume fraction of high-entropy alloy and the sintering temperature on the thermal conductivity of the composites was investigated. The result shows that the thermal conductivity of (AlSiTiCrNiCu)p/6061Al composites decreases with the increase of the volume fraction of AlSiTiCrNiCu particles, and the thermal conductivity of (AlSiTiCrNiCu)p/6061Al composites with reinforcement of 20% volume fraction is 61.6 W·(m·K)⁻¹, which is decreased by 52% compared to that of the matrix 6061Al alloy. When the reinforcement volume fraction is 10%, the thermal conductivity of the composites decreases with increasing the sintering temperature, and the thermal conductivity of the composites is 65.80 W·(m·K)⁻¹ when the sintering temperature is 540 °C.

Key words: high entropy alloy; aluminum matrix composites; thermal conductivity; interface

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