

# 原位反应近液相线铸造 $\text{TiC}_p/7075$ 铝基复合材料的制备

7075-TiC Particles Composite Produced by  
*In-situ* Reactive Near-liquidus Casting

刘慧敏, 由国艳, 李 峰, 许 萍

(内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051)

LIU Huimin, YOU Guoyan, LI Feng, XU Ping

(School of Materials Science and Engineering,

Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

**摘要:** 采用原位反应近液相线铸造方法制备含有少量原位 TiC 颗粒的 7075 铝基复合材料, 通过透射电镜观察合金中的原位 TiC 颗粒的分布与形貌, 并利用平均截线法测量晶粒尺寸, 研究原位颗粒对近液相线铸造 7075 铝合金铸态组织形成机制的影响。结果发现, 原位 TiC 颗粒比较均匀地分布于基体合金中, 尺寸分布于  $0.3 \sim 0.9 \mu\text{m}$  范围内, 形貌呈多边形。随着原位 TiC 颗粒含量的增加, 复合材料的铸态组织由蔷薇状组织逐渐转变为等轴晶组织, 当原位 TiC 颗粒的体积分数达到 2.5% 时, 复合材料的平均晶粒尺寸为  $35.6 \mu\text{m}$ 。

**关键词:** 近液相线铸造; 原位 TiC 颗粒; 7075 铝合金; 组织

**中图分类号:** TG115.21+3.1    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1004-4381(2009)03-0018-04

**Abstract:** The microstructures of *in-situ* reactive near-liquidus cast 7075+X% (volume fraction) TiC ( $X = 0, 0.5, 1.2, 2.5$ ) Al matrix composites were observed using OP. the distribution and morphology of *in-situ* TiC particles in matrix of 7075 Al alloys were observed by TEM and the average grain sizes were measured using a mean linear intercept method. Effect of *in-situ* TiC particles on mechanism of formation of microstructure of near-liquidus cast 7075 Al alloy are analyzed. The result shows that as-cast microstructures of the *in-situ* processed composites reveals a relatively uniform distribution of TiC particles with an average size of region of  $0.3 \sim 0.9 \mu\text{m}$  and the TiC particles had an angular morphology. The rose flowered structure gradually turned into equiaxed, nondendritic structure with increasing of volume fraction of *in-situ* TiC particles, while TiC particles volume fraction up to 2.5%, the average grains size of composite was  $35.6 \mu\text{m}$ .

**Key words:** near-liquidus casting; *in-situ* TiC particle; 7075 Al alloy; microstructure

近年来, 金属半固态加工技术作为一种先进成形新技术, 以其独特的优势, 已经愈来愈受到广泛的关注, 在汽车、电子和军事等领域表现出广阔的潜在应用前景。目前该技术已经进入工业化应用阶段, 主要采用铝合金和镁合金生产汽车零部件的半固态成形<sup>[1,2]</sup>。根据其工艺流程可将半固态成形分为流变成形和触变成形, 由于前者运输不便等原因, 很少被采用, 后者又包括三个技术环节: 半固态坯料的制备、二次加热和触变成形<sup>[3]</sup>。其中半固态坯料的制备是整个工艺过程的基础和关键, 目前采用的制备方法有电磁搅拌、应变诱发熔化激活法、喷射成形法、紊流效应法、粉末冶金法以及液相线铸造法等, 其中前两种方法已经进入工业应用阶段, 喷射成形法制备的半固态坯料

具有细小均匀的快速凝固组织<sup>[4]</sup>, 明显优于其它方法得到的坯料组织, 但这些方法中均存在工艺复杂、设备昂贵等问题。液相线铸造是将熔炼与净化后的合金熔体冷却至液相线温度保温一定时间后进行浇注, 获得具有等轴晶组织的半固态坯料的方法, 该方法具有工艺简单、适用合金范围宽、生产效率高等优点, 但存在难以控制浇铸温度的缺点<sup>[5,6]</sup>。

原位反应近液相线铸造方法是作者在液相线铸造方法的基础上探索性地将原位反应和液相线铸造两者结合在一起制备半固态坯料的一种方法。它是将颗粒的生成置于基体合金熔体中完成, 然后在接近合金的液相线温度进行浇铸的工艺。其优点设备无需作任何改进, 因而材料制备成本低; 由于颗粒在基体中直接生

成,所以颗粒表面无污染、而且在基体中分布均匀,浇铸温度容易控制等。本工作采用该方法制备含有不同体积分数原位 TiC 颗粒的 TiC<sub>p</sub>/7075 铝基复合材料,研究 TiC 颗粒对近液相线铸造 7075 半固态铝合金组织的影响。从而为半固态加工技术提供一种有效的坯料制备方法。

## 1 实验方法

采用原位反应近液相线铸造方法制备四种具有不同原位 TiC 颗粒含量的近液相线铸造 7075+X%TiC(体积分数)铝基复合材料(其中  $X=0, 0.5, 1.2, 2.5$ )。其制备过程为:(1)将 Ti 粉( $< 50\mu\text{m}$ ),石墨粉( $< 75\mu\text{m}$ ),Al 粉( $< 75\mu\text{m}$ )按一定比例在混粉机内混合均匀,并压制成  $\phi 20\text{mm} \times 25\text{mm}$  的预制块备用;(2)将坩埚中的 7075 铝合金(Zn5.7, Mg2.5, Cu1.8, Cr0.2, Fe $< 0.15$ , Si $< 0.15$ , Mn $< 0.15$ ,其余为 Al,质量分数/%)升温至 900℃,用石墨钟罩将规定量的 T+G-Al 预制块压入此合金熔液中,通过原位反应生成 TiC 颗粒,适当搅拌使其更加均匀地分布于合金熔体中。待反应完成后降温至高于 7075 铝合金的液相线温度<sup>[7]</sup> 635℃的某一温度,并保温一定时间后进行浇注成形,完成半固态铝基复合材料的制备。

选用三酸水溶液(HNO<sub>3</sub>: 2.5%; HCl: 1.5%; HF: 1%; H<sub>2</sub>O: 95% 质量分数)对常规磨制后的试样进行 15~20s 的腐蚀,采用光学显微镜观察其微观组织。应用 Image Tool 软件及平均截线法统计 7075+2.5%(体积分数,下同)TiC 铝基复合材料的平均晶粒尺寸。采用离子减薄法制备透射电镜样品,观察原位 TiC 颗粒的分布、形貌和尺寸等。

## 2 实验结果与分析

图 1 为采用原位反应近液相线铸造方法制备的具有不同 TiC 颗粒含量的 7075 铝基复合材料的铸态组织。众所周知,在常规铸造条件下,铸锭组织为粗大的树枝晶,而由图 1a 可知,7075 铝合金在接近液相线温度浇铸时,转变为蔷薇状组织,且晶粒并非很粗大,甚至局部区域出现数量不多的等轴晶。根据结构起伏理论,在低温时,熔体内存在一定量的近程有序排列的准固态原子集团,这些原子集团在一定的过冷度下,便迅速长大变成稳定的结晶核心<sup>[8]</sup>。近液相线铸造与常规铸造相比,所能形成的晶核数量就多,从而晶粒长大的空间就变小,也即组织被细化,最终形成蔷薇状组织,而不是枝晶组织。这就是常规铸造和近液相线铸造组

织的区别所在。当 7075 铝合金熔体内部原位生成一定量的 TiC 颗粒后,在浇铸温度不变的条件下获得的复合材料的铸态组织见图 1b~d。与图 1a 对比发现,随着 TiC 颗粒含量的逐渐增加,组织中的等轴晶数量增多,当原位 TiC 颗粒的体积分数达到 2.5% 时,蔷薇状组织几乎全部消失,获得均匀细小的等轴晶或近球形的非枝晶组织。经测量此时对应的平均晶粒尺寸为 35.6 $\mu\text{m}$ 。由图 1a 和图 1d 的对比可知,在接近液相线温度进行浇铸时,若加入一定量的原位 TiC 颗粒,能够使材料组织形貌发生质的变化,从蔷薇状变为等轴晶。对应某一浇铸温度,能够获得全部等轴晶的原位 TiC 颗粒含量的临界值也应该有所区别的。只有达到或超出临界值后才能获得如图 1d 所示的全部由等轴晶构成的组织。当然颗粒含量愈多,晶粒尺寸会愈小。颗粒含量未达到该临界值之前,材料的组织以蔷薇状和等轴晶的混合形式存在。分析认为,当温度接近合金的液相线温度时,如前所述,熔体中已经形成一定数量的准固态原子集团,TiC 颗粒的加入,使合金发生大量异质形核,进一步增加晶核数量,从而使铸锭完全由细小的等轴晶组成。因此认为,降低浇注温度和加入原位 TiC 颗粒的双重作用下,更加容易获得等轴晶组织。

K. XIA 等人的实验研究结果显示<sup>[5]</sup>,2618 锻造铝合金在 750℃进行浇铸时,获得典型的枝晶组织,浇铸温度降低至 645℃后,组织中仍能观察到枝晶,而在液相线温度 738℃进行浇铸时,能够获得细小均匀的非枝晶组织。浇铸温度低于液相线温度 2℃时,获得包含绝大多数等轴晶和极少量的粗大枝晶。因此,在理论上液相线铸造方法能够得到等轴晶组织,但其浇注温度范围非常小,几乎只有在液相线温度浇注时才能得到完全的等轴晶,在实际生产中由于批量大,温度难以控制在某一温度点上。M. K. Premkumar 等人<sup>[9]</sup>采用气-固反应模式,在铝合金熔体中生成 6.4% TiC 颗粒,然后选取某一温度进行浇铸,获得晶粒尺寸小于 70 $\mu\text{m}$  的 TiC 颗粒增强的铝基复合材料。说明加入一定量的原位 TiC 颗粒后,在某一对应温度进行浇铸,能够获得等轴晶组织。而采用原位反应近液相线铸造方法,通过加入少量的原位颗粒,可以在小范围改变浇铸温度,在高于合金液相线温度,保证熔体具有较好的流动性的条件下进行浇铸,将会进一步提高材料的成型性,体现了该工艺的另一个优点。

上述结果表明在相同的工艺条件下,通过加入一定量的原位 TiC 颗粒后可直接得到等轴晶组织,使近液相线铸造浇注温度范围有所扩大,这对控制实际生产过程非常有利。另外,在后续的半固态二次加热过

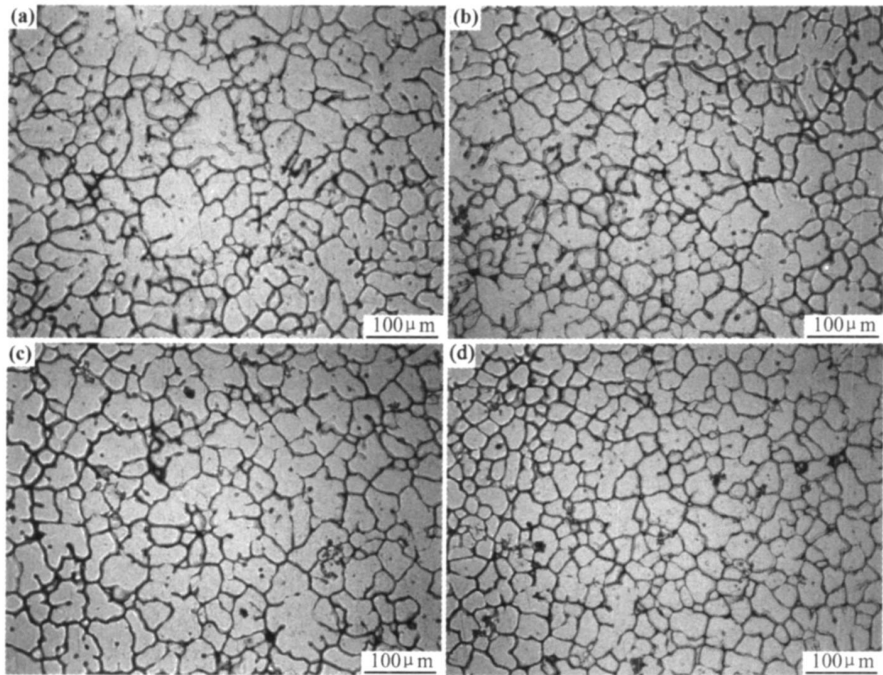


图1 液相线铸造组织 (a) 7075; (b) 7075+ 0.5% TiC; (c) 7075+ 1.2% TiC; (d) 7075+ 2.5% TiC

Fig 1 As-liquidus cast microstructure (a) 7075; (b) 7075+ 0.5% TiC; (c) 7075+ 1.2% TiC; (d) 7075+ 2.5% TiC

程中, 普遍存在晶粒的长大现象, 为得到适宜的液相比例, 提高二次加热温度会导致晶粒尺寸偏大, 对性能产生不良影响。但是如果材料的原始组织比较细小, 而且材料内部弥散分布着细小颗粒, 则在相同条件下, 经过二次加热的晶粒尺寸也会减小, 从而更好地满足半固态加工工艺对材料组织的要求<sup>[10-12]</sup>。

图 2, 3 所示为通过透射电镜观察到的原位 TiC 颗粒在基体合金中的分布及其形貌。表明原位 TiC 颗粒在晶粒内部以及晶界上均有分布, 而且呈多面体 (其截面多数为六边形和四边形), 经测量颗粒尺寸为 0.3~0.9 μm。对比晶粒内部及晶界上的颗粒尺寸和形貌, 发现晶粒内部的颗粒尺寸小于晶界上的颗粒尺寸。表明大尺寸颗粒不容易被凝固前沿所吞噬, 最终

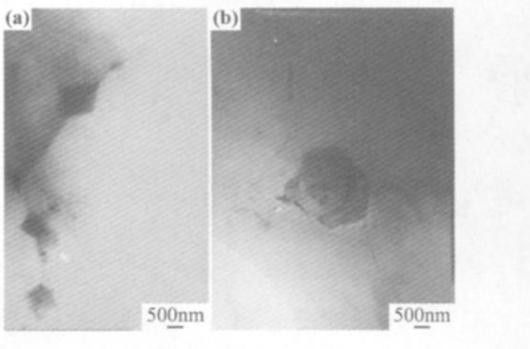


图3 原位 TiC 颗粒在 7075 铝合金晶界上的分布及形貌

Fig 3 Distribution and morphology of *in-situ* TiC particles at grain boundary of matrix of 7075 Al alloys

被推移至晶界处。

原位 TiC 颗粒作为形核剂, 对 7075 铝合金起到细化作用, 分析其原因主要有以下几个方面:

(1) TiC 颗粒和 Al 基体的晶体均属于面心立方结构, 而且晶格常数相差很小 ( $0.43285_{\text{TiC}} - 0.40494_{\text{Al}} = 0.02791 \text{ nm}$ ), Al 原子很容易附着于 TiC 颗粒的表面, 形核并长大。

(2) 通过式(1)原子排列错配度计算公式<sup>[13]</sup>, 进行计算的结果表明, 原位 TiC 颗粒与基体 Al 之间错配度较小 (小于 7%) 的状态有三种情形, 分别为  $(100)_{\text{TiC}} // (100)_{\text{Al}}$ ,  $(110)_{\text{TiC}} // (110)_{\text{Al}}$  和  $(111)_{\text{TiC}} // (111)_{\text{Al}}$ 。从而促进 Al 原子优先附着于 TiC 颗粒的上述三种晶面形核并长大, 而且在 TiC 颗粒与 Al 基体

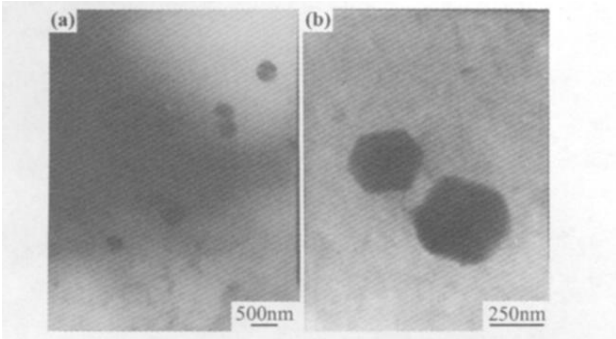


图2 原位 TiC 颗粒在 7075 铝合金晶粒内部的分布及形貌

Fig 2 Distribution and morphology of *in-situ* TiC particles in grain of matrix of 7075 Al alloys

之间的这三种晶面之间容易形成共格界面。

$$\delta_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} = \sum_{i=1}^3 \frac{|(d[uvw]_s^i \cdot \cos\theta) - d[uvw]_n^i|}{3} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $(hkl)_s$  为基体材料的低指数晶面;  $[uvw]_s$  为  $(hkl)_s$  晶面上的低指数方向;  $(hkl)_n$  为低指数形核面;  $[uvw]_n$  为  $(hkl)_n$  晶面上的低指数方向;  $d[uvw]_s$  为沿着  $[uvw]_s$  方向上的原子间距;  $d[uvw]_n$  为沿着  $[uvw]_n$  方向上的原子间距。

(3) 由于 TiC 颗粒是原位生成的方式加入的, 因此两者界面无污染, 而且 TiC 具有高熔点, 一旦形成后, 在 7075 铝熔体中始终以固态形式存在, 合金凝固时原子容易沿着颗粒的  $(100)_{\text{TiC}}$ ,  $(110)_{\text{TiC}}$  和  $(111)_{\text{TiC}}$  面进行排列, 形成共格界面。至于颗粒形貌呈多面体 (截面呈多边形), 有待于进一步深入研究。根据 K. XIA 等人<sup>[5]</sup>的实验研究结果可知, TiC 颗粒也是通过形核与长大机制来完成的。初步分析认为, 如同等轴晶组织中正六边形晶粒具有很高的尺寸稳定性, TiC 颗粒也长成六边形, 达到稳定状态。再者, 受到热爆反应中爆炸力的作用, 形成的颗粒被分散开来, 不易团聚长大, 这是原位颗粒与外加型颗粒相比, 所具有的优点之一。事实上, 通过观察发现, 本文中的原位反应是在瞬间进行的, 预制块压入到合金熔体后经过几秒钟的孕育时间, 就能发生热爆反应, 有轻微的喷溅现象, 如同沸水的滚动。被分散的颗粒很难合并继续长大, 因此, 颗粒一直保持形成时的多边形原始状态, 较均匀地分布于晶粒内部和晶界上。这也正是工艺所希望出现的结果。另外, 从图 1d 也能观察到原始组织具有较均匀的等轴晶特征, 与图 1a 对比, 二者的区别只在于后者含有体积分数为 2.5% 的原位 TiC 颗粒, 表明所含的原位 TiC 颗粒的分布是比较均匀的, 也即得到比较均匀的细化组织作用。

### 3 结论

(1) 提出原位反应近液相线铸造新工艺, 它是通过原位合成或反应的方法在基体合金熔体内部生成弥散分布的细小颗粒, 然后使熔体温度降至接近基体合金的液相线温度, 进行浇铸成型的工艺。该工艺与液相线铸造工艺相比, 能够灵活控制浇铸温度。该工艺是制备半固态金坯料的有效、经济可行的方法。

(2) 采用原位反应近液相线铸造方法可制备半固态加工用 TiC<sub>p</sub>/7075 铝基复合材料, 当原位 TiC 颗粒含量达到 2.5% (体积分数) 时, 在高出 7075 基体合金的液相线温度的某一温度进行浇铸, 可获得平均晶粒尺寸为 35.6 μm 的等轴晶组织。

### 参考文献

- [1] 苏华钦, 朱鸣芳, 高志强. 半固态铸造的现状与发展前景[J]. 特种铸造及有色合金, 1998, (5): 1-6.
- [2] 毛卫民, 赵爱民, 钟雪友. 半固态金属成形应用的新进展与前景展望[J]. 特种铸造及有色合金, 1998, (6): 33-36.
- [3] 谢水生, 黄声宏. 半固态金属加工技术及其应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 3-7.
- [4] ERRIQUE J, LAVERNIA, YUE WU. Spray Atomization and Deposition[M]. New York: John Wiley and Sons, 1996. 338-345.
- [5] XIA K, TAUSING G. Liquidus casting of a wrought aluminum alloy 2618 for thixforming[J]. Materials Science and Engineering, 1998, A246: 1-9.
- [6] 路贵民, 董杰, 崔建忠, 等. 7075 铝合金液相线半连续铸造组织及形成机理[J]. 金属学报, 2001, 37(10): 1045-1048.
- [7] 武恭, 姚良均, 李震霞, 等. 铝及铝合金材料手册[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 255-256.
- [8] YUE J T, VOLTMER F W. Influence of gravity-free solidification on solute microsegregation[J]. J Crystal Growth, 1975, 29: 329-334.
- [9] PREMKUMAR M K, CHU M G. Al-TiC particulate composite produced by a liquid state in situ process[J]. Materials Science and Engineering, 1995, A246: 172-178.
- [10] 刘慧敏, 任云, 刘军, 等. 原位反应液相线铸造半固态铝合金的晶粒长大行为[J]. 材料工程, 2006, (1): 3-7.
- [11] 刘慧敏, 王洪斌, 杨滨, 等. 原位 TiC 颗粒对喷射成形 7075 合金组织的影响[J]. 北京科技大学学报, 2003, 25: 337-341.
- [12] LIU huimin, CUI hua, YANG bin, et al. Isothermal grain growth of reactive sprayformed 7075 alloys in the semi-solid state[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2004, 11(5): 411-414.
- [13] 大桥彻郎, 广本健, 藤井博务. 鉄の不균核生成におよぼす酸化物の影響[J]. 鉄と鋼, 1976, 6: 614-623.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50661003)

收稿日期: 2008-05-04; 修订日期: 2008-08-06

作者简介: 刘慧敏(1972—), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为金属材料及金属基复合材料, 联系地址: 呼和浩特市新城区爱民街 49 号内蒙古工业大学材料科学与工程学院(010051), E-mail: huimin\_1@yahoo.cn