复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第27卷 第1期 2月 2010年
Vol. 27 No. 1 February 2010

文章编号：1000-3851(2010)01-0068-05

原位 TiC_P 对近液相线铸造 7075 铝合金二次加热组织的影响

张复懿[1]，刘慧敏*[1,2]，刘 丽[1]，李志芳[1]
(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院，呼和浩特 010051；2. 内蒙古新材料工程技术中心，呼和浩特 010051)

摘 要： 采用原位反应近液相线铸造方法制备 4.4% TiC_P/7075 铝复合材料，在基体合金的液-固两相区间(477～635 ℃)的 600℃分别保温 10、20、40、60 min，水淬固定其半固态组织，应用 Image Pro Plus 软件测量平均晶粒尺寸，研究原位 TiC_P 对二次加热组织的影响。结果表明，原位 TiC_P 不仅使合金铸态组织直接转变为等轴晶组织，而且在二次加热过程中，对晶粒的长大行为具有明显的抑制作用。在相同的二次加热条件下，TiC_P/7075 铝复合材料的平均晶粒尺寸比 7075 基体合金减小了 30～40 μm，更适合于半固态触变成形。

关键词： 近液相线铸造；原位 TiC 颗粒；二次加热；7075 铝合金
中图分类号： TB331 **文献标志码：** A

Effect of in-situ TiC particle on reheating microstructure of near-liquidus casting 7075 A1 alloys

ZHANG Fuyi[1], LIU Huimin*[1,2], LIU Li[1], LI Zhifang[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;
2. Centre of Technology of New Materials Engineering, Hohhot 010051, China)

Abstract: The 4.4% TiC_P/7075 matrix composite was prepared by in-situ reactive near-liquidus casting. The sectioned specimens were heat-treated isothermally at 600℃ between the two-phase (liquid-solid) region (477～635℃) of the near-liquidus cast 7075 alloy for 10, 20, 40 and 60 min, then quenched in water. The grain size was measured using the software Image Pro Plus and the effect of in-situ TiC_P on the reheating structure was analyzed. The result shows that the in-situ TiC_P with fine and globular can not only keep near-liquidus cast 7075 alloy microstructure, but also control evidently grains growth by pinning effect during reheating. Dealing under the same condition, the grain sizes of TiC_P/7075 matrix composites are 30～40 μm less than those of 7075 alloy, which is very suitable for thixoforming.

Keywords: near liquidus casting; in-situ TiC particle; reheating; 7075 Al alloy

半固态加工作为一种先进的近终成形技术，具有广阔的应用前景，其中半固态触变成形技术已经在国内外得到应用[1]，利用该技术已经成功制备了 7075、ZL201 及 2618[2-4] 铝合金半固态坯料。半固态触变成形工艺主要包括半固态坯料制备、坯料的二次加热以及最终触变成形。目前在该技术应用最广泛的铝合金中存在着一些问题，如坯料在液-固两相区间进行二次加热保温处理时，普遍存在着晶粒长大及粗化现象，目前仍未找到有效的解决方法[5]。因此，二次加热过程中使其保持均匀、细小的近球状等轴晶特征是铝合金半固态加工的关键。

近液相线铸造(Near-liquidus casting)法是近年来在大量研究的基础上开发的一种新型的材料制备技术，即将合金熔体冷却至液相线温度附近保温形核后进行浇铸，获得均匀、细小的非枝晶组织，以适合于半固态成形[6]。该方法具有工艺简单、生产效率高的优点。本文中将原位反应与近液相线铸造法相结合，开发出一种较为新颖的制备原位颗粒增强铝基复合材料(以下简称 TiC_P/7075 铝复合材料)的方法——原位反应近液相线铸造法，并对利

收稿日期： 2009-02-23；**收修改稿日期：** 2009-06-16
基金项目： 国家自然科学基金(50661003)
通讯作者： 刘慧敏，博士，教授，主要从事金属基复合材料的制备、加工及其性能方面的研究 E-mail: huimin_l@yahoo.cn

用该工艺制备出的含有原位 TiC_P的 7075 铝复合材料进行二次加热试验，研究原位 TiC_P对 7075 铝合金的铸态组织及二次加热组织的影响，为有效地解决上述问题提供了一种新思路。

1 试 验

试验中材料为 7075 铝合金和 TiC_P质量分数为 4.4%的 TiC_P/7075 铝复合材料。其制备过程如下：(1) 将 Ti 粉(<50 μm)、石墨粉(<75 μm)、Al 粉(<75 μm)按比例混合均匀，压制成 Φ20 mm×5 mm 的预制块备用；(2) 将坩埚中的 7075 铝合金升温至 900℃，用石墨钟罩将定量的 Al－Ti－C 预制块压入此合金熔液中，通过原位反应生成 TiC_P，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约 730℃时用六氯乙烷(CCl_6)精炼除气，并在 635℃附近保温一段时间后浇注成形，完成半固态铝基复合材料的制备。

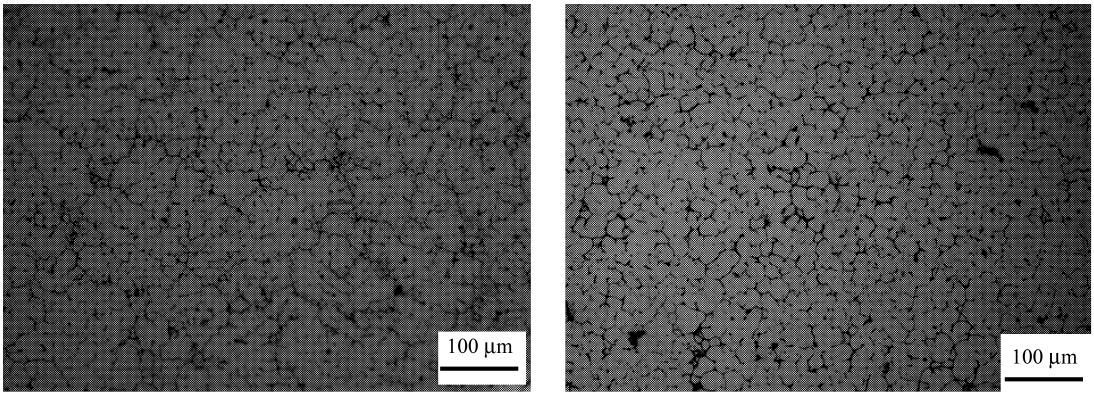
为了在半固态 7075 铝合金触变成形所需的较为适宜的液相比例(30%～50%)的条件下研究原位 TiC_P对合金组织的影响，根据 7075 铝合金的液-固两相区(477～635℃)[7]将二次加热温度选为 600℃，保温时间定为 10、20、40、60 min。试样尺寸约 6 mm×6 mm×6 mm，采用箱式电阻炉 SX13－BYL6 进行加热保温，控温精度为±2 ℃。将炉温升至规定温度后，把试样放入炉中，达到规定的保温时间后迅速取出淬入水中。

选用三酸水溶液(HNO_3，2.5%；HCl，1.5%；HF，1%；H_2O，95%；体积分数)对常规磨制后的试样进行 15～20 s 的腐蚀，采用光学显微镜观察其显微组织。应用 Image Pro Plus 软件及平均截线法统计合金的平均晶粒尺寸，绘制出平均晶粒尺寸与保温时间之间的关系曲线。采用差示扫描量热法(DSC)确定 4.4%TiC_P/7075 铝复合材料的 DSC 吸热曲线，试样形状与尺寸为 Φ4 mm×0.5 mm；升温速度 20℃/min，采用氩气保护，升温至 700℃，并对 DSC 吸热曲线进行小步长面积积分计算液相率。

2 结果与分析

2.1 铸态组织

图 1(a)为 7075 铝合金的铸态组织，可以看出其具有典型的蔷薇状组织，这与 Xia 等人[8]制备 2618 锻造铝合金时选择 750℃进行浇铸(2618 锻造铝合金的液相线温度为 638℃)所获得的铸态组织相似。表明在近液相线温度附近进行浇铸，能够获得典型的蔷薇状组织。其特征与常规铸造组织和液相线铸造组织不同，常规铸造组织形貌呈枝状晶，液相线铸造组织呈等轴晶，而蔷薇状组织介于枝状晶和等轴晶之间，是枝状晶转变为等轴晶的过渡组织。图 1(b)为 4.4%TiC_P/7075 铝复合材料的铸态组织，可以观察到较为均匀、细小的近球状组织，其平均晶粒尺寸为 23.4 μm。分析其主要原因：(1) 原位 TiC_P是一种陶瓷相，具有很高的熔点，在 7075 铝合金的液相线温度(635℃)附近时仍然以固态形式弥散分布在熔体中；(2) 从晶体学角度分析，TiC_P与 7075 铝合金的晶体结构相同，均属于面心立方结构[9]，并且二者的晶格常数相差很小[10]，原位 TiC_P与基体 Al 之间原子排列错配度较



(a) 7075　　(b) 4.4%TiC_P/7075

图 1 近液相线铸造铝合金的铸态组织

Fig. 1 Microstructures of liquidus cast Al alloys

小(<7%)，因此原位 TiC_P在合金的非均匀形核凝固过程中起到了形核剂的作用。图 2 为原位反应近液相线铸造 TiC_P/7075 铝复合材料的透射电镜照片与 TiC 的衍射斑点，图中的黑色物相经标定衍射斑点后确定为 TiC_P。TiC_P的分布数量比较多，形状呈规则的四边形，尺寸≤1.1 μm，且多数 TiC_P的大小处于 0.4～0.8 μm。

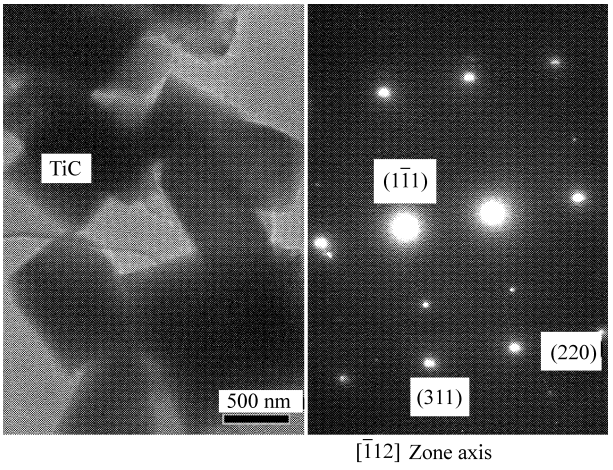


图 2　原位 TiC 颗粒在 7075 铝合金中的分布及衍射斑点

Fig. 2　Distribution diffraction spots of in-situ TiC_P in 7075 Al alloy

由以上分析可知，由于原位 TiC_P的存在使得 4.4%TiC_P/7075 铝复合材料在相同条件下的形核数量增多，晶核长大的空间逐渐减小，相互碰撞并形成蔷薇状＋等轴晶混合组织，最终达到细化组织的效果。

2.2　差示扫描量热法确定液固相比例

由于半固态加工成形技术最显著的一个特点是在液-固两相区成形，金属坯料在不同温度下的液固相比例直接影响到成形金属的触变性能。众所周知，计算液-固相分数使用 Scheil 方程[11]。不过对于分配系数较为复杂的合金，这个系数是很难确定的，如 7075 铝合金。因此，目前还没有有效的方法来准确测定其在不同温度下的液固相比例[12]，本文中采用差示扫描量热法实验测得试样 DSC 吸热曲线，如图 3 所示。由图 3 可知，吸热曲线在 639.0℃时出现了 1 个大的吸热峰，对应的吸热量为 244.2 $J \cdot g^{-1}$。Kim 等人认为[13]，在熔化吸热过程中，熔化潜热的吸收量与固相熔化量近似成正比，因此，可以用吸热曲线的面积比来确定不同温度下合金的液固相比。在保持较小的加热升温速度的情况下，由于试样很小，升温过程中试样与系统

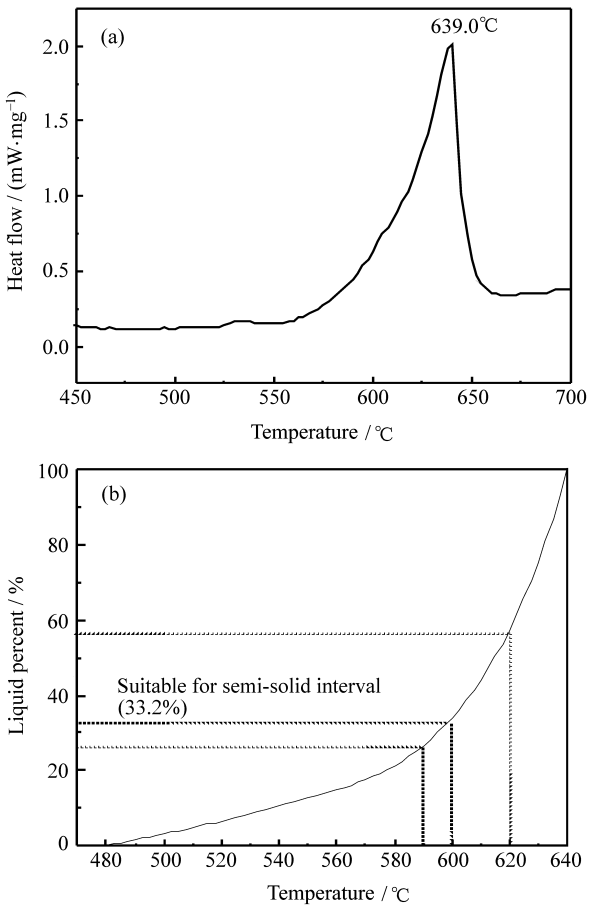


图 3　4.4%TiC_P/7075 铝复合材料熔化 DSC 吸热曲线及液相比例

Fig. 3　Differential scanning calorimetry curve during molten and liquid percentage of 4.4%TiC_P/7075 composites

设定的温度可基本保持一致，处于平衡状态。根据实验测定的数据，对 DSC 吸热曲线采用小步长面积积分，计算面积比，可以得到不同温度下的液相体积分数。4.4%TiC_P/7075 铝复合材料的液相率与温度的关系如图 4 所示。由于半固态触变成形普遍采用的液相比例为 30%～50%[14]，由图 3(b)可得 4.4%TiC_P/7075 铝复合材料适宜的半固态成形温度区间约为 595～615℃，其中在 600℃时的液相率约为 33.2%。因此由以上分析初步确定试验中加热温度为 600℃。

2.3　二次加热组织

图 4(a)、4(b)为 7075 铝合金和 TiC_P质量分数为4.4%的 TiC_P/7075 铝复合材料在 600℃下保温 10 min后的二次加热组织，与铸态组织相比较，2 种材料的原始晶粒完全被等轴晶所替代。当原位 TiC_P含量为零时，由蔷薇状组织转变过来的晶粒尺寸及形貌明显不均匀；当原位 TiC_P质量分数为

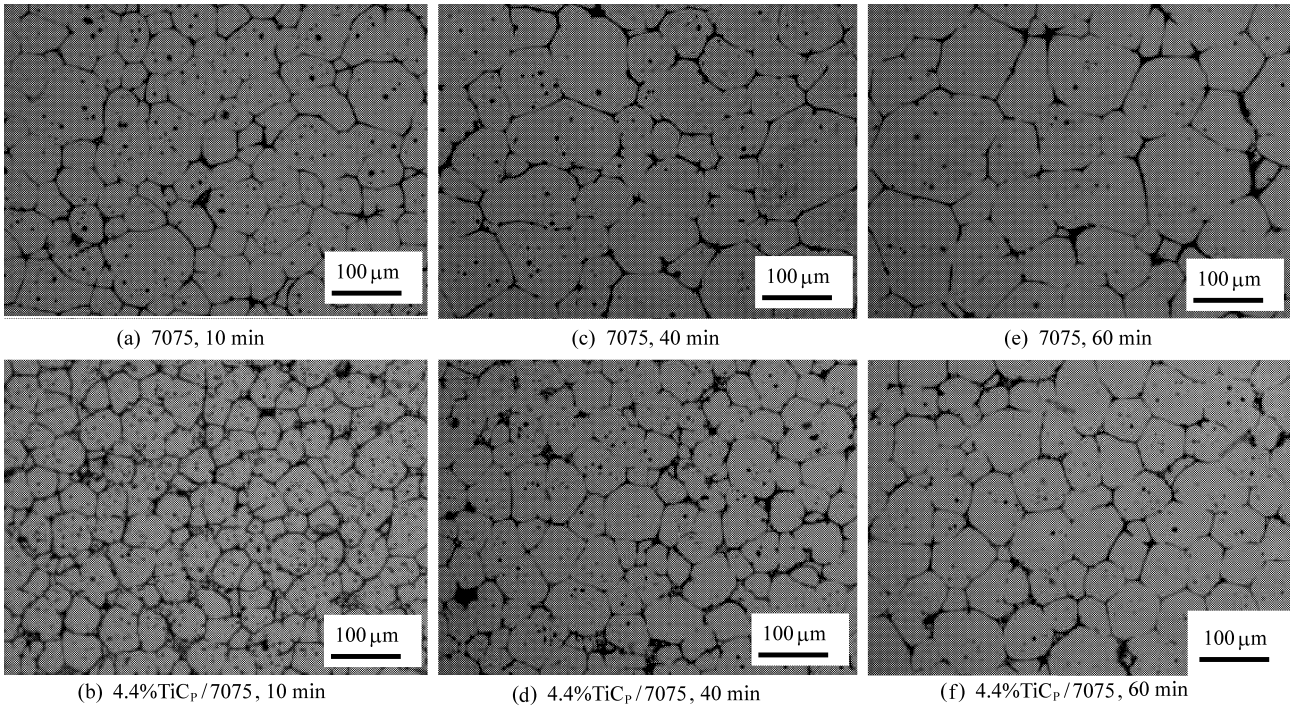


图 4　600℃保温不同时间的 2 种试样二次加热组织

Fig. 4　Microstructures of liquidus cast alloys at 600℃ for different times

4.4%时，晶粒尺寸及形貌的分布则保持比较均匀的状态，且晶粒尺寸相对较小。经过与喷射沉积 TiC_P/7075 铝合金二次加热组织[15]的对比研究发现，喷射沉积 TiC_P/7075 铝合金在 600℃保温 10 min时的平均晶粒尺寸为 10 μm 左右，而原位反应近液相线铸造 TiC_P/7075 铝复合材料在 600℃保温 10 min 的平均晶粒尺寸仅为 37.5 μm，说明原位反应近液相线铸造 TiC_P/7075 铝复合材料二次加热组织中晶粒的平均直径已经接近于快速凝固材料组织在相同或相似条件下的二次加热组织。图 4(c)～4(f)分别为 7075 铝合金和 TiC_P质量分数为 4.4%的 TiC_P/7075 铝复合材料在 600℃下分别保温 40、60 min 后得到的二次加热组织，与图 4(a)、4(b)相比较发现，平均晶粒尺寸都有明显的长大现象，但加入 4.4%原位 TiC 颗粒的 TiC_P/7075 铝复合材料晶粒的平均尺寸较未加入原位 TiC_P的 7075 铝合金明显减小。图 5 为 2 种材料在 600℃下分别进行二次加热保温 10、20、40、60 min 后测得的平均晶粒尺寸与保温时间的关系曲线。由图 5 可知两者之间平均晶粒尺寸的减小范围大约在 30～40 μm。

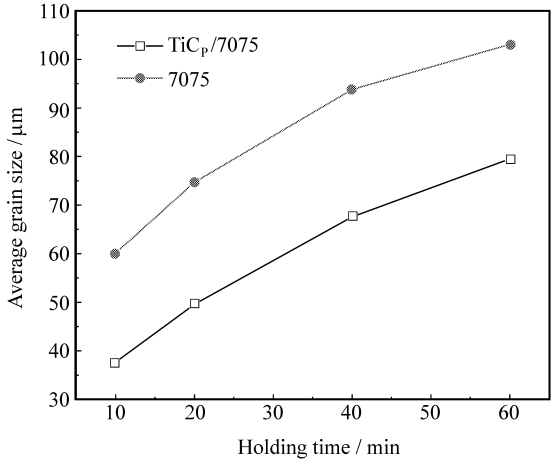


图 5　在 600℃进行二次加热时 2 种材料平均晶粒尺寸与保温时间的关系曲线

Fig. 5　Dependence of grain size of two materials on holding time at 600℃

众所周知，在加热保温条件下，晶粒长大是必然的，但是粗大的晶粒将会给后续的半固态成形产品性能带来不良的影响。因此在二次加热过程中保证获得合适比例液相的同时，抑制晶粒长大是非常重要的问题。原位 TiC_P的生成能够有效地解决这一问题，分析其原因主要有以下两点：(1) 由于 TiC_P具有很强的热稳定性，因此当含有 TiC_P的 TiC_P/7075 铝复合材料在液-固两相区进行二次加

热保温处理时不发生融化或分解等现象，仍然以颗粒形式弥散分布于整个基体中，从而阻碍合金元素扩散过程的顺利进行；(2) 由于原位 TiC_P 的生成使总体液相体积分数减少并使球形固相颗粒彼此分离，避免了颗粒团聚，也起到了细化与球化晶粒的目的。

3 结　论

(1) 采用原位反应近液相线铸造法能够制备出具有均匀等轴晶组织的 TiC_P/7075 铝复合材料。在二次加热过程中，原位 TiC_P 对近液相线铸造 7075 铝复合材料的晶粒长大行为具有明显的抑制作用。

(2) 4.4%TiC_P/7075 铝基复合材料在 600℃的液相率为 33.2%，在此温度分别保温 10、20、40、60 min，晶粒为均匀的近球状晶，平均晶粒尺寸较 7075 基体铝合金减小 30～40 μm，更适合于半固态触变成形。

参考文献：

[1] Kenneth P Y. Recent advance eosin semi solid metal (SSM) cast aluminum and magnesium components [C] // 4th International Conference on Semi-solid Processing of Alloys and Composites. Sheffield, England: The University of Sheffield Press, 1996: 229-233.

[2] 路贵民，董　杰，谷晓峰，等. 7075 铝合金液相线铸造过程中的形核[J]. 东北大学学报:自然科学版，2002，23(1)：38-40.
Lu Guimin, Dong Jie, Gu Xiaofeng, et al. Nucleation and structures of 7075 aluminum alloy hold near liquidus [J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2002, 23(1): 38-40.

[3] 王　平，崔建忠. 近液相线法铸造非枝晶 A356 合金组织与成形性能[J]. 金属学报，2002，38(9)：952-955.
Wang Ping, Cui Jianzhong. Non-dendrites microstructure of A356 alloy obtained by the nearby liquidus casting and thixoformed properties [J]. Acta Metallurgical Sinica, 2002, 38(9), 952-955.

[4] 刘金水，舒　震，肖汉宁，等. 原位 TiC 粒子增强 ZA43 复合材料的制备及组织性能[J]. 复合材料学报，1999，16(3)：67-69.
Liu Jinshui, Shu Zhen, Xiao Hanning, et al. Preparation and microstructure and mechanical properties of in situ formed tic particulate reinforced ZA43 composites [J]. Acta Materiae Composite Sinica, 1999, 16(3): 67-69.

[5] Molenaar J M M, Salesmans F W H C, Katgerman L. Analysis of process limits for continuous thixopic slurry casting [J]. Journal of Materials Science, 1985, 20(2): 700-709.

[6] 刘慧敏，任　云，刘　军，姚青虎. 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)：277-279.
Liu Huimin, Ren Yun, Liu Jun, Yao Qinghu. Grain growth of in-situ reactive liquidus cast Al alloy at semi-solid state [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2006(1): 277-279.

[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.
Wu Gong, Yao Liangjun, Li Zhenxia, et al. Handbook of Aluminum and Aluminum Alloys [M]. Beijing: Science Press, 1997: 255-256.

[8] Xia K, Tausing G. Liquidus casting of a wrought aluminum alloy 2618 for thixoforming [J]. Materials Science and Engineering Ad, 1998, 246(1/2): 1-9.

[9] Gebelin J C, Suery M, Favier D. Characterization of the theological behavior in the semi-solid state of grain-refined AZ91 magnesium alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 272(1): 134-139.

[10] Lawrynowicz D E, Wolfenstine J, Lavernia E J. Grain growth mechanisms in a spray-formed Ni_3Al/Al_2O_3 composite in the presence of a liquid phase [J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 230(1/2): 1-7.

[11] Mao W M, Cui C L, Zhao A. Metal dynamical coarsening processes of microstructures in non-dendritic $AlSi_7Mg$ alloy remelted in semi-solid state [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(1): 25-28.

[12] Flemings M C. Behavior of metal alloys in the semisolid state [J]. Metallurgical Transaction A, 1991, 22(1): 957-981.

[13] Kim W T, Zhang D L, Cantor B. Nucleation of solidification in liquid droplet [J]. Metall Trans A, 1991, 22(10): 2487-2501.

[14] 谢水生，黄声宏. 半固态金属加工技术及应用[M]. 北京：冶金工业出版社，1999：13-16.
Xie Shuisheng, Huang Shenghong. Technology and application of semi-solid forming [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1999: 13-16.

[15] 刘慧敏，王洪斌，杨　滨，等. 原位 TiC 颗粒对喷射成形铝合金组织的影响[J]. 北京科技大学学报，2003，25(4)：338-339.
Liu Huimin, Wang Hongbin, Yang Bin, et al. Effect of in-situ TiC particles on microstructure of spray-deposited 7075 alloy [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2003, 25(4): 338-339.