文章编号: 1004-0609(2014)05-1133-08

TiB₂/7075 铝基复合材料流变挤压成形工艺

甘贵生1,杨 滨2

(1. 重庆理工大学 材料科学与工程学院,重庆 400054;2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室,北京 100083)

摘 要:采用原位反应制得纯净的 TiB₂/7075 铝基复合材料,并经保温二弯通道挤压成形制备半固态 TiB₂/7075 复合材料。研究表明:在增强颗粒冲刷搅拌和对流的共同作用下,熔体迅速形核并球化;经二弯石墨通道挤压成 形,3%TiB₂/7075(质量分数)铝基复合材料晶粒尺寸达到 35.9 μm,形状因子为 0.97;颗粒含量为 4.5%时,晶粒尺 寸达到 22.53 μm,形状因子为 0.98;颗粒含量为 6%时,晶粒尺寸达到 28.0 μm,形状因子为 0.92。 关键词:复合材料;原位反应;半固态;挤压成形 中图分类号:TG146.2 文献标志码:A

Rheo-casting forming process of TiB₂/7075 aluminium matrix composites

GAN Gui-sheng¹, YANG Bin²

School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;
 State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Novel reactive technique was employed in the synthesis of 7075 Al matrix composites, and $TiB_2/7075$ semi-solid composites were prepared by rheocasting forming after flowed through two serpentine graphite channel. The results show that the combination of particles scouring and convection lead to nucleation and globalization of the grain. After the rheocasting process with two serpentime graphites, the mean grain size and shape factor of the $3\%TiB_2/7075$ (mass fraction) composite are $35.7 \,\mu$ m and 0.97, respectively. The mean grain size and shape factor of the $4.5\%TiB_2/7075$ composite and $6\%TiB_2/7075$ composite are $22.53 \,\mu$ m, 0.98 and $28 \,\mu$ m, 0.92, respectively.

Key words: composite; in-situ reaction; semi-solid state; rheo-casting forming

自 20 世纪 70 年代起,半固态成形技术飞速发展, 被认为是 21 世纪最具有发展前途的材料成型技术之 一^[1]。传统的半固态成形方法如机械搅拌、电磁搅拌 和双螺旋等都是需要较大的剪切速率或较长剪切时 间,这样给半固态成形带来了诸如效率低、能耗高等 问题。近期,也产生了一系列不需太大剪切速率的半 固态成型工艺,如冷却斜槽法^[2-3]、蛇形管法^[4-6]和剪 切低温浇铸法(LSPSF)^[7-8]等。

7xxx 系铝合金枝晶发达,固相率随温度变化敏

感,使用现有半固态成形方法难以得到较为理想的半 固态材料。TiC、TiB₂、Al₂O₃颗粒具有强度高、比刚 度高、耐磨性好、热膨胀系数小等优异的综合性能, 同时与 Al 具有较好的错配关系,常作为铝合金的细化 剂^[9-16]。本文作者早前研究了 TiB₂颗粒对 7075 铝合 金半固态浆料组织的影响,但对其流变成形工艺尚未 作深入的研究^[17]。在此,本文作者通过在 7075 铝合 金中生成 TiB₂颗粒来细化组织,将均匀的熔体通过简 易的弯曲通道系统(蛇形管改进)后,直接挤压成形,

收稿日期: 2013-05-29; 修订日期: 2014-02-20

基金项目:国家高技术研究发展计划资助项目(2009AA03Z523);重庆理工大学科研启动基金资助项目(2012ZD12);重庆市教委/科技研究一般项目(KJ130813)

通信作者: 甘贵生, 博士; 电话: 15213450861; E-mail: ggs@cqut.edu.cn

中国有色金属学报

研究 TiB₂颗粒对 7075 铝合金半固态流变成形组织的 影响。

1 实验

试验材料选用 7075 铝合金,其液相线为 635 ℃,固相线为 477 ℃,表1 所列为其主要成分。

表1 7075 铝合金的主要成分

Table 1Chemical composition of 7075 Al alloy (massfraction, %)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
0.18	0.26	1.51	0.15	2.36	0.25	5.52	Bal.

在电阻炉中将 7075 铝合金加热至(850±5) ℃,加入按化学比配好并经混匀、烘干、预热好的 K₂TiF₆(质量分数>97%)和 KBF₄(质量分数>97%)混合盐,用石 墨搅拌器充分搅拌,反应结束后降温至 720 ℃,扒除 表面残余盐,加入精炼剂进行精炼和除气。将 670 ℃ 的复合材料熔体注入垂直放置直径为 *d* 20 mm 二弯石 墨通道(保温 400 ℃),流进直径为 *d* 50 mm、高度为 50 mm 的型腔(材料为 H13,400 ℃保温)后,立即进行 挤压成形,其工艺过程如图 1 所示。压力机为立式四 柱液压机,额定压力为 100 t,额定压强为 30 MPa, 压头下压速度为 1.5 mm/s,保压 10 s。

将流变挤压后的试样进行热处理,热处理工艺为 (475℃、4h)+(120℃、24h)。热处理后将试样切割成 直径为 *d*₀=3 mm 的圆棒试样,进行拉伸测试。截取挤 压试样中部进行组织观察,并用金相分析软件 Image-Pro 测出初生晶的平均面积然后再算出等效直径,其计算公式为 $D = 2\sqrt{S/\pi}$, $l = \frac{4\pi S}{C^2}$,其中D表示晶粒直径,S表示晶粒面积,C表示晶粒周长,l表示形状因子,l=1时说明晶粒最圆整,为球形。

2 结果与讨论

2.1 TiB₂颗粒对流变挤压 7075 铝合金组织的影响

图 2 所示为 670 ℃压铸成形 7075 铝合金及 TiB₂/7075 复合材料直接浇铸型腔(400 ℃保温)挤压后 的组织。可以看到 7075 铝合金主要由树枝晶组成,添 加 1.5%TiB₂后,开始向蔷薇状组织转化;添加 3%TiB₂ 后,就能获得均匀蔷薇状组织;添加 4.5%TiB₂时,晶 粒尺寸最小,多在 30 μm 左右,形状趋于球形;添加 6%TiB₂后,组织又转化为树枝晶,晶粒粗大;添加 9%TiB₂时晶界明显宽化。

图 3 所示为 670 ℃的 TiB₂/7075 复合材料经二弯 石墨通道(400 ℃保温)流进 *d* 50 mm 的型腔(400 ℃保 温)挤压成形并热处理的组织。由图 3 可看出,添加 1.5%TiB₂后,复合材料组织仍为蔷薇状,但明显不同 于直接挤压的组织。颗粒含量超过 1.5%时,TiB₂/7075 复合材料组织均趋于球形。经计算,颗粒含量为 3% 时,7075 铝合金晶粒尺寸达到 35.9 µm,形状因子为 0.97;颗粒含量为 4.5%时,晶粒尺寸达到 22.53 µm, 形状因子为 0.98;颗粒含量为 6%时,晶粒尺寸达到 28.0 µm,形状因子为 0.92;颗粒含量为 9%时,晶粒 尺寸达到 29.62 µm,形状因子为 0.94。即随着颗粒含





Fig. 1 Schematic diagram of rheocasting forming process of TiB2/7075 composite: (a) Pouring; (b) Moving; (c) Die-casting



图 2 670 ℃浇注并直接挤压成形的 7075 铝合金及 TiB₂/7075 复合材料的显微组织 Fig. 2 Microstructures of 7075 Al alloy and TiB₂/7075 composites by extruding at 670 ℃: (a) 7075; (b) 1.5%TiB₂/7075; (c) 3%TiB₂/7075; (d) 4.5%TiB₂/7075; (e) 6%TiB₂/7075; (f) 9%TiB₂/7075

量增多, 晶粒尺寸也是先减小, 随后反而增大。金属 液在冷却管外壁上形成的晶核随即被高速旋转的金属 液冲刷而脱落, 成为液相中的游离晶核, 因此, 可以 看成金属熔体在过冷条件下具有足够多的形核质点 (见图 4(a))。因此, 熔体在高温通道内流动的作用表现 在以下几个方面: 1) 流动过程中的自搅拌和冲刷作 用; 2) 缓慢的降温作用; 3) 足够的形核核心(外加颗 粒), 使得熔体下落到管内一瞬间迅速形核。

在管壁凝固的晶核不断被卷入熔体中,部分重熔, 部分保留下来。熔体到达型腔内,在较大的冲击作用 下,沿腔壁上升后下落。由于存在着较强的对流作用 (见图 4(b)),有效过冷层和流动边界层的对流过程中 液固相生长界面的形貌起决定性作用。正是在颗粒冲 刷和对流的共同作用下,熔体迅速形核并球化长大。

2.2 TiB₂颗粒对流变挤压 7075 铝合金拉伸断口的影响

图 5 所示为 7075 铝合金直接挤压和 TiB₂/7075 复 合材料经过二弯道后挤压成形并热处理后的拉伸断口 形貌。试样在拉伸时,没有明显的颈缩现象,宏观上 表现为脆性断裂,而微区表现为韧性断裂。

图 6 所示为 7075 铝合金直接挤压和 TiB₂/7075 复 合材料经二弯道后挤压成形并热处理后拉伸断口韧窝 的放大形貌。由图 6 可以看到,断口上存在明显的 TiB₂ 颗粒以及 TiB₂被拔出后的凹坑。在裂纹扩展过程中, TiB₂颗粒明显阻碍裂纹的扩展,裂纹扩展到 TiB₂颗粒



图 4 熔体在弯道中形核与游离示意图和熔体到达型腔内运动过程示意图Fig. 4 Schematic diagrams of nucleation and peeling away in channel (a) and filling process (b) of melt

附近时,裂纹改变方向,沿界面绕过颗粒后继续扩展。 在断口处存在大量的 TiB₂ 颗粒,尺寸约为 900 nm(见 图 6(b))。添加 9%TiB₂/7075 复合材料中 TiB₂ 的颗粒尺 寸较添加 3%TiB₂/7075 的小。

在 7075 铝合金和颗粒含量较少的 TiB₂/7075 复合 材料的断口中没有发现裂纹,但当颗粒含量增大到 9%



图 5 7075 铝合金直接挤压和 TiB₂/7075 复合材料经过二弯道后挤压成形并热处理后的拉伸断口形貌 Fig. 5 Tensile fracture morphologies of 7075 Al alloy and TiB₂/7075 composites by extruding after being flowed through two serpentine graphite channel at 670 ℃: (a) 7075; (b) 3%TiB₂/7075; (c) 6%TiB₂/7075; (d) 9%TiB₂/7075



图 6 7075 铝合金直接挤压和 TiB₂/7075 复合材料经二弯道后挤压成形并热处理后拉伸断口韧窝的放大形貌 Fig. 6 Tensile fracture morphologies of 7075 Al alloy and TiB₂/7075 composites by extruding after being flowed through two serpentine graphite channel at 670 ℃: (a) 7075; (b) 3%TiB₂/7075; (c) 6%TiB₂/7075; (d) 9%TiB₂/7075

时,在断口处出现裂纹(见图 7)。用排水法对其密度测量后发现,670℃压铸成形 7075 铝合金直接挤压后的密度与理论密度相当。而添加 3%、6%和 9%颗粒经弯曲通道后挤压,其密度分别只有理论密度的 97%、87%

和 90%。由于半固态挤压成形较液态成型需要更高的 压力,但在本试验中压力只有 30 MPa,所以复合材料 疏松。同时,由于加入的颗粒是硬质相,当其含量增 大到一定值时(如质量分数为 9%时,此时体积分数为



图7 经二弯道挤压成形并热处理后9% TiB₂/7075 复合材料 拉伸断口处裂纹形貌

Fig. 7 Crack morphology of fracture in 9%TiB₂/7075 composites by extruding after being flowed through two serpentine graphite channel at 670 °C

26.18%), 拉伸过程中基体晶格发生畸变, 此时导致颗 粒脱落而产生裂纹。从 TiB₂颗粒分布很容易判断断裂 多发生在 TiB₂颗粒/基体界面处。

2.3 TiB₂颗粒对 7075 铝合金形核能力的影响

图 8 所示为 7075 铝基复合材料挤压并热处理后拉 伸断口中 TiB₂ 的形貌。由图 8 可见,拉伸断口的 TiB₂ 颗粒多成片状。在而在高倍率下 3%TiB₂/7075 合金的 晶界处 TiB₂ 颗粒尺寸多为 900 nm,9%TiB₂/7075 合金 的晶界处 TiB₂ 颗粒尺寸多为 200~400 nm。

图 9 所示为 7075 铝基复合材料铸态(未挤压)组织 中 TiB₂的形貌和分布。由图 9 可以看出, 3%TiB₂/7075 合金的晶界处 TiB₂颗粒尺寸多在 900~1400 nm, 个别



图8 铝基复合材料经二弯道挤压成形并热处理后拉伸断口中 TiB2 的形貌

Fig. 8 Micrographs showing distribution of TiB_2 particles in tensile fracture of $TiB_2/7075$ composites by extruding after being flowed through two serpentine graphite channel at 670 °C: (a) 3% $TiB_2/7075$; (b) 9% $TiB_2/7075$





Fig. 9 Micrographs showing distribution of TiB_2 particles in cast aluminum based composite materials: (a), (b) 3% $TiB_2/707$; (c), (d) 9% $TiB_2/7075$

甚至能达到 2000 nm, TiB₂颗粒大致呈六边形或四方 形,弥散分布在晶界处。当颗粒含量达到 9%时,少 量大尺寸 TiB₂颗粒分布在晶界处,晶界附近的晶核内 弥散分布着大量细小的 TiB₂颗粒,颗粒尺寸约为 100~400 nm,形状为不规则的多边形。

由此看见,随着添加颗粒含量的增加,原位反应 放热量趋向剧烈,生成的TiB₂颗粒尺寸减小,形貌也 发生改变。小尺寸颗粒形核能力发生改变,容易在晶 界附近被捕获,最终造成复合材料的组织随添加颗粒 含量而发生变化。

图 10 所示为 Ti-A1-B 三元合金富 Ti 侧相图液相 面投影图。从图 10 可以看出,当合金含 Al 量为 50%~54%, 当 B 含量大于 0.8%时, 初生相为 TiB₂。 随着初生相 TiB,的析出,熔体中 B 含量减少、Al 含 量增加,熔体成分向 b-s-p-k 线变化直至与这条线相 交,发生 $L \rightarrow \alpha(Al) + TiB_2$ 的共晶反应。TiB₂的晶体结 构决定了其生长形貌为六面棱柱状,柱面的生长速度 与基面的相近。那些形核较早的初生 TiB2 有较长的生 长时间,且生长环境近似于自由生长,最后成长为近 等轴的六面棱柱形;那些形核较晚的初生 TiB,即在熔 体成分向 b-s-p-k 线变化直至快与 b-s-p-k 线相交时 形核的初生 TiB₂, 刚形核不久就发生 $L \rightarrow \gamma + TiB_2$ 共晶 反应,此时初生相 TiB2 晶核将与共晶反应相同时长 大。其生长空间因受到 α 或 γ 相的限制, 使其晶体 2 个方向的生长速度变慢甚至停止,容易生长为片状 [18-22]。由图9可以看出,720℃压铸成形铝基复合材 料于室温石墨模具中凝固时,组织中TiB2颗粒近似于 自由生长,生长为近等轴的六面棱柱形(四边形);而 铝基复合材料在半固态温度下于H13不锈钢模具中迅 速挤压时,由于存在固相颗粒,且凝固时间短,因此, 生长空间受到限制,容易生长为片状。



图 10 Ti –Al-B 三元合金富 Ti 侧相图液相面投影图^[18–22] Fig. 10 Preliminary liquidus projection on titanium-rich side of Ti-Al-B ternary diagram^[18–22]

3 结论

1) 7075 铝合金挤压组织主要由树枝晶组成,添加 1.5%TiB₂ 后开始向蔷薇状组织转化,添加 3%TiB₂ 就 能获得均匀蔷薇状组织;添加 4.5%时,7075 铝合金 的晶粒尺寸达到最小值,多在 30 μm 左右,形状趋于 球形;添加 6%TiB₂ 后,7075 铝合金的组织又转化为 树枝晶,晶粒粗大;添加 9%TiB₂时,7075 铝合金的 晶界明显宽化。

 2) 经二弯石墨通道流变挤压成形,3%TiB₂/7075 铝基复合材料晶粒尺寸达到 35.9 μm,形状因子为 0.97; TiB₂颗粒含量为 4.5%时,晶粒尺寸达到 22.53 μm,形状因子为 0.98; TiB₂颗粒含量等于 6%时,晶 粒尺寸达到 28.0 μm,形状因子为 0.92; TiB₂颗粒含 量为 9%时,晶粒尺寸达到 29.62 μm,形状因子为 0.94。

3) 熔体在高温弯曲通道的冲刷和自搅拌作用下, 在管壁凝固的晶核不断地被卷入熔体中,部分重熔。 熔体到达型腔内,在较大的冲击作用下,沿腔壁上升 后下落,产生强烈对流。正是在增强颗粒(形核核心) 冲刷搅拌和对流的共同作用下,熔体迅速形核,晶粒 球化。

4) TiB₂/7075 复合材料经二弯道挤压成形并热处 理拉伸时,没有明显的颈缩现象,宏观上表现为脆性 断裂,而微区表现为韧性断裂。当颗粒体积含量增大 时,拉伸过程中引起基体晶格的畸变,导致颗粒脱落 而产生裂纹。

5) 经由二弯道挤压成形并热处理拉伸断口和铸态组织中的 TiB₂ 形貌表明,随着添加颗粒含量的增加,原位反应放热量趋向剧烈,生成的 TiB₂颗粒尺寸减小,形貌也发生改变。小尺寸颗粒形核能力发生改变,容易在晶界附近被捕获,最终造成复合材料的组织随添加颗粒含量的变化而发生变化。

REFERENCES

- FLEMINGS M C. Behavior of metal alloys in the semi-solid state[J]. Metall Trans A, 1991, 22(5): 957–981.
- [2] HAGA T, SUZUKI S. Casting of aluminum alloy ingots for thixoforming using a cooling slope[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2001, 118: 169–172.
- [3] GUAN R G, ZHAO Z Y, DAI C G, LEE C S, LIU C M. A novel semisolid rheo-rolling process of AZ31 alloy with vibrating sloping plate[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2013, 28: 299–305.

- [4] CHEN Z Z, MAO W M, WU Z H. Influence of serpentine channel pouring process parameters on semi-solid A356 aluminum alloy slurry[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 985–990.
- [5] 杨小容,毛卫民,高冲.采用蛇形管道浇注法制备半固态 浆料[J].中国有色金属学报,2009,19(5):869-873.
 YANG Xiao-rong, MAO Wei-min, GAO Chong. Preparation of semi-solid feedstock by serpentine pipe pouring[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 869-873.
- [6] YANG X R, MAO W M, SUN B Y. Preparation of semisolid A356 alloy slurry with larger capacity cast by serpentine channel[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 455–460.
- [7] GUO H M, YANG X J, HU B. Rheocasting of A356 alloy by low superheat pouring with a hearing field[J]. Acta metallurgica sinica (English Letter), 2006, 19(5): 328–334.
- [8] GUO H M, YANG X J, HU B. Low superheat pouring with a shear field in rheocasting of aluminum alloys[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2008, 2: 54–59.
- [9] YANG B, FENG W, ZHANG J S. Microstructural characterization of in situ TiC/Al and TiC/Al-20Si-5Fe-3Cu-1Mg composites prepared by spray deposition[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 4977–4989.
- [10] YANG B, GAN G S, ZHANG H B, FANG Z Z. Microstructural characterization and wear behavior of in situ TiC/7075 composites synthesized by displacement reactions and spray forming[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528 (18): 5649–5655.
- [11] GAN G S, ZHANG L, LU Y, YANG B. Effect of TiB₂ additions on the microstructure of spray-formed Si-30Al composite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 2242–2247.
- [12] YANG B, SUN M, GAN G S, ZHANG H B, FANG Z Z. In situ Al₂O₃ particle-reinforced Al and Cu matrix composites synthesized by displacement reactions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 494(1/2): 261–265.
- [13] MICHAEL RAJAN H B, RAMABALAN S, DINAHARAN I, VIJAY S J. Synthesis and characterization of in situ formed titanium diboride particulate reinforced AA7075 aluminum alloy cast composites[J]. Materials and Design, 2013, 44: 438–445.
- [14] LI P T, LI YG, NIE J F, et al. Influence of forming process on three-dimensional morphology of TiB₂ particles in Al-Ti-B

alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 564-570.

- [15] RAJASEKARAN N R, SAMPATH V. Effect of in-situ TiB₂ particle addition on the mechanical properties of AA 2219 Al alloy composite[J]. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 2011, 10(6): 527–534.
- [16] LI G, ZHENG M, CHEN G. Mechanism and kinetic model of In-situ TiB₂/7055Al nanocomposites synthesized under high intensity ultrasonic field[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 26(5): 920–925.
- [17] GAN G S, YANG B, WU H C, HAN J, GAO Q, DU C H. The effect of TiB₂ particles on the microstructure of semi-solid 7075 alloy slurry[J]. Materials Transactions, 2012, 53(6): 1178–1183.
- [18] ZHANG H, GAO W L, JIN Y X, ZENG S Y. Evolution of solid-liquid interface morphology of primary TiB₂ in non-equilibrium solidified Ti-Al-B alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2002, 12(3): 437–440.
- [19] 张 虎,高文理,张二林,曾松岩. Ti-54Al-xB 合金中 TiB₂的 形貌演变及生长机理[J]. 金属学报,2002,38(7):699-702.
 ZHANG Hu, GAO Wen-li, ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan. Morphology evolution and growth mechanism of TiB₂ in Ti-54Al-xB alloys[J]. Acta metallurgica sinica, 2002, 38(7): 699-702.
- [20] 张 虎,高文理,何建平,张二林,曾松岩.硼含量对 Ti-50Al-xB 合金中 TiB₂ 微观形貌的影响[J].材料工程,2001, 12:36-39.
 ZHANG Hu, GAO Wen-li, HE Jian-ping, ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan. Effect of B content on the morphology of TiB₂ in Ti-50Al-xB alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2001, 12:
- 36-39.
 [21] 高文理,张 虎,王 群,曾松岩,陈振华.TiB₂/Ti-Al复合材 料中棒状 TiB₂ 晶体的微观特征[J].特种铸造及有色合金, 2005,25(6):321-322.
 GAO Wen-li, ZHANG Hu, WANG Qun, ZENG Song-yan, CHEN Zheng-hua. Micromorphology and distribution characteristics of TiB₂ needles in TiB₂/Ti-Al composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2005, 25(6): 321-322.
 [22] 高文理,张 虎,张二林,曾松岩.TiAl-B 合金中 TiB₂微观形
- 本的主要存在方式[J]. 铸造技术, 2003, 24(3): 176-178.
 GAO Wen-li, ZHANG Hu, ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan.
 Existing way of the morphology of TiB₂ in TiAl-B alloy.
 Foundry Technology, 2003, 24(3): 176-178.

(编辑 龙怀中)