

熔铸 - 原位反应喷射成形 7075/TiC 复合材料的拉伸性能*

杨滨 王锋 段先进 张济山

陈国香

(北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083) (南昌大学机电学院, 南昌 330029)

摘要 利用熔铸 - 原位反应喷射沉积成形技术制备了 TiC 颗粒增强 7075 Al 基复合材料. 测试了复合材料的拉伸性能. 结果表明: 在预制块中选取 Ti:C=1:1 配比, 复合材料中存在较多的条、块状 Al_3Ti 相, 致使复合材料的拉伸强度和延伸率均比未增强合金低; 选取 Ti:C=1:1.3 的配比, 有助于消除 Al_3Ti 脆性相, 提高复合材料的拉伸强度. 进一步讨论了提高熔铸 - 原位反应喷射沉积成形 7075/TiC Al 基复合材料拉伸强度的途径.

关键词 熔铸 - 原位反应, 喷射成形, 铝基复合材料, 拉伸性能

中图分类号 TG302.3

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)03-0311-04

THE TENSILE PROPERTIES OF 7075/TiC COMPOSITES PREPARED BY MELT *IN SITU* REACTION SPRAY FORMING

YANG Bin, WANG Feng, DUAN Xianjin, ZHANG Jishan

State Key Lab. for Advanced Metal Material, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

CHEN Guozhang

Department of Mechanical and Electronic Engineering, Nanchang University, Nanchang 330029

Correspondent: YANG Bin, Tel: (010)62332508, Fax: (010) 62332508, E-mail: byang@bj163.com

Manuscript received 2000-08-25, in revised form 2000-12-08

ABSTRACT The TiC reinforced 7075 Al matrix composites have been successfully fabricated by melt *in situ* reaction spray forming. The tensile properties of the composites were tested. Both theoretical and experimental results have shown that some strip or rectangular like Al_3Ti exist in the 7075/TiC composites when Ti:C=1:1 in the preforms, which is harmful to the tensile properties of the composites. Al_3Ti phase can be eliminated in the final product when Ti:C=1:1.3 in the preforms, which is beneficial to the tensile properties of the composites. Finally, the way of further improving the strength of 7075/TiC composites was also discussed.

KEY WORDS melt *in situ* reaction, spray forming, aluminum matrix composite, tensile property

目前国内外喷射沉积成形颗粒增强金属基复合材料制备技术大多是在喷射成形过程中将一定量的增强相颗粒喷入雾化锥中, 与金属熔滴强制混合(或原位反应)后在沉积器上沉积以获得复合材料坯件^[1-4]. 这类方法的最大缺点在于增强颗粒利用率低、材料制备成本高. 最近, 作者将增强相的生成置于熔化室合金熔体中完成, 然后再进行后续的雾化喷射沉积成形, 成功地开发出一种熔铸 - 原位反应喷射沉积成形金属基复合材料制备新技术^[5]. 该技术的突出优点是: 颗粒在熔体内部原位反应生成, 不存

在颗粒损失问题, 有利于降低复合材料的制备成本; 可沿用现行喷射沉积成形制备金属材料的各项工艺参数, 设备无需作任何改进.

本文着重探讨熔铸 - 原位反应喷射沉积成形 TiC 颗粒增强 7075 Al 基复合材料的拉伸性能.

1 实验方法

将 Ti 粉 (<50 μm), 石墨粉 (>75 μm), Al 粉 (<75 μm) 按一定比例在混粉机上混合均匀, 并压制直径 20 mm×25 mm 的预制块备用. 将坩埚中的 7075(Zn 5.7, Mg 2.5, Cu 1.8, Cr 0.2, Mn \geq 0.15, Fe \geq 0.15, Si \geq 0.15, Al 余量, 质量分数, 下同) 合金升温至 900 $^{\circ}C$, 用石墨钟罩将一定量的 Ti-C-Al 预制块压入此合金液中. 反应完成后降温至 730 $^{\circ}C$ 并用六氯乙烷和氟硅酸钠精炼

* 国家自然科学基金资助项目 59774032 和江西省自然科学基金资助项目 975018

收到初稿日期: 2000-08-25, 收到修改稿日期: 2000-12-08

作者简介: 杨 滨, 男, 1960 年生, 副教授, 博士

除气。熔体再次被升温至 810 ℃ 时, 采用喷射成形方法制备 7075/TiC 复合材料。喷射成形工艺参数选择如表 1 所示。

表 1 喷射沉积成形 7075/TiC 复合材料的工艺参数
Table 1 The spray-forming processing parameters of 7075/TiC composite

Atomizing gas	N ₂
Atomizing pressure	0.6 MPa
Superheat of 7075 alloy	150 ℃
Deposition distance	390 mm
Diameter of delivery tube	3.1 mm

沉积坯件尺寸约直径 100 mm×120 mm。沉积坯材料的密度达到理论密度的 92%。沿沉积坯件纵剖面方向取中心部位材料在 360 ℃ 下热挤压, 挤压比为 10:1, 挤压后获得直径为 15 mm 的棒材, 冷却介质为空气。T6 热处理为 500 ℃ 固溶处理 1.5 h 后淬水, 120 ℃ 人工时效 24 h。拉伸实验在 MTS-810 试验机上进行, 拉伸速度为 0.5 mm/s。

利用 S360, XL-30FEG 扫描电镜和 H800 透射电镜观察复合材料的显微组织, 相结构分析在日本 Rigaku 衍射仪上进行。用 KONTRON IPS 500 图像分析仪分析 7075 铝合金熔体中内生 TiC 颗粒的尺寸分布。

2 实验结果与讨论

2.1 7075/TiC 复合材料 (Ti:C=1:1) 的拉伸性能

金相分析表明^[5], 喷射沉积成形坯件中 TiC 增强颗粒分布均匀。在预制块中选取生成 TiC 的化学计量比 Ti:C=1:1, 测试了喷射沉积成形 7075/TiC 复合材料的常温拉伸性能 (表 2)。结果表明, 此时复合材料的拉伸强度和延伸率均比未增强合金低。组织观察发现喷射沉积 7075/TiC 复合材料 (Ti:C=1:1) 中存在较多的条、块状 Al₃Ti 相 (图 1 所示)。由于 Al₃Ti 是一种拉伸强度很低的脆性金属间化合物, 因此, 复合材料在拉伸变形过程中, Al₃Ti 的择优断裂便导致了复合材料低的断裂强度。

Ti:C=1:1 时复合材料中出现 Al₃Ti 相的原因可解释为: 预制块受热后其中的铝粉首先熔化。这些熔融 Al 很快被预制块中的 Ti、C 粉吸附。一方面, Ti 粉表层的 Ti 会溶解于熔融 Al 中, 当熔融的 Ti 浓度等于或大于 0.15% (胞晶成分) 时会发生胞晶反应生成 Al₃Ti 并向 Al 液中扩散^[6]。另一方面, 远离 Ti 颗粒的 Al₃Ti 由于温度

很高, Ti 浓度较低, 又容易分解成 Al、Ti。分解的 Ti 会通过 Al 液扩散至 C 颗粒上形成富 Ti 层。C 与 Ti 在界面上发生反应生成 TiC。随着反应的进行, Al 液中的 Ti 会逐渐降低, 使得已形成的 Al₃Ti 会逐渐分解为 Ti 和 Al。当 Ti 量相对过剩时, 一方面, Al₃Ti 量会显著增加。另一方面, Al₃Ti 周围的 Ti 浓度较高, 使得已形成的 Al₃Ti 不易分解为 Ti 和 Al, 最终导致 Al₃Ti 量增加。Ti 量过剩时, 增加预制块中的含 C 量使之与 Ti 尽量完全反应生成所需的 TiC 应该有助于消除复合材料中的 Al₃Ti 相。

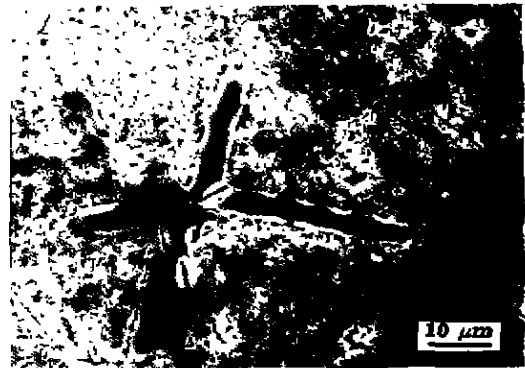


图 1 喷射沉积 7075/TiC 复合材料中的 Al₃Ti 相 (Ti:C=1:1)
Fig.1 Morphology of Al₃Ti phase in the 7075/TiC composite (Ti:C=1:1)

2.2 7075/TiC 复合材料 (Ti:C=1:1.3) 的拉伸性能

图 2 是 Ti:C=1:2, Al 含量分别为 5% (质量分数, 下同), 25%, 35% 条件下, 预制块反应后的 X 射线衍射图。可知, 当 Ti:C=1:2, Al 含量为 5%—35% 时, 原位反应后最终产物中不会出现 Al₃Ti 相。但研究发现, 此时最终产物中又出现了另一脆性相 Al₄C₃ (图 2)。这显然是由于 C 量相对过剩所致。通过在 Ti:C=1:1—1:2 之间选择更合适的 Ti:C 摩尔比, 发现 Ti:C=1:1.3 时最终产物中既不会出现 Al₃Ti 相, 也不会出现 Al₄C₃ 相。图 3 示出的是预制块中 Ti:C=1:1.3 时所获复合材料的典型微观组织。可以看出, 条状的 Al₃Ti 相被完全消除。

表 3 列出了该工艺条件下喷射沉积成形 7075/TiC 复合材料的常温拉伸性能。结果显示, 复合材料的延伸率与基体相近, 拉伸强度提高 4.2%。

复合材料的延伸率保持与基体相近的原因是由于原

表 2 喷射沉积成形 7075/TiC 复合材料 (Ti:C=1:1) 的常温拉伸性能
Table 2 Tensile properties of the extruded and treated 7075 alloy and 7075/TiC composites (Ti:C=1:1)

Materials	Ultimate tensile strength, MPa		Tensile elongation, %	
	3%TiC	5%TiC	3% TiC	5% TiC
7075/TiC composites (Ti:C=1:1)				
unreinforced 7075 alloy produced by extruded and treated after deposition	643	627	10	6.3
		589		5.8

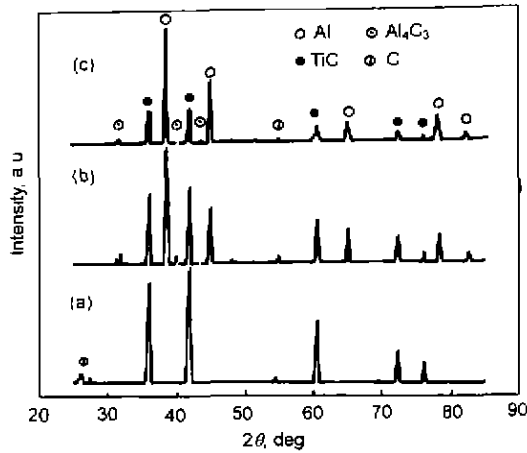


图 2 Ti:C=1:2 时预制块反应后的 X 射线衍射图
Fig.2 XRD patterns of the reacted preforms with Ti:C=1:2
(a) 5%Al (b) 25%Al (c) 35%Al

位生成的 TiC 颗粒与基体的界面结合良好, 颗粒近似呈球形 (图 4), 颗粒内部应力分布比较均匀, 这对保持材料的塑性十分有利. 而外加的尖锐颗粒增强金属基复合材料, 由于尖锐颗粒中残余应力分布不均, 当受到外加载荷时, 载荷通过复合材料界面传递至颗粒上, 易使残余应力集中的颗粒尖角处断裂形成空洞而显著降低复合材料的塑性. 图 5 示出的是 Ti:C=1:1.3 时喷射沉积成形 7075/TiC 复合材料的断口形貌. 可以看出, 复合材料的断口呈典型的韧性断裂特征, 断口上存在大量的韧窝. 在韧窝的底部有许多细小凹坑, 这些凹坑可能是 TiC 颗粒拔出后留下的. 整个断面上没有发现脱粘的颗粒, 表明复合材料界面结合良好.

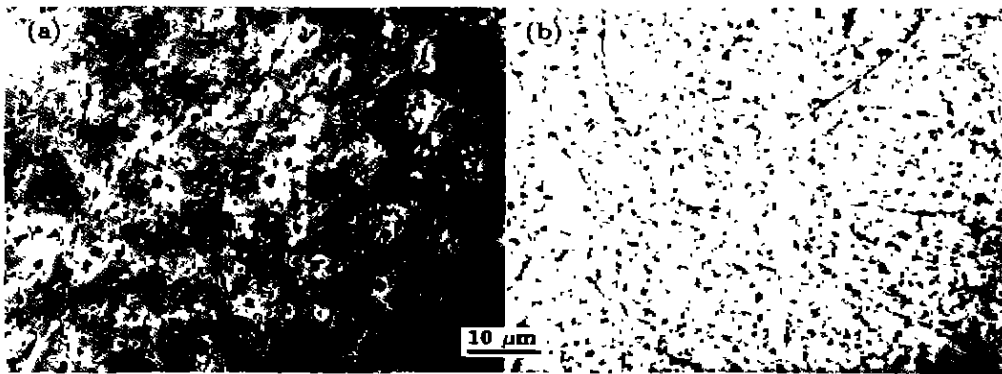


图 3 Ti:C=1:1.3 时喷射沉积 7075/TiC 复合材料的微观组织
Fig.3 Microstructures of the 7075/TiC composite (Ti:C=1:1.3) (a) 3%TiC (b) 5%TiC

表 3 喷射沉积 7075/TiC 复合材料 (Ti:C=1:1.3) 的常温拉伸性能

Table 3 Tensile properties of the extruded and treated 7075 alloy, and 7075/TiC composites(Ti:C=1:1.3)

Materials	Ultimate tensile strength, MPa		Tensile elongation, %	
	3%TiC	5%TiC	3% TiC	5% TiC
7075/TiC composites (Ti:C=1:1.3)	660	670	9.6	9.4
unreinforced 7075 alloy produced by extruded and treated after deposition	643		10	

复合材料拉伸强度提高幅度不大的原因与内生颗粒量较少和细小颗粒 (<1 μm) 数量不足有关.

内生 TiC 颗粒增强 7075 复合材料的屈服强度增量和晶粒尺寸之间的关系可用 Holl-Petch 关系加以说明. Holl-Petch 关系描述合金屈服强度增量和晶粒尺寸之间的关系式为 [7-8]

$$\Delta\sigma_{YM} \approx kD^{-1/2} \approx kd^{-1/2} \left(\frac{1 - V_p}{V_p} \right)^{1/6} \quad (1)$$

式中, $\Delta\sigma_{YM}$ 为合金屈服强度增量, k 是和一系列因素有关的因子, 其典型值约为 0.1 MPa·m^{1/2}. D 是晶粒尺寸, d 是增强颗粒尺寸, V_p 为增强颗粒的体积分数, % . 由于在 7075 合金熔体中内生一定量的 TiC 颗粒可明显细化基体晶粒 [5] (即减小 D 值), 因而合金强度得以提高. 从式 (1) 可知, 提高增强颗粒的体积分数, 可提高合金的强度. 但实验中发现, 当内生 TiC 颗粒量大于 8% 后, 合金熔体粘度增加幅度较大. Lloyd [9] 推出了复合材料粘度与基体粘度和颗粒体积分数之间的关系式

$$\eta_{MMC} = \eta_m (1 + 2.5V_p + 10.25V_p^2) \quad (2)$$

式中, η_{MMC} 为复合材料的动力粘度, η_m 为基体的动力粘度, V_p 为颗粒的体积分数 (%). 由式 (2) 知, 在熔体中加入 10% 的颗粒会使复合材料熔体的粘度增加约 35%. 而粘度增加势必会造成熔体流动速度 v 下降, 即 [10]

$$v = -\frac{\nu V_L}{\eta} \nabla(P + \rho_L g) \quad (3)$$

式中, v 为熔体的流动速度, ν 为与转晶结构和枝晶间

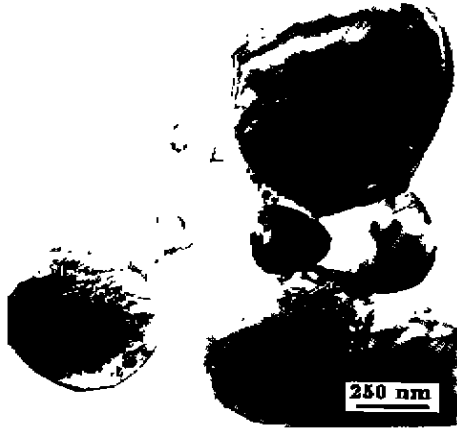


图4 利用熔铸-原位反应喷射成形技术获得的 TiC 颗粒 TEM 像

Fig.4 TEM micrograph of TiC particles in 7075/TiC composite prepared by melt *in situ* reaction spray forming

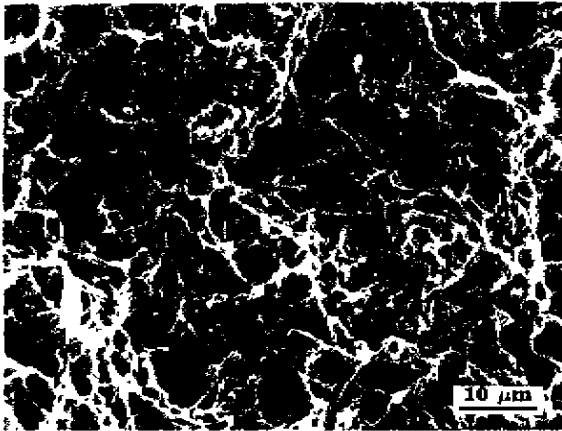


图5 喷射沉积 7075/TiC 复合材料拉伸断口照片 (Ti:C=1:1.3)

Fig.5 SEM photograph of tensile fracture surface of the 7075/TiC composite (Ti:C=1:1.3)

距有关的常数, V_L 为熔体的体积分数, P 为压力, ρ_L 为熔体密度, g 为重力加速度. 显然, 熔体流动速度的下降不利于喷射沉积成形金属基复合材料制备过程的进行. 严重时甚至会导致导液管的堵塞. 为解决提高复合材料的强度需增加颗粒的体积分数和在熔体内生大量颗粒后又会使复合材料熔体粘度增加, 从而影响喷射沉积成形金属基复合材料制备过程的进行这一矛盾问题, 只有改变喷射成形工艺参数 (如同时采取扩大导液管的直径和采用更大的气液比措施, 提高熔体的过热度等). 深入的研究正在进行之中.

另外, 从式 (1) 中可以看出, 减小增强颗粒的尺寸有利于提高复合材料的强度. 图 6 示出的是自动图像分析仪对 7075 铝合金熔体中内生 700 个 TiC 粒子进行统计分析后得出的颗粒尺寸分布图. 从图中可见, 在 7075 铝合金熔体中内生的 TiC 颗粒尺寸分布较散, 只有一部分

TiC 颗粒尺寸小于 $1 \mu\text{m}$. 它们会产生 Orowan 强化, 进一步提高合金的强度. 因此, 有必要对原位反应工艺过程进行更深入的研究, 探索出元素粉末颗粒直径、预制块密度、熔体反应温度等各工艺参数对原位反应颗粒大小的影响规律, 最终达到细化内生 TiC 颗粒尺寸, 提高复合材料强度的目的.

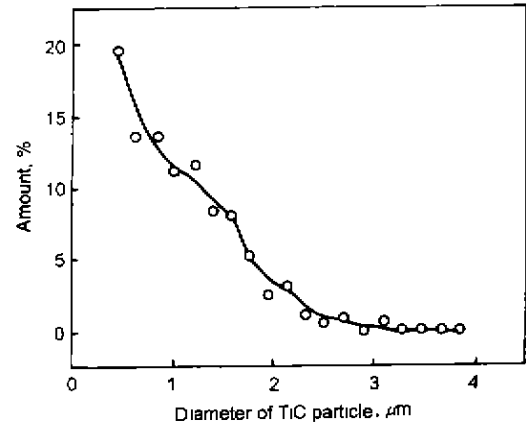


图6 7075 铝合金熔体中内生 TiC 颗粒的尺寸分布

Fig.6 Size distribution of TiC particles in 7075/TiC composite melt prepared by melt *in situ* reaction spray forming

3 结论

在预制块中选取化学计量比 Ti:C=1:1 时, 喷射成形 7075/TiC 复合材料的拉伸强度和延伸率均比未增强合金低. 这是因为喷射沉积 7075/TiC 复合材料 (Ti:C=1:1) 中存在较多的条、块状 Al_3Ti 相所致. 选取 Ti:C=1:1.3 配比后, 条、块状的 Al_3Ti 相被完全消除. 此时, 复合材料的延伸率与基体相近, 拉伸强度提高 4.2%.

参考文献

- [1] Lavernia E J, Wu Y. *Spray Atomization Deposition*. Guildford: Biddles Ltd., 1996: 8
- [2] Lavernia E J, Gupta M. *Metal Trans* 1992, 23A, 831
- [3] Mathur P, Apelian D, Lawley A. *Acta Metall Mater*. 1992; 37: 429
- [4] Seefeld T, Schubert E, Sepold S. *J Mat Synth Proc*, 1997; 5: 19
- [5] Yang B, Wang F, Cui H, Hu S C, Zhang J S, Lu: Wood J V ed., *4th International Conference on Spray Forming*. Baltimore: Osprey Metals Ltd, 1999; Vol 15: 3
- [6] Mohanty P S, Gruzleski J E. *Script Metall Mater*, 1994 31: 179
- [7] Clyne T W, Withers P J. *An Introduction to Metal Matrix Composites*, London: Cambridge University Press, 1993: 85
- [8] Petch N J. *J Iron Steel Inst*, 1953, 25: 174
- [9] Lloyd D J. *Com Sci Tech*, 1989; 35: 159
- [10] Flemings M C. *Solidification Processing*, New York: McGraw-Hill, 1974: 234