

## Cd 对铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金时效过程的影响 \*

李润霞<sup>1,2)</sup> 李荣德<sup>1)</sup> 管恒荣<sup>3)</sup> 胡壮麒<sup>3)</sup>

1) 沈阳工业大学材料学院, 沈阳 110023

2) 沈阳航空工业学院材料系, 沈阳 110034

3) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

**摘要** 合金元素 Cd 的添加促进了铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金的时效过程, 提高了合金的峰时效硬度, 加快了合金的硬化速度. 当加入 0.27% Cd 时, 合金的强度提高了 20%; 但加入量继续增大, 强度反而降低. SEM, DSC 和 TEM 分析显示, Cd 加快了亚稳相的析出, 较早地形成了细小而密集的亚稳相; 同时, 较大的富 Cd 相、少量稳定相和过剩硅相质点的均匀析出, 对合金起到了第二相强化的作用. 在这两类析出相的共同作用下, 合金获得了高的峰时效强度. 但当合金中 Cd 的含量超过 0.27% 时, 会形成一些富 Cd 的多元相和纯 Cd 质点, 这些相的出现导致了合金机械性能的下降.

**关键词** 铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金, Cd, 时效强化

中图分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)08-0867-06

## EFFECT OF Cd ADDITION ON THE AGING PROCESS OF Al-Si-Cu-Mg CAST ALLOY

LI Runxia<sup>1,2)</sup>, LI Rongde<sup>1)</sup>, GUAN Hengrong<sup>3)</sup>, HU Zhuangqi<sup>3)</sup>

1) School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023

2) Department of Material Science, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110034

3) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LI Runxia, Tel: (024)25691310, E-mail: runxia1@hotmail.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50275098)

Manuscript received 2003-09-25, in revised form 2004-04-20

**ABSTRACT** The addition of Cd promotes the age-hardening process of Al-Si-Cu-Mg alloy, increases the peak hardness and reduces the time to reach peak hardness. The UTS increases 20% when 0.27% Cd is added in, on the contrary, strength decreases if the content of Cd exceeds 0.27%. The results of SEM, DSC and TEM reveal that trace addition Cd stimulates nucleation of metastable phases and accelerates the following aging process of alloys. At the same time, some larger Cd-rich particles and stable phases formed in the matrix, which strengthen alloys as second-phase. In the combined action of those two kinds of precipitates, the peak strength of alloy improves remarkably. However, when the content of Cd exceeds 0.27% some Cd-rich phases and pure Cd particles form, and those particles soften grain boundary and result in the decrease of alloy strength.

**KEY WORDS** Al-Si-Cu-Mg cast alloy, Cd, Age-hardening

铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金具有高强度、低热膨胀系数、良好的铸造性能及耐磨性, 广泛应用于制造活塞、汽缸体、汽缸盖和曲轴箱等铸件<sup>[1,2]</sup>. 随着现代工业的发展, 特别是对产品轻量化和高强化的要求不断提高, 对具有优良综合性能的该类合金需要量越来越大. 铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金是在 Al-Si 合金中添加 Cu 和 Mg 元素,

经热处理获得高的强度. Al-Si-Cu-Mg 合金中的主要时效脱溶相为  $\theta$  和  $\beta$  序列<sup>[3,4]</sup>:  $\alpha_{SSS} \rightarrow GP \text{ 区} \rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$  相 ( $Al_2Cu$ ) 和  $\alpha_{SSS} \rightarrow GP \text{ 区} \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$  相 ( $Mg_2Si$ ). 在以往的研究中发现<sup>[5-8]</sup>, Cd, Sn, In 等微量元素可以改变 Al-Cu 系合金的时效沉淀序列, 对合金的热处理过程产生很大的影响. 其中微量元素 Cd 能强烈抑制时效过程中 GP 区的产生, 促进  $\theta'$  相的析出, 使 Al-Cu 系合金中  $Al_2Cu$  的时效沉淀过程从  $\alpha_{SSS} \rightarrow GP \text{ I} \rightarrow GP \text{ II}(\theta'') \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$  转变为  $\alpha_{SSS} \rightarrow GP \text{ I} \rightarrow \theta' + P + Cd' \rightarrow \theta' + Cd' \rightarrow \theta + Cd$ <sup>[6,9,10]</sup>. 但目前关于 Al-Si 类合金中通过添加微量元素提高合金热处理后机械性能的研究还

\* 国家自然科学基金资助项目 50275098

收到初稿日期: 2003-09-25, 收到修改稿日期: 2004-04-20

作者简介: 李润霞, 女, 1972 年生, 博士生

不多<sup>[2-11]</sup>. 本工作旨在通过扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和差热分析 (DSC) 等研究微量元素 Cd 对铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金热处理后机械性能和组织的影响.

## 1 实验材料和方法

纯 Al 和 Al-10Cu, Al-28Si, Al-10Mn, Al-4Ti(质量分数, %) 中间合金在 720 °C 加热熔清后, 加入纯 Mg 和 Cd, 六氯乙烷除气, 三元钠盐变质处理后, 在金属模中浇注成直径 12 mm×60 mm 的试棒, 实验用 4 种合金的化学成分见表 1. 试样在 N<sub>2</sub> 气保护高温炉中 525±5 °C 固溶 12 h, 60~80 °C 水淬, 淬火持续时间小于 10 s. 淬火处理后的试样在台式干燥箱中 175 °C 时效处理 2~24 h. 测试硬度的试样尺寸为直径 12 mm×5 mm, 每个硬度值为 6 个测点的平均. 依据标准 GB145-59 制备拉伸试样 (直径 5 mm×25 mm). 试样经 525±5 °C /12 h 固溶, 175 °C /6 h 时效处理后, 在 WE-10A 万能试验机上测试抗拉强度和延伸率, 拉伸速度为 0.1 mm/s, 每个值取 3 次实验的平均值.

表 1 合金的化学成分  
Table 1 Chemical composition of samples

(mass fraction, %)							
No.	Si	Cu	Mg	Cd	Mn	Ti	Al
1	9.85	1.48	0.42		0.18	0.20	Bal.
2	9.82	1.55	0.45	0.10	0.18	0.18	Bal.
3	9.78	1.51	0.43	0.27	0.18	0.19	Bal.
4	9.85	1.50	0.41	0.55	0.15	0.18	Bal.

在 DSC 实验中, 将尺寸为直径 5 mm×0.5 mm 的圆片置于 N<sub>2</sub> 气保护下, 540 °C 保温处理 20 min 后液氮淬火. 随后立即在 Perkin-Elmer7C 型热分析仪上进行分析, 从 50 °C 加热至 600 °C, 加热速度为 10 °C/min. TEM 观察用试样从拉伸后的试样上获得, 先在距断口 1~2 mm 处线切割成 0.5 mm 的薄片, 再机械减薄至 70 μm 后, 用 20% 硝酸+80% 甲醇的电解液在 -20 °C 下双喷减薄, 在 EM400 电镜上观察合金的显微组织. 合金组织形态和拉伸断口的观察在 S-570 型扫描电镜上进行.

## 2 实验结果

### 2.1 Cd 对合金时效强化行为的影响

图 1 为 Cd 含量对合金铸态和热处理后力学性能的影响, 铸态和热处理后合金的强度都随 Cd 含量的增加先上升后下降. 就提高合金的强度而言, 合金中 Cd 的加入量存在一个最佳范围. 当 Cd 含量为 0.1% 时, 合金强度有所提高; Cd 加入量增加到 0.27% 时, 时效处理后合金 (No.3) 的强度比不加 Cd 的合金 (No.1) 提高了 20%; 但是, 当 Cd 量继续增大到 0.55% 以后, 合金强度反而有所下降. Cd 对铸态和热处理后合金强度的影响程度是不同的, 铸态抗拉强度的增量要比热处理以后的小得多. Cd 的加入使得铸态和热处理后合金的延伸率都降低.

图 2 为不同 Cd 含量合金的时效硬化曲线. 可以看出, 每一合金皆呈现通常的硬化现象, 即经过一定时间时效后合金硬度显著提高, 然后发生软化. 但合金元素 Cd 的添加显著提高了合金的峰时效硬度, 同时也加快了合金的硬化速度. 加 Cd 后合金 (No.3) 的峰时效硬度由不加 Cd 合金 (No.1) 的 70.4 HV 提高到了 83.3 HV, 峰时效时间也由 6 h 提前到了 4 h. 即加 Cd 后合金经过较短时间的时效处理就可以使硬度有较大幅度的提高. 但 Cd 对合金时效强化的这种促进作用也是随着 Cd 含量的增加先增大后降低; 当 Cd 含量为 0.27% 时, 合金的时效峰最高, 而 Cd 含量增大到 0.55% 以上时, 峰时效硬度反而有所降低, 这和强度的变化结果相一致.

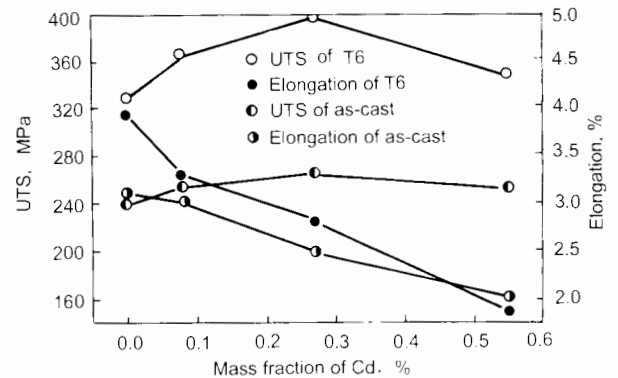


图 1 Cd 含量对合金机械性能的影响

Fig.1 Effects of Cd content on mechanical properties of the Al-Si-Cu-Mg alloys as cast and aging treatment of 175 °C /6 h (T6)

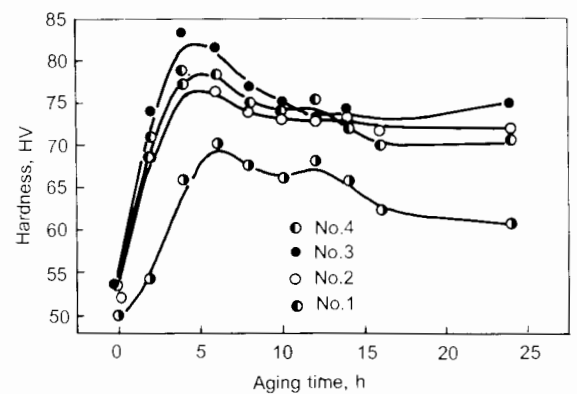


图 2 实验合金 175 °C 的时效硬化曲线

Fig.2 Age hardening curves of the tested alloys at 175 °C

### 2.2 Cd 在合金中的分布及存在状态

在工业应用含微量 Cd 的 Al-Cu 系多元合金中, Cd 主要固溶于  $\alpha$ -Al 基体中或以纯质点存在<sup>[10]</sup>. 图 3a 为 No.1 合金的二次电子像, 经过热处理后, 铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金的典型组织形貌为铝合金基体上均匀分布着较圆整的共晶硅相颗粒. 图 3b 和 c 为 No.3 和 No.4 合金的背散射电子像. 能谱分析表明 (表 2): 在 Cd 含量为 0.27% 的 No.3 合金中, 出现了 Cd 的富集 (图 3b “B”). 但数

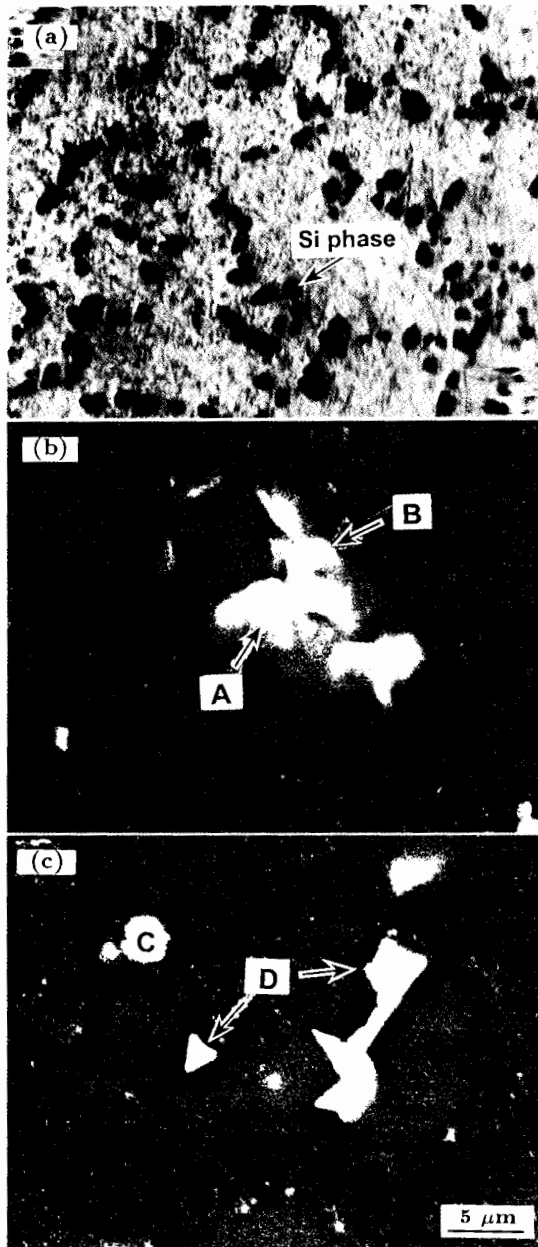


图 3 实验合金 175 °C 时效 6 h 后的 SEM 组织

Fig.3 SEM images of tested alloys aged at 175 °C for 6 h (a) secondary electron image of No.1 alloy (b) and (c) back scattering images of No.3 and No.1 alloy, respectively (A-Cu rich phase; B-Cd rich phase; C-Al Si Cu Cd phase; D-pure Cd phase)

表 2 能谱定量分析结果

Table 2 The quantitative analysis results of EDX of phases shown in Fig.3

(mass fraction, %)						
Alloy	Phase	Al	Si	Cu	Cd	
No.3	A	68.08	3.72	28.19		
	B	31.30	12.15	21.96	1.28	
No.1	C	12.53	41.98	0.25	42.24	
	D	1.33	0.60	0.98	97.09	

量较少, 主要分布在富 Cu 相 (图 3b “A”) 的边缘, 且其 Cd 的含量只有 1.28%(表 2); 而在 Cd 含量较高的 No.4 合金中, 除了形成复杂的 Al-Si-Cu-Cd 多元相 (图 3c “C”) 外, 还会有近乎为纯的 Cd 相 (图 3c “D”) 出现, 其 Cd 含量高达 97.09%(表 2)。

上述结果表明, 随着合金中 Cd 含量的增多, Cd 的存在形式发生了显著的变化, 当其含量小于 0.27% 时, Cd 主要固溶于基体; 而含量继续增大时, 由于在合金基体中的固溶量有限, Cd 含量过饱和, 形成了一些富 Cd

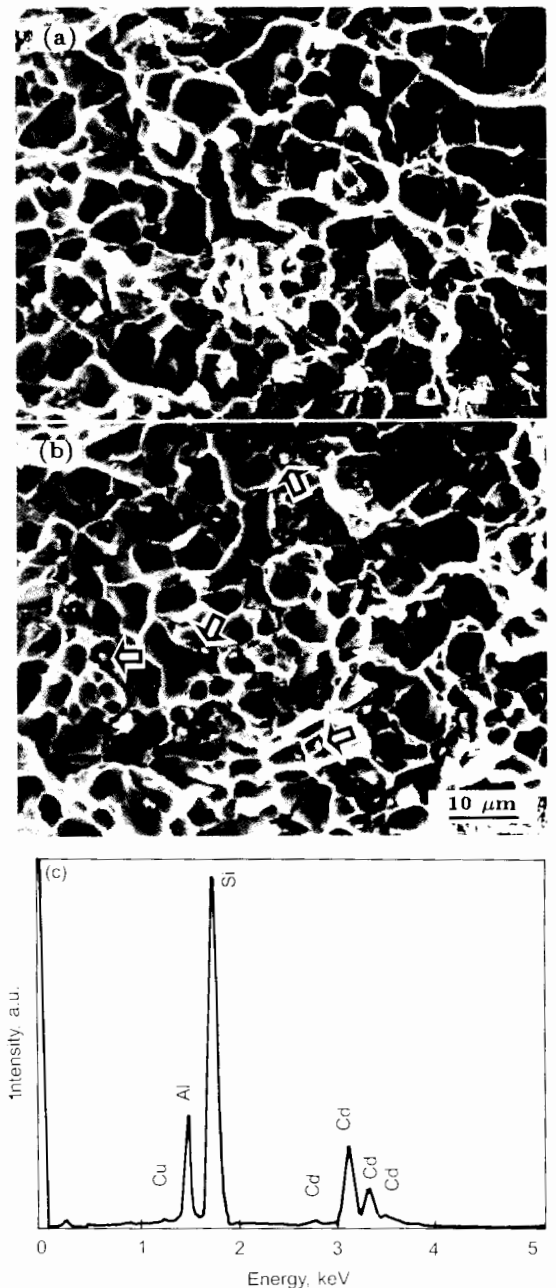


图 4 合金的断口形貌及能谱分析

Fig.4 Fractographs and EDS of tested alloys No.3 (a), No.1 (b) and EDS (c) of the particles shown by arrows in Fig.1b, showing particles Cd rich

的多元相,部分 Cd 还会以纯 Cd 质点方式析出.纯 Cd 是 hcp 结构,与 fcc 结构的 Al 基体结构不同;另一方面,Cd 比 Al 更软,因此,这些纯 Cd 质点对合金强化是有害的.同时,富 Cd 相是多元低熔点共晶产物,多数存在于多元共晶区,弱化了晶界,从而导致合金的机械性能下降<sup>[10]</sup>.

观察合金的拉伸断口组织也证明了这一点,在含 Cd 量较低的 No.3 合金断口韧窝中没有富 Cd 质点(图 4a),而在 No.4 合金的拉伸断口上观察到一些小颗粒的存在(图 4b 中箭头所示),能谱分析为富 Cd 相(图 4c).

### 2.3 Cd 对合金时效过程的影响

**2.3.1 DSC 分析** 图 5 为 No.1 合金(不含 Cd)和 No.3 合金(含 0.27% Cd)的 DSC 曲线.两条曲线上都出现了 4 个放热峰,表 3 列出了各放热峰对应的温度,这些放热峰的出现是由于在升温过程中不同类型时效沉淀相的析出所致.由以往的研究可知<sup>[1,12,13]</sup>,Al-Si-Cu-Mg 合金(No.1)DSC 曲线上的四个放热峰 A, B, C, D 分别对应于 GP I 区(Si 原子富集)和 GP II 区( $\theta''$  相)的形成及  $\theta'$  相和  $\theta$  相的形成.在合金中加入了微量 Cd 后,除了 GP I 区形成所对应的放热峰 A 外,DSC 曲线上的后三个放热峰都提前出现(表 3),也就是说 Cd 元素明显加快了合金时效强化相的析出过程.

**2.3.2 显微组织分析** 图 6a 和 b 为不含 Cd 的 No.1 合金 175 °C 时效 6 和 12 h 的显微组织形貌.时效 6 h 后, No.1 合金基体中析出了弥散分布的细小针状  $\theta''$

相(10 nm)<sup>[1,12]</sup>.至于固溶淬火后析出的少量过剩硅相质点(箭头所示),由于其数量很少,对合金时效过程的影响可忽略<sup>[14]</sup>.当时效时间延长到 12 h,合金基体中析出了针片状相,直径达到了 50—150 nm,右上角的选区衍射图证明为  $\theta'$  相.

而含 Cd 的 No.3 合金经 175 °C 时效 6 h 后,合金基体中弥散析出了大量尺寸为 20—40 nm 的细小析出相(图 6c),右上角为基体与这些细小析出相的复合选区衍射图,位于正方形斑点网格中心位置上微弱的衍射斑点证明这些细小析出相为  $\theta'$  亚稳相<sup>[15]</sup>.可见,微量元素 Cd 的添加,使合金基体中亚稳相提前析出,且尺寸细小,分布弥散.除了这些高密度分布的细小亚稳相,在 No.3 合金基体上还均匀分布着一些尺寸略大的析出相(50—150 nm),其分布密度约为 20—30 个/ $\mu\text{m}^2$ (图 6d).能谱检测发现主要是由富 Cd 相、平衡相和少量的过剩硅相质点组成.

在不含 Cd 的 No.1 合金中,第一个时效硬化峰对应于 GP II 区( $\theta''$  相和  $\beta''$  相)的形成,当位错线切过  $\theta''$  相时,需要消耗较多的能量,因而使合金强化.而第二个时效硬化峰的出现和亚稳相( $\theta'$ 、 $\beta'$ )的形成相对应,位错不能切过只能绕过这些具有一定尺寸的亚稳相时需要消耗一定的能量.至于双峰之间的硬度“谷”,处于 GP II 区向亚稳相的转变阶段,与放热峰 D 相对应.在这一阶段,高密度的  $\theta''$  和  $\beta''$  相发生溶解,使密度逐渐降低,而亚稳定相  $\theta'$ 、 $\beta'$  还没有完成形核长大的过程,因而这个时期基体中析出相的密度减小, $\theta'$  和  $\beta'$  相微粒尺寸较小,不能明显地起到阻碍位错运动的作用.可以断定, No.1 合金中 GP II 区( $\theta''$  相)向亚稳相  $\theta'$  的转变存在明显的时间间隔,这是造成 Al-Si-Cu-Mg 合金时效强化双峰现象的主要原因.

### 3 分析与讨论

由以上 DSC 和 TEM 实验结果可知,Al-Si-Cu-Mg 合金的时效强化作用主要来源于高密度 GP II 区( $\theta''$  和  $\beta''$ )和亚稳相( $\theta'$ 、 $\beta'$ )的强化.而微量元素 Cd 对 Al-Si-Cu-Mg 合金的时效过程有着显著的影响,有效地促进了合金的时效析出过程.在时效早期,合金基体上析出了高密度分布的细小亚稳相( $\theta'$  相),位错线切过时消耗较多的能量,对合金产生显著的弥散强化作用.同时,在拉伸过程中,那些尺寸较大的析出相,位错不能切过只能绕过(图 6d),由于其分布密度并不小,对合金的第二相强化作用也不能忽略.因而,可以判断它们对 No.3 合金所获得的较高的峰时效强度也有一定的贡献.

以往的研究对于 Cd 促进 Al-Cu 系合金时效过程的分析有几种解释:(1)时效初期形成了“Cu-Cd-空位”和“Cd-空位”簇团<sup>[8]</sup>,降低了基体中的有效空位浓度,从而抑制了 GP 区的形成;(2)淬火后空位形成的细小而弥散分布的位错环<sup>[5,6]</sup>,为  $\theta'$  相提供了形核核心;(3)Cd 可以降低  $\theta'$  和基体间的界面能<sup>[7,9]</sup>,使得  $\theta'$  相的沉

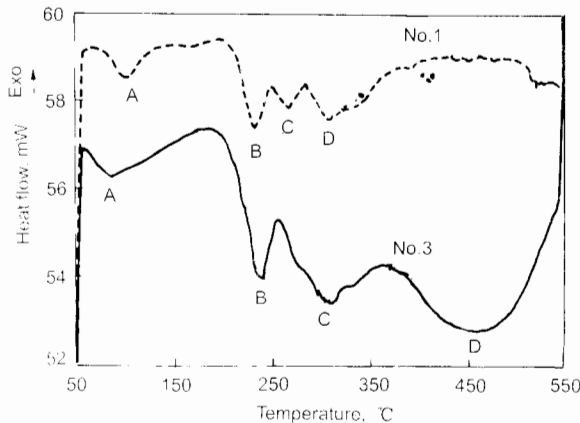


图 5 合金的 DSC 曲线

Fig.5 DSC traces during heating for the alloys quenched from 525 °C / 12 h

表 3 DSC 曲线上各放热峰对应的温度  
Table 3 Peak temperatures obtained by DSC

Sample	Temperature, °C			
	A	B	C	D
1	86	242.2	306.6	451.9
3	104.1	232.5	267.2	313.4

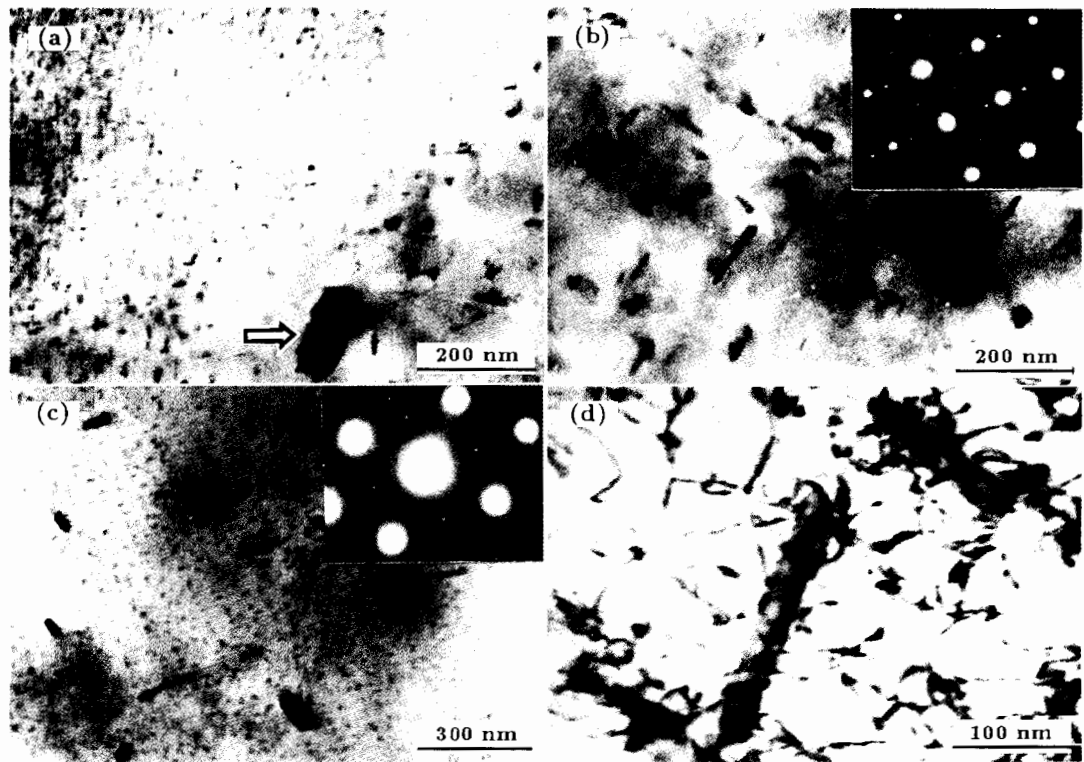


图 6 No.3 和 No.1 合金的 TEM 组织

Fig.6 TEM images of alloys No.3 and No.1

- (a) No.1 alloy aged at 175 °C for 6 h, fine dispersive precipitates to be  $\theta'$  phase and arrow showing Si particle  
 (b) No.1 alloy aged at 175 °C for 12 h and corresponding  $[001]_{Al}$  SAEDP (inset), weak spots from  $\theta'$  phase  
 (c) No.3 alloy aged at 175 °C for 6 h, fine dispersive precipitates to be  $\theta'$  metastable phase and large rod-like particles to be  $\theta$  phase and Cd rich phase,  $[001]_{Al}$  SAEDP (inset), weak spots from  $\theta'$  phase  
 (d) interaction between rod-like particles in Fig.6c and dislocations

积加快, 而本合金中含约为 1.5% 的 Cu, Cd 对 Cu 原子时效析出过程的影响同样是 Cd 促进本合金时效过程的主要原因。

另一方面, 合金中过剩的 Si 原子也影响着时效沉淀过程<sup>[16]</sup>。在合金固溶淬火过程中, 由于较大的溶解度差和大的扩散系数, Si 原子会发生迅速扩散, 形成 Si 原子簇团或“Mg-Si”原子簇团。这些原子簇团的原子体积 ( $20.0 \times 10^{-30} \text{m}^3/\text{atom}$ ) 大于合金 Al 基体的原子体积 ( $16.5 \times 10^{-30} \text{m}^3/\text{atom}$ ), 这样就在合金基体中形成了压缩体积应变, 这些体积应变就会吸引空位和原子体积较小的 Cu 原子 ( $11.8 \times 10^{-30} \text{m}^3/\text{atom}$ ) 富集到其界面处, 从而也为  $\theta'$  相和  $\beta'$  相的形成提供良好的环境。

至于合金基体上的那些粗大稳定相, 主要由于时效初期形成的“Cu-Cd-空位”簇团<sup>[8]</sup>, 导致了长时间保持有效的扩散空位, 使得富 Cd 相能快速地沉淀析出并长大。同时, 由于 Cd 对时效过程的加速, 使得一些处于位错和空位聚集处的  $\theta'$  相提前长大, 因此形成了较粗大的  $\theta$  平

衡相, 合金 DSC 曲线上放热峰 D (对应于平衡相的形成) 的大幅度提前也证明了这一点。

#### 4 结论

(1) 微量 Cd 的加入促进了 Al-Si-Cu-Mg 合金的时效过程, 提高了合金的峰时效硬度, 加快了合金的硬化速度。当 Cd 加入量为 0.27% 左右时, 合金的强度提高了 20%; 而增大到 0.55% 以后, 强度反而降低。

(2) SEM 证实, 随着合金中 Cd 含量的增加, Cd 的存在形式发生了变化。当 Cd 含量小于 0.27% 时, 主要固溶于基体, 同时在富 Cu 相的边缘略微富集。而当 Cd 含量继续增多时, 会形成一些富 Cd 的多元相和纯 Cd 质点, 这些相的出现导致了合金的机械性能下降。

(3) TEM 和 DSC 表明, Cd 的加入阻碍了 GP 区的形成, 从而加快了亚稳相的析出, 在合金基体上形成细小而密集的亚稳沉淀相, 对合金起弥散强化的作用。同时, 还有一些较大的富 Cd 相、平衡相和少量的过剩硅相质点析出, 对合金起到了第二相强化的作用。

## 参考文献

- [1] Kang H G. *AFS*, 1999; 27: 507
- [2] Wang J G, Zhou H, Ogi K, Kang H G. *Trans Nonfer Met Soc Chin*. 2000; 10: 168  
(王金国, 周宏, 大城桂作, 姜孝京. 中国有色金属学报, 2000; 10: 168)
- [3] Kashyap K T, Murali S, Raman K S, Murthy K S S. *Mater Sci Technol*, 1993; 9: 189
- [4] Rioutino G, Abis S, Mengucci P. *Mater Forum*, 2000; 331-337: 1025
- [5] Sankaran R, Laird C. *Mater Sci Eng*, 1974; 14: 271
- [6] Silcock J M, Insti J. *Met*. 1955; 84: 23
- [7] Sofyan B T. *Mater Sci Forum*, 2002; 396-402: 613
- [8] Sofyan B T. *Micron*, 2001; 32: 851
- [9] Silcock J M. *Scripta Mater*, 2002; 46: 389
- [10] Gui M C, Jia J, Li Q C. *Trans Nonfer Met Soc Chin*. 1994; 6: 69  
(桂满昌, 贾均, 李庆春. 中国有色金属学报, 1994; 6: 69)
- [11] Zhu H L, Gou J J, Jia J. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 17  
(祝汉良, 郭景杰, 贾均. 金属学报, 2000; 36: 17)
- [12] Dutta I, Allen S M, Hafley J L. *Metall Trans*, 1991; 22A(11): 2553
- [13] Papazian J M. *Metall Trans A*, 1981; 12A(11): 269
- [14] Li R X, Li R D, Hu Z Q. *J Mater Eng*, 2003; 7: 26  
(李润霞, 李荣德, 胡壮麒. 材料工程, 2003; 7: 26)
- [15] Phillips V A. *Acta Metall*, 1975; 23: 751
- [16] Schueller R D, Wawner F E. *J Mater Sci*. 1994; 29: 424