

深冷处理对铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金组织与性能的影响

杨叶, 李润霞, 张文华, 林亚东

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110870)

摘要: 在液氮温度(77K)下, 对 Al-Si-Cu-Mg 合金进行了深冷处理, 并进行了力学性能试验和金相显微组织观察。结果表明: 深冷处理可明显提高铸 Al-Si-Cu-Mg 合金的室温抗拉强度及硬度, 同时细化了该合金的显微组织; 深冷处理可加快合金第二相的析出, 具有时效的作用; 铝合金在深冷处理过程中获得压应力、过饱和点缺陷是改善合金性能的主要原因。

关键词: Al-Si-Cu-Mg 合金; 深冷处理; 力学性能; 显微组织

Effects of Cryogenic Treatment on Microstructure and Properties of Al-Si-Cu-Mg Alloy

YANG Ye, LI Run-xia, ZHANG Wen-hua, LIN Ya-dong

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning)

Abstract: The Al-Si-Cu-Mg alloy has been treated at 77K, the mechanical properties testing and microstructure analysis have been done. The results show that deep cryogenic treatment can dramatically improve the tensile strength and hardness of Al-Si-Cu-Mg alloy at room temperature, while refining the alloy's microstructure. Cryogenic treatment can speed up the second phase precipitation with pre-aging effect. The obtained compressive stress, saturation point defects in cryogenic treatment process are major causes to improve the alloy properties.

Keywords: Al-Si-Cu-Mg alloy; cryogenic treatment; mechanical properties; microstructure

深冷处理称为超低温处理, 它是指在 -130°C 以下对材料进行处理的方法, 是常规冷处理的一种延伸。因此深冷处理又称为超低温处理, 常用的超低温冷却介质有液氮(77K)和液氦(4.2K)。一般来说, 深冷技术不仅用于高速钢、轴承钢、工模具钢的处理, 以提高材料的耐磨性和韧性^[1-3]; 同时深冷处理还能对铝合金、铜合金、硬质合金、塑料和玻璃等材料进行改性, 以改善材料的均匀性和提高尺寸稳定性, 减少变形和提高其使用寿命^[4-6]。目前国内外对钢铁材料进行深冷处理的应用和机理研究的工作较多, 但是对铝合金旨在提高其强度性能、探索其深冷机理的研究工作却非常少。铝合金深冷处理的常用方法有深冷急热法和冷热循环法, 但这 2 种方法处理的时间都较短^[7], 本研究目的主要是为了提高铝和铝合金的强度性能, 因而采用了一种长时间深冷处理的工艺。研究发现, 某些铝合金的性能得以提高, 并且发现深冷处理引起铝合金 X 射线衍射峰值的强弱发生了明显的变化。

1 试验材料及方法

试验用 Al-Si-Cu-Mg 合金化学成分(质量分数, %)见表 1, 试验采用深冷处理工艺为: 将试样在型号为 RX-8-6 的箱式电阻炉中加热到 535°C 保温 6h, 淬火, 随后放入液氮中深冷处理 24h, 再将试样取出放入干燥箱中进行 200°C , 4h 的时效处理。深冷处理前后的样品在 CSS-55100 型万能电子拉伸试验机上进行力学性能测试。X 射线衍射试验分析测试是在 Rigaku D/max 2400 X 光衍射仪上进行的, 为了保证 XRD 衍射结果的准确性, 先将未深冷处理的试样进行 XRD 衍射, 做好标记, 在样

作者简介: 杨叶, 女, 硕士研究生, E-mail: 743713756@qq.com。

品架上确定位置, 样品进行深冷处理后, 再在同一仪器上按相同的试验条件对深冷样品进行 XRD 衍射分析。

表 1 试验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of tested alloys

(w_B%)

合金成分	Si	Cu	Mg	Fe	Al
含量	7	1.5	0.35	<0.02	Bal.

2 结果与讨论

2.1 深冷处理后铝合金的室温力学性能

将铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金进行了不同的处理工艺, 如表 2 所示, 然后测试不同处理工艺下的室温力学性能, 测试结果如图 1 所示。由表可看出, 铝硅合金经固溶+深冷处理即可达到 T6 热处理的性能, 该合金的抗拉强度、硬度根据不同的处理工艺基本呈现相同的变化趋势。铝硅合金经 535℃ 固溶处理 6h 后液氮深冷 24h, 再经人工时效 200℃ 处理 4h, 可使铝硅合金抗拉强度、硬度达最大值。改变液氮深冷时间, 发现 24h 深冷可使合金具有最好力学性能。与此同时, 研究还发现经固溶+深冷处理工艺可使合金具有最高伸长率, 固溶+深冷+人工时效后, 伸长率反而降低。

表 2 Al-Si-Cu-Mg 合金深冷处理前后的力学性能比较

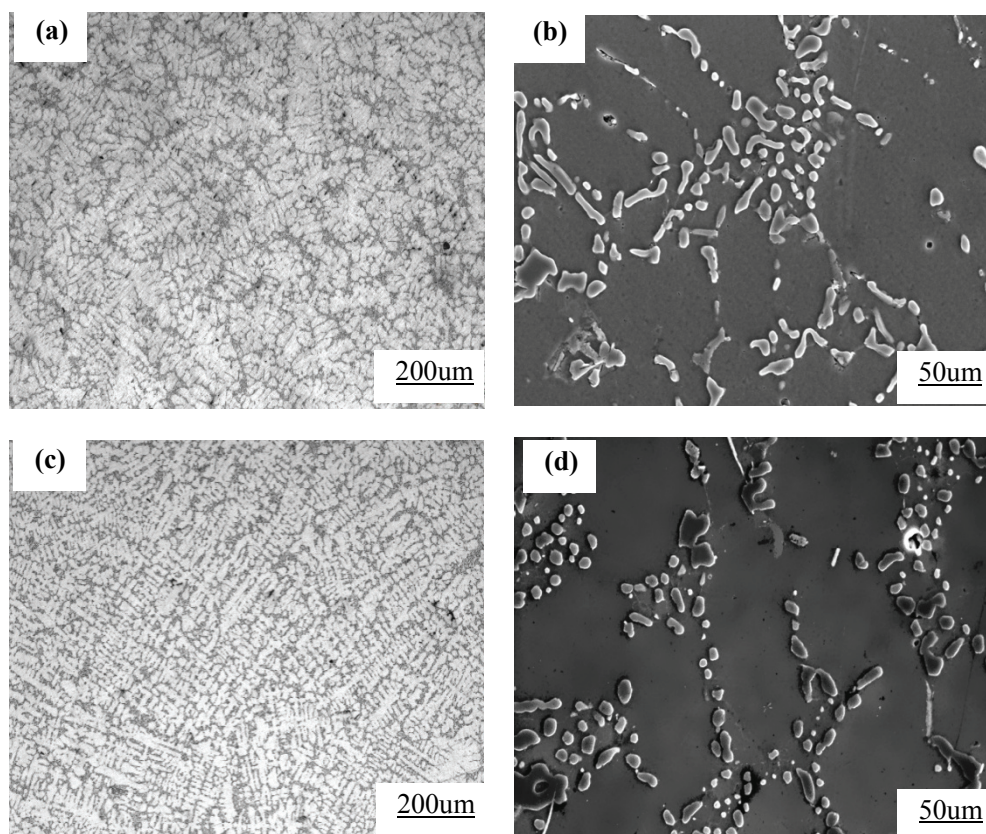
Table 2 The comparison of mechanical properties of Al-Si-Cu-Mg alloy by deep cryogenic treatment

工艺	抗拉强度 (MPa)	伸长率 (%)	硬度 (HBW)
铸态	204.36	3.9	83
535℃×6h	228.23	4.8	80
535℃×6h+200℃×4h	306.36	4.2	123
535℃×6h+深冷 18h	300.23	6.3	110
535℃×6h+深冷 24h	306.09	10.25	112
535℃×6h+深冷 30h	302.03	5.6	108
535℃×6h+深冷 18h+200℃×4h	331.91	2.4	125
535℃×6h+深冷 24h+200℃×4h	338.20	2.4	132
535℃×6h+深冷 30h+200℃×4h	323.61	2.0	127

2.2 深冷处理后铝合金的显微组织变化

不同深冷处理工艺下, Al-7Si-1.5Cu-0.35Mg 合金的显微组织变化如图 1 所示。由图 1a、图 1b 可知, 该合金经固溶+深冷处理后的 Si 相、 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 、 $\text{Q/W}(\text{Al}_x\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6)$ 等第二相尺寸就变得细小, 数量增多, 并呈弥散分布; 图 1c、图 1d 为固溶+深冷 24h+时效的组织, 由图可知, 析出相的数量、弥散程度和图 1a、图 1b 中的没有太大的变化, 但尺寸较前者大, 后者的 Si 相形貌更为圆整, 这是因为经过人工时效处理后第二相从基体中全部析出。比较以上照片可知, 深冷处理可以促使时效相析出, 这主要是因为铝合金经 -196℃ 深冷, 体积收缩, 铝的晶格常数有缩小的趋势, 从而加强了 Si 原子析出的驱动力, 但由于低温下的扩散更为困难, 扩散距离更短, 于是在基体上析出了大量的弥散的超微细第二相。

为了进一步证明深冷处理可以促使第二相析出, 本实验对经过固溶处理和固溶加热后直接深冷处理的 Al-7Si-1.5Cu-0.35Mg 合金试样进行了 XRD 分析, 如图 2a 和图 2b 所示。由图中可以看出经过深冷处理后的组织中的第二相明显增多, 有明显增高的 XRD 衍射峰。在增高的衍射峰中均出现 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相、 $\text{Al}_{1.9}\text{Cu}_{1.0}\text{Mg}_{4.1}\text{Si}_{3.3}$ 四元相。所以, 可以肯定深冷处理使合金中析出更多的第二相。这一点与对金相显微组织的分析是一致的。



(a) (b) 535°C 固溶 6h+深冷 24h

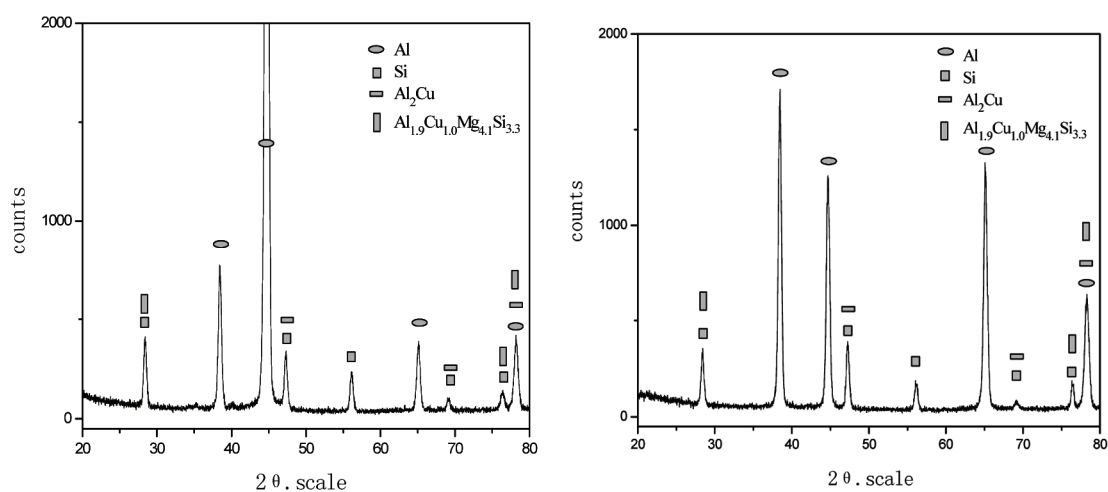
(c) (d) 535°C 固溶 6h+深冷 24+200°C 时效 4h

图 1 深冷处理对合金显微组织的影响

(a) (b) 535°C solution heat treatment $\times$ 6h + deep cryogenic treatment $\times$ 24h

(c) (d) 535°C solution heat treatment $\times$ 6h + deep cryogenic treatment $\times$ 24h + 200°C aging $\times$ 4h

Fig.1 The effect of cryogenic treatment on the microstructure of the alloy



(a) 535°C 固溶 6h

(b) 535°C 固溶 6h+深冷 24h

图 2 Al-7Si-1.5Cu-0.35Mg 合金的 XRD 分析

(a) 535°C solution heat treatment $\times$ 6h (b) 535°C solution heat treatment $\times$ 6h + deep cryogenic treatment $\times$ 24h

Fig.2 The XRD analysis of Al-7Si-1.5Cu-0.35Mg alloy

2.3 深冷处理提高铝硅合金的机理分析

陈鼎、黎文献^[8]对 1~8 系 12 种常用铝合金进行深冷处理, 研究表明: 大部分铝合金经深冷处理均能提高室温抗拉强度, 但塑性有所下降; 深冷处理对一些变形铝合金(如 2618、5254)力学性能影响不大; 个别铝合金(如 6063)经深冷处理后, 抗拉强度反而降低, 而塑性提高。而对于铸造铝合金, 钱仕强等人^[9]的研究结果是 ZL201 合金经深冷处理后硬度提高。本文的研究结果是 Al-7Si-1.5Cu-0.35Mg 合金经过深冷处理后, 抗拉强度、硬度均得到提高, 塑性下降。由此可见, 虽然不同类型的铝合金经深冷处理后所得结果不同, 但有共同的规律, 即抗拉强度、硬度均得到提高; 而塑性的升降应该与深冷处理的工艺有关。铝合金在低温下不会发生相变, 如淬火钢在深冷过程中残余奥氏体转变为马氏体, 铝合金在深冷处理中, 由于合金的应力状态及合金中的点缺陷(空位)浓度发生改变, 导致位错的产生, 同时在合金中析出强化相。这就是深冷处理改善铝合金性能的原因。

(1) 深冷处理促进 Al-Si-Cu-Mg 合金时效过渡相的析出。Al-Si-Cu-Mg 合金经过时效处理后, 晶内析出细小的共格或半共格弥散相, 随着时效时间增加, Cu 原子在基体中偏聚形成 θ' 相; 当进一步延长时效时间, θ' 相从固溶体中完全脱溶, 形成稳定的 θ 相。由金相组织观察和 X 射线物相分析的结果可知, 深冷处理能促使时效过渡相的析出。原因是低温下, 空位的平衡浓度较低, 长时间保温使得空位浓度下降, 同时, 铝硅合金基体铝的晶格常数变小, 而 Si 原子的过饱和度加大, 进而促使 Si 原子的析出。当温度到达室温, Al 的晶格膨胀, 空位浓度升高。晶格膨胀、空位的增加可进一步促使 Si 原子偏聚, 形成均匀弥散分布的 Si 原子富集微区, 所以试样深冷处理相当于一个预时效过程。预时效是指合金中溶质原子在微区偏聚富集, 也即 GP 区核心形成过程, Si 原子在 Al 基体中短程有序排列形成 Si 区核心。预时效时间越长, 形成的 GP 区核心越多并逐步发展成为弥散均匀分布的 GP 区^[10], 在预时效过程中形成的高密度 GP 区或其核心可在随后的人工时效过程中成为过渡相 θ'' 和 θ' 析出的核心。深冷处理缩短了 GP 区、 θ'' 相和 θ' 相的形成期, 使时效过程中过渡相的析出提前, 且数量增加。未深冷处理的合金试样在时效过程中缺少现成的 GP 区核心, 时效过渡相主要在位错线或其它缺陷上形核, 数量较少, 分布不均匀, 过渡相析出过程发展缓慢, 析出物也比较少, 结果形成的条片尺寸粗大, 分布不均的 θ' 相^[11]。

(2) 体积收缩效应。热胀冷缩是固体物质的共性, 温度变化引起体积变化, 体积变化又会引起材料内部应力变化。根据物质的物态方程^[12]见公式 (1):

$$\alpha = V^{-1}(\partial V / \partial T)_P \quad (1)$$

式中: α — 膨胀系数; V — 体积; T — 温度; P — 压强。

设温度从初始温度 T_0 变为 T_1 时, 对应的体积变化为 V_0 到 V_T , 对于等压过程, 由 (1) 式推得式 (2):

$$V_T = V_0 e^{\alpha(T-T_0)} \quad (2)$$

式中: V_T — 温度 T 时的体积; V_0 — 初始体积; T_0 — 初始温度。

体积变化: $\Delta V = V_T - V_0 = V_0 [e^{\alpha(T-T_0)} - 1]$, 于是得体积收缩率:

$$\theta = \frac{\Delta V}{V_0} = e^{\alpha(T-T_0)} - 1 \quad (3)$$

如果把体积收缩率当做体积应变，则由体积胡克定律可得相应的平均压应力：

$$\sigma_m = K\theta = K[e^{\alpha(T-T_0)} - 1] \quad (4)$$

式中： $K = E/[3(1-2\mu)]$ ， $\sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$ ， K 为体积弹性模量， σ_m 是三个主应力 ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$) 的平均值； E 、 μ 分别是材料的弹性模量及泊松比，从(4)可以计算出由于温度降低而使固体产生的体积收缩需要多大的应力才能产生同样的结果。例如：对于铝合金，在低温下，其线膨胀系数约为 $\alpha=61.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ，弹性模量和泊松系数分别为 $E=70 \text{GPa}$ ， $\mu=0.31$ ^[13]。当合金从室温冷却至液氮温度(77K)时，由(4)式可计算出铝合金由于体积收缩而需要的平均应力为 $\sigma_m=-225 \text{MPa}$ ， σ_m 为负值，表示平均应力是压应力。由此可知，在深冷处理过程中由于体积收缩，合金内部产生很大内应力，在此应力的作用下合金中将产生大量的位错，这些位错的相互缠绕、钉扎使得合金强韧性提高。

由上可知，温度变化将引起材料体积变化，材料体积收缩将对材料的组织结构、性能产生很大影响：体积的收缩可使材料内的部分缺陷如空位和微孔得到弥合，对于非完全致密材料（如粉末冶金和喷射沉积等）而且还可提高材料的致密度。广西大学的吴伟明等人在研究 Zn, Ag, Sc 的 8090 合金正电子寿命谱时，发现合金在低温下的空位浓度明显下降^[14,15]；晶格产生收缩，当晶体的晶格产生收缩时，由于原子间距减少，根据 Peirls-Nabarro 公式可知，位错滑移阻力必将增大；体积收缩时，材料内部将产生很大的内应力，可以诱发大量的位错；根据位错平衡浓度公式可知，空位的平衡浓度对温度的变化很敏感，因而在深冷处理过程中，材料内空位的浓度程度高时，就可以汇集空位盘，并转变为棱柱位错，阻碍位错的滑移；材料体积和晶格收缩必将导致内能的升高，还可以促进析出相的析出，这和钢铁材料在马氏体基体上析出弥散碳化物而强化材料的性能的原理是一样的^[16]。

以上这些体积变化引起的材料的组织机构、性能变化都有利于提高材料的强度。

(1) 低温下缺陷变化。空位是晶体的点缺陷之一，一定量的点缺陷可使晶体的自由能下降。在热力学平衡状态下的点缺陷浓度可求，同时，空位浓度对温度敏感，随着温度降低，空位浓度降低。淬火可将过饱和空位冻结，并可保留到室温或低温。铝合金经时效处理后，合金中的空位已经过饱和。再将合金从室温冷却至低温 77K，合金中的空位就饱和程度加大。这些过饱和的空位与位错相遇时消失在位错上，造成位错攀移。这种过饱和空位对位错攀移的驱动力被称为“渗透力”，正是在该渗透力作用下，位错通过攀移得以增殖。因此铝合金在低温下以这种机制产生大量位错，这些位错通过与合金中的应力、晶界的相互作用以及自身的相互缠结，进而提高合金的强度和塑性。

(2) 溶解度变化。当铝合金中合金元素的含量处于溶解度变化范围内，且第二相溶解度变化较大时，在时效过程中由于第二相的析出，合金能得到强化。当固溶加热时，第二相能充分固溶于 α 基体中，淬火后所得固溶体过饱和程度也较大。如 Al-Cu 合金，温度降低，Cu 的溶解度范围由 5.65% 降到 0.05%，故 Al-(4%~5%)Cu 合金固溶淬火后能得到过饱和度较大的固溶体。再如 Al-Zn 合金在 382℃ 共晶温度时，Zn 在铝中的最大溶解度可达到 70%，室温降至 2% 以下，因此 Al-Zn 合金在铸态所得的 α 固溶体就有很大的过饱和程度，具有铸态自动固溶淬火作用。

而室温下，Si 在 Al 中的最大溶解度为 1.65%，在时效处理过程中，温度降低，Si 沿着在 Al 中的溶解度曲线溶解度逐渐减小，从而 Si 逐渐从 Al 基体中析出。同时，由 Si 和其它合金元素构成的第二相（如 Mg_2Si 、 Al_2Cu 、 AlSiCuMg 四元相等）也会从基体中析出。从而使增强相析出量增多，但是此析出量并不是无限量，而是无限接近 Si 在 Al 中的最大溶解度。经过深冷处理后，温度降到 -196℃，Si 在 Al 中的溶解度很小几乎接近于零，析出量又有所增加。因此，深冷处理在一定程度上具有预时效作用。

3 结论

(1) 深冷处理显著提高铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金的室温抗拉强度及硬度, 但伸长率有所降低。该合金经过 535℃固溶 6h+深冷 24h+200℃时效 4h 的处理工艺效果最佳, 此工艺下, 该合金的强度和塑性有较好的配合。

(2) 深冷处理改善了铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金的显微组织。深冷处理具有预时效的作用, 温度降低, 促使第二相加快析出, 增加了第二相的析出数量, 同时均匀弥散分布于 α 固溶体中, 对晶粒起到碎化作用, 一定程度上相当于细化晶粒, 从而提高了材料的力学性能。

参考文献:

- [1] Owaku S. Cryogenic treatment[J]. Heating Treatment, (in Japanese), 1999, 39(1): 12-13.
- [2] Kamody D J. Using deep cryogenic to advanced [J]. Materials and Processes, 1999, 6: H67-69.
- [3] LI Wen-xian, GONG Hao-ran, BO Zhen-hai, et al. 金属的深冷处理[J]. Materials Review, 2000, 14(3): 16-18.
- [4] LI Huan, LI Jia-bao, SUN L-i zhi et al. 低温处理对 SiCp/6061Al 复合材料残余应力的影响[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(12): 1279-1284.
- [5] TANG Guang-ping, HUANG Wen-rong. 循环热处理对铝合金性能和组织结构的影响[J]. Metal Heating Treatment, 1998, 5:36-38.
- [6] CONG Ji-yuan. 提高铜铬触头电寿命的研究[J]. Metal Heating Treatment, 1999, 11: 27-29.
- [7] 黄世民. 冷处理及其在工业上的应用[J]. 材料工程, 1992, (1): 47-51.
- [8] 陈鼎,黎文献. 铝和铝合金的深冷处理[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 891-895.
- [9] 钱士强,李曼萍,严敏杰,等. 深冷处理对 ZL201 铝合金短时效析出的影响[J]. 上海工程技术大学学报, 2001, 15(4): 257-262.
- [10] 王奎民. 预时效时间对 2324 铝合金组织和相变的影响[J]. 轻合金加工技术, 1996(10): 32-34.
- [11] 徐品才. 铝合金零件分级或多级时效处理[J]. 铸锻热处理实践, 1996(3): 6-9.
- [12] 徐祖耀, 李麟. 材料热力学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [13] 刘静安, 谢水生. 铝合金材料的应用与技术开发[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [14] GAO Ying-jun, WU We-ming, FENG Guan-zhi, et al. 低温下含 Zn, Ag 或 Sc 的 8009 合金正电子寿命谱分析[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1995, 31(2): B91-96.
- [15] WU We-i ming, GAO Ying-jun, FENG Guan-zhi, et al. Al-Li 基合金中缺陷和电子密度的正电子寿命谱研究[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(4): 123-126.
- [16] Owaku S. Cryogenic treatment [J]. Heating Treatment, (in Japanese), 1981, 21(1): 44.