

# Zr 对铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金时效硬化行为的影响

顾琪<sup>1</sup>, 周鹏飞<sup>1, 2</sup>, 孙瑜<sup>2</sup>

(1. 盐城工业职业技术学院智能制造学院, 江苏盐城 224005; 2. 盐城工学院材料科学与工程学院, 江苏盐城 224005)

**摘要:** 利用硬度测试、拉伸测试、DSC、TEM等手段研究了不同Zr含量对铸造Al-Si-Cu-Mg合金的强化相时效析出的影响。结果表明: Zr在不同时效期间的作用不同, 前期推迟GP1区的形成, 峰值时效期间促进富Cu相的析出, 时效后期抑制富Cu相向平衡相转变; Zr的加入提高了合金的力学性能。

**关键词:** Al-Si-Cu-Mg; 析出相; Zr; 力学性能

## 作者简介:

顾琪(1983-), 男, 硕士, 研究方向为先进材料制备。E-mail: 283509362@qq.com

## 通讯作者:

周鹏飞, 男, 博士。电话: 18861991861, E-mail: zpfjsyc@126.com

中图分类号: TG115.5;  
TG113.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)  
08-1004-06

## 基金项目:

2022年度国家外国专家项目(G2022014146L); 2022年度江苏省高校基础科学(自然科学面上项目(22KJD430011)); 江苏省产学研合作项目(BY2022482, 2021HX-67); 校级自然科学基金项目(ygy2204)。

## 收稿日期:

2023-02-24 收到初稿,  
2023-05-14 收到修订稿。

铸造铝合金具有密度低、强度高、流动性好等优点而被广泛用于汽车及工业零部件制造<sup>[1-2]</sup>。此类合金是可热处理强化合金, 通过时效处理可从基体中析出强化相从而提高合金强度。一般可热处理铸造Al-Si-Mg合金析出序列为: 过饱和固溶体→GP区→ $\beta''$ → $\beta'$ → $\beta$ →Si<sup>[3-6]</sup>。但当Mg超过过饱和度时, 会形成 $\pi$ -Al<sub>8</sub>Mg<sub>3</sub>FeSi<sub>6</sub>。当存在Cu时, 时效时会有Q'(Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>)和 $\theta'$ (Al<sub>2</sub>Cu)-析出<sup>[7]</sup>。控制时效析出相的数量、密度、尺寸、形貌以及种类是一个非常复杂的过程。Al-Si-Mg合金中主要的强化相是 $\beta''$ 相, Al-Si-Mg-Cu合金中可能存在 $\beta''$ 、Q'和 $\theta'$ 强化相, 这与Cu的含量相关<sup>[5-7]</sup>。

然而是否有可能加快时效析出行为, 从而在更低的时效温度下以更短的时间达到峰值时效。为了加快析出动力, 将Zr、Ti、V等过渡族元素加入Al-Si-Cu-Mg合金中<sup>[8-11]</sup>。这些元素通常固溶在 $\alpha$ -Al基体中, 形成尺寸小于1  $\mu$ m的析出相, 也称为弥散相, 可以防止热加工过程中的再结晶<sup>[12]</sup>。在Al-Si-Cu-Mg合金中加入Zr、Ti、V等可提高合金在铸态和T6态下的强度和伸长率<sup>[8-11]</sup>。但到目前为止, Zr对铸造Al-Si-Cu-Mg合金不同时效阶段的析出行为以及析出相演变和力学性能对应的关系研究还不够深入。

本文通过布氏硬度、拉伸试验、DSC、TEM等手段研究不同Zr含量对Al-10Si-3Cu-0.3Mg合金时效析出行为的影响。

## 1 试验材料与方法

试验合金在15 kW坩埚电阻炉中熔制, 主要原料: 纯铝(99.9%, 以下若无特殊说明均为质量分数), Al-20%Si, 纯Cu, Al-10%Zr, Al-10%Sr, 纯Mg, 配置Al-10Si-3Cu-0.3Mg试验合金, 成分如表1。将配置好的原料放进粘土石墨坩埚中, 每炉熔化约2.0 kg。升温至780  $^{\circ}$ C, 待合金全部熔化后搅拌并静置1 h, 于740  $^{\circ}$ C通入纯Ar

表1 合金成分表  
Table 1 The composition of alloys

合金	Si	Cu	Mg	Fe	Mn	Zr	Al
A	9.86	2.98	0.28	0.15	$\leq 0.005$		余量
B	10.03	3.01	0.29	0.16	$\leq 0.004$	0.24	余量

除气精练30 min;扒渣后,于730 ℃加入Al-10%Sr中间合金(Sr的加入量0.04%);搅拌后,静置20 min,再通入纯Ar除气精练15 min、静置、扒渣;于720 ℃将合金液浇入型腔尺寸 $\Phi 40$  mm $\times$ 80 mm、壁厚为10 mm的金属模中(预热温度为150 ℃)获得铸锭;然后将铸锭加工成 $\Phi 20$  mm $\times$ 15 mm圆柱形硬度试样和非标准拉伸试样,如图1所示。双极固溶处理工艺为:500 ℃保温4 h,然后升温至515 ℃保温12 h,快速淬入25 ℃的水中。时效工艺:175 ℃,0~24 h。

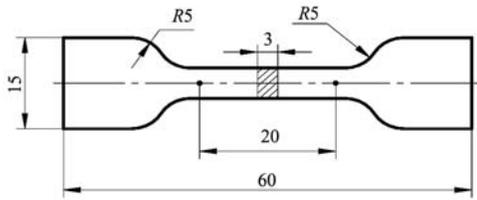


图1 拉伸试样尺寸

Fig. 1 The size of tensile test sample

硬度试样磨平后并抛光,在HB-3000型电子布氏硬度计测试硬度。压头直径为5 mm,载荷为250 kg,保压时间为30 s。测量的数据点至少为5个,并取其平均值作为测试结果。相应的拉伸试验在CSS-2202型电子拉伸试验机上进行,加载的速率为0.1 mm/s。在试验前剔除不合格试样,每个数据点至少有5根合格拉伸试样,抗拉强度和断裂伸长率试验结果为5个试样的平均值。

差示扫描量热分析在Netzsch 404量热仪上进行。采用 $Al_2O_3$ 坩埚(样品坩埚和参比坩埚),每根试样质量约为40 mg,升温速率10 K/min。

透射电镜样品的制备:将材料样品用线切割切取 $\Phi 20$  mm $\times$ (0.3~0.5) mm的薄片样,然后研磨至30~50  $\mu$ m,在模具上冲成 $\Phi 3$  mm的薄圆片后,进行双喷电解抛光(并穿孔),最后离子减薄。电解液为:20 vol.%硝酸+80 vol.%乙醇,温度维持在-20~-15 ℃。离子(Ar<sup>+</sup>)减薄:电压为4 kV、倾角为3°、时间为2 h。TEM微观组织观察主要在JME-2000EX透射电镜上进行,工作电压为:200 kV。首先将TEM切换至衍射模式,找到<001>Al晶带轴(菊池花样),然后再切换至成像模式进行拍摄,保证所有试样都沿着<001>Al轴采集图像,测量500个析出相的长度求其平均后得出析出相长度。

## 2 试验结果

### 2.1 硬度

图2为合金在175 ℃时效条件下的硬度随时间的变化曲线。从试验结果可知,加Zr后,合金硬化变化规

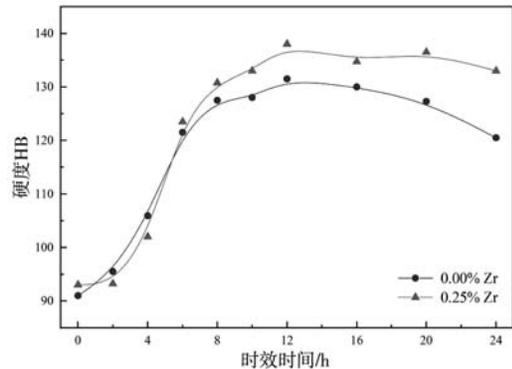


图2 硬度随时效时间的变化曲线

Fig. 2 The change of hardness with different aging time

律与未加Zr的并不完全一致。在时效初期(约2 h),加Zr的合金硬度没有明显的提高,同比未加Zr的合金,增量较小,并且4 h时其硬度值比未加Zr的合金还稍低;当时效6 h后,加Zr的合金的硬度稍高于未加Zr的,随时效时间的延长,两者之间的硬度差值越来越大,一直到峰值时效,其硬度增量一般在HB10~12之间。但是12 h后一直到24 h,加Zr合金的硬度没有明显的下降,一直保持在HB 130以上,而未加Zr的合金硬度下降较为明显,出现过时效现象。

硬度试验结果表明,Zr对Al-10%Si-3%Cu-0.3%Mg合金时效析出过程的影响,可大致分为三个阶段。

(1) 时效初期,合金硬度的增加不如未加Zr的,而此时主要是GP1区的形成阶段,说明Zr对GP1区的形成有一定延缓作用;

(2) 时效峰值期(8~12 h),加Zr合金硬度的增加较为明显,说明此在期间Zr可能促进了富Cu强化相的析出;

(3) 时效后期(12~24 h),与未加Zr的相比,加Zr的合金并没有出现明显的“过时效”,说明Zr可能稳定时效析出组织中的亚稳相或推迟向平衡相的转变。

### 2.2 拉伸性能

从图3可知,未加Zr的合金(A合金),在时效初期(约8 h),合金的强度显著增加;8~12 h之间,合金的强度有所增加,但不明显;随着时效时间的延长,强度明显下降,出现过时效特征,强度的变化规律基本与硬度的变化基本一致,而断后伸长率随着强度的提高而下降。在加Zr的合金中(B合金),时效初期(约8 h),抗拉强度稍高于A合金,说明Zr加入到合金中并没有显著影响合金的时效初期强化效果;随着时间的延长(8 h以后),加Zr合金的强度(B合金)显著高于不加Zr合金(A合金),在12 h达到峰值强度,并且随着时效时间的延长,合金强度并没有明显下降,大约在时效20 h左右,强度有所回升。从合金塑性

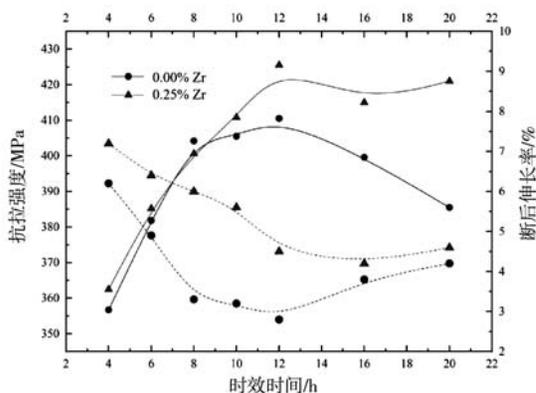


图3 不同时效时间的力学性能

Fig. 3 The change of mechanical properties with aging time

指标来看, 加Zr合金在整个时效过程中都显著高于不加Zr合金, 峰值时效后, 基本没有明显的变化。这主要由于Zr可以较好地细化晶粒, 提高合金的塑性; 同样, 在时效过程中, 时效析出强化相的大小、分布对合金的塑性有一定的影响<sup>[13-15]</sup>。一般而言, 在时效硬化合金中, 合金的强度与析出相的尺寸、析出相的密度以及分布相关。

### 2.3 DSC 分析

图4是未加Zr (A合金) 固溶态下的DSC升温曲线, 图中主要有四个区域:

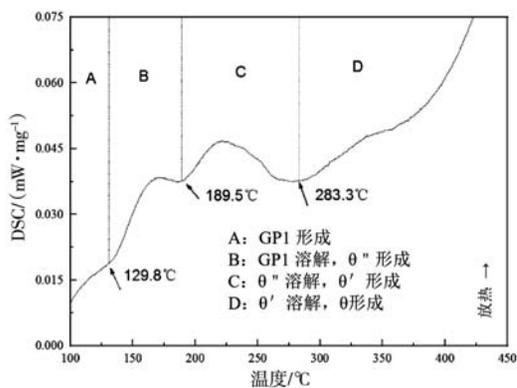


图4 合金A固溶态DSC升温曲线

Fig. 4 The DSC heating curve of alloy A in solid soluble condition

区域A: 温度在129.8 °C前, 对应的是GP1区的形成, GP1区一般为脱溶的Cu原子在{100}Al上偏聚, 呈盘状并与母体完全共格, 但没有明显的相结构与界面特征。因此, 在DSC曲线上并没有明显的放热峰, 当GP1区数量增多, 尺寸变大, 放热特征逐步凸现出来。

区域B: 温度129.8~189.5 °C范围, 出现较为明显的放热峰, 即: 超过了129.8 °C, 放热速度明显加快, 说明有新相析出, 相应地应该是以θ''相(或称GP2

区)析出为主及GP1区的溶解。并且呈连续放热的趋势, 大约在175 °C左右出现“峰”的特征, 即: θ''相析出时的放热大于GP1区溶解的吸热, 间接说明了由GP1区到θ''相转变相对较为连续。

区域C: 温度在189.5~283.8 °C范围, 有较大的放热峰, 说明有大量的新相析出; 而两峰之间有微小的下凹(吸热特征), 并且有一定的时间间隔。相应地反映了以θ'相析出为主及θ''相的溶解, 也间接说明了θ'相可能不是由θ''相直接转变过来的, 而是借助异质生核, 其长大主要是通过消耗θ''相(θ''相的溶解)来完成。

区域D: 温度在289.8 °C后, 主要为平衡相θ形成以及θ'相溶解, 大约在350 °C左右稍有放热峰的特征, 说明已经有大量的平衡相θ析出。

DSC升温曲线较好地反映了时效过程中沉淀相的析出序列, 即过饱和固溶体→GP1区→θ''相→θ'相→θ。对于Q'相的析出, 由于其数量较少, 及析出过程中放热重叠, 很难在DSC曲线上反映出来。

为了更加清晰的对比Zr对时效过程的影响, 将两种合金固溶态DSC升温曲线叠合在一起, 如图5所示。

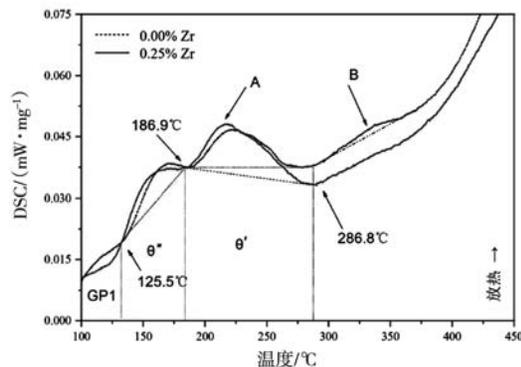


图5 合金固溶态DSC升温曲线

Fig. 5 The DSC heating curves of alloys in solid soluble condition

可以看出, Zr的加入并没有改变时效过程中析出相的析出序列, 但对各相析出动力学过程有较为明显的影响, 主要表现在析出相的温度与峰值大小。

GP1区: 加Zr合金放热(线)较低, 同时GP1向θ''相转变的温度(125.2 °C)提前, 大约为4.6 °C, 说明Zr抑制了时效初期的GP1形成数量, 这与时效初期合金硬度增加较小较为吻合。

θ''相区: 放热的峰值低于未加Zr合金, 说明θ''相数量相对要少一些; 另外由θ''相向θ'相转变温度(186.9 °C)也有所提前, 大约在3 °C左右, 同时这期间曲线上没有明显的下凹(吸热特征), 即转变过程是连续的, 这可能与θ'相提前析出有关。这一点从时效硬化曲线上也有所体现: 未加Zr的合金, 时效8~10 h

之间, 硬度并没有明显的提高; 而加Zr的合金, 硬度一直呈上升的趋势。同样, 合金的拉伸性能也较好地证实了这一点。

值得指出的是, 加Zr合金的整个 $\theta''$ 相放热区域面积(按切线规则可作)大于未加Zr的合金, 即 $\theta''$ 相(或提前析出的 $\theta'$ )的析出数量大于未加Zr合金。加Zr合金中, 若 $\theta''$ 相是由GP1区转变过来, 则 $\theta''$ 相放热区域面积也应较小。这也说明了, Zr加入到合金中, 可加速 $\theta''$ 相(或 $\theta'$ )析出。

$\theta'$ 相区域: 比未加Zr合金, 放热的峰值较高且区域面积较大, 同时 $\theta'$ 相向平衡(相转变温度(286.8℃)至少高3℃以上。此外, 在350℃左右并没有出现明显的平衡相放热峰。从 $\theta'$ 相放热区域来看, Zr显著地提高了 $\theta'$ 相的形核率, 同时抑制了亚稳相向平衡相的转变。这与时效硬化曲线(12~24 h)并没有出现明显的“过时效”的特征是一致的。

综上所述, Zr抑制了时效早期阶段的GP1形成和后期平衡(相析出, 同时也显著加速了中期亚稳相的析出, 主要是 $\theta''$ 和 $\theta'$ 相。

Al-Si-Cu-Mg合金中溶质原子与空位结合能的顺序为:  $Mg < Cu < Si < Zr$ , 由此可知Zr易于空位结合, 降低淬火后自由空位浓度, 从而降低富空位GP区的形成<sup>[16-18]</sup>; 并且Zr与空位结合能高于Mg、Cu元素, 因此也降低了Mg、Cu元素的扩散速率, 同时也降低了富溶质原子GP区的形成。根据以上析出序列分析, GP区达

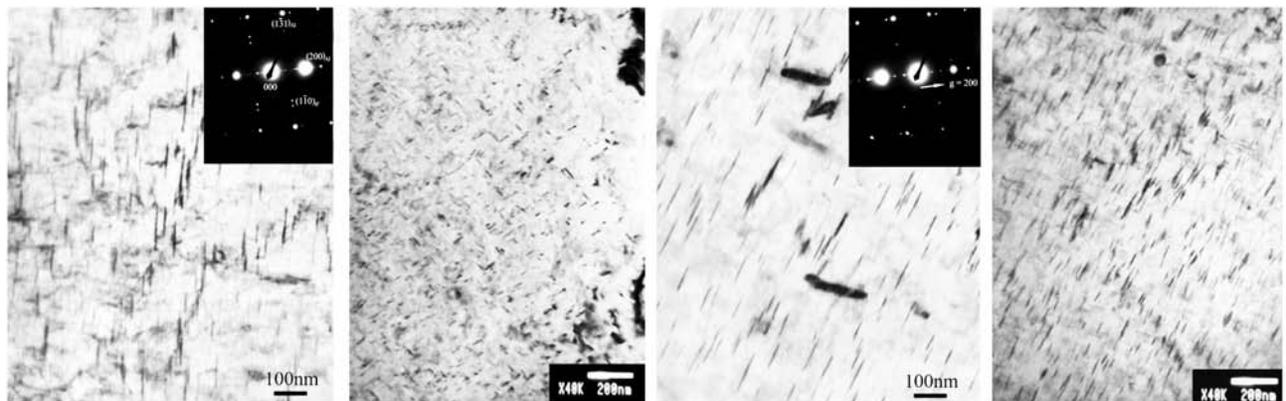
到一定浓度后才会析出 $\theta''$ (或 $Q'$ )相。因此, 在时效初期, 未加Zr合金硬度稍微高于加Zr合金。在固溶态下, 加Zr合金硬度高于未加Zr的, 这可能是由于两方面因素: (1) 细晶强化; (2)  $Al_3Zr$ 颗粒的析出。

## 2.4 TEM 分析

图6为不同合金在175℃时效12 h(取12 h为峰值时效状态)的微观组织特征, 对比图6a、c可知, 无论加Zr与否合金中的析出相形貌未变, 仍都是长针状, 同时由衍射花样分析可知析出相种类也未变。由图6b和d低倍形貌统计峰值时效状态下析出相的密度(Number Density)和尺寸, 统计结果如表2, 加入Zr后, 析出相的平均长度有所增加, 并且密度也相应的增加, 其平均横截面积亦有所增加, 但并不明显。根据奥罗万强化机制, 合金强度的提升正比与析出相的析出体积, 根据统计结果合金B的析出相体积要比合金A高, 从而其强度要高, 因此, 可推断峰值时效状态下, Zr的加入促进了析出相的析出从而提高了合金的强度。

表2 时效峰值状态下析出相尺寸统计表  
Table 2 Statistics of precipitate under peak aging state

合金	密度 $\times 10^{22}/m^3$	平均长度/nm	平均横截面积/ $nm^2$
A	8.86	82.6	17.86
B	9.04	100.3	18.02



(a) 合金A

(b) 合金A

(c) 合金B

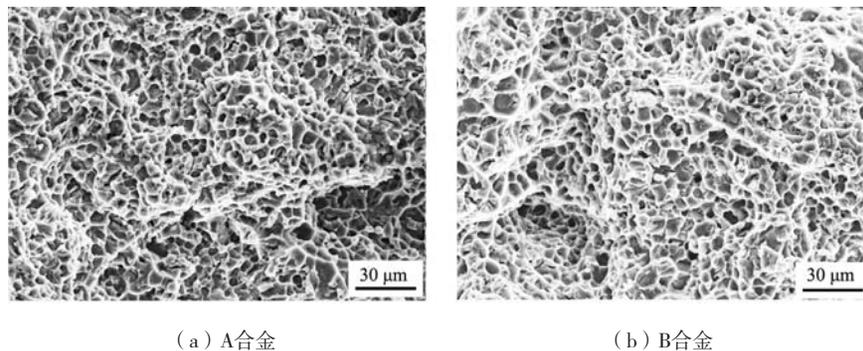
(d) 合金B

图6 合金峰值时效态TEM明场像

Fig. 6 The Bright-TEM images of alloys in peak aging state

图7是合金在峰值时效状态下的断口形貌, 可以看出两种合金断口均呈韧窝状态, 但加Zr合金的韧窝较大且较深, 而未加Zr合金韧窝小且较浅。此外, 加Zr合

金撕裂棱的特征要明显些, 因此, 加Zr后对合金塑性提高有一定的好处, 这可能是Zr有一定的晶粒细化作用。



(a) A合金

(b) B合金

图7 合金断口形貌

Fig. 7 Fracture morphology of alloys

### 3 结论

(1) Zr加入, 并没有改变合金沉淀析出的序列, 但影响了析出动力学过程。主要表现为: 推迟了GP1区的形成, 促进了 $\theta'$ 相的析出, 同时抑制了 $\theta'$ 相向平衡相 $\theta$ 转变。

(2) 加Zr的合金, 时效12 h可得到较高强度和塑性, 随着时效时间的延长, 合金的强度和塑性的变

化并不明显。峰值时效状态下, 加Zr合金的析出相密度、平均尺寸以及平均横截面积均有所提高, 从而提高了合金的析出强化效果。

(3) 加Zr的合金断口韧窝直径及深度均要大于未加Zr合金, 说明Zr的加入对合金塑性有一定的提升作用。

#### 参考文献:

- [1] 姜坤, 赵凯, 林翰. 高强韧Al-Si-Mg合金材料设计与制备 [J]. 铸造, 2021, 70(6): 681-686.
- [2] 薛利文, 周文强. 挤压铸造及热处理对Al-Si系合金组织及性能的影响进展 [J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(7): 842-848.
- [3] FRACCHIA Elisa, GOBBER Federico simone, ROSSO Mario. Effect of Alloying elements on the Sr modification of Al-Si cast alloys [J]. Metals, 2021, 11(2): 342-342.
- [4] WANG Yi, GUO Jianbao, TANG Ying. Thermodynamic descriptions of ternary Al-Si-Sr system supported by key experiments [J]. Galphed: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2020, 68, 101732: 1-11
- [5] FARKOOSH A R, PEKGULERYUZ M. Enhanced mechanical properties of an Al-Si-Cu-Mg alloy at 300°C: effects of Mg and the Q-precipitate phase [J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 621: 277-286.
- [6] TAO G H, LIU C H, CHEN J H, et al, The influence of Mg/Si ratio on the negative natural aging effect in Al-Mg-Si-Cu alloys [J]. Materials Science And Engineering A, 2015, 642: 241-248.
- [7] BUCHANAN K, COLAS K, RIBIS J, et al, Analysis of the metastable precipitates in peak-hardness aged Al-Mg-Si (-Cu) alloys with differing Si contents [J]. Acta Material, 2017, 132: 209-221.
- [8] SHAHA S K, CZERWINSKI F, KASPRZAK W, et al, Monotonic and cyclic deformation behavior of the Al-Si-Cu-Mg cast alloy with micro-additions of Ti, V and Zr [J]. International journal of fatigue, 2015, 70: 383-394.
- [9] SHAHA S K, CZERWINSKI F, KASPRZAK W, et al, Microstructure and mechanical properties of Al-Si cast alloy with additions of Zr-V-Ti [J]. Material Design, 2015, 83: 801-812.
- [10] KASPRZAK W, AMIRKHZIB B S, NIEWCZAS M., Structure and properties of cast Al-Si based alloy with Zr-V-Ti additions and its evaluation of high temperature performance [J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 595: 67-79.
- [11] 杨守杰, 谢优华, 陆政. Zr对超高强铝合金时效过程的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(2): 226-230.
- [12] FARKOOSH A R, GRANT-CHEN X, PEKGULERYUZ M. Dispersoid strengthening of a high temperature Al-Si-Cu-Mg alloy via Mo addition [J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 620: 181-189.
- [13] 朱翔鹰, 李宏宝. Al-3P和Al-5Ti复合变质共晶铝硅合金的组织与性能 [J]. 材料热处理学报, 2021, 42(6): 52-58.
- [14] 韩盼文, 袁灵洋. Zn对压铸Al-Si合金共晶Si的粗化及粗化后变质处理 [J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(4): 483-489.
- [15] 刘永勤, 宋文韬. 冷却速率对Al-Si-Mg合金次生相形成的影响 [J]. 热加工工艺, 2021, 50(11): 25-29.
- [16] WANG Xiang, ESMAEILI SHAHRZAD, LLOYD DAVID J. The sequence of precipitation in the Al-Mg-Si-Cu alloy AA6111 [J].

- Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37A: 2691–2699.
- [17] MARTIN Riestra. Interactive effects of grain refinement, eutectic modification and solidification rate on tensile properties of Al-10Si alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 703: 270–279.
- [18] ZHAN Hongyi. Analyzing the microstructural evolution and hardening response of an Al-Si-Mg casting alloy with Cr addition [J]. Materials Characterization, 2018, 142: 602–612.
- [19] LIANG Yingguang, CUI Chunxiang. Synergistic effects of Cr and Sr addition on the mechanical and corrosion properties of A356.2 alloy [J]. Materials Characterization, 2022, 191: 112152.
- [20] ALESSANDRO De mori, GIULIO Timelli. Influence of Cu content on the microstructure and high-temperature tensile and fatigue properties of secondary AlSi7Mg0.3Zr alloys [J]. Materials Science And Engineering A, 2021, 816: 141310.

---

## Effect of Zr on Aging Hardening Behavior of Cast Al-Si-Cu-Mg Alloy

GU Qi<sup>1</sup>, ZHOU Peng-fei<sup>1, 2</sup>, SUN Yu<sup>2</sup>

(1. School of Intelligent Manufacturing, Yancheng Polytechnic College, Yancheng 224005, Jiangsu, China; 2. School of Material Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224005, Jiangsu, China)

### Abstract:

The effect of aging on precipitation of strengthened phase in casting Al-Si-Cu-Mg alloys with different Zr content was studied by hardness test, tensile test, DSC and TEM. The results showed that Zr had different effects in different aging periods. The formation of GP1 zone was delayed in the early aging period, precipitated phase was promoted in the peak aging period, and the transition to equilibrium phase was inhibited in the over aging period. The addition of Zr could improve the mechanical properties of the alloy.

### Key words:

Al-Si-Cu-Mg; precipitation; Zr; mechanical properties

---