

粉末冶金法制备 AZ91 镁合金的组织及热性能

张洋¹⁾ 王西涛¹⁾ 姜海²⁾ 何新波²⁾

1) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083 2) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

摘要 采用粉末冶金方法制备了 AZ91 镁合金, 研究了烧结温度对合金的致密度和热导率的影响规律, 并对烧结样品的物相和显微组织进行了分析. 研究发现, AZ91 镁合金的最佳烧结温度为 610 °C, 致密度可以达到 97.4%, 实验条件下所获得的最高热导率可达到 63.1 W·m⁻¹·K⁻¹. X 射线衍射和扫描电子显微镜结果分析表明, 烧结合金组织主要由 α-Mg 固溶体和 β-Mg₁₇Al₁₂ 两相相组成, 其中 β-Mg₁₇Al₁₂ 相表现出离异共晶 β 相和非连续析出 β 相两种主要存在形态.

关键词 AZ91 镁合金; 粉末冶金; 微观组织; 热性能

分类号 TG 146.2⁺2; TF 124

Microstructure and thermal property of AZ91 magnesium alloy prepared by powder metallurgy

ZHANG Yang¹⁾, WANG Xitao¹⁾, JIANG Hai²⁾, HE Xinbo²⁾

1) State Key Laboratory for Advanced Metal and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT AZ91 magnesium alloy was fabricated by powder metallurgy. The effects of sintering temperature on the relative density and thermal conductivity were investigated. The microstructure of the material was observed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The result shows that the best sintering temperature is 610 °C. At this sintering temperature the relative density can reach 97.4% and the highest thermal conductivity can be up to 63.1 W·m⁻¹·K⁻¹. The sintering microstructure of the alloy is composed of α-Mg solid solution matrix and β-Mg₁₇Al₁₂. The β phase exhibits two main forms, i.e., divorced eutectic β phase and discontinuous precipitated β phase.

KEY WORDS AZ91 magnesium alloy; powder metallurgy; microstructure; thermal property

镁合金具有许多突出优点, 比如高的比强度和比刚度, 优异的减震性能, 能承受较大冲击振动负荷, 良好的散热以及全频段电磁屏蔽性能, 产品易于再回收利用等, 因此被认为是 21 世纪最具开发和应用潜力的“绿色材料”^[1], 在汽车、电子、航空领域都具有诱人的应用前景. 其中, 随着 3C (computer-communication-consumer electronic) 产业的发展, 带来对部件的质量、导热、减震以及耐冲击等的综合性要求, 因而 Mg 合金作为 3C 电子产品外壳及散热部件材料的应用会逐步扩大^[2].

但是, 由于大多数 Mg 合金为密排六方结构, 独立滑移系比较少, 所以 Mg 合金的室温塑性较低, 塑

性加工能力较差; 同时, Mg 合金硬度低^[3], 屈服强度和抗拉强度不高^[4], 这些都严重影响了 Mg 合金更加广泛的应用. 因此有必要开发新型的 Mg 合金制备技术, 以用来生产复杂、精密、高性能的 Mg 合金材料和部件.

从金属粉末冶金以及结合注塑成型发展起来的金属粉末注射成型技术, 具有显著优点: 一方面, 可以通过添加合金元素以及调整原始粉末粒度来实现对合金晶粒尺寸的有效控制, 提高材料的综合性能; 另一方面, 可以实现复杂形状零件的近成形制备, 减少后续加工, 降低成本. 因此, 该技术有望应用于 Mg 合金材料和部件的制备以解决当前存在的问题.

收稿日期: 2008-01-02 修回日期: 2008-03-22

基金项目: 教育部新世纪人才计划资助项目 (No. NCET-05-0104); 北京科技大学 422 人才计划资助项目 (No. 200504)

作者简介: 张洋 (1981-), 男, 博士研究生; 王西涛 (1968-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: xitaowang@gmail.com

本文主要基于传统粉末冶金方法,选取应用最广的 Mg-Al 系 AZ91 镁合金作为研究对象,研究合金粉末的烧结行为,为今后的工作提供基础和依据.

1 实验

选用平均粒度分别为 47 μm 和 51 μm 的雾化 Mg 粉和雾化 Al、Zn 粉为原料,采用湿混球磨方法制备成 AZ91 合金粉末,合金粉末的化学成分如表 1 所示. 在 2 MPa 压力条件下,压制成尺寸为 φ10 mm × 10 mm 的圆柱形样品.

表 1 AZ91 合金粉末的化学成分(质量分数) Table 1 Chemical composition of AZ91 alloy powder %

Al	Zn	Si	Fe	Cu	Cd	Mg
9.0	1.0	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1	余量

依据 Mg-Al 二元相图(图 1)设计了 580, 590, 600, 610 和 620 °C 五个烧结温度. 选用 GSL-1600X 管式炉在流动氢气气氛下进行烧结,具体的烧结工艺为:90 min 从室温升温到烧结温度,在烧结温度保温 60 min,最后随炉冷却.

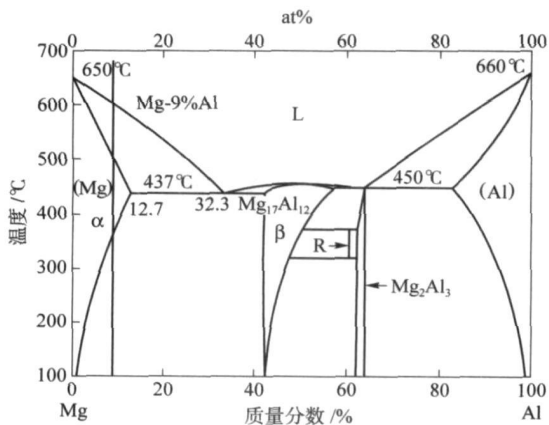


图 1 Mg-Al 合金相图

Fig.1 Phase diagram for Mg-Al alloys

利用排水法测定各样品的密度和相对密度;应用激光闪射法测定合金的热扩散率,计算热导率,研究烧结温度的影响规律,确定最佳的烧结温度;样品的物相利用 X 射线衍射仪(Rigaku D/MAX-RB)进行表征;应用光学显微镜(Leica DMR)和扫描电子显微镜(Zeiss Supra 55)观察样品的表面形貌和显微组织,侵蚀剂选用 2% 的酒石酸水溶液.

2 结果与讨论

2.1 烧结样品的物相和显微组织分析

实验所采用的 Mg-Al 合金系中,质量分数小于

1% 的 Zn 元素主要以固溶原子的形式存在于基体和析出相中,并没有新相产生;同时,虽然粉体的烧结行为是一系列物理化学变化的复杂过程,有自身的特点,但总体趋势仍然是向平衡态变化. 所以在此采用 Mg-Al 二元相图(图 1)来分析和研究烧结样品的显微组织及形成机理.

从二元相图可以看出,Al 在 Mg 中的最大固溶度是 12.7% (在共晶温度 427 °C 时),降至室温时 Al 的固溶度大约只有 2%;因此在平衡条件下,烧结样品的室温显微组织应该由 α-Mg 固溶体基体和 β-Mg17Al12 析出相组成,烧结样品的 X 射线衍射结果(图 2)也证明了这两相的存在.

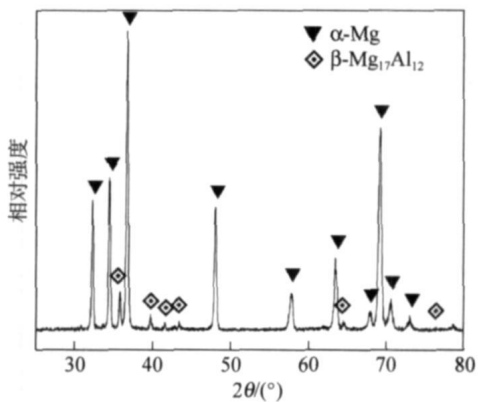


图 2 AZ91 烧结样品 X 射线衍射结果

Fig.2 X-ray diffraction pattern of AZ91 sintering samples

通过光学和电子显微镜对烧结样品显微组织的观察发现,β-Mg17Al12 相表现出两种主要的存在形态,见图 3,其中大块晶粒是 α-Mg 固溶体基体.

图 3(a)展示的是 β 相从 α 基体上析出的一种主要方式——非连续析出,表现为这种类似于珠光体的片层状组织,暗色的薄片相是 β 析出相,亮色相为 α 相. 在烧结过程中,适当的烧结时间和烧结温度下,通过表面迁移和体积迁移这两种类型的物质迁移机制实现成分的均匀化;随后进入冷却阶段,组织为成分进一步均匀化的 α-Mg 固溶体基体,当 α-Mg 单相固溶体继续冷却到固溶度曲线以下时,β-Mg17Al12 相开始从 α-Mg 固溶体基体中析出,这一过程一直持续到室温. β-Mg17Al12 相在析出方式上有两种类型,即连续析出和非连续析出. 但实际上观察到是以非连续析出为主,表明非连续析出在能量上处于有利地位,更易于进行. 非连续析出这种析出方式大多从晶界或位错处开始,β-Mg17Al12 相以片状形式按一定的取向向晶内生长,附近的 α 固溶体基体同时达到平衡成分,反应区和未反应区有明显的分界面,后者的成分未发生变化,仍保持原

有的过饱和度。

图 3(b) 展现的这种沿 α 基体晶粒的晶界呈不连续网状分布的多边形白色颗粒, 是在烧结样品显微组织中 β 相的另一种存在形态, 即离异共晶 β 相, 周围的黑色组织是二次 β -Mg₁₇Al₁₂ 析出相, 它以薄片状的形式在离异共晶 β 相周围的 α 基体上析出。在平衡条件是, AZ91 合金中是不会发生共晶反应的, 但在采用粉末冶金方法制备的实际条件下, 将会促进非平衡反应的进行。首先在烧结过程中, 混制的合金粉末中合金元素 Al 得不到充分的均匀化, 在

晶粒外围包括晶界处的含量高于晶内, 从而使得在晶界处 Al 含量高于设计成分; 另一方面, 在冷却过程中, 有部分液相生成的 α 相中溶质原子 Al 也来不及扩散均匀化, 进一步促进了在晶界位置 Al 原子的富集。这两方面的共同作用将使得在晶界范围 Al 原子超过平衡相图中的溶解度极限 (12.7%), 在 427 °C 发生共晶反应。共晶反应产生的 α 相依附在原有的 α 基体上; 而 β 相则为不规则块状, 形成的典型的离异共晶组织分布于 α 基体的晶界上。

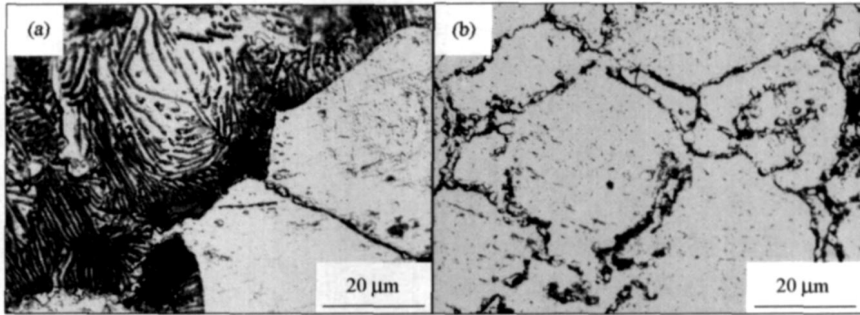


图 3 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的两种主要存在形态: (a) 片层状的非连续析出; (b) 块状的离异共晶

Fig. 3 Two main existing forms of β -Mg₁₇Al₁₂ phase: (a) discontinuous precipitation in the shape of lamellar structure; (b) divorced eutectic in the shape of agglomerate

2.2 烧结温度对样品的密度和热导率的影响

烧结行为对于粉末冶金材料和制品的性能有着决定性的影响, 其中烧结温度是主要影响因素之一^[8]。下面主要研究烧结温度对 AZ91 样品的致密度和热导率的影响。

烧结最直接的目的和表现就是提高样品的强度和密度。图 4 中致密度曲线说明 AZ91 样品的致密度随烧结温度的变化。曲线的总体趋势是样品的致密度随烧结温度的提高而逐步提高。烧结温度的提高, 使得原子的运动加剧, 通过表面迁移和体积迁移, 更多的原子进入颗粒间的接触面, 形成粘结面,

粘结面的扩大形成烧结颈; 随着烧结颈的长大, 颗粒间原来相互连通的孔隙逐渐收缩成闭孔, 然后变圆; 同时, 总孔隙体积减少, 颗粒间距离缩短, 样品的致密度提高。仔细观察可以发现曲线可以分为明显的三个阶段。第一阶段是烧结温度低于 590 °C。在这一阶段, 样品主要是通过烧结颈扩大而形成连续的孔隙网络来实现致密化, 而孔隙的进一步变化因较低的烧结温度对扩散系数的影响, 在相同的烧结时间内无法充分进行, 所以样品的致密度低且随温度变化缓慢。第二阶段就是烧结温度从 590 °C 提高到 610 °C, 样品的致密度迅速提高, 可以达到 97.4%。在这一阶段, 随着烧结温度的提高, 扩散系数显著增大, 使得孔隙的进一步变化明显加剧, 这一现象可以从图 5 中很直观地观察到: 在 590 °C 时, 颗粒间主要为连通空隙, 同时数量较多且形状大而不规则 (图 5(a)); 随着烧结温度的提高, 颗粒间的空隙逐渐减少, 并且孔隙间的联系逐渐切断, 最后形成一个孤立的孔隙, 进而孔隙收缩, 细小的孔隙消失, 稍大的孔隙长大, 形状逐渐接近于球形 (图 5(c))。第三阶段是烧结温度进一步提高到 620 °C。在这一阶段, 样品的致密度得到小幅度的提升, 这主要是借助于体积扩散引起的孔隙的孤立、球化以及收缩的结果; 但在此烧结温度下, 宏观上样品变形明显, 难以

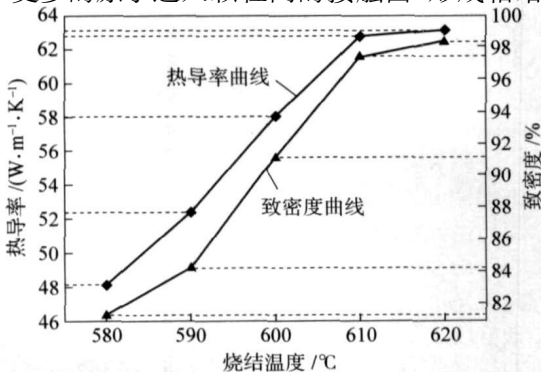


图 4 烧结温度对样品热导率和致密度的影响

Fig. 4 Effects of sintering temperature on the thermal conductivity and the relative density of the samples

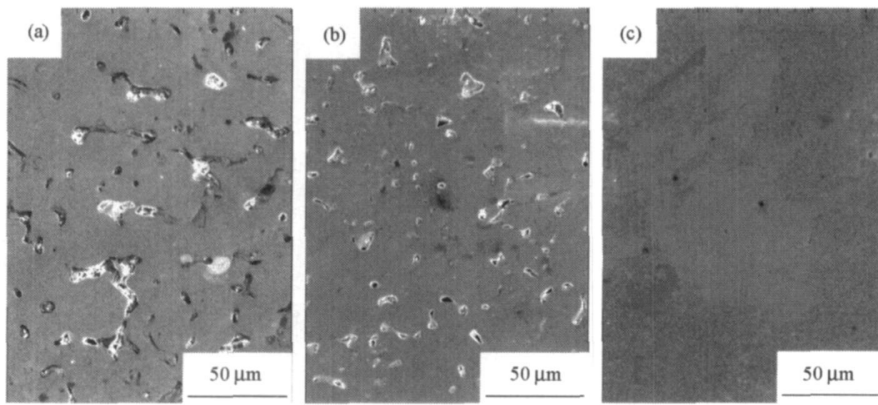


图 5 不同烧结温度样品的显微形貌: (a) 590 °C; (b) 600 °C; (c) 610 °C

Fig. 5 Micro-morphologies of the samples at different sintering temperatures: (a) 590 °C; (b) 600 °C; (c) 610 °C

保证尺寸精度。

图 4 中样品的热导率随烧结温度的变化曲线,是由测量的热扩散率计算得到的。由图中可以看出,样品的热导率随烧结温度的提高而增加,在最高烧结温度 620 °C,样品的热导率可以达到 $63.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,基本达到 AZ91 镁合金的理论热导率 $66 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (20 °C)^[9]。烧结温度的提高对于材料热导率的影响主要有两个方面:一方面是随着烧结温度的提高,溶质原子 Al 得到更充分的扩散,成分更加均匀化,组织中 β 相体积分数降低,相应 α 基体相中固溶的 Al 含量提高,这种变化对于材料的热导率带来不利影响^[10],使得材料的热导率降低,但是这种组织和成分变化量较小,对材料热导率的影响比较微弱;另一方面随着烧结温度的提高,样品的致密度增加和孔隙率降低,这对于材料热导率的提高具有积极作用,这些孔隙对于热传输的主要载体电子和声子具有强烈的散射作用,随着致密度提高和孔隙率的降低,这种散射作用减弱,电子和声子的自由程增大,热导率提高。因为第二方面的作用较第一方面的负面作用要强烈许多,所以总体表现为材料热导率随烧结温度的提高而增加,且呈现出与致密度随烧结温度变化基本相同的趋势。

3 结论

(1) 粉末冶金法制备的 AZ91 镁合金组织由 α -Mg 固溶体基体和 β -Mg₁₇Al₁₂ 两相相组成,其中 β 相有两种主要存在形态,即类似于珠光体的片层状非连续析出 β 相和在 α 基体晶界上呈不连续网状分布的离异共晶 β 相。

(2) 粉末冶金法制备 AZ91 镁合金的最佳烧结温度为 610 °C,在此温度下致密度可以达到 97.4%,

且样品变形小,同时材料的热导率可以达到 $62.8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,基本达到 AZ91 镁合金的理论热导率 $66 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] Liu Z, Wang Y, Wang Z G, et al. Developing trends of research and application of magnesium alloys. *Chin J Mater Res*, 2000, 15(5): 449
(刘正, 王越, 王中光, 等. 镁基轻质材料的研究与应用. 材料研究学报, 2000, 15(5): 449)
- [2] Decker R F. The renaissance in magnesium. *Adv Mater Processes*, 1998, 154(3): 31
- [3] Ohshimo E. Application of die-cast magnesium to AVCC (audio-visual-computer & communication) equipment // *IMA-53 Program Committee*. Japan, 1996: 1
- [4] Avedesian M, Baker H. *Magnesium and Magnesium Alloys*. Ohio: ASM International, 1998
- [5] Rudajevová A. Thermal diffusivity of plasma-sprayed alumina coating. *Mater Res Bull*, 1991, 26(12): 1363
- [6] ASM Handbook Committee. *ASM Handbook, Volume 3: Alloy Phase Diagrams*. Ohio: ASM International, 1992
- [7] Li G Q, Wu G H, Fan Y, et al. Effect of the main alloying element on microstructure and corrosion resistance of magnesium alloys. *Foundry Technol*, 2006, 27(1): 79
(李冠群, 吴国华, 樊昱, 等. 主要合金元素对镁合金组织及耐蚀性能的影响. 铸造技术, 2006, 27(1): 79)
- [8] Wang P X. *Powder Metallurgy Science*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997
(王盘鑫. 粉末冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1997)
- [9] ASM Handbook Committee. *ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. Ohio: ASM International, 1991
- [10] Rudajevová A, Staněk M, Lukáč P. Determination of thermal diffusivity and thermal conductivity of Mg-Al alloys. *Mater Sci Eng A*, 2003, 314(1/2): 152