



# Al-Cu-Mg-Si 系铝合金的注射成形

杜智渊<sup>1</sup>, 吴茂<sup>1,2,3</sup>, 邱婷婷<sup>1</sup>, 曲选辉<sup>1,2,3</sup>

(1. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083;

2. 北京科技大学 现代交通金属材料与加工技术北京实验室, 北京 100083;

3. 北京科技大学 先进粉末冶金材料与技术北京市重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 以纯 Al 粉为主要原料, 添加 Al-Mg、Al-Si 合金粉和 Cu、Sn 元素粉, 采用注射成形(MIM)工艺制备 Al-Cu-Mg-Si 系铝合金材料, 研究了烧结过程中合金的微观组织演变及致密化机理, 并与传统的压制-烧结粉末冶金(PM)工艺进行了对比。结果表明: PM 和 MIM 铝合金的致密化过程均经历 3 个阶段, 毛细管力主导的颗粒重排过程、溶解-再析出机制控制的晶界平直化过程以及晶粒长大引起的孔隙填充过程, 但 MIM 铝合金的致密化过程明显滞后于 PM 铝合金; 铝粉表面氧化膜破除后, 氧元素主要存在于  $MgAl_2O_4$ 、 $Al_2SiO_5$  以及无定形的 Al-Si-Cu-O 等化合物中, 氧的存在形式与局部合金成分有关; 添加少量合金元素 Sn 可降低合金液相的表面张力, 显著促进烧结体致密度, 但 Sn 含量较高时会对 MIM 铝合金力学性能产生不利影响。当 Sn 含量为 0.5%(质量分数)时, MIM 铝合金的致密度高于 98%, 固溶处理后抗拉强度可达到 350 MPa。

**关键词:** 铝合金; 注射成形; 液相烧结; 微观组织演变; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2019)-11-2471-10

中图分类号: TF124

文献标志码: A

铝合金具有密度低、比强度高、塑性好、导电性和导热性优良等优异性能, 广泛应用于航空航天、电力电子、建筑等工业领域<sup>[1-5]</sup>。近年来, 随着汽车轻量化、可穿戴电子产品的发展, 对小型复杂形状铝合金零部件的需求日益增加<sup>[6-7]</sup>。相比机械加工、铸造等工艺, 采用粉末冶金(PM)工艺可实现铝合金零部件的大批量、低成本以及近终形制备。目前, PM 铝合金制品在汽车、办公设备、家电、照相器材和电子设备中获得了广泛应用, 但是传统粉末冶金的压制成形工艺由于受模具的限制在制备复杂形状零件方面存在较大局限性, 因此, 限制了粉末冶金铝合金零部件更广泛地应用<sup>[8]</sup>。

金属粉末注射成形(MIM)是一种适合小型复杂形状零部件大批量生产的近净成形工艺。目前关于注射成形铝合金的研究较少, 日本学者 KATOU 等<sup>[9]</sup>使用纯 Al 粉在 650 °C 的真空环境烧结 2 h, 对比发现试样致密度和力学性能与 Al 粉粒径有关, Al 粉粒径为 3  $\mu\text{m}$  时可获得致密度为 96%, 抗拉强度和伸长率分别为 120 MPa 和 19%的合金材料。ACAR 等<sup>[10]</sup>使用中粒径  $D_{50}$  为 7.35  $\mu\text{m}$  的纯铝粉, 在接近熔点的烧结温度

下, 所制备样品致密度为 96%, 微观组织中尚存在较多孔洞。LIU 等<sup>[11]</sup>采用预合金粉 AA6061(Al+0.95Mg+0.65Si+0.27Cu, 质量分数, %)为原料, 通过添加 Sn 元素以促进烧结, 研究发现合金致密度随着 Sn 的增加而提高, 最终在 2%Sn(质量分数)时获得了致密度为 97%的烧结坯, 人工时效后抗拉强度为 300 MPa。因此, 目前采用合金粉末为原料的 MIM 铝合金可获得较高的致密度和力学性能, 但其原料粉末成本较高, 而采用纯 Al 粉为原料所制备的 MIM 铝合金致密度和力学性能普遍不高, 主要原因是铝粉表面存在着致密的氧化膜, 阻碍了烧结过程中粉末间原子的扩散和致密化过程, 难以达到较高的致密度。

KONDOH 等<sup>[12]</sup>和 SCHAFFER 等<sup>[13]</sup>研究表明, Mg 元素可以与氧化膜反应生成尖晶石结构的化合物  $MgAl_2O_4$ , 从而破除氧化膜。Cu 和 Si 元素可以与 Al 形成共晶液相, 填充孔隙实现致密化<sup>[14]</sup>。Sn 等微量合金元素可降低合金液相的表面张力, 改善体系的润湿性和促进液相的填充<sup>[15-18]</sup>。此外, 烧结气氛对粉末冶金铝合金的致密化过程有重要影响, 在  $N_2$  气氛下烧结有利于获得较高的致密度, 研究认为这主要是由于  $N_2$

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774036); 新金属材料国家重点实验室自主课题(2016Z-24)

收稿日期: 2018-09-10; 修订日期: 2019-07-04

通信作者: 吴茂, 副教授, 博士; 电话: 13810044463; E-mail: wumao@ustb.edu.cn

与 Al 发生反应形成 AlN, 消耗了孔隙内的  $N_2$ , 更有利于液相填隙的过程<sup>[17, 19-20]</sup>。

传统的 PM 工艺制备铝合金时, 生坯中一般含有少量的润滑剂(低于 2%), 而 MIM 工艺中生坯含有 30%~40%的粘结剂。脱除粘结剂后, 注射成形坯体内部的孔隙率要远大于压制坯体, 颗粒间接触少, 原子扩散及烧结致密化更为困难。因此, 深入研究 MIM 铝合金的致密化过程对生产高致密度、高性能的铝合金零部件具有重要的意义。

本文采用纯 Al 粉为主要原料, 添加 Cu、Si 和 Sn 等合金元素, 采用 MIM 工艺制备了铝合金材料, 重点研究 MIM 铝合金氧化膜破除机制、微观组织演变和致密化机理, 并与 PM 工艺进行对比。同时, 研究了合金元素 Sn 对 MIM 铝合金微观组织、力学性能和失效模式的影响规律。

## 1 实验

本实验以 Al( $D_{50}=26.65 \mu\text{m}$ )、Cu( $D_{50}=28.02 \mu\text{m}$ )、

Sn( $D_{50}=2.65 \mu\text{m}$ )单质粉和 Al-50Mg( $D_{50}=36.87 \mu\text{m}$ )、Al-12Si( $D_{50}=20.04 \mu\text{m}$ )中间合金粉为原料(各粉末形貌如图 1 所示), 按质量比(下同)配制 AlCuMgSi-xSn (其中, Mg 1.0%~2.0%, Si 0.5%~1.5%, Cu 3.5%~5.0%,  $x=0, 0.2\%, 0.5\%, 1\%, 2\%$ , 质量分数)粉末, 在混料机中混合均匀。MIM 铝合金选用的粘结剂为蜡基粘结剂, 配比为 60%石蜡(PW)+35%聚丙烯(PP)+5%硬脂酸(SA)(质量分数), 粉末装载量为 62%(体积分数)。将粘结剂和混合粉依次放入混炼机, 经过 170 °C 混炼 2 h 后取出, 冷却破碎后得到喂料。喂料在 CJ80-E 型注射机上注射得到生坯。将生坯置于正庚烷溶剂中 40 °C 恒温溶剂脱脂 10 h 后取出烘干, 得到 MIM 铝合金生坯。然后将生坯放置在管式炉中进行热脱脂-烧结, 具体过程为: 从室温以 2 °C/min 升温至 150 °C, 保温 30 min; 其次分别升温至 250 °C、350 °C 和 460 °C, 均保温 120 min, 升温速率为 0.5 °C/min。最后以 2 °C/min 升温至 560 °C 和 600 °C, 保温一定时间后炉冷或进行淬火。烧结过程采用高纯氮气为保护气氛, 气流量 1 L/min。

PM 铝合金的成分和混料方式与 MIM 铝合金相同, 利用 HAD-400KN 液压机将混合粉压制直径

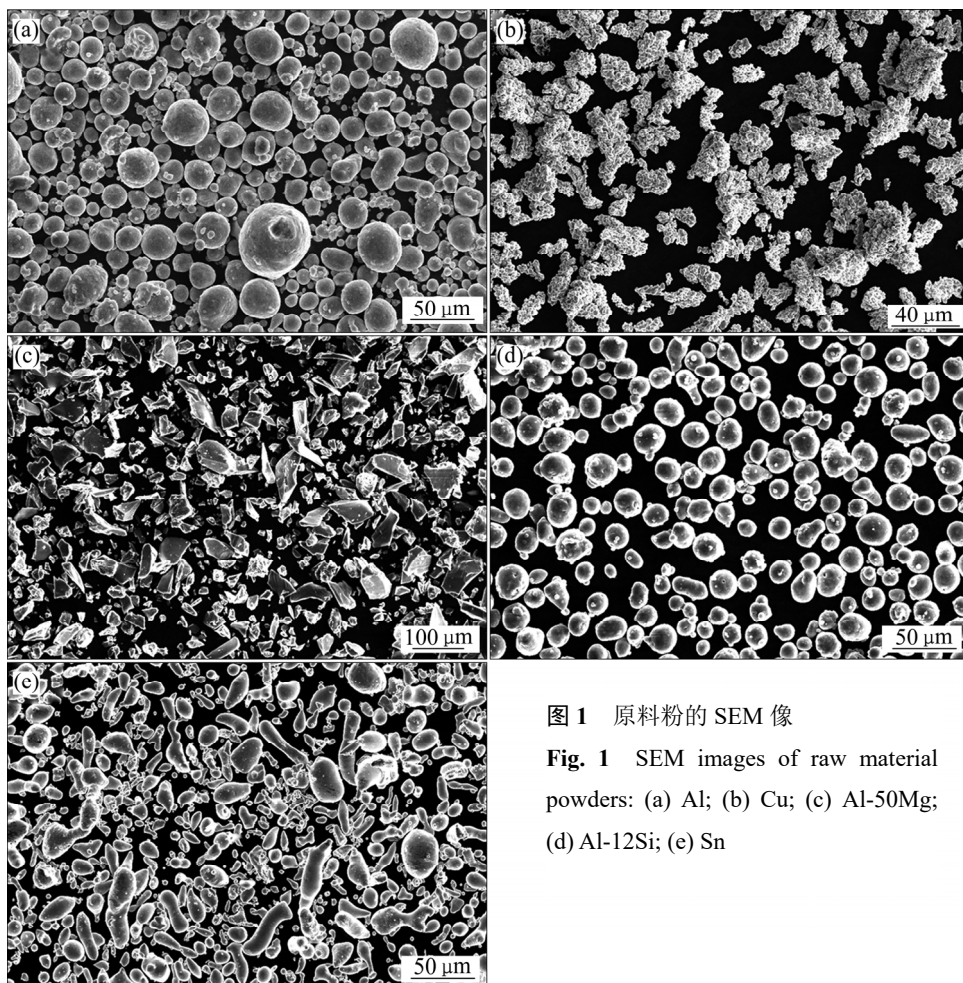


图 1 原料粉的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of raw material powders: (a) Al; (b) Cu; (c) Al-50Mg; (d) Al-12Si; (e) Sn

30 mm×3 mm 的生坯, 所采用压力为 200~300 MPa, 保压时间 5 min。本实验在粉末中并未添加润滑剂, 而是在模具表面涂抹硬脂酸等以辅助脱模。PM 铝合金烧结制度为: 以 2 °C/min 的速率从室温升至 460 °C、560 °C 和 600 °C, 分别保温 30 min、30 min 和 60 min, 最后通过炉冷或淬火降至室温。

采用 LMS-30 型激光粒度分析仪分析粉末的粒度和粒度分布, 采用排水法测量合金烧结密度。按照 GB/T 228.1—2010 拉伸试验依据测定材料拉伸性能。本实验采用 TEO1450 型钨灯丝扫描电镜(SEM)观察粉末形貌和烧结样品的微观组织与断口形貌, 采用日立 JEOL-1230 型透射电镜(TEM-SAED)观察样品中的物相。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MIM 与 PM 铝合金致密化过程对比研究

由铝合金二元相图可知, Mg、Cu 和 Si 分别在 450、550 和 577 °C 左右与 Al 发生共晶反应, 形成共晶液相。故本文选择稍高于各共晶液相形成温度, 分别研究在 460、560 和 600 °C 烧结时铝合金的微观组织演变。图 2(a)所示为 PM 铝合金 460 °C 保温 30 min 淬火的微观组织。可以看出, Al 颗粒周围已产生少量白色液相, EDS 显示液相中主要包含 Al、Sn 和 Mg 元素。此时, Al-Mg 已通过共晶反应生成液相, 而 Mg 在 Al 中的扩散系数为  $4.7 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ , 因此, Mg 原子可快速扩散到 Al 颗粒表面并与氧化膜反应, 从而破

除氧化膜<sup>[12-13]</sup>。同时, 发现坯体中存在灰黑相间的网状组织(见图 2(b)), EDS 结果显示, 晶内点状黑色相主要由 Al-Mg-Si 中 3 种元素组成, 而晶界处连续的黑色相主要由 Al-Mg-Si-O 中 4 种元素组成, 其中 O 含量约为 20%(摩尔分数)。说明在 460 °C 保温 30 min 的过程中, Mg 元素也向 Al-12Si 颗粒的扩散, 并形成含氧的化合物。由于 Sn 熔点只有 231 °C, 表面张力较低, 且其在 Al 中固溶度不足 0.15%(质量分数), 当 Mg 元素破除铝粉表面的氧化膜之后, 熔化后的 Sn 铺展在部分 Al 颗粒之间的缝隙以降低表面能。但 Sn 形成的液相相对较少, 所以图 2(a)中部分 Al 颗粒已通过固相扩散烧结在一起。图 2(c)所示为 Al 和 Cu 界面处的微观组织。在 450 °C 时, Al、Cu 之间互扩散系数分别为  $6.5 \times 10^{-19}$  和  $1.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>[14]</sup>。因此, 在此温度下, Al-Cu 颗粒之间已发生扩散现象, 并在颗粒边界形成 Al-Cu 互扩散区。

图 3 所示为 PM 和 MIM 两种工艺制备的铝合金在 560 °C 分别保温 0 和 30 min 后淬火的微观组织。由图 3(a)和(b)可以看出, 刚升温至 560 °C 时, PM 合金中白色液相有所增加, 并在毛细管力的作用下填充铝粉间的缝隙, 晶界处仍存在一些图 3(a)箭头所示的黑色相及较多的孔隙。图 2(b)中晶内点状的黑色 Al-Mg-Si 相及原始的 Cu 颗粒已完全消失。在 560 °C 保温 30 min 后, 晶界黑色相消失, 液相量明显增加, 并大量填充铝粉间的缝隙, 仅在三角晶界出留下一些小的孔洞。同时可以发现, PM 铝合金中部分晶界出现明显的平直化特征, 坯体中某些较大尺寸的孔隙已基本得到填充。

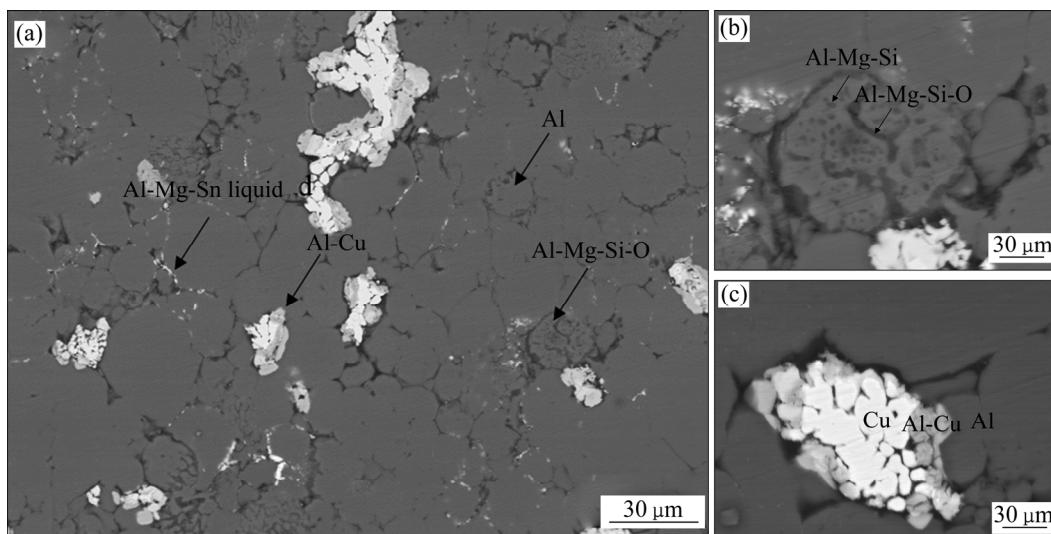


图 2 PM 铝合金 460 °C 保温 30 min 淬火的微观组织

Fig. 2 Microstructures of quenched PM alloys after sintering at 460 °C for 30 min: (a) SEM image at low magnification; (b) High magnification image of Al-Mg-Si-O structure; (c) Diffusion boundary between Al and Cu particles

研究表明,当温度升至 550 °C 时,合金组织中 Al 与 Cu 首先发生互扩散形成  $Al_2Cu$ , 并发生共晶反应形成 Al- $Al_2Cu$  液相, 因此, 原始的 Cu 颗粒逐渐消失。图 4 所示为图 3(a) 中晶界处黑色相的放大 SEM 像及能谱图。EDS 显示, 黑色相中包含 Al、Mg、Si 3 种元素, 部分区域 O 含量较高, 从组织特征和成分检测判断, 黑色相是由图 2(b) 的灰黑相间的网格状组织演变而来。在 560 °C 保温后, 黑色相消失, 可能是发生了  $Al+Mg_2Si+Si \rightarrow L$  的共晶反应, 因此, 原始的 Al-Si 颗粒也全部转变为液相<sup>[4]</sup>。所以, 在本体系中, 在 550~

560 °C 温度区间内会产生大量的液相, 并快速填充铝合金中的缝隙。

图 3(c) 和 (d) 所示分别为 MIM 铝合金在 560 °C 保温 0 min 和 30 min 淬火后的微观组织。可以看出, 刚升温至 560 °C 时, MIM 铝合金组织结构仍较为松散, Al 颗粒保持原始形貌, 颗粒间接触少, 只有极少数 Al 颗粒由液相连接, 几乎没有固相烧结的现象。保温 30 min 后, 组织中液相量明显增加, 颗粒边界已经由液相大量填充。相比 PM 铝合金, 晶界平直化不明显, 组织中尚存在较多尺寸较大的孔洞。

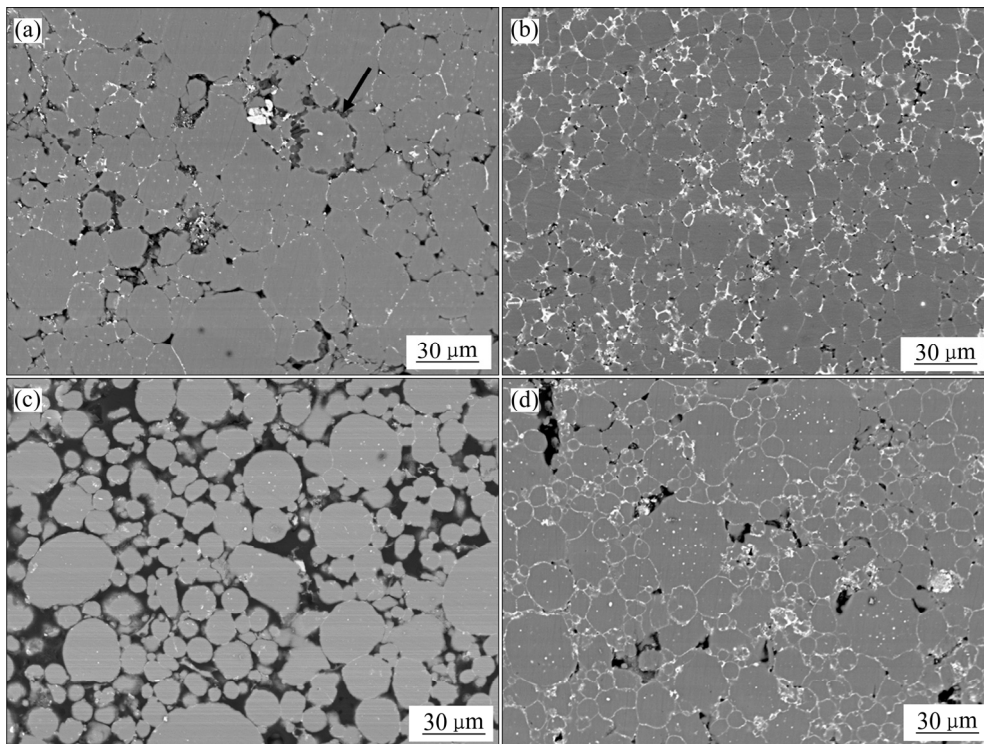


图 3 PM 和 MIM 工艺制备的铝合金在 560 °C 保温不同时间淬火的微观组织

Fig. 3 Microstructures of quenched PM and MIM alloys after being sintered at 560 °C for different time: (a) PM, 0 min; (b) PM, 30 min; (c) MIM, 0 min; (d) MIM, 30 min

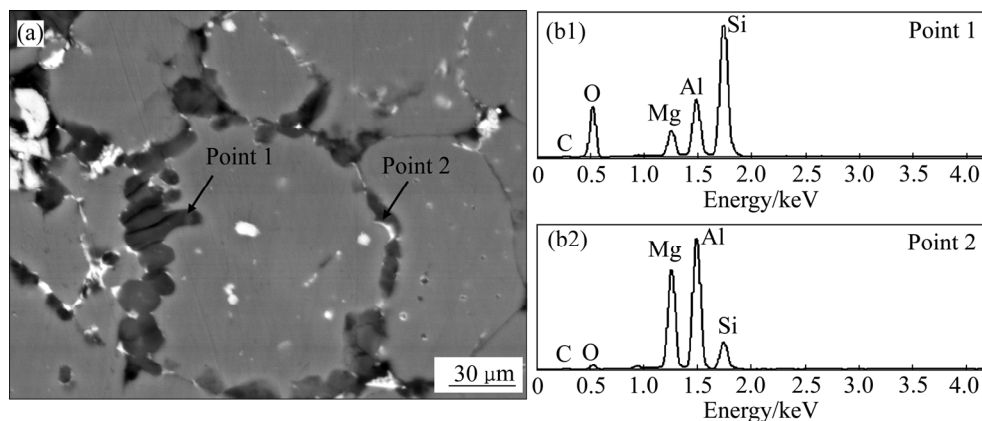


图 4 PM 铝合金晶界区域的微观组织及能谱图

Fig. 4 Microstructure of grain boundary (a) and its EDS spectra of PM aluminum alloy ((b1), (b2))

已有研究表明, 铝合金的液相烧结致密化过程主要经历3个阶段: 烧结前期为毛细管力主导的颗粒重排过程、烧结中期发生溶解-再析机制控制的晶界平直化过程以及烧结末期由晶粒长大引起的孔隙填充过程<sup>[17, 19, 21]</sup>。

在烧结初始阶段, 对于MIM铝合金, 在升温至560℃时颗粒间接触仍然较少, 结构较为松散, Al-Cu、Al-Si等液相在Al颗粒表面发生润湿, 并包裹部分铝颗粒表面, 该润湿体系属于非反应性润湿, 其润湿驱动力可由Young方程表示:

$$F_d(t) = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} - \sigma_{LV} \cos \theta(t) \quad (1)$$

式中:  $\sigma_{SV}$ 、 $\sigma_{SL}$ 、 $\sigma_{LV}$  分别为液-气、固-气、液-固表面能;  $\theta(t)$  为  $t$  时刻的润湿角。此时润湿的动力学是通过液滴的润湿半径  $R(t)$  随时间  $t$  的变化规律进行表征, 即  $dR(t)/dt$ , 润湿半径与润湿时间呈指数关系  $R(t)^n \sim t$ ,  $n$  的取值范围为 5~10<sup>[22]</sup>。而对于PM铝合金, 铝粉会在压制压力作用下产生变形并紧密结合在一起, 仅在颗粒边界存在极细的缝隙, 或在三角晶界存在小孔隙, 因此液相在润湿过程中的驱动力为毛细管力, 其润湿动力学可由Washburn公式表示, 即润湿距离  $x$  与时间  $t$  满足指数关系  $x^2 \sim t$ <sup>[23]</sup>。因此, MIM铝合金的润湿速率远低于PM铝合金中毛细管力驱动的润湿。当温度刚达到560℃时, PM铝合金已经在毛细管力的作用下, 发生明显的颗粒重排过程; 而MIM铝合金中, 颗粒间搭接较少, 液相对颗粒的重排作用不明显。

保温30min后, 控制颗粒重排过程的毛细作用逐渐减小, 烧结过程进入溶解-再析出控制的晶界平直化阶段, 这个阶段主要受烧结应力  $\sigma$  控制, 其公式为

$$\sigma = \frac{2\gamma_{LV}}{r_p} - \Delta p_{gas} \quad (2)$$

式中:  $2\gamma_{LV}/r_p$  为毛细管力;  $\gamma_{LV}$  为液相的表面张力;  $r_p$  为孔隙半径;  $\Delta p_{gas}$  为孔隙内气体与烧结气氛的压力差<sup>[17]</sup>。可以看出, 由于成形工艺的差异, MIM合金中孔隙半径  $r_p$  明显大于PM铝合金的孔隙半径  $r_p$ 。同时, PM铝合金中, 闭孔隙内气压小于烧结气氛压力,  $\Delta p_{gas}$  为负; 而MIM合金中, 由于存在较多的连通孔隙, 孔隙气压与烧结气氛压力相近,  $\Delta p_{gas}$  约为0。由式(2)可知, PM铝合金中的烧结应力  $\sigma$  明显高于MIM铝合金的。在烧结应力作用下, 通过溶解-再析出过程, 晶界发生平直化, 颗粒间孔隙得到填充, 组织逐渐致密, 但MIM合金的致密化过程明显滞后于PM合金

的, 组织中晶界平直化现象不明显, 尚存在较大尺寸孔隙。

图5所示为PM铝合金和MIM铝合金升温至600℃保温60min淬火的SEM像。可以看出, PM铝合金晶粒发生明显长大, 液相主要位于原来大尺寸孔隙处, 坯体已接近全致密。而MIM铝合金中仅有少数晶粒明显长大, 液相已经填充大部分孔隙, 还剩下一些较小的孔洞。本阶段处于烧结末期, 铝合金的致密化过程主要由晶粒长大引导的孔隙填充控制。根据孔隙填充机制, 随着烧结温度的升高和时间延长, 晶粒逐渐长大, 孔隙处液体的弯月面半径逐渐大于孔隙半径, 造成孔隙内外压力失衡, 使共晶液相不断流入孔隙中, 从而填充残余孔隙<sup>[19]</sup>。此外, 研究表明在560~600℃时, Al-Al<sub>2</sub>Cu共晶液相可以润湿氧化膜<sup>[24]</sup>。因此随着烧结温度升高, 晶粒长大的同时, 体系的润湿性得到进一步改善, 更有利于残余孔隙的填充。此外, 由图5(a)和(b)还可以看出, 晶粒内部会存在白色球状相, 这是由于部分合金元素扩散至晶内, 并在淬火时的急冷条件下发生球化, 生成复熔球。

由上述研究可以看出, 对于MIM和PM铝合金, 两者烧结致密化过程在两个方面是相同的。首先, 物相转变过程相同, 在烧结过程中二者物相的演变过程

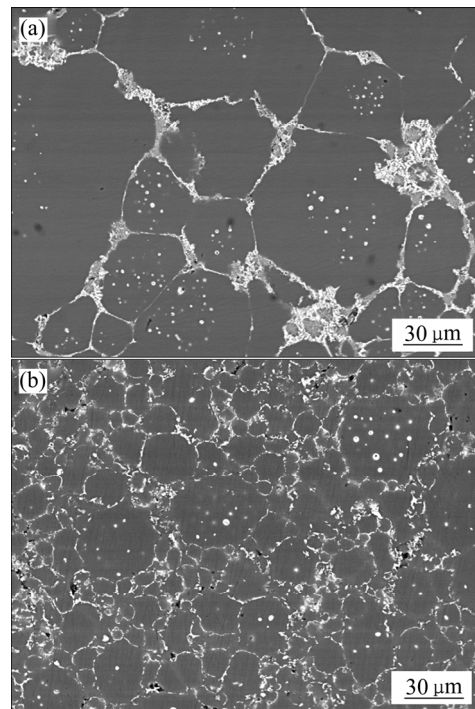


图5 PM和MIM铝合金在600℃保温60min淬火的微观组织

Fig. 5 Microstructures of quenched PM and MIM aluminum alloys after being sintered at 600 °C for 60 min: (a) PM aluminum alloy; (b) MIM aluminum alloy

是一致的；其次，烧结致密化机制是相同的，两者均经历液相润湿后的颗粒重排、烧结应力作用下的溶解-再析出以及晶粒长大引起的孔隙填充3个过程。

两者不同的地方在于，MIM 铝合金的液相烧结过程明显滞后于 PM 铝合金的。这是由以下两个方面造成的。首先，在第一阶段，MIM 铝合金生坯中大量的粘结剂脱除后，铝粉颗粒间距大，接触少，在液相生成的初期，MIM 铝合金中液相润湿主要受表面张力控制，其润湿速率远低于 PM 铝合金中液相在毛细管力作用下的润湿。当 MIM 铝合金的致密度达到一定程度时，润湿驱动力逐渐由表面张力驱动转变为毛细管力驱动。其次，PM 铝合金烧结应力大于 MIM 铝合金。由于 PM 和 MIM 铝合金生坯的致密度存在巨大差异，当 MIM 铝合金粘结剂脱除后，铝粉处于松散状态，颗粒间接触少，导致 MIM 和 PM 铝合金孔隙半径  $r_p$  和内外压差  $\Delta p_{\text{gas}}$  的不同，根据式(2)，PM 铝合金比 MIM 铝合金具有更高的烧结应力  $\sigma$ ，因此，PM 铝合金比 MIM 铝合金更加致密，组织中晶界平直化特征更突出，且晶粒发生较为明显的长大。

## 2.2 氧化膜的破除机制研究

铝粉表面氧化膜的破除是实现 PM 铝合金致密烧结的前提。目前，一般认为 Mg 元素可以与铝粉表面的氧化膜反应生成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  化合物，从而达到破除氧化膜，但 YAN 等<sup>[25]</sup>在 Al-Mg-Si-Cu 合金的晶界处发现了 Al-Si-O 化合物，推测 Si 也可能有破除氧化膜的作用。

本文利用 TEM-SAED 技术，对 MIM 铝合金的不同晶界区域的物相进行分析研究。图 6(a)所示为晶界处黑色相的 TEM 图及选区衍射光斑，发现其空间点群为  $Fd3m$ ，点阵常数为  $a=b=c=0.8083 \text{ nm}$ ，确定为  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  化合物。图 6(b)所示为其它晶界区域的 TEM 像，此处存在较多密集分布的黑色颗粒相，该相属于正交晶系，点阵常数为  $a=0.7553 \text{ nm}$ ， $b=0.8273 \text{ nm}$ ， $c=0.5660 \text{ nm}$ ，确定为  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 。同时，发现黑色颗粒相周围是无定形的 Al-Si-Cu-O 相。上述各相的能谱分析结果如表 1 所示。因此，在本研究的合金体系中，氧元素主要存在于  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  以及无定形的 Al-Si-Cu-O 3 种化合物中。可以看出，在不同区域，氧元素以不同的化合物形式存在，推测铝粉表面氧化膜的破除机制是由局部合金成分所决定的。

## 2.3 烧结制度及 Sn 含量对 MIM 铝合金微观组织和力学性能的影响

已有研究表明，烧结制度及微量合金元素(如 Sn、Pb 和 Bi 等)对 PM 铝合金的烧结致密化过程具有很大影响，但关于二者对 MIM 铝合金的影响研究很少。图 7(a)所示为烧结温度(570~630 °C)对不同 Sn 含量的 AlCuMgSi 合金致密度的影响，其中 Sn 含量分别为 0、0.2%、0.5%、1%、2%(质量分数，下同)。由图 7(a)可见，烧结温度低于 600 °C 时，各成分合金的致密度均随着烧结温度的升高而提高，烧结温度在 600~620 °C 内时，各成分合金烧结致密度不再发生明

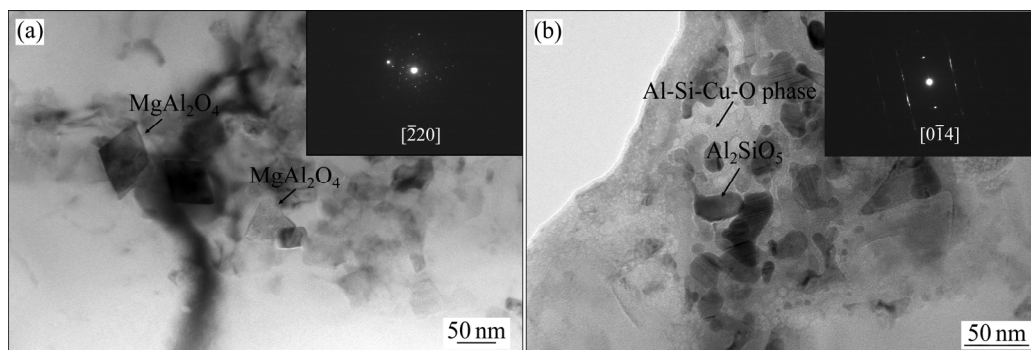


图 6 AlCuMgSi 合金晶界物相的 TEM 像及 SAED 谱

Fig. 6 TEM images and SAED patterns of grain boundary phases in AlCuMgSi alloy: (a)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  phase; (b)  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  and Al-Si-Cu-O phases

表 1 MIM 工艺制备的 AlCuMgSi 合金中各晶界相成分

Table 1 Composition of grain boundary phases of AlCuMgSi alloy produced by MIM techniques

Technique No.	Phase	Mole fraction/%				
		Al	Mg	Si	Cu	O
1	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	42.52	13.33	2.51	1.20	40.43
2	$\text{Al}_2\text{SiO}_5$	17.18	2.88	11.38	0.59	36.16
3	Amorphous Al-Si-Cu-O	32.01	0.00	13.35	10.07	44.56

显变化。当烧结温度达到 630 °C 时, 致密度开始出现下降趋势, 试样表面呈现熔融迹象。由图 7(a)还可看出, 合金中未添加 Sn 时, 温度对致密度的影响较大, 致密度最高约为 95%; 添加 0.2%~0.5% Sn 后, 在烧结致密化初期(570~590 °C)致密度迅速提升; 当 Sn 含量高于 0.5% 时, Sn 含量的增加和温度的提高对致密度的影响较小, 烧结温度在 600~620 °C 的区间内, 含

有 Sn 元素的铝合金的致密度达到 98% 以上。图 7(b)所示为 Sn 含量 0.5% 的试样在 600 °C 烧结时致密度随烧结时间的变化曲线。可以看出, 随着保温时间的延长, 坯体致密度逐渐从 95% 升至 98% 以上; 当保温时间超过 60 min 后, 合金致密度不再发生明显变化。

图 8 所示为采用 MIM 工艺制备的不同 Sn 含量的 AlCuMgSi 合金微观组织。对比发现, Sn 含量对合金

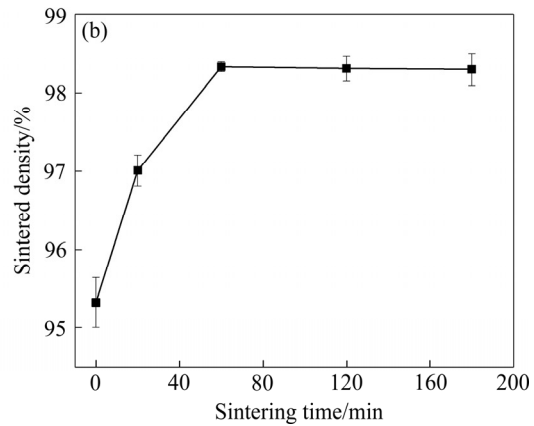
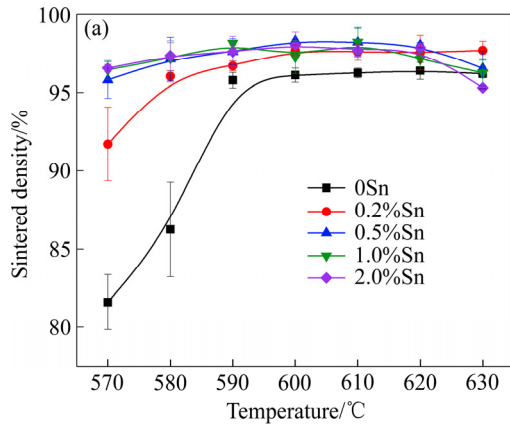


图 7 烧结制度和 Sn 含量对 AlCuMgSi 合金致密度的影响

Fig. 7 Effect of sintering schedule and Sn content on relative density of AlCuMgSi alloys: (a) Sintering temperature and Sn content; (b) Holding time

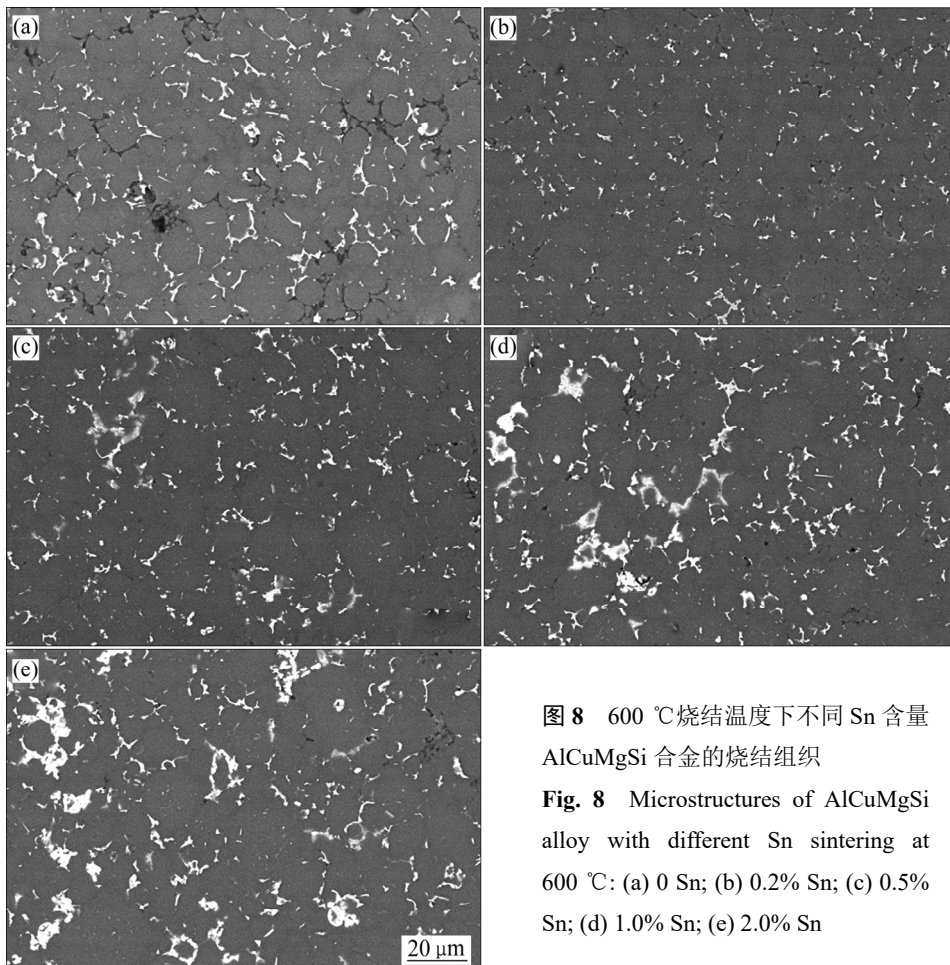


图 8 600 °C 烧结温度下不同 Sn 含量 AlCuMgSi 合金的烧结组织

Fig. 8 Microstructures of AlCuMgSi alloy with different Sn sintering at 600 °C: (a) 0 Sn; (b) 0.2% Sn; (c) 0.5% Sn; (d) 1.0% Sn; (e) 2.0% Sn

的微观组织有较大影响。未添加 Sn 元素时, 组织中存在较多连续粗大的孔隙, 液相填充不充分, 组织结构松散。加入少量 Sn(0.2%~0.5%)后, 白色相均匀分布在晶界, 孔隙填充状况变好, 组织明显致密, 晶界只有极少量的微孔。进一步增加 Sn 元素至 1%~2%时, 组织较为致密, 但随着 Sn 含量的增大, 晶界处的白色相明显增加, 偏聚现象严重, EDS 显示这些偏聚处存在较多的 Sn 元素。

研究表明, 液态 Sn 和铝的表面张力分别为 468 mN/m 和 914 mN/m, 因此, Sn 可以显著降低铝合金液相的表面张力, 同时 Sn 熔化后也可增加体系的液相量。通过 Thermo-Calc 软件模拟计算可知, 未添加 Sn 时, 本体系合金中液相摩尔体积分数约为 30%, 添加 0.2% Sn 后液相摩尔体积分数约为 31%。虽然添加少量 Sn 并没有明显提高体系的液相量, 但坯体的致密度却明显提高。因此, 添加少量 Sn 时, 使坯体致密度显著增加的原因是 Sn 降低了 Al-Cu 和 Al-Si 等合金液相的表面张力, 从而使液相迅速填充孔隙<sup>[15-18]</sup>。添加 2.0% Sn 后, 液相摩尔体积分数虽高达 38%, 但对致密度没有明显的提升。由于 Sn 在 Al 中固溶度极低, 因此过多的 Sn 会偏聚在晶界处。

图 9 所示为合金在烧结态(600 °C 烧结 60 min)和固溶处理后(505 °C 保温 120 min 后水淬)的抗拉强度随 Sn 含量的变化情况。固溶处理使 Cu、Mg 等合金元素溶于基体 Al 中形成过饱和固溶体, 产生固溶强化。相比烧结态, 固溶处理后合金的抗拉强度提高。由图 9 可以看出, 在室温条件下, 烧结态和固溶态合金的抗拉强度均随着 Sn 含量的增加呈现先增加后降低的趋势, 当 Sn 含量为 0.5%时, 烧结态和固溶态合

金抗拉强度均达到最高, 分别为 224 MPa 和 351 MPa。值得注意的是, 相比其他成分的合金, 未添加 Sn 时, 固溶处理后合金的抗拉强度没有明显提升。

图 10 所示为不同 Sn 含量的合金固溶处理后的微观组织及断口形貌。其中图 10(a)、(b)和(c)分别为 Sn 含量为 0、0.5%和 2%的合金固溶处理后的微观组织, 图 10(d)、(e)和(f)所示分别为 3 种成分对应的拉伸断口形貌。未添加 Sn 时(见图 10(a)), 合金的固溶组织中存在明显的孔隙, 这是由于其原始的烧结态组织中孔隙填充不充分, 经固溶处理后, 晶界合金元素已基本扩散至基体, 使孔隙更加明显。在其断口(见图 10(d))中可以看出明显的孔洞及部分较为完整的晶粒, 这是因为较大孔隙的存在导致晶间结合力降低, 固溶处理后, 合金抗拉强度没有得到较大提升。当合金中添

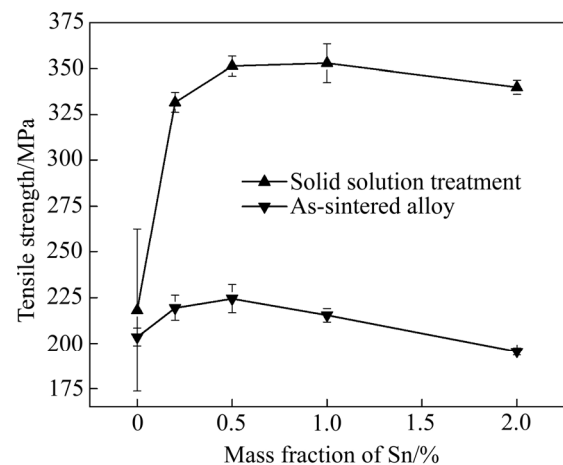


图 9 Sn 含量和固溶处理对 AlCuMgSi 合金抗拉强度影响  
Fig. 9 Effect of Sn content and solid solution treatment on tensile strength of AlCuMgSi alloys

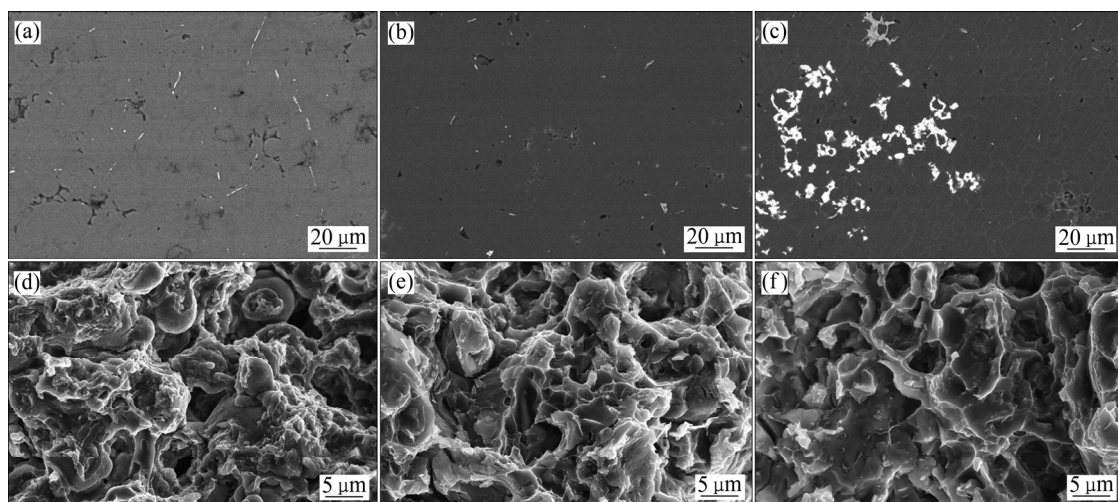


图 10 不同 Sn 含量 AlCuMgSi 合金的固溶组织及固溶后的断口形貌

Fig. 10 Microstructures((a), (b), (c)) and fracture morphologies((d), (e), (f)) of AlCuMgSi alloy with different Sn contents after solid solution treatment: (a), (d) 0Sn; (b), (e) 0.5%Sn; (c), (f) 2.0%Sn



加 0.5%Sn 后(见图 10(b)), 由于烧结体致密度较高, 因此固溶组织中只残留一些小的孔洞, 其拉伸断口中出现了较多韧窝, 说明晶界颗粒间结合力增强, 抗拉强度提高。当 Sn 含量为 2.0%时(见图 10(c)), 烧结体晶界处富集大量的 Sn 未能固溶在 Al 基体中, 其断口中出现了较多的凹坑, EDS 显示孔内往往包含较多的 Sn 元素(见图 10(f))。这些凹坑是由于 Al-Sn 结合力较弱, 在拉应力作用下将晶粒拔出所致。因此, 图 9 中当 Sn 含量高于 1.0%时, 合金的抗拉强度降低。综上所述, Sn 含量对 MIM 铝合金的致密度和力学性能有很大影响, 当 Sn 含量较低时( $<0.5\%$ ), 可显著提高坯体的致密度和力学性能, 但过高的 Sn 含量会导致铝合金力学性能降低。

### 3 结论

1) 合金元素对粉末冶金铝合金的致密化烧结具有重要作用, 在 Al-Cu-Mg-Si 铝合金烧结过程中, Al-Mg 首先形成共晶液相, Mg 原子通过扩散与 Al 粉表面氧化膜反应, 从而破除氧化膜, Cu 和 Si 为主要的液相形成元素; 微量合金元素 Sn 的添加可降低合金液相的表面张力, 显著提高合金致密度。

2) PM 和 MIM 铝合金的致密化过程均经历 3 个致密化阶段: 烧结前期为毛细管力主导的颗粒重排过程, 烧结中期发生溶解-再析机制控制的晶界平直化过程, 以及烧结末期由晶粒长大引起的孔隙填充过程, 但 MIM 铝合金的致密化过程明显滞后于 PM 铝合金的。

3) 铝粉表面的氧化膜破除后, 氧元素主要存在于  $MgAl_2O_4$ 、 $Al_2SiO_5$  以及无定形的 Al-Si-Cu-O 等化合物中, 氧的存在形式与局部合金成分有关。

4) 合金元素 Sn 的含量对 MIM 铝合金的微观组织和性能具有重要影响。少量 Sn 的添加有效促进了合金的烧结致密化, 当 Sn 含量低于 0.5%时, 合金致密度随着 Sn 的增加而提高, 力学性能也随之提高; 当 Sn 含量进一步增加时, 致密度没有发生明显变化, 但过量 Sn 的添加明显恶化了合金的力学性能。当 Sn 含量为 0.5%时, 合金致密度和抗拉强度均达到最高, 烧结致密度高于 98%, 抗拉强度为 224 MPa, 固溶处理后抗拉强度可达到 350 MPa。

### REFERENCES

[1] SCHAFFER G B, SERCOMBE T B, LUMLEY R N. Liquid phase sintering of aluminium alloys[J]. *Materials Chemistry*

- and Physics, 2001, 67(1/3): 85–91.
- [2] BISHOP D P, CAHOON J R, CHATURVEDI M C, KIPOUROS G J, CALEY W F. On enhancing the mechanical properties of aluminum P/M alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 290(1/2): 16–24.
- [3] BOLAND C D, HEXEMER JR R L, DONALDSON I W, BISHOP D P. Industrial processing of a novel Al-Cu-Mg powder metallurgy alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 559(1): 902–908.
- [4] LAVERNIA E J, AYERS J D, SRIVATSAN T S. Rapid solidification processing with specific application to aluminum alloys[J]. *International Materials Reviews*, 1991, 37(1): 1–44.
- [5] IBRAHIM I A, MOHAMED F A, LAVERNIA E J. Particulate reinforced metal matrix composites-a review[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(5): 1137–1156.
- [6] SRIVATSAN T S, IBRAHIM I A, MOHAMED F A, LAVERNIA E J. Processing techniques for particulate-reinforced metal aluminium matrix composites[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(22): 5965–5978.
- [7] LLOYD D J. Particle reinforced aluminum and magnesium matrix composites[J]. *International Materials Reviews*, 1994, 39(1): 1–23.
- [8] MA J D, QIN M L, ZHANG L, TIAN L S, LI R, CHEN P Q, QU X H. Effect of ball milling on the rheology and particle characteristics of Fe-50%Ni powder injection molding feedstock[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 590: 41–45.
- [9] KATOU K, MSTSUMOTO A. Application of metal injection moulding of Al powder[J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2016, 63(7): 468–471.
- [10] ACAR L, GULSOY H O. Sintering parameters and mechanical properties of injection moulded aluminium powder[J]. *Powder Metallurgy*, 2011, 54(3): 427–431.
- [11] LIU Z Y, SERCOMBE T B, SCHAFFER G B. Metal injection moulding of aluminium alloy 6061 with tin[J]. *Powder Metallurgy*, 2008, 51(1): 78–83.
- [12] KONDOH K, KIMURA A, WATANABE R. Effect of Mg on sintering phenomenon of aluminium alloy powder particle[J]. *Powder Metallurgy*, 2001, 44(2): 161–164.
- [13] LUMLEY R N, SERCOMBE T B, SCHAFFER G B. Surface oxide and the role of magnesium during the sintering of aluminum[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, 30: 458–163.
- [14] CROSSIN E, YAO J Y, SCHAFFER G B. Swelling during liquid phase sintering of Al-Mg-Si-Cu alloys[J]. *Powder Metallurgy*, 2013, 50(4): 354.
- [15] SERCOMBE T B, SCHAFFER G B. The effect of trace elements on the sintering of Al-Cu alloys[J]. *Acta Materialia*,

- 1999, 47(2): 689–697.
- [16] SERCOMBE T B, SCHAFFER G B. On the role of tin in the nitridation of aluminium powder[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55 (4): 323–326.
- [17] SCHAFFER G B, YAO J Y, BONNER S J, CROSSIN E, PAS S J, HILL A J. The effect of tin and nitrogen on liquid phase sintering of Al-Cu-Mg-Si alloys[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(11): 2615–2624
- [18] SERCOMBE T B, SCHAFFER G B. On the use of trace additions of Sn to enhance sintered 2xxx series Al powder alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 268(1/2): 32–39.
- [19] SCHAFFER G B, HALL B J, BONER S J. The effect of the atmosphere and the role of pore filling on the sintering of aluminum[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 131–138.
- [20] SCHAFFER G B, HALL B J. The influence of the atmosphere on the sintering of aluminum[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2002, 33(10): 3279.
- [21] MARTÍN J M, GÓMEZ-ACEBO T, CASTRO F. Sintering behaviour and mechanical properties of Al-Cu-Mg-Si-Sn aluminum alloy[J]. *Powder Metallurgy*, 2002, 45(2): 173–180.
- [22] WU M, CHANG L L, ZHANG L, HE X B, QU X H. Effects of roughness on the wettability of high temperature wetting system[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 287: 145.
- [23] YANG D, KRASOWSKA M, PRIEST C, POPESCU M N, RALSTON J. Dynamics of capillary-driven flow in open microchannels[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(38): 18761.
- [24] KEHL W, FISCHMEISTER H F. Liquid phase sintering of Al-Cu compacts[J]. *Powder Metallurgy*, 1980, 23(3): 113.
- [25] YAN M, YU P, SCHAFFER G B, MA Q. Secondary phases and interfaces in a nitrogen-atmosphere sintered Al alloy: Transmission electron microscopy evidence for the formation of AlN during liquid phase sintering[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(17): 5667–5674.

## Metal injection molding of Al-Cu-Mg-Si alloy

DU Zhi-yuan<sup>1</sup>, WU Mao<sup>1,2,3</sup>, QIU Ting-ting<sup>1</sup>, QU Xuan-hui<sup>1,2,3</sup>

- (1. Institute for Advance Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;  
2. Beijing Laboratory of Metallic Materials and Processing for Modern Transportation, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;  
3. Beijing Key Laboratory for Advanced Powder Metallurgy and Particulate Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Al-Mg-Si-Cu alloy was prepared by metal injection molding (MIM) techniques using pure Al, Cu, Sn element powder and binary Al-Mg, Al-Si powder, the microstructure evolution and densification mechanism were studied compared with conventional press-and-sinter powder metallurgy techniques (PM). The results show that the sintering densification process of MIM and PM aluminum alloy can be mainly divided into three stages: the first stage is dominated by primary rearrangement, the second by solution-reprecipitation and the third by pore filling. The densification process of MIM aluminum alloy is apparently slower than that in PM aluminum alloy. The oxygen mainly exists in  $MgAl_2O_4$ ,  $Al_2SiO_5$  and Al-Si-Cu-O compounds after the oxide film was ruptured, suggesting that the mechanism of the oxide film disruption is related to the local alloy composition. The addition of small amount of Sn could significantly increase the sintering density by lower the surface tension of sintering liquid, but higher Sn content can adversely affect the mechanical properties of the MIM aluminum alloy. When the Sn content is 0.5% (mass fraction), the sintering density of the MIM aluminum alloy is higher than 98%, and the tensile strength reaches 350 MPa after the solid solution treatment.

**Key words:** aluminum alloy; metal injection molding; liquid phase sintering; microstructure evolution; mechanical properties

**Foundation item:** Project(51774036) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2016Z-24) supported by the State Key Laboratory for Advanced Metal and Materials of University of Science and Technology Beijing, China

**Received date:** 2018-09-10; **Accepted date:** 2019-07-04

**Corresponding author:** WU Mao; Tel: +86-13810044463; E-mail: wumao@ustb.edu.cn

(编辑 龙怀中)