DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.09.002

HD+SPS 多孔镁的制备及其组织性能研究

田笑颖¹, 樊建锋^{1,2}, 张华^{1,2}, 张强^{1,2}, 吴玉程¹, 李卫国¹, 董洪标³, 许并社¹

(1.太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室,山西太原 030024;2.太原理工大学 先进镁基材料山西省 重点实验室,山西太原 030024;3. 莱斯特大学 工程系,英国 UK LE1 7RH)

摘 要:利用氢化脱氢(HD)+放电等离子烧结(SPS)工艺制备了多孔镁块体材料,研究了不同 MgH₂含量下多孔镁 孔隙率、孔结构及压缩和吸能性能。结果表明,HD+SPS 法制备的总孔隙率分别为 7.5%和 17.8%的多孔镁,且其孔径尺 寸细小,内部组织均匀;孔隙率为 17.8%的多孔镁具有相对较低的压缩屈服强度 43 MPa,单位体积吸能较高,为 34.04 MJ/m³,最大能量吸收效率为 1.42。17.8%孔隙率的多孔镁压缩应力-应变曲线较 7.5%孔隙率的多孔镁有相对较 低的屈服强度及较长的应力平台阶段,在能量吸收材料应用上更具优势。

关键词:多孔镁;HD+SPS;孔结构;压缩性能;吸能性能

中图分类号: TB383 文献标识码: A

文章编号:1000-8365(2020)09-0811-05

Microstructure and Properties of Porous Magnesium Fabricated by HD+SPS

TIAN Xiaoying¹, FAN Jianfeng^{1,2}, ZHANG Hua^{1,2}, ZHANG Qiang^{1,2}, WU Yucheng¹, LI Weiguo¹ DONG Hongbiao³, XU Bingshe¹

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Key Laboratory of Advanced Magnesium Based Materials, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3.Department of Engineering, University of Leicester, Leicester LE1 7RH, UK.)

Abstract: Porous magnesium block materials were prepared by hydrogenated dehydrogenation (HD) +discharge plasma sintering (SPS) process. The porosity, pore structure, compression and energy absorption properties of porous magnesium with different MgH₂ contents were studied. The results show that the total porosity of porous magnesium is 7.5% and 17.8% respectively by HD+SPS method, and the pore size is small and the internal structure is uniform. Porous magnesium with a porosity of 17.8% has a relatively low compression yield strength of 43 MPa, high energy absorption per unit volume (34.04 MJ/m³), and a maximum energy absorption efficiency of 1.42. Compared with the porous magnesium with 7.5% porosity, the compressive stress-strain curve of porous magnesium with 17.8% porosity has a relatively low yield strength and a long stress platform stage, which is more advantageous in the application of energy-absorbing materials.

Key words: porous magnesium; hd+sps; pore structure; compression property; energy absorption

随着科技进步,人们对生活质量的要求不断提高,如家居条件下的吸声材料;出行时强抗冲击性交通工具等^[1]。为此,研究人员将目光聚焦于多孔金属的研究与开发。多孔金属因其极低的密度和优异的物理力学等性能的独特组合,被认为是最有前途

- 基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1810122,51504162, U1710118,51601123);山西省高等学校创新人才支持 计划(2018);山西省自然科学基金(201801D221139); 山西省科技基础条件平台建设项目(201605D121030)
- 作者简介:田笑颖(1994-),女,满族,内蒙古赤峰人,硕士.研究 方向:先进镁合金材料及其加工.

电话:15536083305, E-mail:2289858750@qq.com

通讯作者:樊建锋(1977-),山西吕梁人,工学博士,教授,博士生导师.研究方向:先进镁合金材料及其加工.
电话:03516014852,E-mai:fanjianfeng77@hotmail.com

的冲击能量吸收器、发动机排气消声器、生物相容性 植入物等材料^[2-5]。镁及镁合金在实际应用中已属最 轻质金属类结构功能材料,如果对其进行多孔泡沫 化处理则可使其进一步轻质化,使制备的材料同时 兼具镁及多孔材料的优良性能^[6]。

根据原始材料物理状态不同,可将多孔泡沫金属的制备工艺分为不同类型,如气相发泡、粉末冶金等^[7]。泡沫镁因制造方法不同而具备多功能化特点。 韩茜^[8]等采用熔体发泡法制备以 MgCO₃ 为发泡剂的 多孔 AZ91D,研究了发泡温度对试样孔隙率及硬度 的影响;冯威^[9]等以萘为造孔剂,采用放电等离子烧 结(SPS)制备生物多孔镁块体,并得出 470 ℃时材料 结构尺寸可控性好、孔隙率(44.25%)高、粉体无明显 长大。通常,研究人员利用造孔剂来得到多孔结构。 然而,由造孔剂引入的孔洞大小、形状和分布通常不 可控。此外,残余造孔剂及其与基体金属的反应产物

收稿日期: 2020-05-03

不易完全清除。上述问题会导致泡沫金属的污染和 性能下降。本研究目的在于不使用造孔剂的情况 下,开发一种制备高力学性能多孔镁的简单方法, 并研究氢化镁含量对制备的多孔镁组织结构的 影响。

众所周知, Mg 可以吸收氢形成 MgH₂,在适当的压力和温度下可以解吸得到纯镁^[10-14]。由于镁及 氢化镁的密度不同 (Mg 为 1.74 g/cm³, MgH₂ 为 1.45 g/cm³),当致密的 MgH₂ 块体被解吸时,体积会 收缩约 30%。因此,本文作者采用氢-脱氢(HD)工艺 制备多孔镁。实验以纯镁粉末为原始材料,经氢化、 预制成型、脱氢及 SPS 烧结得到纳米晶多孔镁块 体。该方法以氢气作为中间变量,工艺简单,同时氢 气的释放不会污染环境。综上,本文利用 HD+SPS 法制备两组不同孔隙率多孔镁块体材料,对制备的 泡沫镁进行密度及孔隙率的测量和计算;对其组织 结构、压缩和吸能性能进行研究。

1 实验

实验所用材料为粒度 65~75 μm 的纯镁 (纯度 约 99.9%)切削粉末。流程如图 1。首先将纯镁粉末在 350 ℃,4 MPa 条件下进行氢化处理来制备 MgH₂ 粉 末;其次将得到的氢化镁粉末放入模具中进行 SPS 烧结(烧结温度 350 ℃,压力 50 kN)来制备预制成型 块体;将预制块放入氢化脱氢炉中脱氢,经 350 ℃, 20 h 脱氢处理后进行最后的高温烧结,烧结温度为 550 ℃,最终得到直径和高度分别为 40 mm 和 4 mm 的多孔镁块体材料。实验分别对完全氢化的纳米晶 氢化镁粉及完全氢化并脱氢的纳米晶纯镁粉末进 行预制成型,再分别对其预制块进行脱氢及 SPS烧 结处理,对最终制备的多孔镁进行组织性能测试及 比较,分析原始粉末中 MgH₂含量对制备的多孔镁 孔结构及压缩吸能性能的影响。

试样的密度和孔隙率由质量和尺寸来测量计算。用分析天平和电子卡尺分别进行了称重和尺寸测量。多孔材料的表观密度(p)和孔隙度(Pr)分别由公式1和2得出^[15]。



(*XRD: X射线衍射,物相分析)

图 1 HD+SPS 制备多孔镁流程图



$$\rho = \frac{m_2 \cdot \rho_w}{m_4 \cdot m_4'} \tag{1}$$

$$Pr(\%) = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\rm s}}\right) \times 100\% \tag{2}$$

式中, m_2 为空气中干燥试样的质量; m_4 、 m_4 '分别为涂 有凡士林的试样在空气中和在无水乙醇中的质 量; ρ_w 为测量时酒精的密度。镁基体的密度 ρ_s 为 1.74 g/cm³。得到泡沫材料表观密度 ρ 后,利用式 2 计算多孔镁的孔隙率。计算多孔材料的孔隙率 $P_{r}(%)时,每组试样测试 5 个取平均值。$

利用 XRD 对原始、氢化、脱氢及烧结后的样品 进行物相分析, SEM 观察多孔镁的形貌及孔结构, 利用万能试验机(AGX-XD型)对泡沫镁进行 压缩试验, 试样尺寸4 mm×4 mm×8 mm, 压缩速率 0.6 mm/min, 每组参数取3个样品测试并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 多孔镁的密度及孔隙率

表 1 为 HD+SPS 工艺制备的多孔镁的表观密 度、相对密度和孔隙率。其中试样 1′,1″及 1 为同一 个试样(MgH₂ 含量 100%)在制备过程中的孔结构参 数变化情况;通过改变工艺流程得到 MgH₂ 含量为 0%的试样 2 并与试样 1 进行比较。图 2 是预制体成

表 1 HD+SPS 制备的多孔镁表观密度、相对密度及孔隙率 Tab. 1 Apparent density, relative density and porosity of porous Mg prepared by HD+SPS

| 试样 | 工艺流程 | MgH ₂ 含量(%) - | 烧结温度 /℃ | | 主视皮座 (/) | भा ने के फे | 71 服务 支(0/) |
|----|-----------------|--------------------------|---------|------|------------------|-------------|-------------|
| | | | SPS1 | SPS2 | 表观密度 /(g/cm²) | 相对密度 | 九原举(%) |
| 1' | HD+SPS1 | 100 | 350 | | 0.99 | 0.683 | 31.7 |
| 1″ | HD+SPS1+DR* | 100 | 350 | | 0.90 | 0.517 | 48.3 |
| 1 | HD+SPS1+DR+SPS2 | 100 | 350 | 550 | 1.43 | 0.822 | 17.8 |
| 2 | HD+DR+SPS1+SPS2 | 0 | 350 | 550 | 1.61 | 0.925 | 7.5 |

(*DR:氢化处理;SPS1:预制成型,成型条件 350 ℃,50 kN;DR:脱氢处理;SPS2:放电等离子烧结,烧结条件 550 ℃,不加压)



(a)宏观形貌



图 2 预制体成型、脱氢和烧结块体宏观形貌及其 XRD 图 Fig.2 The morphology and XRD patterns of prefabricated, dehydrogenated and sintered blocks

型、脱氢和烧结块体宏观形貌及其 XRD 图。从表 1 看出:该工艺可以制备出多孔镁块体,且 550 ℃下其 孔隙率在 7.5%~17.8%。原始镁粉经完全氢化后预制 成型,计算其相对密度为 0.683,对预制块脱氢后, 预制体宏观形貌如图 2(a)所示,预制块脱氢过程体 积基本不变,根据 XRD,预制块脱氢后只有镁峰存 在而没有氢化镁对应衍射峰,即氢化镁全部转变为 纯镁,脱氢完全(图 2(b)),其相对密度减小到 0.517, 故在脱氢过程中有孔隙产生。再经过 SPS 烧结后, 试样相对密度增加,转变为 0.822,这是因为烧结使 粉末颗粒之间由机械啮合转化为冶金结合,且随着 烧结温度的不断升高,烧结产生的烧结颈不断增 加,材料的致密度随之增加,烧结带来的生成孔洞 数目随之减少,孔隙率降低。

2.2 多孔镁的组织结构

图 3 为 HD+SPS 烧结制备的不同孔隙率的多 孔镁微观组织照片,多孔镁孔结构包含两种类型, 粉末烧结生成孔和氢气脱出生成孔。其中图 3(a)~(c) 为孔隙率 17.8%的多孔镁微观结构;图 3(d)~(f)为孔 隙率 7.5%多孔镁的微观组织。

从图 3 得出,原始粉中全部为氢化镁制备得到 孔隙率为 17.8%的多孔镁试样 1,该试样 1 有两种 类型的孔洞,分别为粉末烧结产生的生成孔及氢气 脱出后产生的小孔洞(如图 3(c))。金属粉末烧结过程 中会产生大量微孔,颗粒之间以点接触过渡为面接 触,随着温度不断提高,颗粒之间发生粘结形成烧结 颈,生成的孔洞包含通孔及半通孔结构;而经过脱氢 处理时,氢气从颗粒内部逐渐向外溢出,氢化镁转变 为镁的过程中,体积会收缩近 30%,此外,由于预制 块中的颗粒仅受到压力的机械啮合,而没有冶金结 合,因此收缩产生的裂缝更容易出现在颗粒边界、晶 界甚至晶内。当原始粉末中不含氢化镁时,制备得到 孔隙率 7.5%的多孔镁试样 2,因不存在预制块体脱 氢过程,故其孔隙结构只包含粉末烧结生成的通孔



(a)(b)(c)孔隙率17.8%



(d)(e)(f)孔隙率7.5%

图 3 多孔镁微观形貌 Fig.3 Micromorphology of porous magnesium

80

千到^首20

0



图 4 多孔镁压缩应力-应变曲线 Fig.4 Compressive stress-strain curve of porous magnesium

及半通孔结构。

2.3 多孔镁的压缩性能

多孔镁(孔隙率为 17.8%及 7.5%)压缩应力-应 变曲线如图 4。从图中得出,两组试样整个压缩曲线 均分为三个阶段,即线性变形阶段 I、应力平台阶 段 II和致密化阶段III^[6,16]。线性变形阶段的应力与应 变呈直线型增加;应力平台阶段,应力随应变的增 加变化不大,存在微小锯齿,孔洞开始坍塌;密实化 阶段,应力随应变增加急剧增大,多孔镁孔洞继续 坍塌破碎,直至所有孔洞坍塌完全^[17]。

平台强度及屈服强度是评价多孔金属能量吸 收能力的重要指标。根据图 4 中压缩曲线可以得 出,HD+SPS 制备的孔隙率为 17.8%的多孔镁,其平 台强度为 20 MPa,屈服强度为 43 MPa;孔隙率 7.5% 多孔镁的平台强度为 31 MPa,屈服强度为59 MPa。 试样 2 平台阶段相对较短,而屈服强度相对较高但 差别不大,相同应变范围内,平台强度对材料吸能 性贡献较大,即相同应变范围内,试样 1 吸收的能 量多。对于理想能量吸收材料,通常需要较低的屈 服强度及较长的平台阶段,故孔隙率为 17.8%的多 孔镁试样 1 在能量吸收材料应用上更具优势。

2.4 多孔镁的吸能性能

吸能性能是多孔材料的重要特性,多孔金属在 压缩过程中,因其高而宽的应力平台使冲击等能量 在近似恒应力范围内被吸收。泡沫镁的吸能特性与 其压缩应力-应变行为及断裂机制等密切相关,本 文以吸能曲线描述多孔镁的能量吸收特性。多孔材料的吸能能力用单位体积的吸能W来表示^[18,19].

$$W = \int_{0}^{\varepsilon m} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$
 (3)

Vol.41 No.09

Sep. 2020

吸能效率 E 和理想吸能效率 I 也用于表征泡沫 材料的吸能特性,式中 ε_m 和 σ_m 分别为最大应变及 对应应力, σ 为流动应力。

$$E = \frac{\int_{0}^{\varepsilon m} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon}{\sigma_{m}}$$
(4)

$$I = \frac{\int_{0}^{0} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon}{\sigma_{\rm m} \varepsilon_{\rm m}} \tag{5}$$

图 5 为不同相对密度下多孔镁的能量吸收能力、能量吸收效率和理想吸能效率曲线。从图 5(a)中可以看到,不同相对密度下多孔镁的能量吸收能力随应变的增加不断增大。在应变为 0~0.25%的初始阶段,两种样品吸收的能量基本相同,随后两者差异开始明显(应变范围 0.25%~0.75%),该段在压缩曲线的平台区,孔壁发生弯曲、横向伸展及断裂使得多孔镁吸收大量能量,相对密度大的多孔镁吸收的能量更多,这与其较高的平台应力有关,即该阶段的能量吸收能力的变化趋势与平台强度相对应。观察图4 压缩曲线,相对密度高孔隙率低(7.5%)的试件屈服强度高,平均平台强度高,0.25%~0.75%应变阶段的能量吸收能力强,说明此阶段平台强度对能量吸收



本文中总能量吸收能力定义为应变达到致密化 应变时所吸收的能量。根据图 4 图 5(a),相对密度为 0.925 和 0.822 的多孔镁吸收的总能量分别为 24.75 MJ/m³ 和 34.04 MJ/m³,致密化应变分别为 0.79%及1.60%。综上,影响不同相对密度多孔材料 总吸能能力的两个主要因素中,平台长度占主导地 位,相对密度 0.822 的试样 1 总吸能能力更强。

图 5(b)为多孔镁能量吸收效率,吸能效率达到 最大值时,在该应力或对应应变处多孔镁吸能效果 最好。根据图 5(b)得到,两种相对密度不同的泡沫镁 能量吸收效率均随着应变的增加先增加后降低,曲 线整体变化趋势一致。相对密度 0.925 的多孔镁试 样 2,当应变为 0.6%时吸能效率达到最大值 0.67, 吸能效果最好,对应的应力为 26.62 MPa;相对密度 0.822 的多孔镁试样 1,当应变为 1.4%时吸能效 率达到最大值 1.42,吸能效果最好,对应的应力为 20.63 MPa。

两组多孔镁的理想能量吸收效率曲线图 5(c)均 由 3 个阶段组成¹¹⁸:快速上升阶段 I、持续阶段 II 和 衰减阶段III。理想吸能效率反映了一个真实材料与 理想吸能材料的接近程度,相对密度不同,多孔材料 理想吸能效率存在差异,在波动阶段,孔隙率较大的 多孔镁平均理想吸能效率高(1.05),理想吸能效率越 大越接近于理想吸能材料,因此孔隙率为 17.8%的 多孔镁更接近于理想吸能材料。

3 结论

(1)通过 HD+SPS 工艺可以在 550 ℃下制备总 孔隙率 7.5%和 17.8%的多孔镁材料,孔洞类型包含 两种,分别为粉末烧结产生的生成孔及氢气脱出后 产生的小孔洞或微裂纹。

(2)MgH2含量显著影响泡沫镁相对密度及孔 隙率,原始粉末中氢化镁含量增加,相对密度减小, 孔隙率增大。

(3) 孔隙率较高(17.8%)的多孔镁, 屈服强度相 对较低, 压缩曲线的应力平台阶段更长且更平缓; 孔 隙率低的多孔镁具有更高的平台应力, 相同应变范 围内较高的平台应力对能量吸收贡献更大。

(4) 孔隙率大的多孔泡沫镁具有相对较低的 屈服强度和较长的应力平台阶段,吸收的能量更 多,理想能量吸收效率更大,相应的在能量吸收材 料应用方面更具优势。

foams manufactured by the direct foaming process[J]. Materials & Design, 2016, 89:636-641.

- [2] Lara-Rodriguez,G.A, Figueroa,I.A, Suarez,M.A, et al. A replication-casting device for manufacturing open-cell Mg foams[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2016, 243;16-22.
- [3] Yang D H, Yang S R, Hui W, et al. Compressive properties of cellular Mg foams fabricated by melt-foaming method[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(21-22):5405-5409.
- [4] Wen C E, Mabuchi M, Yamada Y, et al. Processing of biocompatible porous Ti and Mg [J]. Scripta Materialia, 2001, 45 (10): 1147-1153.
- [5] Yang D H, Hur B Y, Yang S R. Study on fabrication and foaming mechanism of Mg foam using CaCO₃ as blowing agent [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2008, 461(1):221-227.
- [6] Liao Y L, Qiu G B, Yang Y, et al. Preparation and Compressive Properties of Magnesium Foam[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(10):2498-2502.
- Banhart J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams[J]. Progress in Materials Science, 2001, 46 (6):559-632.
- [8] 韩茜,张江溯,谢萧,等.发泡法制备多孔镁合金的研究[J].材料 开发与应用,2017,32(6):73-77.
- [9] 冯威,陈雨,邓佩欣,等.放电等离子烧结法制备以升华性材料 为造孔剂的人体植入骨替代多孔镁块体材料[J].粉末冶金技 术,2018,36(2):124-129.
- [10] 郭卉君, 樊建锋, 刘亚芬. 纳米镁合金块体的制备及其力学性能[J]. 铸造技术, 2019, 40(9):888-894.
- [11] A Andreasen. Hydrogenation properties of Mg-Al alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33:7489-7497.
- [12] Hu L X, Wang H, Wang X. Hydrogenation kinetics of ZK60 Mg alloy during solid-gas reaction milling in hydrogen[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 513:343-46.
- [13] 高静, 樊建锋, 郭卉君, 等. HDDR- 热压烧结制备纳米晶纯镁及 其力学行为研究[J]. 铸造技术, 2019, 40(7):649-653.
- [14] 刘俊芳,樊建锋,董洪标,等.纯镁在氢化脱氢过程中的表面组 织纳米化及硬度[J]. 热加工工艺, 2018(10):159-163.
- [15] Hao G L, Han F S, Wu J, et al. Mechanical and damping properties of porous AZ91 magnesium alloy [J]. Powder Metallurgy, 2007, 50:127-131.
- [16] Hao G L, Han F S, Li W D. Processing and mechanical properties of magnesium foams[J]. Journal of Porous Materials, 2009, 16(3): 251-256.
- [17] Yang D H, Yang S R, Hui W, et al. Compressive properties of cellular Mg foams fabricated by melt-foaming method [J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(21-22):5405-5409.
- [18] Xia X C, Chen X W, Zhang Z, et al. Effects of porosity and pore size on the compressive properties of closed-cell Mg alloy foam[J]. Journal of Magnesium & Alloys, 2013, 1(4):330-335.
- [19] Zhang X, Cheng G D. A comparative study of energy absorption characteristics of foam-filled and multi-cell square columns[J]. International Journal of? Impact Engineering, 2007, 34:1739-1752.

参考文献:

[1] Li P, Nguyen N V, Hao H. Dynamic compressive behaviour of Mg