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 MgH_2 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/m^3,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 Xiaoying[1], FAN Jianfeng[1,2], ZHANG Hua[1,2], ZHANG Qiang[1,2], WU Yucheng[1], LI Weiguo[1]
DONG Hongbiao[3], XU Bingshe[1]

(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 MgH_2 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/m^3), 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 $MgCO_3$ 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

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

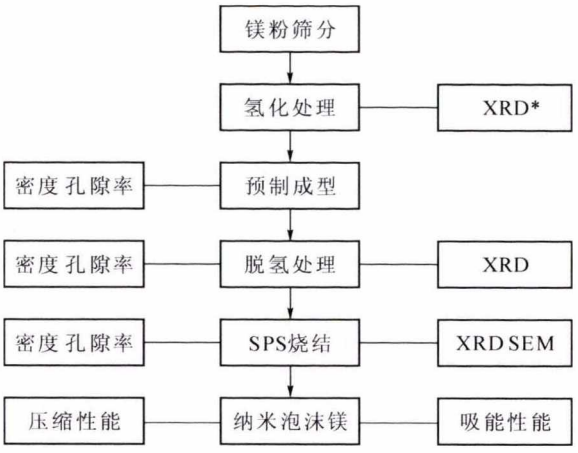
不易完全清除。上述问题会导致泡沫金属的污染和性能下降。本研究目的在于不使用造孔剂的情况下，开发一种制备高力学性能多孔镁的简单方法，并研究氢化镁含量对制备的多孔镁组织结构的影响。

众所周知，Mg 可以吸收氢形成 MgH_2，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, MgH_2 为 1.45 g/cm³)，当致密的 MgH_2 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 MgH_2 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 MgH_2 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(ρ)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

Fig.1 Flowchart of preparation of porous magnesium by HD+SPS

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

$$Pr(\%)=\left(1-\frac{\rho}{\rho_s}\right)\times100\% \tag{2}$$

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 Pr(%)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

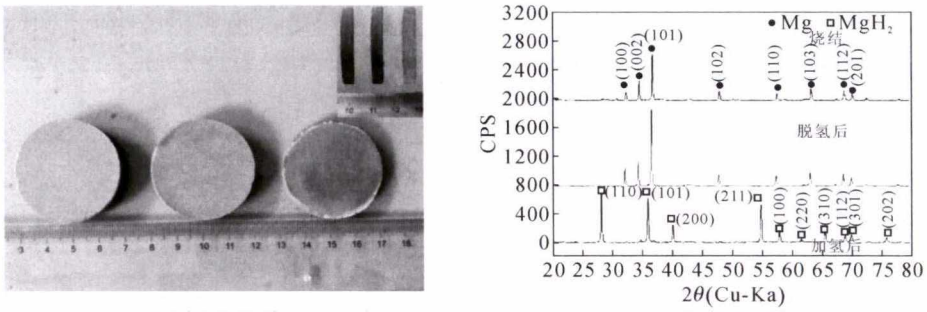
表 1 为 HD+SPS 工艺制备的多孔镁的表观密度、相对密度和孔隙率。其中试样 1′，1″及 1 为同一个试样(MgH_2 含量 100%)在制备过程中的孔结构参数变化情况；通过改变工艺流程得到 MgH_2 含量为 0%的试样 2 并与试样 1 进行比较。图 2 是预制体成

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 /℃		表观密度 /(g/cm³)	相对密度	孔隙率(%)
			SPS1	SPS2			
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　　(b)XRD图

图 2 预制体成型、脱氢和烧结块体宏观形貌及其 XRD 图

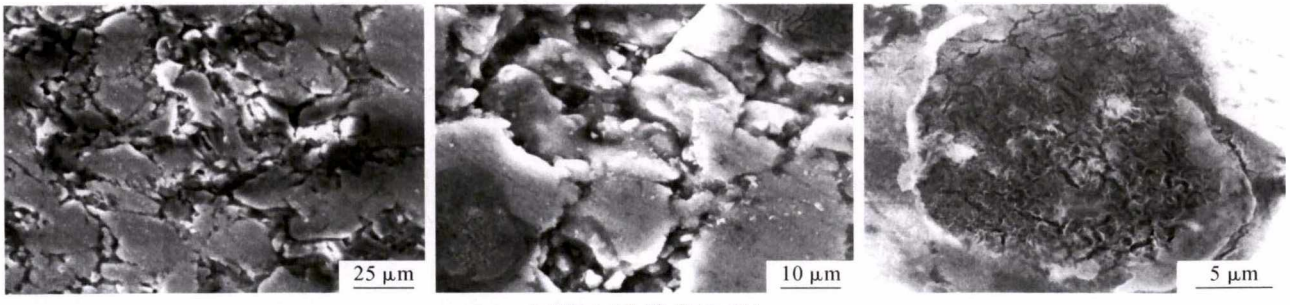
Fig.2 The morphology and XRD patterns of prefabricated, dehydrogenated and sintered blocks

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。

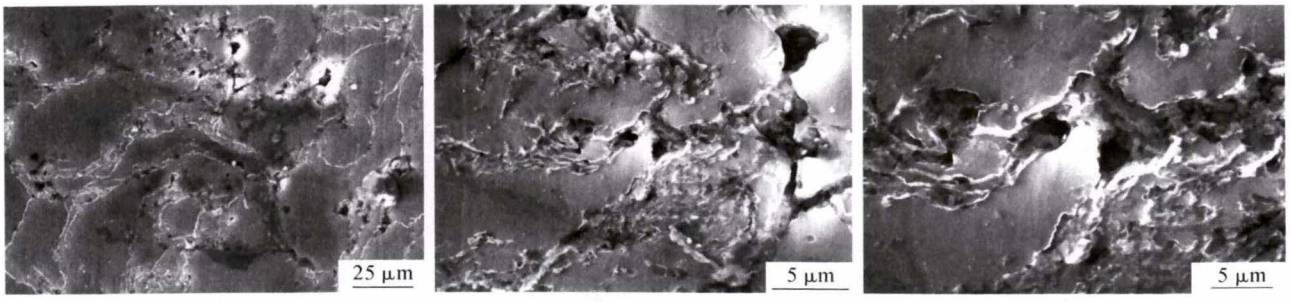
2.2 多孔镁的组织结构

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

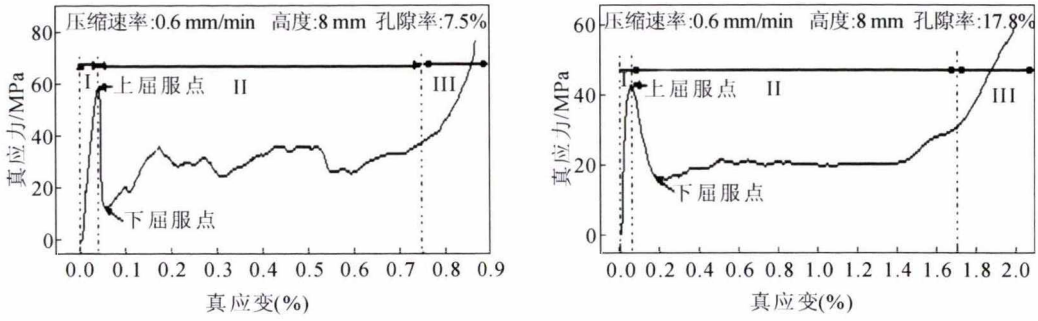


图 4 多孔镁压缩应力–应变曲线

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]:

$$W=\int_0^{\varepsilon m}\sigma(\varepsilon)d\varepsilon \tag{3}$$

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。

$$E=\frac{\int_0^{\varepsilon m}\sigma(\varepsilon)d\varepsilon}{\sigma_m} \tag{4}$$

$$I=\frac{\int_0^{\varepsilon m}\sigma(\varepsilon)d\varepsilon}{\sigma_m\varepsilon_m} \tag{5}$$

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能力起主导作用。

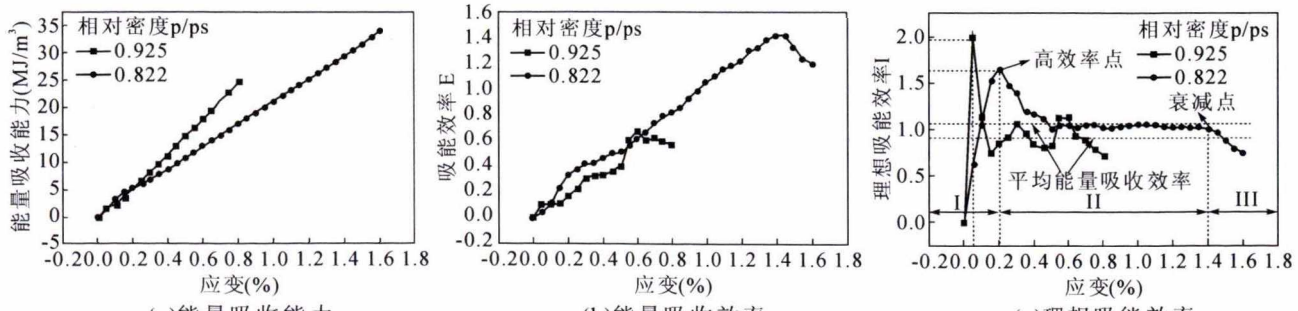


图 5 不同相对密度下多孔镁的性能

Fig.5 Properties of porous magnesium at different relative densities

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[18]：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)MgH_2 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。

参考文献：

[1] Li P, Nguyen N V, Hao H. Dynamic compressive behaviour of Mg 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 $CaCO_3$ 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.

[7] 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.