DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.07.005

HDDR-热压烧结制备纳米晶纯镁及其力学行为研究

高　静,樊建锋,郭卉君,田笑颖

(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. 太原理工大学 材料科学与工程学院,山西 太原 030024)

摘　要:在纯镁粉经过氢化脱氢(HDDR)后得到纳米晶纯镁粉的基础上,采用正交试验方案探索了最佳的热压烧结工艺参数,结合热挤压工艺获得了平均晶粒尺寸为 15 nm 均匀致密的大尺寸纳米晶纯镁块体与棒材。结果表明,纳米晶纯镁棒材的室温拉伸屈服强度达到了 265 MPa,压缩屈服强度高达 178 MPa。

关键词:纳米晶纯镁;氢化脱氢;热压烧结;力学性能

中图分类号:TG243　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)07-0649-06

Study on Mechanical Behavior of Nanocrystalline Pure Magnesium Prepared by HDDR and Hot-pressing Sintering

GAO Jing, FAN Jianfeng, GUO Huijun, TIAN Xiaoying

(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. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: On the basis of obtaining nanocrystalline pure magnesium powder after hydrogenation and dehydrogenation, orthogonal test scheme was adopted to explore the optimal hot-pressing sintering process parameters, and combined with hot extrusion process, large nanocrystalline pure magnesium blocks and bars with average grain size of 15 nm and uniform density were obtained. The results show that the tensile yield strength and the compressive yield strength of nanocrystalline pure magnesium bar reach 265 MPa and 178 MPa at room temperature, respectively.

Key words: nanocrystalline pure magnesium; HDDR; hot press sintering; mechanical properties

镁合金作为密度最小的轻质金属结构材料,具有比强度和比刚度较高,抗冲击性能好,电磁屏蔽性好,散热性好,阻尼性能优异,尺寸稳定,可循环利用,资源丰富,无污染等一系列优点,使得它在汽车、电子、通讯、航空航天和兵器等领域得到了极大的关注[1-3]。然而,较差的力学性能限制了其在这些领域的广泛应用[4]。因此,提高镁合金的性能成为了一大热点。晶粒细化是提高镁合金强度和塑性的有效方法,金属材料的屈服强度与晶粒尺寸间遵循 Hall-Petch 关系[5]。其中 K 值的大小与金属材料的 Taylor 指数的平方成正比,而 Taylor 指数的大小则与金属材料的独立滑移系数目成反比[6]。纯镁的 K 值为 280~320 MPa·$\mu m^{1/2}$,是其他金属材料的数倍。因此,对镁合金的强度和塑性而言,晶粒细化的强化效果特别显著。由日本学者 Takeshita T 和 N akayama N 等[7,8]发现的氢化脱氢(HDDR)工艺,能够生产出纳米 Nd-Fe-B 磁粉,主要是利用 Nd-Fe-B 合金与 H_2 的可逆反应过程中发生的相变来细化晶粒,其细化效果很显著。由于镁与氢气也能发生可逆反应,最近的研究表明,氢化脱氢工艺也适用于镁合金。Takamur H 等[9]通过氢化脱氢工艺可将 AZ31 镁合金粉末的晶粒从 50~300 μm 细化到了 100 nm 左右。Miyazawa T 等[10]通过氢化脱氢工艺将 AZ61、AZ91 以及 ZK60 等一系列镁合金粉末细化

收稿日期:2019-03-21

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);山西省人才专项(优秀人才科技创新)项目(201605D211015)

作者简介:高　静(1995-),女,山西吕梁人,硕士生.研究方向:先进镁合金材料及其加工.电话:18335100354,E-mail:1098373183@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-mail:fanjianfeng77@hotmail.com

到了 100~300 nm 左右。Hu 等[11,12]对 AZ31 合金用高能球磨与氢化处理相结合的方法进行研究，发现其晶粒尺寸可细化到 40~50 nm。Sun 等[13]利用粉末冶金与氢化脱氢相结合的方法制备了平均晶粒尺寸约为 48 nm 的 AZ31 纳米晶块体。粉体材料的制备是粉末冶金技术的关键，成形和固结是粉末冶金的后两个重要步骤。刘亚芬等[14]用 SPS 烧结将 AZ91 合金粉末的晶粒尺寸从 130 μm 显著细化至 15 nm。杨伟东等[15]通过球磨法制备 AZ91 镁合金粉末后冷压烧结得到细晶镁合金，在烧结温度达到 600 ℃时，该合金的致密度达到 96.3%，硬度相对于铸态的 AZ91 合金提升近 30%。由于使用 SPS 设备烧结费用高而且较难制备大尺寸的块体材料，此外为了排除合金元素的影响，本文选取纯镁为原材料，采用热压烧结的方法制备大尺寸的纳米晶纯镁块体。

1 实验方法

实验所用原始粉末为纯镁切削粉末（纯度为 99.9%，粒度为 65~75 μm）。首先，将原始纯镁切削粉末进行氢化脱氢处理。将纯镁粉末放入氢化脱氢炉中密封，抽真空至(3.0~5.0)×10^{-3} Pa 范围内，充入高纯氢气至 4 MPa，升温至 350 ℃，保温 12 h。氢化完成后，风冷至室温，排出炉管内部剩余的氢气，取出样品；然后将完全氢化的样品在 350 ℃真空状态下脱氢 3 h。将完全氢化脱氢的纯镁粉末放入模具中，打开热压烧结炉的真空箱体，将装模后的模具放到热压烧结炉的工作台，关闭箱体，对模具进行预压，然后对真空热压烧结炉进行抽真空，通氩气，重复抽气与充气两三次后开始升温到预定温度，保温 30 min，再将压力增加到预定压力，保持一定时间后停止加热并释放压力，随炉冷却。

利用 X 射线衍射仪对原始、氢化以及脱氢后的样品进行物相分析，扫描电镜观察原始粉末的形貌，透射电镜对样品进行形貌及粒径观察；用维氏硬度计对烧结块体进行微观硬度测试，测试过程载荷 4.9 N，保压 5 s，利用万能试验机对其进行拉伸与压缩试验。

2 实验结果与分析

2.1 氢化脱氢处理后纯镁粉末的形貌与晶粒尺寸分布

图 1 为原始纯镁切削粉末的 SEM 图，纯镁含量约为 99.9%。可以看出，原始粉末的颗粒大小在长度方向上为 80~130 μm，宽度方向上为 65~75 μm。

图 2 为原始纯镁切削粉、原始纯镁切削粉氢化处理及真空脱氢后试样的 XRD 图谱。可以看出，氢化处理后 Mg 峰最终消失，MgH_2 峰成为主要峰，当基体 Mg 相全部转化为 MgH_2 时粉末完全氢化，最终粉末在氢化处理 12 h 后达到完全氢化。脱氢处理后，初始的 Mg 金属相得到恢复，MgH_2 峰最终消失，此时氢化态粉末完全脱氢。根据谢乐公式[16]以及氢化态和脱氢态粉末的 XRD 图谱，可计算出图 2 中纯镁氢化态和脱氢态粉末的晶粒尺寸分别为 16 nm 和 15.4 nm。

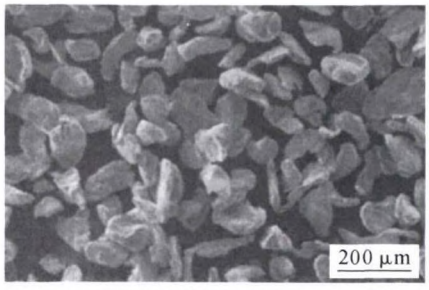


图 1 原始切削镁粉形貌的 SEM 图

Fig.1 SEM image of original pure magnesium cutting powder

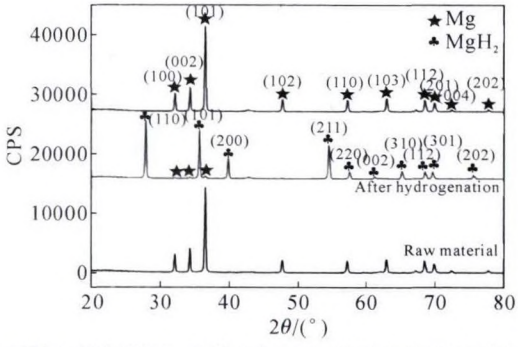


图 2 原始纯镁切削粉、原始纯镁切削粉氢化处理及真空脱氢后试样的 XRD 图谱

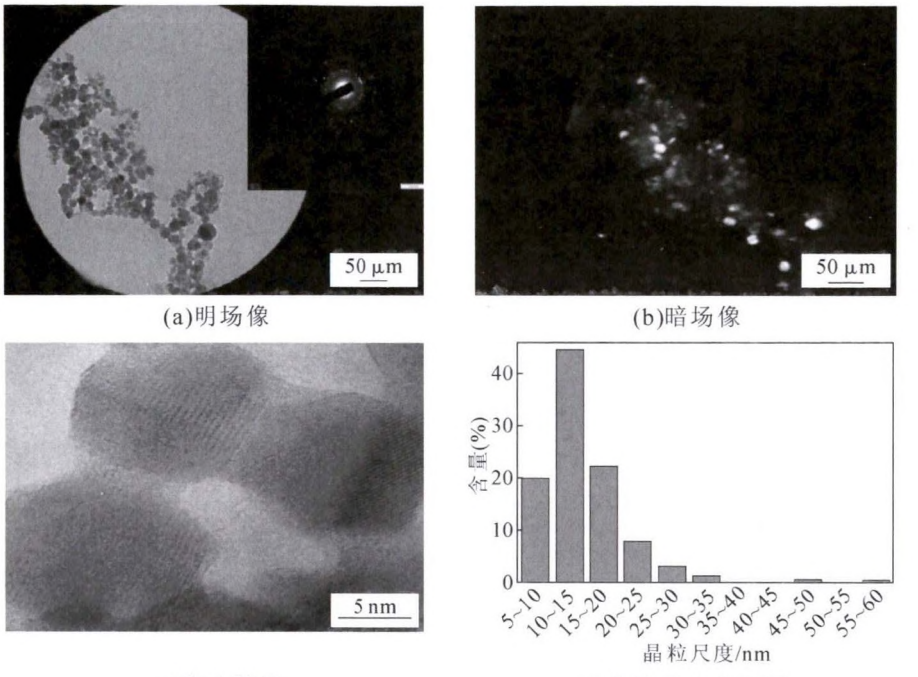
Fig.2 XRD patterns of the Mg powders hydrogenated and dehydrogenated

图 3 为氢化脱氢处理后的纳米晶纯镁切削粉的 TEM 图。选区电子衍射显示了一个典型的纳米晶所对应的衍射斑点的环状图像，而所有的衍射环都与纯镁金属的密排六方结构相匹配。纳米晶纯镁粉末的高分辨图可以观察到，其晶粒为等轴晶且大部分晶粒由大角度晶界分开，在这些样品中均未检测到其他额外的晶界相、空隙以及晶间微裂纹等缺陷。通过统计暗场相中 300 个晶粒的大小可得到纳米晶纯镁粉末的晶粒尺寸分布直方图，由直方图可以看出，纳米晶纯镁粉末的平均晶粒尺寸约为 15 nm，其中大部分晶粒尺寸分布在 5~30 nm 的范围内，有超过 95%的晶粒被细化至 25 nm 以下。

2.2 热压烧结工艺的探究及烧结块体的微观组织

2.2.1 热压烧结工艺的探究

采用正交试验的方法[17]来研究在热压烧结过程中各个因素对烧结块体的影响。选取烧结温度、压力



(a)明场像　(b)暗场像

(c)高分辨图　(d)晶粒尺寸分布图

图 3 氢化脱氢处理后的纳米晶纯镁切削粉的 TEM 图

Fig.3 TEM images of nanocrystalline pure magnesium cutting powder after hydrogenated dehydrogenation

和保温时间三个因素作为实验因素，选取密度、硬度作为评价指标来考察热压烧结过程中各参数的作用大小。其实验方案设计[18]及结果如表 1 所示。

表1 正交试验结果

Tab.1 Orthogonal test results

序号	温度 /℃	压力 /MPa	时间 /min	密度 /g·cm^{-3}	硬度($HV_{0.5}$)
1	450	10	5	1.733	63.54
2	450	15	10	1.794	68.36
3	450	20	15	1.821	71.42
4	500	10	10	1.752	66.86
5	500	15	15	1.860	73.48
6	500	20	5	1.863	74.62
7	550	10	15	1.873	75.76
8	550	15	5	1.876	77.82
9	550	20	10	1.885	80.52

对正交试验得到的 9 组样品的硬度与密度进行分析,可以发现随着烧结温度的升高、烧结压力的增大以及烧结时间的延长,其密度与显微硬度呈现上升的趋势。由于 550 ℃已经是纯镁熔点的 85%，温度升高可能会导致纳米晶粒长大，故选取 550 ℃、20 MPa 压力下保温保压 15 min 为最佳的热压烧结工艺。

2.2.2 热压烧结块体的相组成

为了确定热压烧结后样品中的相组成以及晶粒尺寸的变化,对最佳烧结工艺得到的块体进行了 XRD 测试。图 4 显示了经过氢化脱氢后的纯镁切削粉末在热压烧结后的 XRD 图谱。从图中可以观察到，热压烧结后的块体材料中只有单一的镁相,没

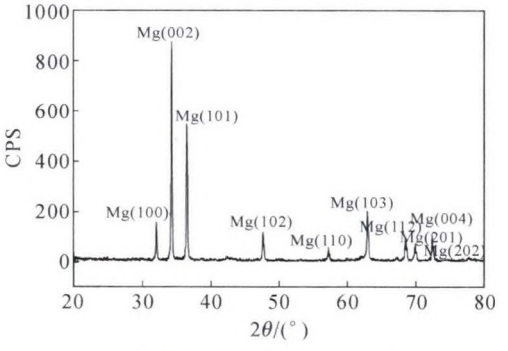


图 4 热压烧结块体的 XRD 分析

Fig.4 XRD patterns of hot press sintered sample

有新相的出现，表明在烧结过程中没有掺杂进去其他杂质，也没有氧化现象的发生。此外，用谢乐(Scherrer)公式计算块体的晶粒大小为 15.4 nm。

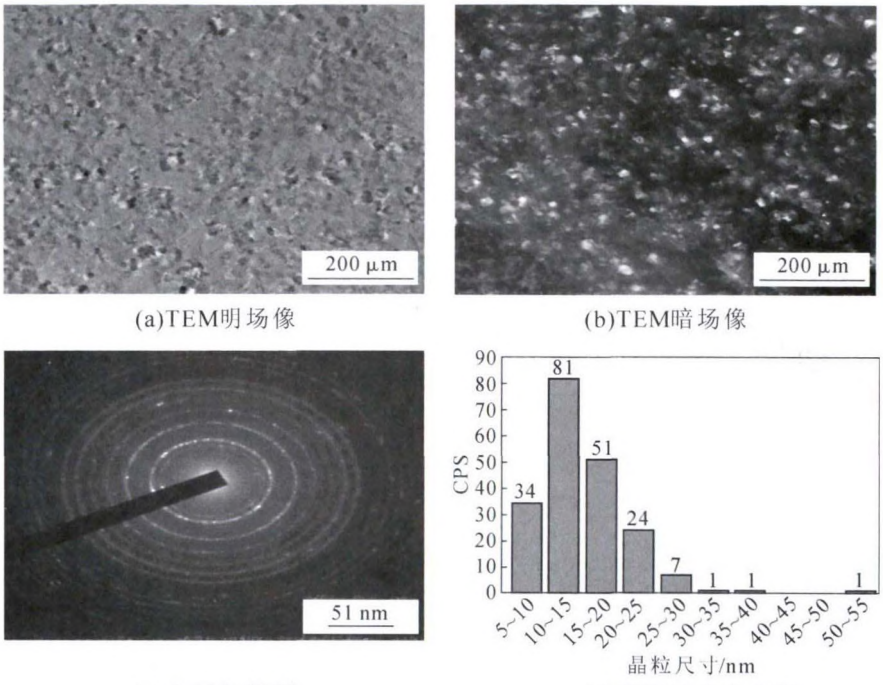
2.2.3 热压烧结后纯镁块体的组织及晶粒尺寸

图 5 为氢化脱氢处理后热压烧结的纯镁块体的 TEM 图像及其对应的电子衍射图。可以看出,热压烧结后的纯镁块体的微观结构比较均匀，其晶粒由细小的等轴晶粒组成,晶界清晰可见。通过对暗场像中 200 个晶粒尺寸进行统计，得到晶粒尺寸分布如图 5(d),大多数晶粒尺寸分布在 5~25 nm 之间,平均晶粒尺寸约为 15 nm,这与上述 XRD 的计算结果一致。

2.3 纳米晶纯镁块体的热挤压及其力学性能研究

2.3.1 挤压棒材的组织及晶粒大小

图 6 为热压烧结纯镁块体在 400 ℃挤压后的 TEM 图像。可以看出,经过 400 ℃挤压后的样品其

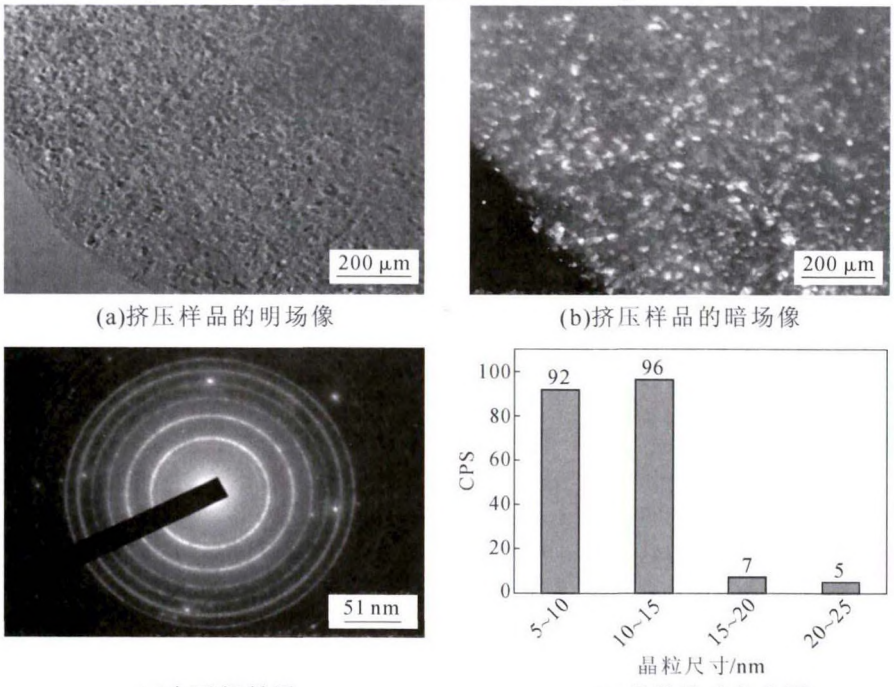


(a)TEM明场像 (b)TEM暗场像

(c)电子衍射图 (d)晶粒尺寸分布图

图 5 热压烧结纳米镁块体的 TEM 分析

Fig.5 TEM images of hot-pressed sintered nano-magnesium blocks



(a)挤压样品的明场像 (b)挤压样品的暗场像

(c)电子衍射图 (d)晶粒尺寸分布图

图 6 热压烧结后挤压棒材的 TEM 分析

Fig.6 TEM images of extruded bar after hot press sintering

晶粒比热压烧结块体材料的更加均匀，晶粒没有发生长大，仍由细小的等轴晶粒组成。通过统计了 200 个暗场像的晶粒得到挤压棒材的晶粒尺寸分布图，其平均晶粒尺寸约为 15 nm，表明在挤压过程中并没有导致纳米晶纯镁的晶粒发生长大，挤压后的组织仍为纳米组织。电子衍射花样为一个典型的纳米晶所对应的衍射环。

2.3.2 挤压棒材的力学性能分析

经过氢化脱氢工艺、热压烧结工艺与热挤压工艺处理纯镁切削粉后得到了直径为 10 mm 的均匀且致密的纳米晶纯镁棒材，其平均晶粒尺寸为 15 nm。对不同条件下处理的纯镁块体及棒材进行了力学性能的测试，同时采用同样的设备将原始纯镁切削粉进行热压烧结与热挤压处理后的样品在同等条件下也进行了力学性能测试，将其作为对照组与氢化脱氢后的样品进行比较，并将其与 SPS 烧结后挤压的

样品进行对比。不同工艺处理后的纯镁的力学性能如表 2 所示。就硬度而言，经过不同加工工艺得到的纯镁块体经过 400 ℃的热挤压后样品的密度都有一定的提高；同一工艺下，微米粉烧结与挤压的硬度比铸态的要高，纳米粉烧结与挤压的硬度要比相同条件下微米粉的高；用热压烧结法制备的块体与挤压棒材比 SPS 烧结得到的样品硬度高。其中，纯镁切削粉经过氢化脱氢、热压烧结以及热挤压工艺处理后的样品硬度最高，达到了 84.3 $HV_{0.5}$，是铸态镁（30.7 $HV_{0.5}$）的近 3 倍。

表2 不同工艺处理后纯镁的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of pure magnesium after different treatments

材料	处理工艺	$HV_{0.5}$	拉伸		压缩	
			$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa
铸态镁	原始	30.7	27	106	23	143
	400 ℃挤压	40.9	110	236	72	198
微米粉纯镁	SPS 烧结 +400 ℃挤压	43.5	135	264	108	263
	热压烧结 +400 ℃挤压	54.2	240	302	146	248
纳米粉纯镁	SPS 烧结 +400 ℃挤压	53.2	239	328	157	274
	热压烧结 +400 ℃挤压	84.3	265	323	178	300

经过力学性能测试，铸态纯镁块体在 400 ℃挤压后的屈服强度为 110 MPa，而纳米晶纯镁粉热压烧结后在相同条件下挤压得到的室温拉伸屈服强度达到了 265 MPa，达到了铸态的两倍之多，是目前为止报道的有关纯镁屈服强度的最大值。在相同条件下 SPS 烧结后挤压的纳米晶纯镁棒材的拉伸屈服强度为 239 MPa，与其相比也有一定的提高。同时，热压烧结后纳米晶纯镁棒材的压缩屈服强度为 178 MPa，与铸态挤压（72 MPa）相比提高了 1.5 倍，在相同条件下 SPS 烧结后挤压的纳米晶纯镁棒材的压缩屈服强度为 157 MPa，与其相比也提高了不少。

3　结论

纯镁切削粉末在 4 MPa 氢气压力、350 ℃下反应 12 h 之后再 350 ℃真空脱氢 3 h 后得到完全氢化脱氢的纯镁粉末，其晶粒尺寸由原始的 65~75 μm 显著细化到 15 nm。在热压烧结过程中，分析了不同烧结温度、烧结压力和保温时间对纯镁烧结块体性能的影响，最终确定了最佳的热压烧结工艺参数，即 550 ℃、20 MPa 压力下烧结 15 min。将热压烧结后的块体在 400 ℃下热挤压得到直径为 10 mm 的纳米晶纯镁棒材，其平均晶粒尺寸为 15 nm。在室温下对纳米晶纯镁棒材进行力学性能测试，其拉伸屈服强度达到 265 MPa，压缩屈服强度达到了 178 MPa，与铸态及粗晶材料相比，性能得到很大的提升，比相同条件下 SPS 烧结并挤压得到的棒材性能也有所提高。

参考文献：

[1] Mordike B L, Ebert T. Magnesium Properties applications-potential [J]. Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2001, 302(1): 37-45.

[2] Jia J, Fan J, Xu B, et al. Microstructure and properties of the super-hydrophobic films fabricated on magnesium alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 554: 142-146.

[3] Nie J F, Zhu Y M, Liu J Z, et al. Periodic Segregation of Solute Atoms in Fully Coherent Twin Boundaries [J]. Science, 2013, 340 (6135): 957-960.

[4] Lu K. The Future of Metals[J]. Science, 2010, 328(5976): 319-320.

[5] 卢柯，刘学东，胡壮麒. 纳米晶体材料的 Hall-Petch 关系[J]. 材料研究学报, 1994, 8(5): 385-391.

[6] 汪凌云，黄光胜，范永革，等. 变形 AZ31 镁合金的晶粒细化[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 594-598.

[7] Martin M, Gommel C, Borkhart C, et al. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 238: 193-201.

[8] Andreasen A, Sorensen M B, Burkarl R, et al. Interaction of hydrogen with an Mg-Al alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 404-406: 323-326.

[9] Takamura H, Miyashita T, Kamegawa A, et al. Grain size refinement in Mg-Al-based alloy by hydrogen treatment [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2003, 356(32): 804-808.

[10] Miyazawa T, Kobayashi Y, Kamegawa A, et al. Grain size refinements of Mg alloys (AZ61, AZ91, ZK60) by HDDR treatment[J]. Materials Transactions, 2004, 45(2): 384-387.

[11] Wang X, Wang H, Hu L X, et al. Nanocrystalline Mg and Mg alloy powders by hydriding-dehydriding processing [J]. 中国有色金属学报(英文版), 2010, 20(7): 1326-1330.

[12] Yuan Y, Wang H, Hu L X, et al. Hydriding and microstructure nanocrystallization of ZK60 Mg alloy by reaction milling in hydrogen[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19: 363-367.

[13] Sun H. F, Fang W, Fang W B. Producing nanocrystalline bulk Mg-3Al-Zn alloy by powder metallurgy assisted hydriding-dehydriding [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509 (32): 8171-8175.

[14] 刘亚芬. HDDR-SPS 法制备纳米镁合金及其组织与力学性能研

（下转第 656 页）

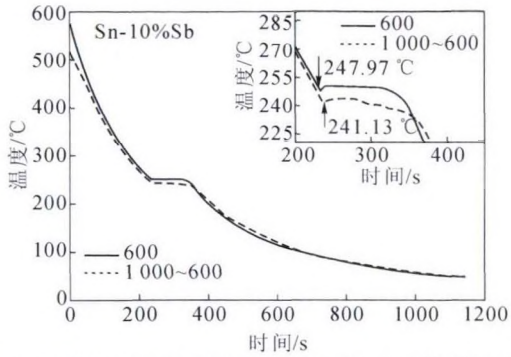
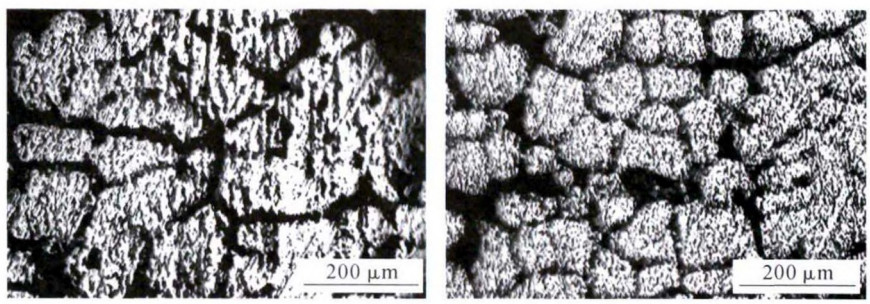


图 3 液-液结构转变前后保温 Sn-10%Sb 合金凝固热分析曲线

Fig.3 Solidification thermal analysis temperature-time curve of Sn-10%Sb alloy before and after liquid-liquid structure transition

成为临界晶核，此时熔体的情况对形核有利，在凝固初期结晶相能顺利地形核、长大，由于结晶相尺寸较大且聚集在一起，故其凝固后 SnSb 化合物尺寸较大。

当 Sn-10%Sb 合金熔体在高温下发生液-液结构转变后，熔体中类固型原子团簇被大量打破，熔体结构变得更加均匀和无序，熔体中可以直接作为临界晶核的原子团簇消失或减少，根据形核理论中形核半径与过冷度的关系[8]，熔体发生结构转变后，较小的原子团簇只有在更大的过冷度下才能够达到临界形核尺寸。故熔体在发生液-液结构转变后，凝固所需过冷度增大(见表 1)，凝固组织明显细化、均匀。



(a)600 ℃ (b)1 000~600 ℃

图 4 Sn-10%Sb 空冷凝固组织

Fig.4 Microstructure of Sn-10%Sb alloy solidified in air

3 结论

(1)基于前期实验研究结果，对 Sn-10%Sb 合金分别在其温度诱导液-液结构转变温度上、下进行熔炼，研究了温度诱导液-液结构转变对 Sn-10%Sb 合金凝固行为和组织的影响。发现经历了温度诱导液-液结构转变的合金凝固过冷度加大、凝固组织的形貌有明显的差异。

(2)温度诱导液-液结构转变对 Sn-10%Sb 合金凝固行为和组织影响的研究，对于熔体过热处理温度的选择以及凝固组织的控制，都具有重要意义。

参考文献：

[1] 关翔锋，朱定一，陈丽娟. Sn-Sb 包晶合金的快速凝固 [J]. 中国有色金属学报，2004，14(1)：93-98.

[2] 胡小武，李双明，刘 林. Sn-16%Sb 包晶合金的定向凝固组织演化研究[J]. 铸造，2008，57(5):446-450.

[3] Wanqi Jie, Zhongwei Chen, w. REIE, et al. Superheat treatment of Al-7Si-0.55Mg melt and its influences Oil the solidification structures and mechanical properties[J]. Metallurgical and Materials Transitions A, 2003(34)：799-806.

[4] Peijie Li, V. I. Nikitin, E. G Kandalova, et al. Effect of melt overheating, cooling and solidification rates on Al·wt.%Si alloy structure[J]. Matter. Sci. Eng. A, 2002(332)：71-374.

[5] 周振平，李荣德，马建超. 两种热速处理工艺对 Al.5%Fe 合金组织的影响[J]. 热加工工艺，2004，33(8)：15-17.

[6] Yun Xi, Fangqiu Zu, Lanjun Liu, et al. Abnormal solidification of Pb·Sn Alloy induced by liquid structure transition [J]. Kovove Mater, 2005(43)：432-439.

[7] 沈融融. 电阻率法研究二元合金温度诱导不连续液-液结构转变[D]，合肥：合肥工业大学，2006.

[8] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京:机械工业出版社，2000.

(上接第 653 页)

究[D]. 太原：太原理工大学，2017.

[15] 张文磊，樊建锋，张华，等. 高压低温烧结 AZ91 细晶镁合金及其力学性能的研究[J]. 太原理工大学学报，2015(4): 380-384.

[16] Choi H J, Kim Y, Shin J H, et al. Deformation behavior of magnesium in the grain size spectrum from nano-to micrometer[J]. Materials Science & Engineering A, 2010, 527(6): 1565-1570.

[17] 刘瑞江，张业旺，闻崇炜，等. 正交试验设计和分析方法研究[J]. 实验技术与管理，2010，27(9): 52-55.

[18] 郝拉娣，于化东. 正交试验设计表的使用分析 [J]. 编辑学报，2005，17(5): 334-335.