

Ag-O 系定向凝固制备藕状多孔 Ag

梁 娟¹, 杨天武¹, 李再久², 谢 明², 金青林^{1*}

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

(2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 金属-气体共晶定向凝固(Gasar)是一种制备藕状多孔金属的新工艺, 在高压纯氧气氛中, 利用自行研制的 Gasar 模铸装置制备了藕状多孔 Ag 试样, 并研究了氧气压力对气孔率、平均气孔直径的影响。结果表明: 在多孔 Ag 中, 氧气压力对气孔率和平均气孔直径的影响十分显著。随着氧气压力的增加, 气孔率增大, 而平均气孔直径减少, 当氧气压力为 0.5 MPa 时, 气孔分布最为均匀。

关键词: 藕状多孔 Ag; 氧气压力; 气孔率; 平均气孔直径

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0057-05

Fabrication of Lotus-type Porous Silver with Directional Solidification of Ag-O System

LIANG Juan¹, YANG Tianwu¹, LI Zaijiu², XIE Ming², JIN Qinglin^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Directional solidification of metal/gas eutectic (Gasar) is a novel process for fabricating porous metals with pores parallel to the solidification direction. By use of the developed ‘Gasar’ apparatus, lotus-type porous silver samples have been fabricated in pressurized oxygen. At the same time, the effects of gas pressure on porosity, pore nucleation, pore size and distribution were studied. The results show that oxygen pressure has great influence on pore morphology. The porosity increases with increasing pressure of oxygen. The average pore diameter decreases with increasing of oxygen pressure.

Key words: lotus-type porous silver; oxygen pressure; porosity; average pore diameter

多孔陶瓷质脆且抗热性差, 泡沫塑料则强度低且不耐火、不耐高温, 而多孔金属克服了这些材料的缺点^[1]。多孔金属材料是一种具有渗透性好、密度低、形状稳定、耐高温、抗热震、可再生、可加工等特殊性能的功能材料^[2-4]。近年来, 各领域对绿色材料的需求大大促进了金属多孔材料的发展^[5]。制备多孔金属材料的方法有发泡法、粉末烧结法、自蔓延合成法等, 但这些方法存在应力集中严重、力学性能差、孔型及排布较难控制等缺点。然而金属-气体共晶定向凝固法克服了传统工艺法存在的缺点, 此方法是 1993 年乌克兰科学家 Shapovalov

在美国申请的一个专利^[6]中提出来的, 被认为是制备藕状多孔的被称为“Gasar”^[7]的革命性工艺。由该工艺制备的多孔金属结构类似藕根, 所以也被称为藕状(Lotus-structured)多孔金属。Gasar 工艺由于可以很容易地实现对气孔率、气孔尺寸以及气孔排列方向的控制而被认为是制备多孔金属的革命性工艺^[8-9]。该工艺利用气体在固相和液相中的溶解度差来获得藕状多孔结构^[10], 所得到的藕状多孔材料除具有传统多孔材料小比重、高刚度、大比表面积、减震、隔热等性能特点外, 还有一些特殊的优异性能, 如气孔强化作用^[11]、小的应力集中^[12-13]、高热

收稿日期: 2014-06-20

基金项目: 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题。

第一作者: 梁 娟, 女, 硕士研究生, 研究方向: 材料液态成型。E-mail: 360578397@qq.com

*通讯作者: 金青林, 男, 教授, 研究方向: 多孔材料。E-mail: jinqinglin@yahoo.com

导率^[14]。如此特殊的结构和性能特点使得藕状多孔材料在汽车工业、航空领域、建筑行业、生物材料方面都存在潜大的应用价值^[15]。

Gasar 工艺制备藕状多孔金属时, 工艺参数(凝固速率、气体压力、过热度等)是多孔金属材料结构参数(孔隙率、气孔尺寸、规则性)的重要影响因素, 明确工艺参数与结构参数之间的变化关系, 就意味着可以通过对工艺参数的调节来实现对气孔结构的定量控制。这对 Gasar 材料的制备和潜在的应用具有重大意义, 也是 Gasar 研究的重要方向。目前, 国内外主要涉及气体压力和熔体过热度及凝固速率对藕状多孔 Cu、Mg 气孔结构的研究^[16], 然而对于 Gasar 工艺下藕状多孔贵金属的研究目前尚处于空白阶段, 其工艺参数对气孔结构的影响也不清楚。对此, 本文开展藕状多孔 Ag 的制备, 并研究工艺参数下氧气压力对气孔形貌的影响。

1 实验

实验在如图 1 所示的自制高压定向凝固装置中进行。实验过程为: 将事先称量好的 500 g 高纯 Ag(99.98%, 质量分数)放入熔炼坩埚中, 打开循环水冷系统锁紧炉盖抽真空至 10^{-1} Pa 后, 经电磁感应线圈缓慢加热至给定的熔炼温度 1284 K, 此时关闭真空系统, 打开进气阀, 充入高纯 O_2 (99.9%)至给定的压力(0.2、0.3、0.4、0.5 MPa)后, 保温 600 s, 此时, 提起控制杆使熔炼坩埚旋转 90°将 Ag 熔体顺着漏斗浇入底部带有水冷铜模的铸型中自下而上定向凝固, 当温度降至 373 K 以下时泄压取样。所得试样直径为 60 mm, 长度由气孔率和原料质量决定。用线切割机将试样沿纵向切开, 并沿横向在 5、20、40、60 mm 处切开, 采用 MF3010 扫描仪采集

试样的横纵截面图, 统计试样的气孔率和平均气孔直径。

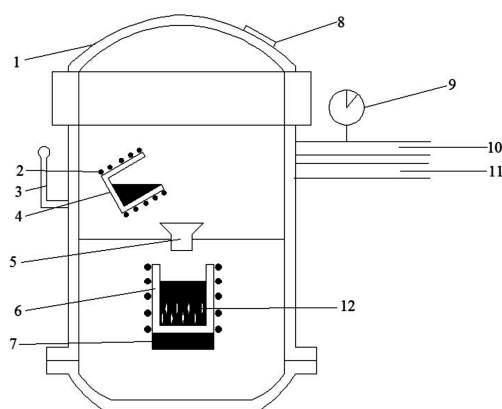


图 1 Gasar 模铸装置示意图

1-炉膛 2-电磁感应线圈 3-控制杆 4-熔炼坩埚 5-漏斗 6-铸型坩埚 7-水冷铜底 8-观察窗 9-压力表 10-进气口 11-出气口 12-藕状多孔 Ag

Fig.1 Schematic illustration of Gasar process

试样横截面气孔平均直径由 Image J 图像分析软件获得, 试样整体的气孔率(ε)根据 Archimedes 原理测得, 其计算公式为:

$$\varepsilon = (1 - \rho/\rho_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, ε 为藕状多孔试样的孔隙率, ρ 为藕状多孔试样的密度, ρ_0 为对应实心材料的密度。

2 实验结果与分析

图 2 为不同氧气压力下制备的藕状多孔 Ag 试样横、纵截面图。从图 2 可以看出, 横截面气孔尺寸不均匀, 大直径气孔和小直径气孔同时出现, 纵截面气孔朝热流方向被拉长。

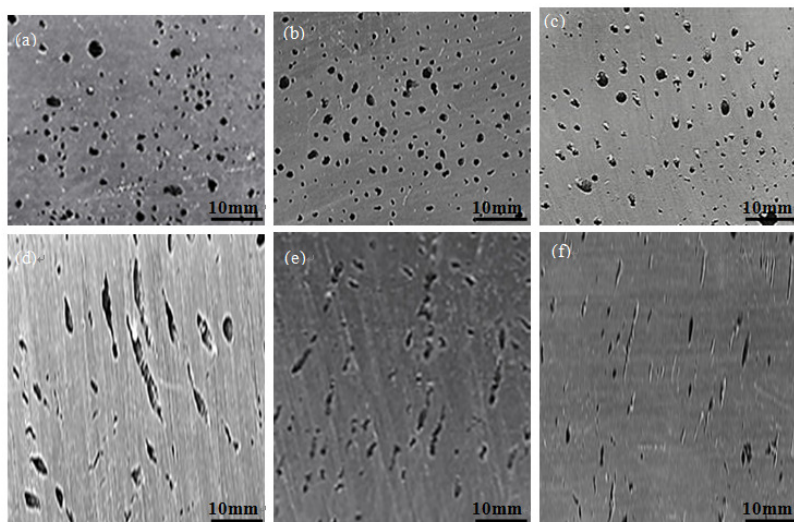


图 2 不同氧气压力下藕状多孔 Ag 试样的横纵截面图

Fig.2 Cross sections perpendicular and parallel to solidification direction of lotus-type porous silver fabricated under different oxygen pressure

2.1 气孔率

藕状多孔 Ag 试样气孔是由 O_2 在 Ag 固液两相中的溶解度差造成——在定向凝固过程中, 由于溶解度差的存在, 被排出在固/液界面处的 O_2 将随界面一起生长, 从而形成沿凝固方向定向排列的气孔。而气孔率主要由 O_2 在 Ag 固液两相中的溶解度决定。图 3 显示了藕状多孔 Ag 试样气孔率随氧气压力变化的曲线图。从图 3 可以看出, 随着氧气压力的增加, 气孔率增大。

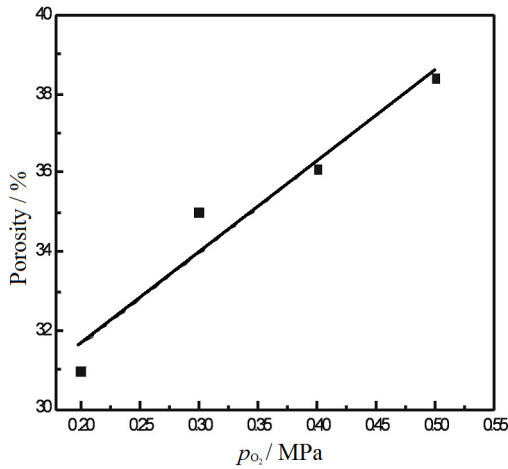


图 3 氧气压力对藕状多孔 Ag 试样气孔率的影响

Fig.3 Porosity of lotue-type porous silver as a function of oxygen pressure

Gasar 凝固中, 如果没有发生气体的溢出, 根据理想气体定律, 可以下面的公式来计算最终所获试样气孔率:

$$e = \frac{(C_l - C_s)RT_m}{(C_l - C_s)RT_m + 10^6 \cdot \rho_s \cdot M_{O_2} / \rho_s} \quad (2)$$

式中, C_l 和 C_s 分别为氧在液相和固相中的浓度, 10^{-6} ; ρ_s 是固态金属密度, g/m^3 ; M_{O_2} 是氧气的分子量; T_m 是银的熔点, 对于 Ag-O 体系有:

$$C_l = \exp\left(\frac{1638}{T} - 0.5517\right) \quad (3)$$

$$C_s = \exp\left(-\frac{5430}{T} + 1.448\right) \quad (4)$$

根据理论气孔率的计算公式和实验数据可得, 两者吻合的较好。

Gasar 凝固过程(如图 4)中, 藕状多孔结构的形成取决于凝固界面上形核的气泡能否和固相一起生长^[17]。

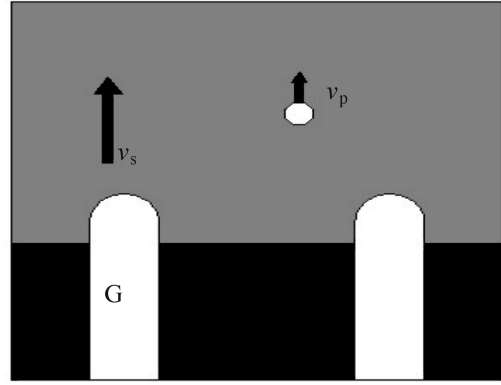


图 4 Gasar 凝固过程示意图

Fig.4 A schematic diagram in Gasar solidification

凝固界面前沿金属熔体的温降会使熔体饱和溶解的气体变得过饱和, 随着温度的降低, 当过饱和度很大(熔体保温温度 T_L 很高或气体分压 P 很大), 使得尚未降温到共晶凝固温度 T_E 时熔体原始浓度 c_0 就已超过气泡的形核浓度 c_n , 气泡就会在液相中形成。当气泡上浮速率 v_p 大于凝固界面推进速率(凝固速率) v_s 时, 这些气泡就会从熔体中逸出^[18](如图 4 所示)。有关气泡在熔体中运动规律的研究^[19]表明: 当雷诺数 $Re < 2$ 时, 气泡呈球形, 其行为与刚性球相似, 此时气泡的上浮速率 v_p 可由 Stokes 公式^[20]计算得到:

$$V_p = \frac{2r^2 g(\rho_L - \rho_G)}{9\eta} \quad (5)$$

式中, r 为气泡半径; η 为熔体粘度; g 为重力加速度 9.8 m/s^2 ; ρ_L 为熔体密度; ρ_G 为气体密度, 根据理想气体定律有:

$$\rho_G = \frac{p_b M_{O_2}}{R_g T_m} \quad (6)$$

式中: p_b 为气泡内氢气压力; M_{O_2} 为氧气的摩尔质量, 32 g/mol ; R_g 为理想气体常数 $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。

$$p_b = p_{O_2} + \rho_L gh + \frac{2\sigma_{LG}}{r} \quad (7)$$

式中: ρ_L 为熔体密度; h 为气泡在熔体中所处深度; σ_{LG} 为液/气界面能; r 为气泡半径。

Gasar 凝固过程可看成是热量在一维方向的传热问题。在热平衡条件下, 可以用热传导连续方程^[21]表示:

$$\lambda_s G_s - \lambda_L G_L = \rho_s L_m V_s \quad (8)$$

式中: λ_S 为固相的热导率, λ_L 为液相的热导率, G_S 为固相中的温度梯度, G_L 为液相中的温度梯度, ρ_S 为固相密度, L_m 为结晶潜热, V_S 为凝固速率。

由文献[22]查得相关参数, 代入式(8)中计算可得浇注温度在 1234 K 时, 凝固速率的值为 11.36 mm/s。将凝固速率数值代入式(5)中迭代计算可得气泡临界上浮半径与气压的关系, 如图 5 所示。从图 5 可以看出, 随着氧气压力的增加, 气泡临界上浮半径 r 略有增加。

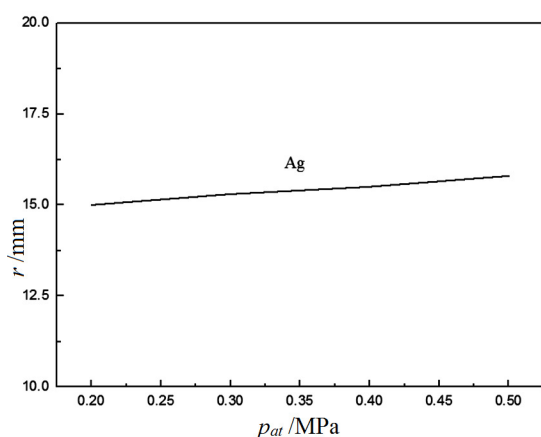


图 5 氧气压力对气泡临界上浮半径的影响

Fig.5 The relationship between the critical radius of bubble and the pressure

根据凝固过程的分析, 气泡溢出的临界条件为:

$$\left. \begin{array}{l} C_0 = C_n \\ v_p = v_s \end{array} \right\} \quad (9)$$

将式(5)、(6)、(7)代入式(9)中, 通过迭代计算得到氧气压力与气泡临界上浮半径的影响。

联立式(5)和式(6)可得, 气泡上浮半径几乎不变, 且随着气泡内氧气压力的升高, 气泡上浮速率 V_p 降低。并且实验时, 浇注温度保持不变, 凝固速率一致, 随着气泡的上浮速率 V_p 降低, 熔体中溢出的 O_2 量必然减少, 参与形成藕状多孔结构的气泡随之增加, 最终导致气孔率随着气压的增加而增大。

2.2 平均气孔直径

图 6 显示了藕状多孔 Ag 试样的平均气孔直径随氧气压力变化的曲线图。从图 6 可以看出, 随着氧气压力的增加, 藕状多孔 Ag 试样的平均气孔直径减小。

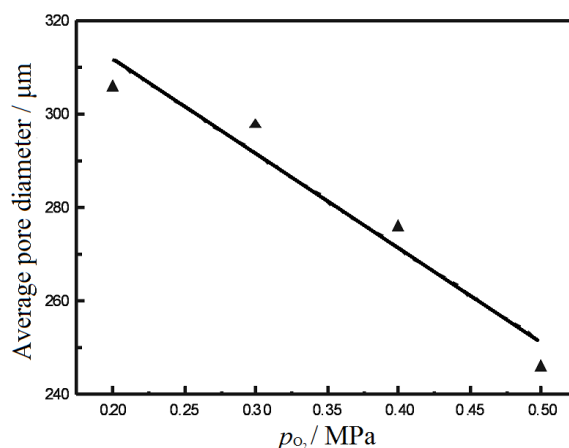


图 6 氧气压力对藕状多孔 Ag 试样平均气孔直径的影响

Fig.6 Average pore diameter of lotus-type porous silver as a function of oxygen pressure

根据 Fisher^[23]的形核理论, 在 Gasar 凝固中气泡均质形核不可能发生, 因为各种金属熔体中气泡形核所需的压力差都在 GPa 数量级, 而 Gasar 工艺中所使用的气体压力只是在 MPa 数量级, 相应的压力差也只能在 MPa 数量级, 绝对不可能满足均质形核条件, 因此气泡只能是非均质形核, 而 Park^[24]建议用以下公式来计算气泡非均质形核的形核率:

$$I = \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{16\pi}{3kT} \cdot \frac{\sigma}{\Delta p^2} f(\theta)\right) \quad (10)$$

式中 N 为熔体中原子的数目, k 为 Boltzmann 常数, T 为热力学温度, h 为 Planck 常数, σ 为金属熔体与 O_2 间的表面张力, ΔP 为气泡内压力与环境间的压力差, $f(\theta)$ 为气泡非均匀形核时的形状系数项。从式(10)可以看出, 气泡非均质形核的形核率 I 与压力差 Δp^2 成正比例关系, 随着压力差 Δp 的升高, 导致形核率 I 增加。由于在一定过热度 and O_2 外压条件下, 固/液界面处参与形核的 O_2 为衡量, 随着气孔的形核率增加, O_2 向每个气孔的扩散量减少, 从而导致气孔的平均直径减小。

3 结论

(1) 利用自行研制的 Gasar 模铸装置, 制备出了不同氧气压力条件下直径为 60mm 的圆柱藕状多孔 Ag 试样。

(2) 氧气压力对藕状多孔 Ag 气孔结构的影响十分显著, 随着氧气压力的增加, 气孔率增加而平均气孔直径减小, 当氧气压力为 0.5 MPa 时, 气孔分布最为均匀

参考文献:

- [1] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- [2] 朱震刚. 金属泡沫材料研究[J]. 物理, 1999, 28(2): 84-88.
Zhu Z. Metallic foam materials[J]. Physics, 1999, 28(2): 84-88.
- [3] Nakajima H, Hyun S K, Ohashi K, et al. Fabrication of porous copper by unidirectional solidification under hydrogen and its properties[J]. Colloid and Surfaces A, 2001, 179(2/3): 209-214.
- [4] 曾汉民. 高技术新材料要览[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.
- [5] 汤慧萍, 张正德. 金属多孔材料发展现状[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(1): 1-6.
Tang H, Zhang Z. Developmental states of porous metal materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1997, 26(1): 1-6.
- [6] Shapovalov V I. Method of manufacture of porous articles: US, 5181549[P]. 1993-01-26.
- [7] 刘源, 李言祥, 张华伟. 藕状多孔金属 Mg 的 Gasar 工艺制备[J]. 金属学报, 2004, 40(11): 1121-1126.
Liu Y, Li Y, Zhang H. Fabrication of lotus-structured porous magnesium with Gasar process[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(11): 1121-1126.
- [8] Nakajima H. Fabrication, properties and application of porous metals with directional pores[J]. Progress in Materials Science, 2007, 52: 1091-1173.
- [9] Yamamura S, Shiota H, Murakami K, Nakajima H. Evaluation of porosity in porous copper fabricated by unidirectional solidification under pressurized hydrogen [J]. Materials Science and Engineering. 2001, 318: 137-143.
- [10] Nakajima H. Fabrication methods of porous metals with directional pores[J]. Mater Trans, 2001, 42: 1827-1829.
- [11] Banhart J. Characterisation and application of cellular metals and metal foams[J]. Progress in Materials Science, 2001, 46(6): 559-632.
- [12] Provenzano V, Wolla J M, Matic P. Microstructural analysis and computer simulation of Gasar porous copper[C]// MRS Symposium Proceedings, San Francisco California, 1995, 371: 383-388.
- [13] Kováčik J. The tensile behavior of porous metals made by Gasar process[J]. Acta Materialia, 1998, 46(15): 5413-5422.
- [14] 刘源. 金属气体共晶定向凝固制备藕状多孔金属基础研究[D]. 北京: 清华大学, 2004.
- [15] Nakajima H, Hyun S K, Ohashi K, et al. Fabrication of porous copper by unidirectional solidification under hydrogen and its properties[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 179: 209-214.
- [16] 李再久, 金青林, 杨天武, 等. Gasar 连铸工艺制备藕状多孔 Cu-Zn 合金[J]. 金属学报, 2013, 49(6): 757-762.
Li Z, Jin Q, Yang T. Fabrication of lotus-type porous Cu-Zn alloys with the Gasar continuous casting process [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 49(6): 757-762.
- [17] Szekely J. Fluid flow phenomena in metals processing[J]. New York: Academic Press, 1979: 323.
- [18] 朱苗勇, 萧泽强. 钢的精炼过程数学物理模拟[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998, 35-38.
- [19] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [20] 刘全坤, 祖方道, 李萌盛. 材料成形基本原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.
- [21] 安阁英. 铸件形成理论[M]. 北京: 机械工业出版社, 1990: 173-183.
- [22] Fish J C. The critical amount of nitrogen on the formation of nitrogen gas pores during solidification of 25Cr-7Ni duplex stainless steels[J]. J Appl Phys 1948, 19: 1062-1067.
- [23] Park J S, Hyun S K, Suzuki S, et al. Fabrication of lotus-type porous Al-Si alloys using the continuous casting technique[J]. Acta Mater, 2007, 55: 5646-5654.