

文章编号: 1004-0609(2005)11-1869-05

藕状多孔纯铜棒的制备与表征^①

谢建新¹, 刘新华¹, 刘雪峰¹, 方玉诚², 王 浩²

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 安泰科技股份有限公司, 北京 100081)

摘 要: 采用定向凝固法, 在氢气压力为 0.2 MPa、熔炼温度为 1 200 ℃的条件下制备了规则圆柱形气孔沿轴向定向分布的藕状多孔纯铜棒材料, 棒材直径为 45 mm, 长度约为 125 mm。测定了所制备材料的密度、孔隙率和通孔率, 对所制备多孔材料的气孔形貌和气孔大小分布进行了分析和表征, 并对所制备的样品沿平行于气孔方向和垂直于气孔方向的压缩性能进行了测试。结果表明, 所制备纯铜棒的平均密度为 4.48 g/cm³, 平均孔隙率为 50%; 气孔直径分布为 0.3~1.3 mm, 气孔平均直径为 0.81 mm; 藕状多孔纯铜的压缩性能存在明显的各向异性。

关键词: 定向凝固; 藕状多孔金属; 孔隙率; 压缩性能; 制备与表征

中图分类号: TG 146; TG 115

文献标识码: A

Fabrication and characterization of lotus-type porous pure copper bar

XIE Jian-xin¹, LIU Xin-hua¹, LIU Xue-feng¹, FANG Yu-cheng², WANG Hao²

(1. School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Advanced Technology and Materials Co., Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: Lotus-type porous pure copper bars with diameter of 45 mm and height of 125 mm were fabricated by unidirectional solidification at hydrogen pressure of 0.2 MPa and molten temperature of 1200 ℃. Density, porosity and ratio of open pores of the fabricated samples were measured. Shape and diameter distribution of the pores were characterized, and compressive properties parallel and perpendicular to the direction of pores for the fabricated samples were tested. The results show that the mean density and porosity are 4.48 g/cm³ and 50%, respectively. Diameter of the pores distributes in the range of 0.3~1.3 mm, and the mean diameter of pores is 0.81 mm. Compressive properties of lotus-type porous pure copper show remarkable anisotropy.

Key words: unidirectional solidification; lotus-type porous metal; porosity; compressive properties; fabrication and characterization

多孔陶瓷质脆且抗热震性差, 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、可加工等特殊性能结构的材料^[2~4], 广泛应用于航空、航天、原子能、石化、冶金、机械、医药、环保

等行业的过滤、分离、消音、布气、催化、热交换等工艺中^[1]。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^[6~8], 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。

① 基金项目: 长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0407)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 谢建新(1958-), 男, 教授, 博士

通讯作者: 谢建新, 电话: 010-62327283; E-mail: jxxie@mater.ustb.edu.cn

1993 年,乌克兰的 Shapovalov 提出了一种制备多孔金属材料的新方法——金属/气体共晶定向凝固法(Gasar 法)^[9],该法可以制备金属基体中规则圆柱形气孔定向排列的藕状多孔材料。

藕状多孔金属材料不仅具有比传统多孔金属材料优异的性能(如应力集中小、力学性能高、导热能力好等^[10, 11]),且具有比相同材质的致密材料更高的综合力学性能(如密度低,比模量、比强度高)。通过改变工艺参数(如气体压力、分压、金属液温度、凝固速度等^[12-14])较易实现对气孔率、气孔大小及分布的控制。因此, Gasar 法制备的藕状多孔材料的性能特点和应用引起了许多国家的极大关注。美国材料研究协会在 1994 年和 1998 年的年会还专门设立了有关 Gasar 工艺和采用该工艺所制备的多孔金属材料的分会^[15]。美国的桑迪亚国家实验室、海军研究实验室以及日本大阪大学等相继开展了 Gasar 技术的研究。

本文作者采用定向凝固工艺,制备了藕状多孔纯铜棒材,并对所制备的样品进行了表征。

1 实验

1.1 装置与材料

采用自制的高压定向凝固装置(见图 1),它主要包括真空室、熔炼系统、浇注系统、成型系统、充气控制系统等。熔炼系统、浇注系统和成型系统置于真空室内。实验材料为纯度 99.99% 的电解铜,熔炼采用电阻丝加热,三高石墨坩埚,最高熔炼温度为 1 300 °C,采用单铂铑热电偶测温。浇注系统包括石墨塞棒和三氧化二铝陶瓷漏斗。成型系统包括三氧化二铝陶瓷铸型及其加热炉和水冷铜模,其铸型的尺寸内径为 45 mm,高为 150 mm,铸型加热温度为 900 °C,水冷铜模直径为 100 mm。

实验时,先对设备抽真空,当真空度达到 10 mPa 后打开电阻炉开始熔炼,设定温度为 1 200 °C。达到 1 200 °C 后通入氢气,氢气压力为 0.2 MPa。在 1 200 °C 下保温 1 h,以使气体在金属液中的溶解达到饱和,同时加热铸型至 900 °C。然后提起注塞棒,使金属液在漏斗的导引下注入加热的铸型中进行定向凝固。

1.2 多孔金属纯铜的表征

1.2.1 密度、孔隙率及通孔率

采用直接称质量体积计算法,对实验制备的多孔金属纯铜样品的密度、孔隙率及通孔率进行测量

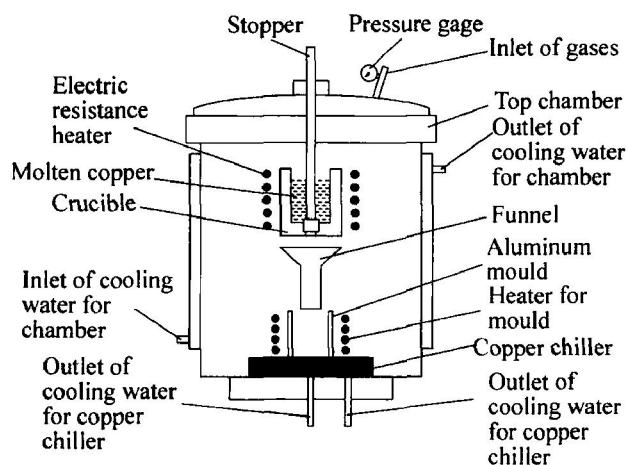


图 1 高压定向凝固装置

Fig. 1 Fabrication apparatus for lotus-type porous metals

和计算,再通过浸水称质量法测定样品的通孔率。测定方法为取尺寸为 10 mm × 10 mm × 30 mm 的长方体规则试样,在空气中称质量为 m_1 (g),再将其浸入蒸馏水中称质量为 m_2 (g),按下述公式计算所测试样的密度、孔隙率和通孔率:

$$\rho = m_1 / V \quad (1)$$

$$q = (1 - \rho / \rho_0) \times 100\% \quad (2)$$

$$\theta = \left| 1 - \frac{m_1 - m_2}{V \rho_0} \right| / \left| 1 - \frac{m_1}{V \rho_0} \right| \quad (3)$$

式中 ρ 为试样的密度, g/cm³; ρ_0 为致密纯铜的密度, g/cm³; ρ_0 为水的密度, g/cm³; V 为试样的体积, cm³; q 为试样的孔隙率; θ 为试样的通孔率。

1.2.2 孔的形貌及孔径分布

采用 Nikon101 数码相机对实验制备的样品的横截面和纵截面的形貌进行成像,并采用 Image J 图像处理软件对试样横截面上气孔的孔径分布进行统计分析。

1.2.3 藕状多孔纯铜的压缩性能

在实验制备的圆柱形样品上分别取长度平行于气孔方向和垂直于气孔方向的长方体试样,其尺寸为 10 mm × 10 mm × 30 mm,然后在 300 kN 的材料试验机上进行压缩实验,并记录其应力—应变曲线。

2 结果与讨论

2.1 藕状多孔纯铜棒试样

实验成功制备了尺寸为 $\phi 45$ mm × 125 mm 的藕状多孔纯铜样品,截面形貌如图 2 和 3 所示。由图 2 和 3 可看出,除头、尾部分外,气孔平行均匀

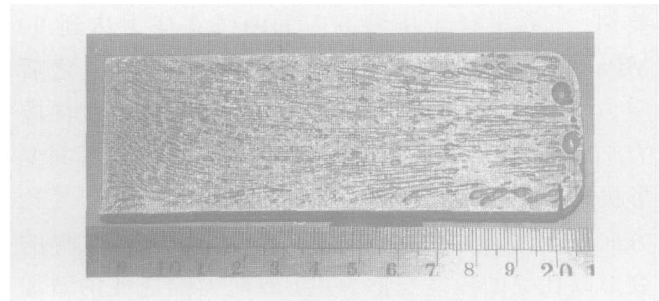


图 2 藕状多孔纯铜棒纵截面

Fig. 2 Longitudinal section photograph of lotus-type porous pure copper bar

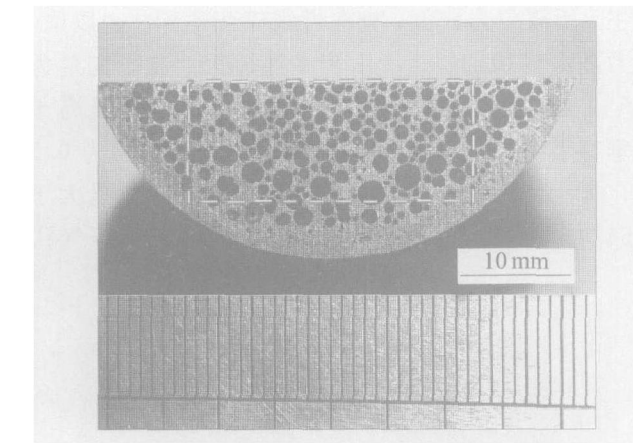


图 3 藕状金属纯铜棒的横截面照片

Fig. 3 Cross-sectional photograph of lotus-type porous pure copper bar

分布于样品中, 孔径大小也较为均匀。

2.2 密度、孔隙率及通孔率

对实验制备的藕状多孔纯铜棒的密度、孔隙率及通孔率的测量与计算结果列于表 1。其中, 试样 1、2、3 为长方体试样, 用于测量试样的密度和孔隙率, 而试样 4 为小半个圆柱体试样, 用于测量试样的通孔率。由表 1 可看出, 尽管样品的上部、中部和下部的孔径大小及分布有差别(见图 3), 但不同部位的密度与孔隙率相差并不大。

2.3 孔的形貌及孔径分布

由图 3 可以看出, 圆柱形样品的横截面上, 按孔的形貌和大小可分为 3 个典型区域: 无孔区、大孔区和均孔区。无孔区(表层部位)位于圆柱形样品的最外圈, 约 2~ 3 mm, 该区的形成主要是由于铸型的加热温度(900 ℃)低于铜的熔点, 故凝固时径向存在温度梯度, 导致铜液在侧壁形核并凝固, 但只有当铜液凝固到一定厚度时, 气体才能达到其形核所需要的浓度而形成气泡, 进而形成气孔。大孔区主要是由于侧向形核的气泡和沿轴向形核的气泡在这里聚合, 使气孔变大而形成, 所以它位于无孔区和均孔区之间。均孔区(中心部位)没有受到侧向热流的影响, 主要是随着固/液界面自下而上地推进, 且气泡不断形核长大而形成, 其特点是气孔大小比较均匀, 且气孔直径较大孔区细小。从图 2 所示的样品纵截面图上也可较明显地区分出上述 3 个区域, 并且可以看出大孔区的气孔与圆柱样品的轴向并不平行, 而是与轴线成一定角度, 这表明大孔区的确是由于受到轴向和径向两个热流影响的结果, 是由从侧壁向内和从底部向上两个生长方向的矢量和形成的。此外, 在试样的底部有明显的形核区, 该区内气孔十分细小。为了对孔径大小分布进行进一步的分析, 从图 3 的横截面图片中选取尽可能大的矩形区域(图中虚线所示), 采用 Image J 图形处理软件对其进行处理和分析, 结果如图 4 所示。先将图形转化为黑白照片(见图 4(a)), 再按颜色的不同将气孔规整为由其边界围成的圆形区域, 并对圆形区域编号(见图 4(b))。然后软件就可以根据其内部的标尺计算出每一个圆形区域(即气孔)的面积, 并进一步转化为气孔的直径。图 5 所示为经上述处理得到的藕状多孔纯铜气孔直径分布结果。由图 5 可看出, 平均孔径约为 0.81 mm, 最小孔径为 0.3 mm, 最大孔径为 2.11 mm, 孔径大部分分布于 0.3~ 1.3 mm。

表 1 藕状多孔纯铜棒的表征

Table 1 Characterization of lotus-type porous pure copper bars

Sample No.	Distance of samples from bottom/mm	Size of sample/mm	Mass of sample/g	Density/(g • cm ⁻³)	Porosity/%	Pylome ratio/%
1	5~35	10×10×30	13.38	4.46	50.2	—
2	35~65	10×10×30	14.02	4.67	47.9	—
3	65~95	10×10×30	12.93	4.31	51.9	—
4	15~78	Chord: 37.4, d40 mm×63 mm	m ₁ = 107.74 m ₂ = 88.60	4.47	50.1	42

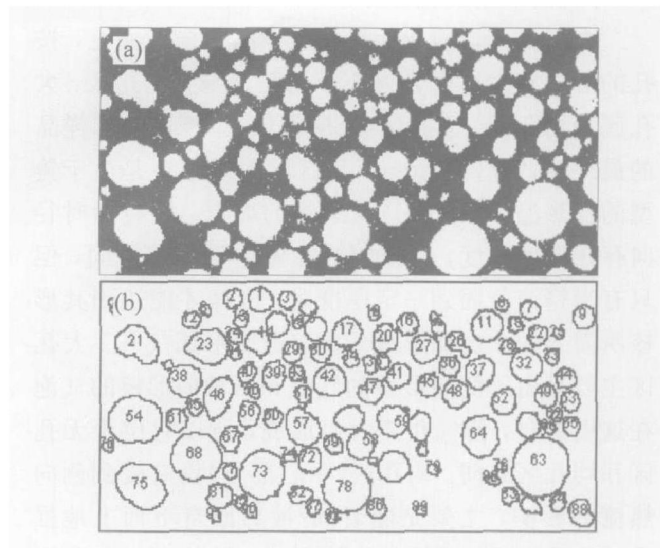


图 4 图形软件对藕状多孔纯铜试样照片的处理结果

Fig. 4 Results of photograph for lotus-type porous pure copper disposed by graphic software

- (a) —Photograph of porous copper disposed by software;
(b) —Results of conversion process from photograph (a)

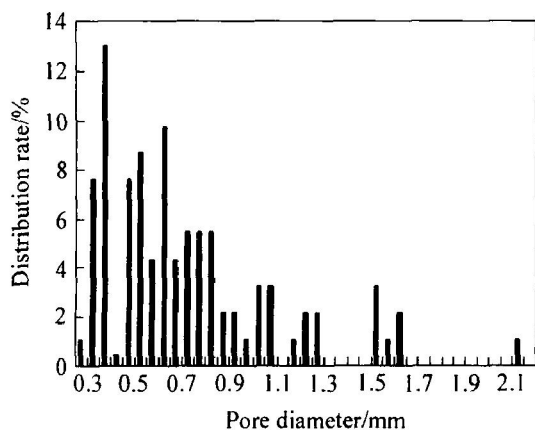


图 5 藕状多孔纯铜棒试样的横截面气孔直径分布率

Fig. 5 Distribution rate of pores diameter on cross-section for lotus-type porous pure copper bars

2.4 藕状多孔金属纯铜棒的压缩性能

藕状多孔金属纯铜长方体状试样与相同尺寸 (10 mm × 10 mm × 30 mm) 的致密纯铜试样压缩后的外形如图 6 所示。由图 6 可看出, 试样变形后的外形基本相同, 表明藕状多孔铜的宏观变形方式与致密纯铜的一致, 藕状多孔纯铜变形过程中不存在格外的变形不均匀和应力集中问题。图 7 所示为藕状多孔纯铜沿平行于孔方向和垂直于孔方向压缩时的应力—应变曲线。由图 7 可看出, 虽然两者的曲线都是随着变形的增加应力不断增大, 但存在较大

差别。气孔平行于压缩方向的曲线在应力达到 90 MPa 以后有一段载荷上升比较缓慢的区间, 之后应力则快速增加, 而气孔垂直于压缩方向的试样应力—应变曲线则无这样的区间, 这是由于两者的变形机理不同所致。由于孔壁比较薄, 沿平行于气孔方向压缩时, 在宏观应变达到 0.2 之前, 试样的变形以孔壁的压缩变形为主, 故应力随应变的增加而增加; 当宏观应变量为 0.2~0.5 时, 压缩变形以孔壁产生弯曲为主, 应力增加缓慢。而沿垂直于气孔方向压缩时, 试样内部的变形以气孔的压扁变形为主, 所需应力较低, 故在宏观应变达到 0.4 以前, 应力随应变增加缓慢。由于上述原因, 在应变量为 0.5 以前, 沿平行于气孔方向的压缩强度明显高于沿垂直于气孔方向的压缩强度; 在应变量为 0.3 时, 前者甚至为后者的两倍以上; 但在应变量大于 0.54 左右以后, 后者超过前者。由于沿垂直于气孔

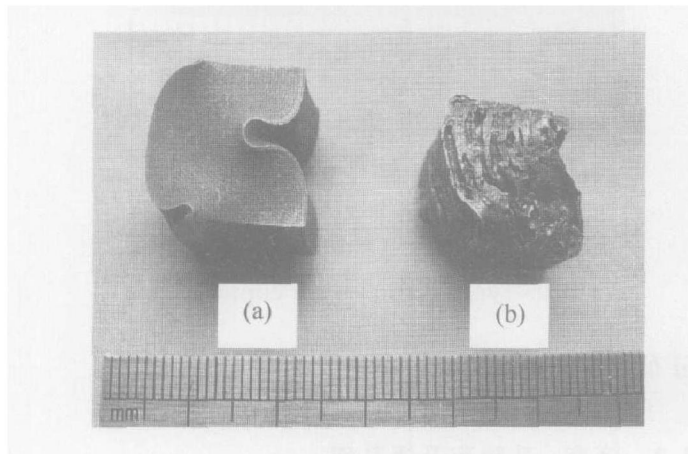


图 6 致密纯铜与藕状多孔纯铜压缩后的照片

Fig. 6 Photos of dense pure copper and lotus-type porous pure copper compressed

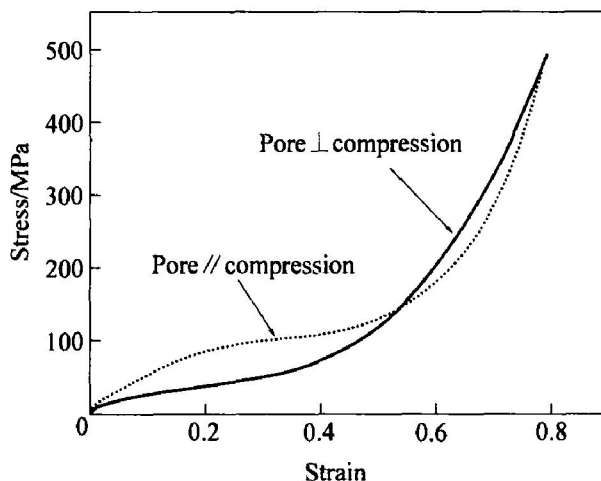


图 7 多孔纯铜的压缩应力—应变曲线

Fig. 7 Compressive stress—strain curve for lotus-type porous pure copper

方向压缩时, 试样更容易压实, 所以到了压缩的后期, 其载荷快速增加而超过沿平行于气孔方向压缩试样的载荷; 当压缩应变量达到约 0.8 时, 两个方向的压缩变形抗力又趋于一致。

4 结论

1) 采用定向凝固法制备了气孔分布较为均匀的藕状多孔金属纯铜棒, 铜棒的平均密度为 4.48 g/cm^3 , 平均孔隙率为 50%。

2) 在存在沿铸型侧壁温度梯度的情况下, 所制备的多孔纯铜棒内的气孔在横截面上的分布形态从外向内存在 3 个区: 无孔区、大孔区和均孔区。孔径分布主要集中于 0.3~1.3 mm, 平均气孔直径为 0.81 mm。

3) 藕状多孔纯铜的压缩性能存在明显的各向异性。当应变量小于 0.5 时, 平行于气孔方向的压缩强度明显大于垂直于气孔方向的压缩强度, 之后则相反, 最终两者趋于一致。这是由于两者的变形机制不同所致。

REFERENCES

- [1] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
LIU Pei-sheng. Introduction to Cellular Materials [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004.
- [2] 朱震刚. 金属泡沫材料研究[J]. 物理, 1999, 28(2): 84~88.
ZHU Zhen-gang. 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.
ZENG Han-min. High Technology Review[M]. Beijing: Chinese Science and Technology Press, 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 Hui-ping, ZHANG Zheng-de. Developmental states of porous metal materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1997, 26(1): 1~6.
- [6] 张毅. 金属发泡微孔材料的制造与应用[J]. 上海钢

研, 1994(5): 61~66.

ZHANG Yi. The manufacture and application of the foamed metal and Millipore metal[J]. Steel Research of Shanghai, 1994(5): 61~66.

- [7] 左孝青, 史庆南, 陈永军, 等. 粉末冶金法制备通孔泡沫铝[J]. 云南冶金, 2003, 32(4): 31~35.
ZUO Xiao-qing, SHI Qing-nan, CHEN Yong-jun. Production of porous aluminum foam with powder sintering process[J]. Yunnan Metallurgy, 2003, 32(4): 31~35.
- [8] 张小明, 殷为宏, 王学成. SHS 法制备高孔隙度 TiNi 合金[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(1): 61~63.
ZHANG Xiao-ming, YIN wei-hong, WANG Xue-cheng. SHS high porosity TiNi shape memory alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2000, 29(1): 61~63.
- [9] Shapovalov V I. Method for manufacturing porous articles[P]. US 181 549. 1993-01-26.
- [10] Hyun S K, Nakajima H, Boyko L V, et al. Bending properties of porous copper fabricated by unidirectional solidification[J]. Materials Letters, 2004, 58(6): 1082~1086.
- [11] Hyun S K, Nakajima H. Anisotropic compressive properties of porous copper produced by unidirectional solidification[J]. Materials Science and Engineering, 2003, A340(1~2): 258~264.
- [12] Hyun S K, Nakajima H. Effect of solidification velocity on pore morphology of lotus-type porous copper fabricated by unidirectional solidification[J]. Materials Letter, 2003, 57(21): 3149~3154.
- [13] Hyun S K, Nakajima H. Fabrication of porous iron by unidirectional solidification in nitrogen atmosphere [J]. Materials Transactions, 2002, 43(3): 526~531.
- [14] Yamamura S, Shiota H, Murakami K, et al. Evaluation of porosity in porous copper fabricated by unidirectional solidification under pressurized hydrogen [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A318(1~2): 137~143.
- [15] 李言祥, 刘源. 金属/气体共晶定向凝固规则多孔金属的研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17(4): 1~4.
LI Yan-xiang, LIU Yuan. Directional solidification of metal/gas eutectics and gasarite porous metals—state of the art[J]. Materials Review, 2003, 17(4): 1~4.

(编辑 李艳红)