DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2021.09.005

# 氮气氛下多孔纯铁的区熔法制备技术研究

刘恩典1,李再久1.2,刘 沉1,金青林1

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院,云南 昆明 650093;2. 昆明理工大学 民航与航空学院,云南 昆明 650500)

摘 要:以氮气代替安全隐患巨大的氢气作为工作气体,用区域熔炼方法成功制备了藕状多孔纯铁。结果表明,除 宏观柱形孔(150~600 μm)外,在显微组织中发现分布均匀的球型孔(0.15~12.00 μm),气压的增大使球型孔直径减小、数 目增多。由 Fe-N 相图可知,纯铁的凝固及随后的冷却过程中存在着两个较大的氮溶解度差。圆柱形孔是由液相向固相 转变时过饱和氮气的析出造成的,球型孔的形成则归因于奥氏体向低温铁素体转变时的氮溶解度差。基于西华特定律 和理想气体公式,建立了两种尺度气孔率的模型,模型预测值与实验测量值吻合良好。

关键词:双尺度气孔;区域熔炼法;多孔铁;氮气氛

中图分类号:TG243 文献标识码:A 文章编号:1000-8365(2021)09-0766-05

# Study on Preparation Technology of Porous Pure Iron by Zone Melting in Nitrogen Atmosphere

LIU Endian<sup>1</sup>, LI Zaijiu<sup>1,2</sup>, LIU Chen<sup>1</sup>, JIN Qinglin<sup>1</sup>

Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
 Faculty of Civil Aviation and Aeronautics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Lotus-type porous pure iron was successfully prepared by zone melting method with using nitrogen instead of hydrogen as working gas. The results show that in addition to the macro cylindrical pores ( $150-600 \mu m$ ), uniform spherical pores ( $0.15-12.00 \mu m$ ) are found in the microstructure. The diameter of spherical pores decreases and the number of spherical pores increases with the increase of pressure. The phase diagram of Fe-N indicates that there are two significant differences in nitrogen solubility during solidification and subsequent cooling of pure iron. The cylindrical pores are caused by the precipitation of susaturated nitrogen during the transition from liquid to solid phase, and the spherical pores are caused by the poor nitrogen solubility during the transition from austenite to low temperature ferrite. Based on Sewert's law and ideal gas formula, two kinds of porosity models are established, and the predicted values are in good agreement with the experimental measured ones.

Key words: double-scale pores; zone melting method; porous iron; nitrogen atmosphere

固 / 气共晶定向凝固 (GASAR) 是近 20 多年来 发展起来的多孔材料制备技术。其原理是在压力下 将氢溶解在金属液中,饱和后浇入铸型定向凝固, 由于氢气在液、固两相中存在很大的溶解度差,凝 固过程中过饱和氢气析出形成气泡,控制凝固过程 可使形成的气泡与金属定向共生,获得圆柱状气孔 沿凝固方向规则排列的多孔结构<sup>[1]</sup>。由于气孔内壁

- 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51464026,51864026, 51964030);云南省级人才培养项目(KKSY201765025); 云南省教育厅科学研究基金(2021J0048)
- 作者简介:刘恩典(1994—),山东济宁人,硕士生.研究方向:金 属凝固成形控制.电话:18314491330, Email:1994362276@qq.com

 通讯作者:金青林(1971-),朝鲜族,吉林延吉人,博士,教授.
 研究方向:金属凝固成形控制.电话:13888943348, Email:jinqinglin@kmust.edu.cn 光滑,具有良好的物质传输性能,因此在微通道热 沉<sup>[2]</sup>、人工骨<sup>[3]</sup>、过滤等领域具有广阔的应用前景。该 工艺自提出以来引起了各国研究者的关注<sup>[46]</sup>,迄今 为止已经可以制备出 Cu、Ni、Mg、Si、Al、Cu-Mn、不 锈钢等藕状多孔金属。但目前的固 / 气共晶定向凝 固技术普遍使用氢气作为工作气体,且气压高达 2.5 MPa<sup>[7]</sup>,存在很大的安全隐患,以其他安全性工 作气体取代氢气成为亟待解决的问题。

对于藕状钢基多孔材料,比较理想的工作气体 是氮气<sup>18</sup>。与氢相似,氮在钢的固、液两相中存在很 大的溶解度差,理论上同样可以作为工作气体。本文 在氮气氛下对钢基材料中的主要元素—纯铁进行区 域熔炼,以期提高藕状多孔钢基材料制备的安全性, 总结氮气压力对纯铁中孔隙结构的影响规律,为氮 气氛下的区域熔炼制备藕状钢基多孔材料奠定理论 和技术基础。

收稿日期: 2021-03-06

# 1 试验材料与方法

在氦气氛下用区域熔炼法制备试样。纯铁 (>99.9%)棒尺寸为 φ8 mm×300 mm,氦气压力为 0.2~0.8 MPa,试样的抽拉速度为 20 mm/min。在给 定氦气压力的密闭容器中感应加热纯铁试样至熔 融状态,使熔区(高度约为 5~10 mm)在电磁力和试样 支撑的作用下保持悬浮状态,启动牵引装置下移试样, 使试样匀速穿过感应线圈,气孔就会在熔区下部的 固/液界面处析出,形成圆柱状定向排列的气孔。

用扫描仪扫描出试样宏观柱形孔形貌;用金相显微镜、扫描电镜观察试样微观球型孔形貌;用 Image Pro软件测量气孔平均直径;试样的气孔率 由密度天平测量;通过Thermo-calc软件计算 Fe-N相图。

# 2 试验结果及讨论

## 2.1 双尺度气孔的形貌

采用区域熔炼工艺在氮气氛下制备出的藕状

多孔纯铁如图 1 所示,箭头表示凝固方向。气孔为圆 柱形,直径为 150~600 μm。随着氮气压力的增加,圆 柱形气孔数量先增多后减少。气孔的生长方向与凝 固方向成一定的角度(15°~30°)。Nakajima 等<sup>φ</sup>认 为气孔生长方向与凝固过程中的侧向散热和纵向散 热的矢量和有关。

图 2 为氮气压力对基体相貌的影响。可以看出, 基体中出现了均匀分布的黑色斑点。随氮气压力的 增加,这些黑色斑点数目逐渐增多。在扫描电镜下观 察,发现这些斑点实际上是球型气孔。这些球形气孔 的孔径为 0.15~12.00 μm,没有明显的方向性,且分 布均匀。随氮气压力的增加,球型孔直径减小,气孔 数目增多。

## 2.2 双尺度气孔的形成机理分析

两种不同形态的气孔形成于熔融铁的冷却过程,且成型机理不同。由 Fe-N 相图(图 3)可知,在纯铁的冷却过程中( $L \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ )存在两个较大的溶解度差  $\Delta C_1$ 和  $\Delta C_2$ 。凝固时,熔融铁由液相(L)转变为高

(h)SEM图像



(e)SEM图像

(f)SEM图像(g)SEM图像图 2 氮气压力对球型孔形态的影响Fig.2 Effect of nitrogen pressure on the morphology of spherical pores



温铁素体(δ),由于此时固、液两相中存在着较大的 氮气溶解度差  $\Delta C_1$  ( $\Delta C_1 = C_L - C_\delta$ ),过饱和氮从液相中 析出。如果氮气的析出速度与固相生长速度相匹 配,则会生成连续的圆柱形孔隙<sup>[1]</sup>;在后续的冷却过 程中,高温铁素体(δ)转变为奥氏体(γ),在 912 ℃附 近转变为低温铁素体(α)。在此转变过程中也存在着 很大的氮溶解度差  $\Delta C_2$  ( $\Delta C_2 = C_{\gamma} - C_{\alpha}$ ),如图 3 所示, 这将导致氮在低温铁素体中处于"过饱和"状态。不 能溶解的氮原子会向周围扩散或聚集,形成膨胀或 气泡,从而形成没有方向性的球型孔。该情况与固 相中 He 原子的析出行为<sup>[10]</sup>类似。

#### 2.3 双尺度气孔的结构参数及气孔率模型

图 4 为柱形孔、球型孔的结构参数对比。可以 看出,柱形孔的直径为 150~600 μm,球型孔直径为 0.15~12.00 μm,氮气压力的增加使两种类型气孔直 径均减小。随氮气压力的增加,柱形孔的气孔数密 度无明显变化,而球型孔的气孔数密度一直增加。

由于气孔率是多孔材料重要的结构表征参数, 因此有必要对气孔率的理论、实验值进行讨论。柱 形孔率的实测值为6%~15%,球型孔的气孔率小于 2%。随氮气压力的增加,两种类型气孔的实测气孔 率都呈现先增后降的趋势,峰值均为 0.4 MPa 氮气 压力时的气孔率。为研究两种尺度气孔的变化趋势, 需要建立氮气在纯铁中析出的理论气孔率模型。基 于西华特公式:

$$C = K \sqrt{p_{\rm N}} \tag{1}$$

式中, C为溶解在金属中的氮含量, K为平衡常数, p<sub>N</sub>为氮气压力。

对于氮在纯铁液中的平衡常数,采用 Fujio<sup>[11]</sup>的经验公式:

$$\lg K_{\rm L} = -\frac{518}{T_{\rm L}} - 1.063 \tag{2}$$

对于氮在固态铁中的平衡常数数值,1984年日 本学术振兴学会<sup>[12]</sup>的推荐值为:

$$\lg K_{N(5)} = -\frac{1\ 520}{T} - 1.04(1\ 390 \sim 1\ 536\ ^{\circ}C)$$
(3)

$$\lg K_{N(y)} = -\frac{450}{T} - 1.995(910 \sim 1.390 \ ^{\circ}\text{C})$$
 (4)

$$\lg K_{N(\alpha)} = -\frac{1\ 520}{T} - 1.04(400 - 910\ ^{\circ}C)$$
 (5)

可分别计算出 N 在  $\alpha,\gamma$  相中的平衡常数  $K_{\delta}$ 、  $K_{\gamma}$ 、 $K_{\alpha}$ ,代入公式(1)可得出不同气压下的 N 溶解 度。孔隙率主要是由工作气体(本文中的氮气)在金 属液固两相中的溶解度引起的,可由下式计算。

$$\varepsilon = \frac{V_{\rm G}}{V_{\rm G} + V_{\rm S}} \tag{6}$$

式中, $\varepsilon$ 为孔隙率, $V_{\rm G}$ 为气相体积, $V_{\rm S}$ 为固相体积。 根据理想气体公式( $p_{\rm V}=nRT$ ):

$$\varepsilon = \frac{(C_{\gamma}\rho_{\alpha} - C_{\alpha}\rho_{\gamma})RT}{(C_{\gamma}\rho_{\alpha} - C_{\alpha}\rho_{\gamma})RT + \rho_{\gamma}p_{b}}$$
(7)

气孔内的压强  $p_b=p_a+p_c+p_s, p_a$  为环境压力,也即 氮气压力;毛细压力  $p_c=2\sigma/r, \sigma$  为 Fe-N 表面能, r 为 气泡半径;钢液静水压力  $p_s=\rho_Lgh$ ,由于此时的气孔半 径较大,且熔区高度较低,所以毛细压力和静水压可 以忽略不计,气泡内的压力  $p_b=p_{N2}$ 。溶解在液态金属



图 4 氮气压力对两种类型气化结构参数的影响 Fig.4 Effect of nitrogen pressure on structural parameters of two types of pores

中的气体量 n<sub>L</sub> 应等于孔中的气体量 n<sub>P</sub> 和溶解在金属固相中的气体量 n<sub>s</sub> 之和。如果我们考虑氮气的逸出并定义逸出系数 a,则 n<sub>P</sub> 可由下式确定<sup>[13]</sup>。

$$n_{\rm p}=n_{\rm L}-n_{\rm S}-an_{\rm L}=(1-a)n_{\rm L}-n_{\rm S}$$
 (8)  
因此,公式(7)可以写成:

$$\varepsilon = \frac{[(1-a)C_{\rm L}\rho_{\rm S}-C_{\rm S}\rho_{\rm L}]\mathbf{R}T_{\rm n}}{[(1-a)C_{\rm L}\rho_{\rm S}-C_{\rm S}\rho_{\rm L}]\mathbf{R}T_{\rm n}+\rho_{\rm L}p_{\rm N_2}}$$
(9)

图 5 中给出了孔隙率理论计算中的逸出系数, 结合图 6(a)中的实测气孔率可知,在 0.2 MPa 时的 逸出系数为 0.7。这是因为在低压下,孔隙容易长大 而从样品中逸出。如图 6(a)所示,当氮气压力大于 0.2 MPa,逸出系数 *a*取 0.6 时,实验值与预测值 吻合情况良好;然而在 0.2 MPa 时的气孔率远远 低于理论气孔率,分析认为逸出系数在纯铁中存 在适用范围,且其值与氮气压力有关,这与 Nakajima<sup>[4]</sup>等提出的逸出系数 *a* 在铜中存在适用 范围的理论一致。



图 5 纯铁中氮的逸出系数对气孔率的影响 Fig.5 Effect of the nitrogen escape factor on porosity of porous iron

考虑到固相中气泡的析出与 Casar 经典气孔率 预测模型存在差异,在固相中析出的球型孔的过程 中,由于固相中密度ρ几乎没有变化,且固相中氮气 的析出忽略逸出系数 *a* 的影响,公式(7)可表示为:

$$= \frac{(C_{\gamma} - C_{\alpha})RT}{(C_{\gamma} - C_{\alpha})RT + p_{b}}$$
(10)

式中,*T*=1185 K, 气孔内的压强  $p_b=p_a+p_c+p_{BH}$ ,  $p_a$  为 环境压力,也即氮气压力;毛细压力  $p_c=2\sigma/r, \sigma$  为 Fe-N 表面能, r 为气泡半径。

E

由于固相对气泡生长的机械压力  $p_{BM}$  是不变的, 根据实测值,求得固相对气泡的机械压力  $p_{BM}$ ,将数值 代入公式(10),可得气孔率的理论模型如图 6(b)所示, 实验值与理论值吻合良好。证明了球型孔是由固态转 变( $\gamma \rightarrow \alpha$ )时,奥氏体和低温铁素体之间的氮溶解度差 造成的氮气析出形成的,与相图中的分析一致。

## 3 结论

(1)以氮气为工作气体,采用区域熔炼法,在纯 铁中成功制备出定向生长的柱状孔 (150~600 μm), 提高了藕状多孔材料制备过程中的安全性。试样中 还发现了无方向性的球型孔(0.15~12.00 μm),并对 两种尺度气孔的结构参数进行了统计。随氮气压力 的增加,两种类型气孔的平均直径均逐渐降低,球型 孔数目呈对数函数增多。

(2)以上两种尺度气孔的形成原因可以归结 为纯铁凝固和冷却过程中存在两个较大的氮气溶解 度差 $\Delta C_1$ 和 $\Delta C_2$ 。 $\Delta C_1$ 为液相(*L*)和固相( $\delta$ )间的氮溶 解度差。当凝固进行时,过饱和的氮析出与固相协同 生长形成柱状孔。 $\Delta C_2$ 为奥氏体( $\gamma$ )和低温铁素体( $\alpha$ ) 间的溶解度差。当纯铁中的组织由奥氏体转变为低 温铁素体时,过饱和的氮气会析出,此时的冷却没有 明显的温度梯度和散热方向,气孔也没有明显的方 向性,呈现为球型。

(3)基于西华特定律和理想气体公式计算了 两种类型气孔的理论气孔率。气孔率的理论预测值 与实际测量值吻合良好。





Fig.6 Theoretical and measured values of double-scale porosity

(下转第773页)

亮白α相,形貌呈粗大长条状,由缺陷区至正常区α 相含量及尺寸逐渐减小。缺陷形貌的 SEM 照片可 见,探伤异常区域存在较明显的凹坑,凹坑内高低 不平,且伴随有熔炼后锻造过程引发的裂纹;缺陷 周边有大量α相,并逐渐过渡至正常区域。

另外,通过 EDS 对缺陷位置、正常位置及二者 过渡区域进行成分差异对比,如图 5 所示,发现在 缺陷内部 Al、V 含量较低,缺陷边缘大块α相区域 表现为富 Ti、贫 Al、V 的状态,这与实验电极棒中添 加海绵钛作为模拟夹杂物的结果一致。



图 5 棒坯不同区域 EDS 分析结果对比 Fig.5 Comparison of EDS analysis results in different regions of bar

# 3 结论

(1)VAR 熔炼过程中,不同密度不同规格的夹杂物在熔炼不同阶段呈现出不同的运动轨迹。掉 渣、掉块夹杂物等异常情况造成的冶金风险,在熔 炼不同阶段需要根据夹杂物的密度和直径进行 评估。

(2)TC4 钛合金 VAR 熔炼过程中出现大块海 绵钛夹杂物掉渣、掉块时,经过一次 VAR 熔炼很难 保证成分的均匀性,冶金风险较大。

#### 参考文献:

- [1] 陈显明. 钛合金熔炼与铸造技术新进展[J]. 肇庆学院学报, 2010, 31(2): 20-25.
- [2] 赵永庆.国内外钛合金研究的发展现状及趋势 [J].中国材料进展,2010,29(5):1-8.
- [3] 张喜燕,赵永庆,白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [4] 王向东,逯福生,贾翃,等.中国钛行业发展的思考[J].中国金属 通报,2010 (7): 38-39
- [5] 何春艳,祝建雯,朱康平.浅析原材料对钛合金冶金质量的影响[J].特种铸造及有色合金,2016,36(3):309-312.
- [6] 沈海军,王宁,张戈.钛及钛合金中硬α夹杂及其去除方法[J].
  上海金属, 2010, 32(2): 38-45.
- [7] Aircraft accident report-united airlines flight 232 McDonnell douglas DC-10-10 sioux gateway airport: NTSB/AAR-SO/06 [R].
   Washington: National Transportation Safety Board, 1990: 49-55.
- [8] 罗文忠,赵小花,刘鹏,等.采用数值模拟方法分析影响 VAR 熔 炼钛合金铸锭表面质量的因素 [J].稀有金属与工程,2020,49
  (3): 927-932.
- [9] 高平,赵永庆,毛小南,等. 钛合金铸锭偏析规律的研究进展[J].钛工业进展, 2009, 26(1): 1-5.
- [10] 章锦如. TC4 钛合金中的偏析. 稀有金属材料与工程[J]. 1980,9 (6):17-21.

## (上接第769页)

#### 参考文献:

- SHAPOVALOV V I. Method for manufacturing porous articles [P]. US Pat, 5181549, 1993.
- [2] ZHANG H W, CHEN L T, LIU Y, et al. Experimental study on heat transfer performance of lotus-type porous copper heat sink [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 56: 172.
- [3] ALVAREZ K, HYUN S K, NAKANO T, et al. In vivo osteocompatibility of lotus-type porous nickel-free stainless steel in rats [J]. Materials Science and Engineering C, 2009, 29: 1182.
- [4] 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 A, 2001, 318: 137.
- [5] LIU Y, LI Y X. A theoretical study of Gasarite eutectic growth [J]. Scripta Materialia, 2003, 49: 379.
- [6] LI Z J, JIN Q L, YANG T W, et al. A thermodynamic model for directional solidification of metal-hydrogen eutectic [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50: 507.
- [7] KASHIHARA M, YONETANI H, KOBI T, et al. Fabrication of

lotus-type porous carbon steel via continuous zone melting and its mechanical properties [J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 524: 112-118.

- [8] NAKAJIMA H, IKEDA T, HYUN S K. Fabrication of lotus-type porous metals and their physical properties [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6: 377-384.
- [9] HYUN S K, IKEDA T, NAKAJIMA H. Fabrication of lotus-type porous iron and its mechanical properties [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2004, 5:201-205.
- [10] TRINKAUS H, SINGH B N. Helium accumulation in metals during irradiation-where do we stand? [J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 232(2): 229-242.
- [11] PARK J S, HYUN S K, SUZUKI S, et al. Fabrication of lotus-type porous Al-Si alloys using the continuous casting technique [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2009, 40(2): 406-414.
- [12] 沈春飞,蒋兴元,李阳,等.奥氏体不锈钢中氮溶解度的热力学 计算和实验研究[J].特殊钢,2010,31(5):1-4.
- [13] 李再久. Gasar 多孔铜(合金)的气孔结构及其力学性能研究[D].昆明:昆明理工大学,2014.