

金属多孔材料梯度层最佳厚度的研究

杨保军¹, 奚正平¹, 汤慧萍¹, 王培², 汪强兵¹, 刘忠军¹

(1. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

(2. 中核 404 有限公司, 甘肃 嘉峪关 732850)

摘要: 用离心沉积工艺在粗孔基体材料上制备孔径梯度变化的膜层(简称梯度层), 研究复合材料的过滤性能与梯度层的粉末粒度、厚度之间的关系。结果表明, 为获得复合材料的最佳过滤性能, 梯度层的粉末粒度必须小于基体的中流量平均孔径。随着梯度层厚度的增加, 复合材料的透过性能下降, 过滤精度提高。为了得到二者的最佳配合, 存在着梯度层的最佳匹配厚度, 这一厚度与梯度层粉末粒度呈线性关系, 且基体的中流量平均孔径值是该直线的截距。

关键词: 梯度金属多孔材料; 最佳匹配厚度; 梯度层结构模型

中图分类号: TF125.6; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2217-05

梯度金属多孔材料是指多孔材料的孔径在材料的某个取向上呈梯度变化的一类非对称的多孔材料。近年来国内外对这种材料的研究非常活跃^[1~4], 尤其是对成形制备过程的模拟研究更为突出^[5,6]。但是对金属多孔材料梯度层厚度研究的报道几乎没有, 然而梯度层的厚度不仅影响梯度金属多孔材料的过滤精度, 而且影响材料的透过性能。因此对金属多孔材料梯度层最佳匹配厚度的研究对提高梯度金属多孔材料的过滤性能具有重要的理论意义和实际指导价值。

为了使金属多孔材料在过滤分离应用过程最大限度地实现小孔径、高精度、大透气这一要求, 本实验采用离心沉积技术在金属多孔管壁上制备了一层具有梯度孔径的膜层, 简称梯度层。研究在一定离心转速和固定 PVA 浓度条件下, 最佳匹配厚度与粉末粒度以及基体性能之间的关系, 并且通过实验验证得出这种关系具有普遍意义。

1 实验

本实验所用的粉末有 2 类, 即 304L 不锈钢粉末和镍粉末。其粒度见表 1, 其中 2 种有代表性粉末的粒度组成见图 1。近球形的 10.3 μm 不锈钢粉末的形貌如图 2 所示。将金属粉末加入到浓度为 8% 的 PVA 溶液中, 充分搅拌均匀, 形成金属粉末悬浮液, 然后将悬浮液加入到金属多孔基体内(等静压烧结多孔管, 规格为 $\Phi 50 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, 壁厚 3 mm) 进行离心沉积,

表 1 粉末原料粒度

Table 1 Starting powder particle size

304L stainless steel powder/ μm		Nickel powder/ μm		
16.3	13.6	10.3	4.22	2.7

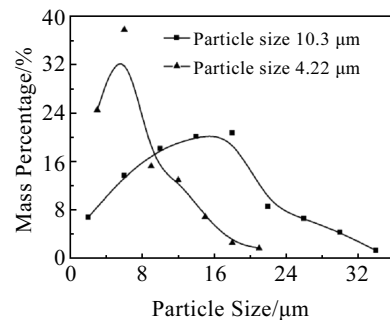


图 1 料度为 10.3 μm 与 4.22 μm 粉末的粒度分布

Fig.1 Particle size distribution of powders with 10.3 μm and 4.22 μm

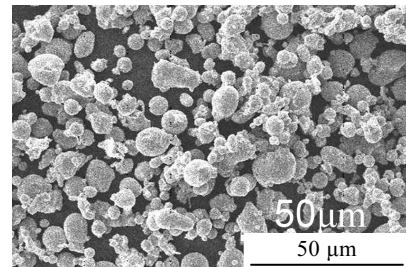


图 2 粒度为 10.3 μm 的不锈钢粉末形貌

Fig.2 Morphology of 10.3 μm stainless powder

收到初稿日期: 2009-07-06; 收到修改稿日期: 2009-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(50674076)

作者简介: 杨保军, 男, 1980 年生, 硕士, 西北有色金属研究院金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231095,

E-mail: fys@c-nin.com; 通讯作者: 奚正平, 博士生导师, 电话: 029-86231095

使其在 3 s 内转速达到 5000 r/min, 沉积 5 min 后 10 s 内停止, 得到梯度多孔材料坯体, 经烧结形成具有梯度孔径的金属多孔膜。

实验过程中梯度层厚度的控制是通过控制粉末的质量实现的, 梯度层厚度根据如下公式控制^[7]:

$$h = \frac{m}{2\pi RH\rho\varepsilon} \quad (1)$$

式中: h —梯度层厚度; m —梯度层粉末质量; R —基体内径; H —基体高度; ε —梯度层的孔隙度; ρ —梯度层粉末密度。

采用 TM95 型 FSSS 粒度仪测试粉末的平均粒度, 利用 SHC-2000 粒度分布仪检测粉末粒度分布。利用 FBP-IV 型多孔材料性能测试仪检测多孔管的中流量平均孔径和透气系数。采用 JSM-6460 扫描电镜观测梯度层与粉末的微观结构。金属多孔基体管中流量平均孔径为 10.2, 14.8 μm , 透气系数为 120, 140 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{kPa} \cdot \text{h}$ 。

2 结果及分析

2.1 梯度层厚度对中流量平均孔径和透气系数的影响

对复合不同粒度粉末制备的梯度层的试样检测了样品中流量平均孔径和透气系数随梯度层厚度的变化, 结果如图 3 所示。图 3 表明, 复合了梯度层的试样的中流量平均孔径与透气系数随梯度层的厚度增大

而减小。可以看出, 试样的中流量平均孔径和透气系数随梯度层厚度增加都出现了明显的转折。图 3b 更突出地表明, 随梯度层厚度的增加, 中流量平均孔径在厚度较小时下降得较快, 而透气系数下降得较为缓慢。这也说明梯度层在某一个厚度时, 可以在提高过滤精度的同时而透过性能下降得不多^[8,9], 则这种材料可以在过滤分离应用中实现小孔径、高精度、大透气的要求。

2.2 梯度层最佳匹配厚度的确定方法

梯度层的最佳匹配厚度定义为: 在基体上复合梯度层后, 金属多孔材料整体的中流量平均孔径下降速率最大, 同时透气系数下降速率最小时的梯度层厚度。

如上所述, 过滤性能随梯度层厚度的变化有一个明显的转折点, 为了确切地找出转折点对应的梯度层的厚度, 采用图 4 所示的方法确定。

以图 3d 的中流量平均孔径变化为例说明具体方法。如图 4 所示, 可以直接观测出第 3 个厚度点附近必然存在转折点, 然后将前 3 个点作一条拟合直线, 后 3 个点作一条拟合直线。把这两条直线的交点作为中流量平均孔径随厚度变化确切的转折点。如果中流量平均孔径和透气系数的转折点是同一个厚度值, 那么这个厚度就是相应粉末粒度对应的最佳匹配梯度层厚度; 如果不是同一个点, 那么就取这两个转折点的中间值作为相应粉末粒度对应的最佳匹配梯度层厚度。

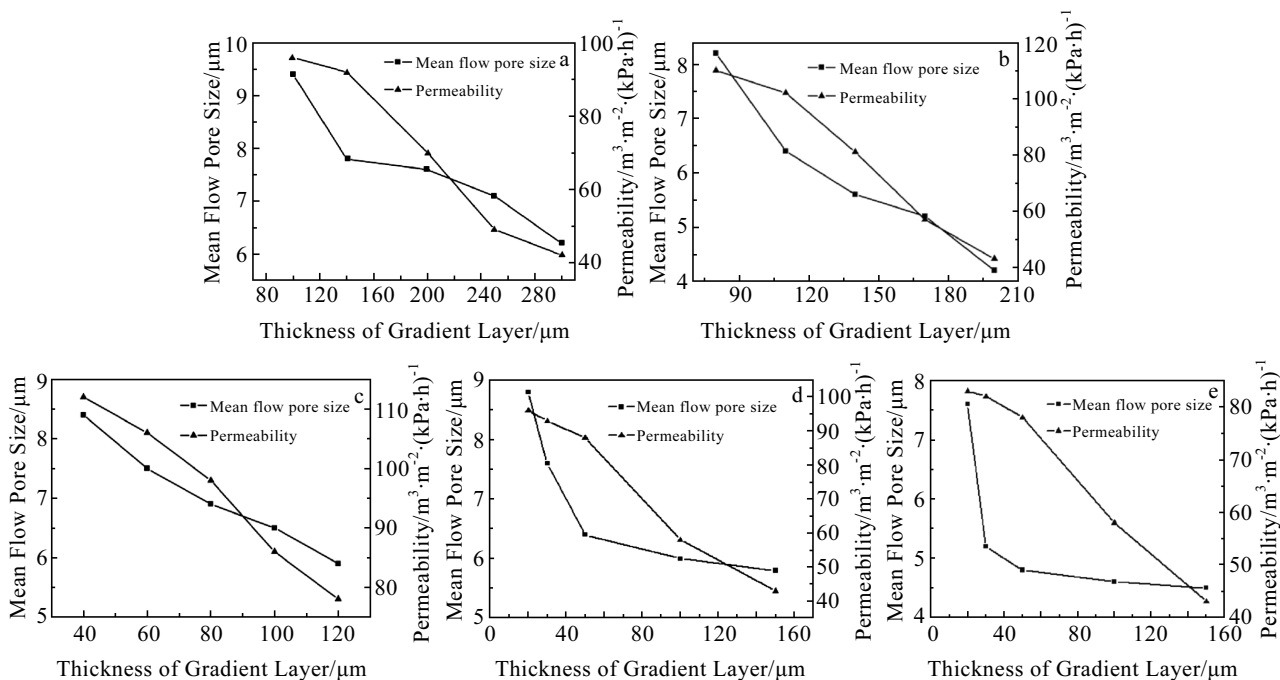


图 3 复合不同粒度粉末制备梯度层样品的中流量平均孔径和透气系数与梯度层厚度的关系

Fig.3 Relationship of the mean flow pore size and permeability with thickness of gradient layers prepared by different particle size powders: (a) 16.3 μm , (b) 13.6 μm , (c) 10.3 μm , (d) 4.22 μm , and (e) 2.7 μm

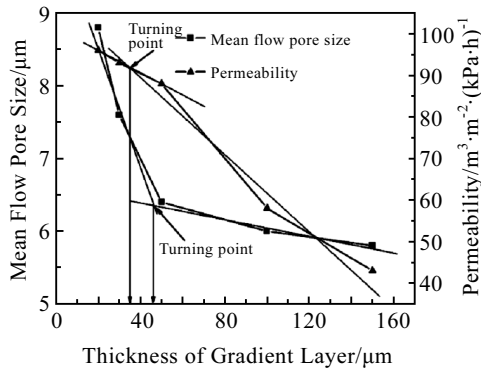


图 4 转折点的确定

Fig.4 Determination of the turning point

2.3 梯度层最佳匹配厚度与粉末粒度的关系

利用图 4 所示的方法得到不同粉末粒度对应的梯度层最佳匹配厚度关系如图 5 所示。图 5 表明，梯度层最佳匹配厚度与粉末粒度基本上呈线性关系，通过拟合得到拟合直线的方程为：

$$h=6.06D_p+10.4 \quad (2)$$

式中， h 为梯度层的最佳匹配厚度 (μm)； D_p 为梯度层粉末粒度 (μm)。

2.4 梯度层显微结构分析

实际制备的梯度层显微结构如图 6 所示，图 6a 为粒度 $10.3 \mu\text{m}$ ，厚度 $80 \mu\text{m}$ 的梯度多孔膜层，图 6b 为粒度 $4.22 \mu\text{m}$ ，厚度 $150 \mu\text{m}$ 的梯度多孔膜层。从图 6a 中可以看出，梯度层具有一定的梯度结构，而且在制备过程中由于基体孔的存在，使得梯度层形成过程中粉末优先填充基体表面的孔，使基体表面尽可能的平整，然后形成完整的梯度层。因此可以将梯度层粉末分成两个部分，其一为形成完整梯度层厚度所消耗的粉末，另一部分为填充基体表面部分孔所消耗的粉末。由于在实验过程中基体是固定的，且粉末粒度分布近似正态分布，根据图 5 中拟合直线的截距与金属

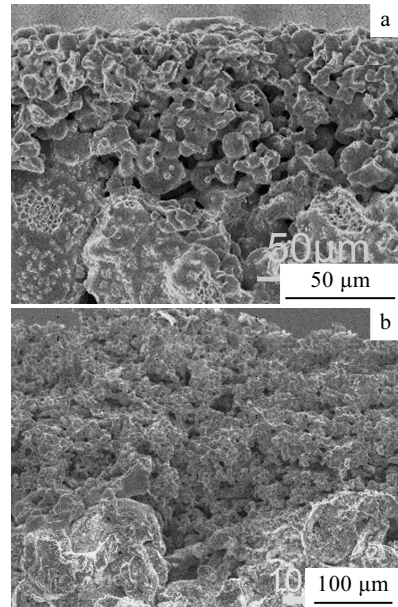


图 6 梯度层显微结构照片

Fig.6 Microstructures of gradient layer: (a) $D_p=10.3 \mu\text{m}$ and (b) $D_p=4.22 \mu\text{m}$

基体的中流量平均孔径数值非常接近，为了使公式具有普遍意义，可以在此将公式 (2) 简化为：

$$h=6D_p+D_m \quad (3)$$

式中， D_m 为基体的中流量平均孔径。

2.5 实验验证

实验验证采用基体的中流量平均孔径为 $14.8 \mu\text{m}$ 、最大孔径 $28 \mu\text{m}$ ，透气系数为 $140 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{kPa}\cdot\text{h}$ ，梯度层的粉末为 2.3 节实验所用的粉末，采用相同的制备工艺经过同样的实验，得到最佳匹配厚度与粉末粒度的关系如图 7 所示。

根据图 7 的结果，得到的拟合直线为：

$$h=5.98D_p+14.2 \quad (4)$$

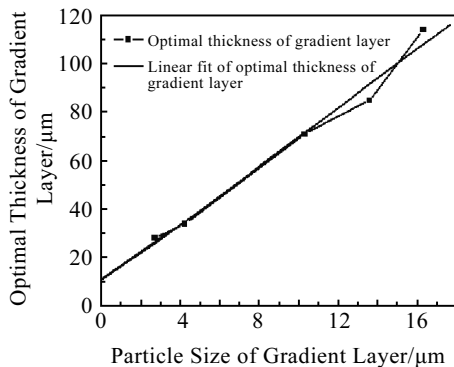


图 5 梯度层最佳匹配厚度与粉末粒度的关系

Fig.5 Optimal thickness of gradient layer vs particle size

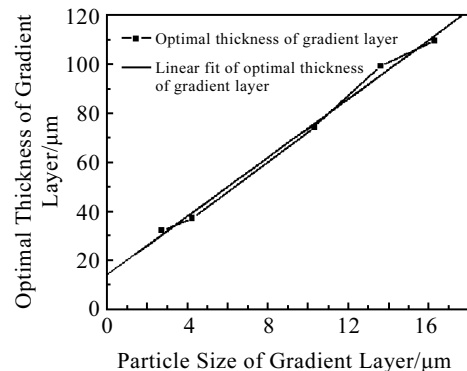


图 7 梯度层最佳匹配厚度与粉末粒度的验证关系

Fig.7 Optimal thickness of gradient layer vs particle size for verifying

这条拟合直线与式 (3) 很接近。各项参数相差较小。因此可以认为, 梯度层的最佳匹配厚度与粉末粒度和金属多孔基体在上述实验条件下存在式 (3) 所表征的关系。

2.6 梯度层最佳匹配厚度公式适用范围的讨论

梯度层最佳匹配厚度的公式是根据实验数据归纳总结出来的, 通过建立模型分析了各个参数的物理意义。所以, 一方面, 实验参数对此公式具有一定的影响, 此公式适用于在离心机速度为 5000 r/min, 悬浮液浓度为 8% 的实验条件。另一方面, 公式适用性也受到原材料性能的影响。一个自然的条件就是梯度层的粉末粒度小于基体平均中流量孔径, 即:

$$D_p < D_m \tag{5}$$

另外, 梯度层粉末粒度小到某个数值时, 梯度层的粉末就会在基体上发生孔渗现象^[10], 因此梯度层的粉末在同一基体表面孔内堆积的数量越少越好。为了直观地研究得出公式的适用范围, 建立粉末在基体孔内的平面填充模型。假设基体的表面孔形为圆形, 梯度层粉末为球形粉末, 在多孔基体表面上形成如图 8 所示的结构: 图 8 中所示的大圆表示基体孔, 内切 4 个小圆表示离心沉积填充在基体表面孔内的粉末颗粒。当粉末粒度 $D_p \leq (\sqrt{2}-1)D_m$ 时, 梯度层粉末就会经过基体表面的孔, 进入基体内部, 影响材料的透气性能。实验采用粉末粒度为 $0.2 \mu\text{m} < (\sqrt{2}-1) \times 10.2 = 4.14 \mu\text{m}$ 进行验证, 结果如图 9 所示。

图 9 为在中流量平均孔径为 $10.2 \mu\text{m}$ 、透气系数为 $120 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{kPa} \cdot \text{h}$ 的基体上用粒度为 $0.2 \mu\text{m}$ 的镍粉所制得的不同厚度梯度层的中流量平均孔径和透气系数。从图中可以看出, 随梯度层厚度的增大, 中流量平均孔径与透气系数同时下降, 但是下降方式与图 3 所示完全不同。中流量平均孔径与透气系数同时出现转折点, 但不是中流量平均孔径下降的程度最大, 透气系数下降程度最小, 而是中流量平均孔径与透气系数同

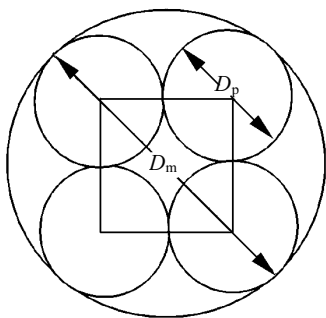


图 8 多孔基体表面孔内粉末堆积状态模型

Fig.8 Model of powder piling up in the surface pore of porous substrate

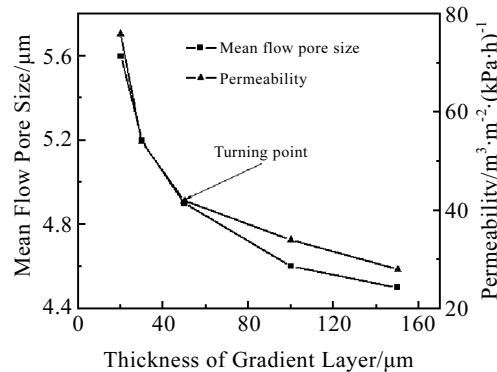


图 9 用 $0.2 \mu\text{m}$ Ni 粉制备的复合多孔材料中流量平均孔径和透气系数与梯度层厚度的关系

Fig.9 Mean flow pore size and permeability vs thickness of gradient layer prepared by $0.2 \mu\text{m}$ Ni powder

时下降程度最大, 即这种情况为提高材料过滤精度的同时较大程度上损失了材料的透气性能, 这与本研究目的完全相背。这是由于梯度层粉末粒度远远小于基体的孔径, 梯度层粉末经过基体表面孔进入基体内部, 导致透气系数与中流量平均孔径同时下降很快。因此公式 (3) 的适用范围为:

$$(\sqrt{2}-1)D_m \leq D_p < D_m \tag{6}$$

3 结 论

1) 用离心沉积法在粗孔基体材料上可以制备出具有孔径梯度变化的膜层材料, 为了使整体材料获得最佳的过滤性能, 梯度层的粉末平均粒度必须小于基体的中流量平均孔径。

2) 随着梯度层厚度的增加, 整体材料的透气性能下降, 过滤精度提高, 为了得到透气性能与过滤精度的最佳配合, 存在梯度层的最佳匹配厚度, 这一厚度与所沉积的粉末平均粒度呈线性关系, 且基体的中流量平均孔径值即是该直线的截距。

参考文献 References

[1] Zhao L et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2004, 244(15): 107
 [2] Prinz D, Arnhold V, Buchkremer H-P et al. *Materials Science*[J], 1999, 308~311: 59
 [3] Tang Huiping(汤慧萍), Tan Ping(谈萍), Xi Zhengping(奚正平) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(S2): 428
 [4] Xi Zhengping(奚正平), Tang Huiping(汤慧萍), Zhu Jilei(朱纪磊) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006: 35(S2): 413

- [5] Biesheuvel P Maarten *et al.* *Chemical Engineering Science*[J], 2001, 56: 3517
- [6] Stefan Berres, Raimund Bürger. *International Journal of Solids and Structures*[J], 2003, 40: 4965
- [7] Wang Qiangbing(汪强兵), Tang Huiping(汤慧萍), Xi Zhengping(奚正平). *Materials Review*(材料导报)[J], 2004, 6: 5
- [8] Qiu Keang(丘可昂), Dong Lingfeng(董领锋). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1993, 22(2): 50
- [9] Qiu Keang(丘可昂). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1990, 19(2): 51
- [10] Wang Qiangbing(汪强兵). *Research of Porous Metal Membrane Preparation*(多孔金属膜制备工艺的研究)[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2004: 28

Study on the Optimum Thickness of Gradient-Porous Metal Layer

Yang Baojun¹, Xi Zhengping¹, Tang Huiping¹, Wang Pei², Wang Qiangbing¹, Liu Zhongjun¹

(1. State Key Laboratory of Porous Metals, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. 404 General Corporation, China National Nuclear Corporation, Jiayuguan 732850, China)

Abstract: Films with gradient pores (gradient layer) were prepared on rough-pore substrate materials by centrifugal deposition process. The relationship between the filtration performance of the composites and the particle size as well as the thickness of gradient layers was investigated. Results show the particle size of gradient layers should be less than the mean flow pore size of substrate materials so as to obtain the optimum filtration performance. With the thickness of gradient layers increasing, the permeability of the composites decreased while the filtration precision increased. There is optimum matching thickness of gradient layers for the optimum matching of the two performances, which has linear relation with the particle size of gradient layers, and the mean flow pore size of substrate materials is the intercept of the straight line.

Key words: gradient-porous metal; optimum matching thickness; gradient layer construction model

Biography: Yang Baojun, Master, State Key Laboratory of Porous Metals, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231095, E-mail: fys@c-nin.com; Corresponding Author: Xi Zhengping, Professor, Tel: 0086-29-86231095