

定向冷冻铸造工艺制备的层状 SiC 多孔陶瓷 微观结构分析

刘长志, 刘洪军, 李晓雪, 李亚敏

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要:采用定向冷冻铸造工艺制备层状 SiC 多孔陶瓷材料,分析了孔隙微观结构,探讨了孔隙的形成机制。研究表明:距冷源平面的距离决定孔的隙形貌和分布;试样纵截面可分为致密区、过渡区和层片区;在冰晶生长方向,孔隙形貌由柱状向层状转变,过渡区孔隙呈板条状,孔径(层片厚度)增大。

关键词:定向冷冻铸造;层状结构;SiC 多孔陶瓷;孔隙形貌

DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.2019.12.017

中图分类号:TB332;TG249.9

文献标识码:A

文章编号:1001-3814(2019)12-0071-04

Microstructure Analysis of SiC Porous Peramics with Lamellar Structure Prepared by Directional Freeze-casting Process

LIU Changzhi, LIU Hongjun, LI Xiaoxue, LI Yamin

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The SiC porous ceramics material with directional lamellar structure was prepared by directional freeze-casting process. The microstructure of pores was analyzed, and the forming mechanism of pores was discussed. The results show that the distance from cold source plane decides morphology and distribution of pores. The longitudinal cross section of samples can be divided into three regions: compact region, transition region, lamellar region. Along the growth direction of ice crystal, the pore morphology changes from columnar to lamellar and the pores of transition region is lath, and the pore size (lamella thickness) increases.

Key words: directional freeze-casting; lamellar structure; SiC porous ceramics; pore morphology

金属基复合材料由于其优良的性能,在航空航天、汽车工业、电子工业等领域得到了广泛的应用^[1]。影响金属基复合材料性能的因素不仅仅是基体材料和增强相的性能和数量,增强相的结构对性能也有显著的影响^[2],除了颗粒增强、纤维增强两类主要的金属基复合材料外,仿珍珠贝结构的层状增强金属基复合材料因其高强度、高韧性受到越来越多的关注^[3-4]。因此,定向层状结构多孔增强体的制备成为研究仿珍珠贝定向分层结构金属基复合材料的首要目标。

多孔材料的制备方法有很多种。典型的多孔陶瓷的制备方法有浸渍法^[5-6]、添加造孔剂法^[7-8]、直接发泡法^[9-10]、挤压法等,但这些方法都不能制备具有定向层状结构的多孔陶瓷^[11]。定向冷冻铸造工艺是真空

技术和冷冻技术的结合,将混合好的浆料置于低温环境中定向凝固,再将所得坯料处于低温环境中,使溶剂直接升华,得到干燥后的多孔固相坯料,经高温烧结获得定向层状结构的多孔材料^[12-14]。Launey等^[15]首先通过冷冻干燥法制备得到层状 Al-Si-Al₂O₃ 复合材料,该方法提供了冷冻干燥法制备定向层状多孔陶瓷材料进而制备复合材料的可行性。Roy等^[16]通过挤压铸造法将 Al-12Si 合金在浸渗入冷冻制备的多孔 Al₂O₃ 坯体中,发现其平均抗压强度最好的方向是平行于冷冻的方向(688 MPa),而垂直于该方向的平均抗压强度最差,约为 250 MPa。Liu等^[17]通过冷冻铸造技术结合挤压铸造法制备了 2024Al/SiC 层状复合材料,平行于冷冻方向的抗弯达到 931.3 MPa,断裂韧性最高可达 18.8 MPa·m^{1/2}。冷冻铸造工艺结合浸渍技术制备仿珍珠贝复合材料已经取得了一定进展,但多为研究复合材料的组织性能方面,在多孔预制坯料的微观结构和定向孔隙形成机理方面的相关研

收稿日期:2017-05-09

作者简介:刘长志(1991-),男,硕士研究生,主要从事多孔陶瓷材料研究;电话:15769343217;E-mail:q309970848@163.com

通讯作者:刘洪军,男,教授;E-mail:hongjun_liu@hotmail.com

究较少。本文采用 SiC 微粉为原料,水为溶剂制备定向层状结构 SiC 多孔陶瓷,观察 SiC 多孔陶瓷微观结构,分析了冷源距离对孔隙结构分布的影响,探讨了孔隙形成、长大机制及层状结构孔隙的成孔机理,为浸渗制备仿生层状结构金属基复合材料做准备。

1 实验材料及方法

SiC 多孔陶瓷材料制备流程(图 1)。可分为 3 个步骤:浆料制备、定向冷冻铸造、冷冻干燥和烧结。

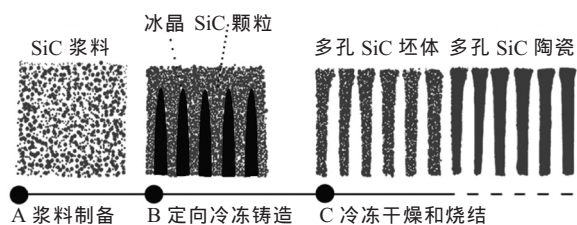


图 1 SiC 多孔陶瓷材料制备流程

Fig.1 Preparation process of SiC porous ceramic material

以 SiC 粉末(平均粒径 $1.5\mu\text{m}$)为原料,聚甲基丙烯酸钠(PMAA-Na)为分散剂,聚乙二醇(PEG)为增塑剂,卡拉胶为粘结剂,丙三醇为冰晶调节剂,蒸馏水为溶剂。将 3.5%(体积分数,下同)的 PMAA-Na、1%的 PEG、12%的卡拉胶水溶液(4%)加入蒸馏水中混合配制成乳浊液,然后在罐磨机(GM-1L-2)中分批加入 SiC 粉末,搅拌 12h 后得到 SiC 体积含量为 25% 的水基 SiC 陶瓷浆料。将 SiC 陶瓷浆料注入冷冻铸造模具中,置于 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 低温槽中 50 min,使 SiC 陶瓷浆料定向凝固。冷冻铸造模具如图 2 所示。模具的设计理念是为了使 SiC 陶瓷浆料达到定向凝固的效

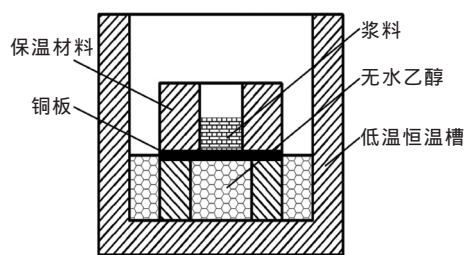


图 2 冷冻铸造模具

Fig.2 Freeze-casting mould

果,四壁及顶部都是保温材料,中间是薄铜片,将整个模具置于称有无水乙醇的低温槽中,使 SiC 陶瓷浆料定向凝固获得冷冻坯料,将冷冻坯料在冷冻干燥机(FD-1A-50)中进行真空干燥,然后放入气氛管式电炉(SK-G08163)中,在空气气氛下于 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 4h,随炉冷却后获得 SiC 多孔陶瓷。

样品用场发射扫描电子(SEM, Quanta 450 FEG)对微观结构进行表征。孔径采用断面直接观测法检测和统计学方法测得。

2 结果与讨论

2.1 SiC 多孔陶瓷微观结构特点

定向冷冻铸造法制备多孔陶瓷属于湿法成型技术,孔隙结构由溶剂定向凝固形成的结晶在低压下升华后形成。本实验以水为主要溶剂制备陶瓷浆料,所以多孔陶瓷的孔隙形貌和微观结构特点取决于冰晶的生长特点,形成的孔隙结构往往呈现层状形貌或留下平行长条沟壑状孔隙结构,且孔隙整体同方向平行生长。图 3 为固相含量为 25vol%,冷冻温度

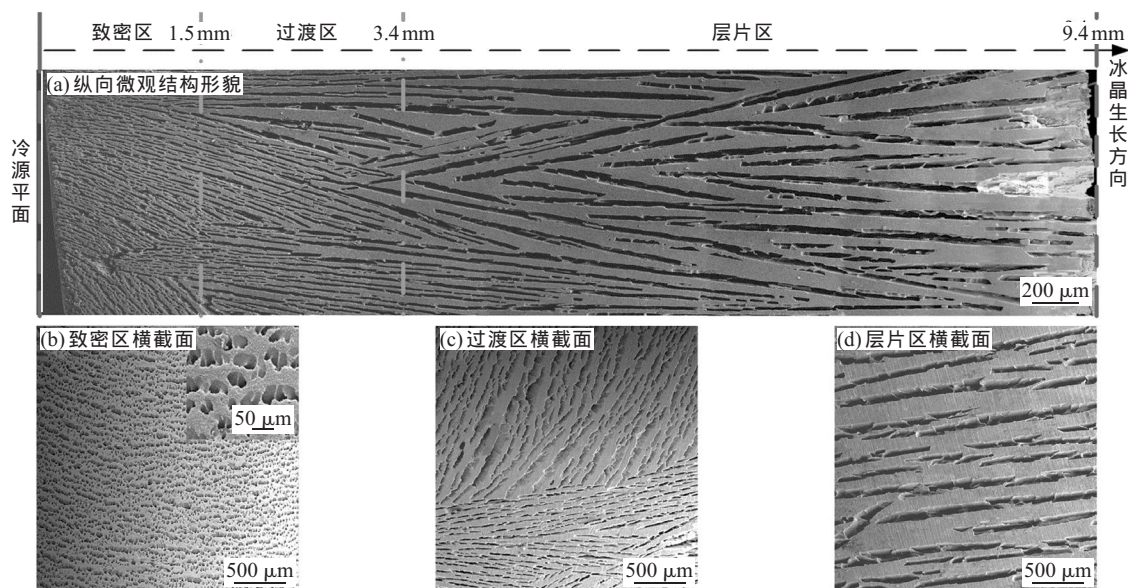


图 3 SiC 多孔陶瓷的微观结构形貌

Fig.3 Micromorphologies of SiC porous ceramics

为 -30°C 条件下制备的SiC多孔陶瓷样品SEM图。图中箭头所指方向为冰晶生长方向,从图3中可看出利用定向冷冻铸造法制备的SiC多孔陶瓷具有明显的层状孔隙结构,层状方向与冰晶生长方向基本一致,沿着冰晶生长方向呈现阶梯性结构分布。根据孔隙微观形貌特点可将样品分为3个区域:致密区、过渡区、层片区。致密区孔隙结构从横截面观察,呈现蜂窝状孔隙(图3(b)),三维结构呈柱状,而非层状。过渡区在致密区和层片区中间,横截面蜂窝结构融合(图3(c)),孔隙结构开始由细圆柱状逐渐向层片状转变。层片区占据样品的绝大部分,横截面呈现薄片层状孔隙结构(图3(d))。孔隙总体呈平行层状的孔隙结构。

以上现象表明了孔隙结构在冰晶生长方向的阶梯性结构的分布。随着与冷源距离的增加,致密区、过渡区、层片区孔隙由柱状向层状转变,且层片区占据了样品的绝大部分(约 $2/3$),这说明与冷源的距离是决定孔隙微观结构分布的重要参数。

图3中样品的整体孔隙形貌SEM照片。图3

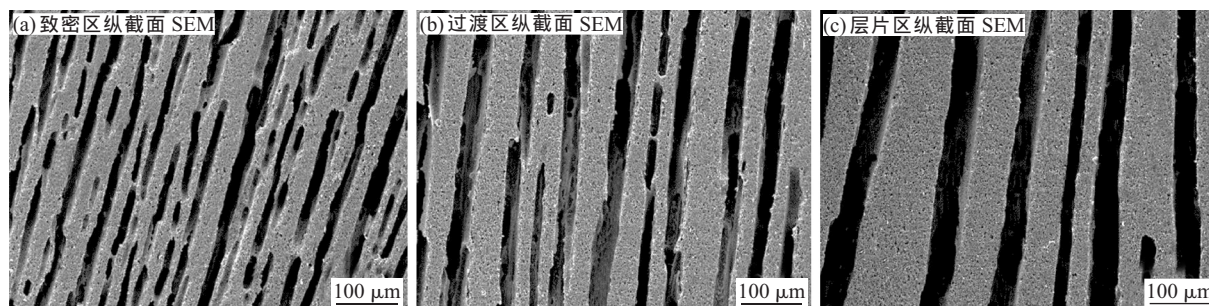


图4 SiC多孔陶瓷纵向微观孔隙形貌

Fig.4 Micro pore morphologies along longitudinal of SiC porous ceramics

综上所述,随着与冷源距离的增大,样品依次出现致密区、过渡区、层片区,逐渐由柱状孔隙转变为层片状孔隙,孔径(或层片厚度)逐渐增加。以上现象都与冰的结晶动力学有关,可以通过冰的晶体结构及成孔机制解释。

2.2 成孔机制

根据定向冷冻铸造技术的原理,孔隙结构是由陶瓷浆料中的溶剂经冷冻后结成的冰晶所决定。其孔隙实际上是对冰晶的复制,孔隙的形成是浆料中的SiC被推挤到冰晶之间,从而达到相分离的目的,即水和SiC及有机溶剂分离,这个相分离过程的驱动力来自于体系内自由能的降低。定向凝固过程是该方法的最重要环节,过冷度是孔隙形成的重要因素,冰的结晶动力学与定向凝固条件决定孔隙形貌。

(a)~(c)分别展示了致密区、过渡区、层片区纵截面典型微观结构SEM照片。图中可见致密区与冷源平面直接接触($\Delta x \leq 1.5\text{ mm}$)。致密区结构致密的原因在于:靠近冷源的浆料中过冷度大,冰晶形核较多,并迅速定向生长,冰晶将SiC颗粒包裹,横向呈蜂窝状孔隙(图3(b)),孔径细小(孔径 $(20 \pm 5)\mu\text{m}$) (图4(a))。过渡区在致密区和层片区中间(Δx 在 $1.5 \sim 3.4\text{ mm}$ 范围),是上下两个区域的过渡。然后随着过冷度的减小,冰晶之间合并,有的冰晶通过潜热释放抑制相邻冰晶生长,多数冰晶消融,孔隙结构由细圆柱状孔隙逐渐向层状孔隙转变,横截面蜂窝结构融合(图3(c)),生长方向孔隙贯通性更强(图4(b)),形成孔隙为板条状(板条厚度 $35 \pm 10\mu\text{m}$)。层片区占据样品的绝大部分,随着距离冷源距离的继续增加($\Delta x \geq 3.4\text{ mm}$),过冷度继续减小,冰晶获得更好的生长条件,继续在片层方向长大,并抑制和蚕食相邻的小冰晶。因此片层增厚(层片厚度约 $40 \sim 80\mu\text{m}$),冰晶数量减少(图3(d)),纵截面为层状平行的孔隙(图4(c))。

在常压状态下冰为六方晶体(图5)。关于 c 轴对称,在恒定的低过冷的条件下,冰晶结晶形核过程如下:在冷源面迅速形成大量晶核,晶核在 a 轴方向迅速长大(图5),其成长速率比 c 轴方向快 $2 \sim 3$ 个数量级。 a 轴方向生长成柱状晶后,冰晶在生长过程

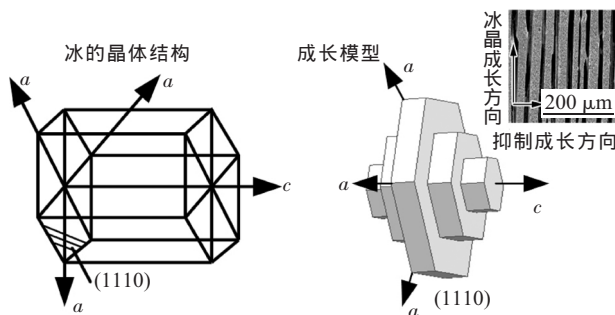


图5 冰的晶体结构与成长模型

Fig.5 Crystal structure and growth model of ice

呈现很强的各向异性, a 轴柱状晶沿 (1110) 晶面生长, 在 c 轴方向生长依然很慢, 形成层片状冰晶, 厚度 (即 c 轴方向) 也随之长大, 但与 a 轴相比却仍然非常有限。冰晶在过冷的条件下向热流反方向生长形成方向相同的层片状冰晶, 将 SiC 排挤到冰晶之间, 而冰晶低温升华后在 SiC 陶瓷网络构架中留下片状孔隙, 烧结后得到层片状 SiC 多孔陶瓷。

但是定向凝固过程很难做到恒定过冷度, 过冷度随着厚度与冷源的面距离 (Δx) 而变化。凝固过程中, 过冷度与冷源面距离之间的关系可以用热传导的公式解释:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -kA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (1)$$

式中: A 是横截面积; k 是导热系数; ΔT 是起始温度差; Δx 是两端距离; Q 是热量; t 是时间。

从式中可看到过冷度与 Δx 之间的关系。在特定的凝固条件下, 在热流反方向上随着与 Δx 的增加, 样品的热传导效率 $\Delta Q/\Delta t$ 也降低, 过冷也随之降低, 冷却速度降低。当与冷源距离在致密区范围内时 ($\Delta x \leq 1.5 \text{ mm}$), 由于距离 Δx 很小, 热传导率 $\Delta Q/\Delta t$ 很大, 过冷度较大, 冷却速度高于层片状结构的临界冷却速度, 冰结晶形核驱动力大, 冰凝固速度大于浆料中 SiC 被排挤速度, SiC 被吞噬、包裹在冰晶中, 冰晶在 a 轴形成柱状晶后不再长大, 孔径细小, 从而形成致密区。过渡区处于致密区和层片区中间位置, Δx 在 $1.5 \sim 3.4 \text{ mm}$ 范围, 热传导率 $\Delta Q/\Delta t$ 降低, 过冷度降低, 冷却速度下降接近层片状结构的临界冷却速度, 冰结晶在 a 轴生长, c 轴生长缓慢, 但还不足以形成完全的层片状结构, 孔隙由柱状向层片转变, 孔径 (或层片厚度) 在 c 轴方向生长缓慢, 形成部分板条孔隙结构。层片区与冷源距离 ($\Delta x \geq 3.4 \text{ mm}$) 继续增大, 冷却速度达到层片状结构的临界冷却速度, 冰晶在 (1110) 晶面长大形成层片, 在 c 轴继续生长 (层片厚度约 $40 \sim 80 \mu\text{m}$), 形成层状孔隙结构。

从图 3 中可看出, 孔隙方向偏离或分叉是由于结晶潜热造成的, 局部过冷方向偏离甚至逆过冷, 造成孔隙方向与生长方向出现一定角度, 部分区域二次三次形核产生孔隙分叉。

3 结论

(1) 沿冰晶生长方向, 试样截面形成致密区、过

渡区、层片区; 致密区 ($\Delta x \leq 1.5 \text{ mm}$) 呈细小柱状孔隙, 孔径为 $(20 \pm 5) \mu\text{m}$; 过渡区 ($1.5 \text{ mm} < \Delta x < 3.4 \text{ mm}$) 孔隙由柱状向层状转变, 孔径 (层片厚度) 缓慢增加到 $(35 \pm 5) \mu\text{m}$; 层片区 ($\Delta x \geq 3.4 \text{ mm}$) 孔隙完全呈现层片状, 孔径 (层片厚度) $40 \sim 80 \mu\text{m}$ 。

(2) 根据冷源距离成孔机制, 将其分为 3 类: 第 1 类致密区过冷度最大, 冰晶形核较多, 并迅速定向生长。冰晶将 SiC 颗粒包裹, 横向呈蜂窝状孔隙, a 轴形成柱状晶, 孔隙呈细小柱状孔隙; 第 2 类过渡区过冷度减小, a 轴方向继续生长, c 轴生长缓慢, 冰晶间相互融合, 孔隙由柱状孔隙转变成板条状, 孔径增加缓慢; 第 3 类层片区过冷度继续减小, 冰晶获得更好的生长条件, 抑制和蚕食相邻的小冰晶, 冰晶在 (1110) 晶面长大形成层状, 在 c 轴继续生长, 因此片层增厚, 但仍然有限, 形成层状孔隙结构。孔隙方向的偏离或分叉是由于结晶潜热造成的。

参考文献:

- [1] 赵玉涛, 戴起勋, 陈刚编. 金属基复合材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.
- [2] 奚巨伟. 冷冻铸造-熔渗技术制备层状 Al-Si(-Mg)/Al₂O₃ 复合材料[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [3] Soboyejo W O, Ye F, Chen L C, et al. Effects of reinforcement morphology on the fatigue and fracture behavior of MoSi₂/Nb composites [J]. Acta Materialia, 1996, 44 (5): 2027-2041.
- [4] Yasrebi M, Kim G H, Gunnison K E, et al. Biomimetic processing of ceramics and ceramic-metal composites[J]. Mrs Proceedings, 2011, 180: 625-635.
- [5] Nangrejo M R, Bao X. Preparation of silicon carbide-silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 22(1): 1777-1785.
- [6] Branko M, Biljana B, Adela E, et al. Preparation of porous silica ceramics using the wood template [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2009, 24(10/11): 1109-1113.
- [7] Li S H, De Wijn J R, Layrolle P, et al. Synthesis of macroporous hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2002, 61(1): 109-120.
- [8] Liu D M. Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic[J]. Ceramics International, 1997, 23(2): 135-139.
- [9] Binks B P. Macroporous silica from solid-stabilized emulsion templates[J]. Advanced Materials, 2002, 14(24): 1824-1827.
- [10] Ahmad R, Ha J H, Song I H. Particle-stabilized ultra-low density zirconia toughened alumina foams [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(13/14): 2559-2564.

(下转第 79 页)

制动盘,模拟结果与台架试验相一致,能满足380 km/h 高速列车紧急制动的需求,说明模拟计算对产品设计具有积极的指导作用。需要指出,1:1 制动台架制动盘端面跳动幅度实测超过1 mm,造成闸片的过度磨损,同时,SiC_{3D}/Al 摩擦面上高硬度 SiC 骨架对闸片的切削也是造成闸片过度磨损的原因。因此,高精度制备制动盘和开发与 SiC_{3D}/Al 制动盘匹配的闸片是后续研究的重点方向。

4 结论

(1) 板状散热筋可增加制动盘刚度,减少摩擦面翘曲,对制动盘内气流具有导向作用,能减少盘内气体紊流和泵风,利于散热。

(2) 1:1 尺寸台架试验数据与模拟计算值一致,通透的通风槽具有减少动力损耗和排除摩擦产生的碎屑的作用,保证制动盘有较高的摩擦力和稳定的摩擦系数。SiC_{3D}/Al 制动盘能满足380 km/h 高速列车紧急制动需求。

参考文献:

- [1] 齐海波,樊云昌,籍凤秋. 高速列车制动盘材料的研究现状与发展趋势[J]. 石家庄铁道学院学报,2001,14(1):52-57.
- [2] 张劲松,曹小明,胡宛平. 双连续相复合材料在高速列车制动盘及闸片中的应用[J]. 机车电传动,2003,44(12):39-42.
- [3] Yu L, Jiang Y L, Lu S K, et al. FEM for brake discs of SiC_{3D} continuous ceramic reinforced 7075 aluminum alloy for CRH3 trains applying emergency braking [C]//Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications,2012,120:51-55.
- [4] Yu L, Jiang Y L, Lu S, et al. Numerical simulation of brake

discs of CRH3 high-speed trains based on ansys [C]// Proceedings of the 1st World Congress on Integrated Computational Materials Engineering (ICME). Hoboken,NJ:John Wiley & Sons,Inc.,2011:183-188.

- [5] 韩建民. 高速列车 SiCp/A356 制动盘制造关键技术及摩擦特性研究[D]. 北京:北京交通大学,2004.
- [6] Pevec M, Lerher T, Potrc I, et al. Numerical temperature analysis of brake disc considering cooling [J]. Advanced Engineering,2010,4(1):55-64.
- [7] 杨强,谭南林. 列车制动盘温度场和应力场仿真与分析[D]. 北京:北京交通大学,2009.
- [8] Jiang L, Jiang Y, Liang Y U, et al. Thermal analysis for brake disks of SiC/6061 Al alloy co-continuous composite for CRH3 during emergency braking considering airflow cooling[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2012,22(11):2783-2791.
- [9] Liang Y, Yang K P, Nong X D, et al. Finite element simulation and experimental analysis on fatigue behavior of SiC n/Al Co-continuous composites [C]//Proceedings of the 2nd International Congress on 3D Materials Science. Springer, Cham,2014:67-72.
- [10] 左建勇,罗卓军. 高速列车制动盘泵风效应分析[J]. 交通运输工程学报,2014,14(2):34-40.
- [11] Li S, Xiong D, Liu M, et al. Thermophysical properties of SiC/Al composites with three dimensional interpenetrating network structure [J]. Ceramics International,2014,40(5):7539-7544.
- [12] Nong X D, Jiang Y L, Fang M, et al. Numerical analysis of novel SiC_{3D}/Al alloy co-continuous composites ventilated brake disc [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer,2017,108:1374-1382. 

(上接第74页)

- [11] 刘岗,严岩. 冷冻干燥法制备多孔陶瓷研究进展[J]. 无机材料学报,2014,29(6):571-583.
- [12] Deville. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues [J]. Advanced Engineering Materials, 2008,10(3):155-169.
- [13] Deville S, Saiz E, Nalla R K, et al. Freezing as a path to build complex composites[J]. Science,2006,311(5760):515-518.
- [14] Deville S, Saiz E, Tomsia A P. Ice-templated porous alumina structures[J]. Acta Materialia,2007,55(6):1965-1974.

- [15] Launey M E, Munch E, Alsem D H, et al. A novel biomimetic approach to the design of high-performance ceramic-metal composites [J]. Journal of the Royal Society Interface,2009,7(46):741-753.
- [16] Roy S, Wanner A. Metal/ceramic composites from freeze-cast ceramic preforms: Domain structure and elastic properties[J]. Composites Science & Technology,2008,68(5):1136-1143.
- [17] Liu Q, Ye F, Gao Y, et al. Fabrication of a new SiC/2024Al co-continuous composite with lamellar microstructure and high mechanical properties [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014,585(6):146-153. 