

制备泡沫铝的 一种新方法:烧结溶解法

赵玉园

(利物浦大学工程系 英国利物浦)

摘要:烧结溶解法是近几年发展起来的一种制造泡沫铝的新工艺,具有可以精确控制孔洞形状、尺寸和孔隙率及其分布等特点,具有较好的质量价格综合指数,是生产均匀或梯度微细开孔中密度泡沫铝的有效方法,所制泡沫铝在吸能、吸音等领域有广泛的应用前景。本文简要介绍烧结溶解法的原理与工艺,所制泡沫铝的组织特征与机械性能,并讨论与其它各类现有方法相比所具有的优势与局限。

关键词:烧结溶解法 泡沫铝 孔洞形貌 孔隙率 吸能量

JF124B

Sintering and Dissolution Process: A Novel Method for Manufacturing Aluminium Foams

ZHAO Yuyuan

(Department of Engineering, University of Liverpool, Liverpool L69 3BX U.K.)

Abstract: *The sintering and dissolution process (SDP) is a novel method for cost-effective manufacture of net-shape aluminium foams. The potential benefits of SDP are derived from its capability of accurate control over the cell morphology, size, distribution and porosity. It is particularly suitable for producing fine-and open-celled aluminium foams with medium relative densities. The as fabricated foams have great potential for applications in a wide range of structural and functional products, especially as energy and sound absorbers. This paper describes the principle and operating conditions of SDP, demonstrates the microstructural and mechanical properties of the resultant aluminium foams, and discusses its advantages and limitations in comparison with the other manufacturing methods currently available.*

Key words: *sintering and dissolution process, aluminium foam, cell morphology, porosity, energy absorption*

1 前言

多孔金属是呈蜂窝、泡沫、海绵或网孔状的轻质材料,现在人们常常用泡沫金属泛指各类多孔金属。泡沫金属具有一系列独特的机械、热、电、声及化学性能,具有广泛的应用前景,因而最近几年在学术界与工业界引起了极大的兴趣^[1~4]。泡沫金属最重要的特性之一是优良的吸能性能,可作为抗撞击、振动及爆炸冲击波的保护材料,比如可用作汽车防震箱和车门的充填材料,以减少事故中的人员伤亡。泡沫金属还具有一定的吸音性能,与有机泡沫材料相比,虽然吸音系数较低,但强度和刚度高,阻燃性和耐久性好,可制成具有优良复合性能的吸音构件,比如音乐厅的壁板和棚顶,高速公路两旁的隔音墙等。闭孔泡沫金属也可作为隔热材料使用,开孔泡沫金属还可用作热交换器、过滤器和催化剂载体。由于铝是最轻的常用金属,结构轻质材料的研发目前主要集中于泡沫铝合金的制备与表征。制造泡沫铝的方法有多种^[1~4],根据加工过程中铝的状态及形成泡沫的介质材料可将目前的常用方法分为五类:

1.1 熔体注气法

将空气或氮气等惰性气体吹入铝液常用搅拌机将其均匀分散,所形成的泡沫铝液上浮,由传输带取走,逐渐凝固而形成泡沫铝坯材。铝液中一般需加入钙或碳化硅粉等添加剂以增加铝液的粘度。此法最大的优点是造价低,但难以控制孔洞的大小与分布,所生产的泡沫铝一般含有大孔且密度不均匀。主要厂商有加拿大的 Cymat(Alcan)以及挪威的 HydroAluminium 等。

1.2 熔体发泡法

将固体发泡剂(通常为氢化钛粉末)均匀加入铝液,将铝液浇入铸模,其间发泡剂分解所释放的气体形成气泡,泡沫铝液凝固后即形成泡沫铝部件。此法可生产净形部件,且造价相对低廉,但具有与熔体注气法同样的质量问题。主要厂商为日本的 Shinko Wire。

1.3 粉末发泡法

将铝粉与氢化钛粉预先混合,采用轧制等压力加工方法将其压制成板坯,然后加热到铝的熔点以上温度,氢化钛分解形成气泡,泡沫铝液凝固后即形成泡沫铝部件。此法的优点是可在一定程度内控制气泡的大小与分布,如果发泡期在型模中进行,还可

生产净形部件,但工艺成本较高,成品质量有待提高。主要制造商有德国的 IFAM、奥地利的 Neuman 及斯洛伐克的 Mepure 等。

1.4 精密铸造法

以高分子泡沫材料为原型,涂以耐火材料,待其硬化干燥后,除去原型制成型壳,再经过焙烧,然后将铝液浇注入模,待其凝固后去掉型壳即得到与原型同样架构的泡沫铝件。此法可生产高质量的开孔泡沫铝件,但成本较高。主要厂商为美国的 ERG。

1.5 熔体渗流法

先将氯化钠盐粉或其它可溶解粉末材料压制成坯,再将铝液压渗到坯中,待铝液凝固后,将盐滤掉即获得开孔泡沫铝件。此法的优点是成本不高,孔径可控,但可获得的孔隙率只限于比较狭窄的范围。中国科学院固体物理研究所及东南大学等在该领域处领先地位。

泡沫铝的实际应用目前尚不广泛,主要制约因素是成本和质量。上述各类方法所生产的泡沫铝或者因工艺复杂而价格昂贵,或者因孔形、孔径和孔隙率等要素不易控制而组织不匀或性能低劣,应用范围有限。因此,新方法新工艺的研发仍是目前重要的着力点之一。

烧结溶解法(SDP)是近几年发展起来的一种新工艺^[5],是上述常用方法的一个重要补充。本文简要介绍该方法的原理与具体操作工艺,所制泡沫铝的组织特征与机械性能,讨论该法与其它方法相比所具有的优点与局限。

2 工艺方法

烧结溶解法所用原料为铝粉和氯化钠盐粉,以及少量促进烧结的添加剂,工艺过程包括混粉、压坯、烧结和溶盐四个阶段,如图1所示^[5]。盐粉的颗粒形状、大小决定最终所得泡沫铝的孔洞形貌与尺寸,应按需选择,典型的粒径范围为100~3000微米。铝粉的颗粒形状与大小则无特殊要求,但粒径一般应小于盐粉粒径,一般在200微米以下。首先,将铝粉与盐粉按预定的体积比均匀混合,盐份(亦即盐在混合粉末中所占的体积百分比)决定所制泡沫铝的孔隙率,应控制在50~85%之内。其次,将混好的粉末样品压制成坯,在压制过程中,盐粉基本保持原貌,铝粉发生塑性变形,填充盐粒之间的大部分空隙,形成连续的网状基体。所施压力应不小于200MPa,以减少空隙,压实样品。然后,将坯置入普

通电炉内烧结,使网状铝基结合成坚固的一体,待烧结完毕后将坯冷却出炉。烧结温度通常可选在略低于或略高于所用铝合金熔点的温度,固体烧结易于控制,但所需烧结时间长;液体烧结所需时间短,但由于铝液不润湿盐粒,铝液容易溢出坯外,导致铝网局部缺失,影响泡沫铝质量。纯铝的烧结温度一般可选在 640~680℃,烧结温度过低,则所需烧结时间过长;反之,烧结温度过高,则容易导致铝基的严重氧化。氯化钠的熔点(801℃)高于铝的熔点(660℃),因此在烧结过程中仍呈固态。金属的烧结熔合是一个由扩散控制的物理过程,烧结时间主要取决于烧结温度。由于盐的导热率(6.5 W m⁻¹ K⁻¹)只是铝的导热率(235 W m⁻¹ K⁻¹)的几十分之一,坯样内均匀达到烧结温度所需的时间因坯样形状、大小及盐份不同而不同,因此,烧结时间也因坯而异,一般为 1~20 小时。最后,将烧结后的坯置于热水中,将坯内盐粒滤掉即得到均匀的开孔泡沫铝件。溶盐所需时间与样品的形状与大小以及其中盐粒的粒径、盐份等有关,溶盐速率与坯中的盐份成正比,与溶盐时间的平方根成反比^[6]。最终所获得的泡沫铝的化学成分与原始铝粉相同,孔洞的形状及尺寸分布与所用盐粉的颗粒形状和粒径大致相当,孔隙率则几乎等同于原坯中的盐份。

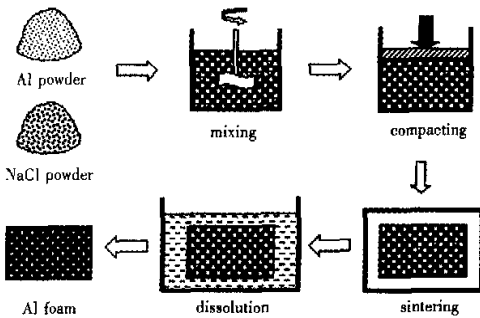


Fig. 1 Schematic of the sintering and dissolution process (SDP)[5]

图1 烧结溶解法示意图[5]

3 组织特征

采用烧结溶解法制造的泡沫铝的典型组织如图 2 所示,孔洞互相连通,铝基呈一体均匀网状结构。大部分孔洞呈球团状,直径 200~1000 微米,与原始盐粉的特征基本一致。与其它方法所制泡沫铝不同之处是孔壁粗糙,可视作一种复合孔结构,预料将可以改善吸音性能。

泡沫铝的机械性能不仅与铝基或孔洞的空间结构有关,也与孔壁的成分及显微组织有关。现有的各类制造方法一般都经过液态阶段,孔壁呈铸态组织,烧结溶解法则不同,孔壁由单个铝颗粒间的烧结焊合形成,其组织及强度与烧结条件有密切的关系。铝粉表面通常总是存在一层氧化铝薄膜,因此,铝粉的烧结比其它粉末的烧结要困难得多。在压坯过程中,大部分铝颗粒会经受塑性变形,一部分氧化膜会破裂,使相应颗粒间的界面变为新鲜铝表面间的接触,从而促进烧结。尽管如此,相当一部分颗粒界面仍然存在氧化膜,而且,坯中不可避免的会残留一些空气,在高温烧结过程中导致铝的进一步氧化。

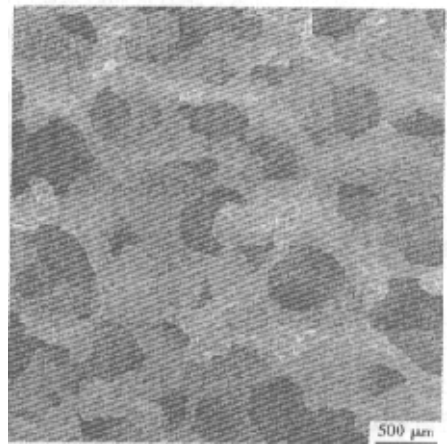


Fig. 2 SEM micrograph of a typical Al foam manufactured by SDP[5]

图2 烧结溶解法所制泡沫铝的典型组织[5]

镁粉是一种有效的铝粉烧结促进剂^[7],在混粉阶段掺入极少量的镁粉,使之均匀分布于坯中,即可大大改善烧结性能^[8]。图 3 为在混粉时不加、或分别加入占铝粉 0.5% 和 2.0% 重量比的镁粉条件下所制泡沫铝的孔壁的显微组织照片。由图可见,无促进剂烧结情况下,颗粒原形清晰可辨,相邻颗粒间只有局部的点结合,其余部分仍是大量的氧化膜。只加入 0.5% 的镁粉即可大大减少孔壁中氧化物的数量,镁粉含量增加至 2.0% 后,颗粒界面已不明显,烧结质量大溪改善。镁比铝化学活性高,氧化镁比氧化铝热力学上更稳定,其促进烧结的作用很可能是由于在高温烧结时镁与坯中残留的空气优先反应,避免了铝的进一步氧化,同时,一部分氧化铝也可能被镁还原。

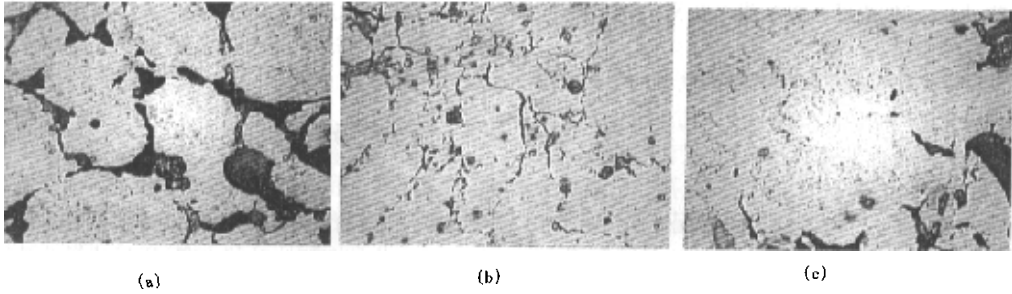


Fig. 3 Microstructure of the cell walls in the Al foams with different amounts of Mg additions: (a) 0%, (b) 0.5 wt% and (c) 2.0 wt% .^[8]

图3 添加镁粉烧结促进剂对泡沫铝孔壁组织的影响,其中镁粉含量:(a) 0wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 2.0 wt% .^[8]

烧结溶解法生产的泡沫铝不可避免地会含有少量残留氯化钠。在铝和盐的混合粉末中,一部分单个盐粒或盐粒团完全不与其它盐粒相邻而只与铝粒相邻,在混合粉末的压坯中,这些盐粒或盐粒团有可能完全被铝基包围,在随后的溶解过程中不能被滤出而残留其中。盐在混合粉末中所占份越小,残留量越大,盐粉与铝粉的粒径也对残留量有一定影响。一般情况下,当盐份低于一半时,残留量过高,而且通过烧结纯铝粉完全可以达到同样的孔隙率,因而无实用意义。当盐份高于一半时,残留量随盐份增加而急剧减少,当盐份高于70%时,残留量已可忽略不计^[8]。但如果盐份高于85%,铝颗粒过于分散,难以相连成网,从而不能制成完整的泡沫铝件。因此,烧结溶解法可获得的孔隙率一般为50~85%。

4 吸能性能

泡沫金属吸收机械能的能力可由压缩实验和冲击实验测得。泡沫金属在压缩变性过程中有三个特征阶段:在低应力条件下首先产生微小的弹性变形,并很快转入塑性变形;当应力达到一定水平后,孔洞逐层塌陷,产生大量的宏观塑性变形;当样品逐渐被压实后,应力迅速上升,其后变形行为类似于实体金属。在宏观塑性变形阶段,应力应变曲线通常出现不规则平台,即应力变化不大,而应变急剧增大,从而吸收大量能量。与实体材料不同,泡沫铝的大量应变是由材料体积减小造成的,且变形通常从受力一侧开始逐渐向另一侧推进,在一定范围内,非受力一侧则可以保持不变形或小变形,因而是一种理想的防护材料。作为防护材料,泡沫铝的设计不仅应考虑材料的吸能总量,也应根据防护对象的承受能

力而选取适当的平台应力。

图4为一组不同相对比重的泡沫纯铝的应力应变曲线^[5],其中相对比重为泡沫铝与相应实体铝的绝对比重之比,其数值与孔隙率之和为一。由图可见,在任何应变值下,泡沫铝的强度随相对比重增加而增加。虽然孔洞完全被压实时的转折点不易准确确定,但压实点所对应的应变与孔隙率大致相当。由于烧结溶解法所制的泡沫铝具有孔洞分布均匀、孔径差异较小等特点,其应力应变曲线呈现一光滑的连续上升平台阶段。

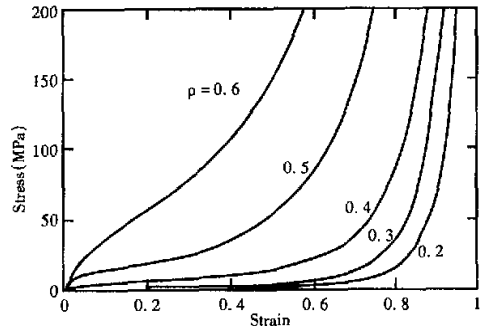


Fig. 4 Compressive stress-strain curves of Al foams with different relative densities. ^[5]

图4 不同相对比重泡沫铝样品的应力应变曲线. ^[5]

在压缩或冲击应力应变曲线的基础上,将应力对应变积分,求得曲线下截止某一预先设定的应变值的面积,该面积值即是泡沫铝在预定应变值下单位样品体积所吸收的能量。压缩实验是在低应变速率下进行的,测试结果反映材料的静态吸能性能,静态单位体积吸能是比较不同材料性能的一个简单方便的参数。冲击实验更接近于泡沫材料实际使用时的受力状态,测试结果反映材料的动态吸能性能,因此,动态单位体积吸能是泡沫材料的一个重

要参数,但动态吸能量与应变速率有关,不便于不同材料之间的比较。

烧结溶解法所制的两种典型的泡沫铝的静态与动态吸能量随应变值的变化曲线如图5所示^[8]。两种泡沫铝的制备条件相同,烧结温度和时间分别为650℃和20小时,孔隙率均为75%,孔径范围均为710-800微米,一种为纯铝样品,而另一种含0.5%的镁。由图可见,在制备过程中加入少量镁粉,泡沫铝的强度大大提高,静态和动态吸能量与泡沫纯铝相比提高近一半。同一材料的静态吸能量高于动态吸能量将近一倍。孔径对吸能量也有一定的影响。

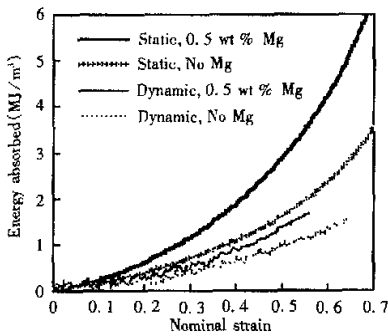


Fig. 5 Variations of static and dynamic energy absorption with strain for two typical Al foams.^[8]

图5 两种典型泡沫铝静态和动态吸能量随应变的变化。^[8]

初步实验结果还表明,冲击波在实体铝样内无明显衰减,而在泡沫铝内随传播距离呈指数规律急剧衰减。

5 优势与局限

表1列出了各类常用方法所生产的泡沫铝的孔洞类型、孔径、孔隙率、均匀性、成品形式及价格等主要特性。烧结溶解法的优点是:通过选择盐粉的形状与粒径,可以在一定范围内方便地控制孔洞的形貌和尺寸,是目前制造微孔泡沫铝的最佳方法;通过调节铝粉与盐粉的体积比,可以精确地控制孔隙率;在混粉阶段将铝粉与盐粉充分混匀,可以获得孔洞分布高度均匀的泡沫材料,通过采用具有不同粉末粒径和体积配比的一系列铝盐混合物,可以调控孔洞和孔隙率的空间分布,制造梯度泡沫材料;在压坯过程中使用模具,可以制造净形成品;设备简单,易于实现大规模生产;可以用于生产其它泡沫金属。烧结溶解法的局限是:只能获得孔隙率范围为50-85%的中密度泡沫铝;当孔隙率较低或溶解不充分时,成品内常常会残留少量氯化钠,容易造成铝基的局部腐蚀,影响产品的性能与外观;由于烧结和溶盐阶段耗时较多,工艺周期较长;需要考虑氯化钠的再生利用,以减少对环境的不利影响。

表1 生产泡沫铝的各类常用方法的比较

方法	孔洞类型	孔径(mm)	孔隙率(%)	均匀性	成品形式	价格
熔体注气	闭	3 - 25	80 - 97	差	板	低
熔体发泡	闭	0.5 - 5	80 - 93	差	板、近净形	低
粉末发泡	闭	1 - 5	80 - 92	中	近净形	中
精密铸造	开	>5	88 - 97	优	净形	高
熔体渗流	开	0.3 - 5	60 - 70	良	近净形	中低
烧结溶解	开	0.1 - 5	50 - 85	良	净形	中

6 结语

烧结溶解法具有可以精确控制泡沫铝的孔洞形状、尺寸和孔隙率及其分布等特点,与现有制造方法相比,具有较好的质量价格综合指数,是生产均匀或梯度微细开孔中密度泡沫铝的有效方法,所制泡沫铝在吸能、吸音等领域有广泛的应用前景。但在烧结溶解法用于实际生产之前,仍需进行大量的工艺优化和材料表征等研究开发工作。

致谢:本文是在总结颗粒与泡沫材料研究组近几年工作的基础上撰写的,在此向孙大学,韩福生博

士和冯礼铨等同事表示感谢。本文部分内容已在2002年5月在沈阳举办的中国科学院先进材料研讨会上宣读。

参考文献

[1] Gibson L. J. and Ashby M. F., Cellular Solids: Structure and Properties, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1997
 [2] Banhart J. and Eifert H., Metal Foams, Verlag MIT Publishing, Bremen, Germany, 1997
 [3] Banhart J., Ashby M. and Fleck N., MetFoam'99, Verlag MIT Publishing, Bremen, Germany, 1999

[4] Banhart J., Ashby M. and Fleck N., Cellular Metals and Metal Foaming Technology, Verlag MIT Publishing, Bremen, Germany, 2001

[5] Zhao Y. Y. and Sun D. X., Scripta Materialia, 40(2000), 105

[6] Sun D. X., Fung T. and Zhao Y. Y., in: Cellular Metals and Metal Foaming Technology, ed. by J. Banhart, M. Ashby and N.

Fleck, Verlag MIT Publishing, Bremen, Germany, 2001, p227

[7] Lurnley R. N., Sercombe T. B. and Schaffer G. B., Metallurgical Transactions A, 30(1999), 457

[8] Sun D. X. and Zhao Y. Y., Static and dynamic energy absorption of Al foams produced by sintering and dissolution process, submitted to Metallurgical Transactions.

作者简介



赵玉园 (ZHAO Yuyuan), 获大连理工大学学士和硕士学位, 英国牛津大学博士学位。曾任大连理工大学助教、讲师, 英国伯明翰大学博士后研究员, 法国国家科学院磁流体材料加工实验室访问学者, 现任英国利物浦大学工程系讲师。作者是英国材料学会颗粒工程委员会委员, 《Powder Metallurgy》杂志编委, 旅英中国材料协会副理事长。目前主要研究方向为颗粒与泡沫金属材料的制备及制备过程的计算机模拟。

(责任编辑:房俊民)

国外新闻

专家建议美重返“国际热核实验反应堆”计划

美国全国研究委员会组织的一个专家小组前日向美国能源部提交报告, 建议美国重新参与“国际热核实验反应堆”计划。这一迹象再次表明, 美国重返该计划的可能性正在增大。

多年来, 科学家一直在试图模拟太阳等恒星内部的能量产生机制, 通过氢的同位素在高温下发生聚变反应来获取持续不断的能量。核聚变研究被认为是未来解决世界能源问题的希望所在, 但领域的进展一直比较缓慢, 离商业化应用尚且遥远。

20世纪90年代初期, 美、日、俄和欧洲国家等曾达成协议, 打算共同建造“国际热核实验反应堆”(ITER)。按照最初设想, 这一计划耗资将达到100亿美元。但美国后来嫌该计划太过昂贵和缺乏可行性, 于1998年宣布退出。

美国打退堂鼓之后, “国际热核实验反应堆”设计方案经过修改, 规模大大缩减, 预算也降至约50亿美元, 各方目前正在就选址、经费等问题积极展开讨论。与此同时, 核聚变研究领域近年来也取得一系列新进展。在这种形势下, 美国

开始担忧会在国际核聚变研究竞赛中落后于他国, 于是对“国际热核实验反应堆”又开始产生兴趣。

在今年夏天举行的一个学术会议上, 200余名美国核聚变科学家一致认为, 美国应该谋求重新参与“国际热核实验反应堆”, 与此同时, 还应继续建造自己的反应堆。美国能源部有关主管官员也倾向于这种双轨制方案。

受美国能源部委托, 全国研究委员会组织一个18人专家小组, 从2002年9月份开始对此作进一步评估。该专家组得出初步结论认为, “适当”参与“国际热核实验反应堆”建设会给美国带来很多好处, 至少能保证美国接触到该计划所有实验数据、拥有进行有关实验的权利以及获得建造其中一些高技术设备的合同。为此, 专家组向能源部提出了重返该计划的建议。

据估计, 如果美国重新加入“国际热核实验反应堆”的建造, 将有可能需要在未来10年中投入10亿多美元。(新华社供本刊稿)