

闭孔泡沫铝的孔结构控制

张钱城¹, 卢天健¹, 何思渊², 何德坪²

(1. 西安交通大学强度与振动教育部重点实验室, 710049, 西安; 2. 东南大学材料科学与工程系, 210096, 南京)

摘要: 为适应高技术应用中超轻闭孔泡沫铝对孔结构更高的控制要求,对过去十余年中进行的相关研究工作进行了系统整理,发现了胞体尺寸、孔隙率和孔形貌三者之间的内在关系,确定了孔结构控制的关键步骤和相互关系,建立了熔体发泡法影响孔结构控制的工艺技术框架,结合该框架系统论述了3个关键孔结构控制参数(胞体尺寸、孔隙率和孔形貌)与实际应用、制备技术、工艺过程的关系。研究表明,孔结构演变和制备技术工艺中黏度、发泡时间、凝固方式等诸多因素相互影响,互为因果,使得发泡和凝固过程变得十分复杂,给孔结构控制带来困难。要获得高孔隙率泡沫铝,对于纯铝泡沫,不仅需要根据熔体泡沫化时间与孔隙率的对应关系精确控制孔隙率,而且要在孔隙率-时间平台段适时凝固以控制孔径和均匀性,而对于泡沫铝合金,还需要采用多向凝固模式,克服凝固过程中固-液两相区的附加力场引发的收缩问题。对于新型球形孔泡沫铝合金,则需要进一步控制适量的发泡剂(1.0%)和发泡搅拌时间(100 s),使平台段降至低孔隙率阶段。面对高技术领域新的需求,提出的二次发泡法较其他技术在制备异型件方面具有更大的优势,并且其延伸发展技术在多功能大型面板开发上具有进一步发展的潜质。

关键词: 泡沫铝;材料制备;孔结构;二次发泡法

中图分类号: TG146. 2; TH142. 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)03-0255-16

Control of Pore Morphology in Close-Celled Aluminum Foams

Zhang Qiancheng¹, Lu Tianjian¹, He Siyuan², He Deping²

(1. MOE Key Laboratory of Strength and Vibration, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Recent high-tech applications of ultralightweight close-celled aluminum foams require a tighter control of their pore morphologies. To this end, the progress made during the past ten years in this field is systematically summarized. Inherent relationships amongst pore size, porosity and pore shape are explored, key steps of pore structure control and their cross-relations are determined, and a general framework of processing steps and techniques affecting pore structure control during the foaming process of molten aluminum is established. Built upon this framework, the relationships of three key control parameters (pore size, porosity, pore shape) with industrial applications, fabrication technologies and processing methods are systematically addressed. It is demonstrated that the evolution of cellular structure is influenced by many processing factors such as viscosity, foaming time and solidification mode. This makes the foaming and solidification processes extremely complicated, leading to difficulties in pore structure control. To obtain pure aluminum foams having high porosity, it needs not only to precisely control the poro-

sity making use of the relationship between porosity and foaming time, but also to solidify in time during the plateau stage on the porosity-time curve to control the pore size and uniformity of pore distribution. To obtain aluminum alloy foams, in addition to the steps mentioned above, multi-directional solidification is also needed in order to overcome the shrinkage caused by the additional force field during cooling. For high strength aluminum alloy foams having spherical pores and relatively low porosities, a suitable amount of vesicant (about 1.0%) and proper stirring time (about 100 seconds) are required in order to drop the plateau stage of porosity-time curve to low porosity regime. Faced with new high-tech needs, the novel method of two steps foaming has more advantages and potentials over other technologies to fabricate unconventionally shaped components and large-sized multifunctional panels.

Keywords: cellular aluminum foam; material fabrication; pore morphology; two steps foaming

以高孔隙率为主要特征的铝基泡沫金属,是近年来随着多样化的应用需求、材料制备以及机械加工技术的迅速发展而出现的一类新型超轻结构及功能材料,它的出现对于材料的选择及其性能研究提出了新的课题.作为结构材料,它具有轻质($\rho < 1 \text{ g/cm}^3$)、高比强度、高比刚度等特点;作为功能材料,它具有阻尼、冲击能量吸收、隔声、吸声、隔热、不燃烧、电磁屏蔽等多种功能兼容的特性^[1-8],在高技术及民用领域具有广泛应用前景.

在高技术领域,泡沫金属当前应用发展的新趋势是从静态、准静态到高速运动^[9],在民用领域的应用主要涉及汽车、高速列车等交通运输工具^[10]的轻量化.高比强泡沫铝合金^[11-18]、泡沫铝三明治结构^[18]及其异型复杂件^[19-22]这些高性能材料的制备相继成为开发的重点.目前,闭孔泡沫铝及铝合金的制备主要有3类方法,即熔体发泡法、熔体吹气法和粉末冶金法,其中又延伸出大量不同的制备技术.在制备过程的不同层面,存在一些具有共性的控制问题,包括孔径、孔隙率、孔形貌、泡沫稳定性等的精确控制问题.

孔径和孔隙率是现有闭孔泡沫铝制备技术中考虑的2个主要控制参数.在吸声领域,孔径的控制是首先需要考虑的问题^[1-3];在建筑、隔热、浮力领域,对孔径的控制要求相对不那么严格^[22],而是考虑在符合力学性能的情况下具有更高的孔隙率;在更多的领域,如阻尼、冲击能量吸收、电磁屏蔽等领域,需要与其他参数如孔隙率等结合控制^[5,23].研究还表明,仅仅对闭孔泡沫金属的孔径和孔隙率进行控制不能满足日益多样化的应用需求^[6,12].孔形貌作为一个重要的控制问题,其研究也逐渐引起人们的重视.

在孔形貌的控制方面,由于制备技术等多方面

因素的限制,长期以来,人们对闭孔泡沫金属制备方法和材料性能的研究仅局限于多边形孔.为满足近年来高技术发展的新需求,对于高强度球形孔和小孔径($d < 1 \text{ mm}$)的开发研究,拓宽了泡沫金属的孔形控制领域和应用范围.闭孔泡沫铝及其合金按孔形貌可分为3类:球形、类球形和多边形.通常,低孔隙率泡沫铝合金的孔形貌表现为球形或类球形孔,而高孔隙率泡沫铝合金的孔形貌表现为多边形孔.从图1可以看出,闭孔泡沫铝及其合金的孔形貌控制与孔径和孔隙率控制是相互影响的,在不同的孔径和孔隙率下呈现不同的孔形貌特征.

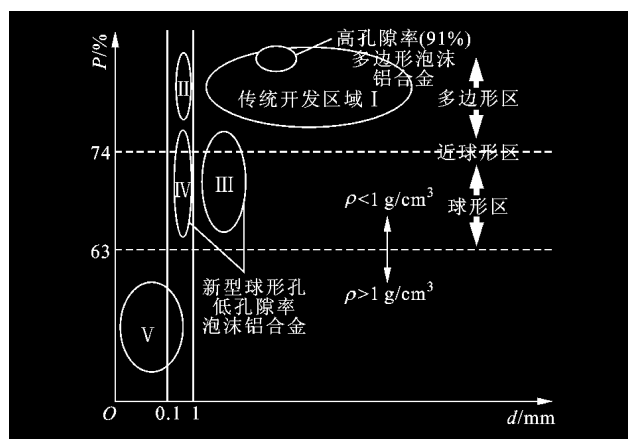


图1 各类形貌泡沫铝的开发现状

十余年来,本课题组不仅对传统技术进行了改进,首次成功制备出多边形孔高孔隙率泡沫铝合金^[11]和新型球形孔低孔隙率高强度泡沫铝合金^[12],而且通过对 TiH_2 发泡动力学研究,开发了二次发泡技术 TSF^[22],成功制备出复杂异型件.为了满足民用工业、高技术以及后续发展的需要,结合我们的泡沫金属开发经验,并追踪各国的学科前沿研究,本文结合当前的技术综合论述上述胞体尺寸、孔隙率和孔形貌的控制问题,其中胞体尺寸主要包括气

孔孔径和孔壁厚度控制,控制的关键在于技术选择和工艺选择,不同技术有不同的孔径、孔隙率和孔形貌结构控制特点,同时工艺过程的控制也对胞体结构产生重要影响.

1 泡沫铝的结构控制和制备技术进展

液态泡沫金属属于热力学不稳定性体系,泡沫的多孔结构随时间而变化,其实际结构演变首先取决于制备技术的选择,这是由于不同的技术相应有不同的制备过程热和力的影响,因此也就相应有不同的结构演变和机制.由于实际过程中热和力的复杂性,目前尚未形成统一的定量评价标准,仅有一些零星的定性研究.

1.1 各类泡沫铝胞体尺寸控制特点

不同的制备技术具有不同孔径控制的特点.熔体吹气法通过喷嘴注入,其气泡可直接产生而没有气泡的形核和长大过程,因此气泡尺寸控制决定于喷口几何形状、气体流速和搅拌叶轮速度等参数.目前的实验表明,气体注入产生的气泡尺寸相对较大,难以控制孔尺寸的均匀性,例如,Cymat 泡沫铝(见表 1)的平均孔径在 2.5~30 mm 的较大范围内变化^[24].但是,运用该方法可以大规模生产大尺度板材,价格便宜,适合于建筑材料使用.由于其工艺技术的简单性和经济性,值得进一步深入研究,主要的挑战性工作包括:(1)解决孔尺寸的变化、密度梯度以及由传送带的机械作用而引起的孔结构不均匀性;(2)发挥该技术的优点,在复杂异型件等方面进行技术开发,形成新的增长点.

粉末致密化发泡技术和熔体发泡法虽然均采用发泡剂发泡,但是采用前者所生产的泡沫金属(如 Alulight 或 Fraunhofer 泡沫金属,见表 1)在结构上与用熔体工艺生产的泡沫金属(如 Alporas、Cymat 和 Combaflex 泡沫金属,见表 1)有较大差异^[25].与 Alporas 泡沫相比较,Alulight 泡沫的孔结构更不规

则,孔径的分布曲线更宽. Alulight 泡沫有大量的孔,而孔的尺寸分布由这些小孔所决定,对于尺寸大于等效直径的孔,其孔面积百分数反映了大孔对几何结构分布的贡献.在 Alulight 泡沫中,经常可以观察到尺寸大于等效直径 5 倍的大孔,但是在用熔体工艺生产的泡沫金属中却少见这种情况出现.可见熔体发泡法在孔径的控制方面更具优势,而粉末致密化发泡技术正是由于其孔径控制的重复性差,成本较高,难以形成较大构件,因而限制了其在实际中的大规模应用.显然,粉末致密化发泡技术要克服其成本高的问题很困难,但对某些应用场合,可以发挥其在复杂件近成型方面的优势.熔体发泡法在孔径一致性控制方面具有优势,由于本课题组已突破了这种方法在异型件制备上的难关,从而揭示了其更好的发展前景.

1.2 各类泡沫铝孔隙率控制特点

孔隙率是闭孔泡沫金属的又一个重要的控制参数.泡沫金属的很多性能与孔隙率密切相关,高孔隙率泡沫由于存在更多的空气相,其隔热性能优于低孔隙率泡沫,而且高孔隙率泡沫金属的密度低,在航天航空、交通等领域有重要应用.不过,也不是孔隙率越高越好,需要结合相关的应用需求来选择合适的孔隙率,如在能量吸收性能方面,高孔隙率($P=82\%$)泡沫铝合金的孔型为多边形,变形 50%的能量吸收能力为 1.7 MJ/m^3 ,而新型球形孔低孔隙率($P=68\%$)泡沫铝合金变形 50%的能量吸收能力几乎是前者的 1 倍^[12].

不同的制备技术具有不同孔隙率控制的特点,同时孔隙率的控制受到工艺制备过程各参数的影响.采用熔体吹气法制备的泡沫金属的孔隙率多在 80%以上,难以获得球形孔、低孔隙率(65%~75%)的泡沫,与此相对应的是粉末致密化发泡技术制备的泡沫金属,其孔隙率大多仅控制在 85%以下,过高的孔隙率会引起孔结构的坍塌.熔体发泡法在孔

表 1 各类泡沫金属来源

泡沫金属类型	制备方法	生产公司	网址
Alulight	粉末冶金法	Alulight International GmbH	http://www.alulight.com/
Fraunhofer	粉末冶金法	Fraunhofer IFAM	http://www.ifam.fraunhofer.de/
Alporas	原位气体发生法	Shinko Wire	http://www.chitian.cn/vibration/SHINKO/shinkowire.htm
Cymat	气体注入法	Cymat Corp.	http://www.cymat.com
Combaflex	气体注入法	Cymat Corp.	http://www.cymat.com

孔隙率的控制上则具有更大的设计空间. 以往研究的泡沫纯铝及高比强泡沫铝合金, 其固态孔结构都是多边形、高孔隙率($P \geq 80\%$), 其中本课题组采用熔体发泡法, 研究了具有固-液两相区胞状铝合金凝固过程的规律, 采用适当的凝固控制等方法, 稳定地获得了高孔隙率(86%~91%)的胞状铝合金, 解决了泡沫铝合金难以获得更高孔隙率、孔隙率在 80%~84%徘徊的问题. 为了满足高速运动高技术领域对更高强度的要求, 本课题组还开发成功了新型球形孔低孔隙率泡沫铝合金, 孔隙率为 65%~76%.

1.3 新型孔形貌泡沫铝的控制

各类形貌泡沫铝及其合金的开发现状如图 1 所示. 传统的泡沫铝开发主要侧重于区域 I, 即多边形孔泡沫铝和孔隙率高于 80% 的泡沫合金的开发和应用^[1-4, 26]. 随着高技术发展对泡沫铝的不断需求, 近年来出现了对区域 II^[27]、III^[12]、IV^[28] 的研究开发, 从而丰富、拓展了泡沫铝的形貌. 但是从图 1 所示区域可见, 目前已研究开发的区域还有限, 特别是对于孔径小于或等于 0.1 mm 的泡沫铝制备仍处于盲点. 研究表明^[25], 如果能在 0.1 mm 尺度上获得均匀细小的泡沫孔结构, 就可以解决目前泡沫铝构件的缺憾, 如在剪切带中的过早失效, 以及在弯曲导致的拉应力下的低拉伸强度.

不同的泡沫铝制备技术具有不同孔形貌控制特点, 同时孔形貌的控制受到工艺制备过程的影响. 熔体吹气法产生的孔形貌多为多边形, 难以获得较低孔隙率的球形泡沫; 粉末致密化发泡技术获得的是多边形孔, 尚未有低孔隙率球形孔的研究报道; 熔体发泡法在孔形貌的控制上具有更大的设计空间.

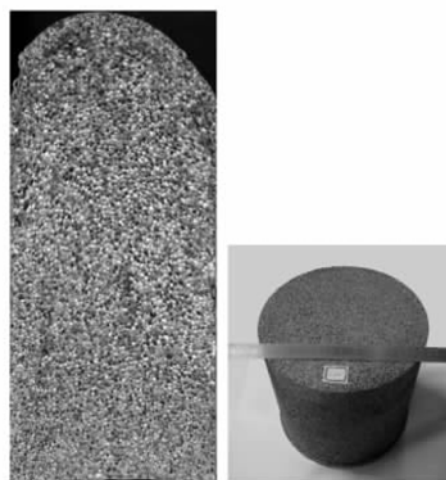
以往的泡沫铝多为高孔隙率多边形泡沫的形貌, 随着制备技术的发展, 出现了如下一些新型形貌的泡沫金属种类.

1.3.1 高孔隙率(86%~91%)多边形泡沫铝合金^[11] 用熔体泡沫化法制备泡沫纯铝和泡沫铝合金已经历了五十多年的发展历程. 1948 年 Sosnik 首先提出利用汞在铝熔体中气化制备泡沫铝的设想^[29]. 20 世纪 80 年代后期, 日本学者采用黏度控制等一系列措施成功制备了泡沫纯铝, 进入了工业化起步阶段^[30-31], 但由于采用了不恰当的铝合金, 一直未能见到泡沫铝合金制备成功的报导. 此外, 日本还没有通过控制孔形状一致性来控制孔隙率的概念, 其泡沫纯铝的孔结构为多边形而非球形.

从 1988 年开始, 本研究组以制备为中心, 历经了从好奇心开始的探索、逐步发展到可能目标下的

认识研究、进而在具体目标牵引下将认识研究与应用研究相结合的 3 个阶段, 进行了不同的制备、性能研究以适应多样化的高技术需求, 在闭孔泡沫铝合金制备方面取得了重大进展^[11, 22, 28]. 大量实验数据表明, 采用正确的冷却凝固方法可以消除胞状纯铝的层叠状收缩缺陷, 从而制备成功 $\varnothing 260 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 的样品(见图 2), 其具有高孔隙率(86%~91%)、孔结构均匀、高成品率(成品率大于 90%)等特点.

胞状铝合金的屈服应力比胞状纯铝至少高 40%, 性能得到了大幅提高(见图 3). 在同样的孔结构及其他与孔结构相关的物理性能的条件下, 孔隙率 85% 的泡沫铝合金比相同孔隙率的泡沫纯铝的压缩屈服强度高 40%, 但价格并不昂贵, 并成功应用于多种高技术, 从而引起了国内外的关注和重视.



(a)剖面 (b)样品
图 2 胞状铝合金样品

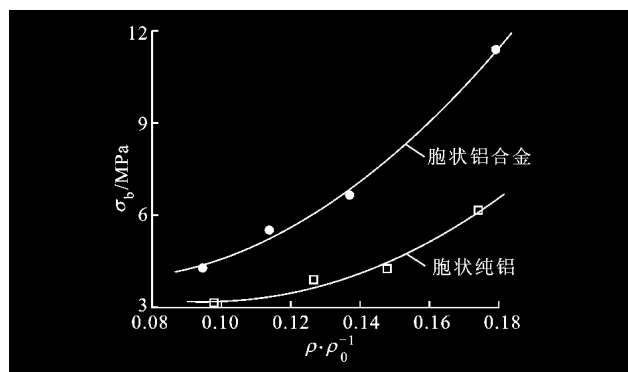


图 3 胞状纯铝和胞状铝合金的压缩屈服应力

1.3.2 高强度低孔隙率球形泡沫铝合金^[12, 28] 以往研究的泡沫纯铝及高比强泡沫铝合金, 其固态孔形貌都是多边形. 为了满足高技术领域在高速运动下对更高强度的要求, 本课题组成功开发了新型低

孔隙率泡沫铝合金,孔形貌可以控制为球形,如图4所示。研究发现,所获得的小孔径、球形孔、低孔隙率($<80\%$)泡沫铝合金,具有比高孔隙率多边形泡沫铝合金更高的压缩屈服强度和更好的能量吸收特性(见图5),以及比钢更高的比刚度(见图6)。

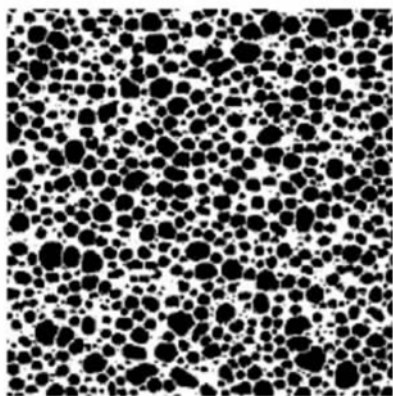


图4 球形孔低孔隙率泡沫铝合金形貌

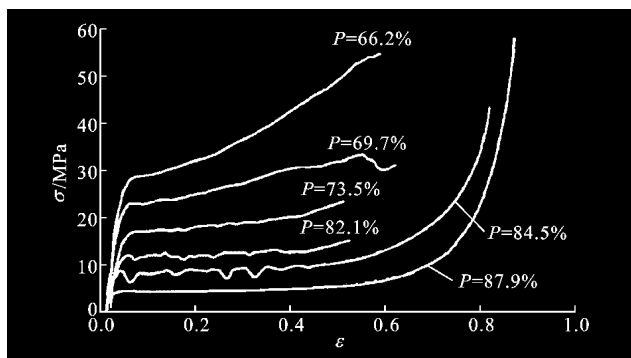


图5 不同孔隙率泡沫铝合金的压缩应力-应变曲线

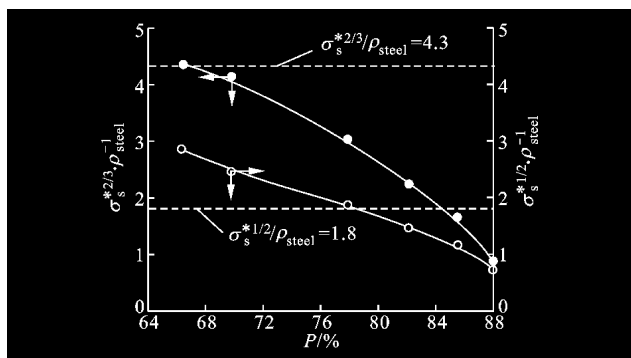


图6 泡沫铝合金比刚度与孔隙率的关系

1.3.3 高孔隙率小孔径($d < 1$ mm)泡沫铝^[27]

Gergely 等的研究表明,采用 CaCO_3 为发泡剂可以获得高孔隙率小孔径($d < 1$ mm)的泡沫纯铝,压载实验表明,与 TiH_2 发泡的泡沫材料相比,其具有更好的力学性能,分析认为这归因于其更细、更均匀的孔结构,另外可能与其胞壁更好的韧性有关。

1.3.4 二次发泡的三明治和复杂件结构^[11] 通过二次发泡制备三明治和复杂件结构可以获得相应孔隙率的泡沫铝合金(如图7、图8所示),但在孔形貌的均匀性控制方面有待于进一步研究。本课题组通过对发泡剂氢化钛的处理,实现了其分解特征的变化,为二次发泡技术和提高泡沫铝均匀性提供了技术基础。与 Formgrip 方法相比,二次发泡技术制备过程更为简单,与粉末冶金方法相比,则具有更高的效率和技术经济优势。

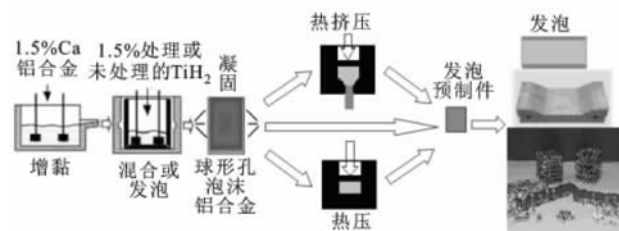


图7 二次发泡技术制备泡沫铝异形件



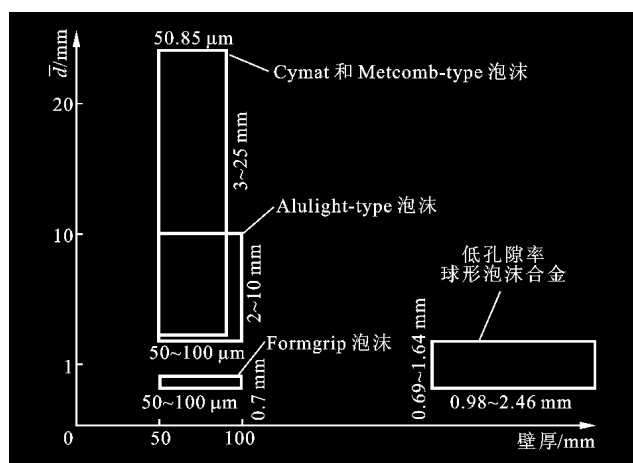
图8 采用二次发泡技术制备的各种异形件

1.4 制备技术的延伸发展

以上3类泡沫金属制备技术都有一些延伸发展,如图9所示,此外还形成了各具特点的孔结构控制制备三明治结构和复杂异形件的技术,如图10所示。目前制备泡沫铝合金异形件有4种方法:Formgrip 方法^[19]、粉末冶金法^[21]、Metcomb 方法^[20]以及本课题组拥有发明专利的TSF 方法^[22],其中TSF 方法在孔结构控制和成本方面更具竞争优势。Formgrip 方法在碳化硅增黏的铝熔体中加入氧化钎延缓分解处理过的氢化钛,先通过一次发泡获得泡沫铝合金,然后在模具中挤压,再二次泡沫化,因此胞体结构易于控制。采用TSF 方法形成的胞体结构类同于Formgrip 方法,但由于其无需对氢化钛作处理,只需将其直接加入钙增黏的铝合金熔体中,充分搅拌后发泡形成一次泡沫化铝合金,挤压后在模具



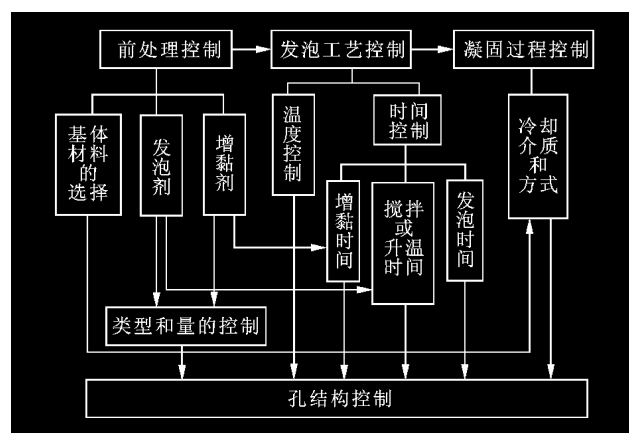
图9 各类闭孔泡沫铝的制备技术

图10 泡沫体材料的孔径和壁厚尺寸分布^[10,12,27,32-33]

中进行第二次泡沫化过程,因而制备过程更为简单。TSF方法不同于粉末冶金法,后者将金属粉末和发泡剂粉末预混合,然后挤压、发泡,混粉时间长达几小时,效率较低,而前者则将发泡剂粉末通过搅拌混入增黏的铝合金熔体中,两者混合时间最多只有几分钟,因而混合效率较高。TSF方法也不同于Metcomb方法,Metcomb方法延续了熔体吹气法的特点,其结构中存在少量的大气泡,具有孔尺寸较大和孔形状不规则的缺点。TSF方法将挤压后的预制件放置于一定形状的模具中,加热到一定温度使预制件泡沫化,可以获得孔径均匀可控的泡沫铝合金异型件,在预制件两边附上经过表面处理的面板,加热使预制件泡沫化,可以获得三明治结构^[22]。

2 技术工艺过程的孔结构控制

由于不同制备技术的工艺过程迥异,本文主要阐述熔体发泡法的孔结构控制特点,侧重于在图11所示的框架范围内讨论孔径、孔隙率和孔形貌的控制问题。熔体吹气法和粉末冶金法的孔结构控制可参考相关文献^[34-37]。

图11 熔体发泡法制备泡沫金属的工艺
技术框架和结构控制关键步骤

从图1可见,当孔径与孔隙率确定后,孔形貌也就相应确定了。因此对于工艺控制,本文主要讨论工艺过程对孔径和孔隙率的影响,而对于孔形貌,为了便于区分各自特征,按图1区域将目前的泡沫铝分为4种孔形貌:普通多边形孔形貌(区域I);小孔径多边形孔形貌(区域II);普通球形孔形貌(区域III);小孔径球形孔形貌(区域IV)。本文仅讨论这些形貌的关键控制因素。

2.1 前处理控制

前处理控制包括材料选择、准备工作、预处理工作,在此仅探讨发泡方式、增黏剂、模具等主导因素。

2.1.1 发泡剂对孔径控制的影响 发泡剂对孔径的影响主要体现于发泡剂的选择,是控制孔径的关键因素,而发泡剂的量和形态(颗粒大小)也不可忽视。

从所形成的气氛来区分,发泡剂可分为两大类:非氧化类和氧化类。熔体吹气法的非氧化性气氛有氢气、氩气,而氧化性气氛有空气、氧气、水蒸气。熔体发泡法的非氧化性气氛由 TiH_x ^[6,22]、 ZrH_x ^[38] 等发泡产生,氧化性气氛则由 CaCO_3 ^[27] 产生。研究发

现,采用 CaCO_3 发泡剂可获得均匀、细小孔径的泡沫,其平均孔径可以达到 0.7 mm. 虽然 10^{-1} mm 微尺度均匀细小的泡沫孔结构可以解决目前实际构件的缺憾,但一直未有该方面的技术突破. 氧化性气氛促进胞体尺寸减小的特性为研究 10^{-1} mm 尺度胞体提供了新的方向,但对其形成机制目前仅有定性的研究,还未有进一步深入的认识.

此外,研究发现在熔体发泡中对发泡剂的包覆处理可以改善 TiH_x 的发泡特性,这是由于包覆能延迟发泡剂的初始释气时间,从而有效地解决了发泡剂进入铝熔体后,在分散均匀前即开始释气而造成的泡沫铝制品孔结构不易控制及成品率低的难题. 包覆方法主要有 2 类:热处理法^[39]和化学包覆法^[40]. 基于成本考虑,采用热处理方法更好.

发泡剂颗粒的大小对孔径的影响往往被忽视,但研究发现^[41],加入质量分数为 2.5% 的具有不同粒径的 TiH_x ,随着粒径的减小,泡沫铝合金的孔径减小,而当粒径减小至 50 μm 时, TiH_x 作发泡剂不能获得泡沫铝合金,试样剖面上几乎无孔洞,见表 2. 如何通过发泡剂颗粒尺寸的控制来制备孔径小于 2 mm、孔结构均匀的铝合金泡沫,是值得进一步深入研究的课题.

表 2 TiH_x 粒径对泡沫铝合金孔结构的影响^[41]

TiH_x 粒径/ μm	200	100	70	50
d/mm	2.7	2.3	2.1	
$P/\%$	87.6	81.3	76.4	

2.1.2 发泡剂对孔隙率控制的影响 发泡剂对泡沫孔隙率的影响主要体现在发泡剂的量和形态(颗粒大小)的控制上. 研究表明^[42-43],在熔体发泡中对发泡剂的包覆可以改善 TiH_x 的发泡性能,这是由于包覆能有效延迟发泡剂的开始释气时间,解决了发泡剂进入熔融铝后在未来得及分散均匀即开始释气的问题,减少了 TiH_x 释气损失,从而提高了孔隙率的控制能力.

铝熔体中不同发泡剂加入量下泡沫铝合金液态孔隙率随时间的变化如图 12 所示. 发泡剂加入量(质量分数,下同)为 0.5%(曲线 A)时,液态孔隙率初始值为 30%左右,随时间缓慢增长,出现平台段所需的时间较长,最大孔隙率低于 65%. 发泡剂加入量为 1.0%(曲线 B)时,液态孔隙率初始值即达到 60%以上,在较短时间内就可达到饱和值,之后基本保持不变,即出现平台段. 当发泡剂加入量达到

1.5%(曲线 C)时,液态孔隙率初始值大于 70%,而且在很短时间内就达到饱和值,出现平台段.

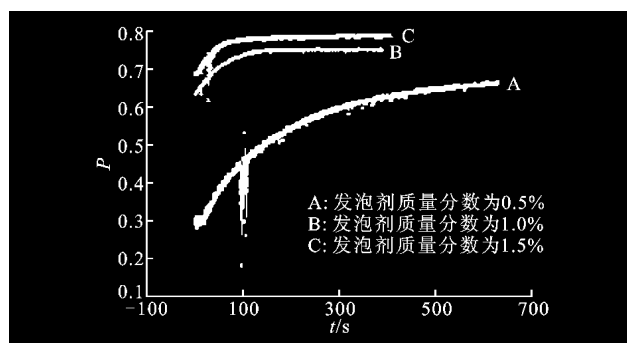


图 12 不同发泡剂加入量对孔隙率-时间曲线的影响

可见,随着发泡剂加入量的增加,泡沫铝合金液态孔隙率初始值变大,且增长速度迅速提高. 发泡剂加入量过低时,液态孔隙率增长速度缓慢,出现平台段所需时间过长,很难控制所需要的泡沫铝合金孔隙率. 反之,发泡剂加入量过大时,液态孔隙率增长速度太快,平台段出现过快,也很难对孔隙率进行有效控制.

要获得合适孔隙率的泡沫铝合金, TiH_x 的粒径需控制在一定范围内. 表 2 给出了 TiH_x 粒径对泡沫铝合金孔隙率的影响^[41]. 可见,当加入相同质量分数但粒径较大的 TiH_x 时,随着 TiH_x 粒径的增大,泡沫铝合金的孔隙率也相应提高. 分析表明,这是由于随着 TiH_x 粒径的增大,其比表面积减小,与铝合金液接触的 TiH_x 的总表面积也随之减小,导致其在铝合金液中的受热速度减慢,分解反应速度趋缓,因而反应生成的 H_2 分子减少. 同时,由于作为形核界面的 TiH_x 颗粒总表面积的减少,不仅使能吸附其上的 H_2 分子及由此形成的 H_2 气泡均减少,也使搅拌过程中沿搅拌杆爬升而跑失的 H_2 量减少. 由于 TiH_x 分解反应趋缓,前期未完全分解的 TiH_x 在随后的保温过程中继续分解而不断形成 H_2 气泡,最终获得孔径较大、孔隙率较大、孔形呈不规则椭圆形的泡沫铝合金. 随着 TiH_x 粒径的继续增大,在短时间搅拌过程中, TiH_x 在铝合金中的分散性逐渐变差,所得到的泡沫铝合金的孔径均匀性变差,孔隙均匀性也将变差. 因此,要制备孔隙率较高、孔隙均匀的泡沫铝,需控制 TiH_x 的粒径.

2.1.3 增黏剂对孔径控制的影响 增黏剂对孔径的影响主要体现于增黏剂的选择和量的适当控制. 目前的增黏方式主要有 2 种:一种是直接加入 Al_2O_3 、 SiC ^[44];另一种是加入 Ca 和 Mg,原位形成氧化物和金属间化合物 CaAl_2 等增加黏度^[31]. 对前

一种方式,主要需控制加入 Al_2O_3 或 SiC 的量;对后一种方式,不仅要控制 Ca 和 Mg 的量,还需控制增黏时间,如图 13 所示. 罗洪杰等人^[45]研究发现, Ca 和 Mg 增黏所获泡沫体结构上的差异取决于生成的金属间化合物的形状、数量和分布: Ca 增黏生成的金属间化合物形状复杂,数量较高,且以网状分布,因此增黏效果更好.

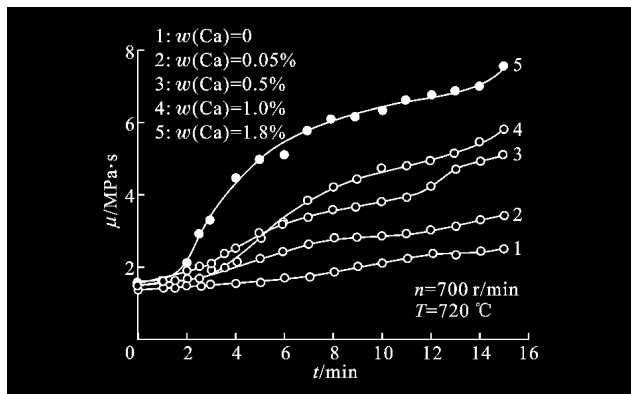


图 13 Ca 加入量、搅拌时间与黏度的关系

本课题组的研究发现^[46],从气-液分散搅拌的角度来看,介质黏度 μ 与气泡直径 d 的关系为: $d = k\mu^{-0.25}$. 以某一试样的黏度和平均孔径值代入式中,求得常数 k ,再作出 $\mu-\bar{d}$ 曲线(见图 14). 可见,在其他条件相同时,对于随黏度增加铝熔体泡沫孔径变小这一趋势,实验结果与预测是一致的. 实际曲线与理论曲线有差别的原因在于发泡剂的分散、分解以及气泡的生成、运动等多因素的影响.

黏度还会影响孔径分布的均匀性. 图 15 的结果表明^[46],沿铝熔体高度方向上的差异与黏度密切相关:对于黏度不同的发泡铝试样,孔的均匀性有明显差别. 未加增黏剂的试样 A 经一定时间搅拌后,黏度虽上升,但其量值仍然较低,从图 15 中的曲线可见其纵向孔径的均匀性很差,横向分布亦不均匀. 这是因为熔体黏度过低,发泡剂分散后产生的气体容易在熔体中运动、聚集和上浮. 加入合适的增黏剂(试样 B)后,沿试样高度孔径分布比较均匀. 但是,黏度也不宜过高,否则发泡剂不易迅速分散,搅拌效果下降,发泡剂难以快速均匀分散,会使得沿试样高度方向及横向均匀性下降(试样 C).

本课题组的研究表明,铝熔体黏度过低,熔体内的气体存留不住而溢出表面,从而形成孔径不均的高密度泡沫体,达不到所要求的发泡效果,而且发泡剂浪费严重,而较高的黏度则使发泡剂分散的均匀性差,气泡长大,合并困难,导致孔径一般偏小,如果黏度过高,发泡剂在熔体中分散困难,将难以形成结

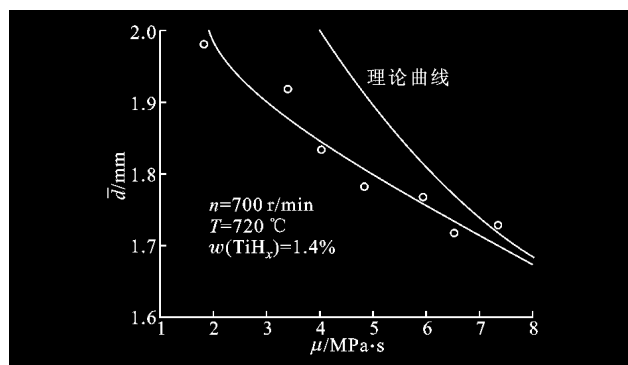


图 14 黏度对平均孔径 $\bar{d}$ 的影响^[33]

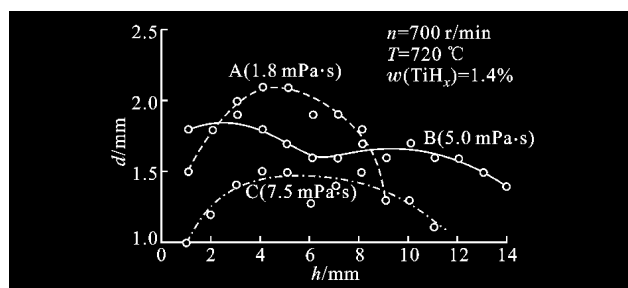


图 15 黏度对沿高度方向孔径均匀性的影响^[33]

构均匀的泡沫体,同时发泡剂在熔体表面大量烧损.

2.1.4 增黏剂对孔隙率控制的影响 增黏剂对孔隙率的影响主要体现在增黏剂的选择和适当的量控制上. 由图 16 可见,若采用 Ca 作为增黏剂,恰当的加入量使铝熔体具有合适的表观黏度,有利于获得较高的孔隙率. 这是由于合适的黏度有利于延长泡沫寿命,发泡剂分解产生的气泡能在较长的时间内保持形状,气泡逸散减少,从而孔隙率有所提高. 黏度过高或过低都会导致孔隙率下降,因为低黏度虽有利于泡沫分散的均匀性,但泡沫在熔体中的稳定性及保持能力下降,孔隙率也因此而下降. 过高的黏度则使发泡剂在熔体中难以及时均匀分散,发泡量减少,孔隙率随之下降.

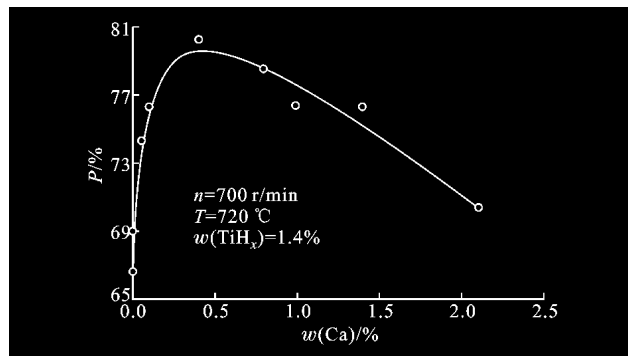


图 16 Ca 加入量对孔隙率的影响^[46-47]

2.1.5 其他 泡沫的成型要受到各种机械作用力

的作用,如源于模具的空间束缚、气体注入或是泡沫凝固前运输泡沫的传送带的作用。泡沫对机械作用力的力学响应显示出很复杂的流变行为,如气泡变形、重排和坍塌等。气孔的结构一般不是各向同性的,具有沿发泡方向的取向性。如果发泡模具的尺寸与平均孔径属同一数量级,这种取向性更为明显。最终,在填模过程中受机械力作用或发泡速度不均匀时,气孔会变形直至破坏。因此,泡沫体的内部孔结构受特定制备过程的影响较大,在异型件和薄型件中尤为明显。

2.2 工艺参数控制

针对制备工艺过程对孔径的影响,本文主要分析温度、时间2个主导因素。在实际过程中,还需根据技术工况条件作更细致的考虑,如从改善气泡成核的角度,可以通过提高搅拌速度以及引入微粉异相成核点来控制泡沫体孔径。

2.2.1 温度对孔径控制的影响 温度参数的变化直接影响熔体的黏度和发泡剂的发泡^[46]。由图17可见,在其他条件相同的情况下,发泡铝孔径 d 随温度 T 的增加而增加。根据理想气体状态方程 $PV=nRT$,气泡的体积 V 与绝对温度 T 成正比。假设发泡剂产生气体的量一定,在外压一定时,温度越高则气泡孔径越大; $d=kT^{1/3}$ (k 为系数)。图17所示结果表明,温度对孔径的影响远高于理论计算值。用程序升温分解(temperature programmed decomposition,简称TPD)方法对获得的氢化钛热分解动力学方程组求解的结果表明^[22],在相同分解时间下,温度越高,一次氢气产率也越高。氢气产率对温度比较敏感,产率的变化会直接影响孔径膨胀速度。温度越高,膨胀速度越快,当超过临界膨胀因子,还会产生泡沫长大坍塌,加剧孔径的不均匀。此外,提高温度导致熔体黏度和表面张力下降,也会促进泡沫孔径长大。

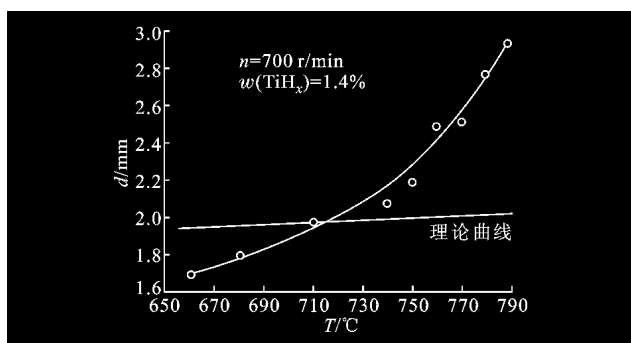


图17 发泡温度对孔径的影响^[33]

2.2.2 温度对孔隙率控制的影响 对温度的控制

直接影响到铝熔体的黏度和发泡剂的发泡。采用TPD方法对氢化钛热分解动力学方程组^[22]的研究表明,在相同分解时间下,温度越高,一次氢气产率 f_1 就越高,如图18所示。氢气产率对温度比较敏感,而产率的变化会直接影响发泡过程中孔隙率的变化。

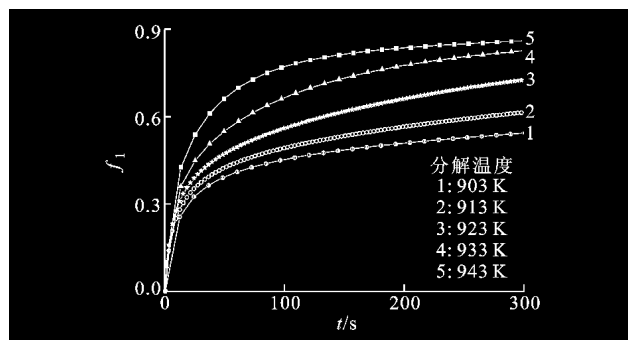


图18 TiH_x 定温一次热分解曲线

2.2.3 时间对孔径控制的影响 时间参数对孔径控制的影响与工艺过程的不同阶段紧密相关,因此具体可分成增黏搅拌时间 t_1 、发泡剂均匀化搅拌时间 t_2 、保温发泡时间 t_3 。

对于 Al_2O_3 和 SiC ,确定增黏搅拌时间主要考虑其分散均匀性所需的时间,而对于 Ca 增黏剂,需要控制合适的增黏搅拌时间以获得合适的黏度。

针对发泡剂均匀化搅拌时间 t_2 ,杨东辉等人^[28]研究发现,随着 t_2 的延长,泡沫铝合金的孔洞个数和小孔洞个数皆有增加,见图19。通过对 t_2 的合理控制,可以获得 $d < 1 \text{ mm}$ 的高性能低孔隙率球形孔泡沫铝合金。

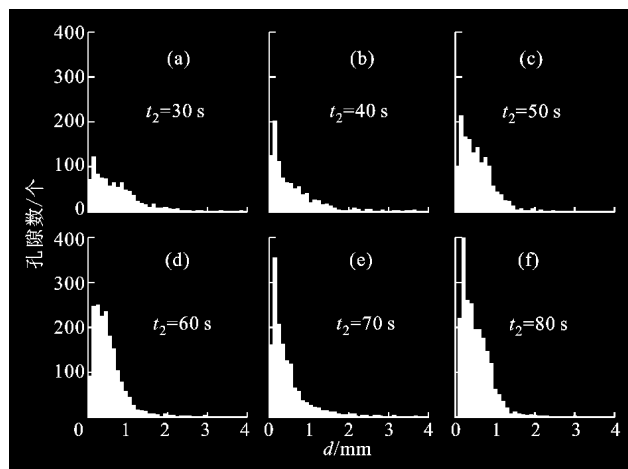


图19 不同 t_2 下泡沫铝合金试样截面上的孔径分布^[28]

保温发泡时间 t_3 对孔径演变的影响主要取决于发泡剂的发泡动力学,但这又与发泡剂的质量分数^[48]、发泡温度^[22]以及发泡的工艺相关,如发泡

剂均匀化搅拌时间 t_2 ^[28]. 孔径结构的演变取决于以下3种机制的共同作用:膜破裂使气泡合并;气体扩散使气泡由小变大并破裂;重力作用使液体下排液. 该演变的物理过程非常复杂,需要结合发泡剂的发泡动力学和物理模型来研究其多相流变演化规律.

2.2.4 时间对孔隙率控制的影响 时间参数对孔隙率的控制与工艺过程阶段紧密相关,因此具体又可划分为增黏搅拌时间、发泡剂均匀化搅拌时间和保温发泡时间.

增黏搅拌时间直接影响黏度的控制. 在图 13 所示的 $\mu-t$ 曲线中,黏度的增长速度不断增加,但是随着时间的延长其增长速度有所下降. 合适的搅拌时间可以获得合适的黏度,从而获得均匀孔隙率控制(参见图 13).

泡沫铝合金熔体的高度 H 随搅拌时间的增加而降低,其对应的孔隙率也降低,如图 20 所示. 搅拌时间为 60 s(曲线 A)时,测量所得的初始熔体液态孔隙率约为 65%,随着时间的延长,曲线快速抬升,孔隙率达到 80%以上,基本上没有平台段. 搅拌时间为 80 s(曲线 B)时,初始熔体液态孔隙率约为 63%,增长速度变慢,在后期出现明显的平台阶段. 搅拌时间为 100 s(曲线 C)时,初始熔体液态孔隙率为 58%左右,增长速度更加缓慢,出现平台段所需的时间更长,平台段孔隙率低于搅拌时间为 80 s 时的平台段孔隙率. 搅拌时间增加到 120 s(曲线 D)时,泡沫铝合金熔体的液态孔隙率初始值仅为 53%~54%,且增长速度非常缓慢,平台段出现的时间在 300 s 之后,此时能达到的最高孔隙率仅为 73%左右.

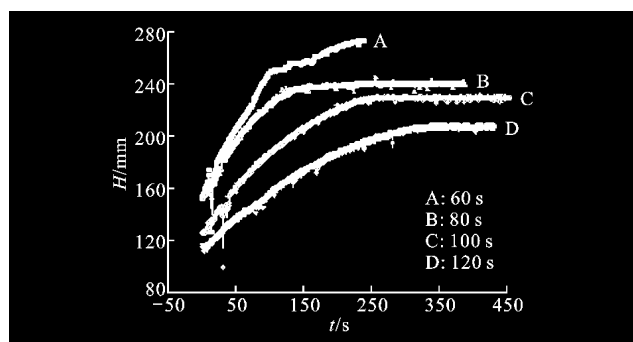


图 20 熔体高度与发泡剂均匀化搅拌时间及发泡时间的关系^[28,48]

可见,在铝合金泡沫化过程中,随着发泡搅拌时间的增加,铝熔体初始液态孔隙率降低,增长速度变慢,达到平台段所需的时间增加. 因此,与 TiH_x 发

泡剂量的变化对平台段的影响相类似,发泡搅拌时间的变化也会影响 TiH_x 发泡动力学,从而导致后续保温发泡中孔隙率的相似变化.

针对孔隙率控制,大量实验结果还表明^[11],纯铝熔体泡沫与铝合金熔体泡沫具有几乎相同的生长曲线(见图 21). 可见, $P-t$ 曲线可分为 3 段:球形生长阶段(线性阶段);受迫长大阶段(非线性阶段);稳定阶段(平台阶段).

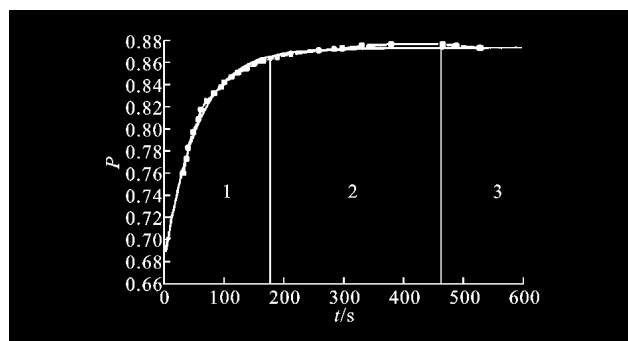


图 21 铝合金与铝熔体泡沫的生长曲线^[11]

在球形长大阶段 ($t=0 \sim 150$ s, $P=0.60 \sim 0.76$), 气泡形状为球形. 孔隙率 P 随时间 t 增加很快, 气泡快速长大, 增长速度 dP/dt 近似直线上升. 根据密排刚球模型的几何计算可知, 相同大小的刚球密集堆积时的致密度为 74%. 由此推断, 假设铝熔体泡沫化过程中气泡大小相同, 气泡自由长大阶段中孔隙率的最大值也应为 74%. 事实上, 铝熔体泡沫中的气泡尺寸是不均匀的, 其中小气泡部分地填补了大气泡间的熔体位置, 因此该阶段的实际最大孔隙率应稍大于 74%, 图 21 显示约为 76% 左右 (取曲线起始部分近似直线段尾部的 P 值), 此时泡沫化时间约为 150 s 左右.

在受迫长大阶段 ($t=150 \sim 250$ s, $P=0.76 \sim 0.80$), 气泡形状开始从球形、类球形向多边形转变, 气泡长大速度越来越慢, P 的增大速度亦相应减小并逐渐趋于 0, P 最终趋于定值, $P-t$ 曲线下凹并逐渐趋于水平.

在稳定阶段 ($t>250$ s, $P \approx$ 定值), 气泡形状变为多边形, 发泡剂分解结束, 气泡长大的驱动力消失, 泡壁的内、外压力处于平衡状态, 此时 P 基本不再增大. 由于气泡壁已很薄, 这一阶段的主要特征为熔体泡沫体系暂时处于平衡状态. 随着泡沫化时间的进一步延长, 气泡逐渐失稳, 将发生破裂.

图 21 表明, 合理地控制发泡时间及其他参数 (如温度和黏度), 使熔体在球形长大阶段即冷却凝固, 可以获得孔隙率较低 (65%~76%) 的高强度球

形孔泡沫铝合金。

2.3 凝固过程控制

2.3.1 凝固过程对孔径控制的影响 泡沫金属的凝固方式主要取决于基体金属的结晶温度范围、熔体泡沫中的导热特性以及冷却方式。一般来说,在相同的冷却条件下,纯铝熔体的凝固方式倾向于逐层凝固,在凝固过程中易形成中心缩孔;泡沫合金的凝固方式倾向于同时凝固^[11],易形成热裂纹。

纯铝熔体泡沫在凝固过程中,在凝固方向上形成一定的孔径梯度,如图 22 所示,孔径呈梯度增大^[49],且整体上孔径是变大的。泡沫铝合金在凝固过程中,由于凝固的方式不同,其孔径的梯度是外围向内逐渐变大,整体上孔径也是变大的。文献^[49]对泡沫金属的凝固过程进行了传热学建模,理论预测与实验结果的趋势一致,但该模型采用了不少理想化假设,需要进一步深入研究。

2.3.2 凝固过程对孔隙率控制的影响^[11,49] 闭孔泡沫铝的孔隙率控制还取决于对熔体泡沫的凝固控制,包括凝固方式、开始凝固时间及总凝固时间。

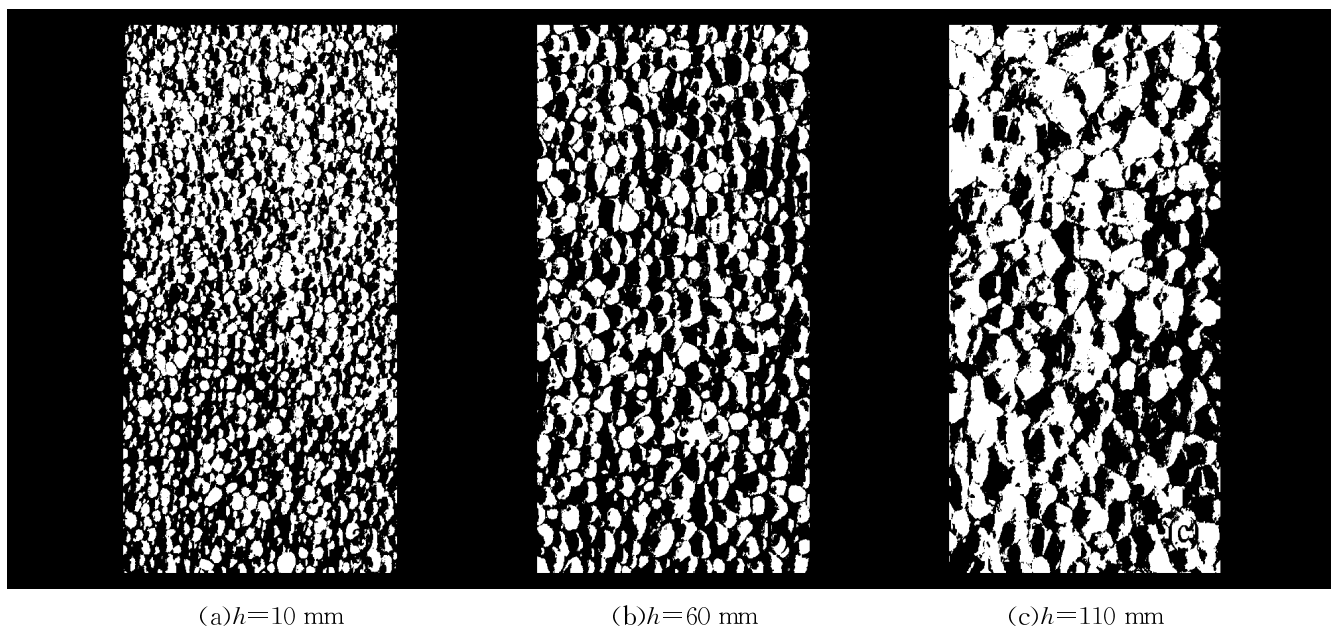
泡沫金属的凝固方式由基体金属的结晶温度范围和熔体泡沫中的低导热性决定。在合适的冷却条件下,纯铝熔体的凝固方式倾向于逐层凝固,从而在凝固过程中易形成中心缩孔,而泡沫铝合金的凝固方式则倾向于同时凝固,易形成热裂纹。纯铝熔体泡沫在凝固过程中体积减小,孔隙率增加,而相对于纯铝熔体来说,铝合金熔体泡沫的体积和孔隙率在凝固过程中均有所减小。

铝熔体泡沫是热力学不稳定体系,其孔隙率随

时间而变化。如果能将熔体泡沫在瞬间全部凝固,则根据熔体泡沫化过程可以随意控制闭孔泡沫铝的孔结构。但是事实上,由于高的孔隙率造成熔体泡沫的导热系数较低,使得泡沫的凝固时间延长,在此过程中,未凝固部分的泡沫孔结构不断演变,结果又使得系统(固态和液态泡沫)的导热系数减小。

综上所述,凝固时间延长、孔结构演变和导热系数减小三者相互影响、互为因果,使得铝熔体泡沫的凝固过程变得十分复杂,给凝固过程中孔结构的控制带来困难,从而在某种凝固方式下,孔隙率呈现出一定的时空变化特点。以纯铝为例,由于其凝固方式倾向于逐层凝固,因而在凝固方向上,空间(距冷却面距离 h)对熔体泡沫凝固过程中凝固界面的孔隙率的影响如图 22 和图 23 所示。在泡沫化时间(t_s)相同的情况下,随着 h 的增大,试样截面的固态孔隙率(P_s^h ,见图 23)逐渐升高。在空间位置相同的条件下($h=10\text{ mm}$),由图 24 可见,凝固截面前沿的液态熔体泡沫孔隙率 P_l 及凝固截面的固态泡沫铝孔隙率 P_s 随泡沫化时间而变化,随着泡沫化时间的延长,固态泡沫铝的孔隙率 P_s 逐渐增大,其变化趋势与相应泡沫化时间的熔体泡沫孔隙率 $P_l(t_s+t_l)$ 的变化趋势一致,且 $P_l(t_s+t_l) > P_s$,差值随时间延长而减小。

凝固后固态泡沫铝合金的孔隙率和液态泡沫的孔隙率之间存在一定差异。 P_l-t 曲线是泡沫铝合金泡沫化过程中熔体泡沫液态孔隙率的变化规律,其与凝固后泡沫铝合金的孔隙率变化规律 P_s-t 曲线的对应关系如图 25 所示。可见,铝合金熔体泡沫孔



(a) $h=10\text{ mm}$ (b) $h=60\text{ mm}$ (c) $h=110\text{ mm}$
图 22 距冷却面不同距离的泡沫铝试样横截面局部扫描图(灰度,240 pixels/cm, $\times 1$)

隙率与铝合金固态泡沫孔隙率都随泡沫化时间增加而提高,并且与前者相比,由于经历了更多的凝固时间, P_s 总是高于 P_l 约10个百分点。

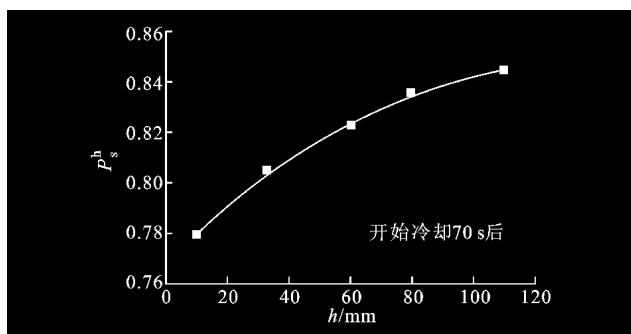


图 23 截面孔隙率与截面位置的关系

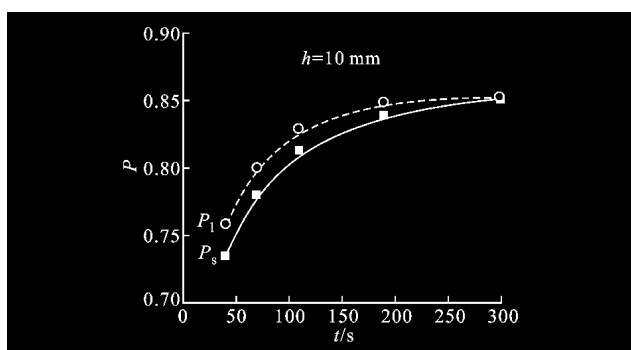


图 24 凝固截面孔隙率、凝固前沿液态泡沫孔隙率与泡沫化时间的关系

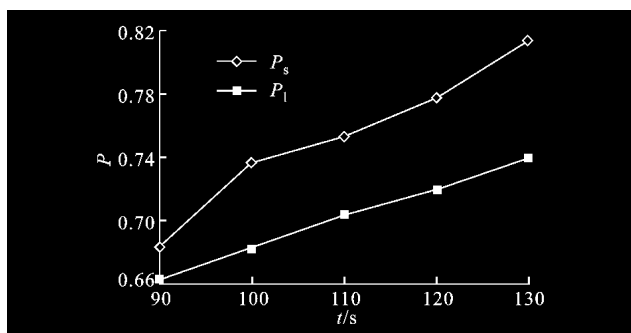


图 25 铝合金液态泡沫孔隙率、固态泡沫孔隙率与泡沫化时间的关系

2.4 技术工艺中的各种孔形貌关键控制步骤

气泡的长大和成型过程会影响材料的胞孔直径、胞孔结构、胞孔密度等,进而直接影响到多孔材料的形貌和性能。由于孔径和孔隙率与孔形貌的相关性,在此不对孔形貌的工艺控制过程进行具体讨论,而主要讨论不同形貌特征的关键控制因素。

2.4.1 普通多边形孔形貌(区域Ⅰ)的控制 普通多边形孔形貌在现有的泡沫铝中较为普遍,目前国内制备的泡沫铝多属于此类。从材料上看,其中又以纯铝泡沫居多,铝合金的泡沫材料较少,特别是在

高孔隙率材料方面,要获得普通多边形孔形貌的泡沫铝,关键是严格控制各工艺参数,特别是增黏控制等。正是由于如此,从 Sosnick 金属发泡的尝试到通过加入增黏介质获得稳定的泡沫结构质量,经历了将近半个世纪时间的探索。

由于纯铝具有密度低、比强度高、适合于泡沫化等特点,故胞状纯铝一直是胞状金属研究的重点。但是,由于其强度较低,限制了其应用范围,因此近年来新型轻质高强度胞状铝合金的研制成为各国材料研究的前沿。文献[50-52]分别研究了胞状铝硅合金($P<84\%$)和胞状铝镁合金($P<82\%$)的制备和性能,但是并未达到轻质的要求。本课题组研究了生长及凝固过程熔体孔隙率的变化规律(见图 21、图 25),发现除了控制好黏度外,还须控制好凝固方式[11],并根据凝固方式对孔结构的影响规律,提出了泡沫铝梯度孔结构形成原理(见图 26),在适当的生长阶段采用各向同时冷却的方法可以克服以往铝合金单向凝固中特有的层叠状收缩缺陷,从而稳定地获得了高孔隙率(86%~91%)、孔结构均匀、无集中大孔、无显著收缩、高比强、高成品率的胞状铝合金。

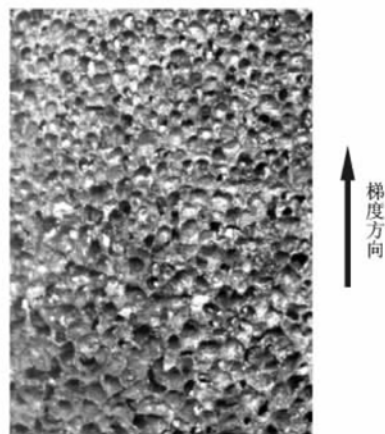


图 26 泡沫铝梯度孔结构

2.4.2 小孔径多边形孔形貌(区域Ⅱ)的控制 要获得小孔径多边形孔形貌的泡沫铝,除了严格控制各工艺参数外,关键控制因素为发泡剂的类型。目前仅有 Gergely 等[27]报道采用 CaCO_3 发泡剂获得了约 0.7 mm 的小孔径多边形孔形貌的泡沫铝,并分析认为这与原位自生形成的细颗粒稳定了胞体有关,尽管与 TiH_2 发泡剂作了比较,但是未见深入探讨。结合文献[53-55]的讨论,我们分析认为这与 2 个因素有关:其一,原位形成的颗粒更细小、均匀,润湿性能更好,起到更好的稳定化作用;其二,颗粒对

胞体的稳定性需要在胞体生长过程逐渐偏聚才起作用,而原位形成颗粒可以省略该过程,从而减缓了胞体生长速度,有利于控制胞体尺寸。

2.4.3 普通球形孔形貌(区域Ⅲ)的控制 本课题组开发的新型泡沫铝合金具有球形孔、低孔隙率、较小孔径、较大气泡壁厚、低比密度以及低比表面积等特点,在轻质的前提下,具有高强度、高能量吸收以及多功能兼容等特性。

除了严格控制各工艺参数,获得普通球形孔形貌的泡沫铝及其合金的关键控制因素为发泡和凝固时间。

由图1所示的孔隙率与孔径及孔形貌之间的关系可见,当孔隙率小于74%时,泡沫的孔形貌呈现球状。通常对于单一孔径的球形孔,其泡沫的孔隙率最大值为74%,但由于实际的泡沫孔径的多分散性,因此当孔隙率大于74%时,仍然可以呈现球形形貌或部分球形、部分类球形。从图11所示的工艺框架控制因素来看,发泡剂的类型和量成为球形孔形貌的首要控制因素。当发泡剂产生的气泡体积小于74%之前,泡沫呈现球形形貌,需要在这时将其快速凝固,从而获得球形形貌的泡沫金属。对于一般孔径要求的泡沫金属,主要在于控制发泡剂的适当用量,若发泡剂用量大,则需要严格控制凝固的时间。但是,由于目前的凝固控制属于块体凝固,凝固速度有限,因此发泡剂用量应适当才能获得球形孔形貌,否则会由于凝固控制能力有限而导致发泡过度。

2.4.4 小孔径球形孔形貌(区域Ⅳ)的控制^[28] 在严格控制各工艺参数的情况下,控制小孔径球形孔形貌的关键因素为控制发泡剂的适当用量和发泡时间,或者控制发泡搅拌时间。本课题组进行的大量实验表明,要获得小孔径球形孔形貌的多孔材料,不仅要控制发泡剂的适当用量,还要综合考虑控制发泡时间。如图12所示,当发泡剂加入量为0.5%时,需要较长的时间来获得稳定的孔隙率,从而难以保证获得小的孔径形貌;当发泡剂加入量为1%时,孔隙率在较短时间内即达到饱和值,之后孔隙率基本不变,通过控制泡沫化时间可以获得不同大小的孔径,如图27所示。从表3中的测试数据可以看出,只有当泡沫化时间 t 约为90~110 s时,孔径 $d < 1$ mm。当发泡剂加入量为1.5%时,液态孔隙率增长速度及平台段出现均太快,很难对孔隙率和孔径进行有效控制。过高的发泡剂加入量使得发泡产生的气泡数量极多,气泡生长过程中相互之间作用力较大,因

此形成的气泡直径较小且多为球形或类球形,由于气泡数量多,生长速度快,铝合金熔体泡沫体积增长迅速,所以凝固后的试样比加入适量发泡剂的试样高出很多。

表3 不同泡沫化时间后冷却的泡沫铝合金试样的孔隙率、气泡壁厚(δ)及孔径

t/s	$P/\%$	δ/mm	d/mm
90	68.3	2.46	0.69
100	73.7	2.40	0.73
110	75.3	2.04	0.78
120	77.8	1.52	1.04
130	81.4	0.98	1.64

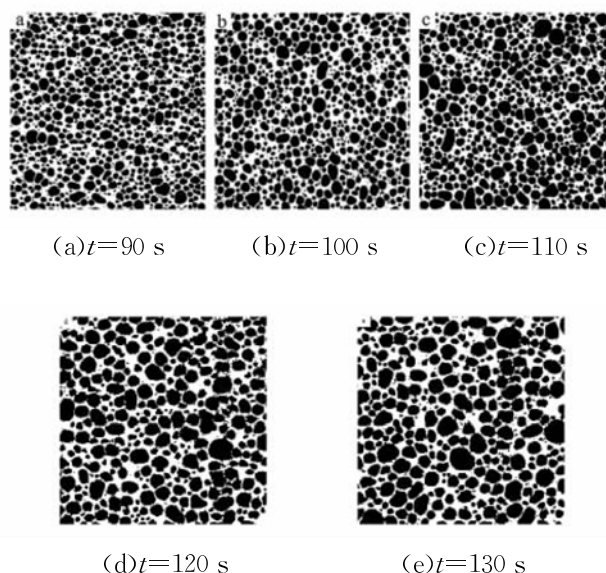


图27 在不同泡沫化时间后冷却的泡沫铝合金试样截面图

除了通过控制发泡剂的适当用量和控制发泡时间,研究发现还可以通过控制发泡搅拌时间来降低初始液态孔隙率,减慢增长速度,增加到达平台段所需的时间,如图20所示。

3 讨论

3.1 孔结构控制

为了加强泡沫结构的可控性和性能的稳定性的,本文系统地总结了课题组十几年来研究的相关技术和工艺过程对泡沫结构的影响。研究表明,从相关技术发展上看,二次发泡技术TSF是一种值得深入发展的技术,尽管目前还有一些技术局限,主要体现在孔径和均匀性的控制上,但是通过发泡剂和凝固方式等的改进可以克服这方面的问题。从工艺过程控

制看,图11已概括出孔结构控制的关键步骤和相互关系,其中主要控制因素包括:黏度、发泡剂发泡和凝固方式。

但是,结合目前泡沫金属的发展和应用趋势,仅对上述的控制因素进行研究仍然难以完全满足需求,还需要在下面几个方面进行进一步深入研究。

(1)目前的凝固方式主要采用块体水冷方式,控制凝固速度能力有限,导致对发泡剂的用量需要严格控制,否则难以控制孔形貌。对于水冷乃至快速凝固下的传热行为和凝固控制,特别是在大量发泡剂下采用快速凝固新技术获得小孔径均匀泡沫形貌,值得进一步研究。

(2)在异型件和薄件中的发泡会产生复杂的力学响应,从而孔结构会发生相应变化。对此,目前还缺乏合适的表征体系,需要研究相应的孔结构控制特点和相应的技术措施。

3.2 泡沫物理学

仅仅对技术、工艺与孔结构之间的关系进行研究显然是不足的,还需要深入地理解其物理本质^[56]。金属泡沫制备过程中存在着3个重要物理机理问题:发泡热力学、发泡动力学和稳定性。发泡动力学和稳定性已引起人们足够的重视,但是还存在如下问题。

对于发泡热力学的研究,特别是金属泡沫形核的问题研究很少,对其非均匀形核位置仍然不明确。

对于微结构的控制和演化已引起关注,但是缺乏深入研究。人们发现氧化物的存在影响泡沫的性能,但是现有的金属发泡中通常均有氧化物等的增黏控制过程,氧化物等颗粒在孔径的控制以及稳定性控制中起着关键性的作用,形成了高温胶体化学新型问题^[57],如表面张力对孔结构的影响^[15],因此怎样合理地控制氧化物等颗粒的量和分布,已成为一个需要进一步研究的重要问题。尽管目前已定性地研究了氧化物颗粒对泡沫稳定性的影响,但是对于氧化物颗粒作用的动力学过程等定量的研究还未涉及,而TiH₂发泡动力学的量化研究^[22]则为氧化物颗粒在发泡过程中的高温多相流研究提供了基础。另外,通过半固态非氧化物增黏方式形成泡沫金属^[58]的研究已经引起人们的关注。

由此可见,随着泡沫物理与高温胶体化学的发展,对泡沫细观过程的机制和动力学的研究显得更为重要,因为这些研究可以为理解泡沫的复杂物理过程和演化规律及设计新型的泡沫材料打下坚实的基础。

4 展望

结合本课题组十余年的研究探索和积累,从以下两个方面总结泡沫金属的发展需求。

4.1 孔结构控制方面

目前,金属泡沫的结构表征仍然不够完善,不仅需要宏观性能的表征,还需要局域和微观性能的表征;对工艺过程的了解还不够全面,从而导致了泡沫的可控性不高、质量不稳定的局面。在现有基础上对金属泡沫的深入理解和认知,必将有利于发泡过程中结构的控制和性能的稳定。需要系统地建立结构参数(孔径、孔隙率、孔形貌)与技术、工艺、细观物理演化过程的关系,以便更好地控制结构,同时设计合适的微观组织。

另外,从应用角度出发,还未见有详细研究孔结构与相关应用性能关系的文献,这不适应于受到日趋关注的多功能应用材料的设计要求。已有的研究工作表明:结构的设计和材料的设计应该实现一体化;在进行结构和材料的设计时,对它们的力学性能要求和其他功能要求应作一体化考虑。材料属性和结构几何属性的合理配合,可有效地提高结构性能或降低重量。

4.2 制备技术方面

在汽车、航天航空、高速列车等大的应用背景下,泡沫金属材料面临如下的发展趋势。

(1)合金和材料多样化。实验证明,不是所有的金属合金都适用于熔体泡沫化制备方法,需要研究一种新方法科学地确定何种合金可以制备高比强度、高成品率的泡沫合金。

(2)孔径的微细化。孔径的微细化,特别是0.1 mm以下的孔径尺度,是最具有挑战性的发展方向之一。

(3)泡沫金属材料异型化。

(4)泡沫金属板材大型化。

(5)泡沫金属板材薄型化。

通过深入研究泡沫结构控制的规律,发展现有的二次发泡相关技术,将可以适应新的对泡沫金属的发展变化要求。

参考文献:

- [1] Lu Tianjian, Chen Feng, He Deping. Sound absorption of cellular structure of foamed Al in foaming process [J]. Journal of Acoustic Society of American, 2000, 108(4): 1697-1709.

- [2] Ashby M F, Lu Tianjian. Metal foams: a survey [J]. Science in China: B, 2003, 46(6): 521-532.
- [3] Ashby M F, Evans A G, Fleck N A, et al. Metal foams: a design guide [M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
- [4] Seeliger H W. Aluminum foam sandwich (AFS) — ready for market introduction [M]//Banhart J, Fleck N A, Mortensen A. Cellular Metals: Manufacture, Properties, Applications. Berlin: MIT Verlag, 2003: 5-12.
- [5] 何思渊,臧晓云,何德坪. 轻质能量吸收器 [J]. 中国科学: B, 2005, 35(4): 265-267.
He Siyuan, Zhan Xiaoyun, He Deping. Lightweight energy absorber [J]. Science in China: B, 2005, 35(4): 265-267.
- [6] Shang Jintang, He Deping. Spherical foam growth in Al alloy melt [J]. Science in China: B, 2005, 48(3): 195-202.
- [7] 李杰峰,何德坪,余焜. 高比强胞状铝合金耐火性能的研究[J]. 应用科学学报, 2004, 23(3): 375-379.
Li Jiefeng, He Deping, Yu Kun. A study on the fire retardance properties of cellular aluminum alloy [J]. Journal of Applied Sciences, 2004, 23(3): 375-379.
- [8] Gama B A, Bogetti T A, Fink B K, et al. Aluminum foam integral armor: a new dimension in armor design [J]. Composite Structures, 2001, 52(3/4): 381-395.
- [9] Zhao H, Elnasri I, Girard Y. Perforation of aluminum foam core sandwich panels under impact loading: an experimental study [J]. International Journal of Impact Engineering, 2007, 34(7): 1246-1257.
- [10] Banhart J. Aluminium foams for lighter vehicles [J]. International Journal of Vehicle Design, 2005, 37 (2/3): 114-125.
- [11] Zhen Mingjun, He Deping, Dai Ge. The additional force in the cooling process of cellular Al alloy [J]. Science in China: B, 2002, 32 (3): 137-143.
- [12] Zou Yi, He Deping, Jiang Jiaqiao. New type of spherical pore Al alloy foam with low porosity and high strength [J]. Science in China: B, 2004, 47(5): 407-413.
- [13] 郑明军,何德坪. 新型高强度胞状铝合金的压缩及能量吸收性能[J]. 材料研究学报, 2002, 16(5): 473-478.
Zheng Mingjun, He Deping. Deformation and energy absorption characteristic of high strength cellular Al alloy [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16(5): 473-478.
- [14] 席国胜,何德坪,李鲲鹏. 高比强泡沫铝合金中空层合圆管的性能 [J]. 材料研究学报, 2003, 17(2): 162-168.
- [15] 尚金堂,何思渊,何德坪. 铝及其合金熔体的增黏及泡沫化特性[J]. 材料研究学报, 2006, 20(4): 361-366.
Shang Jintang, He Siyuan, He Deping. Comparing of thickening and foaming characters of Al and Al alloy [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2006, 20(4): 361-366.
- [16] 何德坪,郑明军. 闭孔泡沫铝合金的制备方法: 中国, 1381606 [P]. 2002-11-27.
- [17] 何德坪,席国胜. 轻质冲击、压缩能量吸收器的形成方法: 中国, 1443952 [P]. 2003-04-23.
- [18] 尚金堂,何德坪. 泡沫铝层合梁的三点弯曲变形 [J]. 材料研究学报, 2003, 17(1): 31-38.
Shang Jintang, He Deping. Deformation of sandwich beams with Al foam cores in three-point bending [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2003, 17(1): 31-38.
- [19] Frei J, Gergely V, Mortensen A, et al. The effect of prior deformation on the foaming behaviour of 'FORM' precursor material [J]. Advanced Engineering Materials, 2002, 2(4): 749-752.
- [20] Merklein M, Geiger M. New materials and production technologies for innovative lightweight constructions [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 125/126: 532-536.
- [21] Banhart J, Fleck N A, Mortensen A. Cellular metals: manufacture properties application [C]//Proc Int Conf on Cellular Metals and Metal Foaming Technology. Berlin: MIT Verlag, 2003: 13-18.
- [22] Shang Jintang, He Deping. The two steps thermal decomposition of TiH_2 and two steps foaming of Al alloy [J]. Science in China: B, 2005, 48(6): 523-529.
- [23] 汤小东,何德坪. 球形孔通孔和闭孔泡沫铝合金的超声衰减性能[J]. 材料研究学报, 2005, 19(4): 407-412.
Tang Xiaodong, He Deping. Ultrasonic attenuation properties of porous and cellular Al alloy foam with spherical pore [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2005, 19(4): 407-412.
- [24] Wood J T. Production and application of continuously cast, foamed aluminum [C]//Banhart J, Eifert H. Proc Fraunhofer USA Metal Foam Symposium. Berlin: MIT Verlag, 1997: 31-35.
- [25] Degischer H P, Kriszt B. Handbook of cellular metals: production, processing, applications [M]. Wein-

- heim: Wiley-VCH, 2002: 112-117.
- [26] Baumeister J, Banhart J, Weber M. Aluminum foams for transport industry [J]. *Materials & Design*, 1997, 18(4/6): 217-220.
- [27] Gergely V, Curran D C, Clyne T W. The FOAM-CARP process: foaming of aluminium MMCs by the chalk-aluminium reaction in precursors [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(16): 2301-2310.
- [28] 杨东辉,何德坪. 氢化钛热分解特性与小孔径低孔隙率泡沫铝合金 [J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(12): 2021-2028.
- Yang Donghui, He Deping. Thermal decomposition properties of titanium hydride and Al alloy foam with low porosity and small pore diameter [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(12): 2021-2028.
- [29] Sosnick B. Process for making foamlike mass of metal: USA, 675,2434775 [P]. 1948-01-20.
- [30] Jin I, Kenny L D, Sang H. Method of producing lightweight foamed metal: USA, 511697 [P]. 1992-04-03.
- [31] 上野英俊,秋山茂. 熔融アルミニウムの发泡性にばすカルシウム添加効果[J]. *轻金属*, 1987, 37(1): 42-47.
- [32] Alulight International GmbH. Product information sheet [EB/OL]. [2006-09-01]. <http://www.alulight.com>.
- [33] 何德坪,邹毅,尚金堂. 低孔隙率闭孔泡沫铝合金的制备方法:中国,200310106496.2 [P]. 2003-12-03.
- [34] Babcsán N, Leitmeier D, Degischer H P. Foamability of particle reinforced aluminium melt [J]. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*, 2003, 34(1): 22-29.
- [35] Körner C, Berger F, Arnold M, et al. Influence of processing conditions on morphology of metal foams produced from metal powder [J]. *Materials Science and Technology*, 2000, 16(7/8): 781-784.
- [36] Simone A E, Gibson L J. Aluminum foams produced by liquid-state processes [J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(9): 3109-3123.
- [37] 梁晓军,朱勇刚,陈锋,等. 泡沫铝芯三明治板的粉末冶金制备及其板/芯界面研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2005, 23(1): 77-80.
- Liang Xiaojun, Zhu Yonggang, Chen Feng, et al. Research on preparation of aluminium foam sandwich by powder metallurgical method and face plate/foam core interfacial microstructure [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2005, 23(1): 77-80.
- [38] Matijasevic B, Görke O, Banhart J. Zirconium hydride—a possible blowing agent for making aluminium foams [C]//Nakajima H, Kanetake N. *Proc of Met-Foam 2005*. Sendai, Japan: Japan Institute of Metals, 2005: 106-107.
- [39] Matijasevic-Lux B, Banhart J, Fiechter G, et al. Modification of titanium hydride for improved aluminium foam manufacture [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(7): 1887-1900.
- [40] Yang Zhimao, Fang Jixiang, Ding Bingjun. Effect of SiO₂ coating layer morphology on TiH₂ gas release characteristic [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 290(2): 305-309.
- [41] 王斌,何德坪,舒光冀. 铝合金泡沫化过程中影响成核的两个工艺因素对孔结构的影响 [J]. *铸造*, 1998(4): 8-11.
- Wang Bin, He Deping, Shu Guangji. Effect of two factors influencing the nucleation in the foaming process of Al-alloy on the cell structure [J]. *Casting*, 1998(4): 8-11.
- [42] 王怡红,赵军,宋苇,等. TiH₂ 的 SiO₂ 凝胶包裹对其释氢的影响[J]. *东南大学学报*, 1999, 29(6): 145-148.
- Wang Yihong, Zhao Jun, Song Wei, et al. Effect of silicon dioxide gel coating of titanium dihydride on its hydrogen liberation [J]. *Journal of Southeast University*, 1999, 29(6): 145-148.
- [43] Kennedy A R, Lopez V H. The decomposition behavior of as-received and oxidized TiH₂ foaming agent powder [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, A357: 258-263.
- [44] Leitmeier D, Degischer H P, Flankl H J. Development of a foaming process for particulate reinforced aluminum melts [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2002, 10(4): 735-740.
- [45] 罗洪杰,姚广春,张晓明,等. 泡沫铝制备过程中增粘剂的选择 [J]. *材料与冶金学报*, 2004, 3(4): 280-284.
- Luo Hongjie, Yao Guangchun, Zhang Xiaoming, et al. Selection of viscosity increaser in aluminum foam preparation [J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2004, 3(4): 280-284.
- [46] 宋振纶,何德坪. 铝熔体泡沫形成过程中粘度对孔结构影响[J]. *材料研究学报*, 1997, 11(3): 275-279.
- Song Zhenlun, He Deping. Effects of viscosity on pore structure in foaming process of molten aluminum [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1997, 11(3): 275-279.

- [47] 戴戈,何德坪,尚金堂. 铝合金熔体泡沫化过程中粘度的变化 [J]. 材料研究学报, 2005, 19(1): 35-41.
Dai Ge, He Deping, Shang Jintang. Change of the viscosity in the foamed process of Al alloy melt [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2005, 19(1): 35-41.
- [48] 邹毅. 新型球形孔低孔隙率泡沫铝合金制备及相关性能研究 [D]. 南京:东南大学材料系, 2004.
- [49] Wu Zhaojin, He Deping. Changes in porosity of foamed aluminum during solidification [J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(18): 1667-1672.
- [50] Koza E, Leonowicz M, Wojciechowska S, et al. Compressive strength of aluminium foams [J]. Materials Letters, 2003, 58: 132-135.
- [51] 王斌,何德坪. 泡沫铝合金压缩及能量吸收性能 [J]. 金属学报, 2000, 36(10): 1037-1040.
Wang Bin, He Deping. Compressive property and energy-absorption of foamed Al alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(10): 1037-1040.
- [52] Han Fusheng, Zhu Zhenggang. Mechanical behavior of foamed aluminum [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(2): 291-299.
- [53] Bernard P. Particles as surfactants-similarities and differences [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002, 7(1/2): 21-41.
- [54] Sun Y Q, Gao T. The optimum wetting angle for the stabilization of liquid-metal foams by ceramic particles: experimental simulation [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2002, 33(10): 3285-3292.
- [55] Kömer C, Arnold M, Singer R F. Metal foam stabilization by oxide network particles [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 396(1/2): 28-40.
- [56] 何德坪,何思渊,尚金堂. 超轻多孔金属的进展与物理学 [J]. 物理学进展, 2006, 26(3/4): 346-350.
He Deping, He Siyuan, Shang Jintang. Progress in ultra-light porous metal and physics [J]. Progress in Physics, 2006, 26(3/4): 346-350.
- [57] Babcsán N, Leitmeier D, Banhart J. Metal foams — high temperature colloids: ex situ analysis of metal foams [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 261(1/3): 123-130.
- [58] Chino Y, Nakanishi H, Kobata M, et al. Processing of a porous 7075 Al alloy by bubble expansion in semi-solid state [J]. Scripta Materiala, 2002, 47(11): 769-773.

(编辑 葛赵青)