

纯铝基泡沫铝材料的制备工艺

李 兵, 姚广春, 王 永, 罗洪杰

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘 要: 用熔体发泡法制备纯铝基泡沫铝. 采取快速搅拌加发泡剂的方法, 解决了在高于纯铝熔点温度下, 发泡剂分解速度快而不利于均匀混合到熔体中的难点; 重点研究了发泡时间对制得的纯铝基泡沫铝质量的影响. 研究表明, 制备质量优良的纯铝基泡沫铝材料的最佳工艺条件为: 增黏剂金属钙的加入量为 2%~3%; 增黏剂搅拌时间为 4~5 min; 发泡剂的加入量为 1.0%~1.5%; 加发泡剂时熔体的温度为 690~700 ℃; 搅拌速度为 1 500~1 800 r/min, 搅拌时间为 3 min, 发泡剂控制在 1.5 min 内加完, 发泡时间为 4~5 min; 自然冷却法冷却. 压缩性能的检测结果表明, 纯铝基泡沫铝的压缩强度比 Al-Si 合金泡沫铝的压缩强度要低很多, 但其有一个很宽的塑性平台, 是一种典型的塑性泡沫材料.

关键词: 纯铝基泡沫铝; 制备工艺; 熔体发泡法; 性能检测; 压缩性能

中图分类号: TG 146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-3026(2007)08-1159-04

On the Preparation Process of Foamed Pure Aluminum

LI Bing, YAO Guang-chun, WANG Yong, LUO Hong-jie

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China. Correspondent: LI Bing, E-mail: liyufeng13@163.com)

Abstract: The foamed pure Al was prepared by way of melt foaming process. Rapid stirring to add foaming agent was used to address the difficulty that the high decomposition rate of foaming agent is unfavorable to mixing the agent homogeneously into melt when the temperature is higher than the melting point of pure Al. How the foaming time affects the quality of the foamed pure Al was investigated. The results showed that the optimal processing parameters for the preparation of high-quality foamed pure Al are as follows: the adding amount of metallic Ca as viscosifier is 2~3wt%, stirring time for favorable viscosifying effect 4~5 min, adding amount of foaming agent 1.0~1.5wt% when the melt temperature is 690~700 ℃, stirring speed 1 500~1 800 rpm, stirring time 3 min, foaming agent adding time within 1.5 min and foaming time 4~5 min. Then, the foamed pure Al just prepared is cooled naturally. The compressibility test results revealed that although compressive strength of foamed pure Al is much lower than that of Al-Si alloy foam, the former is a typical plastic foam material which provides a wide range of plasticity.

Key words: foamed pure Al; preparation process; melt foaming; performance testing; compressibility

泡沫金属是 20 世纪 80 年代后期在国际上迅速发展起来的一种新型工程材料, 具有密度低、刚度大、比表面积大、减震性能好、消声性能好、电磁屏蔽性能高等优异物理性能和良好的机械性能, 在许多高科技领域得到了广泛应用^[1-3]. 泡沫金属中的泡沫铝由于其制备相对容易和广泛的工业用途, 越来越引起人们的关注. 泡沫铝合金材料的制备已经有文献报道^[4-6], 但纯铝基泡沫铝的制

备工艺研究很少有文献报道. 由于基体金属纯铝具有很好的韧性, 所以纯铝基泡沫铝有很好的吸收冲击能量的性能, 在缓冲吸能方面将有广阔的应用前景.

本文研究了制备纯铝基泡沫铝的工艺条件, 制备出了质量优良的纯铝基泡沫铝材料, 并对其压缩性能进行了检测.

收稿日期: 2006-08-19

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2004AA33G060); 辽宁省科技攻关计划项目(2003221004).

作者简介: 李 兵(1981-), 男, 湖北黄石人, 东北大学博士研究生; 姚广春(1947-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

1 实验方法

采用熔体发泡法制备纯铝基泡沫铝材料,该方法不仅设备要求简单,而且适于规模化生产大规格的泡沫铝,其工艺过程为:首先将纯 Al 熔化;随后加入 Ca 等增黏剂使 Al 熔体黏度增加,以防止发泡过程中气泡从熔体中逸出;然后加入发泡剂 TiH_2 搅拌混合,并使其产生大量的气体,在熔体中形成均匀的气泡;最后经冷却使熔体中的气泡滞留在熔体内部。本文对铝液的增黏、加发泡剂并搅拌混合、发泡、冷却等工艺进行了研究。

2 结果与讨论

2.1 熔体增黏

铝液的增黏是制备泡沫铝过程中一个重要的步骤,发泡剂分解产生的气体经过搅拌均匀分布在熔体中,在冷却过程中,如果熔体不具备一定的黏度,形成的气泡就会上浮而逸出熔体的表面,形成不了泡沫体;或者,气泡之间通过泡壁破裂而互相合并,而形成较大的空洞。

国内外学者对铝液中加入金属钙进行增黏做了许多研究工作,基本上认为铝液黏度的增大是加入钙后生成的复合氧化物和金属间化合物两者共同作用的结果^[7-8]。铝液经搅拌后加速氧化并使液面氧化物卷入熔体内部而使熔体内摩擦力提高,从而增加熔体的黏度,但是靠搅拌产生氧化物来增加熔体的黏度还无法达到理想的效果。加入钙后,熔体中由于生成了 CaO 和 Al_2O_3 的复合氧化物 ($3CaO \cdot 5Al_2O_3$),从而加速了熔体表面 $\gamma-Al_2O_3$ 膜的溶解,进而生成更多的复合氧化物,这种复合氧化物对熔体起到增黏作用。伴随着钙的加入,生成了一种悬浮在熔体中的高熔点的金属间化合物 $CaAl_2$ 。 $CaAl_2$ 具有较高的熔点 ($1077\text{ }^\circ\text{C}$),它悬浮在熔体当中也使熔体的黏度增加。金属间化合物与铝熔体的界面张力要比氧化物与铝熔体的界面张力小,它比氧化物更容易悬浮在熔体中,金属间化合物另外一个作用就是在熔体中起到异质形核剂的作用^[4]。在高氧化度的条件下,由于金属间化合物容易被氧化成复合物,对其存在是不利的,所以在增黏过程中要适当控制熔体的氧化程度,增黏搅拌时间不宜过长。

本实验条件下确定的增黏工艺条件为:增黏剂金属钙的加入量为 $2.0\% \sim 3.0\%$,增黏搅拌时间为 $4 \sim 5\text{ min}$ 。

2.2 加入发泡剂及搅拌混合

加入发泡剂及搅拌混合是制备泡沫铝过程中

的一个主要步骤,在这个过程中加发泡剂时熔体的温度、发泡剂的加入量、搅拌速度和搅拌时间是需要考察的主要工艺因素。

2.2.1 加发泡剂时熔体的温度

发泡剂是靠搅拌浆的作用加入到熔体中并与之混合,当发泡剂和熔体混合均匀后,进入随炉温发泡阶段,在这个阶段中发泡剂将进行分解,产生的气体在熔体中形成气泡。发泡剂的分解速率随着温度的升高而加快,在高于纯铝熔点 ($660\text{ }^\circ\text{C}$) 的温度下加发泡剂时,由于温度太高,在加入过程中会损失很多发泡剂,以至在搅拌混合后的发泡过程中,发泡剂分解产生的气体量过少(即随炉温发泡过程中,发泡能力已较差)^[9],这样制得的泡沫铝密度较大,孔隙率较小,所以发泡剂的加入应该尽量控制在较低的温度下进行。但温度太低时,熔体的黏度很大,发泡剂加入后,熔体搅拌很困难,发泡剂很难在熔体中均匀分布,这样制得的泡沫铝孔隙不均匀,有的地方由于发泡剂团聚而产生大孔洞。实验中确定加发泡剂时熔体温度为 $690 \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.2.2 发泡剂的加入量

根据理论计算,发泡剂加入量为熔体质量的 0.22% 时,若完全分解用作发泡,则熔体的体积膨胀 10 倍,制得的泡沫铝密度可达 0.27 g/cm^3 。但是考虑到氢化钛在发泡时间内的分解率,以及氢化钛在搅拌过程中的燃烧损失和飞扬损失,加 0.22% 的氢化钛是远远不够的。

实验时随着发泡剂量的增多,泡沫铝材料的密度下降,孔隙率增大,因此单从密度和孔隙率两个方面考虑,增加发泡剂是有利的,但是从制得的泡沫铝的孔隙状况来看,发泡剂过多时制得的纯铝基泡沫铝孔壁较薄,但是中间存在着很多通孔,以及有气孔合并的现象;发泡剂过少时泡孔较小,孔壁较厚,且发泡高度较低。当发泡剂加入量为 $1.0\% \sim 1.5\%$ 时,制得的泡沫铝孔隙均匀,无泡层也较少。

2.2.3 搅拌速度与搅拌时间

在实验过程中,搅拌的作用是使发泡剂加入到熔体中并均匀混合,所以搅拌的效果直接影响后期发泡的质量,混合不均匀或者搅拌过度都得不到高质量的泡沫铝产品。制备纯铝基泡沫铝,加发泡剂时熔体的温度必须在纯铝熔点 ($660\text{ }^\circ\text{C}$) 以上。由于温度太高,开始时发泡剂分解太快,以至发泡剂进入熔体后,分解产生的气体使熔体快速形成泡沫,这样搅拌时就很难形成漩涡,后期发泡剂很难加入到熔体中去;而发泡剂在开始阶段分

解很快, 667 °C 时 100 s 内其分解率已达 75% 以上^[10], 即使经过长时间的搅拌使发泡剂全部加入到熔体中, 此时发泡能力已较差. 所以必须使发泡剂尽快加入到熔体中去. 快速搅拌能使发泡剂快速加入到熔体中去, 可以与熔体快速混合均匀. 实验中确定的搅拌速度为 1 500~1 800 r/min, 搅拌时间为 3 min, 发泡剂控制在 1.5 min 加完.

2.3 发 泡

搅拌结束后, 熔体在坩锅中随炉温发泡, 所以前期加入发泡剂时的熔体温度对这一工序有比较大的影响. 影响熔体发泡效果的另一个因素就是发泡时间, 控制好发泡时间才能制备出质量好的泡沫铝产品. 实验发现发泡时间过短, 制得的泡沫铝材料密度较大, 孔隙率较小. 图 1 为制得的泡沫铝密度、孔隙率与发泡时间的关系曲线. 从图 1 中可以看出, 延长发泡时间可提高泡沫铝的孔隙率, 降低其密度; 但是实验发现, 发泡时间过长, 泡沫铝内部就会形成通孔和空洞等缺陷, 如图 2a 圆圈标出所示. 这是由于发泡时间过长时气泡内部气压增大, 使气泡壁变薄, 由于纯铝凝固时收缩率较大, 在冷却时制得的泡沫纯铝中心部分孔壁进一步变薄, 从而产生缺陷. 所以发泡时间也不宜过长, 合适的发泡时间为 4~5 min.

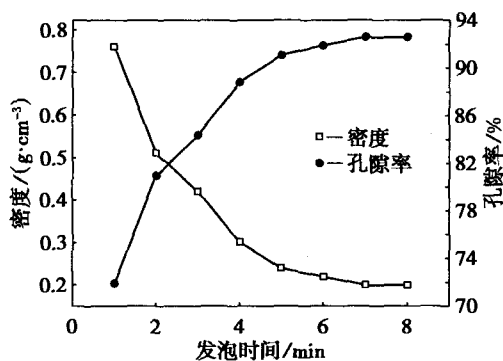


图 1 泡沫铝的密度、孔隙率与发泡时间的关系曲线

Fig. 1 Relationship between density, porosity and foaming time of foamed aluminum prepared

2.4 冷 却

制备泡沫铝的冷却方式主要有水冷、风冷和自然冷却. 实验结果表明, 冷却效果不仅仅与冷却方式有关, 而且与发泡时间有很大关系. 当发泡时间过长时, 由于泡沫铝热传导系数很低, 隔热性能很好, 即使采用强制冷却, 其中心部分也会出现空腔或裂纹^[11]. 当控制合适的发泡时间时, 采用自然冷却的方式可以得到孔隙均匀、内部无缺陷的泡沫铝产品.

采用合适的增黏、加发泡剂并搅拌混合、发

泡、冷却等工艺条件制备出的泡沫铝纵截面照片如图 2b 所示, 其密度为 0.322 g/cm³.

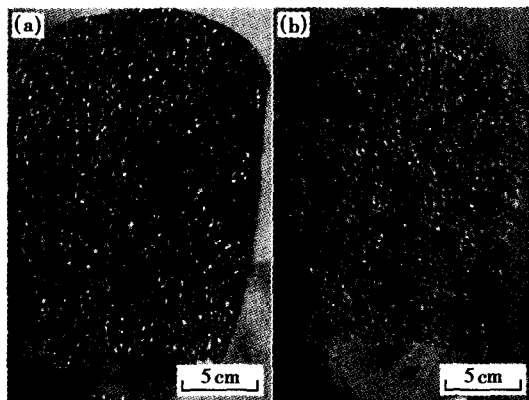


图 2 泡沫铝纵切面照片

Fig. 2 Vertical section morphologies of foamed pure aluminum

(a) — 发泡时间为 6 min 时制得的泡沫铝;
(b) — 孔隙均匀的泡沫铝.

3 纯铝基泡沫铝材料压缩性能检测

测试材料规格为 20 mm × 20 mm × 20 mm, 密度分别为 0.31, 0.375, 0.548 g/cm³. 检测在东北大学轧制与连轧自动化国家重点实验室微机控制电子万能试验机上进行. 通过控制压头的位移速度来控制试样的应变速率, 应变速率为 10⁻³ m/s, 应变-应力曲线如图 3 所示.

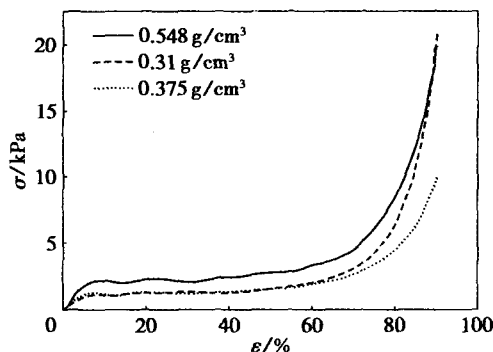


图 3 纯铝基泡沫铝的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain relationship of foamed pure aluminum

从图 3 中可以看出, 纯铝基泡沫铝压缩过程中存在 3 个阶段: 弹性阶段, 塑性平台阶段和密实阶段. 其压缩应力-应变曲线表现出与文献^[12]相类似的典型塑性泡沫变形特征: 从线弹性段逐渐平滑地向平台段过渡, 在平台段随应变增加而缓慢上升, 经过较长时间的塑性变形后, 因结构中的孔洞闭合使得应力开始急剧上升而到达密实段. 从图 3 和文献^[13]中 Al-Si 闭孔泡沫铝压缩曲线可以看出, 纯铝基泡沫铝压缩时其压缩强度为 2.5 MPa, 比 Al-Si 合金泡沫铝的压缩强度(10~25 MPa)要低得多, 但纯铝基泡沫铝压缩曲线

中有个很宽的塑性平台阶段,在这个阶段应力几乎不变,而应变可达 70%。

由于塑性变形阶段平台很宽,在这个阶段泡沫铝可以吸收大量的压缩能量,而这个变形过程是在较小的压力范围内进行的。作为吸能防护材料的重要特性,就是在保持较低的流动应力下产生大量的塑性变形,以充分发挥单位体积材料的能量吸收性能,这意味着纯铝基泡沫铝具有良好的吸收压缩能量的性能,在缓冲吸能方面将有广阔的应用前景。

4 结 论

(1) 实验研究得到了最佳工艺条件,成功制得纯铝基泡沫铝材料,其密度为 $0.3\sim 0.6\text{ g/cm}^3$ 。

(2) 控制好发泡时间,采用自然冷却法冷却,可以避免泡沫铝内部缺陷(裂纹)的产生。

(3) 纯铝基泡沫铝压缩强度约为 2.5 MPa ,远低于 Al-Si 合金泡沫铝,但是其有一个很宽的塑性平台,在这个阶段应力几乎不变,应变可达 70%,是一种典型的塑性泡沫铝材料。

参考文献:

- [1] Banhart J. Manufacture, characterization and application of cellular metal and metal foam[J]. *Progress in Materials Science*, 2001,46(3):559-632.
- [2] Ashby M F, Lu T J. Metal foams: a survey[J]. *Science in China: Ser B*, 2003,46(6):521-532.
- [3] Gergely V, Curran D C, Clyne T W. The FOAMCARP process: foaming of aluminum MMCs by the chalk-aluminum reaction in precursors [J]. *Composites Science and Technology*, 2003,63(16):2301-2310.
- [4] 罗洪杰. 熔体发泡法制备泡沫铝材料的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2005.
(Luo Hong-jie. Study on preparation of aluminum foam by foaming in melt[D]. Shenyang: Northeastern University, 2005.)
- [5] Shang J T, He D P. The two steps thermal decomposition of titanium hydride and two steps foaming of Al alloy [J]. *Science in China: Ser B*, 2005,48(6):523-529.
- [6] 周芸,左孝青,许星,等. 泡沫 Al-6Si 合金的制备工艺研究[J]. 稀有金属, 2004,28(1):191-194.
(Zhou Yun, Zuo Xiao-qing, Xu Xing, et al. Manufacture of Al-6Si foam by melt route processes[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2004,28(1):191-194.)
- [7] Sakamoto M, Hirai S, Akiyama S, et al. Effects of calcium addition on the foamability of molten aluminum[J]. *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 1987,37(1):42-47.
- [8] 吴铿,潜伟,储少军,等. 制备泡沫铝时增黏过程的基础研究[J]. 中国有色金属学报, 1998,8(A01):80-85.
(Wu Keng, Qian Wei, Chu Shao-jun, et al. Research of the process of increasing viscosity for producing foam Al[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998,8(A01):80-85.)
- [9] 程昊. 熔体直接发泡法制备泡沫铝材料的研究[D]. 沈阳:东北大学, 1999.
(Cheng Hao. Preparation of Al foam material by direct foaming in melt[D]. Shenyang: Northeastern University, 1999.)
- [10] Yang D H, He D P, Yang S R. Thermal decomposition kinetics of titanium hydride and Al alloy melt foaming process [J]. *Science in China: Ser B*, 2004,47(6):512-520.
- [11] 王政红,陈派明. 发泡法制备泡沫铝[J]. 材料开发与应用,1998,13(3):30-32.
(Wang Zheng-hong, Chen Pai-ming. Fabrication of foamed aluminum by foaming technique [J]. *Development and Application of Materials*, 1998:13(3):30-32.)
- [12] Han F S, Zhu Z G. The mechanical behavior of foamed aluminum[J]. *Journal of Materials Science*, 1999,34(2):291-299.
- [13] 尉海军,李兵,姚广春,等. Al-Si 闭孔泡沫铝材料压缩行为[J]. 东北大学学报:自然科学版, 2006,27(10):1126-1129.
(Yu Hai-jun, Li Bing, Yao Guang-chun, et al. Influence of relative density on compressive behavior of Al-Si closed-cell aluminum foam[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2006,27(10):1126-1129.)