

熔体发泡法制备闭孔泡沫铝的工艺研究进展

张 赞¹ 王占忠¹ 夏兴川² 闫朋涛¹ 赵素梅¹ 乔建生¹ 李印峰¹

(1.邢台学院物理与电子工程学院; 2.河北工业大学材料科学与工程学院)

摘 要 闭孔泡沫铝具有轻质、高比强度与比刚度、阻燃、吸能减震与隔音性能优良等特性,在交通、航空航天和建筑等领域具有广阔的应用前景。熔体发泡法是工业化应用最广泛的闭孔泡沫铝制备方法,但其所制备的泡沫铝仍然存在发泡过程中气泡稳定性较差且生产成本较高等问题。基于此,重点讨论了影响闭孔泡沫铝孔结构的主要工艺因素,总结了常用增粘剂、发泡剂的特点,分析了增粘、发泡和凝固工艺参数对闭孔泡沫铝孔径和孔隙率等的影响,最后对熔体发泡法制备闭孔泡沫铝的工艺进行了展望。

关键词 闭孔泡沫铝;熔体发泡法;工艺;孔结构

中图分类号 TG146.21

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.06.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research Progress in Closed-cell Aluminum Foam Fabricated by Melt Foaming Method

Zhang Zan¹, Wang Zhanzhong¹, Xia Xingchuan², Yan Pengtao¹,

Zhao Sumei¹, Qiao Jiansheng¹, Li Yinfeng¹

(1.College of Physics and Electronic Engineering, Xingtai University;

2.School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology)

Abstract: Closed-cell aluminum foam has excellent characteristics, such as light weight, high specific strength, high specific stiffness, flame retardancy, energy absorption and vibration damping, sound insulation, which has a broad prospect in transportation, aerospace, architecture and other fields. Melt foaming method is widely used in industry for preparing closed-cell aluminum foam. Nevertheless, there still exists problems including poor bubble stability in the foaming stage and high cost in closed-cell aluminum foam fabricated by melt foaming method. On this basis, main process factors affecting pore structure of closed-cell aluminum foam were discussed. The characteristics of common thickening and foaming agents were summarized. The influence law of thickening, foaming and freezing process parameters on porosity and pore diameter of closed-cell aluminum foam were analyzed. Finally, the process of preparing closed-cell aluminum foam by melt foaming method was prospected.

Key Words: Closed-cell Aluminum Foam, Melt Foaming Method, Process, Pore Structure

泡沫铝由金属铝骨架和气孔构成,既有金属特性又有多孔材料结构特征,是一种新型结构-功能一体化材料。按照孔结构特征,泡沫铝可分为闭孔泡沫铝和开孔泡沫铝。其中,闭孔泡沫铝由于具有较高的比强度和能量吸收能力,在结构应用上受到了广泛关注^[1]。目前,闭孔泡沫铝的制备方法主要有熔体发泡法、粉末冶金法、直接吹气法等。与其他方法相比,熔体发泡法由于设备简单,不受产品尺寸限制,适用于工业化生产,因此被广泛应用于制备闭孔泡沫铝。然而,孔结构(表征孔结构的参数主要有孔隙率、孔径等^[2])对闭孔泡沫铝的力学性能影响很大^[3,4],熔体发泡法虽然在一定程度上

可以整体调控泡沫铝的孔结构,但是其发泡过程中气泡稳定性较差。另外,常用增粘剂钙粒和发泡剂氢化钛价格较高,增加了泡沫铝的制备成本。因此,孔结构控制和降低生产成本得到研究者重视。

目前,通过对熔体发泡法制备闭孔泡沫铝的工艺进行研究和分析,是控制泡沫铝孔结构和降低其制备成本的最直接手段。研究表明,增粘剂和发泡剂的选择、增粘和发泡搅拌时间以及搅拌速率、增粘和发泡温度、保温时间、冷却方式等均会对泡沫铝孔洞的形成及分布产生影响^[1,5,6],但是系统分析其工艺研究进展的综述很少。因此,本课题从熔体发泡法制备闭孔泡沫铝的工艺

收稿日期:2021-10-12;修改稿收到日期:2021-11-12

基金项目:河北省教育厅青年拔尖人才资助项目(BJ2021100);邢台市科技局青年人才计划资助项目(2020ZZ043)

第一作者简介:张赞,女,1988年出生,讲师,河北邢台(054001),E-mail:zhangzan0706@163.com

通信作者:夏兴川,男,1981年出生,研究员,天津(300401),E-mail:xc_xia@hebut.edu.cn

引用格式:张赞,王占忠,夏兴川,等.熔体发泡法制备闭孔泡沫铝的工艺研究进展[J].特种铸造及有色合金,2022,42(6):732-739.

ZHANG Z, WANG Z Z, XIA X C, et al. Research progress in closed-cell aluminum foam fabricated by melt foaming method[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(6):732-739.

出发,重点论述了增粘、发泡和冷却过程,研究了影响闭孔泡沫铝孔结构的因素以及控制手段,以期更好地实现闭孔泡沫铝孔结构的控制,为采用熔体发泡法制备闭孔泡沫铝提供经验与帮助,加速泡沫铝的商业化应用。

1 熔体发泡法工艺过程

熔体发泡法是指在铝熔体中加入增粘剂,使其粘度增大,然后加入发泡剂,保温熔体使发泡剂分解产生气体,形成气泡,最后冷却得到泡沫铝。熔体发泡法制备闭孔泡沫铝的步骤主要包括:熔化、增粘、发泡和冷却 4 个阶段^[7~9],工艺流程见图 1。

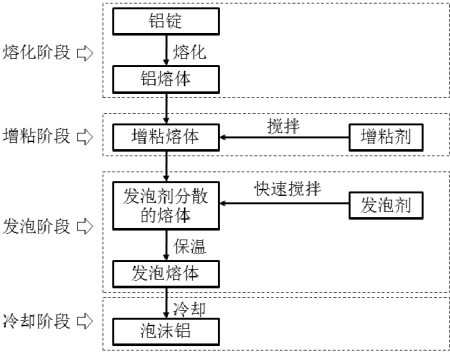


图 1 熔体发泡法制备泡沫铝的工艺流程图

Fig.1 Flow chart of preparing aluminum foam by melt foaming method

2 增粘控制

增粘阶段获得的铝熔体粘度大小直接影响发泡过程中发泡剂的分散和孔洞的形成,因此需要对增粘过程进行控制,获得理想的粘度。戴戈等^[10]采用新型扭矩传感仪得到铝合金熔体泡沫化过程的最佳粘度为 0.091~0.092 Pa·s。研究表明,增粘剂的选择和含量、增粘温度、增粘搅拌速率以及搅拌时间均对熔体粘度产生影响,进而影响泡沫铝孔洞的形成。

2.1 增粘剂的选择

增粘剂主要分为两类:①耐高温固相陶瓷颗粒(如 SiC、Al₂O₃等);②在铝熔体中可形成固相化合物的合金元素(如 Ca、Mg 等)。常用增粘剂的特点见表 1。

合适的熔体粘度不仅可以阻止气泡上浮,而且可以防止液膜变薄或破裂^[24]。增粘剂的机理是在熔体中形成固相粒子。从增粘剂种类来看,固相粒子的来源主要存在 3 种形式:①直接在熔体中加入的高熔点陶瓷颗粒;②与熔体反应原位生成的金属间化合物;③因搅拌卷入空气而形成的氧化物及复合氧化物。另外,固相粒子的形状、分布及数量也会影响熔体粘度^[13]。目前,大多数研究仍是以 Ca 颗粒为增粘剂,这是因为与陶瓷

表 1 用于制备泡沫铝的增粘剂的特点比较

Tab.1 Characteristic comparison of different thickening agents for aluminum foam fabrication

增粘剂种类	增粘特点
陶瓷颗粒	Al ₂ O ₃ 促进形核,稳定气泡,但在铝液中几乎不润湿,增粘效果较差,制备的泡沫铝孔隙率低 ^[11~13] 。
	SiC 促进形核和稳定气泡,但基本属于机械增粘,增粘效果较差,制备的泡沫铝孔隙率低 ^[12,14] 。
	粉煤灰(主要成分为 SiO ₂ 和 Al ₂ O ₃) 价格便宜,稳定气泡,有一定的增粘效果,但成分不稳定,粒径差异对增粘效果产生不同影响 ^[13~16] 。
合金元素	Ca 形成氧化物(CaO、Al ₂ O ₃)和复合氧化物,且有金属间化合物生成(CaAl ₂),增粘效果明显 ^[12,13] 。
	Mg 形成氧化物(MgO、Al ₂ O ₃)和复合氧化物,且有金属间化合物生成(Mg _x Al _y),降低铝熔体的表面张力,起到一定的增粘作用 ^[13,17~22] 。
	Al 增加液态金属内摩擦力,有氧化物形成(Al ₂ O ₃),稳定气泡,增加熔体粘度 ^[23] 。

颗粒相比,Ca 颗粒与铝熔体的润湿性较好;与其他合金元素相比,Ca 与铝熔体形成的金属间化合物的形状更加复杂、数量较多,分布呈网状^[13],这促使 Ca 的增粘效果优于其他增粘剂。

还有研究者不使用增粘剂制备了泡沫铝^[25,26]。HU Z Y 等^[27]在未添加增粘剂的情况下,以 CaCO₃为发泡剂制备了泡沫铝,但在制备过程中加入了 Mg。李军等^[28]也在同种条件下获得泡沫铝,并且指出,添加 Mg 可促使 Mg、Al 和 CaCO₃反应生成氧化物起到增粘作用。BHOGI S 等^[19, 21]在没有增粘过程的情况下,以预氧化的 TiH₂为发泡剂获得了泡沫铝合金,但是该研究中也添加了 Mg,证明 Mg 有稳定熔体中气泡的作用。SASIKUMAR S 等^[29]未添加增粘剂,以 TiH₂和铝粉的混合物作为发泡剂制备了孔结构基本均匀的泡沫铝。虽然未添加增粘剂,但是在制备过程中均引入了合金元素或粉末。迄今为止,无增粘剂添加制备泡沫铝的研究较少,还需进一步深入研究。

2.2 增粘剂的添加量

在熔体中增粘剂的添加量直接影响其粘度,一般熔体粘度随着增粘剂含量的增大而增大^[23, 30]。当增粘剂含量过高时,熔体粘度过大会导致发泡剂难以分散,形成不均匀的孔结构;当增粘剂含量较少时,熔体粘度较小会使气体逸出、易合并破灭,难以稳定存在,影响发泡剂的发泡效果。

章杰^[31]分别加入 1.5%、2%、2.5%、3%的 Ca 颗粒到铝熔体中,研究了 Ca 含量对孔结构的影响,发现当

Ca 的添加量较低时,熔体的粘度较低,发泡剂分解生成的气体逸出,导致孔隙率较低;当 Ca 的添加量过高时,导致熔体的粘度过高,发泡剂分散不均匀,形成局部大孔;同时,当 Ca 含量为 2.5% 时,制备的泡沫铝孔隙率较高且孔径较小,获得最优的发泡效果。龚成龙等^[18]研究了增粘剂中 Mg 粉的添加量(1%、1.5%、2%)对泡沫铝孔结构的影响,发现当 Mg 粉加入量为 1.5% 时,泡沫铝的孔洞更加规整且孔壁更加光滑,孔隙率最大达 61%。

增粘剂加入量会直接造成泡沫铝孔结构的变化,选择合适的增粘剂加入量尤为重要,对于常用增粘剂 Ca 颗粒的添加量一般为 1.5%~2.5%^[1, 6, 32~35]。

2.3 增粘温度

增粘温度是指在增粘阶段加入增粘剂时熔体的温度,一般选择在铝熔点或铝合金液相线温度以上、粘度随温度变化较小的低温区域^[30]。但是,对于合金元素类增粘剂,增粘温度会影响增粘剂在铝熔体中的反应结果。

许正斌^[36]以纯铝为基体材料,指出加入增粘剂 Ca 颗粒的最低温度应在 730 °C 以上,在 750 °C 左右较为合适,有助于 Ca 在铝熔体中的溶解和反应,形成高熔点金属间化合物 Al_4Ca 。章杰^[31]以 ZL104 铝合金为基体材料,分别在增粘温度为 760、780、800、820 °C 下向铝液中加入 Ca 颗粒,通过对比,发现在 800 °C 时加入增粘剂增粘效果最佳。同时指出,增粘温度较低使增粘剂在铝熔体中不能充分反应生成高熔点化合物,增粘效果差;增粘温度过高,不仅使熔体流动性提高而且会使熔体氧化过多,影响熔体质量。也有很多研究将增粘温度选择在 660~720 °C 范围内^[6, 34, 35, 37~39],可能是因为基体材料和增粘搅拌时间等共同影响了增粘剂的溶解和反应,导致在不同温度下出现不同的增粘效果。因此,在选择增粘温度时,需要综合考虑基体材料、增粘剂及含量、增粘搅拌时间及速率等因素的影响。

2.4 增粘搅拌时间及速率

对于陶瓷颗粒类增粘剂,增粘搅拌时间主要是将其均匀分散于熔体中的时间。一般,与合金元素类增粘剂相比,陶瓷颗粒类增粘剂的增粘搅拌时间相对较短。NAVA M G 等^[11, 40]以陶瓷颗粒为增粘剂,增粘搅拌 2 min 制备了泡沫铝。

对于合金元素类增粘剂,增粘搅拌时间包括在熔体中分散增粘剂的时间和增粘剂与熔体发生反应生成金属间化合物的时间。当增粘搅拌时间较短时,增粘剂在熔体中可能出现均匀分散性较差或反应不完全而生成的金属间化合物较少等现象,增粘效果较差;适当延长

增粘搅拌时间有利于金属间化合物的生成,提高气孔分布均匀性^[36]。一般铝熔体粘度随着增粘搅拌时间的延长而增大,但搅拌时间过长则粘度增大速度变缓。这是因为前期随着搅拌时间延长,生成的金属间化合物增多,因此熔体粘度增大;当增粘剂充分反应后,随着搅拌时间继续延长,生成的金属间化合物越来越少,熔体粘度增大变慢,并且长时间的搅拌也会使熔体氧化较大,因此一般选择增粘搅拌时间为 5~15 min^[30]。

增粘搅拌速率是指在增粘阶段加入增粘剂后搅拌熔体的速率,一般为 400~800 r/min^[38]。搅拌速率较小,不利于增粘剂的均匀分散。随着搅拌速率的增大,增粘剂的分散均匀性提高且溶解速度加快,因此提高搅拌速率可以适当减少增粘搅拌时间,但不同结构搅拌浆的增粘搅拌效果差别很大^[41]。因此,增粘搅拌时间及速率的选择要结合搅拌浆的结构来确定。

3 发泡控制

泡沫铝的发泡阶段包括两步:①发泡剂的加入及均匀分散;②保温发泡。在这个阶段中发泡剂的选择和含量、发泡温度、发泡搅拌速率和搅拌时间以及保温时间等均对泡沫铝孔结构的形成产生影响。

3.1 发泡剂的选择

选择合适的发泡剂不仅可以制备出孔结构均匀的泡沫铝,还可以显著提高泡沫铝孔结构的可控性^[2]。一般发泡剂的选择原则是需要发泡剂的分解温度范围和基体材料的凝固温度相符以实现较好的发泡效果^[42]。如果分解温度远低于基体材料的熔点,会造成发泡剂的大量浪费以及孔结构可控性差等;分解温度远高于基体材料的熔点,则难以形成稳定的泡沫材料^[2]。泡沫铝的基体材料通常是纯铝或铝合金,熔点为 580~660 °C。发泡剂使用较多的是无机类热分解型发泡剂,主要分为两大类:氢化物类(如 TiH_2 、 ZrH_2)和碳酸盐类(如 $CaCO_3$)^[2, 43]。

目前,氢化物类发泡剂中 TiH_2 是最常用的发泡剂。因 TiH_2 大量释放气体温度在 450~650 °C 之间,与铝的熔点接近,使其具有优异的发泡行为,但制备出的泡沫铝有大孔,需要预处理^[43]。LI D W 等^[44],李大武等^[45]采用 ZrH_2 作为发泡剂制备了泡沫铝,发现与 TiH_2 相比, ZrH_2 发泡剂更有利于获得小孔径泡沫铝(见图 2),但释放气体温度高于铝熔点,需要预处理降低释放气体温度^[43]。 ZrH_2 价格较高,大约是 TiH_2 价格的 3 倍,会大大增加材料成本。此外,锆矿资源在我国储量比较匮乏,相比较而言,我国钛矿储量位居世界第一优势明显。龚成龙^[46]以 CaH_2 作为发泡剂,制备出孔隙率较高

(80%以上)和气孔分布均匀性较好的泡沫铝。且与 TiH_2 发泡剂进行对比,发现 CaH_2 分解温度高于 TiH_2 ,但是其分解温度仍较低,造成利用率低,且 CaH_2 不稳定,遇水或受潮湿空气作用放出 H_2 ,贮存极不方便且危险性较大。另外,氢化物类发泡剂价格高昂,导致泡沫铝的制备成本较高。

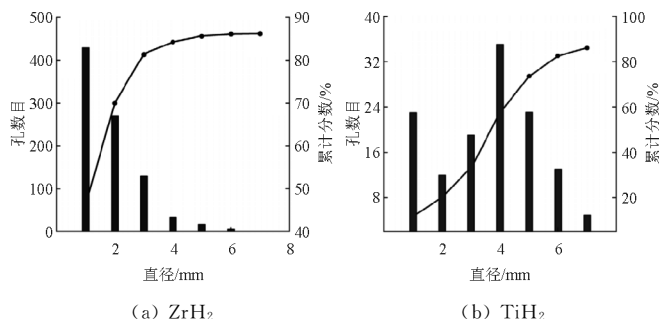


图2 不同发泡剂制备的泡沫铝的孔径分布图^[45]
Fig.2 Diameter distribution of aluminum foam prepared by different foaming agents^[45]

相比之下,碳酸盐类发泡剂价格低廉,有利于降低泡沫铝的制备成本。目前, CaCO_3 是碳酸盐类发泡剂中最常用的发泡剂,可以替代 TiH_2 制备出孔结构均匀的泡沫铝^[33]。龚成龙^[46]研究了白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 作为发泡剂的发泡效果,发现白云石的分解温度有利于其在熔体中均匀分布,制备出孔隙率较高(80%以上)、孔径较小(平均孔径可达 $0.61\sim 0.88\text{ mm}$)和气孔分布均匀性较好的泡沫铝。但也有研究指出,白云石作为发泡剂,金属熔体泡沫易收缩^[47]。另外,在制备泡沫铝过程中,碳酸盐类发泡剂没有 H_2 和有害气体产生,属于安全环保型发泡剂。

虽然碳酸盐类发泡剂有很多优点,但是其分解产生的氧化物与铝熔体之间润湿性较差,在空气中易吸水潮解而腐蚀铝基合金,不利于其在泡沫铝生产中的使用,而 TiH_2 的分解产物在铝熔体中易形成金属间化合物 TiAl_3 ,对泡沫铝的力学性能有积极作用^[48, 49]。因此, TiH_2 仍是迄今为止应用最广泛的发泡剂, CaCO_3 次之,其他发泡剂的应用还有待进一步研究。

3.2 发泡剂的预处理

TiH_2 是一种高温稳定性较差的金属氢化物,加热到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始分解,低于铝及其合金的熔点,有可能造成发泡剂未完全均匀分散于熔体前就已大量分解,使得发泡过程难以控制,并导致泡沫铝的孔洞分布不均匀^[43]。研究表明,可以通过预处理发泡剂改善 TiH_2 的热分解过程,延缓其分解速率^[50~54]。目前,发泡剂预处理方式主要有氧化处理法、包覆法、物理混合法。

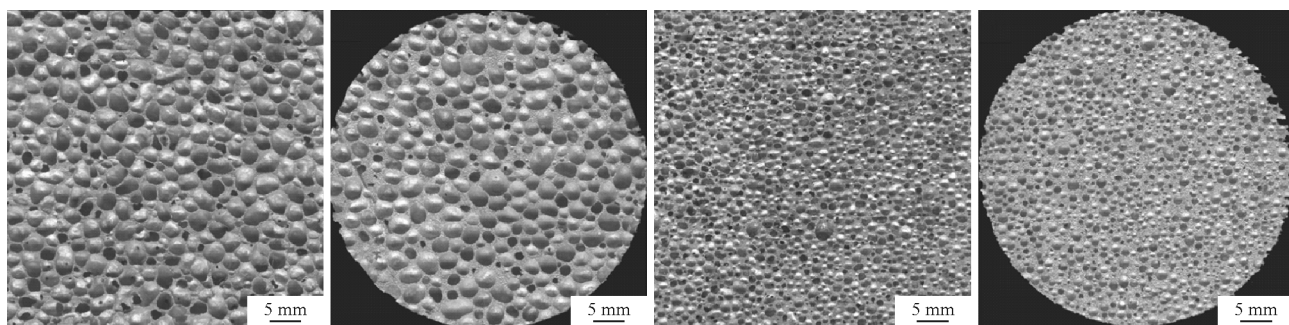
氧化处理法是指在一定温度下使 TiH_2 粉末表面发生分解,分解产物 Ti 和空气中的氧气发生化学反应生

成 Ti_xO_y ,最终使 TiH_2 表面形成一层致密氧化膜。该方法可以改善 TiH_2 的分解行为,延缓其分解,有利于 TiH_2 均匀分散于熔体中^[30, 55]。一般预处理温度影响预处理后的 TiH_2 分解行为和 TiH_2 分散可利用时间。有研究表明,随着 TiH_2 预处理温度升高,预处理后的 TiH_2 大量分解温度呈现升高的趋势,即 TiH_2 分散可利用的时间延长^[56]。但预处理温度过高会导致 TiH_2 分解过多,造成后期发泡过程中释氢量降低,不仅发泡剂利用率低,还会出现发泡不足。因此预处理温度一般选择在 $450\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ ^[34, 56, 57]。采用低温($380\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$) + 高温($480\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$)氧化处理方式可提高发泡剂利用率,有效减小中心大孔,改善孔洞分布均匀性,获得更好的发泡效果^[2, 58]。综上,氧化处理法由于简单易行,是预处理 TiH_2 使用较广泛的方法。

包覆法主要有金属包覆和氧化物包覆。金属包覆是指用高压氢还原法、电镀法和真空喷镀法等将熔点较高的金属(如 Ni 、 Cr 或 Cu 等)包覆到 TiH_2 表面。由于 TiH_2 表面高熔点金属的隔离作用,使用金属包覆 TiH_2 的开始释氢温度有效提高,延缓分解速率,这有利于 TiH_2 在熔体中均匀分散,获得孔结构均匀的泡沫铝^[59~61]。有研究指出,根据非均匀相沉淀包覆原理,通过化学反应获得了 Al_2O_3 包覆的 TiH_2 粉末,并与未包覆 TiH_2 相比,延缓了 H_2 释放速率,有效控制了发泡过程^[62~65]。

物理混合法是指将 TiH_2 粉末和其他粉末通过机械球磨等手段混合,有利于 TiH_2 分散在熔体中。SASIKUMAR S等^[29]研究指出,将 TiH_2 粉末和 Al 粉混合作为发泡剂制备的泡沫铝的孔结构优于 TiH_2 粉末和 Al 粉分别加入获得的泡沫铝,这是由于铝粉以与 TiH_2 混合方式加入起到稳定剂和分散剂的作用,而铝粉单独加入只能起到稳定泡沫的作用。

CHENG Y等^[24, 66, 67]指出将氧化处理和物理混合相结合,即两步法预处理 TiH_2 有利于制备小孔径($\leq 2\text{ mm}$)泡沫铝(见图3),第一步是通过传统方法对 TiH_2 进行氧化处理,以延缓 TiH_2 分解,实现其分散阶段可控;第二步是将氧化处理的 TiH_2 粉末和 Cu 粉在行星式球磨机中混合,以使形成的气孔数量增多和减少 H_2 逸出。另外,还制备了 Al-35Mg-TiH_2 复合发泡剂,指出当发泡剂的添加量为2.5%(实际 TiH_2 添加量为0.25%)时,可获得平均孔径为 0.6 mm 的闭孔泡沫铝。其中, Al-35Mg-TiH_2 复合发泡剂的制备步骤主要包括(制备流程见图4^[68]):①在空气中, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 TiH_2 粉末 120 min ;②在保护气氛下,将第一步获得的 TiH_2 粉末放入 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 的 Al-35Mg 中间合金熔体中,搅拌混合熔体,凝固得到块状 Al-35Mg-TiH_2 复合发泡剂,再



(a) 氧化处理纵截面

(b) 氧化处理横截面

(c) 两步法处理纵截面

(d) 两步法处理横截面

 图 3 不同方式预处理 TiH_2 的泡沫铝截面图^[66]

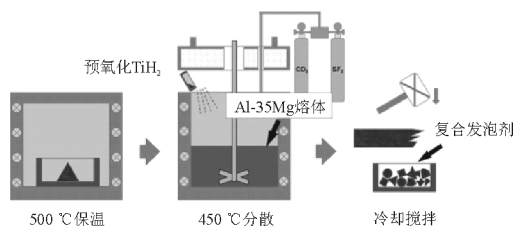
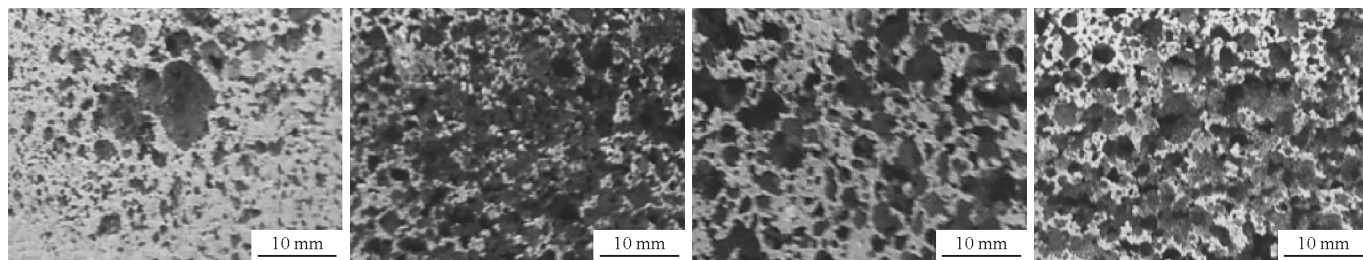
 Fig.3 Sections of aluminum foam with different TiH_2 pretreatment^[66]

 图 4 Al-35Mg- TiH_2 复合发泡剂的制备流程图^[68]

 Fig.4 Flow chart of Al-35Mg- TiH_2 composite foaming agent preparation^[68]

经粉碎后获得 Al-35Mg- TiH_2 复合发泡剂颗粒^[68]。

3.3 发泡剂的加入量

发泡剂的加入量直接对泡沫铝的孔结构产生影响。当发泡剂加入量较少时,分解产生的气体量较低,导致发泡不足,孔隙率较低;当发泡剂加入量过多时,发泡剂分散困难,易造成孔结构不均匀,且分解产生的气体量过高,导致气泡合并,形成局部大孔,甚至逸出熔体,使熔体内气体含量降低,孔隙率可能也会呈现下降的趋势^[2,31,54],见图 5^[69]。因此选择合适的发泡剂加入量是获得最佳发泡效果的关键参数之一。



(a) 0.5%

(b) 1.0%

(c) 1.5%

(d) 2.0%

 图 5 具有不同 TiH_2 含量的泡沫铝合金(A356)的截面图^[69]

 Fig.5 Cross section of A356 foam with different TiH_2 contents^[69]

TiH_2 发泡剂含量一般控制在 1.0% ~ 2.0% 范围内^[31,54,70]。另外,添加 1.0% 左右的 CaCO_3 发泡剂时,泡沫铝的孔结构较均匀^[33,40,71]。

3.4 发泡温度

发泡温度影响发泡剂的分解速率和熔体的粘度,而熔体粘度又会影响到发泡剂的分散,这些均对熔体的发泡效果产生影响。

当发泡温度较低时,发泡剂分解速率缓慢,分解产生的气体量较少,且发泡温度低会使熔体粘度增大,这不仅抑制发泡剂分解,还对发泡剂在熔体中均匀分散产生不利影响,而发泡剂的团聚会导致发泡剂分解产生的气体合并形成大孔,最终得到孔结构不均匀的泡沫铝;当发泡温度过高时,发泡剂分解速率过快,导致还未完全均匀分散就已大量分解,造成发泡过程中产生的气体

量较少,且温度过高使熔体表面张力降低,气泡稳定性下降,形成孔结构不均匀的泡沫铝^[2,31]。

选择合适的发泡温度有利于获得孔结构均匀的泡沫铝。发泡温度应根据基体材料熔点和发泡剂分解温度来确定,使两者温度相匹配,实现较好的发泡效果^[70]。

3.5 发泡搅拌时间及速率

在发泡阶段,搅拌使发泡剂分散于熔体中是控制泡沫铝孔结构的关键步骤。发泡搅拌工艺参数主要包括发泡搅拌时间和发泡搅拌速率。

当搅拌时间较短时,发泡剂来不及完全均匀分散在熔体中并出现团聚现象,造成泡沫铝局部形成大孔,获得孔结构不均匀的泡沫铝^[2]。适当地延长搅拌时间有利于提高发泡剂在熔体中均匀分散,进而获得孔结构均

匀的泡沫铝。随着搅拌时间延长,泡沫铝的平均孔径呈现减小的趋势^[6,54,70]。这是因为延长搅拌时间不仅有助于发泡剂分散,还可以阻止气孔合并。因此,适当地增长搅拌时间使孔径更小和孔洞分布更均匀^[6]。但是,当搅拌时间过长时,部分发泡剂受热分解生成的气体会逸出熔体,导致发泡过程中产生的气体量减少,泡沫铝孔结构的均匀性降低^[2]。

当搅拌速率较慢时,发泡剂难以完全分散于熔体中,易造成其团聚或局部富集,最终在泡沫铝中形成大孔缺陷^[2,33,54]。一般认为,搅拌速率越快,发泡剂分散均匀性越好^[2,30],但是速率过快,不仅对设备要求较高,还会引起熔体飞溅形成不稳定因素^[2]。

在其他条件不变的情况下,搅拌速率越大,达到相同搅拌强度所需的搅拌时间就越短,越有利于发泡过程,因为发泡剂的分散时间受其热分解行为的限制,即发泡剂的分散要在发泡剂大量分解之前完成。因此,在较短的搅拌时间下实现发泡剂的分散,会减小未完全散发发泡剂的分解概率,提高发泡均匀性。另外,搅拌浆受到的腐蚀磨损会很大程度地影响搅拌强度,进而对发泡剂的分散产生影响^[72]。因此,采取减少搅拌浆腐蚀磨损的措施和适时更换搅拌浆非常必要。

3.6 保温时间

保温时间决定了保温发泡过程中熔体内部发生的变化,如发泡剂分解、气体溶解析出、气泡形核、气泡长大、气泡合并和气泡破裂等^[30],进而影响泡沫铝的孔结构及分布均匀性。因此,选择合适的保温时间是获得孔结构均匀泡沫铝的重要环节之一。

当保温时间较短时,有可能出现发泡剂分解不充分,气泡长大被抑制,发泡不完全等现象,导致泡沫铝的孔隙率较低和孔分布不均匀。适当延长保温时间,使发泡剂分解充分,气泡长大和均匀化,有利于获得孔隙率较高和孔分布均匀性较好的泡沫铝。但是,保温时间过长,会使发泡均匀化的气孔继续长大、合并,甚至破裂,出现孔壁坍塌等缺陷,降低泡沫铝的孔分布均匀性,严重影响孔结构的品质。一般制备泡沫铝的保温时间控制在几分钟^[2,23,54]。

4 冷却控制

基体材料的凝固方式和制备泡沫铝的冷却方式决定了泡沫铝的孔结构特征。

对于泡沫铝来说,基体材料主要分为工业纯铝和铝合金两大类。工业纯铝的凝固方式倾向于逐层凝固,制备泡沫铝的冷却过程中易形成中心大孔;结晶温度范围较宽的铝合金倾向于体积凝固,如果控制不当,制备泡

沫铝的冷却过程中易出现体积收缩和热裂纹,且泡沫铝的孔洞极不规则^[30]。

制备泡沫铝的冷却方式主要有炉冷、空冷、风冷、水冷等。不同的冷却方式制备的泡沫铝孔结构特征见表2。

表2 不同冷却方式的冷却速率及泡沫铝孔结构特征

Tab.2 Cooling rate and pore structure characteristics of aluminum foams with different cooling modes

冷却方式	冷却速率	泡沫铝孔结构特征
炉冷	慢	易合并为大孔,密度较小,孔隙率和孔径大 ^[6]
空冷	一般	孔径较大,气孔分布较均匀 ^[6] ,但泡沫铝合金易收缩
风冷	较快	孔径较小,气孔分布均匀性较好 ^[54,73]
水冷	快	易出现裂纹,缩短模具寿命 ^[54,58,74] ,可制备梯度泡沫铝 ^[1,5]

在缓慢冷却速率下,气孔有更长和足够多的时间合并为大孔,因此泡沫铝的密度较小,孔隙率和孔径较大,甚至可能会出现坍塌等现象。另外,外表面和泡沫铝内部之间的温度差也会影响气孔的演变。较低的外界温度使液态泡沫铝由外向内逐步凝固,这使得液态泡沫铝内部的气孔有更多的时间长和合并,最后导致泡沫铝的胞孔分布不均匀^[6]。随着冷却速率增加,制备的泡沫铝的孔结构均匀性提高,采取底部和侧面同时冷却的风冷方式获得的泡沫铝孔结构均匀性较好^[54,73]。但是冷却速率过快也会产生不利影响,快速冷却使气泡中的气体来不及收缩而向孔壁扩散,结果导致孔壁收缩过大而破裂^[54]。目前,风冷是一种较好的冷却方式,但空冷由于简单易行,不需要额外的资金投入,是制备泡沫铝选用较普遍的一种冷却方式。

由于铝熔体泡沫导热系数小,因此泡沫铝的凝固时间较实体铝更长。凝固时间延长也会影响泡沫铝的孔结构演变,造成凝固过程更加复杂。因此,在冷却阶段需充分考虑基体材料的凝固方式、制备泡沫铝的冷却方式以及泡沫熔体的导热系数等因素对泡沫铝凝固过程的影响。

5 结 语

泡沫铝具有优异的力学、电学和声学等性能,可被广泛应用在交通、航空航天和建筑等领域。熔体发泡法设备简单,可制备大尺寸泡沫铝产品,是目前闭孔泡沫铝产业化的最优制备方法。但面临一些挑战:

(1)价格较高的Ca和TiH₂仍是制备闭孔泡沫铝使用最广泛的增粘剂和发泡剂,如果将来可以被价格便宜的增粘剂和发泡剂所取代(如粉煤灰和CaCO₃),将会对降低泡沫铝生产成本起到积极作用。

(2)分别采用ZrH₂发泡剂、Cu-TiH₂复合发泡剂、

Al-35Mg-TiH₂复合发泡剂和风冷冷却方式等均有利于获得小孔径泡沫铝。在此基础上,若能进一步优化制备工艺,获得发泡过程中气泡稳定性较好的小孔径泡沫铝,将为闭孔泡沫铝作为结构材料应用提供有效支撑。

(3)泡沫铝的再现性较差,熔体发泡过程的界面关系以及气泡形状演化研究较少,发泡过程比较模糊,需进一步加大理论研究和提升试验手段。

(4)设计优化熔体发泡法制备闭孔泡沫铝的生产设备,提高生产效率,进一步采取有效措施减少搅拌桨的腐蚀与磨损,降低制备泡沫铝的零件损耗,可间接削减泡沫铝生产成本,促进闭孔泡沫铝产品的商业化。

参 考 文 献

- [1] ZHANG B B, HU S Q, FAN Z Q. Anisotropic compressive behavior of functionally density graded aluminum foam prepared by controlled melt foaming process[J]. *Materials*, 2018, 11(12): 2 470.
- [2] 吴志龙. TiH₂氧化处理对泡沫铝孔结构的影响研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- [3] SONG Z L, MA L Q, WU Z J, et al. Effect of viscosity on cellular structure of foamed aluminum in foaming process[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(1): 15-20.
- [4] YANG C C, NAKAE H. Foaming characteristics control during production of aluminum alloy foam[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 313: 188-191.
- [5] HE S Y, LV Y N, CHEN S T, et al. Gradient regulation and compressive properties of density-graded aluminum foam[J]. *Materials Science and Engineering*, 2020, A772: 138 658.
- [6] SHI T, CHEN X, CHENG Y, et al. Foaming process and properties of 6063 aluminum foams by melt foaming method[J]. *Materials Transactions*, 2017, 58(2): 243-248.
- [7] 夏兴川. 高强泡沫铝/AZ31 泡沫镁合金准静态压缩及耐腐蚀性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2014.
- [8] 张赞. 闭孔泡沫铝的压缩及吸/隔声性能调控机理研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2017.
- [9] 李康. 熔体发泡法泡沫铝制备工艺优化[D]. 太原: 太原科技大学, 2016.
- [10] 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.
- [11] NAVA M G, CRUZ-RAMIREZ A, ROSALES MA S, et al. Fabrication of aluminum alloy foams by using alternative thickening agents via melt route[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 698: 1 009-1 017.
- [12] 赵凤君. 不同增粘剂制备泡沫铝的分析研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2018.
- [13] 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.
- [14] 王定烈, 杨东辉, 陈建清, 等. 混合增粘熔体发泡法制备泡沫铝及其压缩性能的研究[J]. *材料导报*, 2012, 26(19): 381-383.
- [15] 王永, 姚广春, 李兵, 等. 粉煤灰增粘制备泡沫铝的研究[J]. *铸造*, 2007, 56(6): 639-641.
- [16] 罗洪杰, 姚广春, 刘宜宣, 等. 粉煤灰增粘制备泡沫铝材料的研究[J]. *东北大学学报*, 2005, 26(3): 274-277.
- [17] 程慧静. 熔体发泡法制备泡沫铝的工艺研究[D]. 辽宁鞍山: 辽宁科技大学, 2006.
- [18] 龚成龙, 吴序鹏, 钟云强, 等. Mg 及 TiH₂添加量对熔体发泡法制备泡沫铝性能的影响[J]. *有色金属工程*, 2018, 8(1): 36-41.
- [19] BHOGI S, MUKHERJEE M. Processing and characterization of Al foams stabilized by Mg[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2019, 72(6): 1 417-1 420.
- [20] FUKUI T, NONAKA Y, SUZUKI S. Fabrication of Al-Cu-Mg alloy foams using Mg as thickener through melt route and reinforcement of cell walls by heat treatment[J]. *Procedia Materials Science*, 2014(4): 33-37.
- [21] BHOGI S, MUKHERJEE M. Foam stabilization by magnesium[J]. *Materials Letters*, 2017, 200: 118-120.
- [22] BHOGI S, MUDULI B, MUKHERJEE M. Effect of Mg addition on the structure and properties of Al-TiB₂ foams[J]. *Materials Science and Engineering*, 2020, A791: 139 581.
- [23] 魏鹏, 柳林. 用铝粉作增粘剂制备泡沫铝[J]. *机械工程材料*, 2006, 30(5): 44-47.
- [24] CHENG Y, LI Y X, CHEN X, et al. Optimizing calcium addition for fabricating aluminum foams with different pore sizes[J]. *Materials Transactions*, 2018, 59(8): 1 367-1 374.
- [25] 周向阳, 刘希泉, 李劼, 等. 采用新型发泡剂制备泡沫铝[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(11): 1 983-1 987.
- [26] ZHOU X Y, LIU X Q, LI J, et al. Novel foaming agent used in preparation process of aluminum foams[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2008, 15(6): 735-739.
- [27] HU Z Y, YANG D H, CHEN W P, et al. Manufacture of aluminum foam without thickening agent via melt foaming method and its compressive behavior[J]. *Materials Science Forum*, 2015, 817: 504-509.
- [28] 李军, 杨东辉, 胡中芸, 等. 无需增粘熔体发泡法制备泡沫铝及其压缩性能[J]. *机械工程材料*, 2014, 38(1): 32-36.
- [29] SASIKUMAR S, GEORGY K, MUKHERJEE M, et al. Foam stabilization by aluminum powder[J]. *Materials Letters*, 2020, 262(1): 127 142.
- [30] 程涛, 向宇, 李健, 等. 泡沫铝异型件的制备技术和工艺[J]. *机械设计与制造*, 2010(6): 259-261.
- [31] 章杰. 泡沫铝制备工艺与性能研究及铝熔体中气泡运动的数值模拟[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2018.
- [32] RAJAK D K, KUMARASWAMIDHAS L A, DAS S. Investigation and characterization of aluminum alloy foams with TiH₂ as a foaming agent[J]. *Materials Science and Technology*, 2016, 32(13): 1 338-1 345.
- [33] MIRZAEI-SOLHI A, KHALIL-ALLAFI J, YUSEFI M, et al. Fabrication of aluminum foams by using CaCO₃ foaming agent[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(9): 096 526.
- [34] AN Y K, YANG S Y, ZHAO E T, et al. Fabrication and experimental investigation of metal grid structure-reinforced aluminum foams[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2018, 33(5): 528-533.
- [35] WANG H, ZHOU X Y, LONG B, et al. Thermal properties of closed-cell aluminum foams prepared by melt foaming technology[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016,

- 26(12): 3 147-3 153.
- [36] 许正斌. 闭孔泡沫铝的制备及电磁屏蔽性能研究[D]. 辽宁大连: 大连理工大学, 2015.
- [37] XIA X C, FENG H, ZHANG X, et al. The compressive properties of closed-cell aluminum foams with different Mn additions[J]. *Materials and Design*, 2013, 51: 797-802.
- [38] BISHT A, GANGIL B. Structural and physico-mechanical characterization of closed-cell aluminum foams with different zinc additions[J]. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2018, 25(4): 789-795.
- [39] SHI T, CHEN X, CHENG Y, et al. Microstructure and compressive properties of aluminum foams made by 6063 aluminum alloy and pure aluminum[J]. *Materials Transactions*, 2018, 59(4): 625-633.
- [40] NAVA M G, CRUZ-RAMIREZ A, ANGEL S M, et al. Thermodynamic analysis of the aluminum alloy foaming process by melt route[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2018, 32: 77-84.
- [41] 黄绪. 泡沫铝熔体发泡制备工艺及其力学性能研究[D]. 山东淄博: 山东理工大学, 2017.
- [42] ZEPPELIN F V, HIRSCHER M, STANZICK H, et al. Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals[J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(16): 2 293-2 300.
- [43] 陈伟萍, 杨东辉, 胡中芸, 等. 用于制备泡沫金属的发泡剂的种类及特性[J]. *材料导报*, 2015(7): 81-86.
- [44] LI D W, LI J, LI T, et al. Preparation and characterization of aluminum foams with ZrH_2 as foaming agent[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(2): 346-352.
- [45] 李大武, 孙挺, 姚广春, 等. 氢化锆熔体发泡法制备小孔径泡沫铝[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(1): 143-148.
- [46] 龚成龙. 泡沫铝的制备及性能研究[D]. 四川南充: 西南石油大学, 2018.
- [47] KOIZUMI T, KIDO K, KITA K, et al. Method of preventing shrinkage of aluminum foam using carbonates[J]. *Metals*, 2012, 2(1): 1-9.
- [48] 李大武, 孙挺. 泡沫铝发泡剂研究进展[J]. *材料导报*, 2008, 22(9): 51-54.
- [49] NAKAMURA T, GNYLOSKURENKO S V, SAKAMOTO K, et al. Development of new foaming agent for metal foam[J]. *Materials Transactions*, 2002, 43(5): 1 191-1 196.
- [50] LI X, LIU Y, YE J W, et al. Innovative surface modification of TiH_2 to fabricate aluminum foam with enhanced mechanical properties[J]. *Materials Letters*, 2018, 210: 350-353.
- [51] SARAJANZ, SOLTANI M, KAHANI K H A B U S H A N J. Foaming of Al-Si by TiH_2 [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2011, 26(10): 1 293-1 298.
- [52] PRASHANTH K G. Influence of mechanical activation on decomposition of titanium hydride [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2010, 25(9): 974-977.
- [53] MANDRINO D, PAULIN I, ŠKAPIN S D. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction and thermal analysis study of the TiH_2 foaming agent[J]. *Materials Characterization*, 2012, 72: 87-93.
- [54] 侯伟. 熔体发泡法制备泡沫铝及其工艺研究[D]. 河北秦皇岛: 燕山大学, 2012.
- [55] 左孝青, 梅俊, 熊恒, 等. 泡沫铝二次发泡工艺用先驱体中 TiH_2 发泡剂的分散性[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(1): 78-84.
- [56] ZHANG Z, XIA X C, ZHAO W M, et al. The influence of titanium hydride pretreatment on the compressive properties of aluminum foam[J]. *Materials Science*, 2014, 20(4): 424-428.
- [57] ROMERO-ROMERO M, DOMINGUEZ-RIOS C, TORRES-SANCHEZ R, et al. Influence of the isothermally heated TiH_2 used as foaming agent on properties of aluminum alloy A356 foams[J]. *Science of Advanced Materials*, 2016, 8(10): 2 014-2 021.
- [58] 朱梦蛟. 泡沫铝的制备、结构表征及其压缩性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- [59] 郭蕾, 肖来荣, 赵小军, 等. 化学改性发泡剂对泡沫铝材料性能的影响[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(5): 658-662.
- [60] 程慧静, 张崇民, 苗信成, 等. 泡沫铝的研究现状与应用展望[J]. *鞍山科技大学学报*, 2005, 28(6): 409-414.
- [61] 王政红, 马章林, 陈派明, 等. 制造泡沫铝用的新型发泡剂. 中国, CN99125331.0[P]. 2001-06-13.
- [62] 陈永楠, 梁戈, 张从容, 等. SiO_2/Al_2O_3 复合包覆 TiH_2 颗粒发泡剂的制备[J]. *材料工程*, 2006(2): 23-25, 55.
- [63] 方吉祥, 赵康, 谷臣清. Al_2O_3/TiH_2 包覆粉体的制备及其释氢性能的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2002(9): 1 784-1 786.
- [64] 方吉祥, 赵康, 谷臣清. 化学法制备 Al_2O_3 包覆 TiH_2 颗粒发泡剂[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1 205-1 209.
- [65] 方吉祥, 赵康, 谷臣清. 利用 Al_2O_3/TiH_2 包覆颗粒制备泡沫铝[J]. *云南大学学报*, 2002, A24(1): 301-304.
- [66] CHENG Y, LI Y X, CHEN X, et al. Fabrication of aluminum foams with small pore size by melt foaming method[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2017, B48: 754-762.
- [67] CHENG Y, LI Y X, CHEN X, et al. Gas release behavior of Cu- TiH_2 composite powder and its application as a blowing agent to fabricate aluminum foams with low porosity and small pore size [J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2018, B49: 1 014-1 021.
- [68] ZHOU X, LI Y X, CHEN X. Development of AlMg35- TiH_2 composite foaming agent and fabrication of small pore size aluminum foams[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2020, 283: 1-11.
- [69] SARAJAN Z. A356 alloy foaming by titanium hydride[J]. *Russian Journal of Non-ferrous Metals*, 2015, 56(5): 516-521.
- [70] SARAJAN Z. Preparation of A356 foam aluminum by means of titanium hydride[J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 2017, 59: 352-356.
- [71] RAJAK D K, MAHAJAN N N, DAS S. Fabrication and investigation of influence of $CaCO_3$ as foaming agent on Al-SiC_p foam [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2019, 34(4): 379-384.
- [72] 吴林杰. 铝熔体发泡搅拌槽的流场及浆叶磨损研究[D]. 浙江宁波: 宁波大学, 2018.
- [73] 戴超琳. 熔体发泡法制备泡沫铝工艺研究及压缩性能有限元仿真[D]. 河北秦皇岛: 燕山大学, 2012.
- [74] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.