

文章编号: 1003-7837(2006)01-0046-05

多孔铝制备工艺进展

何 军, 吴其光, 郑 勇, 袁鸽成

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510090)

摘 要:介绍了国内外多孔铝的制备工艺, 评述了这些方法的优缺点, 并指出了开发多孔铝存在的技术难点, 最后讨论了未来的发展方向。

关键词:多孔铝; 制备工艺; 进展

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A

多孔铝(porous aluminum)是一种以铝或铝合金基体相与气体(气孔)相组成的结构与功能一体化的金属基复合功能材料。多孔铝具有密度小、比表面积大、电磁波吸收性好、能量吸收性好、换热散热能力高、吸声性和隔音性好及优良的流通和过滤分离能力、耐热耐火、无污染、低吸湿性、能回收再利用等优良特性^[1-3]。多孔铝不仅克服了泡沫塑料不耐高温和多孔陶瓷易脆等缺点, 还保留了金属的耐高温、塑性好和导热导电等优点。近年来, 多孔铝在吸声、过滤及抗冲击材料等领域中得到迅速发展。按孔隙结构不同, 多孔铝可分为开孔(open-cell)和闭孔(closed-cell)两类。开孔多孔铝可作为高温液体过滤和高温气体除尘的滤料^[4], 以及某些软质材料的支撑体等。闭孔多孔铝可做成三明治夹层等各种结构体应用于汽车、火车、轮船、飞机的减轻重量和吸收能量^[5]等方面。作为一种新型结构功能材料, 许多国家都在进行研究和开发, 近年来国内外报道了多项专利及论文。本文对多孔铝制备工艺现状进行综述, 指出了技术难点, 为改进工艺及开发工程实用方法、获得各种高性能多孔铝提供参考。

1 多孔铝的制备工艺现状与进展

1.1 液相法

1.1.1 熔体发泡法

在熔融的铝液中加入发泡剂和提高粘度的增粘剂, 高温下发泡剂分解产生气体使铝液发泡, 浇注得到多孔铝。这种方法一般是在熔体中加入既能增加熔体粘度又能稳定孔壁的陶瓷颗粒或氧化物颗粒, 但这样会增加脆性。对于该法搅拌速度和熔体的粘度非常重要, 增大搅拌速度可以提高气泡分散的均匀性; 提高粘度可以防止气泡逸出和气泡长大, 但粘度过大会降低气泡分散的均匀性, 增粘剂过多会使多孔铝中的夹杂物数量增加, 对其性能不利^[6]。目前, 该种制备工艺成本较低, 可以连续化生产多孔铝板, 主要问题是壁厚和气泡大小难以控制。这种方法的制品为闭孔结构, 平均孔径为 0.5~30 mm, 密度为 0.05~0.55 g/cm³^[7]。

1.1.2 渗流铸造法^[8]

先将粒状的填料或多孔的预制块填入铸模内, 填料占据一定的空间, 将熔融的铝或合金注入铸模内, 以填充填料之间的空隙, 冷却成型后, 除去填料即得到多孔铝。由于界面张力, 铝液有时不能进入到粒状物料周围的缝隙中, 需要在表面施加压力或使模具具有适当的负压, 驱使液态金属渗入预制块孔隙中^[9]。加压的方法有固体压头加压法、上压渗流铸造法、负压渗流铸造法、差压法及真空吸铸法。依靠气体加压或抽真空避免了压头与铝液接触, 铝液的渗透距离比较长^[10], 制品骨架较好。采用固体压头

收稿日期: 2005-12-13

作者简介: 何军(1978-), 男, 湖南郴州人, 硕士生。

加压易出现压头附近铝液的凝固,造成渗不满的缺陷,导致样品不完整^[11]。这种制品为开孔结构,孔隙相互连通且呈三维网状,分布比较均匀,孔径为0.3~5 mm,孔隙率为60%~70%,成本适中,但易留下被包裹的细小残留物。

1.1.3 熔模铸造法

将泡沫塑料浸入耐火材料浆液中,使其充满塑料孔隙,然后风干、硬化及加热使泡沫塑料分解,形成一个三维网状骨架的铸型,将铝合金液体浇入此铸型内,凝固后除去耐火材料,即得到多孔铝。如果耐火材料之间的孔隙过于狭窄,不能只依靠重力来进行铸造填充,需要加热和加压。该法可以复现原母体材料的三维网状结构,获得开孔铝合金制品,并且孔隙形状、大小均匀,但制品骨架强度较低,工艺较复杂,成本较高。制品的孔隙率一般为80%~97%。

1.1.4 熔体注气法

向熔融的金属熔体内吹入气体而使金属熔体发泡。发泡用的气体可以是氢气、空气、水蒸气和二氧化碳等。其关键是熔体应具有合适的粘度,且金属的成分应保证足够宽的发泡温度区间,所形成的泡沫应具有足够的稳定性,以保证泡沫在随后的收集与成型的过程中不破碎^[12]。目前,该种制备工艺的成本比较低,能满足连续化生产多孔铝,但该法与熔体发泡法有类似的缺点。该方法的制品为闭孔结构,孔隙率为80%~98%,密度为0.069~0.54 g/cm³,平均孔径为3~25 mm,孔壁厚度为50~85 μm ^[1]。

1.1.5 共晶凝固法(GASAR)^[13]

气体在熔融状态的金属中有一定的溶解度,并且随压力的增大而增加。当气体在金属中的溶解度达到预定值后,金属与气相进行共晶凝固而获得所需的多孔金属。通过精确地控制冷却条件,可以获得孔隙定向排列的“藕状”式高孔隙率材料。这种制品的孔隙率的可控范围很宽,可无粘结生产三明治夹层材料,但工艺较复杂,成本较高。

1.1.6 同轴喷嘴空心球形铝泡制造法^[14]

小桑德斯将两根同心的圆管套在一起,将铝熔液通入外管,而向内管通入惰性气体,将铝熔液“吹成”球形泡,其直径为1~6 mm,壁厚50~150 μm 。然后将它们烧结,通过扩散作用使它们联成一体,得到开孔与闭孔结构共存的多孔铝。

1.1.7 软陶瓷球占位法^[15]

软陶瓷球是用粗糙的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子、聚乙烯醇、水、少量的斑脱土和羧甲基纤维素或羟丙基甲基纤

维素制成。它们可以代替坚硬和立方体形状的NaCl晶体颗粒,而且具有耐高温、高压及弹性好易于压缩包装的特点。把软陶瓷球放入模具中,将740℃的铝液渗入空隙之中,待冷却后用超声波振动除去软陶瓷球,得到开孔的多孔铝。该方法的制品比渗流铸造法制品的孔隙大小和均匀性可控程度高,三维网状的骨架结构更利于吸能,占位的软陶瓷球易除去,几乎没有残留物,最高孔隙率可达88.5%。

1.2 固相法

1.2.1 粉末发泡法(powder metallurgy foaming method)^[16]

先将铝合金粉与氢化钛粉混合,采用轧制等压力加工方法将其压制成坯料,然后将坯加热到铝的熔点附近,氢化钛分解形成气泡,凝固后即形成多孔铝部件。发泡剂在铝粉中是否均匀分布即混料的均匀程度决定发泡效果,如气孔均匀度和孔径大小等。这种方法的优点是可在一定程度上控制气泡的大小与分布,无需添加增粘剂。如果在型模中进行发泡,还可生产净形部件,得到闭孔制品,但是在高温下纯铝表面易氧化形成氧化膜,需要采取一定的保护措施。采用这种方法已制备出孔隙率40%~85%、平均孔径小于5 mm的多孔铝^[17]。

1.2.2 激光辅助发泡法(laser assisted aluminum foaming)^[18-19]

Y. P. Kathuria等人将铝合金粉末(Al-7%Si)与发泡剂(0.5%TiH₂)混合,加入Ca和Mg以增加粘性和降低表面张力。然后将粉末压成约80%密度的坯料,再夹在铝薄片中间挤压成致密态。最后以高能激光束(如Nd-YAG激光、CO₂激光)为热源,将试样加热到熔点以上,发泡后均匀冷却。激光烧结的多孔铝为闭孔结构,密度为0.40~0.33 g/cm³,孔隙率为61%~67%。该方法的优点是能使孔隙的生长具有单向性和局部性,密度和孔隙率能根据要求而变化,并获得三明治构件。但是重力会产生不利的影响,使较大的孔隙多分布在上方。

1.2.3 电火花烧结法(spark plasma sintering)^[20]

通过瞬时产生的放电等离子使烧结体内部每个颗粒均匀发热,并在颗粒的接触点击穿粉末颗粒表面的氧化膜,使其发生表面扩散而形成多孔的烧结体。采用该法易形成较好的骨架结构,而烧结时间极短。通过控制压力以及保温时间,可以有效地控制孔隙率。作者课题组利用该方法获得的制品孔隙率可

达43%,抗压性能也非常好。该方法是目前能耗最低,烧结时间最短的制备方法。烧结能耗约是普通电阻炉加热方法的1/1000,烧结时间约是1/50,还可以直接获得三明治式的结构件,并且层与层之间有较强的结合力。

1.2.4 烧结溶解法(sintering and dissolution process)^[21]

以铝或铝合金粉末为基体,加入一定量的造孔剂和粘结剂,通过混粉、压坯、烧结和溶解等工艺过程来制取多孔铝。常用的造孔剂有NaCl^[22]、尿素及碳酸氢等。在压制过程中,造孔剂一般保持原貌,铝粉发生塑性变形而填充造孔剂之间的大部分空隙,形成连续的网状基体。该法的优点主要在于通过选择造孔剂的形状与粒径,控制孔隙的形貌和尺寸;通过控制铝粉与造孔剂的体积比和压制压力,可以在一定范围内控制孔隙率,并且可以生产净形成品。缺点是当孔隙率较低或分解、溶解不充分时,成品内常常会残留杂质,影响成品性能;烧结和溶解阶段耗时较多,工艺周期较长。该方法获得的制品为开孔结构,孔隙率为50%~85%。

1.2.5 连续辊压发泡法(accumulative roll-bonding method)^[23]

该法是利用塑性变形先使发泡剂均匀分布,然后发泡的方法。首先在两块叠起来的铝合金片材中间加入发泡剂,发泡剂为粒度小于45 μm的TiH₂粉末,添加质量分数为0.5%。然后把这块按50%的缩减量辊压好的片材切割成两块,经表面处理后再把这两块片材叠加辊压到最初的尺寸。经过数次(≥6次)辊压循环后,就能获得发泡剂均匀分散的片材。最后按一定的速率升温,在铝的熔点附近保温发泡。K. Kitazono等人用此方法制备的多孔铝孔隙率可达40%。相对于熔体发泡法来说,该法孔隙的可控程度高,但工艺复杂,成本较高。

1.2.6 浆料烧结法

用正磷酸和氢氧化铝(或盐酸)作为发泡剂,加入铝粉和某些添加剂制成悬浮液,将混合液搅拌均匀成泡沫状,填充入模具中以得到所需形状,然后烧结成固态多孔结构。目前,用该方法制得的成品的强度较低、易开裂。

1.3 沉积法

沉积法是利用还原、蒸发或电解出来的微小铝粒子活性高的特点,使其在一定力的驱使下沉积下

来的方法。

1.3.1 镀覆金属法^[24]

该法是把泡沫塑料经粗化、敏化和活化处理及化学预镀、电镀等多个步骤,将铝覆盖在泡沫塑料上,然后加热使泡沫塑料分解得到多孔铝。该方法制得的成品孔隙相互连通,结构均匀,孔隙率高达80%~99%。

1.3.2 阳极氧化法^[25]

采取两步阳极氧化制备纳米尺度的多孔铝。选用高纯的铝片在高温下进行长时间的退火,使铝的晶粒长大,随后进行除脂处理。第一步阳极氧化,铝片做阳极,铜或铂做阴极,电解液草酸的浓度为0.3 mol/L,利用恒压或恒流电源,在较低的温度下电解3 h,电解时间可以根据需要腐蚀的厚度决定。第一步氧化完成后,用0.2 mol/L H₂CrO₄+0.4 mol/L H₃PO₄的混合溶液去除氧化膜,完成电化学抛光过程。再按第一步的条件进行第二步阳极氧化,第二步阳极氧化完成后还要进行扩孔,扩孔后就制备成纳米孔径的多孔铝。

1.3.3 气相蒸发沉积法

在惰性气氛中缓慢蒸发金属铝,它在自身重力作用及惰性气流的携带作用下沉积,在下行过程中继续冷却降温,最后达到基底,因其温度低,原子难以迁移或扩散,微粒只是疏松地堆砌起来形成多孔结构。用这种技术制成的多孔铝与宏观结构的多孔铝不同,它是由大量亚微米尺度的金属微粒和微孔隙所构成,其密度约为母体金属铝密度的1%,最小为0.5%。

1.3.4 喷溅沉积法

采用喷溅技术把夹有惰性气体的粉末均匀地喷射到铝合金上,并加热到铝的熔点,使夹在基体中的气体膨胀成孔,待冷却后即得到具有网状结构的多孔铝。

2 多孔铝制备存在的问题及措施

多孔铝的制备工艺繁多,技术发展迅速,各有优势。但是从工程化技术角度来看,制备出大孔径立体网状(厘米级)及小孔径(微米级)、孔隙均匀、密度低、骨架强度好的多孔铝是目前在制备技术上需要突破的重点和难点。因此,为开发工程实用的多孔铝制造方法,在制备工艺及其相关研究方面仍需关注以下问题。

(1)研究孔隙规整、结构稳定及性能多样的多孔铝制备工艺,在此基础上进一步探讨工艺条件如何影响各种性能。通常发泡法和注气法制备的多孔铝的孔隙大小和壁厚受到多种因素的影响,难以控制且性能不稳定;而以填料造孔的方法主要取决于填料的粒度、形状和压实程度,孔隙易控制且性能稳定;固相法一般用机械球磨、酸液腐蚀等方法来破坏表面的氧化铝薄膜或添加助熔剂,使其易于烧结成形;通常沉积法制备的多孔铝的孔隙形状难以控制,而且很难获得较大的孔隙。

(2)研究简单可靠、可批量生产的大尺寸多孔铝的工艺。现阶段能进行批量生产的方法有熔体发泡法和熔体注气法,其它大部分方法还处于实验室的研究开发阶段,样品的尺寸也受到很大程度的限制。铸造法一般要考虑铝液在填料中的渗流长度、冷却速度以及和填料相互浸润的问题。成品厚度受限,形状也比较简单;固相法制备的多孔铝孔隙率相对较低,难以达到工业产品的要求;沉积法通常效率低,设备要求高,投资大。

(3)开发新型造孔剂、发泡剂和助熔剂等。常用的造孔剂有 NaCl,可以考虑用与其性质相似又能降低铝的熔点的 KCl 来替代。添加一些作为助熔剂的碱土金属,改善多孔铝的骨架结构性能。

(4)进一步探讨多孔铝的成型机理,为改进工艺流程和提高制品质量提供理论上的依据。

参考文献:

- [1] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京:清华大学出版社, 2004:9.
- [2] Banhart J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams[J]. Progress in Materials Science, 2001, 46:559-632.
- [3] Degischer H P. Innovative light metals: metal matrix composites and foamed aluminum[J]. Materials and Design, 1998,18:221-226.
- [4] 王跃进,陈策,何德坪. 热处理对多孔铝合金压缩吸能性能的影响[J]. 金属热处理, 2002,27(8):3-6.
- [5] Arbuzova L A, Shmakov Y V, Zenina M V, et al. Foamed aluminum as the new prospective material for air-planes, automobiles and ship [J]. Tsveth Met, 1997,(2):62-65.
- [6] 韩福生. 一种新型的物理功能材料——泡沫铝[J]. 中外技术情报,1996,(6):3-6.
- [7] Degischer H P, Kriszt B. 多孔泡沫金属[M]. 北京:化学

工业出版社,2005:1.

- [8] 余欢,方立高,严青松. 多孔泡沫铝的制备及其吸声性能测定[J]. 热加工工艺,2001,(1):36-48.
- [9] 石健滨. 铸造多孔铝的吸声性能与应用[J]. 交通科技与经济,2003,(1):49-50.
- [10] 王芳,王录才. 泡沫金属的研究与发展[J]. 铸造设备研究,2000,(1):48-54.
- [11] 赵增典,张勇. 泡沫铝合金的制备方法及其性能测试[J]. 山东工程学院学报,1997,11(1):62-64.
- [12] 王德庆,石子源. 泡沫金属的生产、性能与应用[J]. 大连铁道学院学报,2001,22(2):79-86.
- [13] Simone A E, Gibson L J. Efficient structural components using porous metals[J]. Materials Science and Engineering, 1997,A229:55-62.
- [14] 王祝堂. 泡沫铝材生产工艺、组织性能及应用市场[J]. 轻合金加工技术,1999,27(10):5-8.
- [15] Chou K S, Song M A. A novel method for making open-cell aluminum foams with soft ceramic balls[J]. Scripta Materialia, 2002,46:379-382.
- [16] 魏莉,罗洪杰,姚广春,等. 粉末冶金法制备泡沫铝材研究进展[J]. 轻金属,2003,(11):59-62.
- [17] 刘荣佩,吴新光,左孝青,等. 粉末冶金发泡法制备泡沫铝工艺研究[J]. 有色金属加工,2004,33(5):8-10.
- [18] Kathuria Y P. Laser assisted aluminum foaming[J]. Surface and Coatings Technology, 2001,142-144:56-60.
- [19] Kathuria Y P. Nd-YAG laser assisted aluminum foaming[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003,142:466-470.
- [20] Khor K A, Yu L G, Andersen O, et al. Effect of spark plasma sintering (SPS) on the microstructure and mechanical properties of randomly packed hollow sphere (RHS) cell wall[J]. Materials Science and Engineering, 2003,A356:130-135.
- [21] 曹黎华,袁鸽成,郑勇. 工艺参数对粉末烧结多孔铝孔隙特性的影响[J]. 广东有色金属学报,2005,15(1):36-40.
- [22] Gaillard C, Despois J F, Mortensen A. Processing of NaCl powders of controlled size and shape for the microstructural tailoring of aluminum foams[J]. Materials Science and Engineering, 2004, A374: 250-262.
- [23] Kitazono K, Sato E, Kuribayashi K. Novel manufacturing process of closed-cell aluminum foam by accumulative roll-bonding [J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 495-498.
- [24] 武小娟,孙伟成,隋志成. 泡沫铝制备技术[J]. 沈阳工业学院学报,2001,20(1):67-69.

[25] 黄瑞青, 党建印, 黄靖云. 阳极氧化纳米多孔铝制备研

究[J]. 金属材料研究, 2002, 28(3): 5-8.

The progresses in preparation processes for porous aluminum

HE Jun, WU Qi-guang, ZHENG Yong, YUAN Ge-cheng

(*Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China*)

Abstract: The progresses in preparation processes for porous aluminum were introduced in the paper. The merits and demerits of the methods were reviewed. The difficulties of porous aluminum development were pointed out as well. The future development was discussed.

Key words: porous aluminum; preparation process; progress