

化学改性发泡剂对泡沫铝材料性能的影响

郭 蕾, 肖来荣, 赵小军, 宋宇峰
(中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用熔体发泡法, 利用化学镀镍改性的 TiH_2 作为发泡剂制备了泡沫铝, 分析了改性 TiH_2 发泡剂的热分解行为, 研究了改性 TiH_2 发泡剂加入量对泡沫铝材料孔隙率、压缩性能和阻尼性能的影响. 结果表明, 改性 TiH_2 发泡剂有效提高了释氢反应的开始温度, 将释氢反应开始温度从 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 提升至 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 并降低了释氢速率; 随着改性发泡剂添加量的增加, 泡沫铝的孔隙率增大, 压缩强度变小, 阻尼性能呈现先增大后减小的变化趋势; 当加入质量分数 1.5% 的改性发泡剂时, 泡沫铝的孔隙率达 88% , 孔洞分布及尺寸相对均匀, 压缩强度、阻尼性能等综合性能良好.

关 键 词: 化学改性; 发泡剂; 泡沫铝; 压缩性能; 阻尼性能
中图分类号: TG 146.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2018)05-0658-05

Effects of Chemical Modified Gas-Generating Agent on the Properties of Aluminum foam

GUO Lei, XIAO Lai-rong, ZHAO Xiao-jun, SONG Yu-feng
(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China. Corresponding author: XIAO Lai-rong, professor, E-mail: xiaolr@csu.edu.cn)

Abstract: The aluminum foam was prepared by melt foaming method using chemical modified TiH_2 as gas-generating agent and the effect of the TiH_2 addition on the porosity, compressive and damping properties of aluminum foam was studied. The results show that using chemical modified TiH_2 as gas-generating agent can increase the starting temperature of releasing H_2 from $480\text{ }^\circ\text{C}$ to $550\text{ }^\circ\text{C}$ and decrease the rate of releasing H_2 . With increasing the TiH_2 addition, the porosity of aluminum foam increases, the compressive stress decreases and the damping property firstly increases and then decreases. When the mass percentage of the TiH_2 addition is 1.5% , the porosity of aluminum foam is up to 88% , the size and distribution of pores are uniform, and the compressive and damping properties of the foam are well improved.

Key words: chemical modification; gas-generating agent; aluminum foam; compressive property; damping property

泡沫铝不仅密度低, 还具有优良的物理、化学、声学、力学等性能, 是一种新型结构与功能材料, 在轻质结构、热控制和能量吸收等方面都具有非常广泛的应用前景^[1-2]. 目前, 泡沫铝的制备方法主要包括熔体发泡法^[3]、吹气发泡法^[4]、粉末冶金法^[5]与固-气共晶凝固法^[6]等, 其中熔体发泡法被认为是一种应用最广并且最易实现连续大规模生产的制备方法^[7].

熔体发泡法是将发泡剂加入到有一定黏度的熔融铝液中, 利用发泡剂受热分解产生气体的原理使液态铝发泡, 冷却凝固后得到泡沫铝材料^[8]. 金属氢化物是最常使用的发泡剂, 其中 TiH_2 应用较为广泛^[3]. 但是, TiH_2 发泡剂存在发泡时间较短、发泡过程难以控制等问题. 朱学卫等^[9]在 TiH_2 表面包覆高熔点金属镍层从而延缓释氢时间. 本文首先采用化学镀 Ni 的方法对发泡

剂 TiH_2 进行改性处理,再采用熔体发泡法加入改性的发泡剂制备泡沫铝材料,分析改性包覆对 TiH_2 分解释氢行为的影响,研究改性发泡剂的添加量对孔隙率、压缩性能和阻尼性能的影响,并探讨改性发泡剂及其添加量对泡沫铝性能的影响机制。

1 实 验

1.1 发泡剂的改性

实验采用化学镀 Ni 的方法对发泡剂 TiH_2 表面进行改性处理,具体的原料及化学镀工艺为:利用氯化钯(PdCl_2)作为活化剂、硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)作为主盐、乙二胺四乙酸(EDTA)作为络合剂、联氨($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)作为还原剂、马来酸($\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$)作为促进剂、氯化铅(PbCl_2)作为稳定剂,化学镀的温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$,并通过控制氢氧化钠(NaOH)的添加量来调节溶液的 pH 值。

1.2 泡沫铝的制备

首先,将工业纯铝放入不锈钢坩埚中,升温至 $700\sim760\text{ }^\circ\text{C}$ 使铝熔化为液态,加入 1.5% 的 Ca 作增黏剂并搅拌一段时间以增大熔体黏度;然后,加入 0.5%~2.0% 改性后的发泡剂并使用机械搅拌,以 $1\,000\text{ r/min}$ 左右的转速搅拌 $1\sim2\text{ min}$,待发泡剂混合均匀后,在 $640\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 $3\sim5\text{ min}$;最后,将坩埚从熔炼炉中取出,采取水冷的方式冷却至室温。

1.3 性能测试与分析

利用 SIEMENS D5000 型 X 射线衍射分析仪对改性前后的 TiH_2 粉末进行物相分析,扫描角度(2θ)为 $10^\circ\sim90^\circ$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ 。利用 Quanta-200 环境扫描电子显微镜观察 TiH_2 粉末的组织形貌,并利用 EDS 对 TiH_2 粉末进行能谱分析。利用 Netzsch STA 449C 型热分析仪对化学镀法改性的 TiH_2/Ni 发泡剂进行差热和热重分析,其中,以氩气作为保护气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

采用式(1)计算泡沫铝的孔隙率:

$$P = (1 - m/\rho_s V) \times 100\% \quad (1)$$

式中: P 为泡沫铝的孔隙率; m 为泡沫铝的质量, g; V 为泡沫铝的体积, cm^3 ; ρ_s 为致密纯铝密度, 2.7 g/cm^3 。用线切割将泡沫铝加工成尺寸为 $\phi 20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的试样,利用 CSS-44100 型万能试验机测试泡沫铝的压缩性能,采用的压缩速率为 1 mm/min 。利用 SMAQ800 阻尼测试仪测试

泡沫铝的阻尼性能,样品尺寸为 $50\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 3\text{ mm}$,采用单悬臂检测方式检测,振幅为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 。

2 结果与讨论

2.1 化学镀处理发泡剂的改性分析

图 1 是包覆前后 TiH_2 粉末的差热分析和热重分析图。由图中 DSC 曲线(图 1a)可以看出,包覆前后的 TiH_2 粉末的 DSC 曲线均出现了两个吸热峰,表明 TiH_2 的分解反应分为两个阶段。由图中 TG 曲线(图 1b)可以看出,随着温度升高, TiH_2 与 TiH_2/Ni 粉末均发生热分解反应,在分解反应过程中释放出氢气,导致质量损失。包覆前, TiH_2 粉末的 TG 曲线在 $20\sim480\text{ }^\circ\text{C}$ 下降比较平缓,表明这一阶段还未有明显热分解反应,当温度升至 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TG 曲线开始明显下降,热分解反应开始。由此表明, TiH_2 粉末的热分解反应开始温度为 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 。包覆后,当温度升至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时, TG 曲线才开始明显下降,即 TiH_2/Ni 复合粉末的热分解反应开始温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 。对比包覆前后 TiH_2 粉末的 TG 曲线可以发现,释氢反应的开始温度从 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 上升至 $550\text{ }^\circ\text{C}$,提高了 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 。

从图 1 中还可以看出,包覆前 TiH_2 粉末的第一个吸热峰在 $512\text{ }^\circ\text{C}$,质量损耗为 2.5%;第二个吸热峰在 $590\text{ }^\circ\text{C}$,质量损耗为 3.7%。包覆后 TiH_2/Ni 复合粉末的第一个吸热峰在 $560\text{ }^\circ\text{C}$,质量损耗为 3.5%;第二个吸热峰在 $615\text{ }^\circ\text{C}$,质量损耗为 5.0%。包覆后的 TiH_2/Ni 复合粉末出现第二个吸收峰时的质量损耗较大,表明此时反应十分剧烈,有大量的氢气产生。对比包覆前后的 DSC 曲线可知,包覆后, TiH_2 的第一阶段热分解温度从 $512\text{ }^\circ\text{C}$ 上升至 $560\text{ }^\circ\text{C}$,升高了 $48\text{ }^\circ\text{C}$,而第二阶段剧烈分解温度从 $590\text{ }^\circ\text{C}$ 上升至 $650\text{ }^\circ\text{C}$,升高了 $60\text{ }^\circ\text{C}$,这表明包覆 Ni 改性可以提高发泡剂 TiH_2 的热分解温度,延迟析氢时间。进而可有效改善泡沫铝气孔的均匀性。因此,通过对改性前后 TiH_2 发泡剂的热分解行为(图 1)进行分析可知,采用化学镀镍的方法包覆改性发泡剂可有效推迟释氢反应起始温度,减缓释氢反应速率,进而改善泡沫铝气孔的均匀性。

熔体发泡过程中,发泡剂 TiH_2 加入熔体中后,当温度达到发泡剂分解温度时, TiH_2 开始分解,其产物先以 H 原子形式固溶于熔体中;随着 TiH_2 的不断分解, H 原子浓度逐渐增加,当其浓度超过在熔融铝中的溶解度时 H 原子就会析出

产生氢分子并以反应残留的 TiH_2 颗粒为核心非均匀形核,从而形成氢气泡;气泡的长大过程受表面张力、黏度和气体压差等影响. 气泡的均匀性取决于发泡剂在熔体中的分散均匀程度. 因此,为了

增加发泡剂在熔体中的分散均匀性,提高发泡剂分解温度,延缓分解速率,需对发泡剂进行改性处理,从而制备具有均匀孔隙的泡沫铝材料.

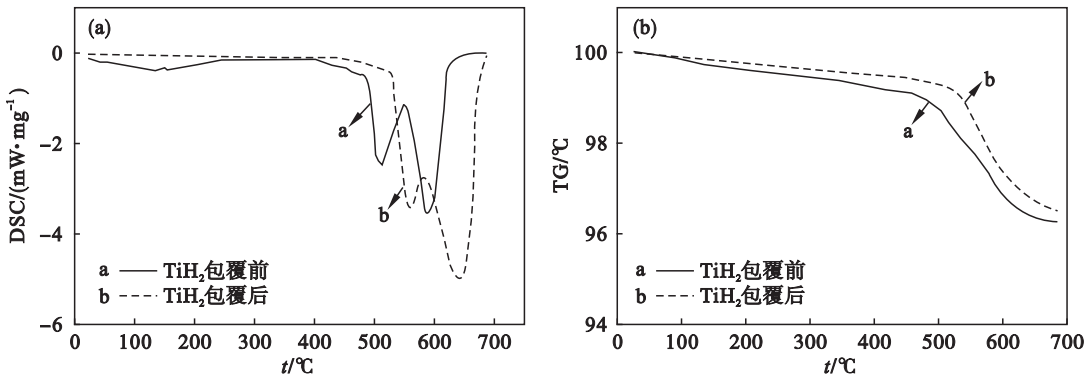


图 1 包覆前后 TiH_2 粉末的差热分析与热重分析图
Fig. 1 DSC and TG curves of TiH_2 and Ni-coated TiH_2

(a)—包覆前后 TiH_2 粉末的 DSC 曲线; (b)—包覆前后 TiH_2 粉末的 TG 曲线.

2.2 发泡剂加入量对泡沫铝孔隙率的影响

改性后发泡剂的加入量与泡沫铝孔隙率的关系如图 2 所示. 从图中可以看出,当发泡剂的添加量为 0.5% 时,由于发泡剂的加入量较少,此时热分解产生的气体较少,泡沫铝的孔隙率仅为 57%;随着发泡剂加入量的增加,分解产生的气体量逐渐增加,泡沫铝的孔隙率逐渐提高;当发泡剂加入量为 1.5% 时,孔隙率达到 88.7%;当继续提高发泡剂的加入量,由于过量的气泡逸出,泡沫铝的孔隙率增速明显减慢.

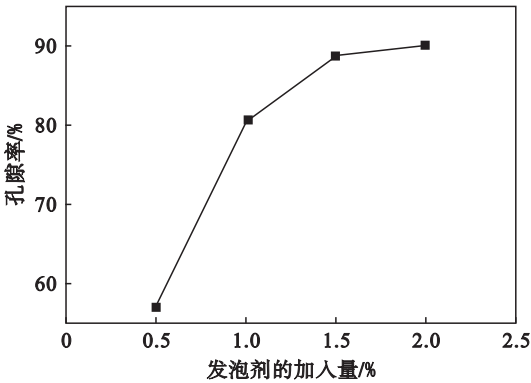


图 2 改性后发泡剂加入量对孔隙率影响
Fig. 2 Effect of chemical modified gas-generating agent content on porosity

2.3 发泡剂加入量对泡沫铝压缩性能的影响

图 3 为加入不同质量分数改性后发泡剂制备的泡沫铝的压缩应力-应变曲线. 从图中可以看出,泡沫铝在压缩过程中呈现了 3 个阶段:线弹性阶段、塑性崩塌阶段和致密化阶段. 泡沫铝在最初的较小应变范围内存在弹性变形阶段;当继续增

加变形量后材料开始进入塑性变形的崩塌阶段,在此阶段,当应力达到一定值后,变化逐渐趋于稳定;当形变增加到一定值时,泡沫铝基本被压实,进入致密阶段,在该阶段由于孔洞被压实,孔壁被压缩到一起,应力迅速增加.

图 3a 中塑性阶段曲线缓慢上升,其上升速度明显低于弹性变形阶段,而图 3b ~ 图 3d 曲线塑性阶段出现了明显的平台过程,这是由于泡沫铝在承受压缩力作用时,首先被破坏的是最薄弱的区域,当这部分区域的孔洞坍塌后逐渐被压实,于是应力得到暂时释放,从而出现应力下降的现象. 由于泡沫铝中存在孔洞,材料不会马上被压实,而是在不同区域出现孔逐渐破碎和压实的过程,所以材料不需要很大的应力也可形成很大的应变. 因此,在这个阶段,应力略微增大或基本不变,而应变的变化范围很大. 从图中可以看出,随着发泡剂加入量的增大,泡沫铝的孔隙率增大,应变的平台降低. 当孔隙率较小时,材料的密度较大,屈服强度较高,要产生相同的应变,必然需要更大的应力;反之,当孔隙率较大时,泡沫铝坍塌的空间增大,在相同的应变条件下,应力相对减小,平台阶段相应变长^[10]. 应力平台区是评价泡沫铝材料压缩性能的重要指标,可以表征其压缩强度. 比较图 3 中泡沫铝材料在不同改性发泡剂加入量下的压缩强度可以看出,泡沫铝材料压缩强度随着改性发泡剂质量分数的增加呈降低趋势. 此外,当孔洞中含有坍塌或其他缺陷时,压缩强度会进一步减小,所以当发泡剂量增加到 2.0% 时,其压缩强度远低于其他值.

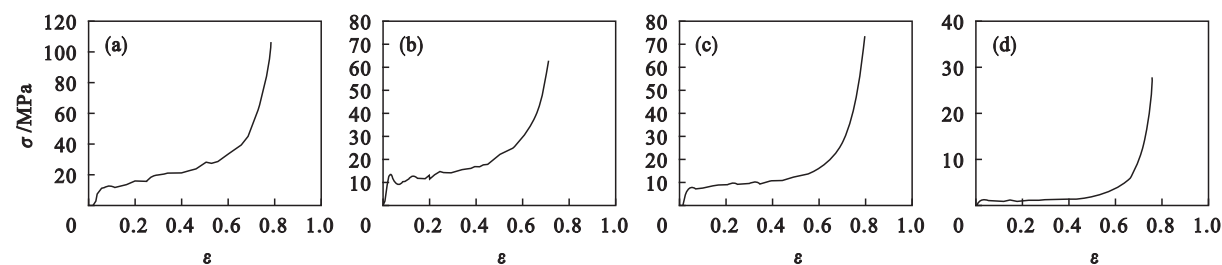


图 3 加入不同量改性发泡剂的泡沫铝的应力 - 应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of aluminum foams with different chemical modified gas-generating agent content
(a)—0.5% ; (b)—1.0% ; (c)—1.5% ; (d)—2.0% .

2.4 发泡剂加入量对泡沫铝阻尼性能的影响

泡沫铝材料的阻尼性能与其能量吸收性能密切相关,其阻尼性能越好,材料的能量吸收性能越好,所以阻尼性能是衡量泡沫铝材料吸能性能的重要指标.图 4 是加入不同质量分数改性发泡剂制备的泡沫铝内耗与应变关系曲线.由图可见,泡沫铝的内耗值随着应变值的增加而增加.从拟合曲线可以看出,应变值与内耗值基本呈线性关系.通常,拟合直线的斜率表示泡沫铝材料阻尼性能的优劣.研究发现,随着改性发泡剂加入量的提高,应变 - 内耗线性方程的斜率呈现先增加后降

低的变化趋势.这是由于泡沫铝孔隙率的提高引入了大量的界面,振动时可以吸收的能量逐渐增加.因此,当改性发泡剂的加入量为 1.5% 时,由于泡沫铝的孔隙率较大,使其阻尼性能大幅度提高,直线的斜率达到最大值,为 490.59(图 4c);但是,当改性发泡剂的添加量继续增加时,压缩强度对阻尼性能的影响占主要作用.当改性发泡剂的加入量增加到 2.0% 时,泡沫铝材料的压缩平台区会远低于其他组,压缩强度相对较低,材料的阻尼性能出现了明显的下降(图 4d).

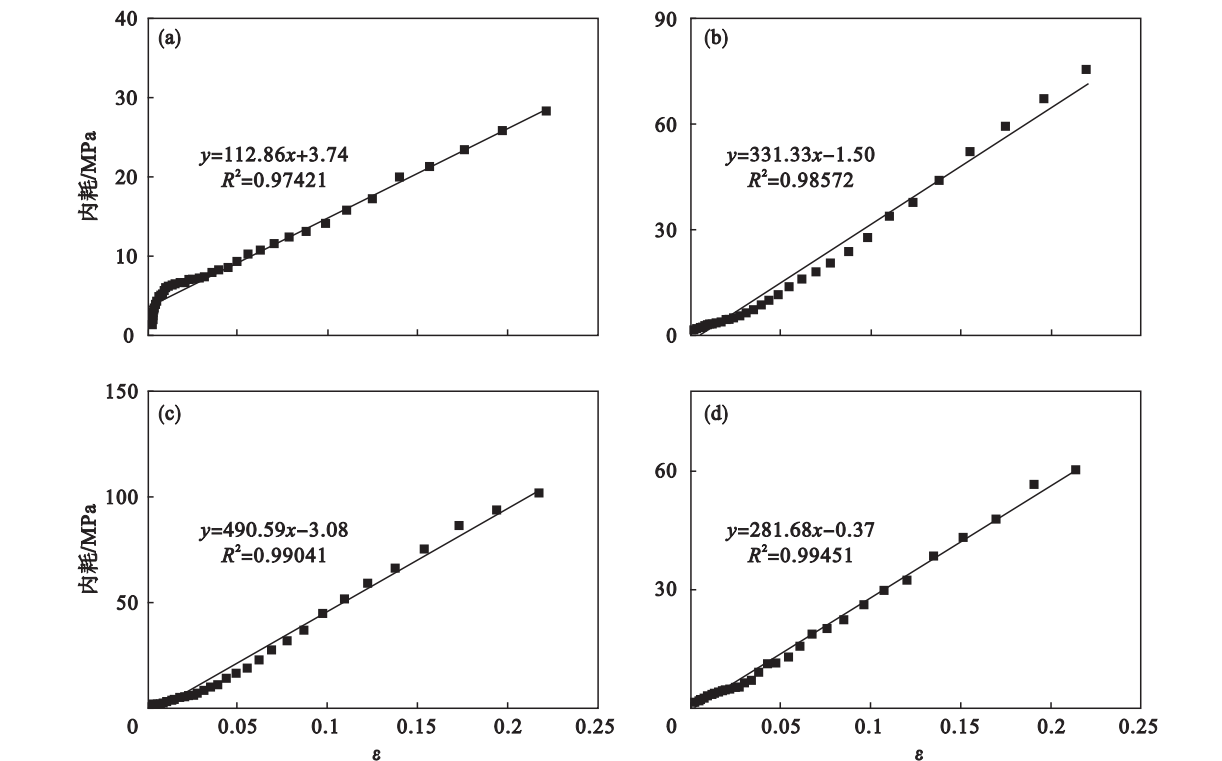


图 4 加入不同量改性发泡剂的泡沫铝的内耗 - 应变关系曲线

Fig. 4 Internal friction – strain curves of aluminum foams with different chemical modified gas-generating agent content
(a)—0.5% ; (b)—1.0% ; (c)—1.5% ; (d)—2.0% .

fuels[J]. *ISIJ International*, 2012, 52(9): 1574-1578.

[8] 范晓慧, 季志云, 甘敏, 等. 生物质燃料应用于铁矿烧结的研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(5): 1747-1753.

(Fan Xiao-hui, Ji Zhi-yun, Gan Min, et al. Application of biomass fuel in iron ore sintering [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2013, 44(5): 1747-1753.)

[9] Lu L, Adam M, Kilburn M, et al. Substitution of charcoal for coke breeze in iron ore sintering [J]. *ISIJ International*, 2013, 53(9): 1607-1616.

[10] Katayama K, Kasama S. Influence of lime coating coke on NO_x concentration in sintering process [J]. *ISIJ International*, 2016, 56(9): 1563-1569.

[11] Chen Y G, Guo Z C, Wang Z. Application of modified coke to NO_x reduction with recycling flue gas during iron ore sintering process [J]. *ISIJ International*, 2008, 48(11): 1517-1523.

[12] Zhou H, Zhou M, Liu Z, et al. Modeling NO_x emission of coke combustion in iron ore sintering process and its experimental validation [J]. *Fuel*, 2016, 179: 322-331.