

铝合金熔体泡沫化过程及多样化的泡沫铝合金

何德坪*, 何思渊, 王权, 褚旭明, 戴戈

东南大学, 南京 210096

* 通讯作者, E-mail: dphe@seu.edu.cn

收稿日期: 2008-11-17; 接受日期: 2008-12-17

摘要 为满足高技术对多样化高比强新型多组元泡沫铝合金的需求, 研究了泡沫化过程如下规律: 何种铝合金适合泡沫化制备又可获得高比强; 泡沫铝合金凝固收缩的物理本质及其解决的新方法; 球形孔泡沫铝合金形成规律; 二次泡沫化形成泡沫铝合金异型件的规律及其控制。

关键词

泡沫铝合金
泡沫化过程
凝固收缩
球形孔
异型件

1 引言

泡沫纯铝及其熔体泡沫化制备, 一直作为超轻多孔金属的重点发展领域, 经历了漫长的研究历史时期^[1,2]。20世纪80年代末, 日本成功发展了不精确控制孔隙率的泡沫纯铝, 1996年, 美国开展以设计为重点项目的研究。许多研究者认为高孔隙率($p>85\%$)的泡沫纯铝其主要部分为孔隙, 因而对于发展泡沫铝合金并未引起注意。在比较了相同孔隙率为85%的泡沫铝合金及泡沫纯铝的压缩性能, 发现两者的压缩强度之比为8:3。在国家目标需求下, 我们较为深入的揭示了铝合金熔体泡沫化过程, 并研究了精确控制多样化高比强泡沫铝合金的科学问题, 多次在各种国家目标中获得成功应用, 取得了如下进展:

- (1) 采用何种新型多组元铝合金适合泡沫化制备并可获得高比强^[3]。
- (2) 新型多组元泡沫铝合金特有的收缩凝固物理本质^[4]。
- (3) 铝合金熔体泡沫化过程中球形孔泡沫形成规律^[5]。
- (4) 二次泡沫化过程形成泡沫铝合金异型件的规律^[6-8]。

本文系统概括了上述的新进展。

2 适合泡沫化制备并可获得高比强的新型多组元铝合金

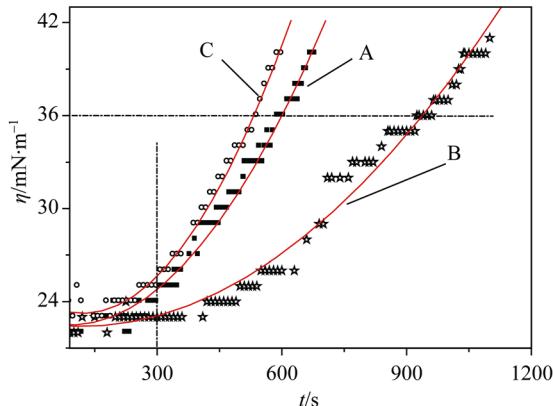
铝合金熔体泡沫化制备经历如下的发展阶段: 采用加Ca, 控制黏度的方法, 在成功制备了不精确控制孔隙率的泡沫纯铝(A.99%Al)基础上, 先采用流动性好的Al-Si合金(B.Si>6%)探索泡沫铝合金, 虽未能成功, 但得到了具有高比强的性能。在揭示了铝合金泡沫化及形成过程如下三个规律基础上^[9], 使新型多组元泡沫铝合金(C.Si<5%)进入新的发展阶段。

- (1) 三种铝熔体增黏过程中表观黏度(η)变化规律。
- (2) 三种铝熔体增黏后表面张力(σ)变化规律。
- (3) 三种铝熔体增黏发泡后泡沫化过程规律。

2.1 新型多组元高比强铝合金等三种熔体增黏过程中表观黏度(η)变化规律

在熔体增黏混匀、发泡温度等参数都相同的前提下, 采用SS010型高精度黏度仪测量A、B、C熔体的表观黏度 η 的变化, 获得如图1所示规律。

由图1可见, 在相同实验条件下, 在增黏时间

图 1 三种熔体的表观黏度 η 变化规律

300 s 前三种熔体的表观黏度，随着时间变化缓慢；300 s 后 A 与 C 的表观黏度变化速度 $d\eta/dt$ 较大，B 的表观黏度变化速度 $d\eta/dt$ 较小。为达到同样表观黏度 η ，所需时间长短顺序为：B>A>C；增黏时间相同，三种熔体表观黏度 η 大小的关系为：C>A>B。

加入 Ca 的 A 及 C 中主要包含三种物相： α -Al, Al_4Ca 和 Al_2C ，为大量细小均匀不易上浮颗粒；加入 Ca 后 B 主要包含三种物相： α -Al、 Al_4Ca 、 Al_2Ca 为颗粒尺寸较大的分布不均易上浮的颗粒。

Banhart 等^[10]的研究亦表明，熔体中大量细小均匀的颗粒有利于黏度的增加，颗粒尺寸越大，分散不均匀，增黏效果越差。

2.2 三种铝及合金熔体增黏后表面张力的变化

采用最大气泡压力法测量 A、B、C 熔体的表面张力。在 680℃ 不加 Ca 的三种熔体表面张力相差不大(表 1)。加入 1.5% 的 Ca 以后，B 的表面张力比 A、C 高 38% 以上，而 A 及 C 熔体的表面张力得到了显著的降低(表 2)。这可能是与熔体相容性较好的细小弥散分布不上浮的颗粒可降低熔体的表面张力。

2.3 三种铝及合金熔体泡沫化过程及差异

熔体泡沫的高度变化曲线的测量：增黏剂 Ca 的

表 1 三种熔体(未加钙, 680℃)的表面张力测量结果

序号	Tube 1	Tube 2	Tube 3
铝基体	A	B	C
铝或其合金的附加压力/Pa	3295	3140	2675
表面张力/N·m ⁻¹	0.854	0.864	0.842

表 2 三种熔体加钙搅拌后的表面张力测量结果(680℃)

序号	Tube 1	Tube 2	Tube 3
铝基体	A	B	C
铝或其合金的附加压力/Pa	2210	2920	1850
表面张力/N·m ⁻¹	0.572	0.804	0.583

加入量均为 1.5%，表观黏度 36 mN·m，其他条件相同，采用自行研制的 CWY-DG 位移-计算机系统测量上述三种熔体泡沫化过程^[11]，并计算熔体的平均孔隙率 $P_{rl} = 1 - H_0/H$ (底面积一定， H_0 为熔体初始液面高度， H 为 τ 时刻熔体泡沫顶面的动态高度)，A、B、C 三者的泡沫化温度相同。测量结果重复 3 次，取平均值。

由图 2 可见，C 和 A 最大平均孔隙率 P_{rl} 接近 88%，在泡沫化后期熔体平均孔隙率长大速率 dP_{rl}/dt 趋向于 0，泡沫化时间达到 360 s 时，平均孔隙率保持稳定；而 B 的平均孔隙率 P_{rl} 的最大值仅为 76% 左右，在泡沫化时间达到 245 s 左右时，泡沫的平均孔隙率开始逐渐以较快的速度降低。在同样的表观黏度下，相对于泡沫 B，泡沫 A 和 C 由于增黏后具有较低的表面张力而获得了高的稳定性，导致 C、A、B 在相同表观黏度下泡沫化曲线的差异。

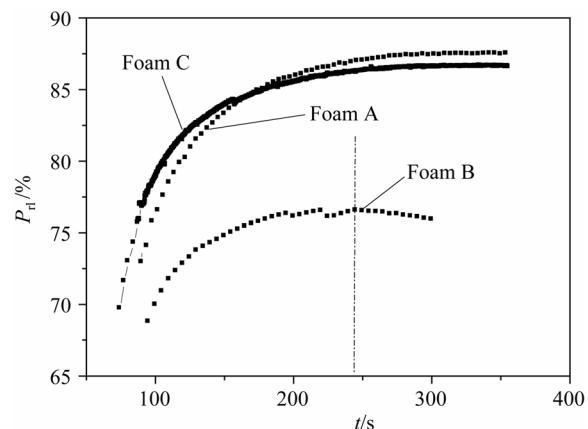


图 2 相同表观黏度的三种不同熔体的泡沫生长曲线

2.4 三种铝及其合金的泡沫化制品的差异

由上节所述三种熔体通过泡沫化制备获得试样可见，A 与 C 泡沫样品孔结构均匀，平均孔隙率高(约为 88%)，胞孔结构完整，孔壁金属致密；B 泡沫样品孔结构不均匀、不完整，孔径较大，孔壁金属疏松，

平均孔隙率 P_{rl} 较低(约为 76%), 底部有实体。压缩屈服强度 C 比 A 提高 40%。

综上所述: 新型多组元铝合金适合泡沫化制备, 又可获得高比强。

3 新型多组元泡沫铝合金凝固收缩的本质

新型多组元铝合金泡沫形成过程的表面张力及增黏特性, 与纯铝具有相似性, 但差异在于凝固过程。在单向冷却凝固过程中, 对 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 新型多组元铝合金泡沫试样冷却 30 s 后它与泡沫纯铝不同, 形成如下缺陷: 在一定高度 X 在 5 s 内出现层叠状收缩, 收缩量可达到 30% 以上, 孔形状由多面体变成扁形, 而在 X 高度内孔还是多面体孔。为获得高成品率高孔隙率高比强泡沫铝合金, 需深入研究了新型多组元泡沫铝合金及纯铝泡沫凝固过程的差异, 揭示凝固收缩的驱动力的物理本质, 以便找到解决这一问题的新途径^[4]。

3.1 新型多组元泡沫铝合金及泡沫纯铝凝固过程中的差异

铝合金泡沫与纯铝泡沫在凝固时都会形成温度场, 但两者明显区别是, 纯铝泡沫有一个确定的凝固点, 只有一个固液界面, 不存在两相区, 而新型多组元铝合金泡沫的凝固则是在一定温度范围其液相线和固相线分别为 596°C 和 538°C。冷却进行到时间 τ 时, 纯铝泡沫和铝合金泡沫体内部都会产生一个温度场, 从下至上温度升高, 纯铝泡沫凝固过程形成一个平面固液界面, 而铝合金泡沫则会在一定高度的温度区间会出现一个液、固相共存的区域 B(图 3), ε 随冷却时间的增加而增大。在 B 区域中由泡沫液-固两相组成, 随高度 x 的不同液、固相含量的比例也不同, 高度越小所含固相越多。

固相金属表面张力:

$$\sigma = \frac{1}{2} \left[56400 \left(\frac{\rho}{Z} \right)^{\frac{4}{3}} \right] \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2, \quad (1)$$

ρ 为金属密度, g/cm^3 , Z 为原子系数。

可以得到固相的表面张力为 3.47 J/m^2 , 而铝熔液的表面张力为 0.86 J/m^2 , 仅为固相表面张力的 $1/4$, 这样在 B 区内将出现一个表面张力梯度 $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ (图 4),

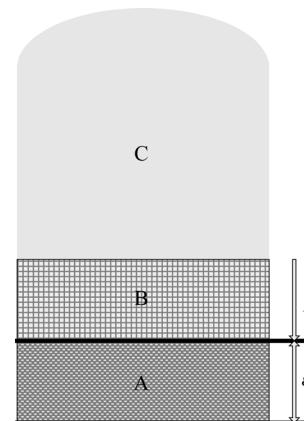


图 3 单向凝固过程中的 3 个区域

A 固相, B 固相+液相, C 液相

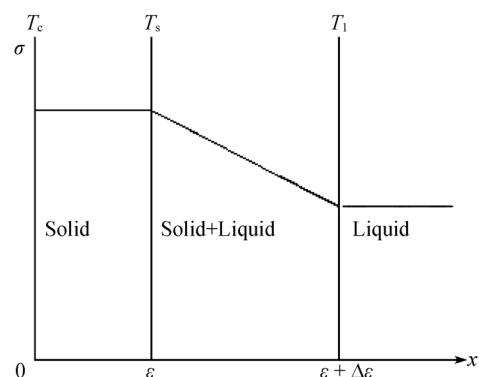


图 4 凝固力方向和表面张力梯度

当液相和固相的表面张力相差越大、液相面和固相面的距离越近, 这个张力场也就越大。这样在铝合金泡沫熔体中, 原本如纯铝泡沫熔体内的力学平衡在单向凝固过程中将被破坏。通过凝固过程的传热学分析并考虑泡沫的存在, 可以计算获得发生明显收缩时(冷却开始后 30 s)固相面所在的位置, 也就是新型多组元 Al 合金泡沫熔体开始明显收缩的面和冷却面(底面)的距离 x (图 5), 如果计算出来的 30 s 时固相面的位置和实验中测量所得的明显收缩开始面所在位置相同, 就可以验证这一模型的正确性。

3.2 理论计算与实验结果比较

由于泡沫铝合金的导热系数主要由孔隙率决定, 固、液态的孔隙率基本相同, 所以本文取孔隙率为 87.4%(本实验条件下的平均孔隙率)时测试的泡沫铝

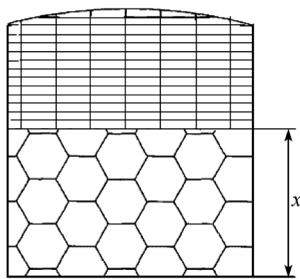


图 5 冷却面和收缩开始面的距离

合金导热系数值进行计算。用计算机对热传导方程进行数值求解, 可以获得在某一冷却强度条件下开始收缩的固相面位置。

计算中取 3 个散热系数(即 3 种冷却强度), 可以看到, 实验结果和计算结果较为接近, 由于模型中假设单向导热, 两者相似, 计算结果和实验数值列表见表 3。而实际上, 由于坩埚壁面也会少量散热, 因此实验结果要比理论计算值大。

表 3 计算结果和实验数值

散热系数 $W/m^2 \cdot K^{-1}$	X/mm	
	理论计算值	实验测定值
2075	19.8	21.0
2729	22.5	24.2
3031	30.4	33.5

3.3 解决新型多组元泡沫铝合金凝固过程的迅速收缩的新方法及新结果

由于铝合金和纯铝的不同凝固特性, 前者在单向凝固过程中使得固液二相区附加力场造成了收缩, 进而泡沫铝合金的凝固不能采用单向凝固, 故此必须考虑整体凝固。整体凝固时虽然还是存在表面张力梯度的问题, 但是由于样品外层已经凝固, 可以提供足够的支撑力以抵消附加压力差的作用, 从而可以解决泡沫铝合金这一特有的凝固收缩问题。

新型泡沫铝合金采用正确的冷却凝固方法制备的 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ 和 $\phi 260\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ 的样品, 可以看到样品具有高孔隙率($P = 86\% \sim 91\%$)、孔结构均匀、高成品率($>90\%$), 无层叠状收缩缺陷。从图 6 得出, 泡沫铝合金的屈服应力比胞状纯铝至少高 40%。

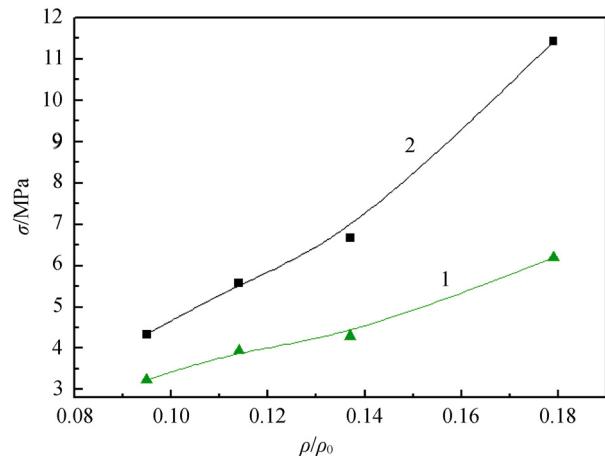


图 6 泡沫纯铝和新型多组元泡沫铝合金

压缩屈服应力: 1 泡沫纯铝; 2 泡沫铝合金

综上所述: 新型多组元泡沫铝合金凝固收缩缺陷的物理本质在于固-液两相区的附加力场, 采用同时凝固方法可以解决特有的收缩缺陷。

4 新型多组元高比强球形孔泡沫铝合金的形成及演变规律

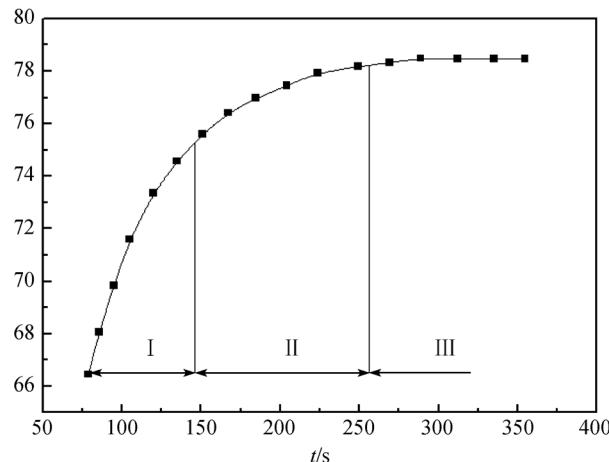
以往研究的泡沫纯铝及高比强铝合金, 其固态孔结构都是高孔隙率多面体孔(孔隙率为 P , $P > 85\%$)^[12,13], 为了满足高技术领域对更高强度的需求, 新型多组元球形孔泡沫铝合金($P=63\% \sim 75\%$)成为前沿研究的新方向。国外的学者也刚提出应研究类似于球形孔泡沫铝合金的“湿泡沫”闭孔泡沫铝^[14]。迄今为止, 这一领域报道鲜见。

4.1 研究方法

在铝合金熔体泡沫化中球形孔生长阶段, 凝固后获得的球形孔泡沫铝合金, 扫描图像进行二值化处理后, 得出截面孔洞形状、面积 S 、孔洞数量 N 、孔洞平均直径 d 大小, 及截面孔隙率 P_s , 由于面孔结构与体孔结构有明确的对应关系, 因而可以研究铝合金泡沫化过程球形成规律。

4.2 新型多组元球形孔泡沫铝合金形成原理

泡沫化过程中泡沫铝合金液态平均孔隙率随时间变化的曲线如图 7 所示。在 τ 时间直径为 d 的铝合金熔体球形泡沫, 经历凝固时间 $\Delta\tau$, 获得凝固的直径

图 7 铝合金熔体泡沫化过程 P_L-t 曲线

为 $d+\Delta d$ 固态球形孔泡沫铝合金, 因而固态泡沫铝合金孔隙率 P_s 高于熔体泡沫液态孔隙率 P_L .

泡沫铝合金泡沫化过程中液态孔隙率的变化曲线可分为三个阶段: 匀速增长阶段(I)、减速增长阶段(II)和稳定阶段(III).

匀速增长阶段(I): 在控制黏度铝合金熔体中加入发泡剂氢化钛, 迅速搅拌使之均匀分布于熔体中.

氢化钛在高温下发生分解反应, 产生氢气. 除少量氢气从熔体中逸出, 大部分气体均匀分布在熔体中, 并形成微小的气泡, 由于同等体积时球的表面积最小, 可获得最小表面能, 这阶段气泡形状为球形, 气泡之间壁厚较大. 在球形泡沫生长阶段中开始凝固, 凝固过程中泡沫形状为球形, 就可以获得新型球形孔泡沫铝合金, 见图 8(a);

减速增长阶段(II): 随着氢化钛进一步分解, 气泡继续增大, 气泡壁厚逐步减小, 而气泡孔径则逐步长大, 气泡形状演变为类球形, 见图 8(b);

稳定阶段(III): 当气泡增大到相互接触, 气泡壁厚减小, 气泡孔径增大, 在力作用下演变为多面体形. 因而, 在此阶段中, 随泡沫化进程, 泡沫的形状从球形生长转变为多面体形, 见图 8(c).

铝合金熔体泡沫化过程中熔体泡沫的 $H-t$ 及 P_L-t 曲线与孔形状密切相关. 这为控制凝固后泡沫铝合金的孔形状提供了依据. 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^[15], 其与凝固后泡沫铝合金的孔隙率及孔形状, 孔结构(d_s 、 P_s 、 δ_s)变化规律与 P_s-t 曲线的对应关系见表 4.

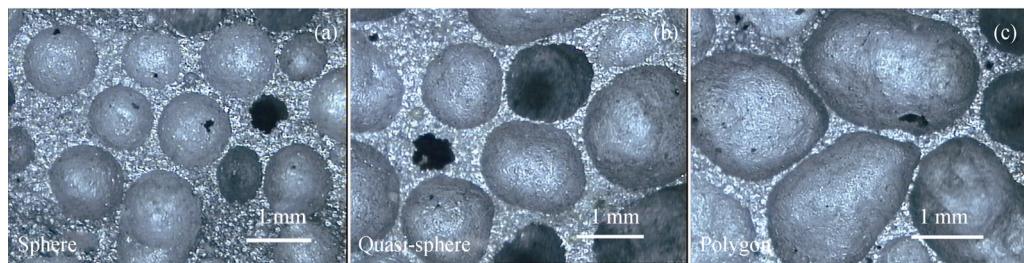


图 8 泡沫生长不同阶段气泡形状变化体视显微镜照片(10×)

表 4 不同泡沫化时间开始冷却试样的孔隙率 P_s 、气泡壁厚 δ_s 、孔径 d_s 和气泡数目 N

	t/s	$P_s/\%$	δ_s/mm	d_s/mm	N
球形孔	90	68.3	2.46	0.69	3075
	100	73.7	2.40	0.73	2707
类球形孔	110	75.3	2.04	0.78	2585
	120	77.8	1.52	1.04	2040
多边形孔	130	81.4	0.98	1.64	1672

由表 4 可知:

(1) 随着泡沫化时间 t 的增加, 固态泡沫铝合金孔形状从球形孔向多边形孔转变, 孔隙率 P_s 从 68.3% 增加到 81.4%.

(2) 随着泡沫化时间的增加, 孔的平均直径 d_s 由 0.69 mm 增大到 1.64 mm, 平均气泡壁厚 δ_s 由 2.46 mm 减少到 0.98 mm.

4.3 球形孔泡沫铝合金的形成与氢化钛热分解动力学

铝合金熔体中泡沫的形成、生长其驱动力来源于铝合金熔体中氢化钛的热分解, 为此我们获得了氢化钛热分解反应动力学参数及相应的动力学方程组^[16], 从而得到氢化钛在 940 K 时的分解量随时间变化的关系如图 9 所示. 在 0~115 s 阶段(阶段 I), 氢化钛分解百分数达到了 70% 以上, 即在这一阶段大部分氢化钛分解. 因此, 为制备新型球形孔、小孔径、

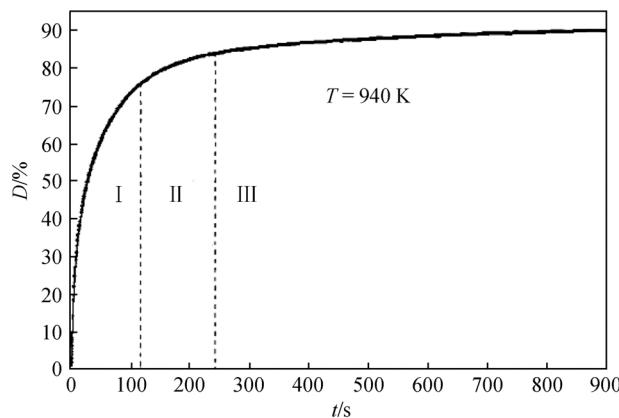


图 9 氢化钛分解百分数 D 随时间 t 变化的曲线

I~III 分别为时间段

表 5 不同孔隙率 P_s 泡沫铝合金压缩屈服应力 σ_s

孔形状		球形		类球形		多边形	
$P_s/\%$	64.5	67.3	68.3	73.5	77.8	82.1	88.6
σ_s/MPa	30.1	29.0	21.4	16.6	11.2	11.4	6.7

表 6 不同孔隙率 P_s 泡沫铝合金吸能能力 w

孔形状		球形		类球形		多边形	
$P_s/\%$	64.5	67.3	68.3	73.5	77.8	82.1	88.6
$w/\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3} (\varepsilon=0.5)$	4.24	3.95	3.24	3.88	2.85	1.69	1.42

大壁厚、低孔隙率($P_s < 75\%$)的泡沫铝合金就必须控制铝合金熔体泡沫化过程在 110 s 时间以内, 熔体泡沫球形生长, 并使熔体球形泡沫在凝固过程中保持球形.

4.4 新型多组元球形孔泡沫铝合金与多边形泡沫铝合金性能比较

压缩屈服性能见表 5, 可见比重轻于水的新型球形孔泡沫铝合金压缩性能与多边形高孔隙率 P (80%~90%) 泡沫铝合金相比, 前者的 σ_s 是后者的 3~7 倍.

吸能能力见表 6, 可以看到新型球形孔低孔隙率的泡沫铝合金, 其吸能能力是多边形孔高孔隙率的泡沫铝合金的 3 倍左右.

5 新型多组元泡沫铝合金异型件的形成

泡沫铝合金异型件因高技术需求将成为这一领域的前沿热点之一. 铝及铝合金熔体发泡法适合于制备板、柱等形状规则的制品, 但无法制备具有复杂外观形状的泡沫铝合金异型件. 德国采用需要致密化过程的粉末冶金法制备泡沫铝异型件^[17]. 剑桥大学提出了需要对氢化钛进行热处理, 制备异性件的 FORMGRIP 法^[18], 上述两种方法工艺复杂, 成本较高, 难以控制孔隙率. 本文以熔体发泡法为基础, 提出一种制备泡沫铝合金异型件的二次泡沫化新方法(two steps foaming, 简称 TSF). 这是一种低成本, 制备过程简单, 无需致密化压制及对发泡剂延缓处理, 并可以控制孔隙率的新方法^[19,20]. 该方法是将具有过剩的 TiH_2 的球形孔泡沫铝合金作为坯料, 如图 10 所示. 在异型件的模具中加热 TiH_2 二次热分解实现二次泡沫化形成泡沫铝合金异型件, 如图 11 所示.



图 10 球形孔泡沫铝合金



图 11 二次泡沫化制备的异型件

二次泡沫化过程的实质是将 700℃下一次泡沫化获得均匀厚胞壁的球形孔泡沫铝合金，在形成异型件的二次泡沫化的温度(800℃)下，固液两相区气泡原位生长为主要特征的过程。其驱动力来源于原气泡壁基体中剩余的均匀的 TiH_2 在二次泡沫化条件下二次热分解放出 H_2 。因而需要研究厚胞壁的球形孔泡沫铝合金；二次泡沫化过程中氢化钛的二次热分

解；二次泡沫化形成球形孔泡沫铝合金坯料的控制。

5.1 足够壁厚球形孔泡沫铝合金

形成球形孔一次泡沫化过程中球形液膜厚度^[21]为

$$\delta_C = R_l - R_C, \quad (2)$$

其中： R_l -熔体泡沫半径, R_C -气泡半径。

液膜厚度 δ_C 与气泡半径 R_C 的关系为

$$\delta_C = \sqrt[3]{k} \cdot \left(R_C^3 + \frac{3V_0}{4\pi N} \right)^{\frac{1}{3}} - R_C, \quad (3)$$

其中： V_0 -熔体体积, N -气泡数量, k -堆积致密度。

铝合金熔体泡沫孔隙率 Pr 是泡沫化时间 τ 的函数，因而 R_C 及 δ_C 为时间 τ 的函数。控制泡沫化时间就可控制 R_C 及 δ_C (见表 7)。

采用孔隙率低于 50% 的球形孔泡沫铝合金作为坯料，将其置于异型件模具中进行二次泡沫化。低孔隙率球形孔泡沫铝合金较厚的壁厚及其中均匀分布与剩余 TiH_2 二次热分解，在二次泡沫化加热过程中，热分解的 H_2 大多数被限制在泡沫铝合金内部，在铝合金发生熔化后能够维持气泡的形状。当孔隙率高于 70% 时，由于胞壁厚度减小，在氢化钛的二次热分解过程中，形成的氢气在半固态铝合金中通过孔隙逃逸，因而不能二次泡沫化。

5.2 泡沫铝合金异型件二次泡沫化形成过程中预制件含有的残余 TiH_2 的二次热分解

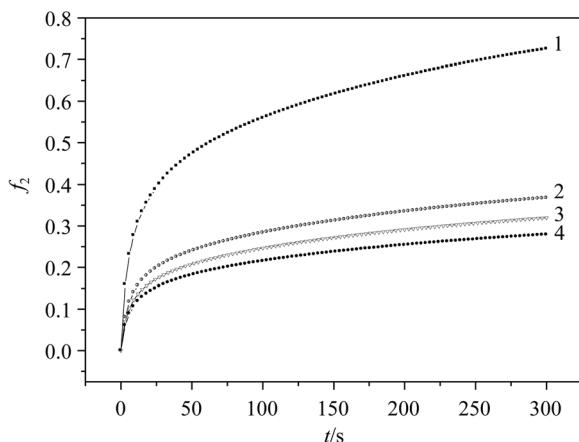
将熔体发泡法制备泡沫铝合金的泡沫化过程称为一次泡沫化，一定温度下的一次泡沫化过程中氢化钛的热分解称为定温一次热分解。文献 [16] 用 TPD 方法获得了氢化钛热分解动力学方程组，见表 8。二次泡沫化将一次泡沫化获得的球形孔泡沫铝合金预制件(孔隙率为 Pra)加热熔化，此时剩余氢化钛分解使预制件二次泡沫化，以获得一定孔隙率(Prb)的异型件泡沫铝合金；二次泡沫化过程中氢化

表 7 泡沫化时间 t 对球形孔泡沫铝合金平均孔半径 R_C 、胞壁厚度 δ_C 及孔隙率 P_s 的影响

t/s	20	40	60	80	100	120	140	160	180	220	240	260
R_C/mm	0.336	0.47	0.497	0.512	0.538	0.545	0.568	0.583	0.615	0.65	0.69	0.723
$\delta_C/\mu\text{m}$	113	70	51	39	38	30	27	21	20	19	18	17
$P_s/\%$	65	60	57	54	51	47	44	40	36	31	26	24

表 8 氢化钛热分解动力学方程组

序号	反应级数	T_m/K	热分解方程
1	1	940	$-\frac{dN_1}{dt} = 7.15 \times 10^{35} \exp\left(-\frac{677000}{RT}\right) N_1$
2	2	740	$-\frac{dN_2}{dt} = 3.07 \times 10^6 \exp\left(-\frac{125000}{RT}\right) N_2^2$
3	2	852	$-\frac{dN_3}{dt} = 9.23 \times 10^8 \exp\left(-\frac{184000}{RT}\right) N_3^2$
4	2	980	$-\frac{dN_4}{dt} = 1.99 \times 10^8 \exp\left(-\frac{200000}{RT}\right) N_4^2$

**图 12 氢化钛的定温二次热分解曲线**

1~4 分别为 0, 60, 100, 和 150 s 下的二次氢气产率

钛的热分解称为二次热分解。在此基础上定量计算氢化钛二次热分解的动力学曲线^[22], 见图 12。

图 12 为氢化钛第二次热分解释氢曲线, 其实质为一次分解后剩余氢气在一定温度下被释放出来。氢化钛定温第二次氢气产率 $f_2(t)$ 为

$$f_2(t) = (1 - f_1(t_0, T_1))k(t, T_2), \quad (4)$$

式中, k 为氢化钛热分解氢气产率, t_0 为一次定温分解的时间, T_2 为定温第二次热分解温度。

根据上式, 可计算氢化钛在温度为 923 K 和一次分解时间分别为 0 s(对应的第二次分解实质是一次分解)、60 s、100 s、150 s 下的二次氢气产率 $f_2(t, T_2)$, 结果见图 12 中的曲线 1~4。

$$k_n = \frac{m_f}{m_0} = 0.05190 \frac{P_{\text{内}}}{\rho_{\text{Al}} RT a} \frac{Pr}{(1-Pr)}, \quad (5)$$

式中, k_n 为二次泡沫化消耗率; m_f 为第二次泡沫化铝

合金熔体冷却前气泡内的气体的质量; m_0 为氢化钛一次分解前总的含氢质量; $P_{\text{内}}$ 为气泡的平均内压力; ρ_{Al} 为铝合金密度; a 为一次泡沫化氢化钛加入质量占铝合金质量的百分比。

由上式对第二次泡沫化计算表明, 形成孔隙率为 80% 的泡沫铝合金异型件的氢第二次泡沫化消耗率为 6.95%; 显然, 由一次泡沫化热分解动力学方程计算可以获得剩余 TiH_2 中氢大于第二次泡沫化消耗率。由此可见, 铝合金一次泡沫化的制品可用于二次泡沫化。

5.3 二次泡沫化形成球形孔泡沫铝合金坯料的控制

采用二次泡沫化形成异型件的一次泡沫化球形孔铝合金与前述第三部分中的球形孔泡沫铝合金不同, 其主要区别如下:

(1) 为保证球形泡沫不演变为类球形孔泡沫, TiH_2 在熔体中一次热分解曲线与球形孔泡沫生长两者的关系表明: 在 100 s 时间之内, TiH_2 热分解百分比约 70%^[20]。要严格控制形成泡沫化时间, 以确保形成较大胞壁厚, 较小孔径的球形孔泡沫铝合金。

(2) 氢化钛的较高的加入量以及较低的一次泡沫化温度有利于形成较多的过剩的氢化钛, 为二次泡沫化提供足够的剩余氢化钛。

(3) 为使二次泡沫化原位生长制备均匀的泡沫铝合金异型件, 必须保证二次泡沫化坯料中孔及基体胞壁中氢化钛分布的均匀性, 因此在一次泡沫化过程中通过较长时间搅拌来实现上述目的。

综上所述, 合适胞壁厚度的低孔隙率球形孔泡沫铝合金及其基体内过剩均匀的氢化钛, 控制二次泡沫化过程可以采用二次泡沫化形成异型件泡沫铝合金。

6 小结

(1) 研究了新型多组元铝合金增黏后, 熔体黏度, 表面张力变化规律, 及泡沫化特性, 图 1, 表 2, 图 2 表明其适合泡沫化制备又可以获得高比强, 屈服强度较泡沫纯铝提高 40%, 见图 6。

(2) 物理模型与实验相结合的方法揭示了新型多组元泡沫铝合金凝固过程中固液二相区附加力

场, 是产生凝固收缩缺陷的本质, 见图 3~5 及表 3, 并采用新的凝固方法, 解决了这一缺陷, 以提高成品率。

(3) 研究了铝合金泡沫化过程中球形孔泡沫形成及演变规律及与孔结构的关系, 见图 7~9 及表 4 获

得了高比强球形泡沫铝合金。

(4) 在球形孔泡沫铝合金中均匀分布的球形孔、过剩 TiH_2 及 TiH_2 二次热分解过程规律基础上控制二次泡沫化过程, 获得泡沫铝合金异形件, 见表 7, 图 11 和 12.

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划(编号: 2006CB601201)国家自然科学重点基金(批准号: 50231010)和国家自然科学面上基金(批准号: 50471031)资助。

参考文献

- 1 Sosnik B. Process for making foamlike mass of metal. US Patent 2434775. 1948
- 2 上野英俊, 秋山茂. 溶融アルミニウムの発泡性に及ぼすカルシウム添加效果. 轻金属, 1987, 37(1): 42—47
- 3 何德坪, 郑明军. 闭孔泡沫铝合金的制备方法. 中国专利, CN1381606.2002-11-27
- 4 郑明军, 何德坪, 戴戈. 胞状铝合金凝固过程中固-液两相区的附加力场. 中国科学 B 辑: 化学, 2002, 32(5): 472—480
- 5 何德坪, 邹毅, 尚金堂. 低孔隙率闭孔泡沫铝合金及其制备方法. 中国专利, CN154696. 2004-11-17
- 6 何德坪, 尚金堂, 何思渊, 褚旭明. 二次泡沫化制备泡沫铝合金制品的方法. 中国专利, CN1876862. 2006-07-05
- 7 何德坪, 褚旭明, 何思渊, 张勇明, 卢天健. 二次泡沫化制备不可熔解型中空异型件泡沫铝合金的方法. 中国专利, CN101058857.2007-10-24
- 8 何德坪, 褚旭明, 何思渊, 刘伟伟. 二次泡沫化制备可溶解型中空异型件泡沫铝合金的方法. 中国专利, CN101067173.2007-11-07
- 9 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. 材料研究学报, 2006, 20(4): 361—366
- 10 Banhart J, Fleck N A, Martnson A. Cellular Metals: Manufacture, Properties, Applications. Berlin: Verlag Press, 2003
- 11 何德坪, 尚金堂, 邹毅. 测量闭孔泡沫铝或合金液态平均孔隙率的方法及装置中国, CN1546985. 2004-11-17
- 12 Ashby M F, Lu T J. Metal foams: A survey. Sci Chin Ser B- Chem, 2003, 46(4): 521—532 [[DOI](#)]
- 13 Ashby M F, Evans A, Fleck N A. Metal Foams: A Design Guide. Bremen: Butterwerth-Heinemann Press, 2000. 24—232
- 14 Babcs'an N, Leithmeier D, Banhart J. Metal foams—high temperature colloidsPart I . Ex situ analysis of metal foams. Coll Surf A: Physicochem Eng Asp, 2005, 261: 123—130 [[DOI](#)]
- 15 邹毅, 何德坪, 蒋家桥. 新型球形孔低孔隙率高强度泡沫铝合金. 中国科学 B 辑: 化学, 2004, 34(2): 168—176
- 16 杨东辉, 何德坪, 杨上润. 氯化钛热分解反应动力学及铝合金熔体泡沫化研究. 中国科学 B 辑: 化学, 2004, 34(3): 195—201
- 17 Kaptay G. In: Banhart J, Ashby M F, Fleck N A, eds. Proceedings of the International Conference for Metal Foams and Porous Metal Structures 1999. Bremen: MIT Press, 1999
- 18 Frei J, Gergely V, Mortensen A, Clyne T W. The effect of prior deformation on the foaming behaviour of ‘FORM’ precursor material. Adv Eng Mater, 2002, 2(4): 749—752 [[DOI](#)]
- 19 何德坪, 尚金堂, 何思渊, 褚旭明. 二次泡沫化制备泡沫铝合金制品的方法中国, CN1876862.2006-12-13
- 20 Shang J T, Chu X M, He D P. Preparation of three-dimensional shaped aluminum alloy foam by two-step foaming. Mat Sci Eng B, 2008, 151, 157—162
- 21 尚金堂, 何德坪. 铝合金熔体中球形泡沫的生长. 中国科学 B 辑: 化学, 2005, 35(3): 212—219
- 22 尚金堂, 何德坪. 氯化钛二次热分解与铝合金的二次泡沫化. 中国科学 B 辑: 化学, 2005, 35(4): 280—285