

文章编号: 1004 - 0609(2004)08 - 1377 - 05

## 闭孔泡沫铝材料制备过程中气泡的形成与演化<sup>①</sup>

罗洪杰, 姚广春, 张晓明, 魏 莉, 吴林丽  
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**摘 要:** 以熔体直接发泡法制备闭孔泡沫铝材实验为基础, 通过获得不同实验阶段的泡沫铝样品, 以及对实验样品切面或断面进行观察和分析, 描述了在熔体发泡法制造泡沫铝过程中  $TiH_2$  加入熔体后的分解过程, 原始气泡的形成方式以及产生的气泡和未分解  $TiH_2$  的存在状态; 解释了气泡进一步长大的原因和未分解的  $TiH_2$  如何释放气体; 表述了气泡的合并和无泡层的形成。结果表明: 未分解的  $TiH_2$  颗粒粘附在熔体内形成的较小气泡表面, 即气/液相界面上; 在恒温发泡过程中气泡壁上吸附的尚未分解的  $TiH_2$  颗粒进一步分解并向气泡内释放气体, 使气泡长大; 相邻气泡壁上的  $TiH_2$  局部浓度较高并集中释放气体, 导致气泡壁破裂及气泡间的合并。

**关键词:** 泡沫铝; 闭孔型; 熔体发泡法; 气泡

中图分类号: TG 146.2<sup>+</sup>1

文献标识码: A

## Formation and evolution of bubble in fabricating closed-cell aluminum foam

LUO Hong-jie, YAO Guang-chun, ZHANG Xiao-ming, WEI Li, WU Lin-li  
(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** The closed-cell aluminum foam was fabricated by direct foaming in melt. Through sampling aluminum foam in different stages the cross-section of them were observed and analyzed. It was explained how  $TiH_2$  was decomposed after entered into the melt, how initial bubbles were formed and what was the state that generated bubbles and undecomposed  $TiH_2$  lay in. The reason that why bubbles grew and how the gas was released from undecomposed  $TiH_2$  were stated. The merging of bubbles and formation of bubble-free layer were also described. The results show that the particles of undecomposed  $TiH_2$  adhere to the surface of small bubbles formed in the melt, that is on the surface of gas/liquid phase. During foaming of constant temperature, the particles of undecomposed  $TiH_2$  adhering to cell wall decompose and release gas into bubbles and make them grown up. If the local concentration of  $TiH_2$  of adjacent cell wall is high and it releases gas intensively, fracture of cell wall and merging of bubbles will be generated.

**Key words:** aluminum foam; closed cell; foaming in melt; bubble

泡沫铝是一种新型的结构和功能材料, 其生产方法多种多样。生产闭孔泡沫铝的方法主要有: 气泡法<sup>[1, 2]</sup>、粉末冶金法<sup>[3-5]</sup>、熔体发泡法<sup>[6-8]</sup>等。虽然人们通过研究水基液体中气泡的生成规律, 为实际泡沫铝生产提供了参考价值<sup>[9]</sup>, 但由于研究高温熔体存在不可见性及其他可变因素的影响, 尽管

取得了一定的进展<sup>[10-12]</sup>, 但仍然有很多理论问题需要进一步探讨。

本文作者采用熔体发泡法制备闭孔型泡沫铝材料, 实验过程包括铝或铝合金的熔化、熔体增粘、搅拌混合、恒温发泡和冷却定型。具体的实验过程及条件如下: 称取 1 kg 铝硅合金, 放入坩埚内熔

① 收稿日期: 2003 - 12 - 02; 修订日期: 2004 - 03 - 18

作者简介: 罗洪杰(1965 -), 男, 博士研究生。

通讯作者: 罗洪杰, 博士研究生; 电话: 024 - 83686462; E-mail: hjluo2002@yahoo.com.cn

化,当熔体温度上升到 800~ 900 °C时,加入 3% (质量分数,下同)的金属钙;将增粘后的熔体降温至 700 °C以下,并开始高速搅拌,待熔体被搅动起来后,向熔体中加入 1.5%的 TiH<sub>2</sub> 粉末(粒度为 50 μm);搅拌完成后的熔体即进行恒温发泡和冷却。为了观察气泡的形成和变化方式,在实验过程中随时根据需要取出一定数量的发泡熔体,急冷并切割,以便比较分析。

### 1 气泡的产生

熔体发泡法是一种内生气源的发泡过程<sup>[13]</sup>。发泡剂 TiH<sub>2</sub> 遇热分解并释放出气体是熔体中气泡产生、长大的根源,所以加入熔体后 TiH<sub>2</sub> 的存在形式制约着气泡的形成。研究发现,同批次的 TiH<sub>2</sub> 当中存在着活性上的差异<sup>[4, 14]</sup>,因此首先采用热分解法测定所使用 TiH<sub>2</sub> 的分解率—温度曲线<sup>[15]</sup>。为了与搅拌混合相匹配,各实验温度下的 TiH<sub>2</sub> 分解时间均为 6 min,实验在氩气保护的条件下进行,具体实验结果如图 1 所示。

TiH<sub>2</sub> 的分解率—温度曲线表明,温度为 680 °C时的分解率达到 35%。由于 TiH<sub>2</sub> 的加入温度接近这个温度,当 TiH<sub>2</sub> 加入熔体后一部分表面活性大的 TiH<sub>2</sub> 在熔体表面便分解,形成表面烧损;另一部分表面活性较大的 TiH<sub>2</sub> 颗粒随搅拌进入熔体内部,其迅速分解产生的氢气引起熔体快速膨胀。但在高速搅拌的条件下,熔体内形成的较大气体空腔被搅拌桨击碎,一部分气体从熔体表面排出,遇氧燃烧;另一部分仍被熔体包裹着的气体则以较小的气泡形式存在,并跟随搅拌逐渐均匀分布于熔体中。图 2 所示为气泡形成初期,泡沫凝固体被切割

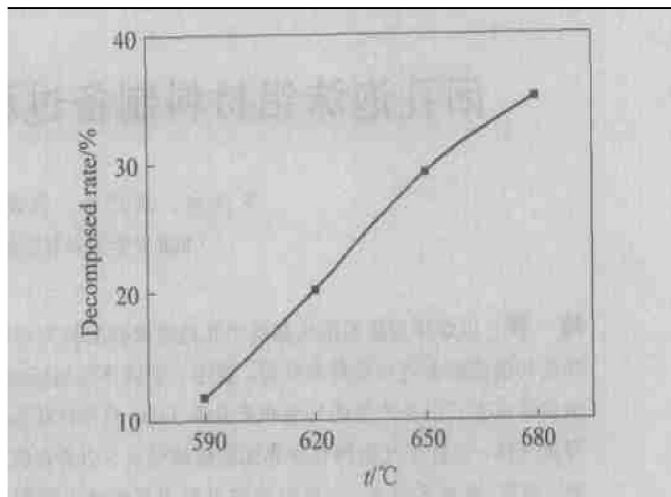


图 1 TiH<sub>2</sub> 分解率—温度曲线

Fig. 1 Decomposed rate—temperature curve of TiH<sub>2</sub>

后的纵切面扫描像(ScanMaker 4700 型扫描仪;图像类型:RGB 色彩;分辨率:600;缩放比:50%,下同)。由图 2 可以看出,开始时生成的气泡体积小且稀疏(2(a));随后气泡变大(2(b));经搅拌后气泡数量增多且分布趋向均匀(2(c))。

熔体中颗粒的存在状态可用斯托克斯公式进行描述:

$$u_0 = d^2(\rho_s - \rho)g / 18\mu \tag{1}$$

式中  $u_0$  为固体颗粒的运动速度;  $d$  为固体颗粒的平均直径;  $\rho_s$  为固体颗粒的密度;  $\rho$  为熔体的密度;  $g$  为重力加速度;  $\mu$  为熔体的粘度。

TiH<sub>2</sub> 的理论密度为 3.912 g/cm<sup>3</sup>, AlSi 合金的密度为 2.65 g/cm<sup>3</sup>,两者之间存在密度差,所以尚未分解的 TiH<sub>2</sub> 颗粒有下降的趋势。但实验中采用的 TiH<sub>2</sub> 粒度为 50 μm,且熔体加钙后粘度值增大,所以 TiH<sub>2</sub> 的下降速度很小。

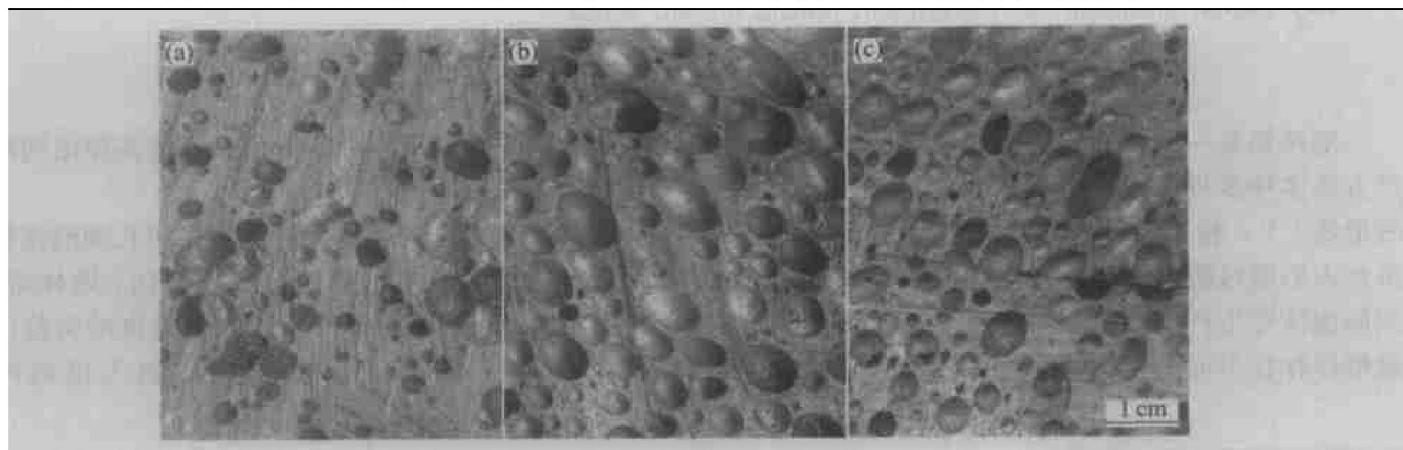


图 2 气泡形成初期的泡沫体

Fig. 2 Bubbles in initial foam

(a) —Initial formation; (b) —After growth; (c) —After stir

以纯铝液 669 °C 时的粘度 ( $\mu = 1.1603 \text{ MPa}\cdot\text{s}$ ) 为计算依据,  $\text{TiH}_2$  颗粒直径  $d = 0.05 \text{ mm}$ , 则

$$u_0 = 1.5 \times 10^{-9} \text{ mm/s}$$

实际上, 加钙后的铝硅合金液中  $\text{TiH}_2$  的沉降速度比  $u_0 = 1.5 \times 10^{-9} \text{ mm/s}$  还要小; 同时, 在强力搅拌作用下,  $\text{TiH}_2$  难以表现沉降行为, 而是在熔体中悬浮并渐渐均匀分散开来。

斯托克斯公式同样也可以解释熔体内气泡的运动方式。 $\text{TiH}_2$  分解产生的气泡直径比  $\text{TiH}_2$  颗粒直径要大得多, 而对熔体来说, 其密度则要小得多, 因此气泡上浮的速度较大; 并且, 直径越大的气泡上浮的速度越快。这时, 快速搅拌的作用是击碎直径大的气泡, 把生成的小气泡驱散开, 降低并抑制小气泡的上浮, 使小气泡在熔体中逐渐均匀分布。

熔体内未分解的  $\text{TiH}_2$  和生成的气泡都有较大的比表面积, 气泡的表面张力在减小的过程中产生了吸附作用, 使得大量的  $\text{TiH}_2$  颗粒被粘附到气泡表面(气/液相界面)。这种吸附作用对  $\text{TiH}_2$  的下沉和气泡的上浮有中和能力, 增大了气泡在熔体中的稳定性。同时, 由于铝液对  $\text{TiH}_2$  颗粒只有部分润湿能力, 这样, 粘附在气/液相界面上的  $\text{TiH}_2$  颗粒一部分被铝液所包裹, 另一部分则通过气/液界面伸到气相一侧。图 3 所示为气泡吸附  $\text{TiH}_2$  颗粒示意图, 图中数字 1 表示铝液, 2 表示气泡, 3 表示  $\text{TiH}_2$  颗粒。另外, 从降低能量的角度对图 3 的解释是: 气泡受表面张力的作用总是处于收缩状态, 气泡上的  $\text{TiH}_2$  颗粒更多地伸向气相一侧有利于气泡收缩, 进而降低表面张力, 使表面能减小。

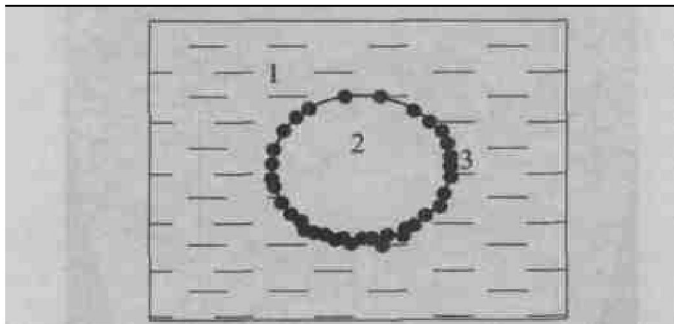


图 3 气泡吸附  $\text{TiH}_2$  颗粒示意图

**Fig. 3** Sketch of  $\text{TiH}_2$  particles adhering to a bubble  
1—Liquid Al; 2—Bubble; 3— $\text{TiH}_2$  particle

## 2 气泡的生长

气泡的生长主要在恒温发泡和冷却定型阶段完成。实验中采用的是高速搅拌, 搅拌结束后直接在

炉内恒温发泡, 从搅拌混合结束到恒温发泡的时间间隔很短。在搅拌均匀的条件下, 熔体内的  $\text{TiH}_2$  颗粒主要粘附在气泡表面上, 并且气、液、固 3 相达到一种动态平衡。就距熔体液面  $h$  深处的某个气泡而言, 气泡内气体所受的压力  $p_{\text{内}}$

$$\begin{aligned} p_{\text{内}} &= p_0 + P_{\text{静}} + p_s \\ &= p_0 + \rho gh + 2\sigma/r \end{aligned}$$

式中  $p_0$  为大气压力;  $p_{\text{静}}$  为熔体施加于气泡上的静压力;  $p_s$  为气泡的附加压力;  $\rho$  为熔体密度;  $g$  为重力加速度;  $\sigma$  为气泡的表面张力;  $r$  为气泡半径。

上述公式指出气泡所受的压力为大气压力、熔体静压力和附加压力 3 项之和, 其中大气压力是一定的, 气泡所受的静压力虽然与气泡在熔体中的位置有关, 但静压力总体上所起的作用不大, 因此对气泡长大起主要作用的是附加压力。与附加压力有关的因素当中表面张力  $\sigma$  是一定的, 这样气泡的半径基本上决定了气泡能否长大及生长多大。由图 3 可以知道, 气泡上的  $\text{TiH}_2$  释放气体的途径有 2 种, 即向气相释放还是向液相释放。如果向液相释放, 放出的气体若要在液相熔体中再次形成气泡, 需要克服的附加压力十分巨大(气泡半径近似于 0)。

以 99.9% Al 在空气介质中 660 °C 下的理论计算为例, 设此条件下铝液的密度为  $2.45 \text{ g/cm}^3$ , 表面张力为  $0.91 \text{ N/m}$ , 并设距铝液表面  $h = 5 \text{ cm}$  深处生成一个半径为  $1 \times 10^{-5}$  厘米的气泡, 则生成气泡需克服的压力, 即气泡内气体所受压力  $p_{\text{内}}$  为  $1.8067 \times 10^7 \text{ Pa}$ 。

加钙后 Al-Si 合金熔体的粘度增大, 其表面张力比纯铝的表面张力大, 所以, 生成气泡需要克服的附加压力要比大气压力与静压力的和大上百倍。于是,  $\text{TiH}_2$  只能向气相(气泡内部)释放气体, 从而使原有的气泡进一步长大。因此, 就熔体发泡法而言, 在恒温发泡期间再次形成新的气泡将是非常困难的。如果气泡上的  $\text{TiH}_2$  颗粒分布均匀, 释放气体的能力一样, 那么恒温发泡期间大的气泡优先生长, 小的气泡生长滞后, 但生长的比率应当接近一致。而且, 如果搅拌后气泡分布均匀, 大小近似, 且  $\text{TiH}_2$  在气泡上的分布也比较均匀, 最后得到的泡沫体孔径应当是均匀一致的。图 4 所示为恒温发泡后得到的泡沫体纵切面扫描图, 图中(a), (b)泡沫体的胞孔直径不一样, 泡沫体的密度也不相同。

## 3 气泡的合并与无泡层的形成

气泡长大及上浮倾向挤压气泡壁周围的熔体，使熔体沿重力方向向下流动，即形成所谓的排液现象。由于熔体具有一定的粘度，导致气泡的表面张力较大，气泡壁具有一定的强度，所以排液过程并不能使气泡遭受破坏。随着气泡的长大及排液的进行，气泡壁变得越来越薄，而且在相邻气泡之间的交界处形成共用的膜壁。若  $TiH_2$  分布不够均匀或发生团聚，当局部膜壁的  $TiH_2$  颗粒较多时，集中的爆炸式释放气体会使这部分膜壁破裂，造成气泡间的合并。

由于存在表面张力的作用，局部连通的气泡并不能维持现有的形状，而是逐渐变成长形气泡或椭圆形气泡。图 5 所示为相邻气泡间共用膜壁(胞壁)断面的扫描电镜像(SEM)，图中间部位的灰黑色弯

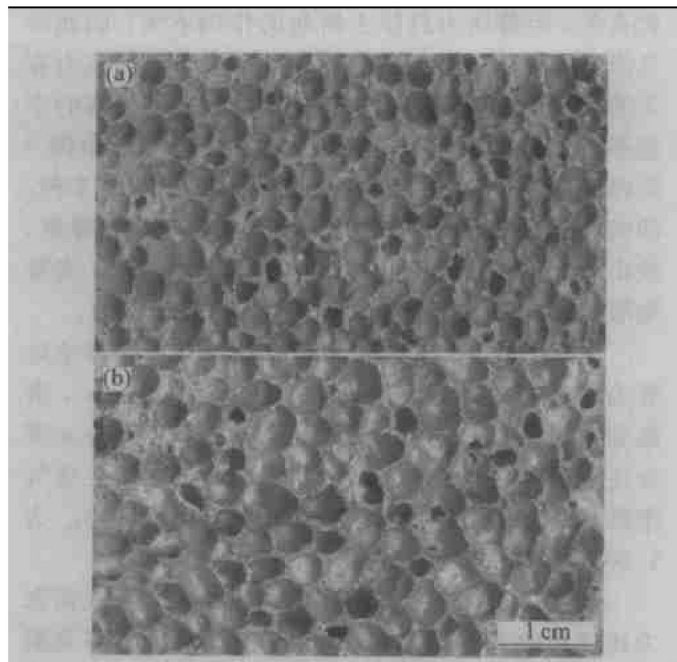


图 4 发泡后形成的泡沫体

Fig. 4 Bubbles after foaming

(a) —Small size cell; (b) —Big size cell



图 5 共用胞壁断面扫描电镜像

Fig. 5 SEM micrograph of face between hollow cells

曲长条即为最终形成的共用膜壁，其厚度还是比较均匀的。

排液的最终结果是在坩埚底部形成无泡层。在排液过程中，裹在熔体中的  $TiH_2$  绝大部分仍被吸附在已经长大的气泡壁和流经区域的气泡壁上，并没有随熔体的向下流动而向底部聚集。若不存在熔体中心温度高及降温速度缓慢这些问题，最终形成的泡沫铝孔径应该更加均匀。由于受到所用扫描电镜分析精度的限制(误差为 1%)，又因为加入的  $TiH_2$  量很少(1.5%)，所以能谱分析(EDX)尚不能证明钛在泡沫体中的存在部位。图 6 所示为含有无泡层的泡沫体扫描像，图中(a)、(b)泡沫体的无泡层厚度不同，这与实验条件的选择有关。

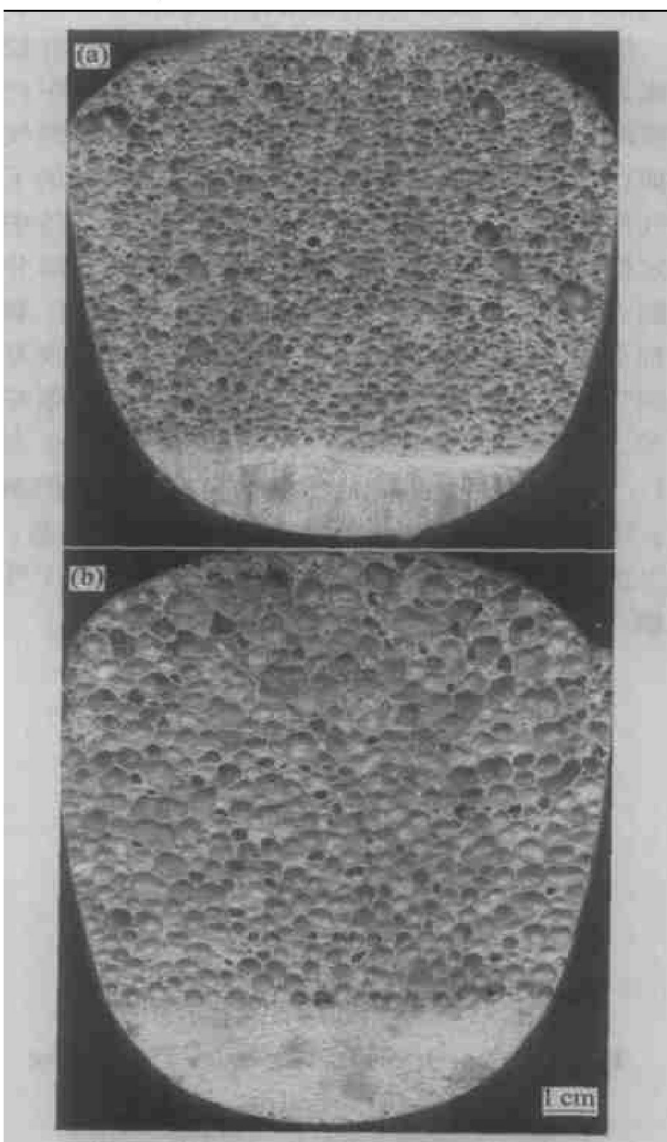


图 6 含有无泡层的泡沫体

Fig. 6 Foam with bubble-free layer

(a) —Thin bubble-free layer;  
(b) —Thick bubble-free layer

## 4 结论

1) 闭孔泡沫铝形成之初气泡的产生, 是由于进入熔体中表面活性较大的  $TiH_2$  遇热迅速分解, 形成的较大气体空腔不断被强力搅拌所打碎, 并以较小的气泡形式均匀分布于熔体中的结果。未分解的  $TiH_2$  颗粒粘附在气泡表面, 即气/液相界面上。

2) 搅拌结束后随之进行的恒温发泡过程中, 气泡壁上吸附的尚未分解的  $TiH_2$  颗粒分解后产生的气体向已经形成的气泡内, 即气相一侧释放, 使气泡得以长大。

3) 当相邻气泡壁上的局部  $TiH_2$  颗粒浓度较高时, 其集中释放气体将导致气泡壁(膜壁)破裂, 造成相邻气泡的合并。

## REFERENCES

- [1] IP S W, WANG Y, Toguri J M. Aluminum foam stabilization by solid particles [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1999, 38(1): 81 - 92.
- [2] Beals J T, Thompson M S. Density gradient effects on aluminum foam compression behavior [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 3595 - 3600.
- [3] Duarte I, Banhart J. A study of aluminium foam formation kinetics and microstructure [J]. Acta Materialia, 2000, 48: 2349 - 2362.
- [4] Baumgartner F, Duarte I, Banhart J. Industrialization of powder compact foaming process [J]. Advanced Engineering Materials, 2000, 2(4): 168 - 174.
- [5] Baumeister J, Banhart J, Weter M. Aluminium foams for transport industry [J]. Materials & Design, 1997, 18(4 - 6): 217 - 220.
- [6] Hidetoshi V, Shigeru A. Effects of calcium addition on the foamability of molten aluminum [J]. Light Metals, 1987, 37(1): 42 - 47. (in Japanese)
- [7] Yang C C, Nakae H. Foaming characteristics control during production of aluminum alloy foam [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 313: 188 - 191.
- [8] 吴 铿, 潜 伟, 储少军, 等. 制备泡沫铝时增粘过程的基础研究 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(S1): 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(S1): 80 - 85.
- [9] Oak S M, Kim B J, Chun M S, et al. Physical modeling of bubble generation in foamed aluminum [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 130 - 131: 304 - 309.
- [10] Gnioskurenko S V, Raichenko A I, Nakamura T, et al. Theory of initial microcavity growth in a liquid metal around a gas-releasing particle ( II ) — bubble initiation conditions and growth kinetics [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2002, 41(1 - 2): 90 - 96.
- [11] 吴照金, 何德坪. 泡沫铝凝固过程中孔隙率的变化 [J]. 科学通报, 2000, 45(8): 825 - 835.
- WU Zhaojin, HE Deping. Changes of porous rate in the process of concreting of foam aluminum [J]. Science Aviso, 2000, 45(8): 825 - 835.
- [12] 王 斌, 何德坪, 舒光冀. 铝合金泡沫化过程中影响成核的两个工艺因素对孔结构的影响 [J]. 铸造, 1998, 4: 8 - 11.
- WANG Bin, HE Deping, SHU Guangji. Effect of two factors influencing the nucleation in the foaming process of Al alloy on the cell structure [J]. Foundry, 1998, 4: 8 - 11.
- [13] 吴 铿, 梁志刚, 张炳哲, 等. 内生气源发泡过程的平均发泡寿命和发泡强度 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 909 - 913.
- WU Keng, LIANG Zhigang, ZHANG Bingzhe, et al. Average foaming life and foaming intensity of foaming process originated from reaction [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 909 - 913.
- [14] 姚广春, 张晓明, 孙 挺, 等. 熔体直接发泡法制造闭孔型泡沫铝的方法 [P]. 中国: 1320710, 2001 - 11 - 07.
- YAO Guangchun, ZHANG Xiaoming, SUN Ting, et al. The Method of Fabricating Closed-cell Foam Aluminum by Direct Foaming in Melt [P]. CN1320710, 2001 - 11 - 07.
- [15] 程 昊. 直接发泡法制造泡沫铝的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 1999. 18 - 22.
- CHENG Hao. The Study on Manufacturing Foamed Aluminum by Direct Foaming [D]. Shenyang: Northeastern University, 1999. 18 - 22.

(编辑 李向群)