

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1205-05

化学法制备 Al_2O_3 包覆 TiH_2 颗粒发泡剂^①

方吉祥¹, 赵 康^{1, 2}, 谷臣清¹

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048; 2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049)

[摘 要] 利用非均匀成核法, 以 pH 缓冲溶液作沉淀剂, 研究了 Al_2O_3 包覆 TiH_2 粉末的包裹技术。结果表明, Al^{3+} 浓度对包覆层显微结构有影响, 当 Al^{3+} 浓度为 0.05 mol/L, pH 值为 4.5 时, 可以获得好的氧化铝前驱体包覆 TiH_2 颗粒, 经 350 °C 煅烧可得到均匀、致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiH}_2$ 包覆颗粒。当包覆层厚大于 1.42 μm 时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiH}_2$ 包覆颗粒释放氢气过程被显著地延迟, 这种延迟效应对泡沫铝制备具有重要的实用价值。采用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiH}_2$ 包覆粉体作为发泡剂, 成功制备出多孔泡沫铝材料。

[关键词] 非均匀成核法; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiH}_2$ 包裹粉; 释氢性能; 泡沫铝

[中图分类号] O 612; TG 146.21

[文献标识码] A

泡沫铝材料是近 10 年迅速发展起来的一种物理功能与结构一体化的新型工程材料, 它具备优异的物理性能, 特别是阻尼性能, 并在消声、减震、屏蔽防护、吸能缓冲等一些高技术领域得到广泛应用^[1, 2]。泡沫金属材料制备大体上可分为粉末冶金法、渗流铸造法、喷射沉积法、熔体发泡法、共晶定向凝固法等^[3]。其中熔体发泡法工艺简单, 成本低廉, 是最有前途的工艺技术之一。在泡沫铝材料制备中, 通常选用 TiH_2 作为发泡剂^[4], 但在 TiH_2 加入熔体后, 由于熔体温度较高很快起泡, 难以控制发泡速度来获得孔隙均匀的泡沫铝。

为此, Miyoshi^[5] 及吴铿等人^[6] 采用通保护气氛或密闭设备的方法以减缓 TiH_2 的分解速度, 但这同时也为泡沫铝材料的工业化生产增加了难度, 使设备、工艺等复杂化。韩福生等人^[7] 通过研磨混合方法对发泡剂 TiH_2 颗粒进行包覆, 试图使问题得以解决, 但 TiH_2 在机械研磨过程中易发生分解造成浪费^[8]; 而且物理改性的方法因能耗高, 设备复杂而难以推广。因此开发一种有效的包覆 TiH_2 颗粒的新方法倍受人们关注。本文报道一种以 Al_2O_3 包覆 TiH_2 颗粒以制备多孔泡沫铝材料的新方法, 试图降低设备要求, 简化生产工艺, 从而降低泡沫铝材料的生产成本。

1 实验

1.1 实验原料

所用试剂硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、乙酸钠

(NaAc)、冰乙酸(HAc)均为分析纯。 TiH_2 粉系采用泡沫钛经氢化处理, 以机械粉碎方法制成, 平均粒径为 30 μm 左右。

1.2 工艺过程

首先配制 HAc-NaAc 缓冲溶液, 使 pH 值达到控制值后, 将预处理的 TiH_2 颗粒加入到缓冲溶液中, 用超声波分散配成稀悬浮液。用去离子水配制 1 L 相应浓度的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 然后用滴定管缓慢滴到配制好的稀悬浮液中并用磁力搅拌器搅拌, 以保持 TiH_2 颗粒在缓冲溶液中均匀分散。待反应完成后, 将沉淀物过滤、水洗、再用乙醇脱水, 在空气中经 60 °C 干燥 5 h, 得到包覆有 Al_2O_3 前驱体的 TiH_2 粉体, 具体工艺流程如图 1 所示。将该粉体在 350 °C 煅烧 10 h, 获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiH}_2$ 包覆粉体。

1.3 测试分析

采用 1000B 型扫描电镜观察原始 TiH_2 颗粒和包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiH}_2$ 颗粒的表面形态, 用 TN-5400 型 X 射线能谱仪进行颗粒表面成分分析, 采用自制释氢装置分别测定包覆及未包覆 TiH_2 的释氢量—温度曲线, 并测试 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiH}_2$ 包覆颗粒在铝熔体中的释氢过程。

2 结果与讨论

2.1 包覆条件的确定

根据 $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ 系的 $\varphi-\text{pH}$ 图^[9] 可知。铝从离子

① [基金项目] 陕西省自然科学基金资助项目(2000C32); 陕西省教委基金资助项目(99JK228)

[收稿日期] 2002-01-21; [修订日期] 2002-03-26

[作者简介] 方吉祥(1976-), 男, 硕士研究生。

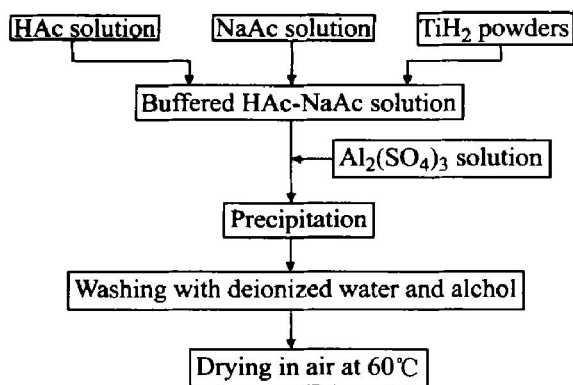


图1 Al_2O_3 前驱体包覆 TiH_2 颗粒制备工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of preparation of alumina precursor-coated TiH_2 powders

态到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 完全沉淀的 pH 范围为 4.0~8.5。在 25 °C 时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶度积 $K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{-33[10]}$ 。在实际滴定反应中, 当 $\text{pH} < 4.0$ 时, Al^{3+} 通过非均匀成核形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 后, 还会有较多的 Al^{3+} 未形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 而存在于溶液中造成浪费; 当 $\text{pH} > 6.0$ 时, 溶液中的 Al^{3+} 浓度应小于 1.3×10^{-9} 才能避免 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 均匀成核, 而过小的 Al^{3+} 浓度不易控制, 给实验增大了难度。根据上面的热力学分析, 实验中将 TiH_2 悬浮液的 pH 值控制在 4.5 左右, 以 pH 值缓冲溶液作为沉淀剂, 通过改变 Al^{3+} 浓度来确定最佳工艺条件。

2.2 Al^{3+} 离子浓度对包覆效果的影响

非均匀成核法包覆粒子的机理是将被覆颗粒作为成核基体, 控制覆层物质的浓度在非均匀成核与均匀成核所需临界值之间, 使覆层物质形核在被覆颗粒表面。该工艺的关键是控制适当的覆层物质浓度, 并保持被覆颗粒稳定的悬浮特性。所以 Al^{3+} 浓度对包覆层显微结构有着较大的影响。当形核反应适当缓慢, 即溶液中 Al^{3+} 的过饱和度适当小时,

Al^{3+} 离子在被包覆颗粒表面优先沉淀、形核、生长, 避免了溶液中析出游离粒子, 此时包覆层粒子小, 分布均匀, 附着力好, 形成致密的前驱体包覆层(图 2(a)); 而当 Al^{3+} 过饱和度超过某一定值后, 溶液中析出较大的游离粒子, 影响包覆层结构的均匀性(图 2(b)), 这种包覆层附着力差, 易从包覆界面脱离。

实验中 Al^{3+} 浓度及加入量分别取 0.3 mol/L, 50 mL; 0.2 mol/L, 75 mL; 0.1 mol/L, 150 mL 和 0.05 mol/L, 300 mL, pH 值控制为 4.5。对不同 Al^{3+} 浓度所制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiH}_2$ 颗粒进行表面能谱分析, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 随着 Al^{3+} 浓度降低, 包覆颗粒表面 Al 元素含量增加, Ti 元素含量减少, 这说明在较低的 Al^{3+} 浓度下包覆效果好。

图 3 所示为对颗粒形貌的扫描电镜观察结果。图 3(a) 所示为未经包覆的 TiH_2 颗粒, 可以看出 TiH_2 颗粒为不规则形状, 表现出明显的脆性破碎的特征; 图 3(b) 所示为以 $c(\text{Al}^{3+}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 的溶液反应得到的包覆颗粒, 可见颗粒表面包覆有粒度大小不一的粒子, 致密性较差; 而图 3(c) 所示为以 $c(\text{Al}^{3+}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 的溶液反应得到的包覆颗粒, 可以看到包覆层与图 3(b) 的相比其粒径细小, 分布均匀, 致密性好。图 4 所示为能谱分析曲线, 可见包覆前的成分只含 Ti, 而经包覆处理后, Ti 峰较弱, Al 峰很强, 且含有少量的 S 元素。表面成分 Al 与 Ti 相对含量的变化, 反映出 TiH_2 表面包覆的 Al_2O_3 致密程度不同。S 元素的出现说明粉体制备中清洗、脱水过程中仍残留有 SO_4^{2-} 所致。同时由图 4 可以看出, 包覆比未包覆的峰复杂, 出现了一些肩峰。分析认为这可能与 Al 和 Ti 之间存在化学键结合有关, 即彼此之间形成了 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Al}$ 键^[11]。这对提高 Al_2O_3 与 TiH_2 之间的结合力是大有益处的。

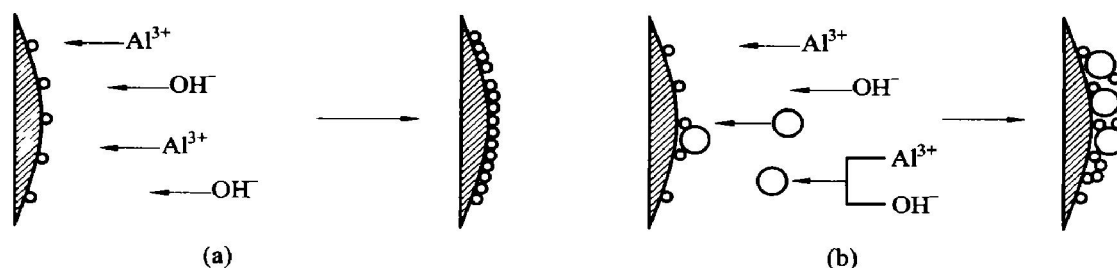


图2 Al_2O_3 前驱体包覆层形成示意图

Fig. 2 Schematic representation of formation of Al_2O_3 precursor coating

(a) —Appropriate degree of supersaturation; (b) —Excessive degree of supersaturation

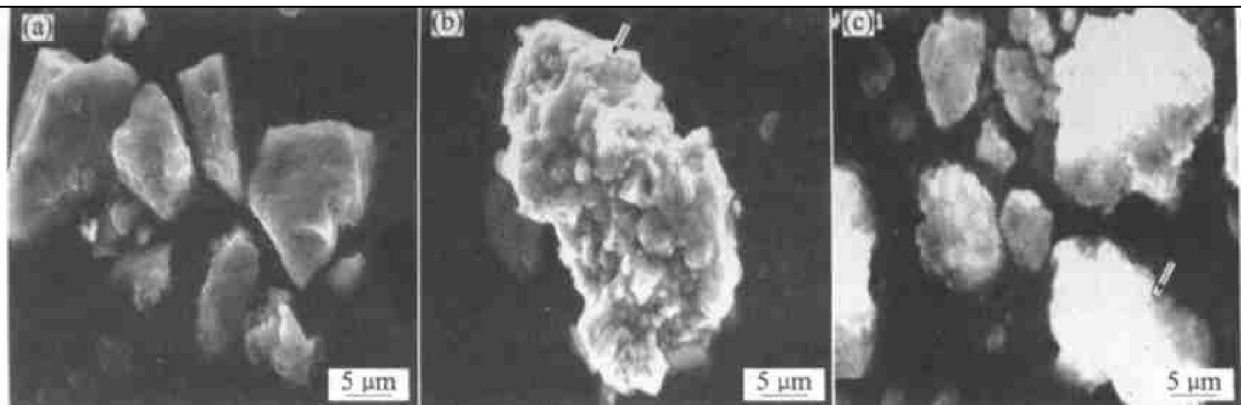


图 3 包覆前后 TiH₂ 颗粒的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of uncoated and coated powders

(a) —Uncoated TiH₂ powder; (b) —Coated powder ($c(\text{Al}^{3+}) = 0.1 \text{ mol/L}$);
(c) —Coated powder ($c(\text{Al}^{3+}) = 0.05 \text{ mol/L}$)

表 1 包覆和未包覆 TiH₂ 颗粒表面的元素含量(%)

Table 1 Element content on surface of coated and uncoated TiH₂ particles (%)

$c(\text{Al}^{3+}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Al	Ti
Uncoated	0	100
0.3	26.57	73.43
0.2	30.15	69.85
0.1	46.62	53.38
0.05	86.79	13.21

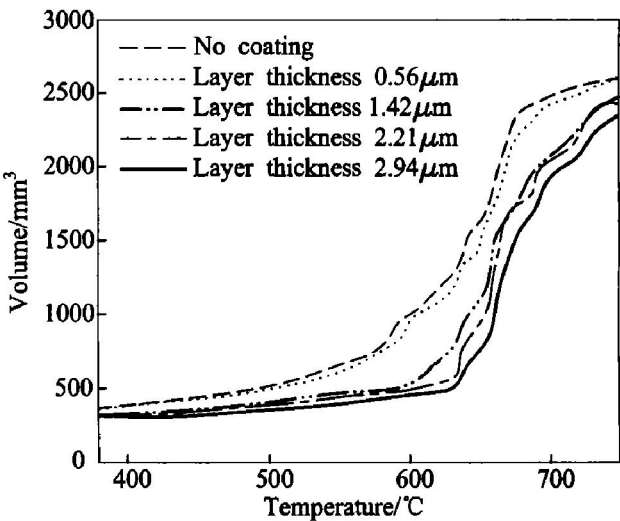


图 5 包覆前后 TiH₂ 颗粒的释氢性能

Fig. 5 Capacity of releasing hydrogen vs temperature

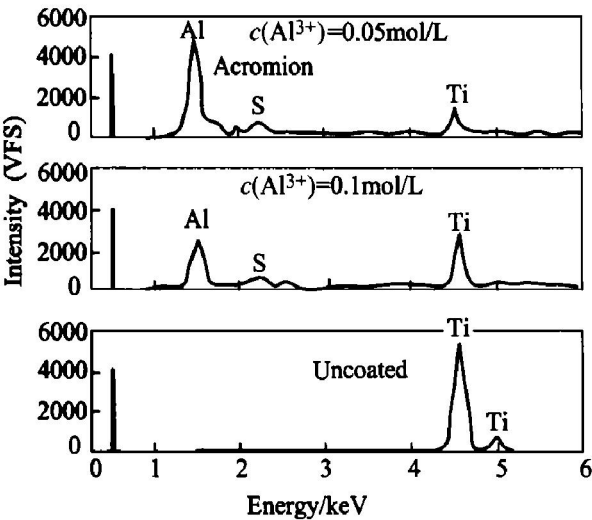


图 4 包覆前后 TiH₂ 颗粒的 EDS 图谱

Fig. 4 EDS spectra of uncoated and coated TiH₂ particles

2.3 不同包覆层厚度 TiH₂ 的释氢性能

采用 Al³⁺ 浓度为 0.05 mol/L 的溶液进行包覆反应, 控制其消耗量分别为 100, 200, 300 和 400 mL, 可以获得不同厚度的 Al₂O₃/TiH₂ 包覆颗粒。采用重量法^[12] 估算包覆层厚度分别为 0.56, 1.42, 2.21 和

2.94 μm。对煅烧后包覆颗粒进行释氢性能测定, 所得释氢曲线如图 5 所示。当温度超过 530 °C, 无包覆 TiH₂ 迅速分解释放出氢气, 加热至 710 °C, 释氢过程基本完成; 包覆层厚为 0.56 μm 的释氢曲线, 与无包覆 TiH₂ 曲线相比无明显差异; 包覆层厚为 1.42, 2.21 和 2.94 μm 的 Al₂O₃/TiH₂ 包覆颗粒, 其迅速分解释放氢气的温度分别被延迟至 600, 630 和 640 °C, 且在 740 °C 时, 释氢过程仍没有完成。从释氢量来看, 与未经包覆的 TiH₂ 相比, 后三者 在 640 °C 时的释氢量分别相差约为总量的 20%, 30% 和 35%。可以看出, 随着包覆层厚度的增加, 释氢过程被明显延迟。为了考察这种延迟效应在泡沫铝制备中的实际效果, 我们测定了从包覆粉加入铝熔体后到开始分解所需时间及整个释氢过程所需时间, 所得结果如表 2 所示。可见, 具有一定厚度(大于 1.42

μm) 的包覆颗粒可以延迟 TiH₂ 颗粒在高温下开始分解的时间(10~ 35 s), 并可以延长整个释氢过程所需时间(50~ 130 s)。这种延迟效应显然能对泡沫铝材料制备中的发泡起到较好的控制作用, 对泡沫铝孔隙的均匀性起到促进作用, 对简化泡沫铝材料的制备工艺及其实用化具有重要价值。实验证明, 继续增大包覆层的厚度对进一步延迟 TiH₂ 的释氢温度并不能起到显著效果。

表 2 TiH₂ 颗粒加入 Al 熔体后释氢过程

Table 2 Releasing hydrogen process of coated and uncoated TiH₂ particles in Al melt

Thickness of coating layer/ μm	Time to begin releasing hydrogen/ s	Time of releasing hydrogen process/ s
0	8	50
0. 56	12	55
1. 42	30	120
2. 21	35	125
2. 94	36	130

2. 4 泡沫铝制备

采用包覆层厚度为 2. 94 μm 的 Al₂O₃/TiH₂ 包覆颗粒作为发泡剂, 以工业纯钙为增粘剂, 工业纯铝为炉料来制备泡沫铝。主要工艺过程为: 1) 在电炉中熔化工业纯铝, 在液相线温度以上 20~ 40 ℃ 保温 5~ 10 min, 加入 1. 5% ~ 3% Ca 并搅拌 4~ 12 min; 2) 当熔体达到合适的粘度后, 加入 1. 0% ~ 2. 5% 包覆颗粒发泡剂并迅速搅拌 60~ 120 s, 使发泡剂均匀分散到铝熔体中; 3) 迅速提起搅拌浆, 保温 2~ 5 min, 控制铝熔体中气泡形成和生长过程。通过控制增粘剂和发泡剂的加入量、搅拌时间等参数可制得孔隙分布均匀且符合不同孔结构(平均孔径和空隙率) 要求的泡沫 Al, 以适应不同用途的需要。以 Al₂O₃/TiH₂ 包覆颗粒作为发泡剂制备的泡沫铝实物照片如图 6 所示。关于泡沫铝制备中各参数对其孔结构及性能的影响将在后续的文章中介绍。

3 结论

- 1) 利用 φ—pH 图及形核沉淀的热力学条件, 确定了包覆反应溶液 pH 为 4. 5, Al³⁺ 浓度的最佳值为 0. 05 mol/L, 可以获得均匀、致密的 Al₂O₃/TiH₂ 包覆粉体。
- 2) 不同厚度的包覆层对 TiH₂ 的释氢过程影响

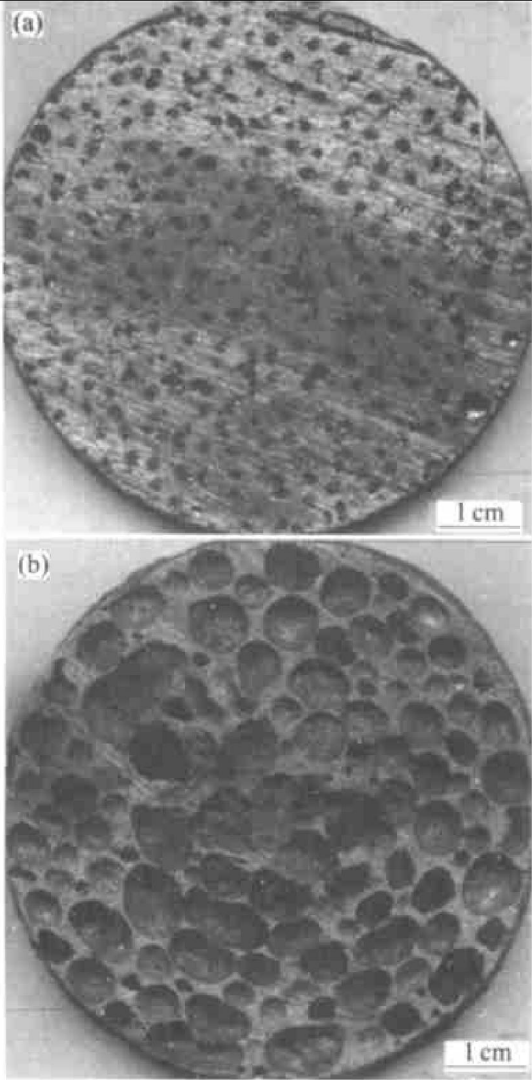


图 6 泡沫 Al 样品剖面照片

Fig. 6 Section photographs of foaming aluminium

- (a) —Aperture 1~ 2 mm, pore ratio 50% ~ 60% ;
- (b) —Aperture 3~ 6 mm, pore ratio 70% ~ 90%

不同。包覆层厚大于 1. 42 μm, TiH₂ 释氢温度被延迟至 630 ℃。这种延迟效应可以有效控制其高温发泡, 提高发泡铝材料的质量。

3) 通过优化泡沫铝制备工艺, 成功地制备出孔径 1. 5~ 6. 0 mm、孔隙率 50% ~ 90% 的多孔泡沫铝材料。

[REFERENCES]

[1] Banhart J . Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams[J] . Progress in Materials Science, 2001, 46: 559 ~ 632.

[2] Renauld M L, Giamei A F, Thompson M S, et al. Porous and cellular materials for structural applications[J] . MRS Symp Proc, 1998, 521: 109 ~ 123.

[3] Lankford J, Dannemann K A. Porous and cellular materials for structural applications[J] . MRS Symp Proc,

- 1998, 521: 103 - 109.
- [4] Babjak J, Ettel V A, Paserin V. Metal foams and porous metal structure[P]. US Patent 4957543. 1990.
- [5] Miyoshi T, Itoh M, Akiyama S, et al. Metal foams and porous metal structures[J]. Advanced Engineering Materials, 2000, 2: 179 - 187.
- [6] 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(增刊 1): 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(Suppl. 1): 80 - 85.
- [7] 韩福生, 朱震刚, 刘长松. 孔径可调泡沫铝的制备方法[P]. CN 96117125. 1. 1996.
- HAN Fu-sheng, ZHU Zhen-gang, LIU Chang-song. Manufacture of Al foams of adjustable aperture[P]. CN 96117125. 1. 1996.
- [8] 任 山, 洪 澜, 张进修. Ti-Fe 机械合金化中氢致非晶化研究[J]. 金属学报, 1998, 34(4): 373 - 377.
- REN Shan, HONG Lan, ZHANG Jin-xiu. Hydrogen inducing amorphization of Ti-Fe system in mechanical alloying[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1998, 34(4): 373 - 377.
- [9] 杨熙珍, 杨 武. 金属腐蚀电化学热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 458 - 463.
- YANG Xi-zhen, YANG-Wu. Metal Corrode Electrochemistry Thermodynamics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991, 458 - 463.
- [10] 大连工学院无机化学教研室. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989. 351 - 362.
- Inorganic Chemistry Staff Room of Dalian Institute of Technology. Inorganic Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1989. 351 - 362.
- [11] 崔爱莉, 王亭杰, 金 涌, 等. TiO_2 表面包覆 SiO_2 和 Al_2O_3 的机理和结构分析[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(11): 1727 - 1729.
- CUI Ai-li, WANG Ting-jie, JIN Yong, et al. Mechanism and structure analysis of TiO_2 surface coated with SiO_2 and Al_2O_3 [J]. Chem J Chinese Universities, 1998, 19(11): 1727 - 1729.
- [12] 张巨先, 侯耀永. 非均匀成核法涂覆改性纳米 SiC 粉体表面研究[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(6): 762 - 767.
- ZHANG Ju-xian, HOU Yao-yong. Surface modification of nano-SiC powder by coating with heterogeneous nucleation process[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998, 26(6): 762 - 767.

Preparation of Al_2O_3 -coated TiH_2 foaming reagent by chemical method

FANG Ji-xiang¹, ZHAO Kang^{1, 2}, GU Chen-qing¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

[Abstract] TiH_2 particles coated with Al_2O_3 by heterogeneous nucleation method with buffered pH solution as precipitation reagent were studied. The homogeneous and compact Al_2O_3 -coated TiH_2 particles can be obtained at $c(\text{Al}^{3+}) = 0.05 \text{ mol/L}$ and $\text{pH} = 4.5$, and then by calcining at 350°C . The releasing hydrogen temperature of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiH}_2$ particle is notably delayed when the thickness of coating layer surpasses $1.42 \mu\text{m}$, and the delaying effect can be used in the production of Al foams. The high-quality Al foams were prepared successfully using Al_2O_3 -coated TiH_2 powders as the foaming reagent.

[Key words] heterogeneous nucleation method; Al_2O_3 -coated TiH_2 particle; releasing hydrogen characteristic; Al foams

(编辑 袁赛前)