

镁颗粒在烧结过程中的变化方式及其对泡沫铝制备的影响

林皓, 罗洪杰, 孙威, 姚广春

东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110819

摘要 研究了粉末冶金法制备泡沫铝材料过程中, 提高可发泡预制坯致密度的方法。分析了预制坯制备过程中影响致密度的因素以及致密化过程; 研究了烧结处理过程中烧结温度、烧结时间对预制坯内部组织结构及其致密度的影响。着重分析了烧结处理对 Mg 颗粒及泡沫铝孔径结构的影响。对于粉末粒度为 75~150 μm 的原料粉末来说, 将在 400MPa 压制压力下制备的预制坯进行 450 $^{\circ}\text{C}$ 烧结处理 2h 以上, 可提高预制坯的致密度并能够增加基体的连续性, 烧结后 Mg 颗粒尺寸为原来的 2~3 倍。实验结果表明, 采用冷压的方式, 在 400MPa 压力下, 对经过 450 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2h 后的预制坯进行发泡, 可以得到孔径均匀、孔隙率高的泡沫铝材料。

关键词 粉末冶金法; 致密度; 烧结处理; 镁颗粒; 孔径结构

中图分类号 TF124

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.h1.005

Variation Pattern of Magnesium Particles in Sintering Process and Its Influence on the Manufacture of Aluminum Foam

LIN Hao, LUO Hongjie, SUN Wei, YAO Guangchun

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract The method for increasing the dense of foamable precursors in the process of manufacturing the aluminum foam by powder metallurgy route has been studied. The factors which have influence on the dense of foamable precursors in the process of preparation and the densification process have been discussed. The influence of sintering temperature and sintering time on the structure in the foamable precursors and the densification has also been discussed. The main discussion is focused on the influence of the sintering on the variations of magnesium particles and the quality of the aluminum foam manufactured by powder metallurgy. As for the matrix material which particles size is between 75~150 μm , the foamable precursor which is sintered at 450 $^{\circ}\text{C}$ after cold compression would increase its density and the continuity of the matrix. The sintering time should not be less than two hours, therefore the size of the magnesium particle will be twice or even three times larger than that for the one that is not sintered. The results reveal that high quality aluminum foams could be obtained by uniaxial cold compaction under the pressure 400MPa with sintering at 450 $^{\circ}\text{C}$ for two hours. In this way, the quality of the aluminum foam could be better than the one without sintering.

Keywords powder metallurgy; density; sinter process; magnesium particle; pore size

0 引言

泡沫金属是一类具有超轻性质的新型材料, 因其具有体积小、比表面积大、比力学性能高、较高的阻尼性能等特点而得到广泛的研究。目前已经有多种制备泡沫金属的方法, 这些方法可分为 4 大类^[1]: ① 气相发泡法; ② 水溶液电沉积法; ③ 液态处理法; ④ 固态处理法。每种方法都能制备出

一些金属体系的多孔材料。泡沫铝作为泡沫金属的一个重要分支, 其制备方法主要有粉末冶金法、熔体发泡法、渗流铸造法和喷溅沉积法等^[2-3]。其中, 粉末冶金法因其可以铸造成形状复杂的零件而逐渐受到关注。这种方法是将金属粉末与发泡剂均匀混合后通过不同工艺压制可发泡坯体, 然后将其加热至固相线温度以上, 利用发泡剂分解产生的气体在熔融

收稿日期: 2012-12-18; 修回日期: 2013-01-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51174060)

作者简介: 林皓, 博士研究生, 研究方向为粉末冶金法制备泡沫铝材料, 电子信箱: mumuhao5@sina.com; 罗洪杰(通信作者), 教授, 研究方向为泡沫铝、泡沫镁材料、变形镁合金等, 电子信箱 luohj@smm.neu.edu.cn

状态下的金属基体内产生无数的泡孔,最后经过适当的冷却工艺便可得到泡沫铝材料。利用粉末冶金法制备高质量泡沫铝材料时要保证预制坯有足够的致密度^[4]。Lumley 等^[5]提到,向基体中添加了少量的 Mg 粉颗粒后,在 275℃时镁同铝粉表面的氧化铝就开始发生反应,使铝粉颗粒之间实现了新鲜的金属界面接触,从而促进了颗粒之间的冶金结合,致密程度显著增加。而且,在粉末冶金过程中对冷压后得到的预制坯进行烧结处理,不仅能够获得高致密度的预制坯,提高预制坯强度,同时又简便易行,节约成本^[6,7]。鉴于预制坯的致密程度对后期发泡有很大的影响,本实验中采用烧结处理的方法对发泡前期的预制坯进行处理,着重分析了烧结过程对镁颗粒和泡沫铝孔径结构变化的影响。

1 实验内容

1.1 实验原料

选用 Al 粉为原料, Mg 粉为金属添加剂,二者粒度均为 75~150 μm ; TiH₂ 为发泡剂,其粒度为 48~75 μm 。Al 粉和 Mg 粉的化学成分见表 1。

表 1 Al 粉和 Mg 粉化学成分
Table 1 Element proportion of aluminum and magnesium powder

成分	Al 粉中物质质量分数		Mg 粉中物质质量分数	
	/%		/%	
Al	≥99.0		0.048	
Mg	—		≥99.0	
Fe	0.17		0.049	
Si	0.11		0.029	
Cu	0.01		—	
Mn	—		0.06	

1.2 实验方法

首先将按一定比例配制好的原料粉末装入混料罐中,球料比为 2.5:1,在自制轴向混料机上混料 2h 以上,每次取 100g 混合粉末均匀地放入压制模具中,模具内壁均匀涂抹润滑脂,通过 YES-2000 型数显式压力试验机进行单轴向冷压,获得可发泡的预制坯。压制过程中加压速率为 1.5kN/s,压强为 400MPa,达到最大压力后保压 10min。

将单轴向冷压制备的预制坯在 450℃下烧结 2h,然后将试样放入在 720℃的恒温环境中充分预热的发泡模具中并保温 6~10min,最后经过水冷的方式得到闭孔泡沫铝样品。工艺流程如图 1 所示。

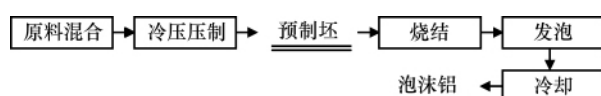


图 1 粉末冶金法制备泡沫铝工艺流程

Fig. 1 Process flowchart for fabricating aluminum foams by powder metallurgy route

2 结果与讨论

如果预制坯中含有大量的残余孔隙,是不能够用于发泡的,因为残余孔隙在加热时会导致氢气的大量逸失。在粉末冶金理论中^[8],压制过程中粉体的密度随压力有规律地变化,最终由于颗粒间充分接触以及加工硬化的原因,密度不再随压力而产生明显变化。经过 400MPa 压力下制备的预制坯虽然可用于发泡,但由于致密度较低,泡沫铝样品内会形成连通大孔等缺陷。通过增加压力的方式提高坯体的密度对设备的要求较高,并产生更多的能耗。而对冷压后的预制坯进行烧结处理则能够有效避免以上问题。

2.1 烧结温度的确定

取原质量为 99.98g 的预制坯,经过烧结后,质量变为 99.94g。这可能主要是由于烧结过程中有少量 TiH₂ 分解以及可发泡预制坯表面氧化综合作用造成的。TiH₂ 的 DSC (Differential Scanning Calorimetry) 曲线见图 2,可以看到在 400℃下 TiH₂ 就已经开始缓慢分解,因此,烧结时间不宜过长,否则将会造成 TiH₂ 的浪费甚至导致发泡失败。

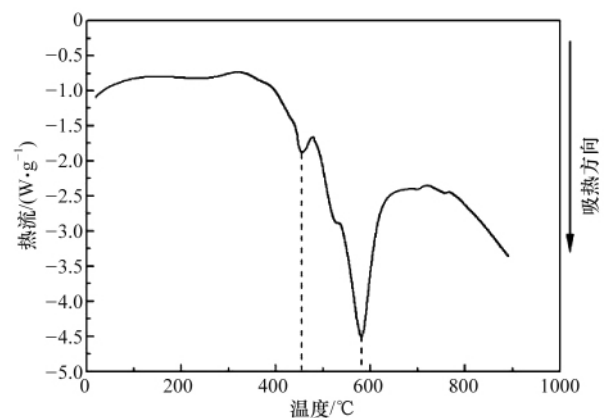


图 2 氢化钛的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of TiH₂ powder

图 3 是预制坯烧结前后表面形貌对比照片。从图 3 可以看到,在 450℃烧结后,样品表面产生许多分布均匀的小孔,这是 TiH₂ 分解产生的氢气逸出所致。除此之外,预制坯没有产生烧结过程中容易出现的裂纹等缺陷,表面也没有出现较

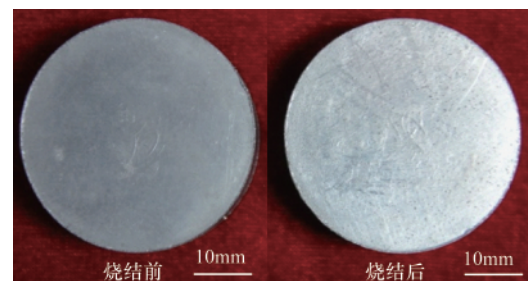


图 3 预制坯烧结前后表面形貌

Fig. 3 Morphologies surface of the foamable precursor before/after sintering

厚的氧化物层,不会对发泡过程产生不利影响。

2.2 烧结时间对预制坯的影响

烧结可以使预制坯内部金属粉末颗粒之间达到冶金结合。图4是不同烧结时间下预制坯内部的SEM图像。图4(a)为没有经过烧结的预制坯微观形貌,可以观察到Mg与TiH₂颗粒独立地分布在预制坯内部,并且具有棱角分明的几何形

状。图4(b)为烧结1h样品的微观形貌,颗粒四周边缘已经开始模糊,不再具有棱角分明的几何形状。当烧结温度为2h和3h时,如图4(c)、(d)所示,Mg粉颗粒已经明显弥散分布于铝基体中。如果烧结时间过短,预制坯内部的Mg颗粒没有明显变化;过长时间的烧结处理会造成预制坯中TiH₂的流失,因而对烧结时间的把握显得格外重要。

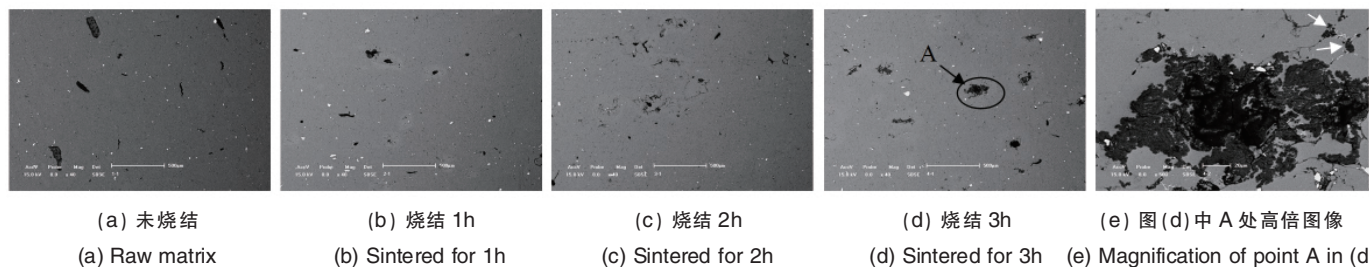


图4 不同烧结时间预制坯的SEM图

Fig. 4 SEM images of foamable precursors sintered with different times

为了更清楚地观察烧结后Mg颗粒的变化,对图4(d)中圆圈处Mg颗粒放大到更大倍数。如图4(e)所示,经过450℃的烧结,Mg原子和Al原子产生剧烈运动,可以清楚地看到,二者发生了明显的互溶现象,经过3h的烧结处理后,Mg颗粒发生了整体性的扩散,从48~75μm扩大到150μm左右,颗粒整体的大小变为原来的2~3倍。从图4(e)箭头所标记位置可以观察到Mg粉颗粒内部发生了分离,这主要是因为Mg颗粒在样品制备过程中,扩散边缘团簇处与母体Mg颗粒发生

了脱离,导致图中所观察到局部脱离母体颗粒后形成了新的细小颗粒质点。镁在基体内的弥散分散效果,减少了Mg颗粒与Al颗粒界面之间的缝隙,进一步增加了预制坯的致密度。在发泡过程中,其能够很好地阻止氢气的逸出,并且能够起到稳定泡壁的作用。

为了进一步弄清镁、铝颗粒界面处元素的扩散行为,对其进行了线扫描分析,结果如图5所示。由图5中Al元素线扫描图谱可以看出,在靠近铝颗粒一侧,Al的含量较高,Mg

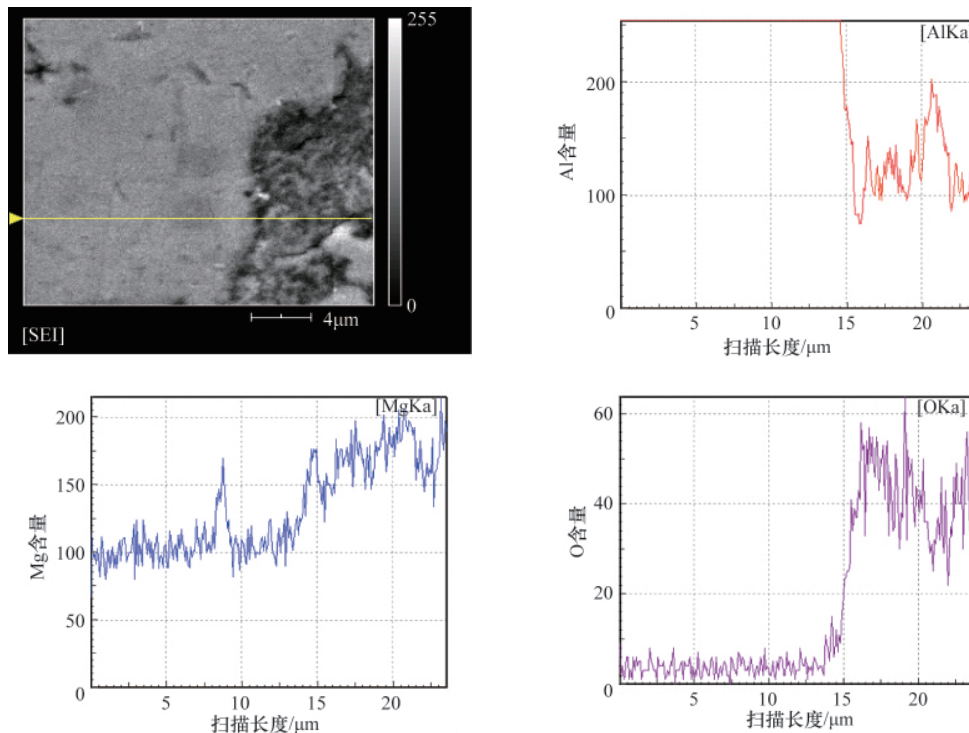


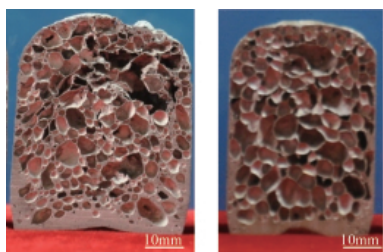
图5 Mg颗粒与基体界面SEM线扫描图像及分析曲线

Fig. 5 Line scanning photos and analytical curve of the interface between Mg particle and base metal

含量较低。沿扫描方向, Mg 的元素分析曲线显示出, 在基体内 Mg 含量随着向其颗粒的靠近逐渐升高, 基体 Al 的含量逐渐变低。这说明 Mg 原子和基体 Al 原子之间有了良好的扩散。从 O 元素的分析曲线中观察到, O 元素在基体 Al 中的含量较低, 在靠近 Mg 颗粒时突然升高, 呈现出 O 原子向 Mg 颗粒富集的趋势, 因为 Mg 同 Al 颗粒表面的氧化铝在 275℃ 时就已经发生反应, 生成 $MgAl_2O_4$ 尖晶石相^[3]; 同时, Mg 相对于 Al 来说更易氧化, 也可能是在烧结过程中造成了 Mg 的氧化。因此在富 Mg 的地方 O 的含量也相对较高。

2.3 烧结对泡沫铝泡孔结构的影响

为了比较烧结前后发泡样品结构上的差异, 将烧结后的预制坯在 720℃ 下进行发泡试验, 获得的最终样品如图 6 所示。从图 6 可以明显看到, 未经烧结的预制坯直接发泡后获得的泡沫铝样品内部, 孔径大小不均, 样品上部分出现较大孔洞连通现象, 这是因为预制坯的致密度较低, 仅仅通过冷压方式不能够使颗粒之间紧密结合, 由于颗粒界面的氧化膜阻断了熔体之间的连续性, 在发泡时由于氢气的提前释放沿着颗粒之间孔隙逸出, 也导致了样品最终高度较低。同时, 由于发泡时间较短, Mg 颗粒没有较好地融入基体中, 不能够很好地增加熔体的黏度, 起到稳定泡孔的作用。



(a) 未烧结 (a) Raw matrix
(b) 烧结 (b) Sintered

图 6 预制坯在 720℃ 下发泡样品

Fig. 6 Aluminum foam sample manufactured from precursor at 720℃

前文已述, 经过烧结处理后, 预制坯内部原料之间的结合程度有所增加, Mg 颗粒也同基体有了很好的互溶。经过烧结后的预制坯发泡获得的泡沫铝样品较好地避免了上述问题, 样品内部较少出现泡孔合并现象, 孔径大小较为均匀, 且样品高度比未经过烧结处理的样品要高, 间接说明了更多的氢气被连续的熔体束缚在样品内部成为膨胀的驱动力。因此, 经过 400MPa 单轴向冷压获得的预制坯可以制备出泡沫

铝材料, 但如果要制备孔径均匀的高质量泡沫铝, 对预制坯进一步的烧结处理是有必要的。

3 结论

(1) 将预制坯在 450℃ 进行不同时间的烧结处理, 发现烧结 2h 后, 预制坯内部 Mg 颗粒体积变大 2~3 倍, 由原来的 48~75μm 扩大到 150μm 左右, 颗粒之间更加紧密接触。

(2) Mg、Al 颗粒在界面处发生均匀的相互扩散, Mg 与 Al 颗粒表面的氧化物反应生成 $MgAl_2O_4$ 尖晶石相, 使二者之间形成新鲜金属的相互接触, 增加熔体的连续性和致密度。

(3) 对于粒度为 74~150μm 的原料粉末, 在 400MPa 的冷压压力下不能制备出结构均匀的泡沫铝; 对预制坯进行 450℃ 下烧结 2h 后可以制备出更高质量的泡沫铝材料。

参考文献 (References)

- [1] 刘培生, 王习述, 李言翔, 等. 泡沫金属设计指南 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
Liu Peisheng, Wang Xishu, Li Yanxiang, et al. Metal foams design guide [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
- [2] Manufacture B J. Characterization and application of cellular metals and metal foams[J]. Progress in Materials Science, 2001, 46(2): 559-632.
- [3] 陈文革, 张强. 泡沫金属的特点、应用、制备与发展[J]. 粉末冶金工业, 2005, 15(2): 37-42.
Chen Wenge, Zhang Qiang. Powder Metallurgy Industry, 2005, 15(2): 37-42.
- [4] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 201-205.
Huang Peiyun. Principle of powder metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 201-205.
- [5] Lumley R N, Sercombe T B, Schaffer G B. Surface oxide and the role of magnesium during the sintering of aluminum [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30: 457-463.
- [6] Degischer H P, Kriszt B. 多孔泡沫金属[M]. 左孝青, 周芸, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 13-14.
Degischer H P, Kriszt B. Handbook of cellular metals: Production, processing, applications [M]. Zuo Xiaqing, Zhou Yun, trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 13-14.
- [7] 王磊. 粉末冶金法铝基泡沫铝及其夹芯板制备方法的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
Wang Lei. Study on preparation of PM-route Al-based foams and their sandwich panels[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
- [8] 吴成义, 张丽英. 粉体成形力学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
Wu Chengyi, Zhang Liying. Principle of powder forming mechanics [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003.

(责任编辑 齐志红)

更正

金鹤等在《科技导报》2012 年第 30 期第 76~79 页发表综述文章“小眼球无眼球致眼发育畸形研究与治疗”。在第 77 页“1 病因”部分第 1 段文字“成人眼窝容积约为 30mL, 眼球占其容积约 85%”中, “约 85%”系作者误记, 现更正为“约 25%”。特此致歉。