

泡沫铝 PCF 的发泡动力学方程的研究

潘晓亮, 左孝青, 周芸, 高芝

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 描述了泡沫铝发泡的物理过程, 建立起了动力学方程, 并对动力学方程进行了简化. 根据所得到的简化方程对铝粉体发泡进行具体分析, 得到了发泡剂的加入量与粒径、坯料的压实程度、发泡时间与发泡温度对孔型结构的影响规律, 获得了 对实验具有指导意义的结论, 为泡沫铝的孔结构控制提供了理论依据.

关键词: 发泡剂; 动力学方程; 影响规律; 泡沫铝

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2006)02-0034-06

On the Dynamics Equation Study of Foamed Aluminum in the PCF Process

PAN Xiao-lang ZUO Xiao-qing ZHOU Yun GAO Zhi

(Faculty of Material and Metallurgical Engineering Kunming University of Science and Technology Kunming 650093 China)

Abstract The physical foaming process of foamed Aluminum is described and the dynamics equation is gained and simplified. The foaming process of Aluminum powder is concretely analyzed by using the simplified equation. Meanwhile, the effect of the amount and diameter of foaming agent, the degree of the compaction of the semi-finished specimen, and foaming time and temperature on the cell structure is achieved. The conclusions that are useful for the experiment are gained, which provides some theoretical references for the cell structure control of foamed Aluminum.

Key words vesicant; dynamics equation; affecting laws; foamed Aluminum

0 引言

闭孔泡沫铝由于轻质、理想的能量吸收性、制备成本较低、吸音、阻尼、可在较高温下使用、可回收等优点, 在汽车、机械、包装、建筑等行业都有巨大的潜在应用^[1]. 闭孔泡沫铝的生产方法很多, 其中 PCF 工艺是制备闭孔泡沫铝的一种有效方法, 此方法的特点在于可制备净型泡沫铝产品及具有冶金结合的复合结构产品, 如泡沫铝芯夹层板. 国外有关报道很多^[2,3], 国内近期也有报道^[4].

泡沫铝性能的好坏与孔结构的优劣有密切联系, 因此孔的结构控制是制备泡沫铝中至关重要的环节. 通过实验来研究孔结构的演变规律, 由于高温和不可见性, 因此是很困难的; 通过理论研究, 建立动力学方程对粉体发泡过程进行分析, 获得各因素对结构的影响规律, 是研究孔结构变化、掌握孔结构变化规律的有效方法, 因此具有重要的理论和实际意义. 但目前国内外有关发泡动力学的研究还很少^[5~7].

本文从理论角度出发, 借助泡沫塑料发泡过程的研究方法, 建立了发泡动力学方程的数学模型, 并对泡沫铝的 PCF 工艺的发泡特点, 对动力学方程进行简化处理和分析, 获得了泡沫铝的 PCF 工艺中各影响因素对气泡半径的影响规律和影响效果, 为泡沫铝的孔结构控制提供了理论依据.

收稿日期: 2005-03-14 基金项目: 国家自然科学基金项目 (项目编号: 50461003); 云南省自然科学基金项目 (项目编号: 2004E/SM); 云南省新材料制备与加工重点实验室项目.

第一作者简介: 潘晓亮 (1980~), 男, 硕士研究生. 主要研究方向: 泡沫材料.

1 动力学方程数学模型的建立

1.1 发泡物理过程分析

气泡膨胀长大的过程, 可简单的描述为: 在开始阶段, 气泡核在动量传递、质量传递和能量传递机制共同作用下使气泡内的气体摩尔数增加, 气泡膨胀, 并推动周围的金属流体径向向外流动, 气泡内的压强随着膨胀的进行不断减小, 当减小到与周围的金属流体相平衡时, 由于金属流体具有惯性, 气泡的膨胀不会立即停止, 继续膨胀, 导致气泡内压强继续减小, 这时金属流体中的气体向气泡内扩散, 由理想气体的状态方程可知, 气泡内的气体状态发生改变, 气泡恢复不到原来的平衡位置, 且此时气泡内的压强和金属流体之间产生了一个新的平衡, 当气泡从最大体积处回到新的平衡位置时, 同样不会立即停止, 此时气泡被压缩, 气泡内的压强大于流体的压强, 气泡又开始新的振动, 如此往复, 气泡不断膨胀长大, 直至振动的能量衰减为零。

1.2 数学模型的建立

为了建立发泡动力学的方程, 作如下假设:

- 1) 整个发泡体系与外界没有动量和质量交换;
- 2) 整个发泡体系中, 半固态的金属流体为不可压缩流体且金属流体在膨胀时温度保持不变;
- 3) 整个发泡体系中, 气泡径向对称膨胀; 流体的流场是无旋的, 剪切应力分量为零;
- 4) 气泡内部的气体为理想气体, 气泡内部的压力场为均匀但不稳定。

根据以上物理过程分析和假设, 满足 HEE JU YOO 和 CHANG DAE HAN 推导的非牛顿流体中气泡振动的数学模型^[8]:

$$\rho(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2) = P_g - P_\infty - \frac{2\sigma}{R} - \frac{12\eta_0}{\lambda} \int_0^{t-s} \left[\frac{R^2(s)\dot{R}(s)}{R^3(t) - R^3(s)} \right] \ln\left(\frac{R(t)}{R(s)}\right) ds \quad (1)$$

其中: \ddot{R} 为气泡长大加速度 m^2/s ; \dot{R} 为气泡长大速率 m/s ; P_g 为气泡内的压强; P_∞ 为气泡外界压力; σ 为表面张力 N/m ; s 和 t 表示时间; λ 为 D ew itt 粘弹模型应力松弛时间; R 为气泡半径; ρ 为金属流体的密度 kg/m^3 ; η_0 金属流体零剪切粘度 Ns/m^2 。

(1) 式非常复杂, 如果将金属流体发泡过程近似看作是牛顿流体^[9], 则 (1) 式简化为^[8]:

$$\rho(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2) = P_g - P_\infty - \frac{2\sigma}{R} - 4\eta_0\left(\frac{\dot{R}}{R}\right) \quad (2)$$

(2) 式的物理意义是: 方程左端表示液相流体的惯性对气泡膨胀的影响; 方程右端的前两项是气液两相的压力差 ΔP , 推动气泡膨胀的直接动力; 后两项是气液表面张力和液相金属流体粘弹性对气泡膨胀的影响, 其中液相金属流体粘弹性的影响是伴随气泡的膨胀而产生的^[10]。

高温时任意时刻气泡内的气体都应满足理想气体状态方程 $P_g V_g = nkT$, 则 t 时刻有:

$$P_g = \frac{nkT}{V_g} = \frac{3nkT}{4\pi R^3} \quad (3)$$

其中: V_g 气泡的体积 m^3 ; n 为气泡内气体的摩尔数, mol ; k 为气体常数 $k = 8.314 Nm/mol K$; T 为温度 K 。

将 (3) 式代入 (2) 式并整理:

$$\frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2R}\left(\frac{dR}{dt} + \frac{4\eta_0}{3R}\right)^2 + \frac{P_\infty}{\rho R} + \frac{2\sigma}{\rho R^2} - \frac{8\eta_0^2}{3\rho R^3} - \frac{3nkT}{4\pi\rho R^4} = 0 \quad (4)$$

(4) 式是气泡长大的动力学方程, 它反映的是气泡的半径 R 与气泡长大的速度和加速度、金属的种类、金属流体的压强、粘度和表面张力、发泡剂反应放出气体的量、系统的温度之间的函数关系。

因此, 只要给出以上参数的值, 就可计算出这个状态下的气泡半径, 代入不同的参数, 就可得出不同的气泡半径, 据此可得出各参数对气泡半径的影响规律和效果。但通过纯数学角度来解 (4) 式中的气泡半径 R 是件很困难的事情, 所以要结合实验, 作进一步的简化处理, 本文中结合制备泡沫铝的实验。

2 动力学方程数学模型的简化分析

2.1 简化方程的建立

用 PCF 工艺和 TH_2 作为发泡剂制备泡沫铝时, 其气泡半径由零膨胀到几毫米所用的时间至少在 10 s 的数量级上, 因此气泡膨胀的速度和加速度都非常小, 故可忽略此时的惯性作用, 即:

$$\frac{d^2R}{dt^2} = 0 \quad \frac{dR}{dt} = 0 \quad (5)$$

同时, 为了方便计算气泡半径 R , 作如下假设:

1) 表面张力 σ 不随着温度和时间的变化而改变. 表面张力反映的是流体的刚硬度的性质, 随温度和时间变化不大, 忽略这微小的变化, 认为其为常数.

2) $h = 0$ 即气泡的周围压力仅有大气压, 即 $P_\infty = P_0 + \rho gh = P_0$, 其中 h 为气泡的深度.

根据以上分析和假设, (4) 式可简化为:

$$P_0 R^3 + 2\sigma \times R^2 - \frac{3nkT}{4\pi} = 0 \quad (6)$$

(6) 式是 PCF 工艺制备泡沫铝的发泡动力学简化方程.

2.2 简化方程的分析

2.2.1 气泡内 H_2 的摩尔数确定

假设制备一个质量为 m , 气泡直径 d , 孔隙率为 ρ 的泡沫铝产品, 所加入的发泡 TH_2 质量为 w , 粒径是 μ ; M_{TH_2} 是 TH_2 摩尔质量, 且最后 TH_2 完全反应. 现计算 TH_2 反应放出的 H_2 有多少被金属流体所吸收, 即求 H_2 的吸收率 a , 也就是被流体吸收的 H_2 量比上反应所放出的 H_2 量.

利用质量守恒定律, 发泡前后铝的质量不变, 可求得这个泡沫铝产品的体积 v

$$v = \frac{m}{\rho_{\text{铝}}(1-p)} \quad (7)$$

根据 v 和一个气泡的体积, 得到产品中所含有气泡的个数 N_0 :

$$N_0 = \frac{6m\rho}{d^3\pi\rho_{\text{铝}}(1-p)} \quad (8)$$

根据 TH_2 质量 w 和 μ 粒径, 可计算出所含 TH_2 的颗粒数; 若 TH_2 均匀混合在铝粉中, 那么对一个气泡有作用的 TH_2 的颗粒数 g :

$$g = \frac{d^3 w \rho_{\text{铝}} (1-p)}{\mu^3 m P \rho_{\text{TH}_2}} \quad (9)$$

(9) 式是根据产品的一些数据所推算出来的对一个气泡有作用 TH_2 的颗粒数 g 的计算式, 并不是 g 的决定式, g 值应该由 TH_2 的加入量和粒径所决定. 容易得到当粒径一定时, 加入量越大 g 值就越大; 当加入量一定时, 粒径越小 g 值就越大.

根据以上讨论, 可计算出这 g 颗 TH_2 所放出 H_2 的摩尔数, 同时可得到经过发泡后留在这个气泡内 H_2 的摩尔数, 则吸收率 a :

$$a = \frac{m P_0 \rho M_{\text{TH}_2}}{k w \rho_{\text{铝}} T (1-p)} \quad (10)$$

同样, (10) 式也是吸收率 a 的计算式, 并不是吸收率的决定式, 吸收率应由坯料的压实程度、金属流体的粘度以及发泡温度等因素决定. 且当其它条件不变时, 吸收率 a 由坯料的压实程度决定, 坯料的压实程度越大, 则吸收率就越高.

虽然 (9) 式和 (10) 式是 g 和 a 的计算式, 但这不影响本文的讨论的范围, 利用这两个式子可计算出 g 和 a 的范围, 近似认为在发泡过程中的 g 和 a 在这个范围内变动.

通过对一颗 TH_2 颗粒在某一温度所释放 H_2 的摩尔数 n_1 随时间 t 变化的曲线进行拟合, 得到 n_1 随 t 变

化的函数关系式, 则可获得 g 颗 TiH_2 颗粒所释放 H_2 的摩尔数随时间变化的函数关系式, 再乘以吸收率 a 就得到了一个气泡内 H_2 的摩尔数 n 随 t 变化的函数关系式:

$$n = ag \int_{0:t_0}^t n_1(t) dt \tag{11}$$

反应开始时间 t_0 从 0 算起 (11) 没有意义, 故假设 $t_0 = 0.01 \text{ s}$

将 (11) 式代入 (6) 式得到:

$$P_0 R^3 + 2\sigma \times R^2 - \frac{3kT}{4\pi} ag \int_{0:t_0}^t n_1(t) dt = 0 \tag{12}$$

因此 (12) 式代入泡沫铝发泡时的合适参数就可简单地解出气泡半径, 得出对气泡半径的影响规律.

2. 2. 2 各参数的确定

文中取 $P_0 = 101325 \text{ Pa}$ $\sigma = 0.9 \text{ N/m}$ $k = 8.314$ $\pi = 3.14$ $T = 953 \sim 973 \text{ K}$ $t = 50 \sim 150 \text{ s}$

取不同的条件, 利用 (9) 式和 (10) 式, 得出 g 和 a 的范围.

1) 假设在 953 K 时制备一个气泡直径 3 mm, 孔隙率为 80% 的泡沫铝产品, 所加入的发泡剂 TiH_2 质量分数为 1w%, 粒径是 177 μm , 那么 $g = 8$ $a = 0.094$

2) 假设 973 K 时制备一个气泡直径 6 mm, 孔隙率为 70% 的泡沫铝产品, 所加入的发泡剂 TiH_2 质量分数为 2w%, 粒径是 51 μm , 那么 $g = 10392$ $a = 0.008$

2 2 3 对气泡半径影响的讨论

2 2 3 1 发泡剂粒径对气泡半径的影响

图 1 是在 973 K 时 1 g 不同粒径的 TiH_2 分解氢量与时间的关系曲线图^{[11]17}. 对图中的曲线拟合, 再除以 1 g TiH_2 所含有的颗粒数, 得到一颗 TiH_2 颗粒在 973 K 时释氢量随时间 t 的变化函数关系式:

$$n_{300\text{mesh}} = 5.778 \times 10^{-13} t^{-0.517} \tag{13}$$

$$n_{150\text{mesh}} = 2.648 \times 10^{-11} t^{-0.282} \tag{14}$$

$$n_{80\text{mesh}} = 1.699 \times 10^{-10} t^{-0.142} \tag{15}$$

假设含有 TiH_2 质量相同, 即加入量相同, 粒径分别为 $m_{\text{mesh}1} = 51 \mu\text{m}$, $m_{\text{mesh}2} = 101 \mu\text{m}$, $m_{\text{mesh}3} = 177 \mu\text{m}$ 的三个坏在 $T = 973 \text{ K}$ 时发泡, 发泡时间都为 100 s, a 吸收率为 0.06 现估算这三种情况下的 g 值, 假设制备一个气泡直径 6 mm, 孔隙率为 70% 的泡沫铝产品时, 所加入的 TiH_2 质量数为 2%, 粒径分别为 $m_{\text{mesh}1}$, $m_{\text{mesh}2}$ 和 $m_{\text{mesh}3}$, 根据 (9) 式和 (10) 式得到, $g'_1 = 10392$ $g'_2 = 1338$ $g'_3 = 248$ 这是根据产品推算的对一个气泡有作用的 TiH_2

的颗粒数 g , 近似认为在发泡的过程中的 g 值与之相同, 即 $g_1 \approx 10392$ $g_2 \approx 1338$ $g_3 \approx 248$ 将以上数据和 (14), (15), (16) 式代入 (12) 式得到: $R_1 = 0.5 \text{ mm}$, $R_2 = 1.15 \text{ mm}$, $R_3 = 1.42 \text{ mm}$.

因此, 得到了 TiH_2 的加入量和其它条件相同的情况下, 不同粒径与气泡半径之间的关系, 如图 2 当粒径从 51 μm 增加到 101 μm 时, 气泡半径从 0.5 mm 增加到 1.15 mm, 粒径增加了 98%, 半径扩大了 130%; 当粒径从 101 μm 增加到 177 μm 时, 气泡半径从 1.15 mm 增加到 1.42 mm, 粒径增加了 75%, 半径扩大了 23.5%. 所以, 当 TiH_2 的粒径较小时, 对气泡半径的影响较剧烈, 随着粒径的增大, 气泡半径也增大, 但增加的趋势下降的较快.

2. 2. 3 2 H_2 吸收率对气泡半径的影响

取 $T = 973 \text{ K}$, $t = 100 \text{ s}$, $g = 5000$ $m_{\text{mesh}} = 101 \mu\text{m}$, $a_1 = 0.04$ $a_2 = 0.06$ $a_3 = 0.08$ 将以上数据和 (14) 式代入 (12) 式得到: R_1

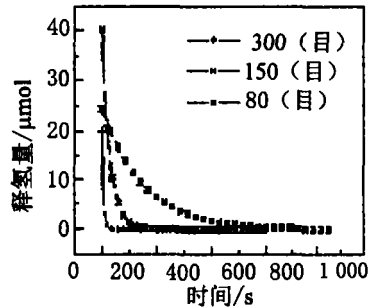


图1 973K时不同粒径的 TiH_2 释氢量与时间关系
Fig.1 Relationships between time and H_2 released amounts of different diameter of TiH_2 at 973K

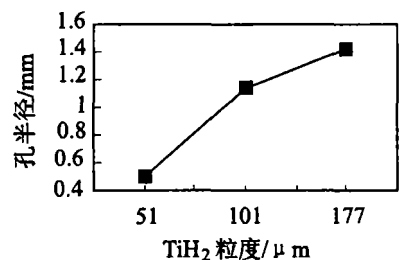


图2 TiH_2 粒度与气泡半径的关系
Fig.2 Relationships between TiH_2 granularity and cell radius

= 1.56mm, $R_2 = 1.79$ mm, $R_3 = 1.97$ mm.

因此, 得到了不同吸收率下的气泡半径, 如图 3 当 a 从 0.04 增加到 0.06 时, 气泡半径从 1.56mm 增加到 1.79 mm, a 增加了 50%, 半径扩大了 14.7%; 当 a 从 0.06 增加到 0.08 时, 气泡半径从 1.79 mm 增加到 1.97 mm, a 增加了 33.3%, 半径扩大了 10.1%。所以, 较 TiH_2 的粒径对气泡半径的影响, 吸收率 a 对气泡半径的影响较为稳定, 随着吸收率 a 的增加, 气泡半径也增加, 且增加的趋势略微下降。由上面讨论可知, 其它条件一定时, 吸收率 a 由坯料的压实程度决定, 因此可以得到, 压实程度对气泡半径的影响也较为稳定, 随着压实程度的增加, 气泡半径也增加, 且增加的趋势略微下降。

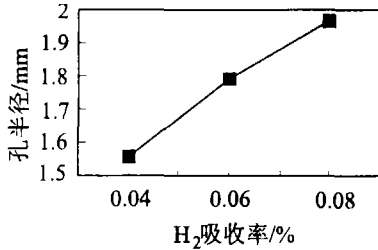


图3 H_2 吸收率与气泡半径的关系
Fig.3 Relationships between rate of absorbing H_2 and cell radius

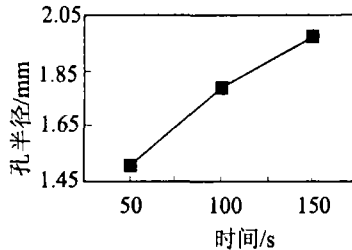


图4 反应时间与气泡半径的关系
Fig.4 Relationships between foaming time and cell radius

2.2.3.3 发泡时间对气泡半径的影响

取 $T = 973$ K, $a = 0.06$, $g = 5000$, mesh = 101 μ m, $t_1 = 50$, $t_2 = 100$, $t_3 = 150$ 将以上数据和 (14) 式代入 (12) 式得到: $R_1 = 1.51$ mm, $R_2 = 1.79$ mm, $R_3 = 1.97$ mm.

因此, 得到了不同发泡时间下的气泡半径, 如图 4 当 t 从 50 增加到 100 时, 气泡半径从 1.51 mm 增加到 1.79 mm, t 增加了 100%, 半径扩大了 18.5%; 当 t 从 100 增加到 150 时, 气泡半径从 1.79 mm 增加到 1.97 mm, t 增加了 50%, 半径扩大了 10.1%。所以, 发泡时间对半径的影响也很稳定, 随着发泡时间 t 的增加, 气泡半径也增加, 且增加的趋势也略微下降。从影响的程度上比较, 发泡时间 t 没有吸收率 a 对气泡半径的影响大。

2.2.3.4 TiH_2 的加入量对气泡半径的影响

取 $T = 973$ K, $a = 0.06$, $t = 100$ s, mesh = 101 μ m, $g_1 = 1000$, $g_2 = 5000$, $g_3 = 9000$ 将以上数据和 (14) 式代入 (12) 式得到: $R_1 = 1.04$ mm, $R_2 = 1.79$ mm, $R_3 = 2.17$ mm.

因此, 得到了 TiH_2 的粒径和其它条件相同的情况下, 不同 g 值下的气泡半径, 如图 5 当 g 从 1000 增加到 5000 时, 气泡半径从 1.04 mm 增加到 1.79 mm, g 增加了 400%, 半径扩大了 72%; 当 g 从 5000 增加到 9000 时, 气泡半径从 1.79 mm 增加到 2.17 mm, g 增加了 80%, 半径扩大了 21%。所以, g 对半径的影响也很稳定, 随着 g 的增加, 气泡半径也增加, 且增加的趋势有所下降。

同样, 由上可知, TiH_2 的粒径一定时, TiH_2 的加入量越多, g 值就越大, 因此可以得到, TiH_2 的加入量对气泡半径的影响也较为稳定, 随着 TiH_2 的加入量的增加, 气泡半径也增加, 且增加的趋势也有所下降。

2.2.3.5 发泡温度对半径的影响

取 $g = 5000$, $a = 0.06$, $t = 100$ s, mesh = 101 μ m, $T_1 = 953$ K, $T_2 = 963$ K, $T_3 = 973$ K.

如图 6 所示, 不同发泡温度下, TiH_2 的释氢量与时间的关系曲线图^{[11]15} 从图上可知当温度从 923 K 变化到 1

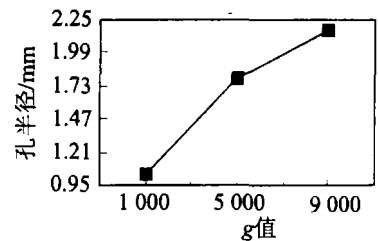


图5 g 值与气泡半径的关系
Fig.5 Relationships between TiH_2 content and cell radius

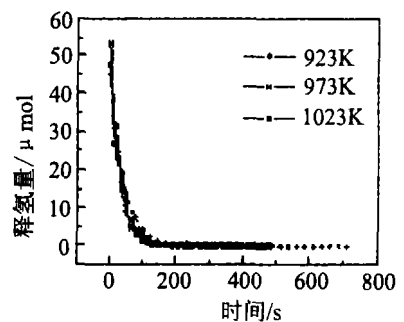


图6 不同温度下粒径150mesh的 TiH_2 释氢量与时间的关系
Fig.6 Relationships between time and H_2 released amounts of 150mesh of TiH_2 at different temperature

023 K 时,反应放出 H_2 的速率几乎不变,这说明在发泡温度范围内温度对反应速率的影响很小,因此认为反应速率只是时间的函数,所以可将 (14) 式代入 (12) 式,再加上以上数据,得到: $R_1 = 1.77\text{mm}$, $R_2 = 1.78\text{mm}$, $R_3 = 1.79\text{mm}$.

因此,得到了不同发泡温度下的气泡半径,如图 7.从图 7 可知气泡半径变化范围较小,温度对气泡半径的影响较为平缓,随着温度的增加气泡半径略微增加,说明在发泡温度范围内,温度对发泡半径影响较小.

3 结论

1) 简化了发泡的动力学方程,并对动力学简化方程进行了分析,讨论了 T_{H_2} 的加入量和粒径、坯料的压实程度、发泡时间与发泡温度对气泡半径的影响.

2) 动力学方程简化分析表明:发泡剂粒径对气泡大小的影响,在粒径较小时影响较为剧烈,随着粒径的增加,影响效果迅速降低;坯料的压实程度、发泡时间和发泡剂加入量对气泡半径影响较为平稳,变化的趋势略微下降,其中发泡剂加入量对气泡半径的影响较大;发泡温度对气泡的影响较为平缓.

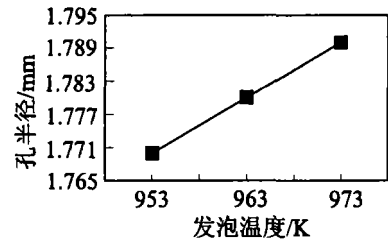


图7 在不同温度下分解速度的比较
Fig.7 Relationships between foaming temperature and cell radius

参考文献:

- [1] BANHART J Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams [J]. Progress in Materials Science, 2001, 46 (6): 609-621.
- [2] BANHART J Foam metal—the recipe [J]. Europhysics News, 1999, 30(1): 17-20.
- [3] BANHART J Real-time X-ray Investigation of Aluminum Foam Sandwich Production [J]. Advanced Engineering, 2001, 3 (6): 407-411.
- [4] 魏莉,姚广春,张晓明,等.粉末冶金法制备泡沫铝材料 [J]. 东北大学学报, 2003, 24(11): 1071-1074.
- [5] 左孝青,王茗等.泡沫铝发泡过程动力学 [J]. 昆明理工大学报:理工版, 2003, 28(3): 6-9.
- [6] 吴铿.泡沫冶金熔体的基础理论 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2000. 125.
- [7] DUARTE J, BANHART J. A Study of Aluminum foam formation kinetics and microstructure [J]. Acta mater, 2000, 48(9): 2349-2362.
- [8] YOO H J, HAN C D. Oscillatory Behavior of a Gas Bubble Growing (or Collapsing) in Viscoelastic Liquids [J]. JAIChE, 1982, 28(6): 1002-1009.
- [9] 谢水生,黄声宏.半固态金属加工技术及其应用 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1999. 41.
- [10] 刘小平.泡沫塑料成型气泡膨胀阶段气泡振动机理的研究: [博士学位论文] [D]. 广州:华南理工大学, 2000.
- [11] 王斌.泡沫 AlMg 0.45 的制备及其若干性能的研究: [博士学位论文] [D]. 南京:东南大学, 1999.