

分类号

密级

UDC

编号

中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论文题目: 三维通孔铁基泡沫的制备及其性能研究

研究生姓名: 龙波

学科、专业: 有色金属冶金

学院(系、所): 冶金科学与工程学院

指导老师: 李 劼 (教授), 周向阳 (副教授)

分类号 VDC_____

密级_____

硕士学位论文

三维通孔铁基泡沫的制备及其性能研究

The preparation and performance research of the
iron-based foam with 3-D open cell structure

作者姓名： 龙波
学科专业： 有色金属冶金
学院(系、所)： 冶金科学与工程学院
指导教师： 李劫（教授）
副指导教师： 周向阳（副教授）

论文答辩日期_____

答辩委员会主席_____

中 南 大 学

2006 年 4 月

摘要

多孔金属材料因其具有透过性良好、机械强度较高、抗热震性能优秀和比表面积大等性能，现已被广泛的应用于化工、冶金、航空、能源等多个领域。具有三维通孔结构的铁基泡沫，所具有的独特三维通孔结构及熔点高等特性，使得其在汽车尾气处理、烟气净化以及冶金流体过滤等领域有着广阔的应用前景。本论文主要研究了具有三维通孔结构铁基泡沫的制备工艺，同时研究了该种泡沫材料的高温抗腐蚀性能，以及提高其高温耐蚀性的措施与其中的相关机理。主要的研究结果如下：

(1) 通过下述几个步骤可获得三维通孔结构的铁基泡沫，这些步骤包括：(a) 将不锈钢粉末与添加剂 A 配成具有一定固含的不锈钢料浆；(b) 采用辊压的方式将料浆灌入预处理过的聚氨酯海绵泡沫中制成前驱体；(c) 在氩气保护下对前驱体实施烧结。

(2) 对聚氨酯海绵泡沫进行预处理，有利于浆料在海绵中的均匀分布，减少堵孔；当料浆中添加剂浓度与固含量范围分别为 9~13wt% 与 52~75wt%，并且在浸浆海绵辊压所取的相对对辊间距与辊压次数分别为 0.17 与 3~5 时，所制得前驱体中浆料的浸入适中，并且分布均匀；用该前驱体所制备的成品铁基泡沫中的孔隙分布均匀，三维通孔性良好，并且其孔筋粗细基本一致。

(3) 对前驱体实施烧结时，在烧结填料中添加 5~10wt% 的含氢金属粉末能提高泡沫金属的抗氧化性能，并且不需要采取超高纯气体进行烧结保护，从而可降低烧结成本；随着烧结温度的升高，烧结制品的线收缩率增大，开孔率减小，在 1200~1260℃ 之间抗弯强度随温度升高而增大，当温度超过 1260℃ 后，抗弯强度有所降低；随着保温时间的延长，烧结制品的线收缩率增大，抗弯强度增大，开孔率降低，但保温时间对制品线收缩率与抗弯强度的影响幅度明显小于烧结温度。多孔铁基泡沫的较优烧结工艺参数为在 1260℃ 下保温时间 30min。

(4) 多孔铁基泡沫的开孔率随前驱体中浆料浸入量的增加而减小，而抗弯强度有所提高；当前驱体中浆料浸入量为 50g/100cm³ 左右时，可以获得孔隙率较高和抗弯强度较大的泡沫材料。

(5) 不锈钢粉末的粒径对烧结体的开孔率有一定的影响，但不是非常显著。粉末粒径对烧结体致密化程度与抗弯强度的影响显著；细粉末的表面活性大，烧结驱动力也大，因而烧结体的致密化程度高、且其抗弯强度大。

(6) 采用恒温氧化增重法研究了多孔泡沫的高温抗氧化性能。研究发现，粉末粒径的减小以及烧结温度的提高均有利于提高制品的抗高温氧化性能；同时

还发现单纯的 316L 粉末烧结制品抗高温氧化性能并不十分优良。

(7) 在配制制备前驱体用的料浆时,加入一定量的非金属含 Cr 添加剂有利于提高烧结制品的高温抗氧化性能。随含铬添加剂量的增加,烧结体的高温抗氧化性能提高,但当该添加剂的加入量超过 10wt%后,烧结制品的高温氧化增重率变化不再明显。非金属含 Cr 添加剂能改善烧结体高温抗氧化性能的机理是:烧结体制备过程中该添加剂优先氧化,从而阻止了抗氧化性能不强的铁、镍氧化膜的形成,也缓解了不锈钢粉末烧结时出现的贫铬现象;烧结体在高温氧化时,该含 Cr 添加剂被优先氧化成在高温下有优异稳定性的致密 Cr_2O_3 保护膜,从而达到了抑制氧分子在其中的渗透及降低了烧结体氧化速度的目的。

(8) 非金属含 Cr 添加剂的加入,影响烧结体的抗弯强度。随含 Cr 添加剂加入量的增加,烧结体的抗弯强度下降。其主要的原因是非金属含 Cr 添加剂的自扩散系数比不锈钢粉末要小得多,阻碍了粉末颗粒间烧结颈的长大以及材料的致密化,从而严重影响了制品的力学性能。

关键词 铁基泡沫, 三维通孔结构, 开孔率, 抗弯强度, 高温抗氧化性能

ABSTRACT

The porous metal materials have been widely applied to chemical industry, metallurgy, aviation, energy and many other fields for its favorable permeation performance, high mechanical strength, preferable hot shock resisting capability, high surface area and so on. Iron-based metal foam with 3-D open-cell network structure and characteristics such as high melting point has wide application prospects in the exhaust gas treatment of automobile, gas purification, metallurgical liquids filtration and other fields. The preparation technology of iron-based foam with 3-D open-cell network structure and its oxidation resistance performance of foam at high temperature are mainly investigated, the improvement approach and correlative improvement mechanism on the oxidation resistance performance of foam are also discussed in this paper. Main research conclusions are as follows:

(1) The iron-based foam with 3-D and open-cell network structure can be obtained by the following steps: (a) confecting slurry containing a given amount of solid content by mixing the stainless steel powder and additive A; (b) preparing precursor by pouring the slurry into the pretreated polyurethane sponge adopting roller-pressing way; (c) preparing iron-based foam by sintering the precursors under flowing argon.

(2) The pretreatment of the sponge is conducive to the uniform distribution of the slurry in the sponge and the reduction of the jam of cells in the precursor. When the ranges of additive concentration and solid content in the slurry are 9~13% and 52~75% by weight respectively and the relative distance and roller-pressing number in the roller-pressing process of the impregnated sponge are 0.17 and 3~5 respectively, a precursor with moderate slurry loading and uniform slurry distribution can be obtained. The iron-based foam with homogeneous cell distribution, consistent cell wall, and good 3-D open-cell network structure can be made from this precursor.

(3) During the sintering process of precursor, the addition of 5%~10% M_xH_y in sintering filling can improve the oxidation resistance performance of foam metal and allow the sintering process carrying through without super-pure gas for protection, and, therefore, reduce the sintering cost. With the rise of the sintering temperature, the linear shrinkage rate of the sintered products augments and the open porosity decreases; the bending strength increases with the rise of the sintering temperature from 1200°C to 1260°C, but decreases after the temperature exceeds 1260°C. With

the soaked time prolonging, the linear shrinkage and the bending strength of the sintered products augment and the open porosity decreases, but the influence degree is markedly less than that of sintering temperature. The sintering temperature of 1260°C and soaked time of 30min are considered to be optimum for the preparation of stainless steel foam with excellent 3-D open-cell network structure

(4) With the increase of the slurry loading, the open porosity of the porous iron-based foam decreases, but the bending strength increases. When the slurry loading in the precursor is about 50g/100cm³, the foam material with high open porosity and large bending strength can be attained.

(5) Though not very significant, the particle size of the stainless powders has an impact on the open porosity of the sintered products. The particle size of the stainless powders has great impact on the compact degree and the bending strength of the products; the surface activation and sintering driving force of fine powders are greater, so, the compact degree and bending strength of finished products are greater.

(6) The oxidation resistance performance of foam material was researched by the means of weighing in constant-temperature oxidation. The results show that the decrease of the particle size of the powders and the increase of the sintering temperature are beneficial to the improvement of the anti-oxidation performance of the products at high temperature; the anti-oxidation performance of the products made from simplex 316L stainless powder is not very good.

(7) During the confecting process of slurry used to prepare the precursor, adding some non-metallic additive containing Cr into the slurry is beneficial to the improvement of the anti-oxidation performance of the products at high temperature. With the increase of the additive containing Cr, the anti-oxidation performance of the products at high temperature is improved, but not evident when the percent of the additive exceeds 10%. The mechanism that the non-metallic additive containing Cr can improve the anti-oxidation performance at high temperature is that: during the sintering process, the additive is firstly oxidized and it can prevent the formation of Fe and Ni oxide membranes whose anti-oxidation performance is not so strong, and it also can delay the chromium depletion phenomena; when the products are oxidized at high temperature, the additive containing Cr is firstly oxidized to be a compact Cr₂O₃ protection film with excellent stability, which can restrain the infiltration of oxygen molecules in the sintered products and then reduces the oxidation speed of the products.

(8) The addition of the additive containing Cr affects the bending strength of the sintered products. With the increase of the additive containing Cr, the bending strength of the sintered products declined. The primary reason is that the self-diffusing coefficient of the non-metallic additive containing Cr is much smaller than that of the stainless steel and, therefore, it can baffle the neck growth between the powder grains and block the densification of the material, which seriously affects the mechanical performance of the products.

Key words iron-based foam, 3-D and open-cell structure, open porosity, bending strength, anti-oxidation performance at high temperature

目 录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
目 录.....	i
第一章 文献综述.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 多孔金属的应用.....	1
1.3 多孔材料的制备方法研究现状.....	3
1.3.1 金属加工态为液态时的泡沫金属制备工艺.....	4
1.3.2 金属加工态为固态时的泡沫金属制备工艺.....	8
1.3.3 金属加工态为气态时的泡沫金属制备技术.....	10
1.3.4 电沉积制备泡沫金属技术.....	10
1.4 铁基多孔材料研究现状.....	11
1.4.1 粉末致密化发泡技术.....	11
1.4.2 粉末造孔剂混合制备泡沫钢.....	12
1.4.3 金属纤维烧结不锈钢.....	12
1.5 本论文研究的意义及主要内容.....	12
第二章 具有三维通孔网状结构的铁基泡沫制备工艺.....	14
2.1 引言.....	14
2.2 实验原料与主要实验设备.....	14
2.2.1 主要实验原料.....	14
2.2.2 主要实验设备.....	14
2.3 三维通孔铁基泡沫的制备工艺流程.....	15
2.3.1 前驱体的制备.....	15
2.3.2 本论文拟采取的技术路线.....	16
2.4 实验过程中的相关参数表征与主要测试方法.....	17
2.4.1 相关参数的表征.....	17
2.4.2 主要测试方法.....	17
2.5 结果与讨论.....	18
2.6 本章小结.....	19
第三章 前驱体制备对三维通孔铁基泡沫性能的影响.....	20
3.1 引言.....	20
3.2 泡沫海绵预处理对前驱体形貌与浆料浸入量的影响.....	20
3.3 料浆中各组分含量及辊压参数对浸浆量与烧结体形貌的影响.....	21

3.3.1 料浆中各组分含量对前驱体中浆料浸入量及烧结体形貌的影响	21
3.3.2 辊压参数对前驱体中的浸浆量及烧结体形貌的影响.....	23
3.4 海绵泡沫网眼大小对前驱体中浸浆量的影响	25
3.5 前驱体浆料浸入量对制品烧结性能的影响	26
3.5.1 浆料浸入量对烧结制品表观密度的影响.....	26
3.5.2 浆料浸入量对抗弯强度与开孔率的影响.....	27
3.6 粉末粒径对烧结制品性能的影响	28
3.6.1 粉末粒径对制品开孔率与抗弯强度的影响.....	28
3.6.2 粉末粒径影响机理初探.....	30
3.7 本章小结	31
第四章 烧结制度对泡沫材料性能的影响.....	33
4.1 引言	33
4.2 烧结制度的确定.....	33
4.2.1 前驱体的 DSC-DTA 分析.....	33
4.2.2 烧结制度确定.....	34
4.3 结果与讨论	35
4.3.1 烧结填料的选择与影响	35
4.3.2 烧结温度与保温时间对烧结制品性能的影响	36
4.3.3 优化条件下多孔铁基泡沫的外部形貌与内部结构	41
4.4 本章小结.....	42
第五章 泡沫金属抗高温氧化性能研究.....	43
5.1 引言	43
5.2 实验过程	43
5.3 结果与讨论.....	44
5.3.1 烧结填料中含氢化合物的加入对烧结制品抗高温氧化性能的影响	44
5.3.2 不同粒度粉末烧结制品抗氧化性能影响.....	45
5.3.3 烧结温度对烧结制品抗氧化性能影响.....	47
5.3.4 含 Cr 添加剂 B 对烧结制品性能的影响.....	48
5.4 泡沫金属氧化动力学	50
5.5 本章小结	55
第六章 结论与展望.....	56
6.1 结论	56
6.2 展望	57

参考文献.....	58
攻读硕士学位期间主要研究成果.....	63
致 谢.....	64

第一章 文献综述

1.1 前言

泡沫金属是一种内部结构含有很多孔隙的新型功能材料，有的呈骨架结构，有的呈蜂窝状结构，其特性和用途与材料的高孔隙率密切相关，多种金属和合金可以用来制备泡沫金属，如青铜，镍，钛，铝，不锈钢等。由于泡沫金属的密度小，孔隙率高，比表面积大，从而使其具有非泡沫金属所没有的优异特性，作为一种新型功能材料，它在电子，通讯，化工冶金机械建筑交通运输中，甚至在航空航天技术中有着广泛的用途。

1948 年，B.Sosnick^[1]首次进行了金属发泡的尝试。为在金属中获得孔洞，他在熔融铝中加入了汞。1956 年，J.C.Elliott^[2] 采用热分解气体作为发泡剂代替了汞，从而使现代科学家和工程师在开发金属泡沫时就不必考虑汞的毒性了。80 年代初，国际上兴起金属泡沫材料研制，发现金属泡沫材料质轻、隔音、阻燃、还有很强的吸能本领和电磁屏蔽作用，因此受到科学家和国防工业部门的高度重视。90 年代起，民用工业，尤其是建筑业已开始组织生产，目前日本已上市供应大块泡沫铝材。

尽管金属泡沫制备工艺的第一项专利已经出现了很多年，但这种材料尚未实现大规模的商业化生产。这主要归咎于以下原因：缺乏足够的构件设计、性能再现性差、缺乏测试和计算方法、缺乏后处理的基本原理方法、生产技术太复杂以及成本相对较高等。目前，金属泡沫的表征仍不够完善，对工艺过程的了解也不全面，这就导致了泡沫的可控性不高、性能变化范围较大的局面，但同时也促进了许多研究机构之间的合作，如美国的多学科研究机构（MURI）的超轻结构研究项目以及德国的国家研究基金的重点研究项目（DFG）等。对金属泡沫的深入理解和认知，必将有利于过程的控制和性能的改善。有足够的理由相信，新一代的金属泡沫有更好的前景^[3-9]。

1.2 多孔金属的应用

多孔金属的应用领域相当广泛，下面将对其应用作一简单的概述^[10]。

1) 用作过滤材料

把通孔泡沫金属制成适当的形状，就可以作为过滤材料，从流体（如水，溶液，汽油，润滑油，冷冻剂，聚合物熔体）中滤出固体或悬浮物。常用的泡沫金

属为青铜或不锈钢，在腐蚀性很强的流体中，则需要采用贵金属（如 Au）。

2) 用作阻燃材料

泡沫金属既有很好的流体穿透性又可有效地阻止火焰的传播，且自身还有一定的耐火能力，可将其放置在运输可燃性液体或气体的管道以防止火焰的传播。实验证明 6mm 厚的泡沫金属，就可以阻止由碳氢化合物燃烧、燃烧速度达 210m/s 的火焰传播。

3) 用作电极材料

随着高档电器的迅速发展，可重复使用的高体积比容量的充电电池消耗也越来越大。孔隙率高（>95%）的泡沫金属对提高电池的这些性能提供了用武之地。

4) 用作减震材料

强大的能量吸收能力使得泡沫铝有可能用于汽车的保险杠甚至航天器的起落架，也可用于制造升降系统的缓冲器，用作汽车乘客座位前后的可变形材料以改善安全性。优异的减震性能也能使泡沫技术有可能用作火箭和喷气发动机的支架材料。

5) 用作催化剂载体

化学反应尤其是有机化学反应中，催化剂常常起着非常重要的作用，催化剂的表面积也是越大越好，高孔隙率使得泡沫金属具有大的比表面积。例如，化工行业中，可直接使用泡沫镍作催化剂，或将泡沫镍制成催化剂载体。高孔隙率的泡沫金属作为支撑可能使催化剂高度分散并发挥更大的作用，其性能远远的优越于陶瓷催化剂载体。

6) 用作消声材料

由于声音也是一种震动，故声音透过泡沫金属时，可在材料内发生散射，干涉，声能被材料吸收，所以泡沫金属也可用于声音的吸收材料。如消声器，这种消声器在气体管道中都有应用。

7) 用作自发汗冷却材料

把固体冷却剂熔化渗入由耐热金属制成的多孔骨架中，在经受高温时这种材料内部的冷却剂会熔化成气体而吸收大量的热能，从而使材料在一定时间内保持冷却剂气化温度的水平，逸出的液体和气体在材料的表面形成一层液膜或气膜可把材料与外界高温环境隔离，此过程可一直进行到冷却剂耗尽为止，由于冷却剂相当于材料本身“发汗”，故有自发汗冷却材料之称。

8) 用作发散冷却材料

发散冷却是一种先进的冷却技术，它是迫使气态或者液态的冷却剂通过多孔材料，使之在材料的表面建立一层连续，稳定的隔热性能良好的气体附面层，将材料与热流隔开，得到非常理想的冷却效果。

泡沫金属在许多的领域获得了广泛的应用,并且正在不断的产生新的用户,表1-1^[11]概括了泡沫金属的基本用途。

表 1-1 泡沫金属的用途	
领域	用途
建筑	室外建筑材料,室内装饰材料,天花板,滑动门,护墙板,天棚,间壁 活动间壁,计算机房地板,移动房,陈设品
机动车	缓冲材料,缓冲件,减震板,侧门,前面板,轻质结构材料, 地板,室内与发动机的间壁,室内与货箱的间壁,内部用具与 装饰,隔断
机械	机械夹持装置,升降机和传送器的安全垫,告诉磨房床防护装置 的减震吸能内衬
交通运输	铁路轻体车辆结构,车厢地板,防火墙,各种集装箱,船舶结 构
航空	宇宙飞船的起落架,空降设备的保护,车门,侧壁,船舶隔断, 舱壁,飞机零部件,电梯,升降机,托盘,工作台
电子与通讯	电磁屏蔽室,电子仪器外壳核电屏蔽等场合的结构与功能材料, 高速列车发电机室,无线电录音室
民用生活	浴室,卫生间设施,厨房设施
环境保护	制造高性能吸音板和隔音墙,高速公路,铁路降噪
其他	告示板,铁路标志线,护栏,包装材料,黑板,屋面天线,铸 塑膜,抛光用的电磁旋转抛光轮,海洋开发器材,网球场地板 ,化油器浮标,音响器材,热交换器,过滤器,耐火阻燃与隔 热制品,以及其他特殊功能的结构等

随着环保要求的日益提高,泡沫金属正在取代交通工具中使用的传统树脂材料,这不仅简化和减少了维修,同时也消除了发泡树脂在交通车辆事故中所产生的有害烟雾,大大降低了突发事件的人员死亡率。

1.3 多孔材料的制备方法研究现状

现阶段用于制备泡沫金属的方法很多,各种不同的方法可以依照金属加工时的状态而分类。所谓金属加工时的状态,指的是液体金属、粉末状的固体金属、气态金属及离子态金属。依照金属加工时状态所划分的泡沫金属制备方法如图1-1^[12]。

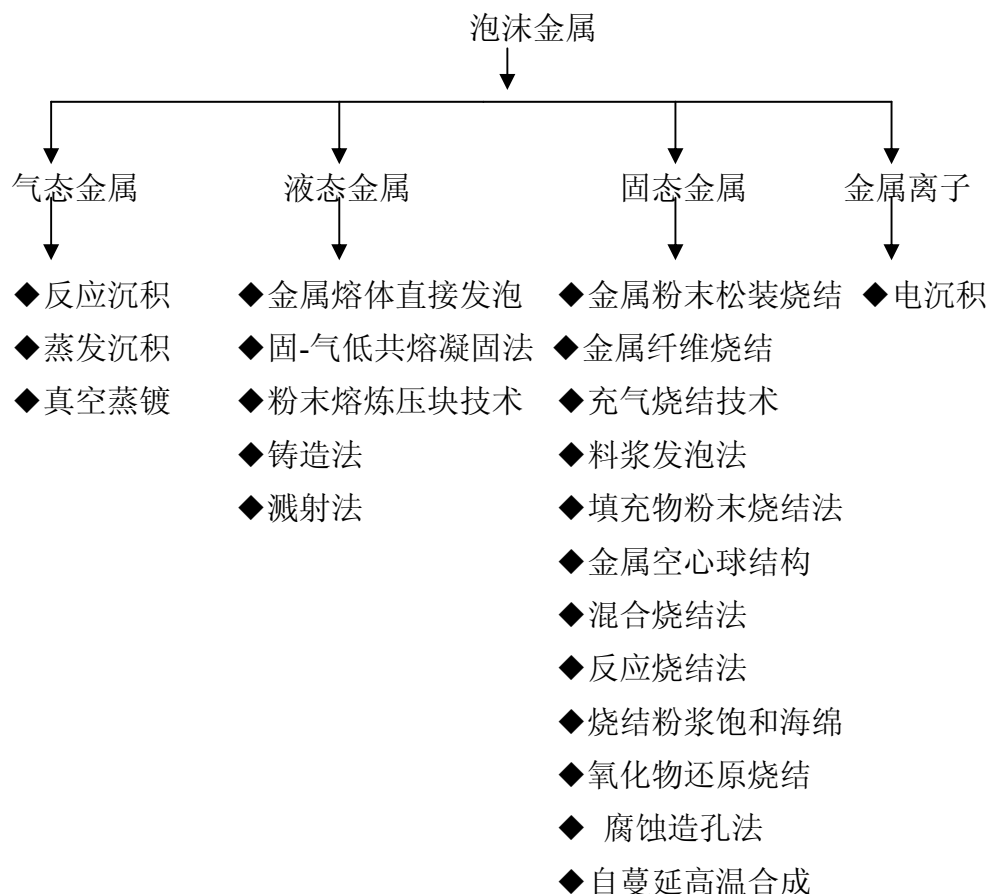


图 1-1 泡沫金属制备方法分类

1.3.1 金属加工态为液态时的泡沫金属制备工艺

1.3.1.1 金属熔体直接发泡

所谓金属熔体直接发泡法，指的是直接往金属熔体中通入气体或加入发泡剂进行发泡的一类方法。也就是说，根据发泡方式的不同，金属熔体直接发泡法可分为气体发泡法与发泡剂发泡法两种。在上个世纪六、七十年代，人们就开始尝试使用金属熔体直接发泡法来制备铝、镁、锌及基于这些金属的合金的泡沫^[13-15]。

1) 气体发泡法

所谓气体发泡法，指的是往金属熔体中直接通入气体制备泡沫金属的一种方法。第一个用这种方法来制备泡沫铝和铝合金的是被挪威的海德鲁和加拿大的 Cymat 铝院(后者使用该方法并最先被加拿大国际铝业公司申请专利权)^[16-17]。

气体发泡法是目前生产泡沫金属最廉价的方法^[18]，泡沫的尺寸可以控制在很大的范围，生产出的泡沫铝制品的空隙度可达 97%。发泡用的气体可以是氧气、氩气、空气、水蒸气、二氧化碳等。其技术的关键是熔体应具备有合适的粘度，金属的成分应保证足够宽的温度空间，所形成的泡沫应具备有足够的稳定性，以保证泡沫金属在随后的成型与收集过程中不会破碎。通常用碳化硅，氧化铝或氧

化镁颗粒作为增粘剂来提高熔体的粘度。图 1-2 示出了气体发泡法制备泡沫铝的过程。该方法尽管可以较廉价地制备出金属泡沫，但它并不适用于所有金属泡沫材料的制备，另外，增粘剂的加入会减弱泡沫金属的韧性等力学性能^[19]。

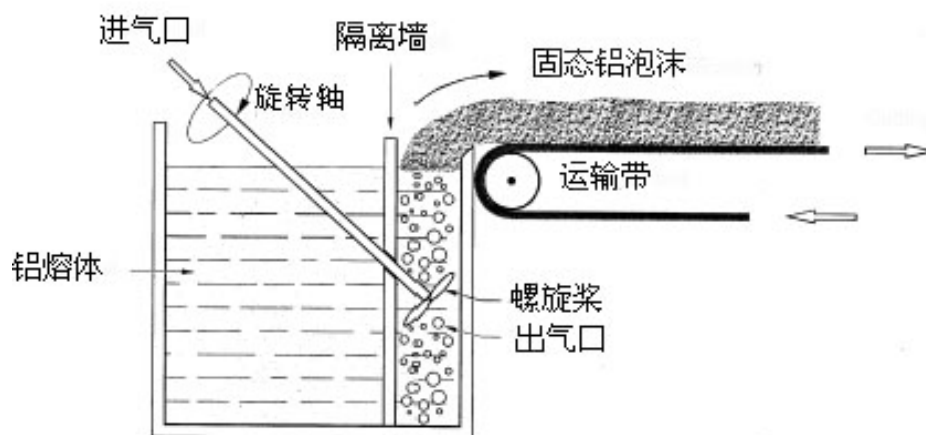


图1-2 气体发泡法制取泡沫金属工艺图

2) 发泡剂发泡法

发泡剂发泡法指的是在熔融金属中加发泡剂，搅拌均匀后加热使发泡剂分解产生气体，气体膨胀使金属液体发泡，冷却后即得泡沫金属固体。图1-3^[20]描述了发泡剂发泡法制备泡沫铝的生产过程，其中所用的发泡剂为 TiH_2 。

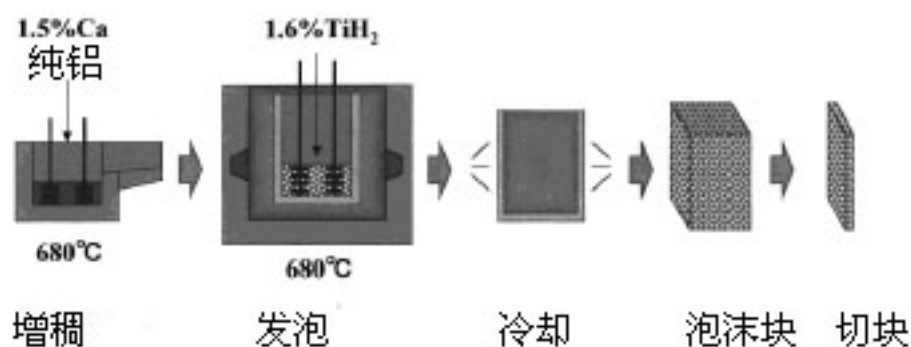


图1-3 TiH_2 发泡法制取泡沫铝工艺

1.3.1.2 固一气低共熔凝固法(GASAR)^[21]

该法是近年来发展的一项制备多孔金属的新工艺，按其原理也可归于铸造法。将充入氢气的液体金属通过低共熔点冷却，由于冻结时气态氢析出，在低共熔点同时发生金属凝固和气孔形核。因为低共熔点的位置取决于系统的压力，故所制材料的孔率可通过调节铸造腔中的氢气压力来控制。由于温度对氢在液体金属中的溶解度影响很大，必须调整冷却过程开始前的熔化温度与氢压，以匹配低共熔

点的氢在熔体中的溶解量。若温度和压力不协调，冷却将不经过低共熔点，从而导致具有不均匀细结构的副共熔相产生。

1.3.1.3 粉末熔炼压块技术^[22]

该技术的工艺过程是从粉末的混合开始。首先，将金属粉末或合金粉末与可发泡的金属化合物（即发泡剂）混合，然后将该混合粉末挤压形成具有一定密度的半成品，最后将该半成品加热到接近金属熔点的最高温度，发泡剂在加热的过程中分解，产生的气体使挤压块膨胀，从而得到一种高孔隙的泡沫金属。该方法实际上可归到粉末冶金法中，但是由于实际的发泡过程是在液态下发生的，因而也可将这种方法归类为液态制备方法。该方法所制备的泡沫材料通常为闭孔。图 1-4 示出了该方法制备泡沫金属的过程。

粉末熔炼压块技术的主要优点是可以制备出多种形状的泡沫材料，但该技术同样存在原材料成本高及不能连续化生产的缺陷。

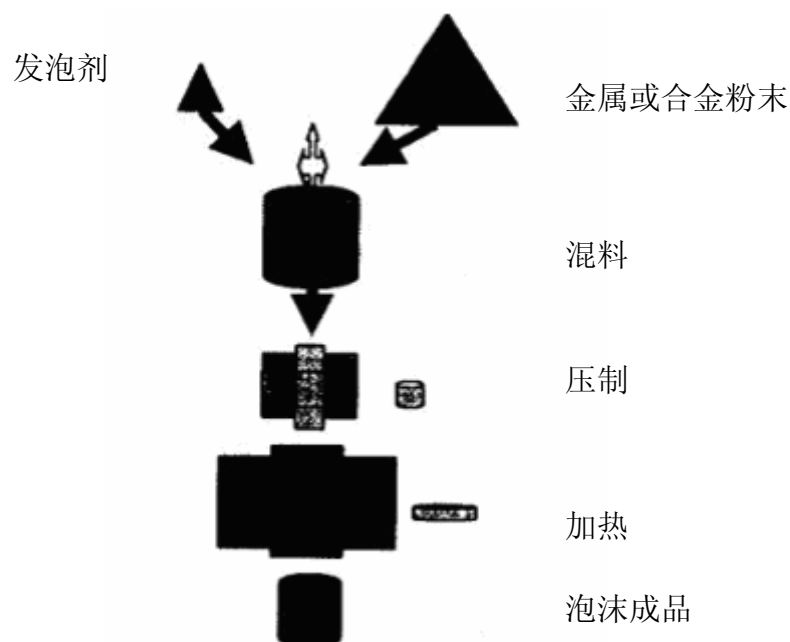


图 1-4 粉末熔炼压块技术制备泡沫金属过程示意图

1.3.1.4 铸造法

铸造法主要包括渗流铸造法与熔模铸造法两大类^[23]。

1) 渗流铸造法

该法所制备的泡沫材料一般为通孔。根据成型方式，渗流铸造法主要可分为加压渗流成型、真空渗流铸造成型及将加压与真空结合起来三种成型模式。图 1-5~图 1-7 中示出了这三种模式的成型过程示意图，图中所用的造孔材料为可去除球。

渗流铸造法中应重点注意的是造孔材质的选定、造球的工艺及造孔球的去除。造孔材质的选定原则是：来源广泛，价格便宜，对环境无污染，对金属基体

基本无腐蚀，有良好的热稳定性，还应容易去除；造球时应注意所造之球有一定

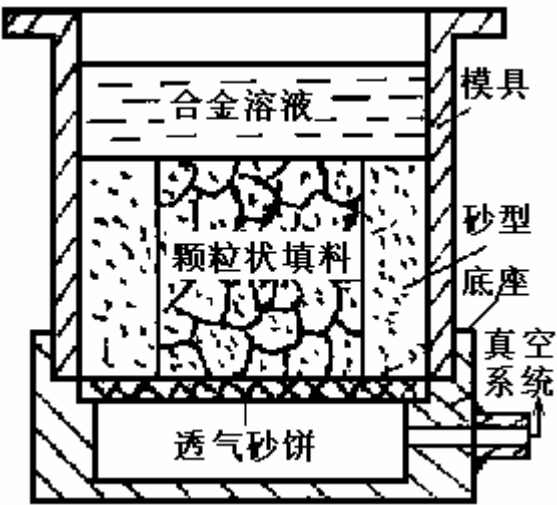


图 1-5 真空渗流示意图

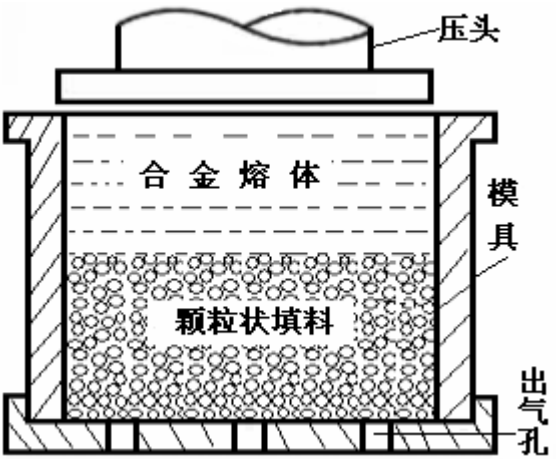


图 1-6 加压渗流成型示意图

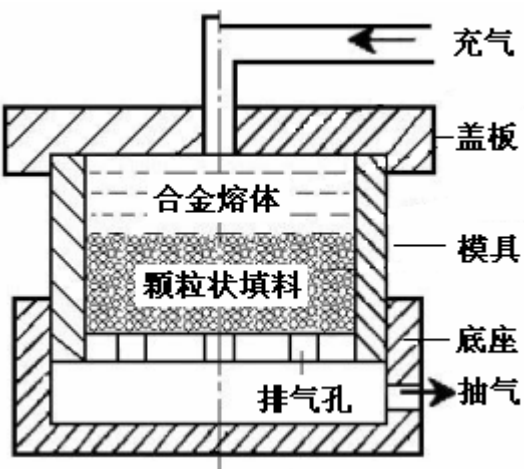


图 1-7 组合式渗流成型示意图

的强度，球的粒径大小分布合理；在选定造孔球去除工艺时，应注意尽可能使所

选用工艺不会对泡沫金属产生腐蚀。

2) 熔模铸造法

熔模铸造法的实质是渗流铸造。该方法的制备原理是：先选用具有一定空隙的三维贯通的泡沫海绵材料做母体，然后用易于去除的耐火材料充入海绵状泡沫中、经干燥硬化形成预制型，在经过焙烧使耐火材料硬化并使泡沫海绵气化分解，然后将预制型置于金属模具中再经过渗流方法铸造，从而获得三维通孔的网状金属泡沫材料。该方法对母体材料具有良好的继承性，空隙三维贯通、结构均匀，但该法骨架强度较低。

1.3.1.5 溅射法

在一定惰性气体分压下，采用阴极溅射的方法在基体材料上沉积夹杂惰性气体原子的金属。加热至金属熔点以上充分保温，使夹杂的气体膨胀而形成孔隙，冷却后即得闭孔结构的多孔金属材料。该法所得产品的孔隙率可通过控制沉积室中惰性气体的分压来控制，范围可从百分之几到80%。

1.3.2 金属加工态为固态时的泡沫金属制备工艺

从图 1-1 可知，金属加工态为固态时的泡沫金属制备方法很多，这里将简要介绍几种重要的泡沫金属制备方法。

1.3.2.1 金属粉末松装烧结^[24-26]

所谓松散烧结，指的是将金属粉末散装到模具中，依靠烧结过程中粉末颗粒间的毛细作用和表面张力形成相互接触，从而得到多孔金属。该法制造出的制品的孔隙度为 40%~60%。要取得更高的孔隙度，则需向粉末中加入能够在烧结过程中分解或挥发的造孔剂，造孔剂应可以通过升华或溶解而去除。松散烧结技术可用于生产黄铜过滤器，以及用于碱性电池和燃料电池电极的镍隔膜。在生产铁、镍、铜及其它们的合金过滤器中，常用的造孔剂为氯化铵；生产镍隔膜电极时，常向镍粉中添加 4%甲基纤维素，制品的孔隙度高达 70%~90%。

1.3.2.2 金属纤维烧结

利用金属纤维烧结法可制造出孔隙度控范围(50%~95%)甚至更大的多孔材料。在相同的孔隙度下，此法所制备所孔材料的强度和韧性比粉末冶金法高出几倍。纤维烧结技术涉及机加工、拉伸制备金属及合金纤维，然后通过流态铸造或机械方法将金属纤维制成毡，最终烧结以获得所需的机械强度与孔隙度网，利用该技术可以制备各种金属过滤器，如不锈钢、铜、镍、镍铬合金等。

1.3.2.3 充气烧结技术^[27]

此法与前面讲述的 1.3.1.3 粉末熔炼压块技术有点相似，但是该法没有采用发泡剂，而且也没有熔化金属。该法是先先将金属粉末挤压成一种紧密的前驱材料，

在挤压过程中气体被充入到材料中；第二步是将这种先驱材料加热，由于充入的气体加热产生的压力，而使得金属膨胀。由于膨胀是在一种固态的情况下发生的，因而此法并非一个发泡过程，实际上应该算是一种固态金属粒子的粘结过程。

1.3.2.4 料浆发泡法

将金属细粉和发泡剂与有机物一起制成混合料浆后，加热、发泡得到固体多孔结构。该法被用来制备 Be、Ni、Fe、Cu、Al 及不锈钢和青铜等多孔材料。

1.3.2.5 颗粒载体粉末烧结法

该法与前面讲述的 3.1.4.2 颗粒渗流法有点类似，不同之处在于此法中的原颗粒载体周围填满金属粉末颗粒，而不是熔化的金属。陶瓷颗粒或空心球，聚合物颗粒，或者空心聚合物球，甚至盐都可以用来作为颗粒载体^[28]。将金属粉末和原颗粒载体挤压成型后，开始进行烧结。如果是聚合物作为填充物，在烧结过程中，聚合物将被除去，而如果是陶瓷颗粒或者盐，将会在烧结后除去。

1.3.2.6 金属空心球结构

该法是先制取金属空心球，然后将金属球挤压成型后进行烧结得到泡沫金属。制取金属球的方法有很多，如通过化学或者电沉积的方法将金属镀在聚合物球表面，还可以用金属粉末或者金属粉末混合物包裹在聚合物球的表面，在烧结的过程中除去聚合物球而得到泡沫金属。

1.3.2.7 混合烧结法

将金属粉末混合到发泡树脂中，形成发泡柱。焙烧热分解除去树脂，然后烧结并除去氧化物，即得多孔金属泡沫；或将金属粉末填入多孔树脂中一起烧结，也可将金属粉末和造孔剂混合均匀后烧结或熔化，此法制品的最大孔率可达 98%^[29]。Kunze 等^[30]还介绍了一种较新发展的粉末冶金技术，适合于制备高孔率金属材料，这种方法可描述为：将金属粉末按传统方式与发泡剂混合，然后压实成具有一定密度的半成品，单向压或辊压都可以，然后加热到熔点温度范围，膨胀成为高孔率结构泡沫体。

1.3.2.8 自蔓延高温合成(SHS)

该法又称燃烧合成法，是近 20 年来发展非常迅速的材料制备新技术，可用于制备金属间化合物和复合材料等产品。它的原理是利用化学反应自身的生成热来维持材料的合成。当反应被引发以后，随着燃烧波的推进，反应物转变成生成物。由于 SHS 过程中产生高的反应速度，以及高的温度梯度，造成生成物的晶体点阵具有高密度的缺陷，易生成多孔的骨架结构，使生成物具有很大的表面积。该法弥补了多孔体的其它制造方法(如粉末冶金法和渗流铸造法等)生产周期长、能耗大、工艺复杂等缺点，可降低制备成本^[31-39]。

1.3.3 金属加工态为气态时的泡沫金属制备技术

1.3.3.1 反应沉积

将开孔泡沫结构体置于含有金属化合物气体的容器中,加热至金属化合物的分解温度,金属元素则从其化合物中分解出来沉积到泡沫基体上形成镀金属的泡沫结构,然后烧结成开孔金属网络即得泡沫金属。

1.3.3.2 蒸发沉积^[40]

在较高惰性气氛(10^2 - 10^3 Pa)中,缓慢蒸发金属材料。蒸发出来的金属原子在前进过程中与惰性气体原子发生一系列碰撞、散射,动能迅速减小,从而部分凝结形成“金属烟”。金属烟在自身重力作用和惰性气体流携带下沉积,并在下行过程中继续冷却降温,最后达到基底。因其温度低,原子难以迁移或扩散,故金属烟微粒只是疏松地堆砌起来,形成高孔率泡沫结构。

1.3.3.3 真空蒸镀^[41-44]

该法是用电子束、电阻加热等方式加热,蒸发欲蒸镀的物质,并使其沉积在基材上。真空镀法的镀层一般很薄。蒸镀金属过程中,由金属熔化时的辐射热,加热了基材,因此只能镀 0.1 - $1.0\mu\text{m}$ 的薄膜。向真空镀室的冷却外套通入 -30°C 的冷却介质,使真空镀室中的气氛温度降低,和冷却导辊的直接冷却,使通过真空镀室的网带或多孔材料带等有机基体的温度降低大约在 50°C 以下。因此,不论何种基材,何种蒸镀金属,都能蒸镀成厚膜,多孔金属的孔也不易变形。蒸镀后在氢气气氛中除去多孔基材,烧结,制成所需多孔金属材料。基体可为聚酯、聚丙烯、聚氨基甲酸乙酯等合成树脂,以及天然纤维、纤维素等组成的有机材料,也可为玻璃、陶瓷、碳、矿物等组成的无机材料。可镀的金属有 Cu、Ni、Zn、Sn、Pd、Pb、Co、Al、Mo、Ti、Fe、Cr、Bs 等。在真空蒸镀后,可镀 Cu-Ni、Cu-Sn、Fe-Zn、Mo-Pb、Ti-Pd 等复合镀层。在氢气气氛中进行脱除基材和烧结处理,同时提高强度和延性。

1.3.4 电沉积制备泡沫金属技术

这种方法是利用金属电化学过程在聚氨脂泡沫上形成金属覆盖层。该法主要由刚性化、化学预镀和电镀三个阶段组成^[45]。刚性化是用在聚氨脂泡沫上涂一层很薄的环氧树脂以使聚氨脂具有足够的刚性,因为市售的聚氨脂泡沫很柔软,在沉积金属之前应增加刚性,否则,制备出的金属泡沫将会变形。刚性化后,通过化学镀将聚氨脂表面形成非常薄的金属导电层;制备导电层时,聚氨脂表面必须用强氧化酸溶液(如盐酸、硫酸和磷酸的混合溶液)处理,这样可以改善沉积的金属与聚氨脂表面的机械附着力,用氯化钯将处理后的表面催化便可以浸入化学

镀溶液使聚氨脂表面形成连续的导电层^[46-47]。用于化学镀的金属可以是铜、镍、铁、银、钴、金和钯。化学镀后，将聚氨脂泡沫电镀到所需的厚度。电镀用的金属或者合金通常是铜(焦磷酸盐)、镍(氨基磺酸盐)、锌(氰化物)、铅锡合金(氟硼酸盐)和银(氰化物)。如果需要，可以用热分解将聚氨脂去除。由金属沉积法制备的金属泡沫极为均匀，孔隙度高，然而其价格相当昂贵。此法目前主要被用来生产镍氢电池用的泡沫镍。

1.4 铁基多孔材料研究现状

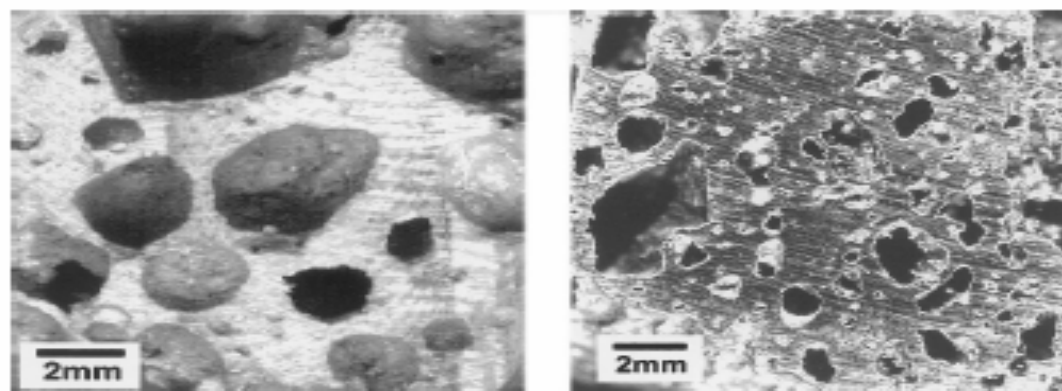
现阶段用于制备高熔点泡沫金属的制备方法比较少而且比较单一，一般采用粉末发泡技术或纤维烧结技术，或者加造孔剂的方法来制备多孔材料。国内外对于高熔点泡沫金属的制备报道的也比较少。

1.4.1 粉末致密化发泡技术

用粉末先驱体制备泡沫铝所积累的经验，促使研究者将该技术用于铁基合金及钢等高熔点材料泡沫的制备。采用该技术制备高熔点泡沫材料的主要要求是找到合适的发泡剂与开发具有良好的发泡性能的合金。

对发泡剂的基本要求是：释放气体的温度在 1000~1200℃ 以上（取决于合金成分）；气体释放温度范围宽（高达 1550℃，接近纯铁的熔点）；释放的气体量足够多。研究发现金属氮化物和某些碳酸盐具有重要的气体释放特性，适合做发泡剂，如氮化锰、氮化铬、氮化钼、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 SrCO_3 和 BaCO_3 等^[48-49]。

Park, C 和 Nutt, S.R^[50-53] 采用 Fe-2.5%C 粉末和 0.2wt% 的发泡剂 MgCO_3 及 SrCO_3 制备出了相对密度为 0.38~0.64 的泡沫钢，并研究了粉末不同的搅拌方式和发泡时间对所制备泡沫钢，压缩性能的影响。图 1-8 显示了采用不同发泡剂制备的钢泡沫孔洞形貌。



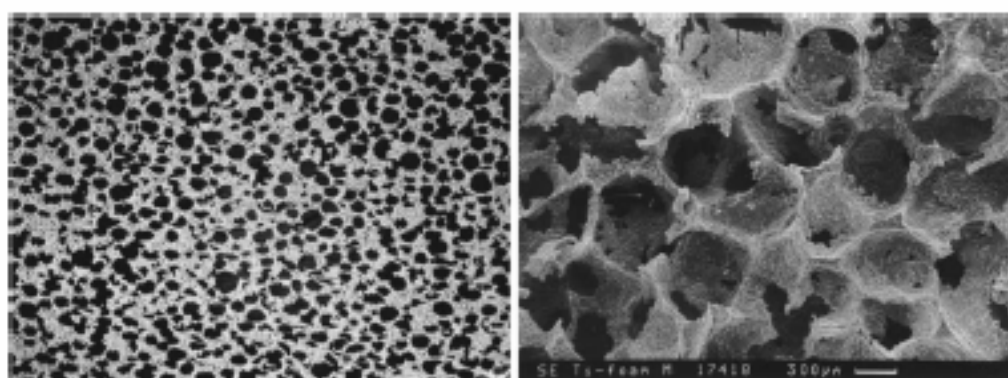
(a) 发泡剂 MgCO_3

(b) 发泡剂 SrCO_3

图 1-8 不同发泡剂制备的泡沫钢孔洞结构

1.4.2 粉末造孔剂混合制备泡沫钢

采用粉末致密化发泡技术所制备的泡沫钢，基本上都是闭孔或者部分开孔的。某些特定的应用（如过滤器、薄膜、生物医学应用）需要开孔结构，这类材料的制备就要用到造孔技术了，用于钢的造孔工艺与钛的造孔工艺极为相似。这种工艺以金属粉末和造孔剂粉末的混合物为原料，通常采用传统的粉末压制技术将其轴向压实。如果需要，还可加入黏性介质以得到高强度的压坯，压制后还可进行适当的干燥，然后从式样中去除造孔剂 / 黏性介质（用化学法或热分解法）。可用尿素或塑料颗粒^[54]作造孔剂，制备的钢泡沫见下图 1-9。



(a) 塑料颗粒作造孔剂

(b) 尿素作造孔剂

图 1-9 钢泡沫孔洞结构

1.4.3 金属纤维烧结不锈钢

现阶段还有采用不锈钢纤维进行烧结的方法来制备金属毡作为过滤材料^[55-58]，该类多孔金属材料是缘于上述应用对已有多孔体的改进。一般说来，用金属纤维制取的多孔材料，其性能优于用金属粉末制取的多孔材料。比如用直径与金属粉末粒度相同的金属纤维所制取的过滤材料，其渗透性要比用粉末制取的高十几倍。此外，它还具有较高的机械强度、抗腐蚀性能和热稳定性能。该材料孔率可达 90%以上，全部为贯通孔，塑性和冲击韧性好，可用于许多过滤条件苛刻的行业，被称为“第二代多孔金属过滤材料”。但该种制备方法成本比较昂贵，而且其孔径大小不易控制。

1.5 本论文研究的意义及主要内容

由前面叙述可知，泡沫金属的独特结构特征，使得其兼顾了结构材料和功能材料的特点。作为结构材料，它具有轻质和高比强度的特点；作为功能材料，它

具备吸声、隔声、隔热、散热、阻燃、减震、阻尼、吸收冲击能电磁屏蔽等多种物理性能。因此，它们的应用已经涉及了航天、航空、运输、电子、军工、化工、环保、能源、机械、生物等各个高科技领域及一般工业领域，正受到越来越广泛的重视。

特别是诸如铁基、钛基的高熔点泡沫金属，由于它们有更高的比强度、比刚度及优异的抗腐蚀性能等优点，使得其在汽车尾气处理、高温冶金熔体的净化等领域有着广阔的应用前景。然而，目前国内外在这一块的研究还不是很多。特别是在制备方法方面，目前国内外大都采用常规的粉末冶金方法，这类方法所制备出的高温泡沫金属多为闭孔；尽管有些方法也能制备出通孔高温泡沫，但这些泡沫的孔隙率通常较低（<70%），而且三维通孔性较差；另外，使用加造孔剂制备通孔泡沫钢的方法只能制备出比较薄的泡沫片（<5mm）。这些表明，目前的制备方法，大大限制了高温泡沫的应用范围与实用化进程。因此，研究新颖的高温泡沫制备技术意义相当重大。

针对目前高温泡沫制备技术方面的一些不足，论文作者在其研究小组前期工作的基础上，提出了一种新颖的高温泡沫金属制备方法，本文将对前驱体制备、前驱体对泡沫材料的性能影响和烧结制度对泡沫材料的性能影响进行分析，运用SEM、金相显微镜，力学试验机进行分析检测。另外，论文还将对提高铁基泡沫高温腐蚀性能的措施及其相关机理进行探讨。

第二章 具有三维通孔网状结构的铁基泡沫制备工艺

2.1 引言

从前面一章的综述可知，目前用常规粉末冶金方法所制备高温金属泡沫多为闭孔或微孔；尽管有些方法也能制备出较大孔径的通孔高温泡沫，但这些泡沫的孔隙率通常较低（<70%），而且三维通孔性较差；另外，常规方法还大大限制了大尺寸高温泡沫材料的制备。因此，本章将重点研究具有三维通孔结构高温金属泡沫的新颖制备工艺。

2.2 实验原料与主要实验设备

2.2.1 主要实验原料

实验过程所需原材料明细表见表 2-1

表 2-1 实验所用主要原材料

编号	样品	规格或纯度	备 注
1	316L 不锈钢粉末	100-400 目	外购
2	聚氨酯海绵	20-80ppi	外购
3	氢氧化钠(NaOH)	分析纯，≥96%	外购
4	含氢金属粉末		自制
5	添加剂 A	纯度≥97%	外购
6	含 Cr 添加剂 B	400 目	外购

2.2.2 主要实验设备

- 1) 电热恒温水浴锅。北京东霞科学仪器厂生产，型号：DSY-2-4 孔，电压：220 伏，功率：1000W，温度适用范围：37~100℃。
- 2) 电热恒温鼓风干燥箱。湖北黄石 市医疗器械厂生产，型号：SKFG-01，电压：220 伏，温度适用范围：50~200℃。

3) 真空干燥箱。上海精密实验设备有限公司生产, 型号: DZF-6050 型, 功率: 2KW, 温度适用范围 50~200℃, 真空度 ≤ 2 托。

4) 电子天平。上海精宏实验设备有限公司生产, 型号: JA21002 Max:210g。

5) 立式管状电阻气氛炉。湖南湘潭市中山仪器厂生产, 型号: SKL-10-16, 功率 10KW, 最高温度: 1600℃。

6) 箱式电阻炉。长沙中华电炉厂生产, 型号: SX-12-16, 最高温度: 1200℃。

7) 对辊挤压机。自制, 对辊间距范围 0~10mm, 可任意调节。

2.3 三维通孔铁基泡沫的制备工艺流程

三维通孔铁基泡沫的制备工艺流程可描述为: 将高温金属粉末与添加剂一起配成具有一定固含的料浆, 将该浆料灌入聚氨酯海绵泡沫中得到前驱体, 然后将该前驱体在惰性气体保护下进行烧结得到。三维通孔铁基泡沫的详细制备工艺见本课题组申报的专利(专利名: 一种具有三维通孔泡沫铁基泡沫的制备方法, 申请号: 200510032174.7)。下面将对制备工艺中的重要步骤及本论文采用的研究路线作一简要说明。本研究用的高温金属粉末为 316L 不锈钢粉, 其主要成分见表 2-2。

表 2-2 316L 不锈钢粉末化学成分

成分	C	Mn	Si	Cr	Ni(b)	P	S	Mo	其他
含量(%)	0.03	2.00	1.00	16.0- 18.0	10.0- 14.0	0.045	0.03	2.0-3.0	Fe

2.3.1 前驱体的制备

前驱体质量的好坏, 直接影响烧结体的综合性能。前驱体的制备主要包括了铁基泡沫料浆的配制、前驱体海绵的预处理、浸浆及烘干等步骤。

(1) 铁基泡沫料浆的配制。首先将添加剂 A 与溶剂配成一定浓度的溶胶, 然后将 316L 不锈钢粉末在搅拌的情况下加到该溶液中配成料浆, 并使料浆具有一定的固含量。

(2) 前驱体海绵的预处理。本实验采用一定浓度的碱溶液, 在一定温度下将海绵泡沫进行浸泡, 然后反复用清水揉搓, 晾干备用。

(3) 前驱体海绵的浸浆。首先将剪裁成一定形状的前驱体海绵在不锈钢粉末料浆中浸渍一段时间, 然后将其在对辊机上辊压, 将多余的料浆挤出; 为了保证

料浆在海绵泡沫上分布均匀，减少堵孔，还可多次重复上面的对辊挤压工序。所采用的对辊设备如图 2-1 所示。辊压工艺参数的表征见后。

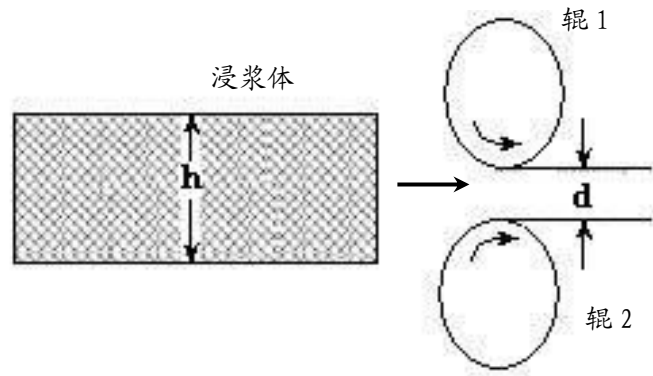


图 2-1 对辊挤压示意图

(4) 前驱体的烘干。挤压、浸浆后的网眼坯体先在室温下干燥 24h，后在 120℃下保温 12h，即制得干的泡沫前驱体。

2.3.2 本论文拟采取的技术路线

本论文拟采取的技术路线如图 2-2 所示，主要包括了铁基泡沫烧结体的制备及相关的性能检测。

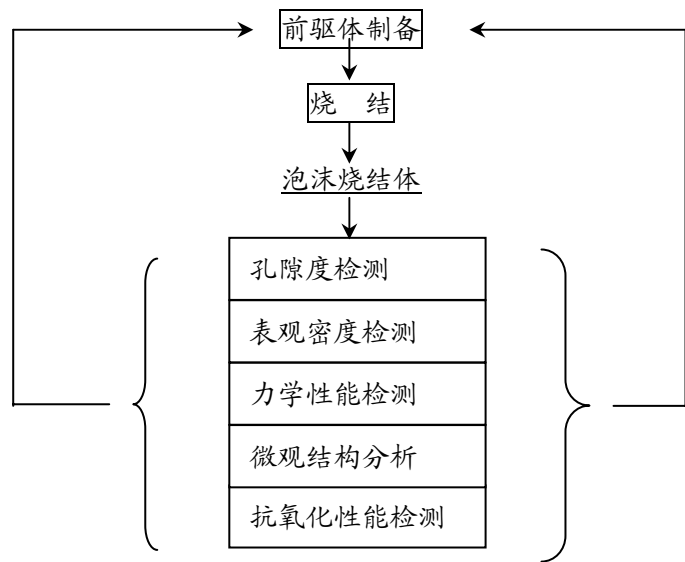


图 2-2 实验流程图

2.4 实验过程中的相关参数表征与主要测试方法

2.4.1 相关参数的表征

(1) 前驱体中的浸浆量表征

前驱体中的浸浆量，即料浆在前驱体中的浸入量，以 100cm^3 体积聚氨酯海绵中所浸入料浆干质量来进行表征，单位为 $\text{g}/100\text{cm}^3$ 。

(2) 辊压工艺的表征

辊压工艺采用相对对辊间距与辊压次数进行表征。所谓相对对辊间距，指的是对辊间距 d 和有机泡沫体厚度 h 的比值， d 值与 h 值见图 2-2 的标示。

2.4.2 主要测试方法

(1) 表观密度的测试

采用液体介质测量法测试试样的表观密度^[59]。

先将烧结试样清洗干净干燥后，称量样品的质量 m ，然后将试样浸渍熔融石蜡中，冷却后除去表面多余的石蜡，称量其质量 m_1 ，然后用铜丝吊住试样称其在水中的质量，该重量除去铜丝的质量后即得到试样在水中的质量 m_2 。计算公式如下：

$$d_{\text{表观}} = \frac{m\rho}{m_1 - m_2} \quad (2-1)$$

ρ ——实验温度下浸渍液体的密度，本实验采用熔融石蜡；

m ——干燥（未浸渍）试样在空气中的质量， g ；

m_1 ——浸渍试样在空气中的质量， g ；

m_2 ——浸渍试样在水中的质量， g 。

(2) 制品的开孔率测试

按 GB5164-85《可渗性烧结金属材料——开孔率的测定法》来测定多孔材料开孔率。开孔率的计算公式为：

$$\theta_{\text{开}} = \frac{m_1 - m}{(m_1 - m_2) \rho_l} \times 100 \quad (2-2)$$

ρ_f ——称量时所用液体介质的密度，本实验采用熔融石蜡；

m ——试样在空气中的质量，g；

m_1 ——浸渍后试样在空气中的质量，g；

m_2 ——浸渍后试样在液体介质（水）中的质量，g；

(3) 制品的抗弯强度测试

在 CSS-44100 型电子万能试验机上测定式样的三点弯曲强度。试验跨距 25mm,位移加荷速度为 0.5mm/min。所用试样尺寸为 30mm×12mm×6mm。抗弯强度公式如下：

$$R_{tr} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2-3)$$

R_{tr} ——横向抗弯强度，MPa；

F ——抗弯所需的力，N；

L ——夹具跨度,mm；

H ——试样厚度，mm

(4) 制品抗高温氧化性能的测试

采用恒温氧化实验对样品的高温抗氧化性能进行测试。在给定的温度与气氛中连续测量样品单位质量的变化与时间的函数关系，即恒温氧化动力学曲线。

(5) DSC-DTA 测试

用 DSC-DTA 测试技术分析本论文中某些样品在不同温度下的失重情况，所采用设备为美国 TA 公司生产的 SDT Q600 型测试仪。将少量的待测样品置于样品皿中，在 100ml/min 的氩气流量下升温至 600℃，升温速度为 10K/min。

(6) 试样的宏观与微观形貌测试

利用高像素数码相机来观察试样的宏观形貌，利用 SEM（日本电子公司（JEOL）JSM5600 型扫描仪）观察试样的截面形貌，利用金相显微镜（XJP-6A）观察孔壁的形貌组织及微孔特征。

2.5 结果与讨论

因为后面的章节还将重点研究制备过程各参数对烧结体形貌及其抗氧化性的影响，这里只是简单地研究了本章所提工艺制备具有三维通孔结构铁基泡沫的可行性。

本部分样品制备所采用的聚氨脂海绵规格为 20ppi、径粗 0.3mm，316L 不锈

钢粉末粒度为 325 目，料浆中的固含量为 66.7wt%，辊压时的辊压次数与相对对辊间距分别为 3 与 0.17；前驱体在高纯氩气(99.999%)保护下，在 1260℃烧结 30min.即得多孔烧结体。

图 2-3(a)为前驱体的宏观形貌，图 2-3(b)为烧结体的宏观形貌。显然，通过本章提出的工艺可以制备出具有良好三维通孔结构的泡沫材料。

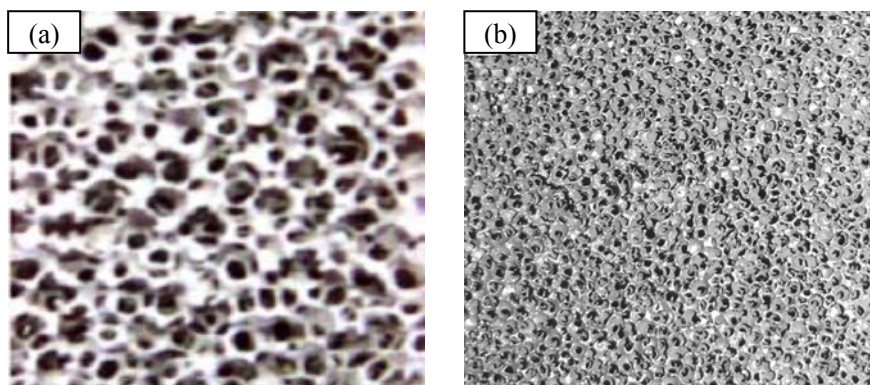


图 2-3 前驱体及烧结体的宏观形貌

(a) 前驱体宏观形貌；(b) 烧结体的宏观形貌；

2.6 本章小结

本章的研究表明，用不锈钢粉末与添加剂配成具有一定浓度的不锈钢料浆，然后通过多次辊压的方式使料浆灌入预处理过的聚氨酯海绵泡沫中制成前驱体，最后对前驱体进行气氛保护烧结，可制得具有三维通孔网状结构的铁基泡沫。

第三章 前驱体制备对三维通孔铁基泡沫性能的影响

3.1 引言

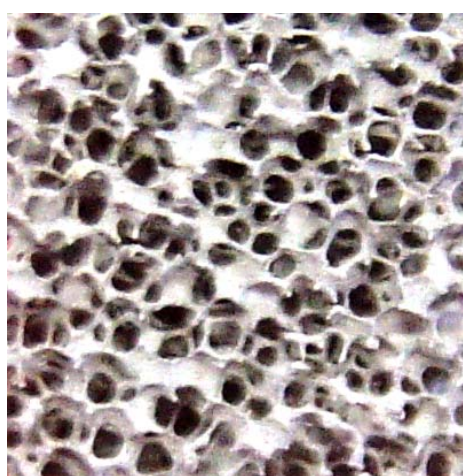
前一章的研究表明,通过有机海绵浸渍法先制备出多孔前驱体、然后再对前驱体进行烧结可得到具有三维通孔网状结构的铁基泡沫。事实上,烧结体的诸多性能是对前驱体的一种继承;也就是说,前驱体制备的好坏,将直接影响烧结体的各种性能(如孔径均一性、孔隙率与力学性能等)。因此,研究前驱体制备工艺对烧结体性能的影响是必要的。

从前一章研究还可知道,前驱体的制备主要包括了铁基泡沫料浆的配制、前驱体海绵的预处理及浸浆等步骤。所以,本章将主要研究前驱体成型过程中的各工艺参数对泡沫金属材料的性能影响。除非有特殊申明,本章所有铁基泡沫样均在 1260℃ 下、烧结 30min 制得。

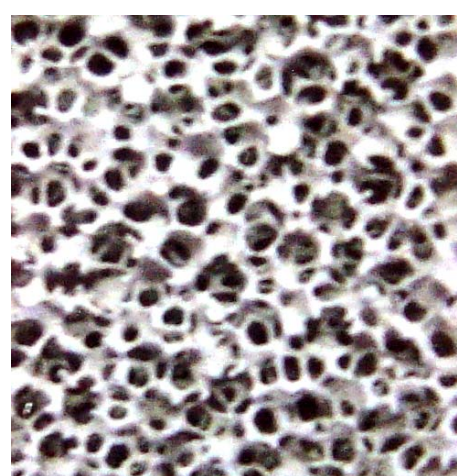
3.2 泡沫海绵预处理对前驱体形貌与浆料浸入量的影响

为了研究海绵预处理对前驱体制备的影响,确定其它制备工艺参数是必要的。本部分实验中,料浆里添加剂 A 的浓度及不锈钢粉末的含量分别为 10wt% 及 55wt%,滚压时所采取的相对对辊间距与辊压次数分别取 0.17 与 3。

图 3-1(a)与图 3-1(b)分别为预处理前后海绵浸浆得到的前驱体的宏观照片。对比这两个图可以发现,海绵经预处理后得到的前驱体中,料浆的分布更加均匀,堵孔的现象明显少于未经预处理的前驱体,这可能的原因是预处理后海绵同料浆



(a) 未经过预处理



(b) 经过预处理

图 3-1 预处理前后的前驱体宏观形貌

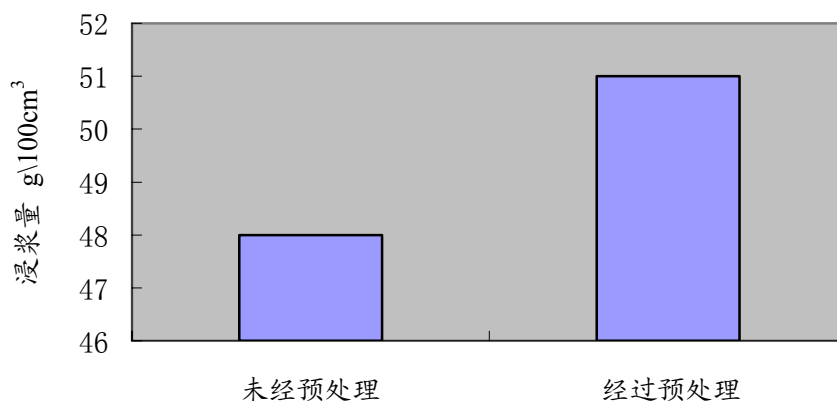


图 3-2 海绵预处理对浸浆量的影响

之间的润湿性得到了改善。海绵预处理前后对前驱体中料浆浸入量的影响示于图 3-2 中。显然，海绵泡沫经过预处理后，前驱体中的浸浆量明显增加，这将有利于增加烧结体的孔筋厚度和改善泡沫成品的机械强度。因此，后面实验所采用的海绵全部经过了预处理。

3.3 料浆中各组分含量及辊压参数对浸浆量与烧结体形貌的影响

3.3.1 料浆中各组分含量对前驱体中浆料浸入量及烧结体形貌的影响

根据工艺的特点，要求浆料不仅要具有一定的流动性，而且还应具有较好的触变性。浆料的流动性能保证浆料在浸渍的过程中渗透到有机泡沫中，并能均匀地涂附在泡沫网络的孔壁上；浆料的触变性可以保证在浸渍料浆和挤出多余料浆时，在剪切作用下降低粘度，提高浆料的流动性，有助于成型。影响料浆流动性和触变性的因素主要有添加剂 A 的浓度与料浆中的固含量。为了考查添加剂 A 的浓度与料浆中的固含量对前驱体中浸浆量与烧结体形貌的影响，本部分实验中，浸浆海绵辊压所采取的相对对辊间距与辊压次数分别取 0.17 与 3。

图 3-3 给出了前驱体中浸浆量与添加剂 A 浓度之间的关系。不难发现，前驱体中的浸浆量随添加剂 A 浓度增大而增加。另外，从实验现象还发现，当添加剂 A 浓度低于 9% 时，前驱体中的浸浆量很少，这可能是由于低添加剂下的料浆触变性较低，在挤压时，灌进海绵的部分浆料会重新流出来，导致料浆浸入量的减少；当添加剂 A 浓度大于 13% 时，同样不利于较多的料浆浸入海绵泡沫，这应该这是由于高添加剂浓度使得料浆粘度增大，流动性变差的原因。

图 3-4 给出了不同固含量下前驱体中的浸浆量。从图可知，前驱体中的浸浆

量随固含量的增大而增加；当固含量低于 30% 时，由于浆料太稀，几乎无法实现料浆在海绵泡沫中的浸入；当固含量低于 52wt % 时，出现了前驱体中有些部位被料浆堵住、有些部位却没有料浆的现象；当料浆中固含量高于 75% 时，浆料的流动性能恶化，在辊压过程中出现了大量已涂覆在孔筋上的浆料脱落的缺陷。

不同固含量下所制备部分铁基泡沫样品的宏观照片与 SEM 图片示于图 3-5 中。显然，固含量 50wt% 所制备不锈钢泡沫中（见图 3-5(a)），有些部位的孔隙被堵注，而有些部位却由于没有灌上浆，而出现了较大的空洞；而固含量在 52~75wt% 时，所制备不锈钢泡沫中，孔隙分布均匀，三维通孔性良好，孔筋粗细基本均匀（见图 3-5(b) 与图 3-5(c)）。

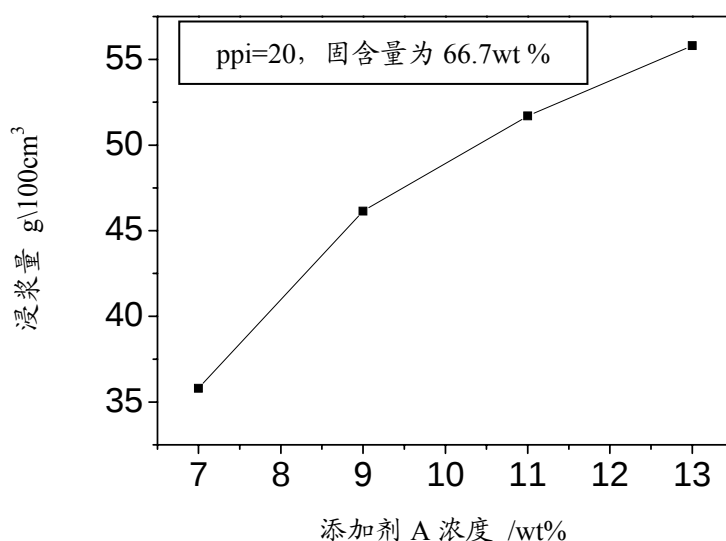


图 3-3 添加剂 A 浓度同前驱体中浸浆量之间的关系

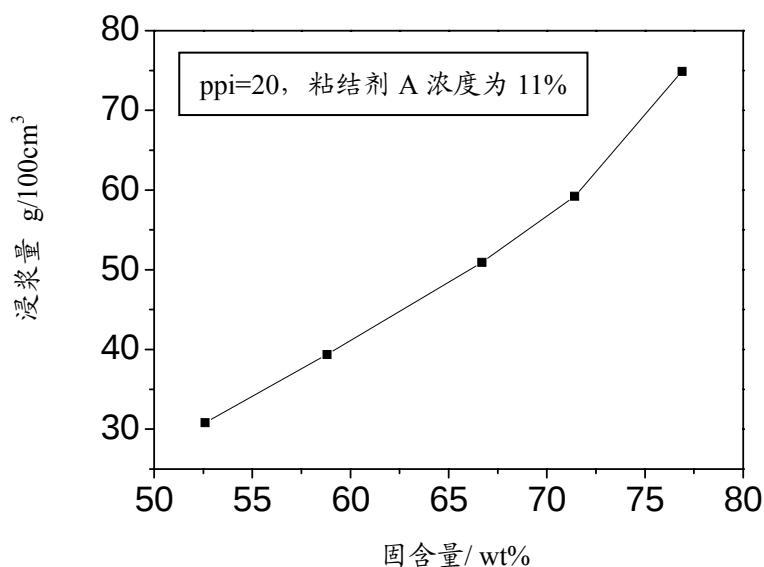


图 3-4 料浆中固含量同前驱体中浸浆量之间的关系

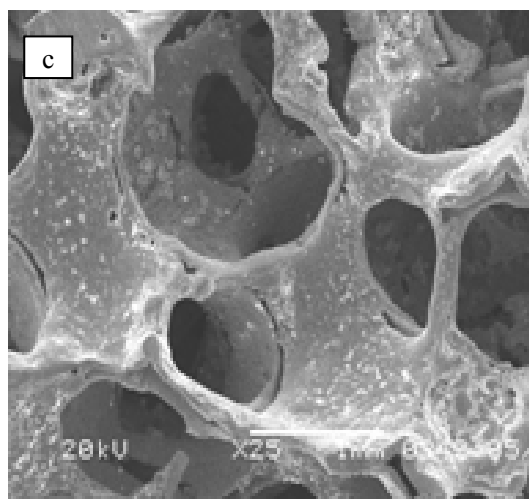
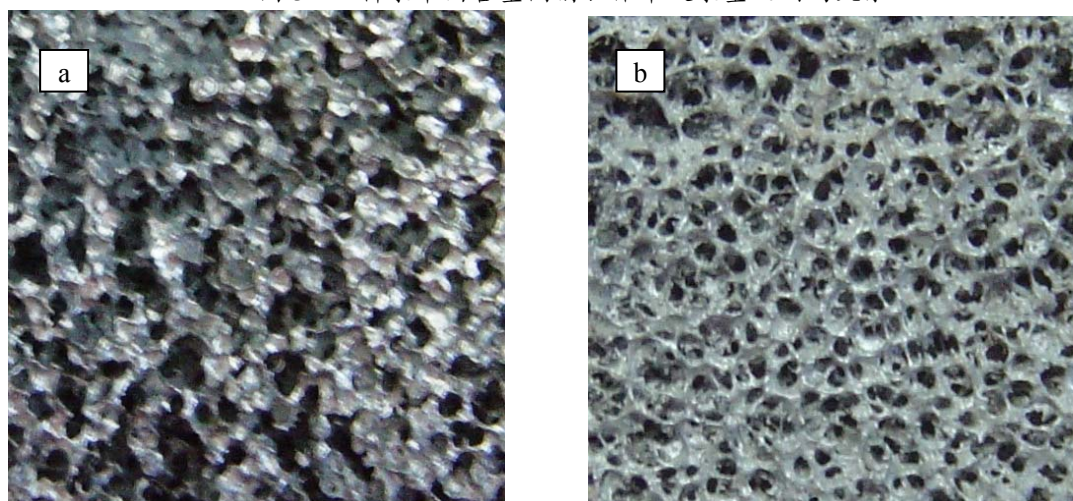


图 3-5 不同固含量料浆所制备不锈钢成品泡沫的宏观形貌照片与截面 SEM 图

a, 固含量为 50wt%; b, 固含量为 52wt%; c, 固含量为 67wt%。

所以, 为了使所制备的不锈钢样品中的孔隙分布均匀及三维通孔性良好, 浆料中的添加剂浓度及固含量宜分别控制在 9~13wt% 与 52~75wt%。

3.3.2 辊压参数对前驱体中的浸浆量及烧结体形貌的影响

本部分实验所采用料浆中添加剂 A 的浓度及固含量分别为 11wt% 与 66.7wt%。

不同相对对辊间距(d/h)下的前驱体中浸浆量列于表 3-1 中。显然, 前驱体中浸浆量随相对对辊间距的减小而急剧减小, 当 d/h 从 0.1 变化到 0.36 时, 前驱体中的浸浆量从 $43.1 \text{ g}/100\text{cm}^3$ 增加到了 $71.94 \text{ g}/100\text{cm}^3$ 。

另外, 挤压次数同前驱体中浸浆量也有一定的关联性。随挤压次数的增多, 浆料浸入量减少, 但减少的幅度没有相对对辊间距的影响那么大, 当挤压次数超

过 3 次后, 浆料浸入量变化不明显。不同辊压次数下的浸浆量变化列于表 3-2 中 (海绵泡沫的 $\text{ppi}=20$, 相对对辊间距 0.17)。

图 3-6 为不同相对对辊间距下所得成品铁基泡沫的表观形貌。不难发现, 当相对对辊间距为 0.36 时, 试样中存在不少堵孔, 而且浆料浸入也不均匀(见图 3-6(a)); 当相对对辊间距减小到 0.17 时, 孔结构趋于均匀, 堵孔现象较少(见图 3-6 (b)) ; 当进一步减小到 0.10 时, 堵孔几乎没有, 但孔筋太细(图(3-6 (c)) , 势必会导致烧结以后的成品强度较低。因此, 为了制备既具有良好的孔隙均匀性、又有良好的机械强度的多孔铁基泡沫, 应将相对对辊间距控制在 0.17 左右。

表 3-1 不同相对对辊间距下浆料浸入量

(海绵泡沫 $\text{ppi}=20$, 挤压次数为 3, 料浆中添加剂 A 浓度为 11%, 固含量为 66.7wt %)

相对对辊间距 d/h	前驱体质量 (g)	干料浸入量 ($\text{g}/100\text{cm}^3$)
0.1	4.56	43.1
0.17	5.56	51.48
0.28	7.01	64.91
0.36	7.76	71.94

表 3-2 不同挤压次数时浆料浸入量

(海绵泡沫 $\text{ppi}=20$, 相对对辊间距为 0.17, 料浆中添加剂 A 浓度为 11%, 固含量为 66.7wt %)

挤压次数 (次)	前驱体质量 (g)	干料浸入量 ($\text{g}/100\text{cm}^3$)
1	8.16	75.54
2	6.67	61.72
3	5.54	51.34
4	5.00	46.3
5	4.57	42.32
6	4.32	40
7	4.08	37.78
8	3.87	36.53

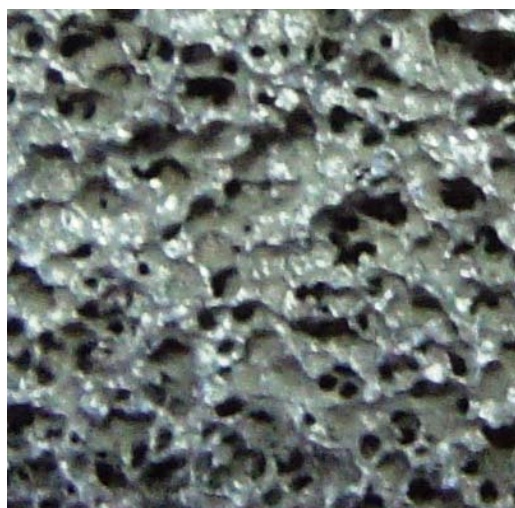
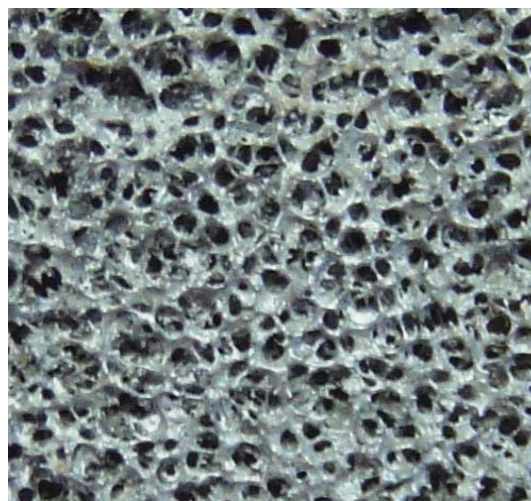
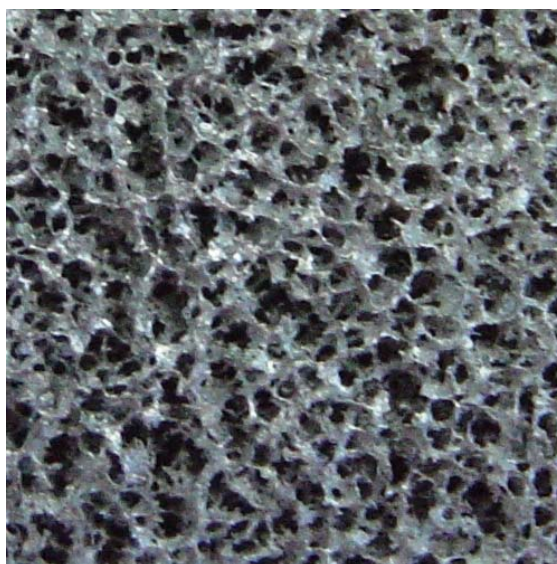
(a) $d/h=0.36$ (b) $d/h=0.17$ (c) $d/h=0.10$

图 3-6 不同相对对辊间距下所得成品铁基泡沫泡沫的表观形貌

(海绵泡沫的 $\text{ppi}=20$, 料浆中添加剂 A 浓度为 11%, 固含量为 66.7wt%, 挤压次数为 3)

3.4 海绵泡沫网眼大小对前驱体中浸浆量的影响

聚氨酯海绵泡沫网眼数的选择, 需要根据高温泡沫的应用范围而定。如将泡沫材料用作为催化剂载体时, 则需要用较小的网眼, 这有利于得到大比表面积的泡沫金属材料, 从而可使该材料具有较大的可负载催化剂的面积, 达到较良好的催化效果; 而如果将本论文所研制的泡沫金属用来过滤含较大悬浮颗粒、或表面张力较大的冶金流体时, 则可选用网眼较大的聚氨酯海绵泡沫。

聚氨酯海绵泡沫网眼的大小，对前驱体中料浆的浸入量有一定的影响。海绵泡沫网眼大小同前驱体中浸浆量的关系如图 3-7 所示。显然，浆料在有机泡沫体中的浸入量随网眼尺寸的减小而增大。浆料在有机泡沫体上的浸入量随单位体积内孔筋表面积的增加而增大，而单位体积内孔筋表面积随网眼尺寸的增大而减小，因此，浆料在有机泡沫体孔筋上的浆料浸入量也随网眼尺寸增大（即具有较小的 ppi）而减少。这也说明了同网眼尺寸较大的有机泡沫体相比，对于网眼小的有机泡沫体要获得相同的浆料浸入量，必须采用相对小的对辊间距。因此对于不同网眼大小的有机泡沫体来说，要获得堵孔较少和孔结构均匀的网眼多孔铁基泡沫来说，必须调整相应的对辊间距。

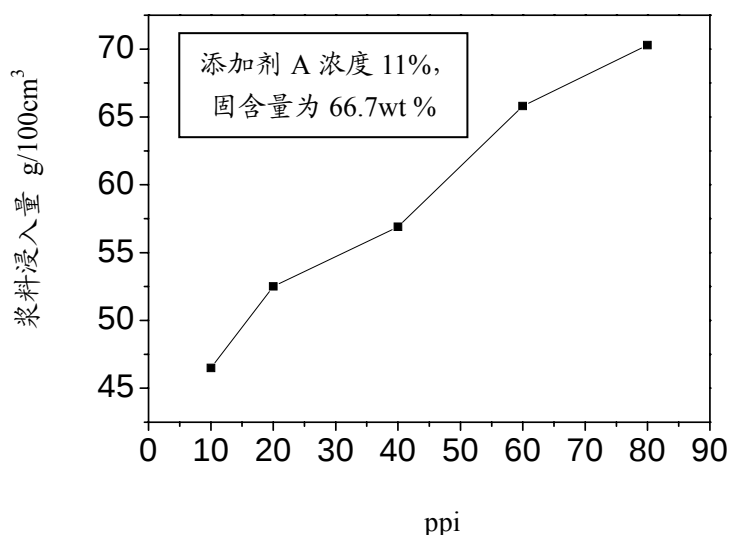


图 3-7 网眼数与浆料浸入量之间的关系

（添加剂 A 浓度为 11%，固含量为 66.7wt %，对辊间距为 0.17）

3.5 前驱体浆料浸入量对制品烧结性能的影响

3.5.1 浆料浸入量对烧结制品表观密度的影响

前驱体浆料的浸入量对多孔铁基泡沫的表观密度有较大影响。图 3-8 为不同浸浆量前驱体经过 1260℃保温 30min 后所得多孔金属的表观密度，从图中可以看出随着浆料浸入量的增加，多孔铁基泡沫的表观密度增大，当浆料浸入量从 42.1g/100cm³ 增加到 67.5 g/100cm³ 时，烧结制品的表观密度从 0.87 g/cm³ 增大到 1.37 g/cm³。

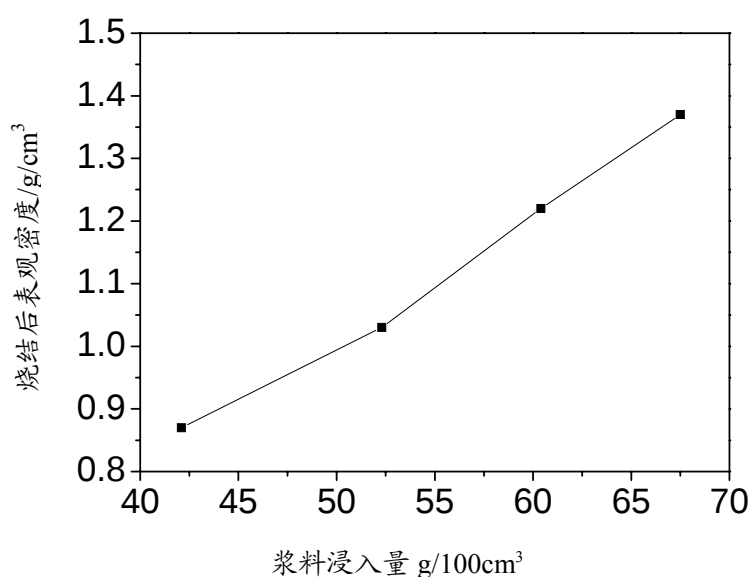


图 3-8 表观密度与浆料浸入量关系

3.5.2 浆料浸入量对抗弯强度与开孔率的影响

浆料浸入量对材料孔隙率与抗弯强度有较大的影响。浆料浸入量过少，烧结后制品的抗弯强度太低；浸入量过大，将影响多孔材料的三维通孔性、孔洞形貌和降低材料的开孔率。本实验考查了浆料浸入量在 $40 \text{ g/100cm}^3 \sim 70 \text{ g/100cm}^3$ 之间的前驱体，经过不同温度下烧结得到的多孔材料开孔率(表 3-3)和抗弯强度(表 3-4)。

从表 3-3、表 3-4 中可以看出开孔率随浆料浸入量的增大而减小，抗弯强度随浆料浸入量的增加而增大，并且温度越高，相同浆料浸入量的前驱体烧结得到的多孔体开孔率越小，制品的抗弯强度越大。综合考虑到多孔金属需有较高的孔隙率和较大的抗弯强度，确定最佳的浆料浸入量为 50 g/100cm^3 左右， 1260°C 温度下浆料浸入量为 52.3 g/100cm^3 时开孔率约为 81.2%，抗弯强度为 51.6MPa。

表 3-3 浆料浸入量与开孔率关系

浆料浸入量 (g/100cm^3)	开孔率 (%) ($1240^\circ\text{C} \times 30\text{min}$)	浆料浸入量 (g/100cm^3)	开孔率 (%) ($1260^\circ\text{C} \times 30\text{min}$)
40.3	86	42.1	84.7
50	83.4	52.3	81.5
57.6	80.9	60.4	79.2
65.9	78.8	67.5	76.7

表 3-4 浆料浸入量与抗弯强度关系

浆料浸入量 (g/100cm ³)	抗弯强度 (Mpa) (1240℃ × 30min)	浆料浸入量 (g/100cm ³)	抗弯强度 (Mpa) (1260℃ × 30min)
40.3	9.6	42.1	46.5
50	14.2	52.3	51.6
57.6	16.2	60.4	54.6
65.9	17.8	67.5	56.3

3.6 粉末粒径对烧结制品性能的影响

3.6.1 粉末粒径对制品开孔率与抗弯强度的影响

在确定浆料浸入量为 50g/100cm³ 左右条件下, 采用不同粒径的粉末制备的前驱体在 1260℃ 下烧结 30min, 所得样品的线收缩率、开孔率和抗弯强度与粉末粒径之间的关系见表 3-5。

图 3-9 显示了样品的开孔率、抗弯强度与粉末粒径之间的关系。从图中可以看出样品的开孔率随粉末粒径的减小而减小, 这是由于细粉末表面积大, 表面能高, 烧结驱动力大, 粉末间结合越致密, 从而使多孔铁基泡沫的开孔孔隙度减小。

从图 3-9 还可以看出, 随着颗粒尺寸的减小, 样品的抗弯强度明显提高。使用颗粒尺寸为 61μm 的粉末制备的泡沫金属, 抗弯强度仅为 16.33Mpa, 当使用 44μm 的金属粉末时抗弯强度提高到 51.76MPa, 强度达到 61μm 粉末制备出来的材料的 3 倍。主要的原因有以下两个: 一是由于使用较粗粉末时, 制备浆料时浆料的流动性能较差, 在进行海绵浸入时浆料不均匀, 导致烧结出来的样品孔筋粗

表 3-5 不同粉末粒径烧结的线收缩率、开孔率和抗弯强度

粉末粒径 (μm)	线收缩率(%)	孔隙率(%)	抗弯强度 (Mpa)
37	21.1	81.3	54.27
44	20.2	81.6	51.76
50	18.3	82.26	41.66
61	15.4	84.34	16.33

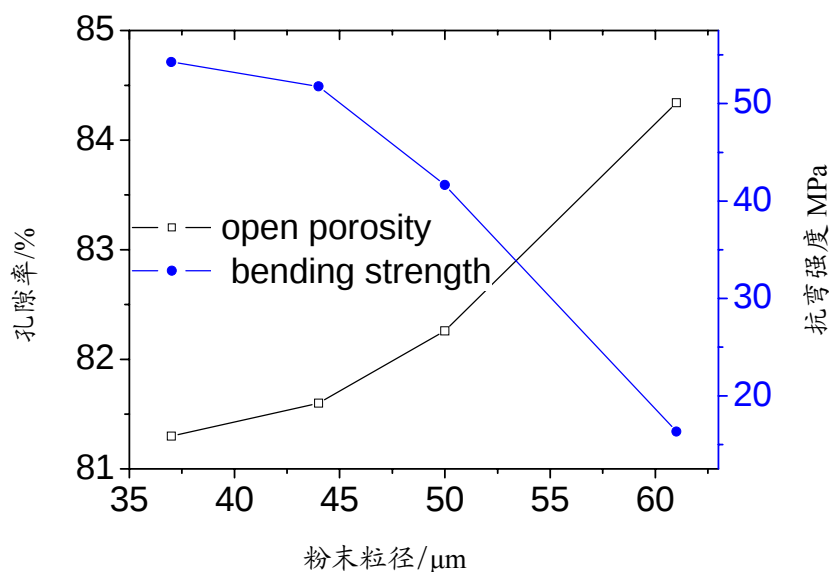


图 3-9 粉末粒径对开孔孔隙率与抗弯强度的影响

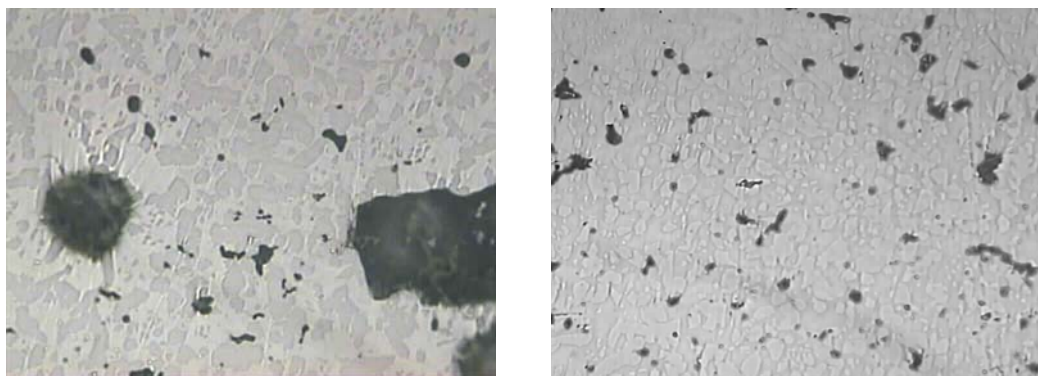
(a) $61\mu\text{m}$ (-250 目)(b) $44\mu\text{m}$ (-325 目)

图 3-10 不同粒度粉末烧结样品的金相照片

细不一致，从而影响了样品的机械性能。二是由于粉末颗粒较大时，表面能低，烧结活性小，所以烧结致密化程度不高，在晶界上出现较大的孔洞，从而导致抗弯强度降低。从图 3-9 中还可以看出，当粉末粒径达到 $44\mu\text{m}$ 以后，开孔率、抗弯强度与颗粒尺寸曲线开始趋于平缓，这是因为当粉末粒径小于 $44\mu\text{m}$ 时样品烧结的已经比较致密，未出现比较大的孔洞，孔隙变得小而均匀，从而使样品的开孔率和抗弯强度不会再产生比较大的变化。

图 3-10 为采用 $61\mu\text{m}$ 粉末和 $44\mu\text{m}$ 目粉末制备的泡沫金属的孔壁 1268 倍金相照片。从图 3-10 可以看出采用 $61\mu\text{m}$ 的铁基泡沫粉末制备的泡沫金属，孔壁上的孔洞和晶粒粗大而不均匀，与 $61\mu\text{m}$ 粉末制备样品相比，采用 $44\mu\text{m}$ 的粉末制备的泡沫金属，孔壁上孔洞更小，而且分布均匀，晶粒细小成近似球形，尺寸更加规则而均匀，晶界平滑。在同样变形量下，变形分散在更多的晶粒内进行，晶粒内部和晶界附近的应变度相差较小，变形较均匀，相对来说引起的应力集中减小，

因此,在同样外加应力下,大晶粒的位错塞积所引起的应力集中激发相邻晶粒发生变形的机会比小晶粒要大得多。小晶粒的应力集中小,则需要较大的外加应力下才能使相邻晶粒发生变形,这就是为什么晶粒越细小,屈服强度越高的原因^[60],因此细晶粒的泡沫金属抗弯强度更大,从而提高了泡沫金属的整体力学性能。根据粉末粒度对样品孔隙率与抗弯强度的影响和考虑到购买粉末的成本因素,本实验选用 44 μm 的铁基泡沫粉末作为原料。

3.6.2 粉末粒径影响机理初探

致密的晶体如果以细分的大量的颗粒形状存在,这个颗粒系统就必然处于一个高能状态,因为它本征地具有发达的颗粒表面,与同质量的未细分晶体相比具有过剩的表面能。烧结的主要目的是把颗粒系统烧结成一个致密的晶体,是向低能的状态过渡。因此烧结前,颗粒系统具有过剩的表面能越高,这个过程就越容易,它的烧结活性就越大。另一方面,烧结是一个热力学不可逆过程,它的自由能降低就是过程进行的驱动力,所以把颗粒系统的烧结性和其本征过剩表面能驱动力联系在一起^[61]。

我们可以用以下简单的方法估计表面能驱动力,假定烧结前粉末系统的表面能为 E_p ,烧结成一个致密的立方体后的表面能为 E_d 的,忽略形成晶界能的消耗,则本征驱动力 ΔE 可用(式 3-1)表示:

$$\Delta E = E_p - E_d \quad (3-1)$$

将晶体材料的摩尔质量 W_m (g/mol),固气表面能 γ_{sv} (J/m²),粉末比表面 S_p (cm²/g),致密固体密度 d (g/cm³),代入(式 3-1)则有:

$$\Delta E = \gamma_{sv} [W_m S_p - 6(\frac{W_m}{d})^{2/3}] \quad (3-2)$$

由于 $W_m S_p \gg 6(\frac{W_m}{d})^{2/3}$, 则(式 3-2)可近似为:

$$\Delta E = \gamma_{sv} W_m S_p \quad (3-3)$$

(式 3-2)类似于 Ogerodanikov 和 Zager^[62]的估计式,它可大致给出 1 摩尔质量分数粉末的过剩表面能,在粉末冶金中一般以每克粉末所具有的表面积,规定为比表面 S_p , 即:

$$S_p = \frac{A}{W} \quad (3-4)$$

式中 A 为总表面积, W 为粉末总重量。

由式 (式 3-3) 和式 (式 3-4) 可知, 粉末粒度越粗, 比表面越小, 本征表面能驱动力就越小; 而粒度越细, 比表面越大, 本征表面能驱动力就越大。因此在烧结的过程中细粉末烧结体收缩性更大, 制品更加致密, 从而使其抗弯强度更大。这也是实际烧结中细粉末比粗粉末易于烧结的原因。

另外, 对于粉末冶金多孔材料, 强度对孔的结构是很敏感的, 因此原始粉末的粒度将强烈的影响材料的强度。克鲁德森 (Kundsen) 整理出强度 σ 与粒度 D 和孔隙度 θ 有如下的实验关系式^[63]:

$$\sigma = kD^{-a}e^{-b\theta} \quad (3-5)$$

式中 k 、 a 、 b ——经验常数。

可见, 当孔隙度一定时, 制品得强度随着粉末粒度的增大而降低; 当粉末粒度一定时, 强度随着孔隙度的增加而降低。该理论分析与图 3-9 的实验结果是一致的, 也就是说, 粉末粒径的减小可导致泡沫材料开孔率的降低以及材料抗弯强度的提高。

3.7 本章小结

本章针对泡沫铁基泡沫制备过程中前驱体对烧结制品性能的影响进行了研究, 主要探讨了前驱体的成型过程中各工艺参数对前驱体与烧结体形貌, 同时也探讨了各参数对烧结体形貌、孔隙率及力学性能的影响, 主要的实验结果如下:

- (1) 绵的预处理有助于料浆在其中的均匀分布, 减少堵孔现象; 另外, 预处理后海绵中的料浆浸入量明显高于未经过处理的海绵泡沫, 这对改善烧结制品的机械性能有利。
- (2) 前驱体中的浸浆量随料浆中添加剂浓度的增大而增加, 也随其中固含量的增大而增加, 本实验确定最佳添加剂浓度为 11%, 最佳固含量为 67%。
- (3) 辊压参数对前驱体及烧结体的性能影响较大。相对对辊间距为 0.17 时, 孔结构趋于均匀, 堵孔现象较少; 当挤压次数超过 3 次以后, 前驱体中的浆料浸入量变化较小, 并且浸入的浆料在海绵中的分布也比较均匀。
- (4) 海绵泡沫网眼数的选择要根据泡沫材料的应用范围而定; 浆料在有机泡沫体上的浆料浸入量随网眼尺寸的减小而增大。

- (5) 多孔铁基泡沫的开孔率随浆料浸入量的增大而减小，而抗弯强度有所提高。综合考虑到多孔金属需有较高的孔隙率和较大的抗弯强度，确定最佳的浸入量为 $50\text{g}/100\text{cm}^3$ 左右。
- (6) 粉末原料的粒径对烧结致密化程度有显著的影响，粉末越细，表面活性越大，烧结驱动力越大，致密化程度越高，开孔率越小，制品的抗弯强度越大。不同粒度的粉末烧结得到的多孔铁基泡沫开孔率变化比较小，而强度的变化比较大。

第四章 烧结制度对泡沫材料性能的影响

4.1 引言

前一章重点探讨了前驱体制备对泡沫材料性能的影响，找到了制备前驱体的较优工艺。实际上，烧结制品的性能除与前驱体的制备息息相关外，前驱体的烧结也是一个重要的影响因素。本章将主要探讨烧结过程中使用的烧结填料、烧结温度、保温时间等对泡沫材料的孔洞形貌、开孔率、抗弯强度等的影响。

4.2 烧结制度的确定

4.2.1 前驱体的 DSC-DTA 分析

图 4-1 为前驱体的 DSC-DTA 测试曲线。显然，在 129.20℃ 时有一个吸热峰，从室温到 129.20℃ 温度之间有 0.3488% 的重量损失，这可能是由于前驱体中的少量游离水所导致；在 223.00℃ 和 246.19℃ 各有一个吸热峰，并且从 223.00℃ 开始到 315.87℃ 之间有 7.281% 的重量损失；在 336.35℃ 时有一个明显的吸热峰，到 503.34 时有 7.344% 的重量损失，这可能是由于添加剂和聚氨酯海绵泡沫的挥发分解所致。

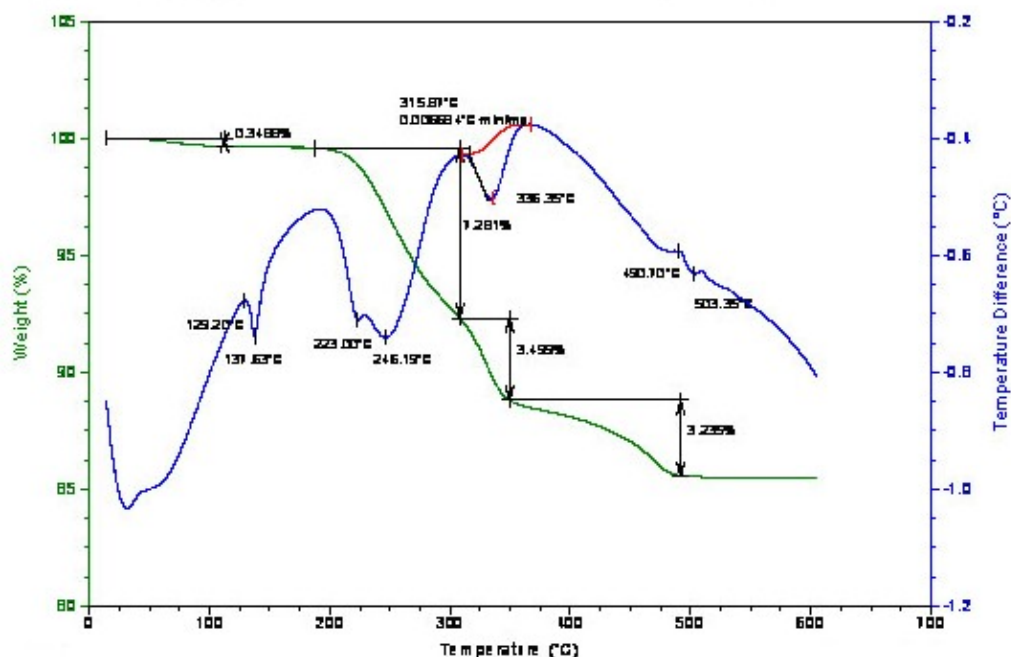


图 4-1 前驱体热重分析曲线

4.2.2 烧结制度确定

多孔材料的理想烧结状态是在约 $0.5T_{\text{熔}}$ 下进行长时间的烧结，在该温度下进行长时间的烧结，多孔体的强度增加是很明显的，但几乎看不出密度的增加（即孔隙率的降低），但如果把机械性能与孔隙度联系起来分析，尤其是希望多孔材料具有相当优良的机械性能的话，那么烧结温度就必须超过 $0.6-0.8T_{\text{熔}}$ 。^[64]

在制定烧结制度时，要考虑到水分、添加剂中有机物及聚氨酯海绵的去除，因此采用阶段式升温工艺，所确定的烧结工艺制度见表 4-1。前驱体先缓慢升温至 150°C 并在 150°C 保温 1h 以保证炉管、烧舟、填料以及样品中的水分完全去除；再分别在 250°C 、 350°C 进行预烧结 1h 以排除压制时添加的粘结剂分解产物，否则会造成产品增碳，使产品的机械加工性能和耐腐蚀性能下降；另外，由于 316L 铁基泡沫粉末在加热过程中需在 1250°C 以上才出现液相^[65]，为了得到即具有较高孔隙率，又具有较好强度的多孔体，本实验将选择在 $1200^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 之间考察温度对制品性能影响。

低温下烧结时，炉子功率要较小以免电流过大将保险烧断；高温下可将功率调大，以保证实际温度能跟上设置温度。在去水、排除添加剂和海绵有机物的低温阶段，需要较大的气氛流量，高温阶段可将气氛流量减小，节约成本。

表 4-1 烧结制度

温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	时间（min）	炉子功率(KW)	气氛（L/min）
室温-150	80	30	1.0
150-150	60	35	1.0
150-250	30	35	1.0
250-250	60	40	1.0
250-350	30	40	0.7
350-350	60	50	0.7
350-800	80	50	0.5
800-最高温度	100	55	0.5
保温	30	55	

4.3 结果与讨论

4.3.1 烧结填料的选择与影响

本实验多孔材料前驱体中含有大量的添加剂，因此在烧结时前驱体放出大量的气体和挥发性物质，如果不在前驱体周围充填适当的填料（以支撑压坯、减缓气体和挥发性物质的逸出速度及吸收低熔流体），就会使其在粘结剂挥发时或高温时产生崩溃。此外为了防止渗入炉膛的空气或炉内烧结体释放的气体使制品氧化，也必须充填填料。烧结填料也有助于烧结提受热更均匀以及防止烧结体之间彼此粘结。一般可采用煅烧过的氧化铝、氧化镁、石墨颗粒等作为烧结填料^[66]。

烧结填料的选择依据首先是在烧结过程中不与烧结体及烧舟发生任何化学反应；在烧结的温度下基本不发生变形；具有一定的粒径大小等，铁基泡沫制品一般采用电熔镁砂、电熔氧化铝等作为烧结填料。烧结填料在装填时应该振实否则在没有填料的一侧将会由于挥发性物质的逸出速度过大而产生气泡或裂纹。

在烧结制品中含有能形成难还原的氧化物组分时，往往采用在烧结填料中加入活化剂来活化烧结气氛的方法，如铁基泡沫制品烧结时在填料中加入含氢化合物，从而在烧结温度下产生新生态的原子氢使氧化物还原；为了提高填料的保护能力，可以在填料中加入具有吸收保护气氛中微量氧或水蒸气能力的活性物质，最简单的方法是在填料表面撒上一层铁粉的筛上物，由于它首先被氧化而防止了烧结体的氧化。

本实验采用经过煅烧的氧化铝粉末作为烧结填料，每升氧化铝中添加 13-15 克的某含氢化合物粉末（ M_xH_y ），填料层的厚度不大于 50 毫米，最后在填料层的最上面撒上铁粉筛上物。

表 4-2 显示了烧结填料中 M_xH_y 粉末对烧结制品性能的影响，实验温度为 1260℃，保温时间为 30min。

表 4-2 烧结填料中 M_xH_y 对烧结制品性能的影响

不同填料烧结制品	线收缩率（%）	抗弯强度（MPa）
纯氧化铝	12.5	40.5
氧化铝+某含氢化合物	20.2	51.7

从表中可以看出，采用添加了 M_xH_y 粉末的氧化铝作为填料来进行烧结得到的制品线收缩率达到了 20.2%，抗弯强度达到 51.7MPa，而纯氧化铝粉末作为填

料时，线收缩率仅为 12.5%，抗弯强度为 40.5MPa。这是由于该含氢化合物粉末在烧结过程中起了活化烧结的作用，这种方法促进了烧结时的表面反应，使孔壁上微孔的凹凸部分消除，烧结颈增大，所以烧结制品的抗弯强度与线收缩率均有所增大。

4.3.2 烧结温度与保温时间对烧结制品性能的影响

本实验主要采用的原料为 316L 铁基泡沫粉末，可以看作是单元系烧结，单元系烧结的主要机制是扩散和流动，它们与烧结温度和保温时间的关系极为重要。

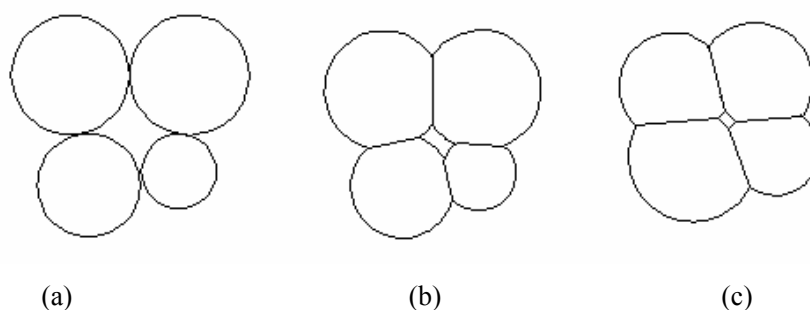


图 4-2 烧结过程中接触面和孔隙形状、尺寸的变化模型

莱因斯 (Rhines)^[67]用如图 4-2 所示的模型描述粉末烧结时二维颗粒接触面和孔隙变化。(a) 表示粉末颗粒原始的接触；(b) 表示在较低温度下烧结，颗粒表面原子的扩散和表面张力所产生的应力，使物质向接触点流动，逐渐扩大为接触面，孔隙相应缩小；(c) 表示高温烧结后，接触面更加长大，孔隙继续缩小并趋于球形。

琼斯^[68]根据金属烧结同焊接相似的观点，认为引起烧结的力就是决定材料理论强度的联结力，而该力总是同烧结温度的升高而降低的。但是阻碍烧结的一切因素也随温度的升高而更迅速的减弱，所以颗粒间的联结强度总是随温度升高而增大。这些阻碍因素包括 (1) 颗粒表面的不完全接触；(2) 颗粒表面的气体和氧化膜；(3) 化学反应或易挥发物析出的气体产物；(4) 颗粒本身的塑性较差。

单元系粉末烧结，存在最低的起始烧结温度，即烧结体的某种物理或力学性能出现明显变化的温度。许提^[67]以发生显著致密化的最低塔曼温度指数 a (烧结的绝对温度和材料熔点之比) 代表烧结的起始温度，并指出：Au—0.3，Cu—0.35，Ni—0.4，Fe—0.4，Mn—0.45，W—0.4 等，大致遵循熔点越高， a 指数越低的规律。

实际的烧结过程，都是连续烧结，温度逐渐升高达到烧结温度保温，因此各

烧结反应和现象也是逐渐出现和完成的。大致可以把单元系烧结划分为三个温度阶段^[69]:

(1) 低温预烧阶段 ($a \leq 0.25$) 由于本实验采用的并非传统的压制烧结法, 而是采用浆料涂覆的方法, 不会产生压制的残余弹性应力, 因此该阶段主要是进行吸附气体和水分的挥发, 粘结剂的分解和排除等。由于温度较低, 颗粒接触不会加剧, 加上挥发物的排除, 故前驱体的收缩不会很明显。

(2) 中温升温阶段 ($a \leq 0.4 \sim 0.55$) 开始出现再结晶首先是在颗粒内, 变形的晶粒得以恢复, 改组为新晶粒; 同时颗粒界面形成烧结颈, 该阶段强度有所增加, 而收缩比较缓慢。

(3) 高温保温完成阶段 ($a = 0.5 \sim 0.85$) 烧结的主要过程 (如扩散和流动) 充分进行并接近完成, 形成大量闭孔, 并继续缩小, 使得孔隙尺寸和孔隙总数均有减少, 烧结体密度明显增加。保温时间足够长后, 所有性能几乎达到稳定而不再变化, 或者变化较小, 长时间烧结使得聚晶得以长大, 影响烧结体的强度, 降低韧性和延展性。

通常所说的烧结温度, 是指最高烧结温度, 即保温时间的温度, 一般是熔点的 $2/3 \sim 4/5$, 温度指数 $a = 0.67 \sim 0.8$, 其下限略高于再结晶温度, 其上限主要从技术及经济上考虑, 而且与烧结时间同时选择。

烧结时间指保温时间, 温度一定时, 烧结时间愈长, 烧结体性能也愈高。但时间的影响不如温度大, 仅在烧结保温的初期, 密度随时间变化较快。实验也证明, 烧结温度每升高 55°C 所提高的密度, 需要延长烧结时间几十或几百才能获得。因此仅靠延长烧结时间是难以完全致密的, 而且延长时间, 会降低生产效率, 故多采取提高温度, 并尽可能缩短时间的工艺来保证产品的性能。当然过高的提高温度也会给生产设备和操作带来困难。

4.3.2.1 烧结温度对制品性能影响

本实验中烧结温度对铁基泡沫的制备有很大的影响, 温度太低, 制品将得不到较好的机械性能; 温度过高, 导致泡沫金属的网状结构被损坏, 部分孔筋被熔断, 使制品的抗弯强度降低; 更高温度下, 金属粉末将烧成致密的块状, 而得不到所需要的通孔网状结构。在确定了浆料浸入量为 $50\text{g}/100\text{cm}^2$ 左右, 选择粒径为 -325 目 ($44\mu\text{m}$) 铁基泡沫粉末前提下, 本实验研究了烧结温度控制在 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ 之间烧结温度对制品性能的影响。

图 4-3 为不同温度下得到的样品的线收缩率, 从图中可以看出随着烧结温度的升高, 样品的收缩率增大, 这是因为高温烧结过程主要是扩散引起的, 随着温

度的升高，扩散速度的加快，粉末的活性增强，从而导致烧结体的收缩率增大。从图 4-3 中还可以看出，样品的线收缩率从 1240℃到 1260℃产生了比较大的变

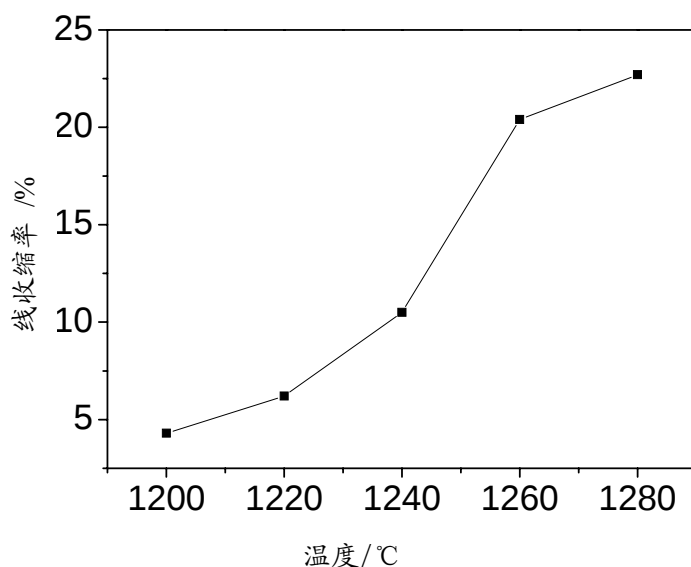


图 4-3 烧结温度对线收缩率的影响

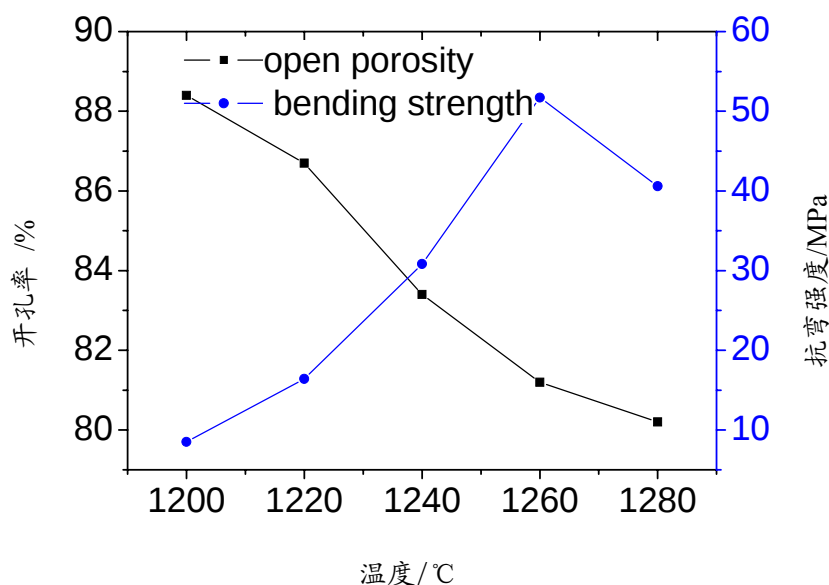


图 4-4 不同烧结温度烧结制开孔率与抗弯强度

化，这可能是因为当烧结温度达到 1260℃时，烧结体中开始出现液相，加剧了样品的变形，并且使用该法制备泡沫金属时海绵本身具有较大的孔洞（0.5~2mm），未经过传统的粉末冶金中的压制过程，粉末不致密，从而导致在烧结出现液相时样品急剧收缩。

图 4-4 显示了样品在不同温度下的开孔率与抗弯强度，可以看出开孔率随烧

结温度的升高而减小，这是由于温度越高，烧结粉末的致密化程度越高，同时样品的收缩率增大，从而使样品的开孔率减小。另外，从图 4-4 中可以看出当温度在 1200℃~1260℃之间时，制品的抗弯强度随温度升高而增大，当温度超过 1260℃后，抗弯强度反而有所降低。这是由于在 1200℃~1260℃之间条件下，温度越高，烧结致密化程度越高，颗粒间的结合强度越大，使得其抗弯强度越高；当温度超过 1260℃后，多孔材料中的部分孔筋被熔断，使得材料整体抗弯强度减小，并且样品产生严重变形。因此在考虑多孔铁基泡沫需有较好的孔隙度与孔洞形貌同时，选择 1260℃烧结温度可得到强度相对较高的多孔铁基泡沫材料。

图 4-5 为 1240℃和 1260℃ 下得到的样品孔壁 500 倍金相图，从图中可以看出，1240℃温度下进行烧结孔壁上的微孔孔洞大而多，孔隙球化程度低，而且分布不均匀，而当温度达到 1260℃时微孔明显变小，而且其数量也明显减少，孔隙球化程度增大，这有利于提高多孔铁基泡沫的抗弯强度。

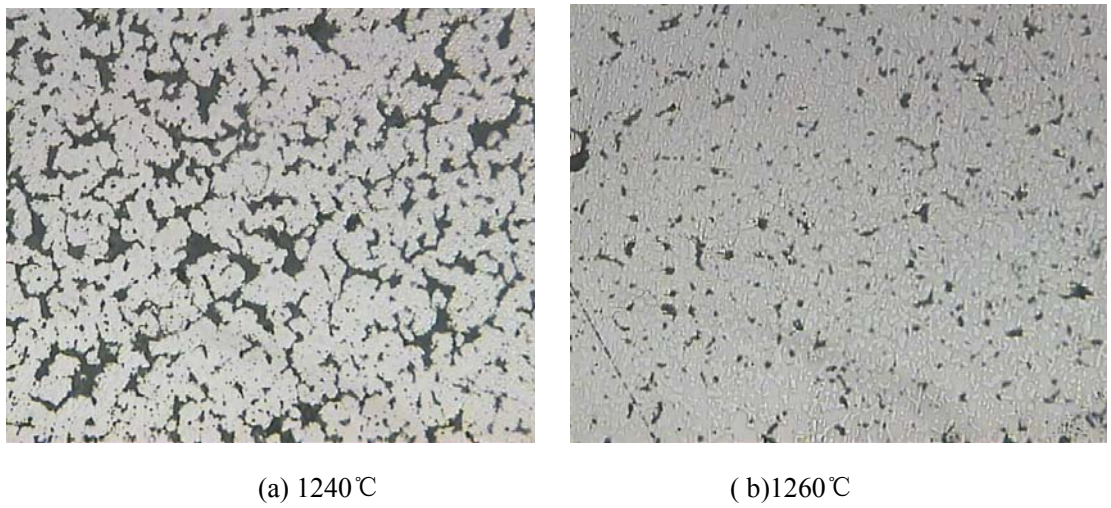


图 4-5 不同温度下烧结样品的金相照片

4.3.2.2 保温时间对制品性能影响

在确定最终的烧结温度后，需要考虑烧结最高温度下的保温时间。烧结保温时间可由烧结温度和所要求的孔隙度、孔隙形貌及材料的抗弯强度决定。通常在要求一定孔隙度的条件下，烧结温度较高时，保温时间较短；而烧结温度较低时则保温时间较长。在选择烧结工艺参数时，在保证制品所需要性能的条件下，应尽量采用较低的烧结温度和较短的保温时间，以简化炉子的结构和提高生产效率^[70]。根据以上烧结工艺的要求，本实验研究了在 1260℃下分别保温 10min、30min、60min、90min 对烧结制品性能影响。

表 4-3 为不同保温时间下制品的线收缩率、抗弯强度和开孔率。从表 4-3 中

可以看出，随着保温时间的延长制品的线收缩率增大，但保温时间对制品线收缩率的影响远小于烧结温度对其的影响，保温时间从 10min~90min,线收缩率仅变化了 5.9%，而当温度从 1200℃到 1300℃，制品线收缩率变化了 18.4%。

图 4-6 显示了 1260℃温度下不同保温时间对制品开孔率与抗弯强度的影响，图中可以看出，随着保温时间的延长，制品的抗弯强度增大，时间从 10min 变化到 30min 时，抗弯强度从 40.7MPa 增加到 51.6MPa，抗弯强度增加比较大，在 30min 以后保温时间对抗弯强度的影响比较小。从图中还可以看出随着保温时间的延长制品的开孔率减小，并且在 10min~30min 时，开孔率变化比较大。根据要尽量减少保温时间的要求，另外根据以上图表显示，在保温 30min 以后保温时间对制品的性能影响变化较小，因此本实验最终确定保温时间为 30min。

表 4-3 不同保温时间的线收缩率、抗弯强度和开孔率

保温时间（min）	线收缩率（%）	抗弯强度（MPa）	开孔率（%）
10	17.7	40.7	84.4
30	20.2	51.6	81.2
60	22.4	55.8	80.7
90	23.6	57.9	79.4

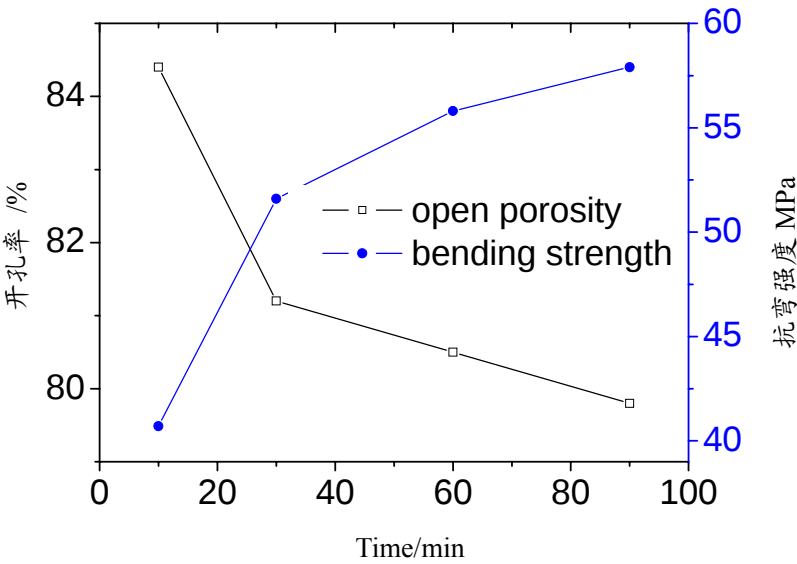
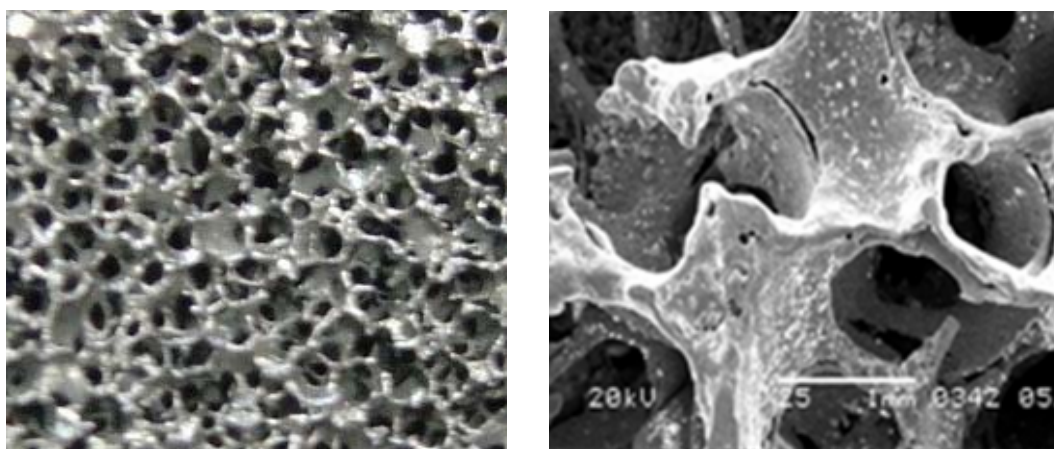


图 4-6 不同保温时间对开孔率与抗弯强度的影响

4.3.3 优化条件下多孔铁基泡沫的外部形貌与内部结构

选用-325 目铁基泡沫粉末作为原料,前驱体浆料浸入量在 $50\text{g}/100\text{cm}^2$ 左右, 1260°C 温度下烧结 30min 后制备的三维通孔铁基泡沫如图 4-7。图 4-7 (a) (b) 为用该法制备的多孔铁基泡沫表面孔洞的形貌照片及多孔材料内部截面 SEM 图,图 4-7 (a) 显示了多孔铁基泡沫表面均匀的孔洞分布及良好的网状结构,从图 4-7 (b) 中可以看出多孔金属内部的孔洞分布也比较均匀,孔径大小为 1mm 左右,而且通孔性能良好,使多孔金属具有较高的开孔率、比表面积和良好的透气性能,这对于将材料用作催化剂载体是非常有利的。另外以上条件下制备的铁基泡沫材料也具有较高力学性能,抗弯强度达到 50MPa 以上。



(a) 表面形貌

(b) 扫描电镜图

图 4-7 多孔铁基泡沫表面形貌与内部截面 SEM 图

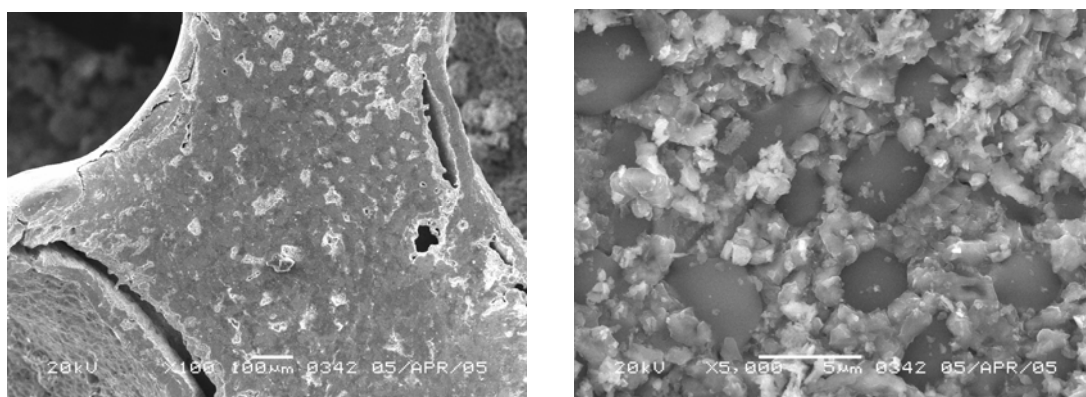


图 4-8 烧结试样的孔壁结构图

图 4-9 孔壁放大 5000 倍的微观形貌图

图 4-8 为烧结试样的孔壁结构图,多孔铁基泡沫泡沫的强度主要就是依赖多孔体中各个相连接的孔壁。从图中也可以看出,由于高温下烧结多孔体的变形,孔筋的连接处产生了裂纹,这些裂纹将严重影响多孔体的抗弯强度。另外由于前驱体中聚氨酯泡沫和添加剂 A 高温下的挥发,在孔筋上出现了不少的孔洞。

图 4-9 为多孔体烧结孔壁放大 5000 倍的微观形貌图，从图中可以看出，铁基泡沫粉末出现了部分的液相，但并未完全处于熔化状态，还保留有粉末颗粒表面圆形的形貌。

4.4 本章小结

烧结制度对泡沫材料的制备有着至关重要的影响。本文通过分析制定了最终的烧结制度，并探讨了烧结填料、烧结温度及保温时间对泡沫材料线收缩率、开孔率、抗弯强度等的影响，对烧结机理作了初步探索，获得的主要结论如下：

- (1) 通过对前驱体进行热重-差热分析，并根据通过粉末烧结法制备多孔材料的理论分析制定了最终的烧结制度；最高烧结温度确定在 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 之间。
- (2) 多孔铁基泡沫的线收缩率随温度的升高而增大，开孔孔隙率随温度的升高而减小。抗弯强度在 1200°C 到 1260°C 之间是随温度升高而增大的，当温度超过 1260°C 后，其抗弯强度反而会降低。本实验选择 1260°C 作为最高的烧结温度。
- (3) 保温时间对制品线收缩率、开孔率和抗弯强度的影响没有烧结温度影响那么强烈，随保温时间的延长，烧结制品的线收缩率增大，抗弯强度增大，空隙率降低，本实验选择最终的保温时间为 30min。
- (4) 在烧结填料中添加含氢化合物有利于烧结制品抗弯强度的提高。
- (5) 在 1260°C 温度下保温 30min 得到的多孔金属，具有良好的三维通孔结构，其开孔率为 81.2%，抗弯强度为 51.72MPa。

第五章 泡沫金属抗高温氧化性能研究

5.1 引言

本实验制备的高温泡沫材料的主要用途之一是作为汽车尾气催化剂的载体和各种高温熔体的过滤材料，因此，该材料必须具有很好的抗高温氧化性能。以下实验将主要对采用不同烧结温度和不同粒径粉末原料制备的制品抗高温氧化性能进行研究，并将探讨改善泡沫材料高温抗氧化性的方法及其中相关机理。

5.2 实验过程

多孔材料的耐高温氧化性能虽与他的致密材料相一致，但是由于它有极发达的表面，因而明显增强了与周围介质反应的能力，对于通常材料的腐蚀破毁多数是发生在表面，而多孔材料的氧化腐蚀可以直接在他的机体内部发生，因此不能采用一般的单位面积增重的方法进行表征^[71]。本实验采用氧化增重法观察样品质量随时间的变化情况，以及质量的变化梯度。实验设备装置图如图 5-1，本实验的样品制备工艺见第二章。

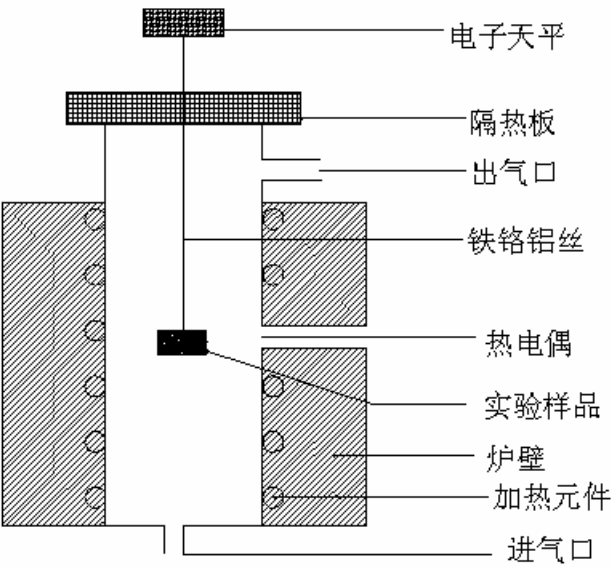


图 5-1 恒温氧化增重测试装置图

实验时先将炉温升至实验温度（本实验氧化温度为 800℃，气氛为空气），将装有样品的坩埚放置在铁铬铝丝制成的吊篮中，送入炉中，在预定时间点采集质量数据。本实验样品的质量均选择在 6g 左右，所选定的氧化时间分别为 10min、30min、60 min、90 min 及 120 min，电子天平的精度为 0.1mg 。

氧化增重率按式 (5-1) 进行计算, 单位时间的氧化速度按式 (5-2) 进行计算:

$$K = \frac{m_i - m_0}{m_0} \quad (5-1)$$

$$K^+ = \frac{K_i - K_0}{t} \quad (5-2)$$

式中:

K —单位质量的质量变化, mg/g;

K^+ —单位时间内氧化速率, mg/g·min;

m_i —氧化后样品的质量, g;

m_0 —氧化前样品的质量, g;

t —时间, min。

5.3 结果与讨论

5.3.1 烧结填料中含氢化合物的加入对烧结制品抗高温氧化性能的影响

采用平均粒度为 44 μm (-325 目) 的铁基泡沫粉末制备前驱体, 浆料的浸入量均在 50g/100 cm^3 左右, 于 1260 $^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结 30min, 得到烧结制品。

表 5-1 烧结填料中添加 M_xH_y 对制品氧化增重的影响

时间/min	Al_2O_3		$\text{Al}_2\text{O}_3+5\text{wt}\%\text{M}_x\text{H}_y$	
	$\Delta m/\text{g}$	$K/\text{mg/g}$	$\Delta m/\text{g}$	$K/\text{mg/g}$
10	0.0446	7.6	0.0197	3.3
30	0.0583	10.6	0.0359	6.7
60	0.0668	11.5	0.0439	7.5
90	0.0751	13	0.0481	8.2
120	0.081	14	0.0524	9.0

表 5-1 为烧结填料中未添加某含氢化合物 (M_xH_y) 与添加了 M_xH_y 粉末的烧结制品的氧化增重量和单位质量氧化增重, 从表中可以看出, 烧结填料中添加了 M_xH_y 所得烧结制品的氧化增重明显小于未添加 M_xH_y 所得烧结制品的, 这可能

是由于 M_xH_y 在烧结过程中按式 (5-3) 离解, 形成活性很强的高活性的新生金属 M 与还原性强的氢:



由于高活性 M 原子可使烧结致密化过程更加强烈, 另外在烧结过程中氢化物离解出来的新生氢对粉末表面的微量氧化膜具有强烈的还原作用, 使粉末烧结更容易进行^[72], 增快致密化进程, 从而使制品具有更低的开孔率, 减少制品在氧化时与空气介质的接触面, 降低氧化增重。

图 5-2 为烧结填料中添加 M_xH_y 粉末与否所得制品单位质量的氧化增重对比曲线。从图中明显可以看出, 添加了 M_xH_y 粉末的烧结填料所得多孔制品的氧化增重明显小于烧结填料中未加 M_xH_y 所得烧结制品的。

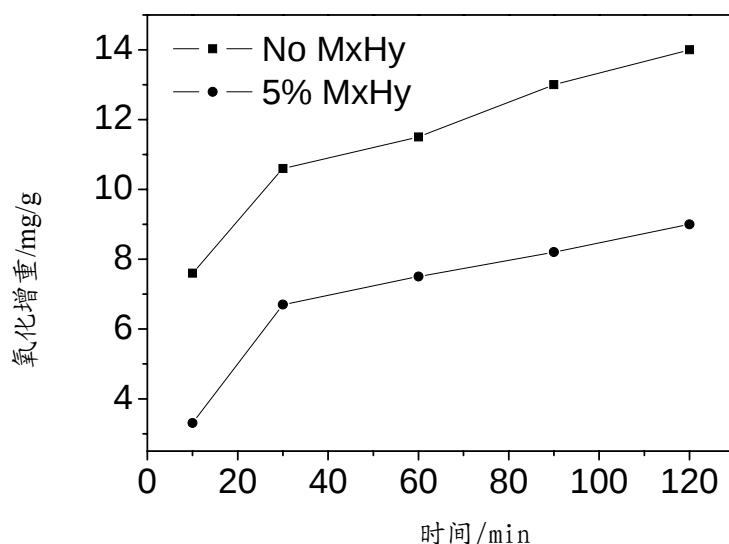


图 5-2 烧结填料中 M_xH_y 对制品抗氧化性能的影响

5.3.2 不同粒度粉末烧结制品抗氧化性能影响

本实验分别选用了平均粒径为 $37\mu m$ 、 $44\mu m$ 、 $50\mu m$ 、 $61\mu m$ 的 316L 铁基泡沫粉末在 $1260^\circ C$ 保温 30min 制备样品。

样品的质量变化见表 5-2, 从表中可以看出随着氧化时间的延长, 各制品的氧化增重量逐渐增大; 另外, 随着粉末粒径的减小, 烧结制品的氧化增重量随之减少。

图 5-3 显示了不同粉末粒径的烧结制品单位质量的氧化增重率, 从图中可以看出随着粉末粒径的减小, 单位质量样品的氧化增重率降低。这是由于在相同温度下, 随着粉末粒径的减小, 粉末比表面积越大, 粉末的烧结活性越大, 使烧结

的驱动力增大，加快了烧结颈的长大，快速形成闭孔，降低了制品的开孔率，减小了烧结制品内部与空气氧化介质的接触面，从而使氧化增重率降低，另外从图 5-3 中还可以看出，随着氧化时长的延长，各样品的氧化增重率变化趋势也逐渐趋于缓和。

图 5-4 为不同粉末粒径制备的铁基泡沫开孔率和 800℃氧化 120min 后制品的氧化增重量。从图中可以看出随着粉末粒径的减小，制品的开孔率降低，并且制品的氧化增重率也随之减少。

表 5-2 不同粉末粒径氧化增重

时间(min)	质量变化 $\Delta m(g)$			
	61um	50um	44um	37um
10	0.0216	0.0185	0.0197	0.0128
30	0.0474	0.0381	0.0359	0.0342
60	0.0615	0.0544	0.0439	0.0446
90	0.0684	0.0612	0.0481	0.0485
120	0.0726	0.0646	0.0524	0.0506

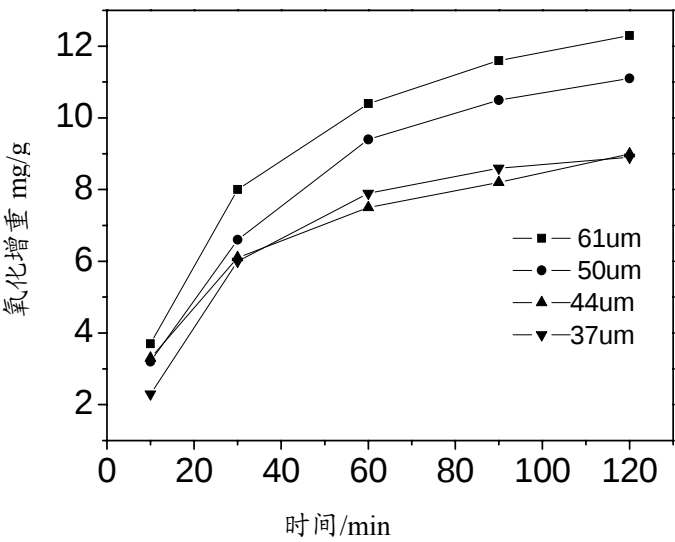


图 5-3 不同粉末粒径烧结制品氧化增重

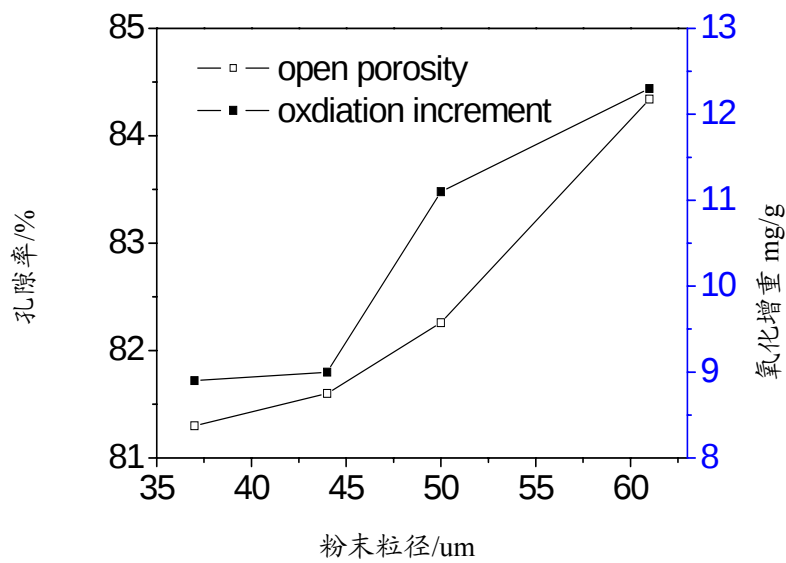


图 5-4 不同粉末粒径开孔率与 120min 氧化增重率

5.3.3 烧结温度对烧结制品抗氧化性能影响

表 5-3 为不同温度烧结得到的制品在 800℃氧化增重质量，表 5-3 表明烧结温度的提高能减小制品的氧化增重量。

表 5-3 不同烧结温度制品氧化增重

时间(min)	质量增量 Δm(g)				
	1200℃	1220℃	1240℃	1260℃	1280℃
10	0.0332	0.0293	0.0211	0.0197	0.0124
30	0.0599	0.0500	0.0440	0.0359	0.0299
60	0.0742	0.0607	0.0547	0.0439	0.0396
90	0.0819	0.0691	0.0608	0.0481	0.0433
120	0.0878	0.076	0.0677	0.0524	0.0460

不同烧结制品单位氧化增重率见图 5-5，随着烧结温度的升高，单位质量烧结制品的氧化增重率呈降低趋势，并且对于任何温度下烧结制品的氧化增重趋势逐渐减缓。但当温度达到 1280℃时，铁基泡沫中部分孔筋熔断，将严重影响泡沫材料的孔洞形貌和力学性能。

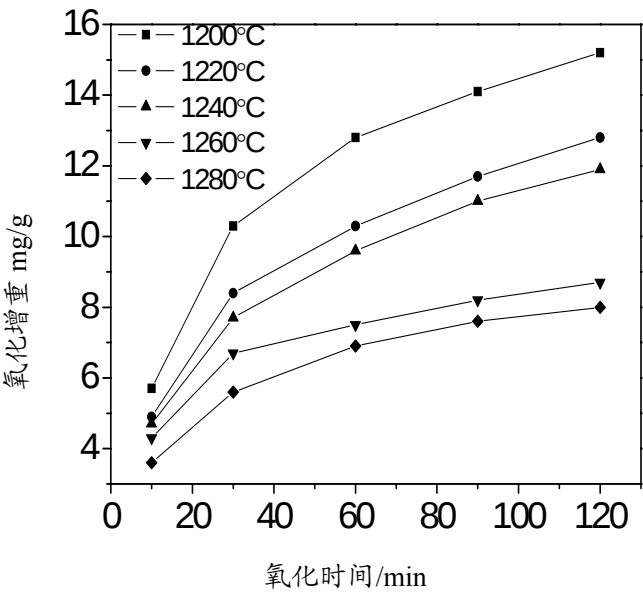


图 5-5 不同烧结温度制品氧化增重率

表 5-4 不同烧结温度得到制品开孔率及 800℃下氧化 120min 后氧化增重

烧结温度/℃	开孔率/%	氧化增重/mg/g
1200	88.4	15.2
1220	86.7	12.8
1240	83.4	11.9
1260	81.2	9.0
1280	80.2	8.0

表 5-4 为不同烧结温度下得到的烧结制品的开孔率与在空气中氧化 120min 后制品氧化增重量，从表中可以看出随着烧结温度的升高，铁基泡沫的开孔率降低；同时从图中还可以看出，制品的氧化增重也呈降低趋势。这可能是由于高温烧结过程主要是扩散引起的，随着温度的升高，粉末的活性增强，扩散速度加快，粉末间结合越致密，从而导致开孔率减小，减少了铁基泡沫与空气介质接触面，降低了氧化增重。

5.3.4 含 Cr 添加剂 B 对烧结制品性能的影响

从前面的研究知道，在优化后烧结制度下所制备泡沫烧结体的抗氧化性能尽管不错，但仍然有改进的余地，因此，本部分重点研究了一种可改善烧结体高温氧化性能的方法，即在制备泡沫样品时加入一种含 Cr 的添加剂 B。之所以选择含 Cr 添加剂来改善高温氧化性能，后面将会论述。

表 5-5 中列出了不同添加剂 B 含量下烧结制品的高温氧化增中情况（添加剂 B 的含量指的是添加剂 B 在制备前驱体时所用固体粉末中的质量百分含量）。本部分样品均是在 1260℃ 下保温 30min 制得，所采取的聚氨酯海绵规格为 20ppi。

表 5-5 添加不同含量添加剂 B 后烧结制品的氧化增重量

氧化时间 (min)	添加剂 B 的百分含量 (wt%)				
	0	2	5	10	15
	氧化增重量 Δm (mg)				
10	0.0197	0.012	0.0115	0.0097	0.0065
30	0.0359	0.034	0.026	0.0131	0.0113
60	0.0439	0.0449	0.032	0.0163	0.0139
90	0.0481	0.049	0.0345	0.0183	0.0147
120	0.0524	0.051	0.0365	0.02	0.0152

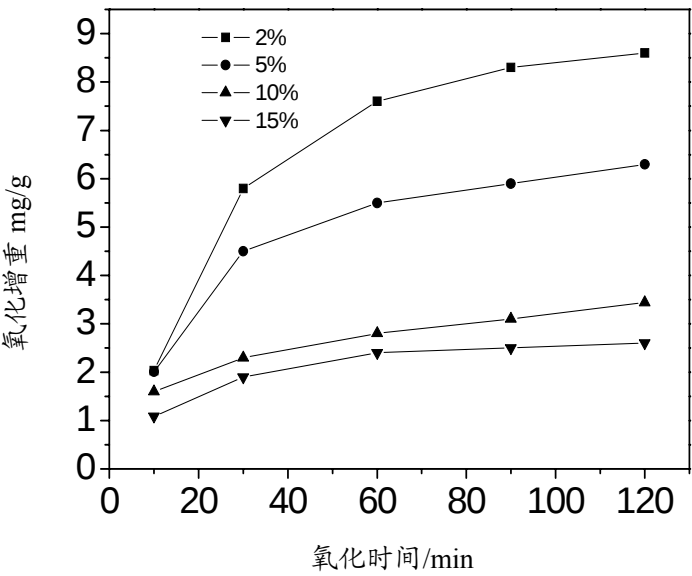


图 5-6 添加不同含量 B 后烧结制品的氧化增重率

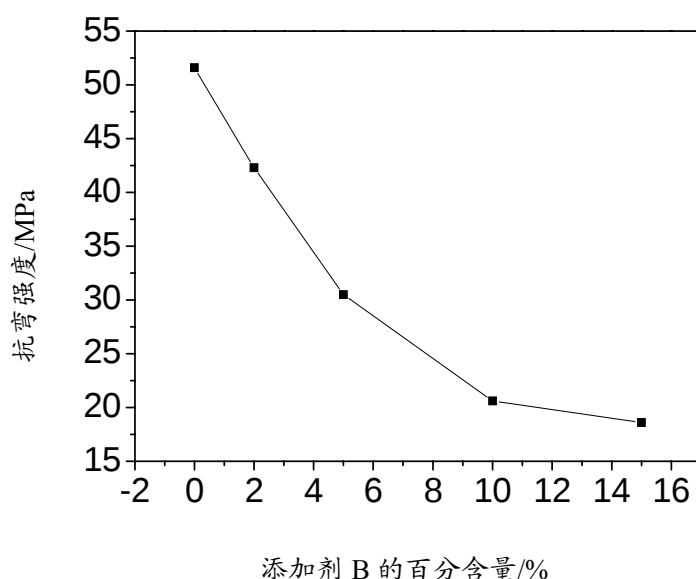


图 5-7 添加不同含量 B 后烧结制品的抗弯强度

图 5-6 为制品氧化后单位质量内氧化增重量比较,从表 5-5 与图 5-6 中可以看出,随着 B 粉末添加量的增加,制品的氧化增重率逐渐降低。但由于 B 粉末为非金属粉末,其自扩散系数比铁基泡沫粉末要小得多,阻碍了粉末颗粒间烧结颈的长大以及材料的致密化,从而严重影响了制品的力学性能,图 5-7 显示了添加不同量的 B 粉末对烧结制品的抗弯强度影响,从图中可以看出随着 B 添加量的增加,制品的抗弯强度明显降低,当添加量达到 10%以后,制品的抗弯强度变化趋势趋于缓和。

另外,通过与未加 B 粉末烧结制品的抗氧化性能进行对比,可以看出添加了 B 粉末的烧结制品氧化增量要明显小于未添加 B 粉末制品。

5.4 泡沫金属氧化动力学

金属的高温氧化是腐蚀领域最重要而且是最基本的一种腐蚀形式,又是一个及其复杂的过程^[73-74]。金属和氧反应在金属表面上形成一层连续致密的氧化膜时,氧化膜将金属和氧隔开,氧化过程的继续取决于两个步骤:

- ①界面反映,包括金属/氧化物界面和氧化物/氧界面;
- ②传质过程,包括金属基体内元素的扩散,反应物通过氧化膜和气相物质的扩散。

这是比较简单的情况,其实金属的氧化过程涉及的问题很多,例如,氧化初期时,氧在金属表面的化学吸附;氧化物的生核与长大;氧化膜内的电场对氧

化动力学的影响；氧化膜结构的影响；晶界引起的短路扩散；氧在金属内的溶解；内氧化物的生成；内氧化膜向外氧化膜的转变；氧化膜中应力与氧化膜的开裂和剥落；还有氧化膜的蒸发、熔化等等。

金属氧化的控制步骤不同，金属氧化呈现特殊的机理和动力学规律也不相同，典型的有线性规律、抛物线规律、立方规律、对数规律和反对数规律等，如图 5-8^[75]。

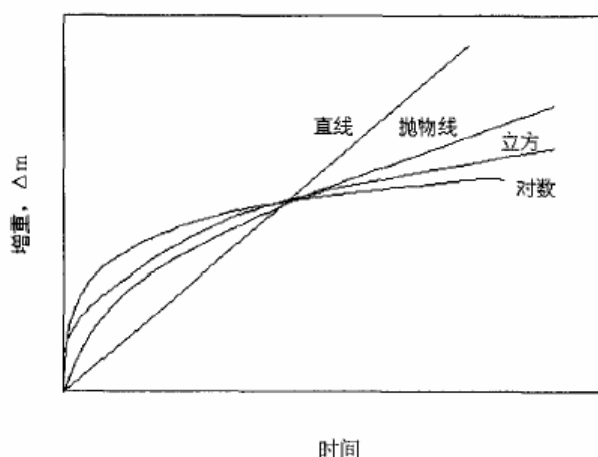


图 5-8 典型氧化动力学曲线

根据本实验中的氧化增重曲线图 5-2、图 5-3、图 5-5、图 5-6，可以看出，本实验所制备样品的氧化增重曲线均与典型氧化动力学曲线图 5-8 中的抛物线曲线相似；也就是说本实验样品的氧化可分为如下的三个阶段：

- A、氧在金属表面的吸附；
- B、形成氧化物晶核，晶核沿横向生成连续的薄氧化膜；
- C、氧化膜沿着垂直于表面方向生长。

分析从这几个氧化阶段可知，要阻止金属泡沫的深度氧化，维持表面氧化膜的完整性与致密性很有必要。

事实上，Pilling 与 Bedworth 在 1923 年便最先注意到了氧化膜的完整性和致密性对阻止金属进一步氧化的重要。他们提出了用金属原子与其氧化物分子的体积比（习惯上称为 *PBR*）来作为氧化膜致密性判据。

假设 1mol 金属的体积为 V_M ，生成的氧化物的体积为 V_{ox} ，由于 $V_M = A/d_M$ （式中 A 为金属原子量， d_M 为金属密度），则氧化物的体积为 V_{ox} 可表达为：

$$V_{ox} = M/(n \cdot d_{ox}) \quad (5-3)$$

式中： M 为氧化物分子量；

n 为氧化物分子中金属原子数目；

d_{ox} 为氧化物密度。

所以，金属体积与氧化物的体积之比（ PBR ）可用式（5-4）表达：

$$PBR = \frac{V_{ox}}{V_M} = (M \cdot d_o) / (n \cdot d_{ox} \cdot A) \quad (5-4)$$

当 $PBR < 1$ 时，氧化物不能完全覆盖金属表面，氧化膜不具保护性；

当 $PBR \geq 1$ 时，可形成完整致密的和具有保护性氧化膜。

以上是纯金属氧化情况，业已证明钢中加入 Cr、Al、Si 等和氧亲和力大的合金元素，通过选择性氧化，可以提高金属的高温腐蚀性能^[76, 77]。要在钢表面形成完整的合金元素氧化物保护膜，合金元素必须有一个最小值，只有大于这个值时，生成的氧化膜才能完整地覆盖金属表面。此值通过 Wagner 公式计算而得^[78]：

$$N_A = \frac{1}{16Z_A C} \left(\frac{\pi K_p}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-5)$$

式中：

N_A —合金元素 A 组元的最低浓度；

16—氧原子量；

Z_A —A 的原子价；

C —单位体积中 A 组元的 mol 原子数；

D —合金中 A 组元的扩散系数， cm^2/s ；

$$K_p = \left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2 / t \quad (5-6)$$

K_p —氧化物 AO 生长的抛物线速度常数， $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ；

m —增重，g；

S —面积， cm^2 ；

t —反应时间，s。

根据公式（5-5）可求得 Cr 为合金元素时， N_A 为 18%。所以以 Cr 为主的高温合金，当 %Cr>18 时，合金氧化后才能完全被 Cr_2O_3 覆盖。合金的抗氧化性能才能达到最佳。这也是许多高温合金 Cr 含量要大于 18% 的原因之一。

本实验中采用的 316L 铁基泡沫粉末主要成分为 Fe、Cr、Ni 等元素，实际氧化应该属于合金氧化。当发生高温氧化时主要的化学反应有：





生成氧化物 FeO 的 PBR= 1.78, Fe_3O_4 的 PBR= 1.20, Fe_2O_3 的 PBR=1.02, Cr_2O_3 的 PBR=1.99, NiO 的 PBR=1.70^[79], 当形成稳定的保护性氧化膜后, 氧化动力学遵从一定的定律 (见图 5-8), 膜长大取决于物质通过氧化膜的扩散传质; 又因为根据金属氧化的 ΔG^0 -T 图 5-9^[80]可以看出铬与氧的亲合力明显大于铁和镍, 因此在氧化开始时首先形成 Cr_2O_3 保护膜, Cr_2O_3 是高温下唯一稳定的固相铬氧化物, 而且 Cr_2O_3 膜的扩散系数比 NiO、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、FeO 要低得多^[81], 又因为本实验采用的 316L 铁基泡沫粉末中 Cr 含量为 16%-18%, 能基本形成较致密的能覆盖金属基体的氧化膜。正因为稳定而致密 Cr_2O_3 在金属表面形成了保护膜, 使得传质过程中氧分子通过这层膜更加困难, 从而降低了氧化速度, 能有效抑制氧化膜的垂直生长, 从而使得该烧结材料的抗高温氧化性能良好。

然而, 由于烧结过程中微量氧的不可避免存在性, 会出现烧结体 (指不添加剂 B 的情况) 中同时出现铬、镍、铁氧化物的情况, 一方面会使得不锈钢中出现贫铬现象, 另一方面也会使得烧结体高温氧化时表面所形成的氧化膜没有纯 Cr_2O_3 膜致密, 自然以 316L 粉末为合金成分所得烧结体的抗高温氧化性能不会十分优良。但如果在制备前驱体时便加入含 Cr 添加剂 B, 也就是说 Cr 在前驱

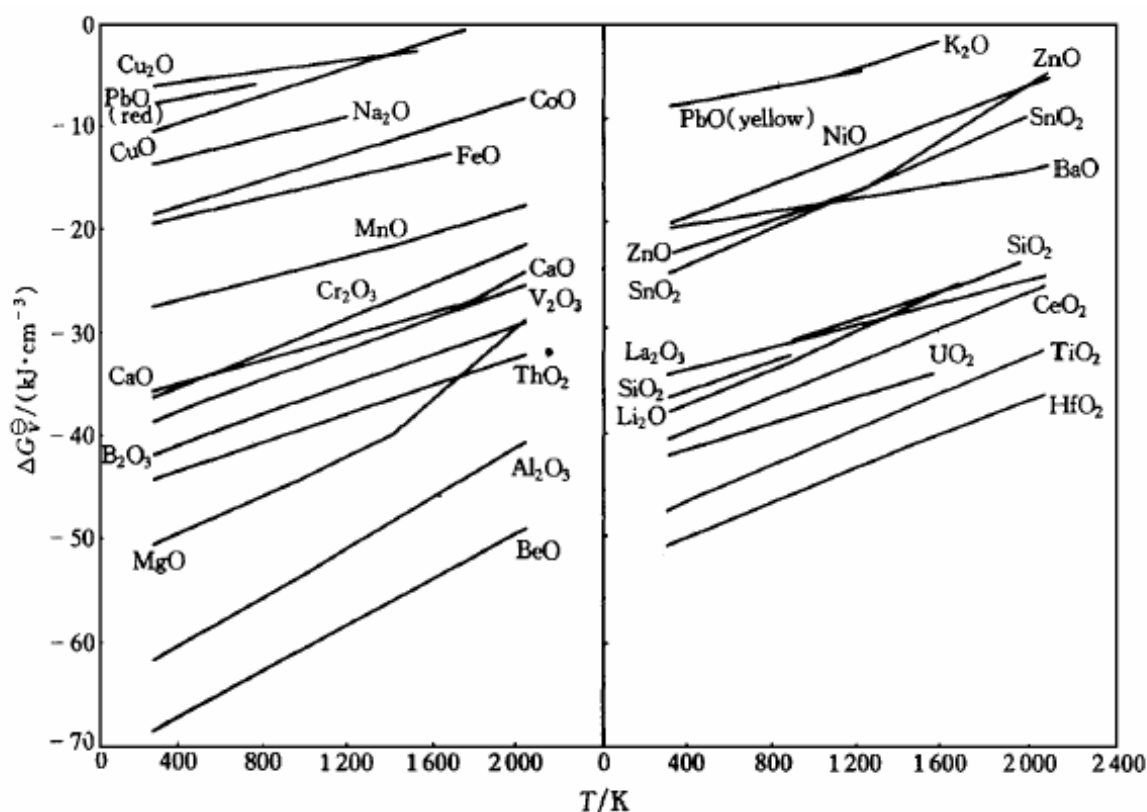


图 5-9 氧化物单位面积标准生成自由能变化图

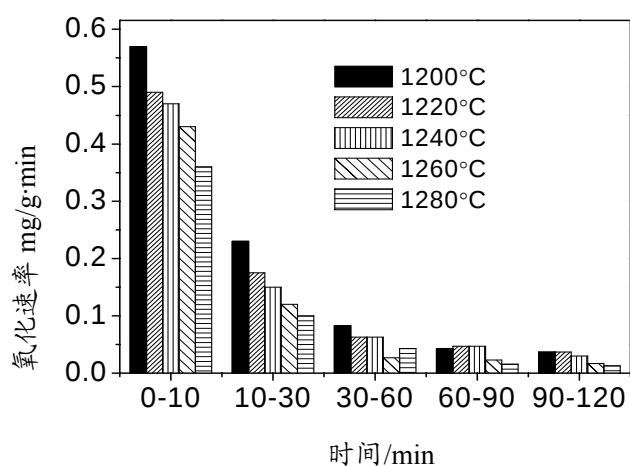


图 5-10(a)不同烧结温度下制品的氧化速率

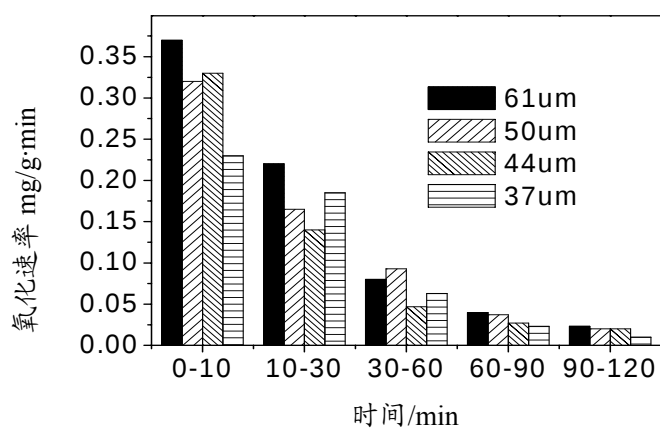


图 5-10(b)不同粉末粒径制品的氧化速率

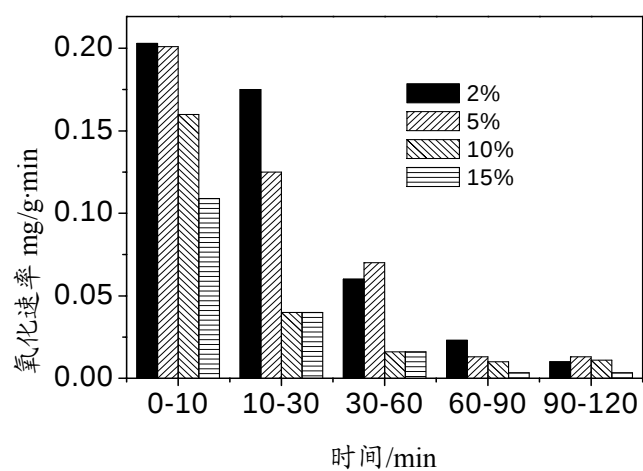


图 5-10(c)不同 B 含量烧结制品的氧化速率

体中过量，那么，在烧结过程中过量的 Cr 便会优先与氧反应，从而阻止了抗氧化性能不强的铁、镍氧化膜的形成，也减少了不锈钢粉末烧结时出现的贫铬现象；烧结体在高温氧化时，该含 Cr 添加剂被优先氧化成在高温下有优异稳定性的致密 Cr_2O_3 保护膜，从而达到抑制氧分子在其中的渗透、降低烧结体的氧化速度的目的。

图 5-10 (a)(b)(c)为不同烧结温度、不同粉末粒度添加 B 粉末所得制品在不同时间段内氧化速度变化图，从图中可以看出随着氧化时间的延长，金属氧化速度是逐渐减小的；同时也可以看出，烧结温度的提高，粉末粒径的减小以及加入 B 粉末均有利于降低铁剂泡沫的氧化速率，特别是当加入一定含量的 B 粉末后，铁基泡沫的抗氧化性能明显优于未添加 B 粉末制品。这种实验现象与前面的理论分析相一致。

5.5 本章小结

本章通过恒温氧化增重法研究了泡沫金属的高温抗氧化性能，考察了各制备工艺对泡沫烧结体抗高温氧化性的影响，并从理论上分析了泡沫烧结体的高温氧化机理及含 Cr 添加剂改善泡沫金属高温氧化性的原因。主要的研究结果如下：

(1) 烧结温度的提高、保温时间的延长和原始粉末粒径的减小有利于降低铁基泡沫的开孔率，减少其氧化增重量，提高抗氧化性能。

(2) 含 Cr 添加剂的加入有利于提高泡沫的抗氧化性能，但同时会影响材料的力学性能。

(3) 含 Cr 添加剂可改善泡沫烧结体抗高温氧化性能的原因是，该添加剂在烧结过程中优先氧化，从而阻止了抗氧化性能不强的铁、镍氧化膜的形成，也减少了不锈钢粉末烧结时出现的贫铬现象；烧结体在高温氧化时，该含 Cr 添加剂被优先氧化成在高温下有优异稳定性的致密 Cr_2O_3 保护膜，从而达到抑制氧分子在其中的渗透、降低烧结体的氧化速度的目的。

第六章 结论与展望

6.1 结论

本论文主要研究了具有较好的三维通孔结构、较好的抗弯强度和较好的抗高温氧化性能的铁基泡沫金属制备工艺,同时研究了该种泡沫材料的高温抗腐蚀性能,以及提高其高温耐蚀性的措施与其中的相关机理。主要的研究结果如下:

(1) 用不锈钢粉末与添加剂配成具有一定浓度的不锈钢料浆,然后通过多次辊压的方式使料浆灌入预处理过的聚氨酯海绵泡沫中制成前驱体,最后对前驱体进行气氛保护烧结,可制得具有三维通孔网状结构的铁基泡沫;

(2) 在前驱体制备过程中,对海绵进行预处理,有助于料浆在其中的均匀分布,减少堵孔现象;另外,预处理后海绵中的料浆浸入量明显高于未经过处理的海绵泡沫,这对改善烧结制品的机械性能有利;前驱体中的浸浆量随料浆中添加剂浓度的增大而增加,也随其中固含量的增大而增加;辊压参数对前驱体及烧结体的性能影响较大。相对对辊间距为 0.17 时,孔结构趋于均匀,堵孔现象较少;当挤压次数超过 3 次以后,前驱体中的浆料浸入量变化较小,并且浸入的浆料在海绵中的分布也比较均匀;

(3) 海绵泡沫网眼数的选择要根据泡沫材料的应用范围而定;浆料在有机泡沫体上的浆料浸入量随网眼尺寸的减小而增大;多孔铁基泡沫的开孔率随浆料浸入量的增大而减小,而抗弯强度有所提高;

(4) 粉末原料的粒径对烧结致密化程度有显著的影响,粉末越细,表面活性越大,烧结驱动力越大,致密化程度越高,开孔率越小,制品的抗弯强度越大。不同粒度的粉末烧结得到的多孔铁基泡沫开孔率变化比较小,而强度的变化比较大;

(5) 对前驱体的烧结工艺研究发现,多孔铁基泡沫的线收缩率随温度的升高而增大,开孔孔隙率随温度的升高而减小;抗弯强度在 1200℃到 1260℃之间是随温度升高而增大的,当温度超过 1260℃后,其抗弯强度反而会降低;保温时间对制品线收缩率、开孔率和抗弯强度的影响没有烧结温度影响那么强烈,随保温时间的延长,烧结制品的线收缩率增大,抗弯强度增大,开孔率降低,本实验选择最终的保温时间为 30min;在烧结填料中添加含氢化合物有利于烧结制品抗弯强度的提高。在 1260℃温度下保温 30min 得到的多孔金属,具有良好的三维通孔结构,其开孔率为 81.2%,抗弯强度为 51.72MPa。

(6) 烧结温度的提高、保温时间的延长和原始粉末粒径的减小有利于降低铁

基泡沫的开孔率，减少其氧化增重量，提高抗氧化性能；含 Cr 添加剂的加入有利于提高泡沫的抗氧化性能，但同时会影响材料的力学性能；含 Cr 添加剂可改善泡沫烧结体抗高温氧化性能的原因是，该添加剂在烧结过程中优先氧化，从而阻止了抗氧化性能不强的铁、镍氧化膜的形成，也减少了不锈钢粉末烧结时出现的贫铬现象；烧结体在高温氧化时，该含 Cr 添加剂被优先氧化成在高温下有优异稳定性的致密 Cr_2O_3 保护膜，从而达到抑制氧分子在其中的渗透、降低烧结体的氧化速度的目的。

6.2 展望

本实验研究的是一种新型的具有三维通孔结构的高温金属泡沫制备工艺，属于开创性研究。由于时间上的仓促及试验条件的限制，仍有许多的工作有待深入研究。根据实验过程中的经验与体会，特提出以下建议，供进一步研究与探讨：

(1) 对于材料的孔洞结构及孔洞大小有待进一步检测。本实验仅研究了材料的开孔率，对于孔洞的平均大小、内部孔洞的整体形貌、材料的透气性能等有待进一步检测。

(2) 对该材料的力学性能评价体系还有待进一步完善。本实验仅研究了其抗弯强度，对材料的其它力学性能表征不够完善，在该方面可以做进一步的研究，探索与材料的力学性能相关联的影响因素，并通过实验找出或验证出相对的数学关系式；通过对材料的微观结构进行研究，如相分布，晶粒尺寸和形状，气孔，杂质，缺陷的大小和分布等，来分析其对制品力学性能的影响。

(3) 该材料的高温抗腐蚀性能还有待更深入的研究。本实验仅通过材料在 800°C 温度下的氧化增重对材料的抗高温氧化性能进行了初探，那么在更高的温度下的抗氧化性能是否与之相一致，有待进一步探讨；另外材料对于其它气体抗腐蚀能力如何，也有待进一步研究。

(4) 可以在制备泡沫金属陶瓷方面进行探索。金属陶瓷既具有金属的导热导电性和较好的力学性能，又具有陶瓷良好的抗腐蚀性能，现阶段已得到广泛应用，因此本人认为泡沫金属陶瓷的制备将具有很好的应用前景，可以在该方面进行实验探索。

参考文献

- [1] Sosnick B. Process for making foaming mass of Metal. US Patent 2434773.1948
- [2] Ellioty J.C. Method of producing metal foam. US Patent 2751289,1956
- [3] 汤慧萍, 张正德. 金属多孔材料发展现状. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(1):1~6
- [4] 徐光. 金属泡沫材料的性能[J].武汉冶金科技大学学报, 1998, 21(2):154~160
- [5] 刘培生, 李铁潘, 傅超, 吕明. 多孔金属材料的应.功能材料, 2001, 32(1):12~15
- [6] 于英华, 梁冰, 李智超. 多孔泡沫金属研究现状及分析. 青岛建筑工程学院学报, 2003, 24(1):54~56
- [7] 王录才, 于利民, 王芳, 李秀山. 多孔泡沫金属的研究及其前景展望. 太原重型机械学院学报, 2002, 23(1):73~76
- [8] 陈学广, 赵维民, 马彦东, 胡爱文. 泡沫金属的发展研究与应用. 粉末冶金技术, 2002, 20 (6) 356~359
- [9] 朱震刚. 金属泡沫材料研究, 中国科学院开放实验室资助课题, 1999, 2: 85
- [10] 陈雯, 刘中华, 朱诚意, 何发泉. 泡沫金属材料的特征、用途及制备方法. 昆明理工大学学报, 1999, 1: 33
- [11] 王德庆, 石子源. 泡沫金属的生产、性能与应用. 大连铁道学院学报. 2001,(22)2:80~85
- [12] John Banhart. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams .Progress in Materials Science .46(2001)559~632
- [13] Fielder WS. Method of making metal foam bodies. US Patent 3214265,1965
- [14] Hardy PW, Peisler GW. Method of producing a lightweight foamed metal. US Patent 3300296, 1967
- [15] Niebylski LM, Jarema Cp, Lee TE. Reinforced foamed metal .US Patent 3940262, 1976
- [16] Wood J. Metal foams. In: Banhart J, Eifert H, editors. Proc. Fraunhofer USA Sympo -sium on Metal Foams , Stanton, USA, 7-8October.Bremen:MIT Press-Verlag , 1998. p.31
- [17] Asholt P. Metal foams and poreus metal structures.In: Banhart J, Ashby MF, Fleck NA, editors.Int. Conf, Bremen, Germany, 14-16 June. Bremen: MIT press-Verlag, 1999. p.133
- [18] Kenny L.D. Mater, Sci, forum, Mechanical Properties of Partick Stabilized

- Aluminum Form [J], 1996, 1883: 217~222
- [19] 吴铿, 潜伟, 储少军, 林怡娴. 制备泡沫铝时增粘过程的基础研究. 中国有色金属学报, 1998, 8 (1): 80~85
- [20] Miyoshi T, Itoh M, Akiyama A. Porous and cellular materials for structural applications. In: Schwartz DS, Shih DS, Evans AG, Wadley HNG, editors .MRS Symp. Proc, vol.521, 1998 .p.133
- [21] Shapavalov VI .Method for manufacturing porous articles. US Patnet 5181549, 1993-02-26
- [22] J. Banhart. Progress in Materils Science .2001,46 :574~579
- [23] 周向阳, 龙波, 刘宏专等. 轻合金泡沫材料制备技术研究进展. 材料导报, 2005, 19 (9): 62~63
- [24] 左光威. 青铜合金粉末松装烧结温度的确定. 粉末冶金工业, 1996, 6 (2): 36~37
- [25] 丁志敏. 松装烧结通孔材料透过颗粒最大半径的计算. 物理测试, 1996, 3: 32~33
- [26] 曾舟山, 葛昌纯, 夏元洛. 316L 不锈钢粉真空松装烧结的研究. 材料科学与工艺, 1998, 6 (2): 45~47
- [27] Martin RL. Integral porous-core metal bodies and in situ method of manufacture thereof .US Patent 5564064, 1996
- [28] Fischer GW. Porous Metallic Material and Method. US Patent 3052967, 1962.
- [29] Matsumoto I, Iwaki T , Yanagihara N. Battery electrode. US Patent 4251603, 1981
- [30] Kunze H D. Baumeister J, Banhart J, et aL. Powder Matallurgy International , 1993, 25 (4) :182~185
- [31] 王华彬, 韩杰才, 杜善义. 自蔓延高温合成技术应用的新进展. 功能材料, 1997 ,28(2): 115~121
- [32] 张小明, 郭继红. 用 SHS 工艺合成 TiAl 、TiNi、NiAl 金属间化合物. 稀有金属, 1995, 19 (4): 272~276
- [33] 葛昌纯, 李江涛, 陈克新. 燃烧合成大尺寸 Si₃N₄ 陶瓷的研究. 金属热处理学报, 1997, 18 (3): 112~116
- [34] 宋经章, 李勃, 储成林, 王世栋, 张力宁, 张树格, 杨晓曦. 自蔓延工艺参数对 TiNi 合金多孔体孔洞均匀性的影响. 材料科学与工艺, 1997, 5 (1): 1~4
- [35] 刘永合, 殷声, 赖和怡. 自蔓延高温合成碳化物陶瓷. 粉末冶金技术, 1999,

- 17 (2): 130~137
- [36] 周伟, 胡文彬, 张荻. 三维连续网络结构增强金属基复合材料及其制备. 科学通报, 1999, 44 (6): 608~612
- [37] 周伟, 胡文彬, 张荻. 挤压铸造制备三维连续网络结构增强金属基复合材料. 上海交通大学学报, 1997, 33 (7): 779~782
- [38] 张小明, 殷为宏, 王学成. SHS 法制备高孔隙度 TiNi 合金. 稀有金属材料与工程, 2000, 29 (1): 61~63
- [39] 李丙运, 戎利建, 李依依. 生物医用多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的制备研究. 材料研究学报, 2000, 14 (6): 561~567
- [40] 张流强, 常富华. 低密度金属泡沫的研制. 功能材料, 1996, 27(1):88
- [41] 杨维刚. 真空蒸镀 SiO_x 膜的特性加工应用. 包装工程, 1996, 20 (5): 14~17
- [42] 王静, 吴惠枝, 凡雄. 金刚石表面真空蒸镀铬钛工艺及其效果的研究. 广州有色金属学报, 1996, 6 (1): 57~61
- [43] 王茂祥. 铁质基材反光罩表面蒸镀 Al 反射膜的工艺研究. 真空, 1997, 3: 40~43
- [44] 杨永安, 魏毅, 庠斌, 姚建年. 利用真空蒸镀得氧化锌薄膜进行绝缘体表面金属化. 自然科学进展, 1999, 12: 1379~1382
- [45] COHEN L, A. Power W. A. and Fbael D. A. mater. Eng, 1968. 44: 67
- [46] CARTER V. E. Metallic Coating For Corrosion Contral. London; 1977
- [47] GABE D. R. Principles of Metal Treatment and Protection. Oxford Pergamon Press, 1972
- [48] B. Kriszt, A. Falahati, HP. Degischer, Machbarkeitsstudie zur Herstellung von Eisenbasisschaum. in Metallschaume, J. Banhart(ed), MIT Verlag, Bremen 1997, p.59~70
- [49] C. J. Yu, H. Eifert, M. Knuwer, M. Weber, Investigation for the selection of foaming agentsto produce steel foams. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1998, 521, 145~150
- [50] C. Park, S. R. Nutt. PM synthesis and properties of steel foams. Materials Science and Engineering, 2000, 288: 111~118
- [51] C. Park, S. R. Nutt. Effects of process parameters on steel foam synthesis. Materials Science and Engineering, 2001, 297: 62~68
- [52] C. Park, S. R. Nutt. Strain rate sensitivity and defects in steel foam. Materials Science and Engineering, 2002, 323: 358~366
- [53] C. Park, S. R. Nutt. Anisotropy and strain localization in steel foam. Materials

- Science and Engineering, 2001,299:68~74
- [54] G. Rausch, M. Weber, M. Knuwer, Neue Entwicklungen zur Herstellung von Stahlschaumen. Materwiss. Werkstofftechn. 2000,31,424~427
- [55] 方惠会, 黄朝强, 薛松. 金属纤维烧结滤毡孔隙结构的 SEM 分析. 理化检验-物理分册, 2000 (36) 6: 258~259
- [56] 王同庆. 金属纤维烧结毡过滤材料过滤性能与科学应用. 过滤与分离, 2003 (13) 1: 26~28
- [57] Ambrozio Francisco, de Lima, Luis Filipe C P, et al. Preparation and characterization of stainless steel filters. Advances in Powder Metallurgy, 1992, 5: 439~444
- [58] Anon. Versatility and strength of sintered metal filters. Power International, 1989, 35(406): 94
- [59] 廖寄乔. 粉末冶金实验技术. 长沙: 中南工业大学出版社, 2003.234~235
- [60] 崔忠圻, 刘北兴编. 金属学与热处理原理. 哈尔滨工业大学出版社, 1998.156~157
- [61] 果世驹编著. 粉末烧结理论. 冶金工业出版社, 1998.12~16
- [62] Zagar L et al. Material Science Monographs: Pejovnik S and Ristic M M[J]. Sintering –Theory and Practice, 1982, 14: 75
- [63] 宝鸡有色金属研究院编著. 粉末冶金多孔材料(下册). 冶金工业出版社, 1977.61
- [64] 宝鸡有色金属研究院编著. 粉末冶金多孔材料(上册). 冶金工业出版社, 1977.106~107
- [65] 林小芹, 贺跃辉, 张丰收. 铁基泡沫多孔材料过滤性能影响参数的实验研究. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10 (2): 128~132.
- [66] 宝鸡有色金属研究院编著. 粉末冶金多孔材料(上册). 冶金工业出版社, 1977.119~120
- [67] G. G. Goetzel: Treatise on Powder Metallurgy V.1. Interscience, 1949.256
- [68] 黄培云. 粉末冶金原理 (第二版). 北京: 冶金工业出版社, 1997.283
- [69] 黄培云. 粉末冶金原理 (第二版). 北京: 冶金工业出版社, 1997.287~289
- [70] 宝鸡有色金属研究院编著. 粉末冶金多孔材料(上册). 冶金工业出版社, 1977.114
- [71] 宝鸡有色金属研究院编著. 粉末冶金多孔材料(下册). 冶金工业出版社, 1977.69~72
- [72] 宝鸡有色金属研究院编著. 粉末冶金多孔材料(上册). 冶金工业出版社,

- 1977.139~141
- [73] Capuano G A, Dang A. High-Temperature Oxidation and Thermal Cycling of Aluminum-Electroplated Stainless Steels. *Oxidation of metals* , 1993,39(3) : 263~279
- [74] 朱日彰, 何业东, 齐慧槟. 高温腐蚀机耐高温材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1995.340~341
- [75] 李铁藩编著. 金属高温氧化和热腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 2003.15~20
- [76] Seong, Byeong Geum, Kim Kyoo Young. High-temperature corrosion of recuperators used in steel mills. *Surface and Coating Technology*, 2000, 126(24): 256~265
- [77] Cekada, Miha, Panjan. Comparison of structure and chemical properties of Cr-based hard coating. *Surface and Coating Technology*, 2002, 151(5): 31~35
- [78] 陈鸿海. 金属腐蚀. 北京: 北京理工大学出版社, 1995(12): 48~5
- [79] 李铁藩编著. 金属高温氧化和热腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 2003.52
- [80] 李正伟, 何业东, 齐惠槟, 高维. 金属氧化物单位体积标准生成自由能图. *中国有色金属学报*, 1998, 8 (1): 56~60
- [81] 李铁藩编著. 金属高温氧化和热腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 2003.130~135

攻读硕士学位期间主要研究成果

一、 攻读硕士期间发表的学术论文

- [1] 周向阳 ,龙波 ,刘宏专, 李劼. 轻金属泡沫合金制备研究进展. 材料导报, 2005, 19 (9) : 61
- [2] 周向阳 ,龙波 ,李劼 .烧结制度对铁基泡沫性能影响. 粉末冶金技术 (已接收)
- [3] 周向阳, 龙波,李劼. 前驱体制备对铁基泡沫性能影响. 有色金属学报(已接收)
- [4] 周向阳, 龙波 ,李劼. 铁基泡沫前驱体制备研究. 武汉理工大学学报 (已接收)
- [5] X. Y. Zhou, J. Li, B. Long, et al.. The oxidation resistance performance of stainless steel foam with 3-d open-celled network structure at high temperature.(to be published by Material Sciences and Engineering A)

二、 获奖情况

获 2004—2005 学年“优秀硕士研究生”称号

三、 专利

一种具有三维通孔泡沫铁基泡沫的制备方法 , 申请号: 200510032174.7

致 谢

本论文是在导师李劫教授 (博导)、周向阳副教授 (硕导) 的悉心指导下完成的, 两位导师敏锐的洞察力、严谨的治学态度、渊博的学识和对科学孜孜不倦的追求精神使我受益匪浅, 在近三年的研究生生涯中, 两位导师对我的学习、实验和论文的撰写倾注了大量的心血与智慧, 并在生活上给予了我很大的帮助。值此论文完稿之际, 谨向两位导师表示衷心的感谢。

感谢轻金属及工业电化学研究所肖劲老师、刘宏专老师、赖延清老师、苏玉兰老师、伍上元老师的热情帮助。

在实验期间, 我得到了师兄银魁、杨宇和师弟刘希泉、李昌林的大量帮助, 与他们的讨论使我受益匪浅, 在此向他们表示衷心的感谢。

感谢田忠良、张刚、李晶等博士和李新征、吕晓军、王志刚等硕士提供的宝贵意见和有力帮助。感谢与我一同在研究所学习和生活的各位师兄师姐的关心和照顾。

在这三年的学习和生活中, 我的父母、朋友给予了我极大的关心、鼓励和帮助, 没有他们的付出, 我的论文难以完成, 在此感谢他们对我的关心和支持。