

泡沫 Ni-32Cr 合金的结构及其性能研究

Study on Structure and Properties of Ni-32Cr Foams

蒋玉思, 郑 团, 王继民, 刘联邦

(广州有色金属研究院 稀有金属研究所, 广州 510651)

JIANG Yu-si, ZHENG Tuan, WANG Ji-min,

LIU Lian-bang (Department of Rare Metals, Guangzhou

Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

摘要: 以聚氨酯泡沫树脂为基体, 采用浆料涂覆、电沉积、热解和合金化等技术制备出网状结构的高孔率泡沫 Ni-32Cr 合金。对该泡沫合金的形貌结构、成分分布和使用性能进行了分析研究。实验结果表明: 该泡沫合金骨架平整, 成分均匀, 相对密度为 6.4%, 骨架的室温显微硬度 HV 为 168, 压缩强度约 5 MPa, 且 800 ℃ 时氧化 1h, 其增重率小于 2×10^{-3} 。

关键词: 泡沫 Ni-Cr 合金; 涂覆; 电沉积; 合金化; 抗氧化

中图分类号: TG14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2006)03-0018-04

Abstract: Reticulated Ni-32Cr foams with high porosities were prepared through polyurethane as framework by four-step method consisting of coating slurry, electrodeposition, pyrogenation and alloying. The morphology, structure, distribution of elements, and properties of the alloy foams were tested and investigated. The results show that the Ni-32Cr foams have excellent properties such as even struts, uniformity of elements, relative densities (less than 6.4%), high microhardness (ca. HV168 at room temperature), high compressive strength (ca. 5MPa) and good oxidation resistance (mass gain less than 2×10^{-3} at 800 ℃ for 1 h).

Key words: Ni-Cr foams; coating; electrodeposition; alloying; oxidation resistance

泡沫超合金, 如泡沫高铬 Ni 基合金, 具有三维网络结构、孔率高、比表面积大、机械强度高和抗氧化性能优等特点, 是脆性多孔陶瓷的理想替代材料, 在各种高温催化载体^[1]、过滤器^[2]和热交换器^[3]等领域具有广阔的应用前景, 因此泡沫超合金已成为当今多孔泡沫金属领域的研究热点。美国、英国、俄罗斯、荷兰和日本等国开发了固相粉末包埋法^[4-6]、气相合金化^[7]和交替电化学沉积^[8]等方法, 并对其力学行为进行了研究。然而现有工艺方法存在不尽人意之处, 固相粉末包埋制备过程中, 粉末易于烧结在泡沫合金的骨架表面, 降低了作为过滤器的使用性能, 而交替电化学沉积法在施镀过程中, 镀液中的 Cr^{6+} 带来较大的工业污染。为此, 设计了新的工艺路线, 制备出骨架均匀的高孔率泡沫 Ni-Cr 合金(Cr 32%~2%, 质量分数), 并对该泡沫合金的形貌结构、化学成分和使用性能进行了分析研究。

1 实验方法

1.1 原材料

软质聚氨酯泡沫: 厚度 10mm, 孔隙率 > 95%, 孔

径为 1.3mm(20PPI), 回弹率 > 30%; 硫酸镍、氯化镍、硼酸为化学纯, 阳极为 1# 电解镍; 金属铬粉, 水溶性树脂, 分散剂; 实验用水为去离子水。

1.2 主要设备

对辊机、电沉积槽、开关电源、热解炉、高温烧结炉等。

1.3 主要仪器

金相显微镜、光电分析天平、显微硬度计、电子探针分析仪、氮氧分析仪、碳硫分析仪等。

1.4 泡沫 Ni-32Cr 合金的制备

泡沫 Ni-32Cr 合金的制备过程为: 聚氨酯泡沫浆料涂覆 → 电沉积 → 热解 → 合金化 → 泡沫 Ni-32Cr 合金。

浆料是按一定比例将金属 Cr 粉、水溶性树脂、分散剂和水混合制成。浆料涂覆分为浆料浸渍聚氨酯泡沫和对辊机挤出过量的浆料两个步骤; 电沉积 Ni 中采用高频开关电源, 镀液采用硫酸盐体系溶液, 且镀液在沉积槽中保持流动; 在还原性气氛时热解; 合金化在低真空中进行并用 N_2 冷却。

用显微镜观察泡沫 Ni-32Cr 合金骨架的金相组

织。借助电子探针微区分析仪测定泡沫 Ni+32Cr 合金骨架横截面 Ni, Cr 的面分布。用显微硬度计测试泡沫合金骨架的显微硬度。用氮氧分析仪、碳硫分析仪分别分析泡沫合金中杂质的含量。泡沫合金的孔率是通过直接测量试样的体积和质量来计算。

2 结果与分析

2.1 结构与成分

2.1.1 形貌

由图 1 可见, 尽管泡沫塑料在热解和合金化过程中, 会发生孔形状及尺寸的变化, 但泡沫 Ni+32Cr 合金基本上保持了聚氨酯泡沫的原有结构形貌, 骨架结构均匀, 孔径分布均匀, 是一种向空间延伸的五边形多孔骨架结构, 由具有五边形窗的十二面体结构单元组成。

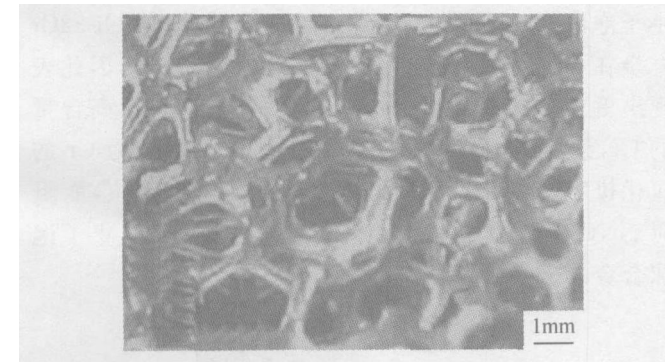


图 1 泡沫 Ni+32Cr 合金形貌
Fig. 1 Morphology of Ni+32Cr foams

由图 2 可知, 泡沫合金的骨架是中空体, 其横截面为一种 三角形 结构, 在交叉点处的骨架比其他地方略粗。其中, 中空部分是泡沫树脂热解后形成的空位。交叉点处的骨架表面自由能, 要比位于交叉点之间部分的自由能低, 所以在交叉点处粘附的浆料的量要大, 另外, 电沉积时因电荷集中, 造成此处沉积金属 Ni 较多。实验中采用高频脉冲电源, 同时控制镀液的雷诺准数, 很大程度上改善了 Ni 的均匀分布。该泡沫合金骨架的平均厚度(壁厚)为 130 μm, 孔的平均直径约为 500 μm。

2.1.2 金相组织

图 3 表明, 经均匀合金化后, 形成了 Cr 溶于 Ni 的固溶体 相, 是稳定、单一和均匀组织, 晶粒尺寸为 10~5 μm。

2.1.3 元素分布

对照图 4a, b 可知, 在泡沫 Ni+32Cr 合金中, 元素 Ni, Cr 均匀分布在同一区域内, 没有明显的分层表明已形成均质的泡沫 Ni+32Cr 合金。

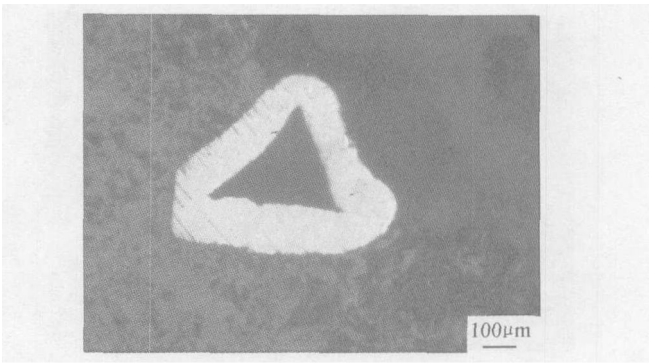


图 2 泡沫 Ni+32Cr 合金骨架横截面结构
Fig. 2 Cross-section for struts of Ni+32Cr foams

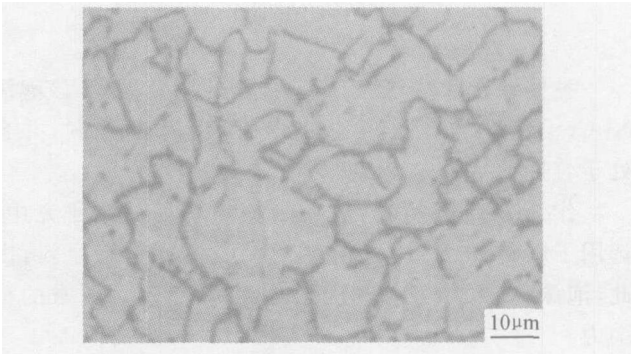


图 3 泡沫 Ni+32Cr 合金金相组织
Fig. 3 Metallographic microstructure of Ni+32Cr foams

由于部分 Cr 粉依靠范德华力均匀地吸附在中空泡沫骨架的内表面, 于是和临近的 Ni 建立了浓度梯度。在较高的热处理温度 $T(T/T_m=0.85)$ 下, Ni 原子、Cr 原子发生了互扩散, 且这种扩散通过空位机制进行。根据原子热运动的无规则行走特点, 计算典型的 Cr 扩散距离为 $(6Dt)^{1/2}=500\text{ }\mu\text{m}$, 远大于泡沫合金骨架的厚度 130 μm, 因此, 消除了泡沫骨架内的元素浓度梯度, 形成均相的泡沫 Ni+32Cr 合金。

另外发现, 泡沫合金骨架的内层有孔隙(柯肯达尔孔), 而外层比较致密。

2.1.4 化学成分

泡沫合金的成分决定着合金的化学稳定性和使用性能, 而 Fe, C, N 等杂质同样显著地影响泡沫合金的化学性能和力学性能。对该泡沫 Ni+32Cr 合金进行分析, 结果见表 1。

表 1 泡沫 Ni+32Cr 合金的化学成分						
Table 1 Chemical composition of Ni+32Cr foams						
Element	Main element		Impurity			
	Ni	Cr	Fe	C	N	S
Mass fraction / %	Bal	32.2	0.9	0.011	0.14	0.0012

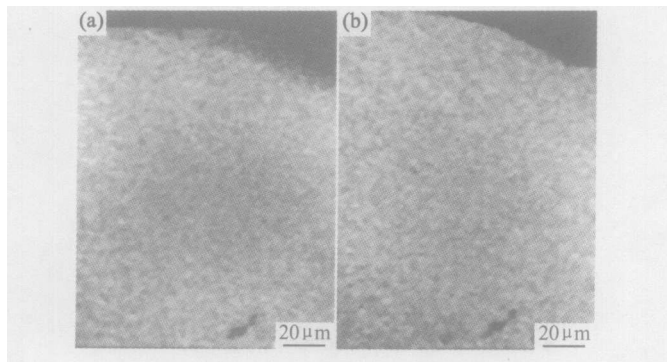


图 4 泡沫 N+32Cr 合金骨架横截面对应的元素面分布

(a) Cr; (b) Ni

Fig. 4 Distribution of Cr and Ni in struts of N+32Cr foams

(a) Cr; (b) Ni

参照致密固体 Ni 基高温合金的成分可知, 该泡沫 N+Cr 合金中的有害杂质元素得到有效的控制, 并且处于合理的范围内。

作为杂质, Fe 元素的控制相对容易。在研究中, 选用了较纯的金属 Cr 粉、阳极 Ni 板和化工原料, 因此, 泡沫 N+32Cr 合金中 Fe 的含量, 确保在正常的范围内。

通常, 聚氨酯泡沫、水溶性树脂和分散剂等有机组分在无氧条件下低温热解时, 会产生残渣和积碳(C)。而 C 的存在(在氧化时生成 CO)会破坏泡沫合金的氧化膜, 从而降低泡沫 N+32Cr 合金的抗氧化性。所以, 实验中在高温下通入 H₂, 绝大部分 C 可能在 Ni 的催化作用下被 H₂ 还原成 CH₄, C₂H₆ 等气态化合物而随 H₂ 排出, 与此同时 Ni 的晶格结构也得以改善。分析结果也证实, 研究中采用热解方法的合理性。

为了提高均匀合金化后的冷却速度, 实验中分两个阶段进行降温: 1200~ 950 温度范围内, 随炉降温; 低于 950 , 采用充 N₂ 气强制降温。由于金属 Cr 粉易于发生氮化, 生成 Cr₂N 或 CrN, 从而减少 Cr 在 Ni 中的溶解量。氮氧分析仪的结果表明, 元素 N 的含量仅为 0.14%, 证明了元素 Cr 并没发生氮化, 而是呈单质状态, 同时也说明此冷却方法切实可行。

2.2 使用性能

泡沫 N+32Cr 合金的使用性能包括物理性能、化学性能和力学性能, 其中主要测试和分析了密度、孔率, 比表面积, 抗氧化性, 显微硬度和抗压强度等性能。

2.2.1 密度与孔率

测试结果表明, 泡沫 N+32Cr 合金的表观密度约为 0.50g/cm³, 而致密固体 N+32Cr 合金密度约为 7.87g/cm³, 因此, 该泡沫合金的相对密度(相对)为 6.4%。

由于泡沫合金的孔率可表示为: (1 - 相对)

100%, 所以其孔率为 93.6%。

2.2.2 比表面积

经 BET 法测定, 泡沫 N+32Cr 合金的比表面积为 1000m²/m³, 因此, 这对泡沫 N+32Cr 合金, 在高温催化剂载体、燃料电池扩散电极和热交换器等应用有重要意义。

2.2.3 抗氧化性能

一般致密金属的氧化, 其氧化速度按指数关系随温度升高而增加。而泡沫合金的氧化, 由于氧化反应在表面和内部同时发生, 所以氧化速率增加得更快。

在强制氧化实验中, 选取了 3 个考察温度, 即 750, 800, 850 。实验中发现, 氧化时泡沫 N+32Cr 合金的表面生成墨绿色的氧化薄膜并且与基体有较高附着强度, 而泡沫 Ni 的表面生成灰色的氧化薄膜。

由图 5 可知, 泡沫 N+32Cr 合金的氧化增重率远小于泡沫 Ni(孔率与前者相近)。另外, 泡沫 N+32Cr 合金在 800 时氧化 1h, 增重率仅为 2 × 10⁻³, 因此表现出更为优异的抗氧化性能。其主要原因是, 高含量的 Cr, 使泡沫 N+32Cr 合金的氧化机制表现为 Cr 的氧化机制, 而 Cr₂O₃ 薄膜具有低的阳离子空位, 能阻碍 Ni, Cr 向外扩散和氧(O)向内扩散, 从而阻止了泡沫合金的进一步氧化。

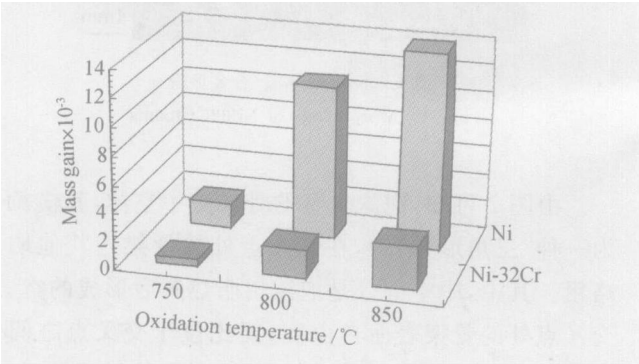


图 5 泡沫金属的抗氧化性能

Fig. 5 Oxidation resistance of foamed metals

2.2.4 显微硬度

在泡沫金属骨架的横截面检测显微硬度, 测试条件为: 实验力 0.245N, 保持时间为 25s。

为了对比, 选取了泡沫 N+32Cr、泡沫 N+20Cr 及泡沫 Ni 进行实验。图 6 表明, 泡沫金属的显微硬度的排序为: 泡沫 N+32Cr 合金 > 泡沫 N+20Cr 合金 > 泡沫 Ni, 而室温时泡沫 N+32Cr 合金的硬度 HV 高达 168。主要原因是, 在 Ni 基体中固相溶解了高含量(32%)的 Cr, 使其点阵常数增大, 产生晶格畸变, 降低了堆垛层错能, 从而强化了泡沫 N+32Cr 合金。

随机选取 3 个泡沫 N+32Cr 合金试样, 进行氧化

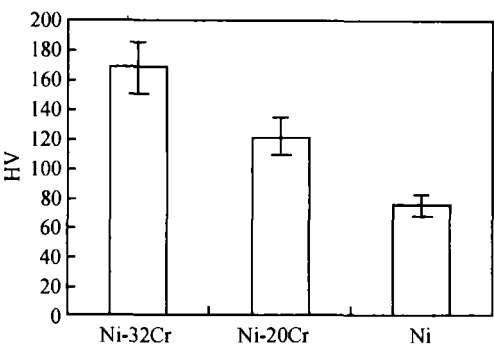


图 6 泡沫金属的显微硬度
Fig. 6 Microhardness of foamed metals

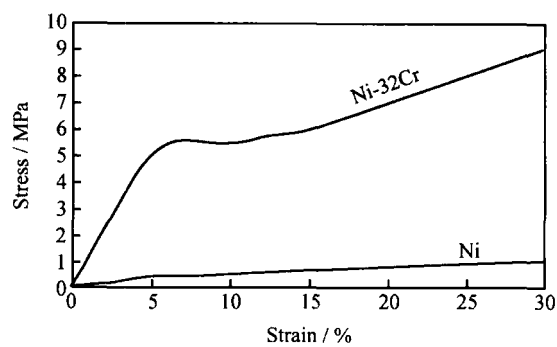


图 8 泡沫金属的抗压强度
Fig. 8 Compressive strength of metal foams

前后硬度变化观察。由图 7 可知，该泡沫合金的硬度，在氧化前后并没有明显变化。因为泡沫合金在氧化时，只是在氧化膜附近区域因生成氧化膜发生 Cr 的贫化，而基体的成分并没有发生明显改变，所以，此增强型泡沫合金可作为高温环境下使用的结构材料。

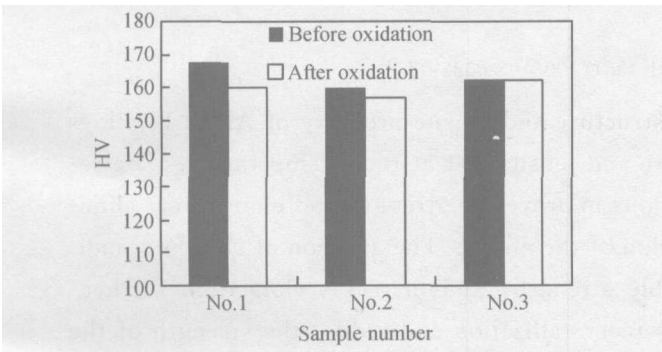


图 7 泡沫 Ni+32Cr 合金硬度
Fig. 7 Microhardness of Ni+32Cr foams

2.2.5 抗压强度

在泡沫金属的厚度方向，测试泡沫金属的抗压强度，最大压应力为 3kN。对抗压实验中的试样进行观察，发现压缩时首先是构成泡沫体的网络几何形状变化，随着厚度变小，网络骨架发生纵向弯曲，网络孔径变得不均匀，骨架出现裂缝，最后形成压溃裂缝。

由于泡沫金属的抗压强度与孔率，孔的尺寸、结构及分布有关，但很大程度上与孔率有关，所以转换为相同的孔率进行对比。由图 8 可知，泡沫 Ni+32Cr 合金 > 泡沫 Ni，泡沫 Ni+32Cr 合金的压缩强度达 5MPa。泡沫 Ni+32Cr 合金良好的抗压强度，使其作为过滤器，将有较广泛的应用前景。

3 结论

(1) 采用涂覆、电沉积、热解和合金化等技术制备出高孔率的泡沫 Ni+32Cr 合金。实验结果表明，此制备工艺路线可行、合理。

(2) 该泡沫合金具有三维网络结构、骨架均匀、成分均匀。金相组织为稳定、单一的奥氏体。杂质元素均能控制在允许的范围内。

(3) 泡沫合金表现出优异的使用性能，即质量轻，孔率高，比表面积大，机械强度高和抗氧化性优。

参考文献

[1] PESTRYAKOV A N, YURCHENKO E N, FEOFILOV A E. Foam-metal catalysts for purification of waste gases and neutralization of automotive emissions [J]. Catalysis Today, 1996, 29: 67- 70.

[2] TAKAO M, MASAYUKI I, HIROSHI Y. Filter member for purifying gas and method for manufacturing the same [P]. USA Pat: 5830415, 1998- 11- 03.

[3] ISMAGILOV Z R, PUSHKAREV V V, PODYACHEVA O Y, et al. A catalytic heat-exchanging tubular reactor for combining of high temperature exothermic and endothermic reactions [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 82: 355- 360.

[4] CHOE H, DUNAND D C. Mechanical properties of oxidation-resistant Ni+Cr foams [J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 50: 184- 193.

[5] CHOE H, DUNAND D C. Synthesis, structure, and mechanical properties of Ni+Al and Ni+Cr+Al superalloy foams [J]. Acta Materialia, 2004, 52: 1283- 1295.

[6] TOSHOYASU T, SATORU O, TOMOHIKO I. Process for the production of heat- and corrosion-resistant porous metal body [P]. USA Pat: 5762387, 1997- 09- 30.

[7] TOSHOYASU T, SATORU O, TOMOHIKO I. Corrosion-resistant metallic porous member and method of manufacturing the same [P]. USA Pat: 5582867, 1996- 12- 10.

[8] BANHART J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams [J]. Progress in Materials Science, 2001, 46: 559- 632.

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-10-25
作者简介: 蒋玉思(1974-), 男, 工程师, 主要从事泡沫金属、微弧氧化和热电材料等领域的研发工作, 联系地址: 广州有色金属研究院稀有金属研究所(510651)。