

聚氨酯海绵浸渗法制备高孔隙率泡沫铜

吴 成, 乔冠军, 王红洁, 金志浩

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 采用聚氨酯海绵浸渗法制备了具有高孔隙率(85%~95%)、通孔结构的泡沫铜。根据聚氨酯海绵浸渗法的工艺特点讨论了泡沫铜的烧结制度, 分析检测了泡沫铜成分, 并对一次浸渗和二次浸渗两种工艺流程制备得到的泡沫铜的孔隙形貌和压缩性能进行了对比。结果表明, 通过二次浸渗工艺可以改变泡沫铜孔壁微观组织结构, 并在孔隙率下降不大的情况下使泡沫铜的压缩应力平台从 0.5 MPa 提高到 1 MPa, 这对改善材料的能量吸收性能具有重要意义。

关键词: 泡沫铜; 烧结; 浸渗; 孔隙率

中图法分类号: TB383; TF125.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0722-04

多孔金属是近 20 年来国际上迅速发展起来的一种兼具功能和结构双重属性的新型工程材料^[1~3]。这种材料综合了低密度、高刚度、冲击吸能、消音降噪、电磁屏蔽、透气透水、低热导率以及良好的阻尼特性, 因此广泛应用于航天、航空、原子能、环保及电化学等行业^[4]。

多孔金属的制备方法主要包括铸造^[5]、发泡^[6]、沉积^[7]、烧结^[8]等。从发展方向来看, 大孔径(cm)立体网状及小孔径(μm)、低密度高孔隙率的泡沫金属是制备技术上突破的重点, 国内外学者在此方面做了许多各具特色的工作^[5~10]。高孔隙率通孔结构的泡沫金属可通过复模铸造、沉积(电沉积和气相沉积)或固体构架^[11]等方法获得, 然而这些方法都存在工艺复杂、成本高、材料选择范围窄等缺点。

聚氨酯海绵浸渗法具有工艺简单、孔隙可控、成本低廉等优点, 是制备高孔隙率泡沫陶瓷的一种颇有前景的方法^[12]。目前, 使用这种方法制备泡沫金属的研究报道还很少。本研究借鉴此方法, 以聚氨酯海绵为模板, 通过探索合适的工艺路线制备高孔隙率通孔结构的泡沫铜并对其成分、组织结构及压缩性能进行了分析检测。

1 实 验

实验所用材料为纯度 99.7%的紫铜粉、9PPI 聚氨酯海绵(PU)、4%的 NaOH 溶液、10%聚乙烯醇(PVA)、

5%甲基纤维素(MC)溶液、表面活性剂(自制)、1%氨水。铜粉购于上海旦迪金属材料有限公司, 粒度为 4.5~38 μm , 粉末颗粒为片状。聚氨酯海绵购于北京海绵总公司。

首先选用泡孔均匀、高开孔率的聚氨酯海绵并采用 4%的 NaOH 溶液做浸泡处理, 目的是去除油渍及增加表面粗糙度以改善海绵与水基浆料之间的润湿性和粘附性。按一定配比将铜粉、水、聚乙烯醇、甲基纤维素、表面活性剂和氨水调制成浆料, 室温下静置 24 h, 其中聚乙烯醇、甲基纤维素分别作粘结剂和分散剂, 表面活性剂和氨水用于改善浆料的流变特性。然后对海绵进行反复浸渗, 以流动空气去除多余浆料, 干燥后形成泡沫体素坯, 经焙烧使聚氨酯海绵分解, 同时铜在空气中氧化形成氧化铜。然后将氧化铜泡沫体在 900 $^{\circ}\text{C}$ 高真空下使金属氧化物分解并在 950 $^{\circ}\text{C}$ 进行烧结, 即获得高孔隙率通孔结构的泡沫铜。

在此工艺中, 为提高泡沫铜性能, 在氧化铜泡沫体分解成铜泡沫体后对其进行二次浸渗, 然后再进行烧结。图 1 为泡沫铜实物照片。

以 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪测定试样的相成分; 用 S-2700 型扫描电子显微镜观察试样的微观形貌; 用 SANS-CMT5104A 型电子万能试验机测定压缩性能, 试样尺寸为 25 mm×30 mm×27 mm, 压头运动速度为 2 mm/min。

收到初稿日期: 2008-03-31; 收到修改稿日期: 2008-06-20

基金项目: 国家“973”项目(2006CB601201)

作者简介: 吴 成, 男, 1976 年生, 博士生, 西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82665221, E-mail: wucheng2001@163.com

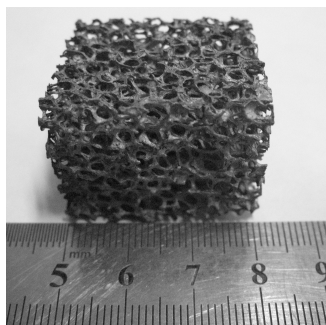


图1 泡沫铜样品照片

Fig.1 Photograph of Cu foam sample

2 结果与讨论

2.1 泡沫铜烧结制度

泡沫铜烧结制度主要包括3个阶段: 聚氨酯海绵分解阶段(室温~350 °C、空气)、氧化铜分解阶段(室温~900 °C、真空度 5×10^{-2} Pa)和泡沫铜烧结阶段(900~950 °C、真空度 13 Pa)。Yoshitake 等^[13]认为聚氨酯的热分解开始于 170~200 °C, 当温度达到 300 °C 左右, 聚氨酯分解完成。在第1阶段应控制加热速率, 如果升温过快, 会因有机物剧烈氧化产生大量气体造成泡沫体坍塌、开裂, 本实验在第1阶段的升温速率控制在 0.3 °C/min 左右。在去除海绵的过程中, 泡沫铜素坯在 220 °C 氧化为无强度的黑色氧化铜泡沫坯体, 因此第2阶段的目的是在高真空条件下将其原位分解成泡沫铜。在此阶段应控制加热速率和保温时间, 以免造成坯体坍塌及金属过度挥发, 本阶段选择的加热速率为 1 °C/min、保温 1.5 h。第3阶段为泡沫铜的烧结阶段。氧化铜在分解成铜的过程中会造成较多的空位, 孔壁结构较为疏松, 此时应提高烧结温度同时控制保温时间, 以促进烧结颈长大提高泡沫铜强度, 选择的保温时间为 2 h。

2.2 泡沫铜 XRD 分析

图2为原始网状结构和经压缩得到的致密结构泡沫铜的 XRD 图谱。由图2可以看出, 在烧除聚氨酯海绵的过程中形成的氧化铜泡沫体在 900 °C 高真空下 (5×10^{-2} Pa) 可分解得到泡沫铜。由于大量孔穴存在使得网状结构泡沫铜比致密化结构的泡沫铜的衍射峰较弱, 另外, 原始网状结构 (200) 晶面峰比 (111) 晶面峰强, 说明泡沫铜的晶粒形状不是球形。

2.3 泡沫铜微观结构形貌

图3为经一次浸渗烧结和二次浸渗烧结后泡沫铜的孔结构形貌。可以看出, 通过选择合适的聚氨酯模板可实现泡沫铜孔率结构的可控性, 二次浸渗烧

结后泡沫体的孔结构较一次浸渗烧结致密。图4为一次浸渗和二次浸渗烧结后泡沫铜孔壁结构的微观形貌。经二次浸渗烧结后, 孔壁表面粗糙度较大, 缺陷尺寸减小, 而数量大大减少, 这对泡沫铜的性能有较大影响。

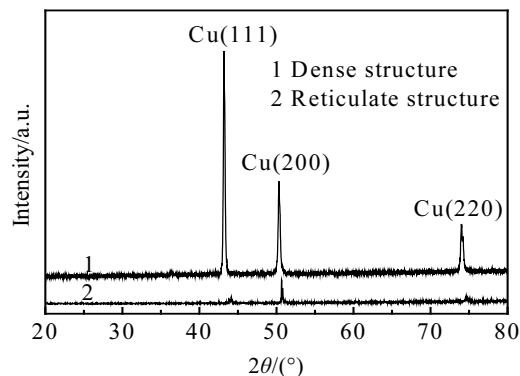


图2 泡沫铜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Cu foam

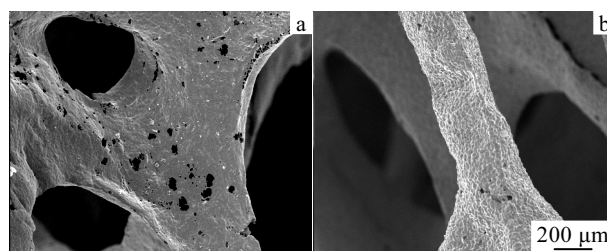


图3 泡沫铜孔结构形貌

Fig.3 Cell structure of copper foam: (a) single coating-sintering and (b) double coating-sintering

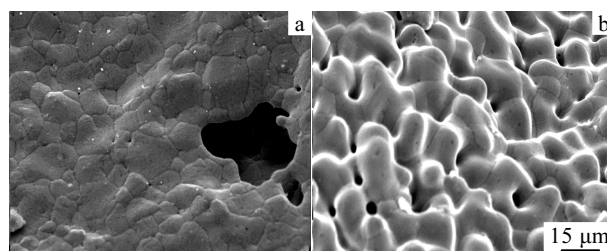


图4 泡沫铜孔壁微观形貌

Fig.4 Microstructure of the cell wall of the copper foam: (a) single coating-sintering and (b) double coating-sintering

2.4 泡沫铜的压缩性能

采用称量法计算泡沫铜的孔隙率 ε :

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{m}{V\rho_s}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, m 为泡沫铜的质量; V 为泡沫铜表观体积; ρ_s 是致密铜的密度 8.93 g/cm³。

一次浸渗烧结和二次浸渗烧结制备的泡沫铜工程应力-应变曲线如图 5 所示。两种泡沫铜的应力-应变曲线可以通过变形机制的关联分为 3 个区^[14]：试样的变形以孔壁的压缩变形为主的弹性变形区；接着是一个长长的坍塌平台区，平台与孔穴的坍塌相关联，变形以孔壁产生弯曲为主，应力增加缓慢；继续加载时达到密实化区，多数孔坍塌以至相对的壁面接触，应力迅速增大。

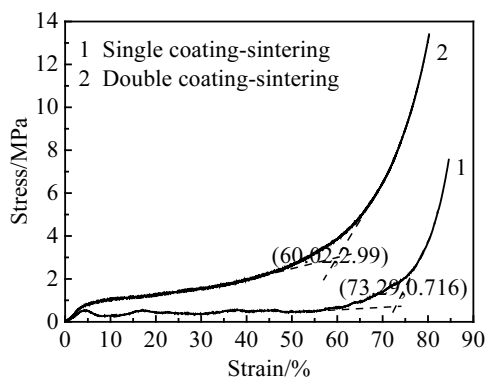


图 5 泡沫铜压缩应力-应变曲线

Fig.5 Compressive stress-strain curves of the copper foam

压缩应力平台的大小对材料的能量吸收性能有着重要意义^[2]。一次浸渗烧结后泡沫铜的孔隙率为 91.6%，表观密度为 0.745 g/cm³，压缩平台应力为 0.5 MPa；二次浸渗烧结后泡沫铜孔隙率下降不大为 89.8%，表观密度为 0.904 g/cm³，压缩平台应力为 1 MPa。

Ashby^[15]用简单的立方体孔单元模型推导出平台应力和基体金属屈服强度的表达式，认为当孔棱的塑性变形开始后，应力就达到平台应力水平。表达式如下：

$$\sigma_{pl} \approx 0.3\sigma_{ys} \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{3/2} \quad (2)$$

致密化应变的表达式为：

$$\varepsilon_d = \alpha \left(1 - 1.4 \frac{\rho^*}{\rho_s} + 0.4 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^3 \right) \quad (3)$$

式中， σ_{pl} 为泡沫金属平台应力， σ_{ys} 为基体金属的屈服强度， ρ^* 为泡沫金属表观密度， ρ_s 为基体的密度， ε_d 为致密化应变， α 为 0.9~1 的常数。纯铜的屈服强度为 70 MPa，根据式(2)，一次浸渗烧结得到的孔隙率为 91.6% 的泡沫铜的平台应力为 0.5 MPa，这和实验数据相吻合。对于二次浸渗烧结工艺得到的孔隙率为 89.8% 泡沫铜，按式(2)计算其平台应力为 0.676 MPa，

而实验结果则为 1 MPa。取 α 为 0.9，根据式(3)，一次浸渗烧结和二次浸渗烧结得到的泡沫铜的致密化应变分别为 79.5% 和 77.28%，实验结果分别为 73.29% 和 60.02%，均小于理论计算值，这与真实泡沫金属结构的复杂性与理论计算所作的假设有关。

3 结 论

1) 采用传统制备泡沫陶瓷的聚氨酯海绵浸渗法，通过合理选择工艺参数，可以制备出高孔隙率（85%~95%）、开孔结构的泡沫铜。

2) 在高真空条件下（ 5×10^{-2} Pa）可使氧化铜泡沫体分解为泡沫铜；由于结构的差异，网状结构泡沫铜比致密化后泡沫铜的衍射峰弱。

3) 与一次浸渗烧结相比，二次浸渗烧结后的泡沫铜孔壁表面粗糙度较大，缺陷尺寸减小而数量大大减少，孔隙率变化不大，但其压缩应力平台从 0.5 MPa 提高到 1 MPa。一次浸渗烧结后的泡沫铜应力平台实验数据与理论计算相符，二次浸渗烧结后的泡沫铜实验数据略高于理论计算值；一次浸渗和二次浸渗泡沫铜的致密化应变值分别为 73.29%、60.02%，均小于理论计算值。

参考文献 References

- [1] Gibson L J, Ashby M F. *Cellular Solids Structure and Properties*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1997: 12.
- [2] Ashby M F. *Metallic Trans*[J], 1983, 14: 755
- [3] Zettl B, Mayer H et al. *Materials Science and Engineering*[J], 2000, 292: 1
- [4] John Banhart. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46: 559
- [5] Xu Qingyan, Chen Yuyong, Li Qingchun. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 1999, 15(1): 63
- [6] Miyoshi T, Aiporas I M. *Advanced Engineering Materials*[J], 2002, 2(4): 179
- [7] Badiche X, Forest S, Guibert T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 289: 276
- [8] Taylor N, Dunana D C, Mortensen A. *Acta Metall Mater*[J], 1993, 41: 955
- [9] Velez O D, Tessier P M, Lenhoff A M. *Nature*[J], 1999, 401(753): 548
- [10] Kulinowski K M, Jiang P, Waswani H. *Advanced Materials*[J], 2000, 12(11): 838
- [11] Schwartz D S, Shih D S, Evans A G. *Proc Porous and Cellular Materials for Structural Applications*[M]. Warrendale: PA, 1998: 25
- [12] Schwartzwalder K, Somers A V. *US Patent*, 3090094[P].

1963-05-21

Engineering[J], 1999, 270: 113

[13] Yoshitake N, Furukawa M. *J Anal Appl Pyrolysis*[J], 1995, 33: 269

[15] Ashby M F, Evans A G, Fleck N A *et al. Metal Foams: A Design Guide*[M]. [S.l.]: Butterworth Heinemann, 2000: 253

[14] Andrews E, Sander W, Gibson L J. *Materials Science and*

Preparation of High Porosity Copper Foam by Polyurethane Sponge Impregnation Method

Wu Cheng, Qiao Guanjun, Wang Hongjie, Jin Zhihao

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The polyurethane sponge impregnation method was used to prepare copper foam with a high porosity (85%~95%) and open-cell structure. The sintering technology was discussed in accordance with the characteristics of this method. Additionally, the composition of copper foam was analyzed and the microstructure and compressive performances of copper foam fabricated by single-impregnating and double-impregnating were measured and compared. It is indicated that the microstructure at cell wall of the copper foam can be changed and the porosity decreases slightly after treatment of double impregnating, but the compressive stress level increases from 0.5 MPa to 1 MPa which is of great importance for improving the performance of material energy absorption.

Key words: copper foam; sintering; impregnation; porosity

Biography: Wu Cheng, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82665221, E-mail: wucheng2001@163.com