

回收粉煤灰制备多孔空心球结构吸声材料 及其性能研究

石劲鹏¹ 钱 静² 张贵一³ 靳玉俊¹ 雷 钊¹ 杨文澍^{1*}

(1.哈尔滨工业大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150080;

2.中国科学院光电技术研究所,成都 610200;

3.上海航天精密机械研究所,上海 201600)

摘 要 以工业废料回收处理后的粉煤灰空心球微珠为原材料,以脲醛树脂、酚醛树脂、环氧树脂 E-51、特种树脂为基体,制备了多孔空心球结构吸声材料,并对其显微组织、吸声性能和压缩性能进行研究。结果表明:酚醛树脂基体复合材料和环氧树脂基体复合材料分别在 180℃/2h 和 170℃/2h 时实现了较好的复合。两种复合材料的吸声性能从趋势上与 Delany-Bazley 经验吸声模型吻合较好,且环氧树脂基体复合材料在低频和高频阶段的吸声性能优于酚醛树脂基体复合材料。同时环氧树脂基体复合材料的压缩强度(约 8MPa)显著高于酚醛树脂基体复合材料(约 3.5MPa)。断口分析表明粉煤灰空心球与环氧树脂基体的界面结合强度要高于其与酚醛树脂基体的结合强度。

关键词 多孔材料,多孔空心球结构,粉煤灰,显微组织,声学性能,压缩性能

Preparation and performance of HSS porous material for sound absorption from recycled fly ash

Shi Jinpeng¹ Qian Jing² Zhang Guiyi³ Jin Yujun¹ Lei Zhao¹ Yang Wenshu¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080;

2.Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Science, Chengdu 610200;

3.Institute of Aerospace Precision Machinery Research, Shanghai 201600)

Abstract Recycled fly ash from industrial waste and the thermoplastic resins (urea formaldehyde resin, phenolic resin, epoxy resin E-51, special resin) were used as the reinforcement and matrix to prepare the porous materials with hollow sphere structure (HSS), respectively, and their microstructure, sound absorption and compressive properties were investigated. It was found that the phenolic resin matrix and epoxy resin matrix composites were well fabricated at 180℃/2h and 170℃/2h, respectively. Moreover, the trends of the sound absorption properties of the phenolic resin matrix and epoxy resin matrix composites agreed well with the Delany-Bazley empirical model. Meanwhile, the epoxy resin matrix composites demonstrated better sound absorption properties than that of the phenolic resin matrix composites both in low and high frequencies. Furthermore, the epoxy resin matrix composites showed higher compressive strength (8MPa) than that of the phenolic resin matrix composites (3.5MPa). The fracture surface observation indicated that the interfacial bonding strength of fly ashes-epoxy resin was higher than that of fly ashes-phenolic resin interface.

Key words porous material, hollow sphere structure(HSS), recycled fly ash, microstructure, sound absorption, compressive property

现代工业的发展导致了包括噪音污染在内的许多环境问题^[1-3]。为了解决噪音污染,商业应用中广

泛应用具有轻质、优异的吸声性能和防火特性纤维多孔材料作为建筑吸声材料。但是,玻璃棉或岩棉

基金项目:国家自然科学基金(51501047 和 51871073);中国博士后基金(2016M590280 和 2017T100240);黑龙江省博士后基金(LBH-Z16075);中央高校基本科研业务费专项(HIT.NSRIF.20161 和 HIT.MKSTISP.201615)

作者简介:石劲鹏(1997-),男,本科,主要研究方向为功能陶瓷基复合材料。

联系人:杨文澍(1985-),男,博士,讲师,主要研究方向为金属基复合材料设计与应用研究。

在运输和使用过程中会产生飞尘污染^[2-3],发展替代性的多孔吸声材料是一个趋势^[4-9]。

研究表明,亚毫米或微米级的开孔尺寸有利于吸收低频噪音,具有宽频吸声的特性。多孔空心球结构由于兼具较好的声学性能和力学性能,近年来受到大家的广泛关注。Riegel 等^[10]研究了金属多孔空心球结构(HSS)材料的激光钻孔加工工艺。Lhuissier 等^[11]对以金属 HSS 为芯材的金属三明治结构作了研究。Winkler 等^[12]探索了金属 HSS 的结构声传导特性。粉煤灰是一种工业废料,也有空心球结构。Li 等^[13-14]采用飞灰微珠为空心球和磷酸铝为粘接剂,制备了 HSS 材料,采用多重表征方法,从多尺度、多维度和可视化/定量角度研究了 HSS 材料的孔结构特征。但粉煤灰空心球与树脂基体复合后的吸声和力学性能目前研究较少。

本研究以工业废料回收处理后的粉煤灰空心球微珠为原材料,以热塑性树脂为基体,制备了多孔空心球结构吸声材料,并对其显微组织、吸声性能和压缩性能进行研究。

1 实验部分

1.1 样品的制备

采用发电厂粉煤灰微珠(Φ 100 μ m)作为多孔材料的原材料。粉煤灰主要为非晶玻璃相石英(SiO_2)和晶体莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$),具有成本低廉、声学性能优越的优点,在绿色生产、工业废物回收利用的背景下具有很大的应用开发潜力。

基于工艺操作性和回收性能,本实验选择了热塑性树脂,分辊选取脲醛树脂、酚醛树脂、环氧树脂 E-51 和特种树脂 44A 作为基体进行研究,根据各种树脂基体的固化温度特性开展固化工艺研究,详细的固化工艺见表 1。

表 1 本研究中所采用的树脂类型及其固化工艺

组数	粉煤灰 微珠 质量/g	树脂种类	树脂 组分 A/g	树脂 组分 B/g	固化 温度/ ℃	固化 时间/ h
1	50	脲醛树脂	15	—	室温	1
2	50	脲醛树脂	15	—	80	1
3	50	脲醛树脂	15	—	140	1
4	50	酚醛树脂	15	—	120	1
5	50	酚醛树脂	15	—	150	1
6	50	酚醛树脂	15	—	180	1

续表

组数	粉煤灰 微珠 质量/g	树脂种类	树脂 组分 A/g	树脂 组分 B/g	固化 温度/ ℃	固化 时间/ h
7	50	酚醛树脂	15	—	180	2
8	50	环氧树脂 E-51	15	7.5	150	1
9	50	环氧树脂 E-51	15	7.5	170	1
10	50	环氧树脂 E-51	15	7.5	170	2
11	50	环氧树脂 E-51	15	7.5	180	1
12	50	特种树脂 44A	15	7.5	120	1
13	50	特种树脂 44A	15	7.5	150	1
14	5	酚醛树脂	1.5	—	180	2
15	5	环氧树脂 E-51	1.5	0.75	170	2
16	5	特种树脂 44A	1.5	0.75	150	1

1.2 表征与测试

采用驻波管吸声系数测试仪进行本次多孔材料的吸声性能测定^[15-16]。驻波管法所需要的试样尺寸为 Φ 30mm 和 Φ 100mm,可直接由订制的石墨模具制备获得。其中 Φ 30mm 试样用于测试高频波段吸声性能(1600~6300Hz), Φ 100mm 试样用于测试低频波段吸声性能(250~1600Hz)。

静态压缩实验采用万能电子试验机(Zwick 型),试样尺寸为 20mm $\times$ 20mm $\times$ 20mm。测试标准为 ASTM:D1621。

采用场发射环境扫描电镜(SEM, Quanta 200FEG 型)对粉煤灰空心球微珠板的压缩断口进行分析表征,研究压缩裂纹的产生及扩展行为,孔隙和微珠与树脂的结合情况。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

对固化成型后的板材进行初步分析。脲醛树脂基体复合材料中有 3 组未能成型;特种树脂基体复合材料得到的吸声板成型后,吸声板上微珠发生脱落,成型性能不理想;而环氧树脂基体复合材料和酚醛树脂基体复合材料的实验结果良好。在酚醛树脂基体复合材料中,第 7 组试样质量最佳;而在环氧树脂基体复合材料(8—11 组)中,第 10 组试样质量最佳,可初步判断固化温度稍长得到的固化效果更好。因此可将这两组工艺制备的 100mm 宽板作为性能测试分析和微观组织测试分析的研究对象,SEM 结

果见图 1。

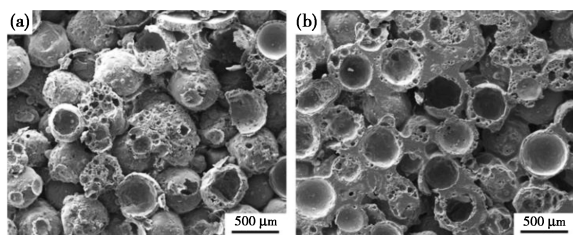


图 1 第 7 组试样(a)和第 10 组试样(b)的 SEM 图

由图可见,粉煤灰空心球在复合材料中仍呈较规则的圆球形。在两种复合材料中,粉煤灰空心球与基体均形成了较好的结合,同时粉煤灰空心球分布较均匀。但是需要指出的是,酚醛树脂基体复合材料在试样磨制过程中,出现了较多粉煤灰空心球的脱落现象,而环氧树脂基体复合材料结合较好,未出现明显的粉煤灰空心球脱落现象,这从一个方面反映了粉煤灰空心球与酚醛树脂的结合力较弱,这也从其压缩性能得到了验证。

2.2 声学性能分析

第 7 组试样和第 10 组试样在低频和高频波段的吸声性能变化情况见图 2。由图 2(a)可知,在低频波段(0~1000Hz)范围内第 7 组试样和第 10 组试样均表现出较低的吸声性能,但环氧树脂基体复合材料的吸声系数略高于酚醛树脂基体复合材料。随着频率的升高,两者的吸声系数均上升。在中高频阶段(1000~3000Hz),两者的吸声性能没有明显差别,但仍都随着频率的升高而增加;在高频阶段(3000~6500Hz),吸声性能基本稳定不变,不再随着频率的增加而显著增加,在一定范围呈波动变化,

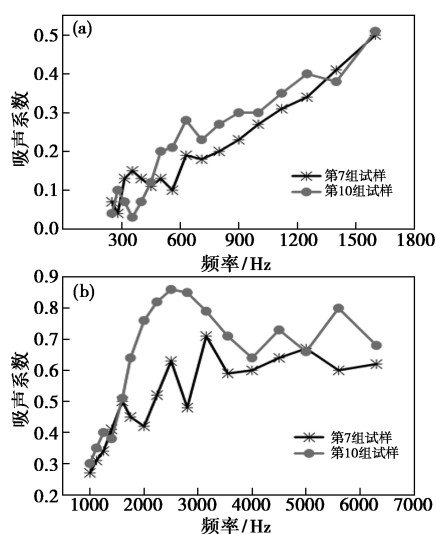


图 2 第 7 组试样和第 10 组试样在低频波段(a)和高频波段(b)的吸声性能变化情况图

吸声系数较峰值有了一定程度的减少。第 10 组试样在高频阶段的吸声系数约为 0.75,而第 7 组试样约为 0.65。整体而言,环氧树脂基体复合材料在低频和高频阶段的吸声性能优于酚醛树脂基复合材料。

多孔材料的吸声性能通常用 Delany-Bazley 经验吸声模型进行描述。在大量实验基础上,Delany 和 Bazley 提出了多孔材料以流阻率 σ 为变量的特征阻抗 Z_c 和传播常数 k 的经验表达式^[17],见式(1)~式(2)。

$$Z_c = \rho_0 c_0 (1 + 0.057X^{-0.754} - j0.087X^{-0.732}) \quad (1)$$

$$k = \frac{\omega}{c_0} (1 + 0.0978X^{-0.700} - j0.189X^{-0.595}) \quad (2)$$

式中, X 为无量纲参数,见式(3)。

$$X = f\rho_0/\sigma \quad (3)$$

式中, ρ_0 为空气密度,约 1.20kg/m^3 ; c_0 为空气中声速,约 340m/s ; ω 为声场中空气质点运动的角频率, $\omega = 2\pi f$ (rad/s); f 为声波频率,Hz; σ 为多孔材料流阻率, $\text{N}\cdot\text{s/m}^4$,这里 σ 的值取 1.274×10^5 。

从微观尺度,多孔空心球结构(HSS)材料包含气相和固体骨骼相,是非均质介质。然而,Delany-Bazley 吸声模型是基于宏观尺度参量“流阻率 σ ”来描述多孔材料的吸声机理。应用等价流体假设,在宏观尺度将 HSS 材料看作是均匀且各向同性的声学介质,由各向同性的流体介质取代,如图 3 所示。考虑各向同性的阻尼流体,在声场中由于声强 p 和空气质点速率 v 不同相,具有复有效密度 ρ 和复体积模量 K 。

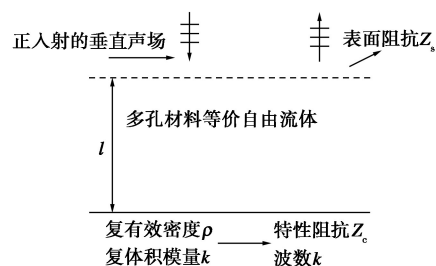


图 3 宏观尺度 HSS 材料的各向同性流体假设示意图

考虑正入射的平面声场,等价自由流体的表面声阻抗 Z_s 可表达为式(4)。

$$Z_s = -jZ_c \cdot \cot(kl) \quad (4)$$

由上述讨论可知,正入射的平面声场中 HSS 材料的表面声阻抗与等价自由流体相同。所以,正入射平面声场中 HSS 材料的吸声系数 α 可表达式为式(5)。

$$\alpha = \frac{4Re(\frac{Z_s}{\rho_0 c_0})}{[Re(\frac{Z_s}{\rho_0 c_0} + 1)]^2 + [Im(\frac{Z_s}{\rho_0 c_0})]^2} \quad (5)$$

基于 Delany-Bazley 经验吸声模型的吸声性能计算结果与第 7 组试样和第 10 组试样实验结果对比情况见图 4。由图可见,基于 Delany-Bazley 经验吸声模型的吸声性能计算结果与两组试样的实验测试结果在总体趋势上吻合较好,其中在中低频带(约 $f=100\sim 1000\text{Hz}$),频谱特征符合的较好,数值接近且规律一致;但是在较高频带(约 $f>3000\text{Hz}$),基于 Delany-Bazley 经验吸声模型的预测结果与实际测试结果存在较大的偏差。这主要是由于 Delany-Bazley 经验吸声模型的宏观参量“流阻率 σ ”难以完整、准确地表征多孔材料的孔结构特征,因此在描述高流阻、颗粒多孔材料的吸声性能时,误差较大。

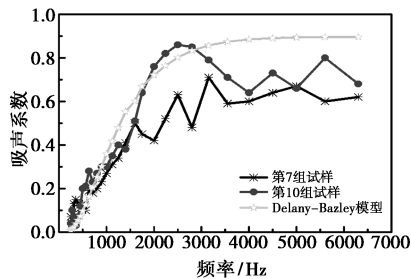


图 4 基于 Delany-Bazley 经验吸声模型的吸声性能计算结果与实验结果对比图

2.3 力学性能分析

将多孔材料制作成吸声板时,要求其结构具有一定的支撑强度。对第 7 组试样和第 10 组试样进行静态压缩实验^[18],结果见图 5。由图可见,两种复合材料的变形行为均可以分为 3 个阶段:弹性变形阶段、峰值变形阶段和平台变形阶段^[19]。在类似的弹性变形阶段,应力随压缩位移成线性关系变化,在压缩位移接近 3mm 时,压缩应力达到峰值,平均约为 3.5MPa,而后出现压缩平台,在压缩位移为 6~8mm 左右进入失效阶段。第 10 组试样在变形

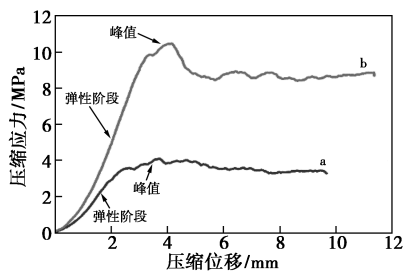


图 5 第 7 组试样(a)和第 10 组试样(b)的压缩应力应变曲线图

过程中的应力曲线与第 7 组试样基本相同,压缩位移在 3mm 以前为弹性变形阶段,压缩应力峰值平均值约为 8MPa,之后出现压缩平台,在压缩位移为 8~10mm 左右进入失效阶段。

2.4 断口 SEM 分析

第 7 组试样和第 10 组试样的断口 SEM 图见图 6。由图可见,在第 7 组试样的断口区域有大量未破坏的粉煤灰空心球,其断裂机制主要是粉煤灰空心球与酚醛树脂基体脱粘而导致的破坏;在第 10 组试样的断口区域则未观察到完整的粉煤灰空心球,其断裂机制主要是粉煤灰空心球的断裂破坏。由于断裂主要集中于材料最薄弱的区域,因此可以推定酚醛树脂基体与粉煤灰空心球的界面结合强度要低于环氧树脂基体与粉煤灰空心球的界面结合强度。

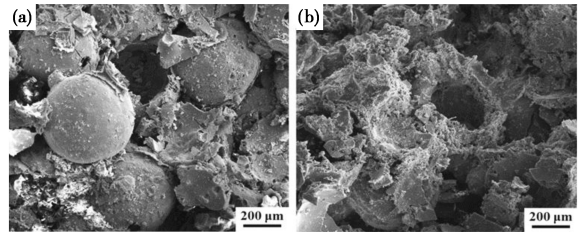


图 6 第 7 组试样(a)和第 10 组试样(b)的断口 SEM 图

3 结论

以粉煤灰空心球(100 μm)为增强体,分别以脲醛树脂、酚醛树脂、环氧树脂 E-51、特种树脂为基体,制备了多孔吸声材料,并对其显微组织、吸声性能和压缩性能进行研究。

酚醛树脂基体复合材料在 180 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 时复合质量较好,而环氧树脂基体复合材料在 170 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 时复合质量较好。在上述两种复合材料中,粉煤灰空心球在复合材料中仍呈较规则的圆球形,分布较均匀,并与基体树脂均形成了较好的结合。两种复合材料的吸声性能在低中频阶段(0~3000Hz)均随频率的升高而增强,但在高频阶段(3000~6500Hz)基本稳定不变。环氧树脂基体复合材料在低频和低频阶段的吸声性能优于酚醛树脂基复合材料。两种复合材料的吸声性能从趋势上与 Delany-Bazley 经验吸声模型吻合较好。

两种复合材料的变形行为均可分为 3 个阶段:弹性变形阶段、峰值变形阶段和平台变形阶段,而环氧树脂基体复合材料的压缩强度(约 8MPa)显著高于酚醛树脂基体复合材料(约 3.5MPa)。酚醛树脂

基体复合材料的断裂机制主要是粉煤灰空心球与酚醛树脂基体脱粘而导致的破坏;而环氧树脂基体复合材料的断裂机制主要是粉煤灰空心球的断裂破坏。这表明粉煤灰空心球与环氧树脂基体的界面结合强度要高于其与酚醛树脂基体的结合强度。

参考文献

- [1] 刘静民.城市环境噪声污染与控制措施探讨[J].中国高新技术企业,2016(7):76-77.
- [2] Huh S Y, Shin J. Economic valuation of noise pollution control policy: does the type of noise matter? [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25 (30): 30647-30658.
- [3] 段元慧.城市环境噪声污染与控制措施分析[J].环境与发展, 2017, 29(10): 56-57.
- [4] Arenas J P, Crocker M J. Recent trends in porous sound absorbing materials[J]. Sound & Vibration, 2010, 44(7): 12-17.
- [5] Öchsner A. Guest editorial: materials letters special issue on hollow sphere structures[J]. Materials Letters, 2009, 63 (13-14): 1107-1108.
- [6] Fallet A, Lhuissier P, Salvo L, et al. Multifunctional optimization of random hollow sphere stackings[J]. Scripta Materialia, 2013, 68(1): 35-38.
- [7] Wang Y H, Zhang C C, Ren L Q, et al. Influences of rice hull in polyurethane foam on its sound absorption characteristics [J]. Polymer Composites, 2013, 34(11): 1847-1855.
- [8] Oliva D, Hongisto V. Sound absorption of porous materials-accuracy of prediction methods[J]. Applied Acoustics, 2013, 74(12): 1473-1479.
- [9] Karhu M, Lindroos T, Uosukainen S. Manufacturing and modelling of sintered micro-porous absorption material for low frequency applications[J]. Applied Acoustics, 2014, 85: 150-160.
- [10] Riegel H, Merkel M, Öchsner A. Laser drilling of hollow

sphere structures[J]. Materwiss Werkstofftech, 2014, 45 (5): 406-412.

- [11] Lhuissier P, Fallet A, Salvo L, et al. Metallic sandwich structures with hollow spheres foam core[J]. Symposium Proceedings Architectural Multifunctional Materials, 2009, 1188: 137-142.
- [12] Winkler R, Pannert W, Merkel M, et al. Structure borne sound in metallic hollow sphere structures[J]. Materwiss Werkstofftech, 2011, 42(5): 365-369.
- [13] Li R F, Wu G H, Jiang L T, et al. Characterization of multi-scale porous structure of fly ash/phosphate geopolymer hollow sphere structures: from submillimeter to nano-scale[J]. Micron, 2015, 68: 54-58.
- [14] Li R F, Wu G H, Jiang L T, et al. Interface microstructure and compressive behavior of fly ash/phosphate geopolymer hollow sphere structures[J]. Materials and Design, 2015, 68: 585-590.
- [15] Pannert W, Winkler R, Merkel M. On the acoustical properties of metallic hollow sphere structures (MHSS) [J]. Materials Letters, 2009, 63(13-14): 1121-1124.
- [16] Smith C D, Parrott T L. Comparison of three methods for measuring acoustic properties of bulk materials[J]. The Journal of the Acoustical Society of America, 1983, 74 (5): 1577-1582.
- [17] Allard J, Atalla N. Propagation of sound in porous media: modelling of sound absorbing materials[M]. Second Edition ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009, 37-43.
- [18] Sznyszewski S T, Smith B H, Hajjar J F, et al. The mechanical properties and modeling of a sintered hollow sphere steel foam[J]. Materials & Design, 2014, 54: 1083-1094.
- [19] Meille S, Lombardi M, Chevalier J, et al. Mechanical properties of porous ceramics in compression: on the transition between elastic, brittle, and cellular behavior[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(15): 3959-3967.

收稿日期: 2018-08-09

(上接第 73 页)

- [2] Alkbir M F M, Sapuan S M, Nuraini A A, et al. Fibre properties and crashworthiness parameters of natural fibre-reinforced composite structure: a literature review[J]. Composite Structures, 2016, 148: 59-73.
- [3] Ho M, Wang H, Lee J, et al. Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites[J]. Composites: Part B, 2012, 43(8): 3549-3562.
- [4] 盛旭敏.麻纤维/异种纤维/聚合物复合材料研究进展[J].化工新型材料, 2018, 46(12): 238-241, 246.
- [5] 盛旭敏, 徐梁, 李又兵, 等.聚丙烯/红麻纤维复合材料性能的研究[J].塑料科技, 2011, 39(9): 53-56.
- [6] Pérez-Fonseca A A, Robledo-Ortiz J R, Ramirez-Arreola D E, et al. Effect of hybridization on the physical and mechanical

properties of high density polyethylene-(pine/agave) composites[J]. Materials and Design, 2014, 64: 35-43.

- [7] Fernandes E M, Mano J F, Reis R L. Hybrid cork-polymer composites containing sisal fibre: morphology, effect of the fibre treatment on the mechanical properties and tensile failure prediction[J]. Composite Structures, 2013, 105: 153-162.
- [8] Dwivedi U K, Chand N. Influence of MA-g-PP on abrasive wear behaviour of chopped sisal fibre reinforced polypropylene composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209: 5371-5375.
- [9] Jarukumjorn K, Suppakarn N. Effect of glass fiber hybridization on properties of sisal fiber-polypropylene composites[J]. Composites: Part B, 2009, 40: 623-627.

收稿日期: 2019-05-27