

装备科技译著出版基金

 Springer

定向孔多孔金属

——制备、性能及应用

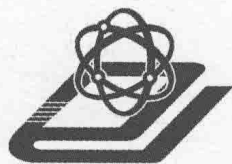
Porous Metals with Directional Pores

【日】中嶋英雄 著 杜昊 译



国防工业出版社

National Defense Industry Press



装备科技译著出版基金

定向孔多孔金属 ——制备、性能及应用

Porous Metals with Directional Pores

[日] 中嶋英雄 著
杜 昊 译

国防工业出版社

· 北京 ·

著作权合同登记 图字:军-2016-048号

图书在版编目(CIP)数据

定向孔多孔金属:制备、性能及应用/(日)中嶋英雄著;杜昊译. —北京:国防工业出版社,2017.4
书名原文:Porous Metals with Directional Pores
ISBN 978-7-118-11244-3

I. ①定… II. ①中… ②杜… III. ①多孔金属—金属加工 IV. ①TF125.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第113393号

Translation from English language edition:

Porous Metals with Directional Pores

by Hideo Nakajima

Copyright © 2013 Springer Japan

Springer Japan is a part of Springer Science+Business Media

All Rights Reserved

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 13¼ 字数 235 千字

2017年4月第1版第1次印刷 印数 1—2000册 定价 149.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

序

泡沫与多孔金属按其制备工艺、性能与应用分为闭孔与通孔两种类型。前者吸能性能优异,适合做热障材料。而通孔多孔金属应用广泛,包括冲击缓冲、吸声部件、过滤器、液体控流装置、热交换器、热沉散热、内冷形状记忆部件、催化剂载体以及生物植入材料等。

定向孔多孔金属由乌克兰国家冶金科学院原始发明。在氢压下创立了若干金属-氢二元共晶相图。在合金共晶温度冷却,金属相凝固结晶的同时氢析出,沿冷却方向形成有序排列的长圆柱状气孔,它具有比其他多孔金属强度高的独特性能,被命名为 Gasar 材料(或称 Gaserite 材料)。

中嶋英雄教授于 1996 年访问乌克兰冶金科学院后,在大阪大学开拓了这一领域的研究工作。他用毕生精力潜心研究,建树良多。在基础方面深化了对气孔成核与长大机理及气孔尺寸和分布的控制规律的研究;在制备技术方面,创新性发展了连续区熔和连续铸造定向孔多孔金属,以及制备多孔陶瓷技术。在定向孔材料的性能方面,进行了系统、细致的研究,获得了大量有价值的数据,包括反映力学性能的拉、压强度和疲劳数据以及声学、热及电磁性能数据,为应用提供了指导和依据。本书集中嶋教授研究之大成,是十分有价值的专著。

译者中国科学院金属研究所杜昊副研究员建立了 25kg 大型 Gasar 装置,成功地研究出纵向或径向有序排列的大尺寸和高质量定向孔多孔金属材料。2011 年他访问中嶋英雄研究室,合作发展了后处理技术,至今研究了多种后处理改性的 Gasar,扩大了抗冲刷、耐腐蚀的应用领域,是 Gasar 改性方面的开拓者之一。他今将中嶋教授专著译为中文,适合从事这一领域的科学工作者、工程技术人员和研究生阅读,并从中获益。

中科院金属所 李铁藩

2016 年 4 月

于沈阳

译者序

受中嶋英雄教授邀请,译者曾于2011年10月至12月在大阪大学他的实验室担任客员准教授,并因此深入体会和感受了中嶋教授及团队成员在定向孔(根据外形,作者曾更多称为藕状,本书中,作者多采用了定向孔,但也保留藕状名字,译者根据原文对应翻译,下同)多孔金属领域全面、扎实和系统的工作成果。获得本书英文版出版的消息后,译者就与中嶋英雄教授取得了联系,希望将本书翻译成中文,从而使更多的中国读者能够了解和喜欢定向孔多孔金属。

根据中嶋英雄教授及其领导的团队所开展的研究工作,本书围绕定向孔多孔金属的制备、结构表征、性能、后处理及应用进行了详细的介绍、分析和讨论,是迄今为止有关定向孔多孔金属的研究和发展最全面、最详细的专著。中嶋英雄教授是定向孔多孔金属研究领域的开拓者之一,他在本书中全面论述了定向孔多孔金属的制备方法,并针对导热性能较差的合金或陶瓷等材料提出了区域熔炼方法;侧重力学性能,从不同层次研究了这种多孔金属的结构与性能关系;讨论了多样化的后处理手段;介绍了作者及团队开发的定向孔多孔金属应用产品,提供了大量的基础数据,对定向孔多孔金属的应用和市场前景进行了描述和评价,系统而详尽地反映了定向孔多孔金属的研发现状,为今后的发展指明了方向。

目前国内从事定向孔多孔金属研究开发的单位和部门主要包括清华大学、北京科技大学、昆明理工大学和中国科学院金属研究所等。随着我国工业化进程的加快,定向孔多孔金属的高水平系统化研究和规模化工业生产必将迎来更好的发展机会。目前,国内几乎没有定向孔多孔金属的专著。因此,本书的翻译出版,希望能在以下几个方面有积极的作用及实质性的贡献:全面介绍定向孔多孔金属的研发动态,提升我国定向孔多孔金属的研究开发水平,促进相关产业的产业化进程,最终实现我国定向孔多孔金属的工业化应用。

本书由中国科学院金属研究所杜昊副研究员翻译,中国科学院金属研究所熊天英研究员和东北大学罗洪杰教授审校。本书的翻译出版得到了国防工业出

版社和广东省科技计划项目(项目编号:2013A090100003)的资助和支持。中国科学院金属研究所李依依院士、李铁藩研究员、杨柯研究员、孙超研究员、官骏研究员,四川大学原子核科学技术研究所汪渊研究员,沈阳工业大学宋贵宏副教授以及东北大学姚广春教授对本书的翻译出版给予了指 导和支持,提出了很多建设性的意见和建议,译者在此表示衷心的感谢。

本书内容多,涉及面广,是中嶋英雄教授及其团队成员的成果总结和智慧结晶。译者虽多年从事相关研究,但难免有错误和不妥之处,敬请广大读者指正。

杜昊

2016 年 2 月

于中国科学院金属研究所

前 言

多孔金属包括泡沫、海绵态、蜂窝状、定向孔、烧结态等类型,拥有出众的吸声、衰减、过滤等性能,越来越被认为是一种轻质的结构和功能一体化材料。从基础研究和工业应用两个方面看,多孔金属都是一种新型的、具有应用前景的工程材料。为了更好地实现多孔金属的应用,首先要解决多孔金属制备过程中包括气孔尺寸均匀性、气孔率由不同因素控制等问题。在此基础上,还需要充分理解和明晰多孔金属的性能。围绕这些目标,目前对于多孔金属和泡沫金属的科学技术研究已经取得了实质性的进展和深入。

不难理解,多孔金属和泡沫金属对于解决 21 世纪所面临的一些重要问题,如环保、老龄化以及能源等问题非常有益。例如,泡沫铝有望用于汽车碰撞吸能以及吸声应用,具有细长、定向孔的多孔金属可用于医疗设施、机器零部件、热沉等。多孔金属和泡沫金属有不同的制备方法,分为粉末烧结、发泡以及铸造技术。根据气孔率的大小,多孔金属被细分为多孔金属和泡沫(蜂窝状)金属。

在多孔金属和泡沫金属家族中,具有定向孔的多孔金属,也被称为藕状金属和 Gasar 金属,因其长圆柱状气孔沿某一方向定向排列,获得了极大的关注,并被认为是一种新型的多孔金属。目前,已经有了大规模生产这种多孔金属的制备方法。定向孔多孔金属独特的物理、化学以及力学性能已经被逐渐挖掘和深入理解。此外,具有工业化生产规模的几个应用也取得了明显进展。因此,现在已经具备组织和推出定向孔多孔金属这门科学和相应技术的成熟时机。希望读者能够充分了解和理解定向孔多孔金属的研究和发展现状,并应用于各自的研究领域。

中嶋英雄

完成于日本敦贺,日本吹田

致 谢

作者感谢韩国仁荷大学 S. K. Hyun 教授,茨城大学 T. Ikeda 教授,早稻田大学 S. Suzuki 教授,大阪大学 M. Tane 博士、T. Ide 博士、K. Nakata 教授、M. Hirao 教授、H. Utsunomiya 教授、T. Nakano 教授、S. Fujimoto 教授,名古屋工业大学 O. Yoshinari 教授,日本大学 S. Ueno 博士,东北大学(日本)T. Murakami 博士,韩国庆尚大学 B. Y. Hur 教授,美国 MER 公司 V. Shapovalov 博士,大阪齿科大学 Y. Higuchi 博士,广岛国际大学 T. Ogushi 教授,三菱电机株式会社 H. Chiba 博士等的合作和对本书的贡献。作者还向德国夫琅禾费研究所 G. Stephani 教授、德国亥姆霍兹柏林中心 J. Banhart 教授以及美国西北大学 D. Dunand 教授表示感谢。

目 录

第1章 绪论	1
参考文献	4
第2章 多孔金属和泡沫金属的制备方法	5
2.1 材料定义	5
2.2 制备方法	5
2.2.1 熔体中气体注入(吹气发泡)法	6
2.2.2 熔体中含气粒子分解法	6
2.2.3 在半固态下的含气粒子分解法	6
2.2.4 采用聚合物或蜡模作为前驱体的铸造法	7
2.2.5 采用多孔模板的金属沉积法	7
2.2.6 裹气膨胀法	7
2.2.7 中空球体转化法	8
2.2.8 两种材料共挤压或铸造后去除其中一种的方法	8
参考文献	8
第3章 定向孔多孔金属的制备方法	9
3.1 相关背景	9
3.1.1 冰中的孔洞	9
3.1.2 定向孔多孔金属	10
3.2 高压气体方法(PGM)	11
3.2.1 模具铸造技术	11
3.2.2 连续区域熔炼技术	14
3.2.3 连续铸造技术	17
3.3 热分解方法(TDM)	25
3.3.1 采用热分解方法的模具铸造技术	26
3.3.2 采用热分解方法的连续区域熔炼技术	32
3.3.3 采用热分解方法的连续铸造技术	37
3.4 水分分解法	39
3.4.1 采用水分(湿气)制备藕状镍	39
3.4.2 采用水分(湿气)制备藕状钴和藕状硅	41

参考文献	44
第4章 金属中气孔的形核与生长机理	47
4.1 气体在金属中的溶解度:西韦特定律	47
4.2 定向气孔的演变(形核和生长)过程	47
4.2.1 气孔形核	48
4.2.2 气孔的生长	48
4.3 含有二氧化碳的水的定向凝固模拟实验	53
4.4 含有二氧化碳的水的定向凝固过程中超声激励对于气孔形貌的影响	55
4.5 球形孔在发泡过程中的演变	57
参考文献	59
第5章 藕状金属的气孔尺寸及气孔率的控制	60
5.1 凝固速度对气孔尺寸的控制	60
5.2 环境气体压强对于气孔尺寸和气孔率的控制	63
5.3 熔体中加入氧化物颗粒对于气孔尺寸的控制	65
参考文献	67
第6章 藕状金属、合金、金属间化合物、半导体、陶瓷制备技术详解	68
6.1 采用氮气制备藕状铁	68
6.2 采用氧气制备藕状银	71
6.3 藕状金属间化合物的制备	74
6.4 藕状硅的制备	75
6.5 采用定向凝固制备藕状三氧化二铝	76
6.6 通过固态热扩散制备藕状黄铜	79
6.7 微观结构对于藕状镁合金气孔形貌的影响	80
6.8 采用连续铸造技术制备藕状碳钢	81
6.9 采用连续铸造技术制备藕状铝	84
参考文献	92
第7章 藕状金属及合金的力学性能	94
7.1 弹性性能	94
7.2 内耗	97
7.3 拉伸强度	101
7.3.1 极限(最大)抗拉强度	102
7.3.2 采用声发射方法对于拉伸变形过程的研究	105

7.4	压缩强度	109
7.4.1	压缩屈服强度	109
7.4.2	压缩能量吸收性能	111
7.4.3	气孔方向对于压缩性能的影响	113
7.4.4	压缩行为对应变速率的依赖关系	118
7.4.5	藕状 γ -TiAl 的压缩变形行为	121
7.5	弯屈强度	125
7.6	疲劳强度	127
	参考文献	131
第8章	藕状金属的各种物理和化学性能	133
8.1	吸声性能	133
8.2	热导率	137
8.2.1	藕状铜有效热导率的测量	137
8.2.2	藕状铜有效热导率的分析	139
8.3	电导率	140
8.3.1	藕状镍电导率的测量	141
8.3.2	藕状镍电导率的分析	141
8.4	磁化(强度)	143
8.5	热膨胀	146
8.6	腐蚀	147
	参考文献	152
第9章	藕状金属的加工	154
9.1	焊接能力	154
9.1.1	藕状铜的焊接结合性能	154
9.1.2	藕状镁的焊接融合性及接头	158
9.2	等通道转角挤压处理	161
	参考文献	168
第10章	藕状金属的各种应用	169
10.1	符号代表术语	169
10.2	热沉	169
10.2.1	空气冷却热沉	171
10.2.2	水冷热沉	175
10.3	振动衰减材料	178
10.4	高尔夫球头	182

10.5 医疗器械及装备	183
10.5.1 藕状无镍不锈钢的体外细胞(生物)相容性	183
10.5.2 藕状无镍不锈钢的体外成骨细胞相容性	186
10.5.3 藕状不锈钢及钛的齿骨生物相容性	190
参考文献	195
第11章 总结	197
作者简介	197

第 1 章 绪 论

自然界中可以观察到大量的多孔材料,如木材、动物骨头、树叶以及植物茎秆。其中的孔洞起到了给养、减重、渗液、保温、柔韧(耐撕捏)等作用。木材、松质骨和竹子都具有各向异性,即它们的力学性能依赖于载荷的方向。围绕着各向异性,天然多孔材料通过将物质集中在需要受力的部位,从而提高其力学性能。本书将向读者展示多孔材料的各向异性带来的独特的性能和功能。

自然界存在着大量的多孔材料。除此之外,人造材料如食物、衣服、建筑都不是密实的,而是多孔的。图 1.1 展示了一些多孔蜂窝材料的微观结构^[1]。木材和软木塞都是蜂窝状多孔材料,其中的棱柱状单元就像蜂巢的六角形单胞。海绵和松质骨组织由相互连接的韧带组成,而珊瑚和乌贼的骨骼由堆积起来的矩形单元组成。此外,树叶是一个圆形细胞网络,植物茎具有相同的结构,但它们的截面就像一些圆管组成的束。骨骼在我们身体中非常常见^[1],如图 1.2 所示。绝大多数骨头都具有精心设计的结构,由致密的外壳、密质骨、封闭的多孔芯以及松质骨或小梁骨组成。这种结构使骨头的重量降到最低,但却能提供最大的承载面积,有助于降低关节处的应力^[1]。从某种意义上,可以将骨头看作一种功能梯度材料,外表密实的皮肤层保持强度,骨头的气孔率由外及里逐渐增大。非常有趣,天空中飞翔的鸟很轻,其骨头结构像一根管子,并且比爬行动物的更加多孔,如图 1.3 所示。因此,可以认为,这些自然界中的生物材料是一种经过设计的先进材料。作为研究金属和无机先进材料的科研人员,我们应该从自然环境特别是天然的生物材料中获得启发。孔洞或气孔起到了供应通道、减重、渗透、保温、耐撕捏等作用。表面上看,骨头是相当坚实的,但实际上这是一种假象。

毫不夸张地讲,通过铸造或者粉末冶金的方法制造了绝大多数工业产品的部件。在这些过程中,铸造和烧结缺陷如气孔通常被认为是妨碍产品效率或功能的有害缺陷。因此,制造气孔率尽可能小的高密度材料,从而获得高性能的产品是绝对必要的。图 1.4 给出了沸腾钢钢锭的截面形貌^[2]。锭的顶部有大量凝固过程中因体积减少导致的收缩孔洞,锭的内部有大量被称为铸造缺陷的柱状气孔,已知这些缺陷是由氢气和二氧化碳气泡等长大形成的。在锭的底部,可以观察到一些具有一定长度的细长气孔,这些长气孔沿凝固方向生长并被拉长。

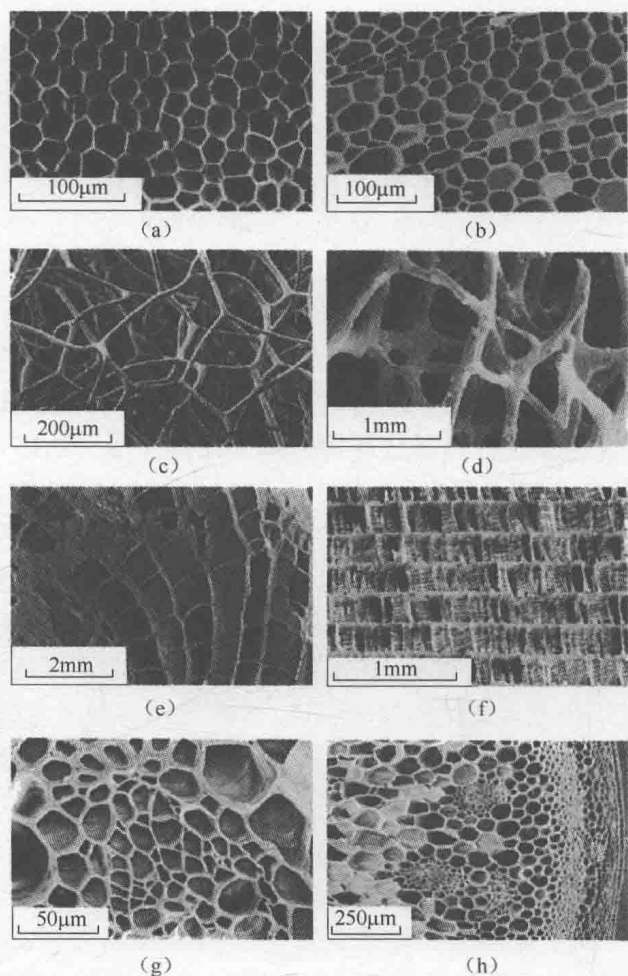


图 1.1 天然多孔材料^[1]: (a)软木塞; (b)巴尔萨木; (c)海绵状物; (d)松质骨; (e)珊瑚; (f)乌贼骨; (g) (戈乌)尾叶; (h)植物茎杆。(翻印获得授权)

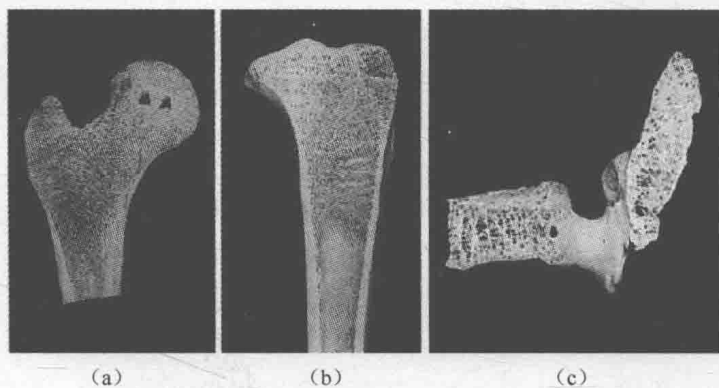


图 1.2 (a)股骨头; (b)胫骨; (c)腰椎横截面图。每个图都是几乎完全致密的骨外壳包围着多孔、低密度松质骨^[1]。(翻印获得授权)

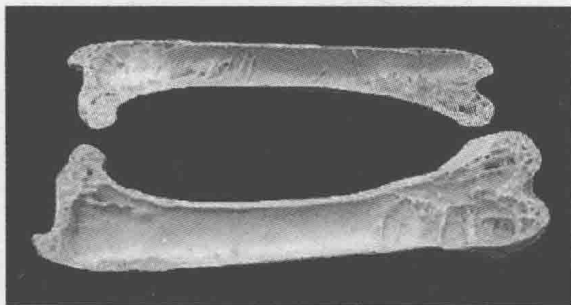


图 1.3 天空中飞翔的鸟的骨头纵截面。(照片源自 <http://www3.famille.ne.jp/~ochi/kaisetsu-01/05-te-ashi.html>, 翻印获得授权)



图 1.4 顶部具有收缩孔洞、周围具有气孔的沸腾钢钢锭截面形貌^[2]。

本书介绍和论述了这些细长凝固缺陷的形成、具有细长缺陷金属的性能以及如何发挥金属中这些细长缺陷的作用。

到目前为止,贯穿孔可用于过滤材料,高气孔率导致的大表面积对于电极材料非常有意义。然而,只有所获多孔材料力学性能基本满足要求时,才有希望实现其广泛用于轻质的结构功能材料和运输材料等。具有定向孔的多孔材料可以满足这一要求。

天然多孔结构如骨头有一个密度梯度,而不是块体和多孔结构的简单直接组合。例如,竹子就集中体现了这一点(图 1.5),沿竹子的径向,由里及外所含致密纤维的体积分数增加。竹子也是管状的,再次增加了其横截面的耐弯折韧性。木材、松质骨、竹子都是各向异性的,它们的力学性能取决于加载方向。天然的多孔材料根据这一各向异性来提高力学性能,将材料集中在最需要承担外力的部位。以树为例,在风中弯折的最大应力作用于树干及树枝方向,在这一方向木材有很好的刚性和强度,即沿着而不是穿过纹理方向,因此,其蜂窝状多孔结构类似坚实细胞壁材料的复合结构。骨头承担载荷。例如,人体脊椎的骨小梁主要用于承受人体重量的压缩应力,沿着垂直方向,其强度和刚度逐渐增加。围绕各向异性,我们将看到本书中的多孔材料展示出一些超常的力学性能。

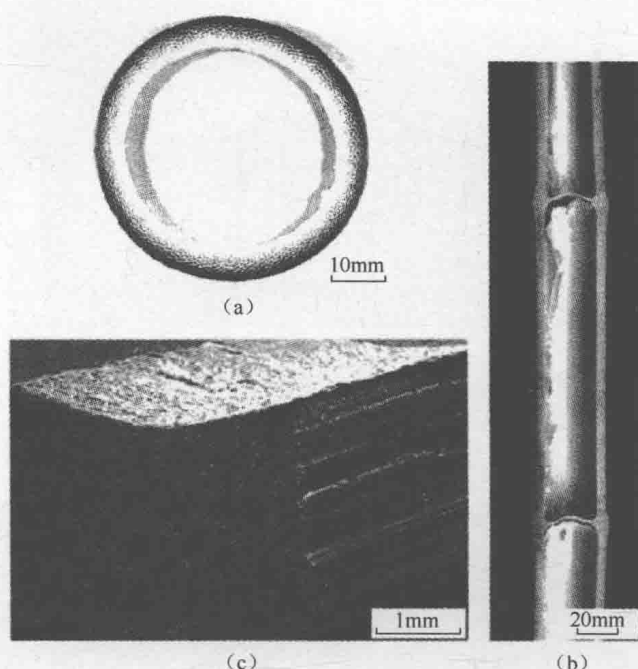


图 1.5 竹子的结构^[3]: (a)横截面,表明其具有管状结构;(b)长度方向截面,表明其起伏的空间分布;(c)横截面扫描电镜形貌,表明其径向密度具有梯度。(翻印获得授权)

本书分为三部分:第一部分概括了多孔和泡沫金属的制备方法(第2章)、定向孔多孔金属的制备方法及其历史背景,尤其分析了不同的铸造技术以及气源提供技术(第3章)。此外,在第4和第5章分别介绍了金属中气孔的形核和生长机理、气孔率及气孔尺寸的控制方法。第6章描述了采用不同方法制备不同材料的工艺细节。第二部分,在第7章至第9章分别介绍了对应的力学性能、物理化学性能以及后续加工处理技术。最后,第三部分,在第10章详细介绍了围绕热沉、振动衰减、高尔夫推杆以及医疗器械等的不同应用。第11章对本书进行总结。

参 考 文 献

- [1] Gibson L J, Ashby M F (1997) Cellular solids. Cambridge University Press, Cambridge.
- [2] Hultgren A, Phragmen G (1939) Solidification of rimming-steel ingots. J Iron Steel Inst 139: 133-244.
- [3] Gibson L J, Ashby M F, Harley B A (2010) Cellular materials in nature and medicine. Cambridge University Press, Cambridge.

第2章 多孔金属和泡沫金属的制备方法

一般来说,多孔材料被定义为有孔的材料,主要通过气孔率表征。具有高气孔率和低密度的多孔材料被称为泡沫材料,其结构类似于泡状物材料,如肥皂和啤酒。蜂窝状多孔材料看上去像蜂巢,具有高气孔率和低密度。气孔率低于70%孔洞的材料通常被称为多孔材料,根据气孔形状,多孔材料可以分为各向同性以及各向异性多孔材料。前者拥有各向同性的球形气孔,而后者具有沿某一方向定向排列、细长、圆柱状气孔。本章介绍泡沫金属和多孔金属的各种制备技术。

2.1 材料定义

对于高气孔率金属材料有不同的定义。通常,习惯根据相对密度对这些材料进行分类,即高气孔率金属密度 ρ^* 除以相同的块体(无孔)金属密度 ρ_s 为相对密度 ρ^*/ρ_s 。超低密度泡沫的相对密度可低至0.001。用于减震垫、包装以及绝缘的聚合物泡沫相对密度一般为0.05~0.2。随着相对密度的增大,泡沫金属的胞壁增厚,气孔空间收缩。当相对密度超过0.3后,将出现蜂窝结构向多孔结构的转变。此时,将多孔结构理解为含有独立气孔的固体更合适。因此,多孔材料被定义为气孔率小于70%的材料。

大多数发泡和烧结材料中,气孔的形状为近球形,具有各向同性。然而,藕状或者 Gasar(乌克兰语首字母缩略词,意思是气体增强复合材料)多孔材料的气孔形状则是各向异性的,为长圆柱状,这一形状源自凝固过程中的定向生长。为此,采用以下参数定义气孔的形貌:气孔直径(气孔尺寸)、气孔长度、气孔长径比(气孔长度与气孔直径的比)、气孔方向、气孔率(气孔的体积分数)。

不论气孔率、气孔尺寸和气孔的形状如何,根据制备方法,气孔被分成闭孔和开孔两类。闭孔的四周为实体材料壁并且彼此分开互不连通,气孔中通常充有气体;开孔则由基体材料相支撑,空间上彼此相互连接。气体和液体无法透过闭孔,但可以穿透开孔。

2.2 制备方法

早在1948年,Sosnik 就尝试制备了泡沫金属^[1]。为了获得孔洞,他将水银