

泡沫钛的结构设计

Structural Design of Titanium Foam

■ 肖 健 刘锦平 王智祥 邱贵宝 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

工学术文库出版基金资助

泡沫钛的结构设计

Structural Design of Titanium Foam

肖 健 刘锦平 王智祥 邱贵宝 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2018

内 容 简 介

本书汇集了国内外泡沫钛领域的最新研究进展,并以专业的角度和通俗易懂的语言,全面系统地归纳和总结了作者多年来在泡沫钛结构设计方面取得的重要成果。内容主要包括:泡沫钛的制备方法,泡沫钛的结构和性能表征,孔隙率定量预测模型的建立。本书具有较强的技术性和理论性,内容新颖、丰富、实用。

本书可供金属材料工程、材料物理与化学、生物医学、能源与环境等领域的工程技术人员、科研人员和管理人员阅读,也可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

泡沫钛的结构设计/肖健等著. —北京:冶金工业出版社, 2018. 10

ISBN 978-7-5024-7899-5

I. ①泡… II. ①肖… III. ①钛—多孔金属—结构设计—研究 IV. ①TG146. 23

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 237638 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 [www. cnmp. com. cn](http://www.cnmp. com. cn) 电子信箱 yjchs@cnmp. com. cn

责任编辑 王 双 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7899-5

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2018 年 10 月第 1 版, 2018 年 10 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 8 印张; 155 千字; 119 页

39. 00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgchs. tmall. com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

众所周知，泡沫金属具有众多优异的性能。钛基泡沫金属是近年来快速发展的一类新型轻质钛制品材料，具有超轻金属材料的特性。这类新型超轻钛金属材料兼具结构和功能的双重属性，在航空航天、生物学、潜艇、汽车和环保等领域具有广阔的应用前景。当前，泡沫钛主要停留在实验室研究阶段，还缺乏大规模的商业化应用。如何设计出可靠稳定的结构是国内外学者高度关注的热点和难点。

本人长期从事泡沫钛的制备、结构和性能表征方面的研究工作，参与多项国家级科研项目，发表多篇学术论文，获得多项授权发明专利，在本领域的研究工作中积累了一些关于泡沫钛的知识，发表的论文也得到了相关领域读者的普遍欢迎。本书在文献综述的基础上，通过研究泡沫钛孔隙率与期望值之间的关系，致力于建立起泡沫钛结构设计的基础理论。

本书共分8章。第1、2章是关于泡沫钛领域制备方法研究进展并对造孔剂法进行了专题介绍；第3~5章是关于高孔隙率泡沫钛的制备、结构和性能表征；第6~8章是关于泡沫钛孔隙率定量预测模型的建立与推导。

特别感谢我的合作导师重庆大学邱贵宝教授在研究工作中的悉心指导，同时也感谢重庆大学白晨光教授、吕学伟教授、张生福教授、温良英教授和江西理工大学刘锦平副教授、王智祥副教授等老师的指导和帮助。

本书内容所涉及的研究得益于国家自然科学基金面上项目（编号：51174243）、江西理工大学博士启动基金（编号：jxxjbs16019）、江西

省教育厅青年科学基金项目（编号：GJJ160655）的共同资助，在此致以真挚的谢意。本书由江西理工大学清江学术文库资助出版，在此表示诚挚的感谢。

由于学识水平和经验阅历所限，书中不足之处，还恳请有关专家和广大读者给予批评、指正。

肖 健

2018 年 4 月

目 录

1 泡沫或多孔钛的制备方法研究进展	1
1.1 概述	1
1.2 基于粉末冶金的制备方法	2
1.2.1 浆料发泡法	2
1.2.2 凝胶注模法	3
1.2.3 冷冻铸造法	5
1.2.4 3D 打印	10
1.3 基于物理或化学合成的制备方法	16
1.3.1 纤维烧结法	16
1.3.2 脱合金法	19
1.3.3 自蔓延高温合成法	20
1.4 本章小结	22
参考文献	23
2 大孔径高孔隙率烧结泡沫钛的造孔剂研究述评	29
2.1 概述	29
2.2 造孔剂的种类和分类	30
2.3 常用造孔剂	33
2.3.1 尿素	34
2.3.2 碳酸氢铵	36
2.3.3 氯化钠	37
2.3.4 比较	38
2.4 本章小结	39
参考文献	39

3	尿素作为造孔剂制备泡沫钛的结构和力学性能	46
3.1	概述	46
3.2	材料与方法	47
3.3	结果与讨论	48
3.3.1	造孔剂的脱除	48
3.3.2	孔结构的表征	50
3.3.3	力学性能	53
3.3.4	讨论	55
3.4	本章小结	56
	参考文献	56
4	造孔剂大小对泡沫钛孔隙结构的影响	59
4.1	概述	59
4.2	材料与方法	60
4.2.1	原料	60
4.2.2	配料	60
4.2.3	制备过程	61
4.2.4	分析与检测	62
4.3	结果与讨论	62
4.3.1	孔隙结构	62
4.3.2	力学性能	64
4.3.3	讨论	66
4.4	本章小结	69
	参考文献	69
5	泡沫钛的孔隙率和力学性能重复性初探	72
5.1	概述	72
5.2	材料与方法	73
5.3	结果	75
5.4	讨论	79
5.5	本章小结	83
	参考文献	83

6 论宏观大孔在泡沫钛烧结过程的体积变化	86
6.1 概述	86
6.2 泡沫钛的制备与表征	87
6.3 观点的提出	89
6.4 观点的验证	91
6.5 本章小结	93
参考文献	94
7 泡沫钛的孔隙率与造孔剂含量关系之探讨	96
7.1 概述	96
7.2 理论分析	97
7.2.1 造孔剂含量与孔隙率的描述	97
7.2.2 孔隙率与造孔剂含量的理论关系	99
7.3 理论关系的验证	99
7.3.1 粉末组成	100
7.3.2 造孔剂的类型	100
7.3.3 造孔剂的粒径大小	101
7.3.4 压制压力	102
7.3.5 烧结温度和时间	103
7.3.6 低与高孔隙	104
7.4 模型方程的应用	105
7.4.1 孔隙率的预测	105
7.4.2 力学性能的预测	106
7.5 本章小结	106
参考文献	106
8 新锐洞察孔体积变化率——以泡沫钛为例	109
参考文献	118

1 泡沫或多孔钛的制备方法研究进展

1.1 概述

泡沫钛和多孔钛都可以用来描述含有大量孔隙的钛材料。学术界对这两个术语还没有进行严格的界定，绝大多数学者视它们为同一概念。

和传统的致密钛材料相比，泡沫钛的许多优点已是众所周知的^[1,2]。即，它能够减轻材料质量，同时也能保持出色的力学性能、优异的耐腐蚀性和良好的生物相容性。目前，泡沫钛用作骨科植入材料^[3,4]、动力电池的电极材料^[5,6]、催化剂载体材料^[7]、吸声材料^[8]和电磁屏蔽材料^[9]均有文献报道。在2014年中国深圳举办的第一届新材料行业资本技术峰会上，泡沫金属被列为未来最具潜力的十大新材料之一。作为泡沫金属大家族中的重要一员，泡沫钛日益受到全球各国的高度关注。

2000年，来自德国尤里希研究所的 M. Bram 等人^[10]首次发表了一篇关于制备高孔隙钛零件的论文。高孔隙钛零件也就是后来人们所称的泡沫钛。所使用的制备方法是一种添加造孔剂的方法，中文名称为造孔剂法。这种方法是在钛粉中添加一种临时材料，通过脱除临时材料来进行造孔。临时材料就是所谓的造孔剂，如最初使用的尿素和碳酸氢铵等。在此后的数年间，人们又相继开发出了多种其他制备方法。

2004年，美国西北大学 Dunand 教授发表了一篇关于泡沫钛制备方法的综述文献^[11]。在这篇文献中，所有制备方法都是基于粉末冶金。泡沫钛之所以不采用熔体发泡法，这主要是因为钛在高温下与空气中的氧气和氮气有着极端的化学亲和力。而粉末冶金提供了更低的成型温度，从而降低了制备难度。根据孔的形成原理，这篇文献将制备方法划分为两类。第一类包括松装烧结法、空心球粉末烧结法、造孔剂法和有机泡沫浸渍法等方法，它们的特点是孔隙率、孔径和孔形可以通过粉末预制坯中原始孔进行调控。而第二类主要是蠕胀和超弹性膨胀，即捕获气体发生膨胀法（或气体卷入法），其特点是孔的形状、大小、连通性和体积分数独立于粉末预制坯的原始孔。相

较于第一类, 第二类所包含的方法由于存在工艺复杂而且难以制备高孔隙多孔泡沫钛等问题, 相关的研究很少。而在第一类的众多方法中, 也只有造孔剂法这一方法继续得到了大量的研究。究其原因, 除了跟它的低成本和易操作等特点有关外, 还与它的可通过造孔剂来自由调控材料最终的孔隙结构和性能这一突出优点有关。而这一优点也是同类其他几个方法所不能比拟的。当然, 其他几种方法也的确存在明显的不足之处。例如, 松装烧结法制备的孔隙率太低且不能随意调控孔隙参数, 空心球粉末烧结只能制备闭孔结构而难以获得开孔结构, 有机泡沫浸渍法的试样尺寸不易控制且力学性能差等。

随着科学技术的进步, 泡沫钛的制备方法也一直处于更新之中。从 2004 年至今, 人们除了大量研究造孔剂法之外, 又继续开发出了如浆料发泡、凝胶注模、冷冻铸造、3D 打印、纤维烧结、脱合金和自蔓延高温合成等制备方法。对于这些制备方法, 目前的文献还比较零散, 缺乏系统总结。本书将进行较为详细的综述, 希望能通过本书的综述为本领域的学者们提供有价值的参考。

1.2 基于粉末冶金的制作方法

以钛粉为原料, 采用粉末冶金的方法, 在远低于金属钛熔点的温度下, 实现钛粉的烧结形成多孔结构。

1.2.1 浆料发泡法

尽管熔体发泡法难以制备泡沫钛, 但低温下的浆料发泡法却是一种可行的方法。图 1-1 所示为该方法制备泡沫钛的过程示意图。首先, 将一定量的分散剂、表面活性剂和发泡剂加入去离子水中配成溶液, 接着加入钛粉充分搅拌制得分散均匀的浆料。然后, 将制备好的浆料倒入模具中在 $40 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 温度下进行发泡并干燥制成毛坯。最后, 将毛坯放入真空炉中进行烧结。

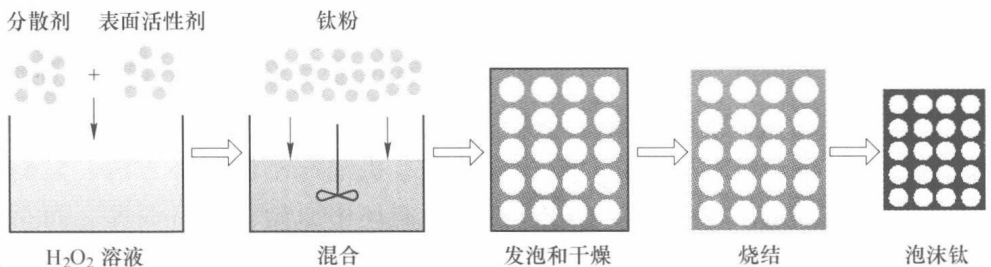


图 1-1 浆料发泡法制备泡沫钛的过程示意图

李虎等人^[12]最早使用这一方法。他们以商业纯钛粉为原料,双氧水(H_2O_2)作为发泡剂,制备出了孔隙率为34%~64%、抗压强度和杨氏模量分别为81.2~500MPa和1.356~5.074GPa的泡沫钛。Chen等人^[13]采用同样的方法,制备出了孔隙率为48%~76%的泡沫钛。结果显示,孔隙率为64%的泡沫钛的抗压强度和杨氏模量分别为 (102 ± 10) MPa和 (3.3 ± 0.8) GPa,而孔隙率为76%的则分别为 (23 ± 10) MPa和 (2.1 ± 0.5) GPa。这两种孔隙率的泡沫钛分别可作为潜在的承载条件下的临床应用和组织工程支架材料。接着,他们研究了孔隙率为76%的泡沫钛的生物相容性^[14]。结果表明,这一新型的泡沫钛支架材料能够满足骨修复的要求。Zhao等人^[15]利用浆料发泡法制备出了孔隙率为 $74.3\% \pm 3.8\%$ 的泡沫钛材料,并在其表面涂覆了一层仿生磷灰石。结果表明,这些经过生物活性处理的泡沫钛材料在狗的股骨中表现出良好的骨整合能力。朱亚平等^[16]针对浆料发泡法制备的高孔隙率泡沫钛力学性能偏低的问题,研究了稀土氧化物 CeO_2 对泡沫钛力学性能的影响。结果表明,泡沫钛孔隙呈三维网络状,孔隙率为71.6%~73.5%,孔径主要分布在100~700 μm ,且孔壁上分布着微米级的微孔。当氧化铈的加入量为0.2%时,泡沫钛表现出最优的生物力学相容性,其杨氏模量为2.08GPa,抗压强度为60.19MPa。Kato等人^[17]为了克服快速成型方法价格昂贵、造孔剂法难以控制孔壁厚度均匀性和孔径大小以及有机泡沫浸渍法会提高金属含碳量等问题,采用浆料发泡法开发出了一种新型泡沫钛板。它们由小孔径构成且是连通型、孔隙率高达87%和化学成分满足四级钛的要求。体内细胞增殖实验表明这一植入材料能够诱导细胞的生长,且它们的力学性能及其各向异性的特征类似于人体松质骨。在阳极极化测试中,泡沫钛试样表现出了良好的细胞增殖和耐腐蚀性,这表明它们在整形外科应用中作为植入体材料极具潜力。Yamada等人^[18]最近利用该方法制备出了可用于脊椎融合术的泡沫钛,如图1-2所示。它的孔隙率大约为80%,大孔平均孔径为300 μm ,孔壁上所包含的微孔为0.5~10 μm 。结果表明这种新型的植入材料在脊椎融合术中不需要额外的骨移植,这对于患者而言具有重要的临床应用。然而,浆料发泡法虽然可以制备高孔隙率泡沫钛,但难以控制气泡的含量、分布和大小等参数。

1.2.2 凝胶注模法

凝胶注模法是美国橡树岭国家实验室在20世纪80年代发明的一种陶瓷近净尺寸成型工艺。与传统的陶瓷成型工艺相比,它的优越之处在于成型形

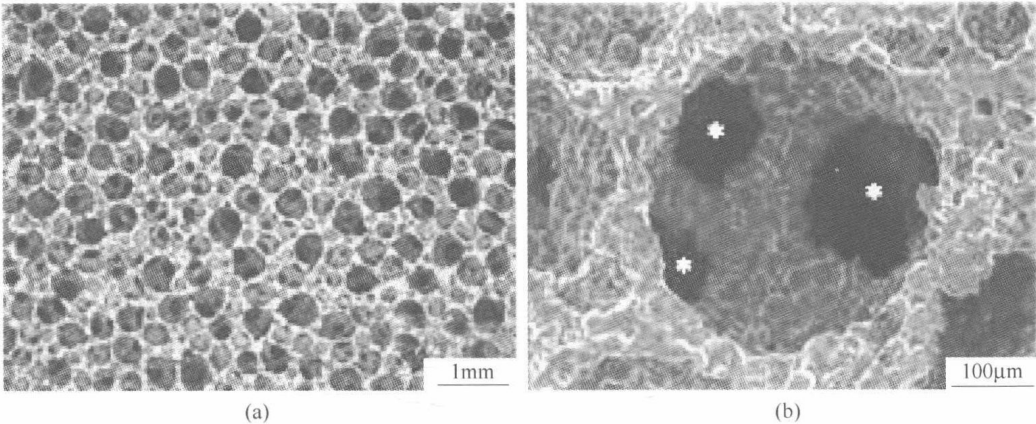


图 1-2 浆料发泡法制备的泡沫钛^[18]

状复杂的陶瓷部件。近年来，有学者尝试利用这一方法来制备多孔钛，其过程示意图如图 1-3 所示。首先，将有机高分子单体、交联剂和引发剂以适当浓度溶解于去离子水中制成浓度均一透明的预混液；接着向预混液中加入分散剂和消泡剂后与钛粉混合搅拌，在保护气氛下球磨数小时后获得悬浮浆料；然后将经真空除泡后的浆料注入模具于一定温度下使凝胶反应充分进行，使浆料固化成为所需形状和尺寸的坯体；最后坯体经真空恒温干燥获得干坯后，在真空中进行脱脂和烧结。

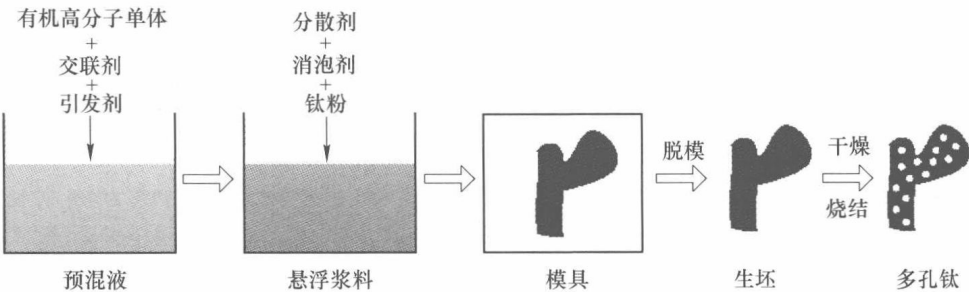


图 1-3 凝胶注模法制备多孔钛的过程示意图

北京科技大学粉末冶金材料研究所的郭志猛教授课题组是使用凝胶注模法来制备多孔钛的主要研究团队。他们的研究主要集中在 2008 ~ 2012 年^[19~25]，其工作是利用纯钛粉和钛合金粉末作为原料。根据他们的研究，浆凝胶注模法有利于实现高孔隙度、高开孔率、孔洞宏观分布均匀的复杂形状大件医用泡沫钛植入材料的制备。所以，他们的工作主要是关于利用这一

方法制备生物医用多孔钛材料。首先,他们利用纯钛粉作为原料,制备出了孔隙率为 40.5% ~ 53.8% 的多孔纯钛^[19~21]。结果表明,适合的预混液单体浓度为 30% (质量分数),单体:交联剂为 120:1,浆料固相含量为 34% (体积分数)。所制备的孔隙率为 46.5% 的多孔钛的抗压强度和杨氏模量分别是 158.6MPa 和 8.5GPa,其力学性能与自然骨基本匹配。当在钛粉中添加 8% 的 Co 粉和 Mo 粉时,所制备的多孔 Ti-8Co 和 Ti-7.5Mo 的孔隙率为 38.34% ~ 58.32%、孔径为 5 ~ 102 μm 、杨氏模量为 7 ~ 25GPa^[22]。图 1-4 所示为凝胶注模法制备的类骨形泡沫 Ti-7.5Mo 材料。与多孔纯钛相比,多孔 Ti-7.5Mo 合金的生物力学性能更加优异,适合作为医用植入材料^[23]。与多孔纯钛相比,添加 Co 元素明显提高了多孔钛的力学性能,使其更适合作为医用植入材料^[24]。对于孔隙率为 40% ~ 45% 的多孔 Ti-12.5Mo 合金和 39% ~ 48% 的多孔 Ti-Nb 合金,它们的性能接近于人骨,适合作为医用植入材料^[25]。尽管凝胶注模法有着许多优点,但其存在致命缺点是难以制备出高孔隙的多孔钛。



图 1-4 凝胶注模法制备的类骨多孔钛材料^[22]

1.2.3 冷冻铸造法

冷冻铸造法是在含钛粉末原料中添加液相介质制成浆料,浆料经冷冻凝固后进行干燥加热,其中的液相介质不经过液态而直接升华成气体排出,剩余坯体再进行高温烧结。液相介质也称之为冷冻剂。目前,成功应用于制备泡沫钛的冷冻剂有水和苡烯。图 1-5 所示为水作为冷冻剂制备泡沫钛的过程示意图。这一过程同样适用于苡烯。

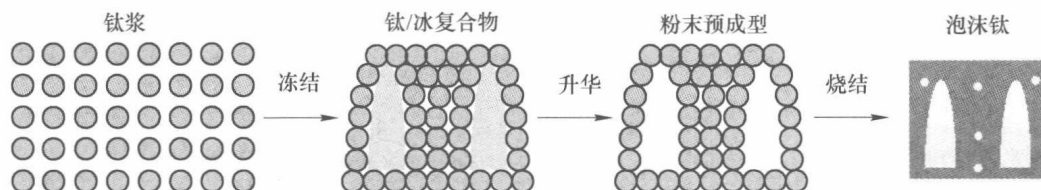
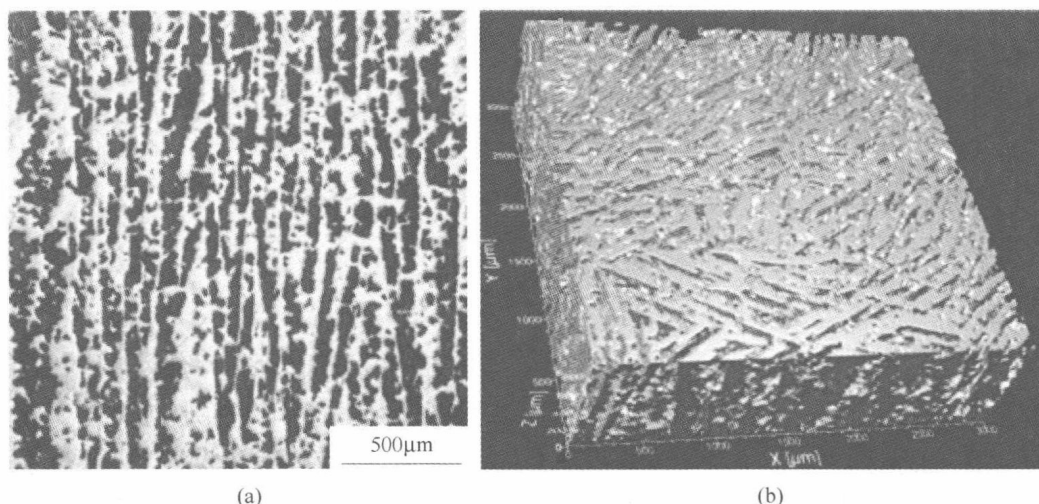


图 1-5 冷冻铸造法制备泡沫钛的过程示意图

1.2.3.1 水作为冷冻剂

当利用水作为冷冻剂时，主要是考虑到了水凝固成冰之后在低温低压状态下经干燥加热后可不通过液态而直接升华成气体。由于水凝固成冰的过程具有方向性，所以通常在这一方法的前面加上术语“定向”。美国西北大学的 D. C. Dunand 教授是用定向冷冻铸造法来制备泡沫钛的主要研究团队。他们曾在 2008 ~ 2011 年做过这方面的研究工作^[26~28]。这些工作主要研究了冷冻铸造法的制备工艺以及所制备泡沫钛的结构特征和力学性能。图 1-6 所示为用冷冻铸造法制备泡沫钛的微观形貌。其中，图 1-6 (a) 所示为二维光学显微镜照片，图 1-6 (b) 所示为同步辐射 X 射线断层扫描获得的三维重构图片。可以看到，孔具有一定的方向性，且呈现对齐和细长的形状。这是由于水的定向凝固所造成的。除了大孔，孔壁上还包含着一定数量并彼此独立的微观小孔。这一结构特征是粉末冶金法所特有的，因为钛粉在烧结过程难

图 1-6 定向冷冻铸造法制备泡沫钛的多孔结构^[27]

以达到完全的致密化。力学性能测试结果表明泡沫钛的压缩模量、屈服强度和能量吸收随着烧结时间的增大和粉末粒度的减小而增大。

1.2.3.2 苡烯作为冷冻剂

水作为冷冻剂的优点是非常环保,但缺点是需要要在 0°C 以下进行,这给操作带来了不便。此外,也有学者认为水作为冷冻剂会给钛粉表面带来氧污染。所以,有学者就提出利用苡烯来作为冷冻剂。因为苡烯的凝固点大约是 $51\sim 52^{\circ}\text{C}$,可以实现室温下的凝固和升华。韩国首尔大学的 S. W. Yook 教授课题组是利用苡烯作为冷冻剂来制备泡沫钛的主要研究团队。他们首先利用 TiH_2 粉作为原料,采用冷冻铸造法制备出了孔隙率为 $49\%\sim 63\%$ 、抗压强度为 $81\sim 253\text{MPa}$ 的泡沫钛^[29]。结果表明,苡烯/钛粉浆料的凝固温度大约是 33°C 。接着,他们将凝固时间从1天增加到4天和7天^[30]。图1-7所示为不同冷冻时间下所制备泡沫钛材料的扫描电镜图片。结果表明,尽管凝固时

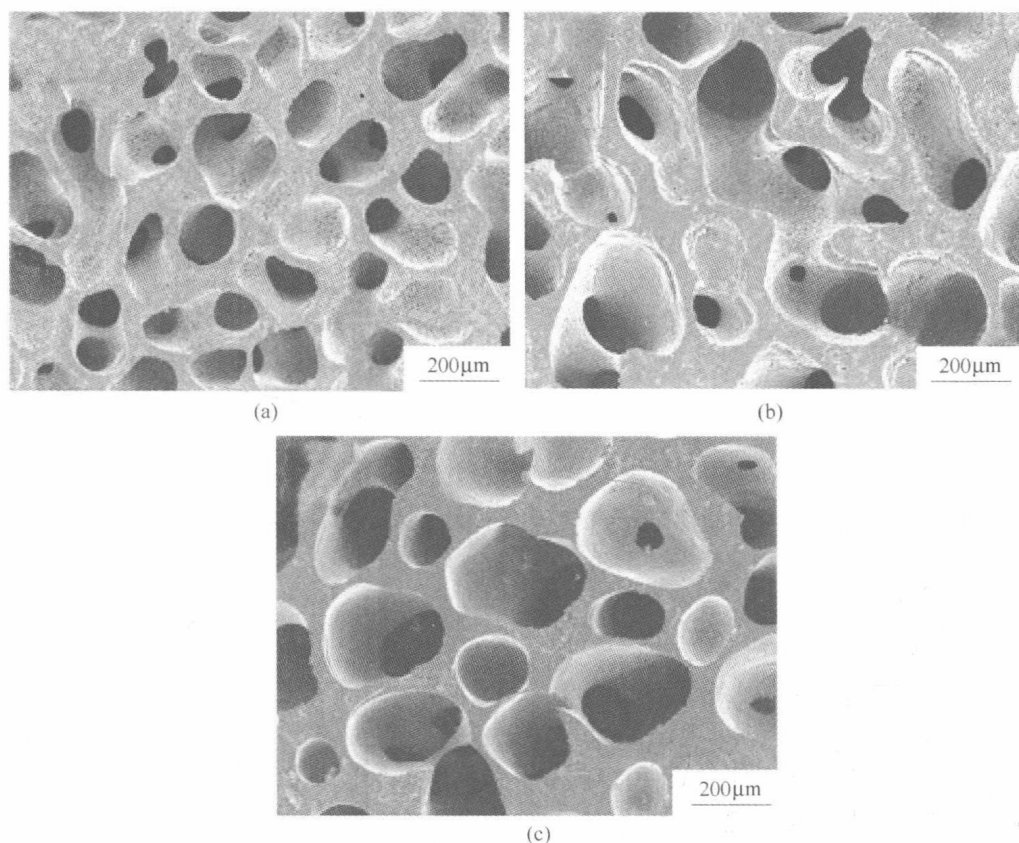


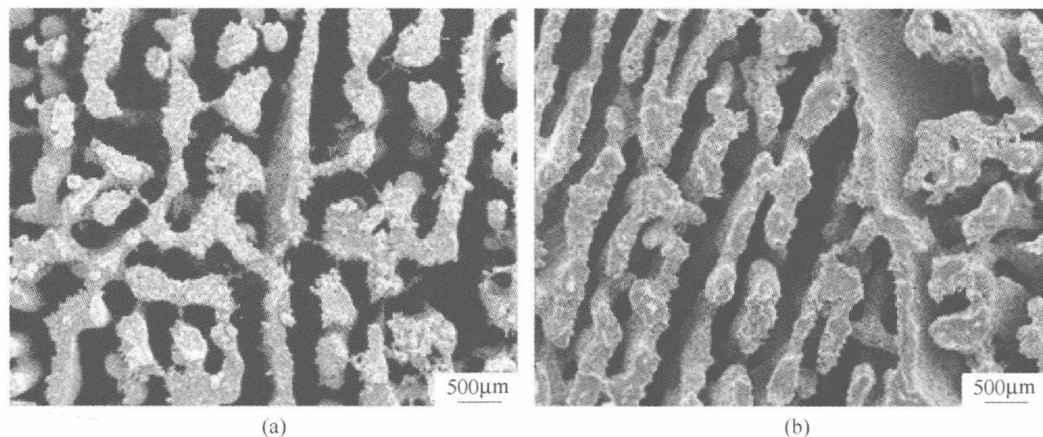
图 1-7 当苡烯作为冷冻剂时,不同冷冻时间下所制备泡沫钛的扫描电镜图片^[30]

(a) 1 天; (b) 4 天; (c) 7 天

间不同,但所有的试样都显示出相近的孔隙率 64%。然而随着凝固时间的增加,孔径大小从 $143\mu\text{m}$ 增加到 $271\mu\text{m}$ 。同时,由于钛骨架上微观小孔的减少,抗压强度从 $(48 \pm 10)\text{MPa}$ 增加到 $(110 \pm 17)\text{MPa}$ 。Yook 教授课题组指出这种兼具高抗压强度和连通型大孔径的多孔支架材料适用于作为承载构件。

苧烯作为冷冻剂仍有几个局限性。第一,由于苧烯的凝固速度比水更慢,导致实际制备中对齐苧烯枝晶的长度很难增加。第二,大多数金属粉末表现出沉降的趋势。第三,现有冷冻铸造法制备泡沫钛的孔径最大是 $300\mu\text{m}$ 。所以,为了能够制备出高度对齐的大孔径泡沫钛材料,Yook 教授课题组提出了全新的解决办法,即反向冷冻铸造法^[31]。它的主要概念是基于原料粉末的迁移,而不是苧烯枝晶的生长。所以,他们将原料粉末从 TiH_2 粉改成钛粉。反向冷冻铸造法包括两个步骤:首先是苧烯的单向凝固,接着将包含苧烯的钛粉浆料倒在凝固的苧烯的上面,随即在 -20°C 下淬火冷却。其后,所获得的双层结构材料(下层是凝固的苧烯层,在它上面是钛粉-苧烯浆料层)在 45.5°C 的温度下静置不同的时间。这允许钛粉向下面的单向凝固苧烯之间的通道有足够的迁移。图 1-8 所示为不同冷冻时间下所获得的不同结构特征的泡沫钛材料的横截面扫描电镜图片。利用反向冷冻铸造法,可以获得对齐的开孔结构,孔径最大可达 $500\mu\text{m}$,孔隙长度最长可达 3cm 的泡沫钛材料。

然而,反向冷冻铸造法没有解决孔隙分布不均匀的问题,于是 Yook 教授课题组又提出了动态冷冻铸造法^[32],也就是在制备的过程中将钛粉-苧烯浆料倒入模具中进行旋转搅拌均匀。利用这一改进型方法,他们制备出了孔隙率为 $52\% \sim 71\%$ 、孔径大小为 $95 \sim 362\mu\text{m}$ 的泡沫钛。它们的扫描电镜图



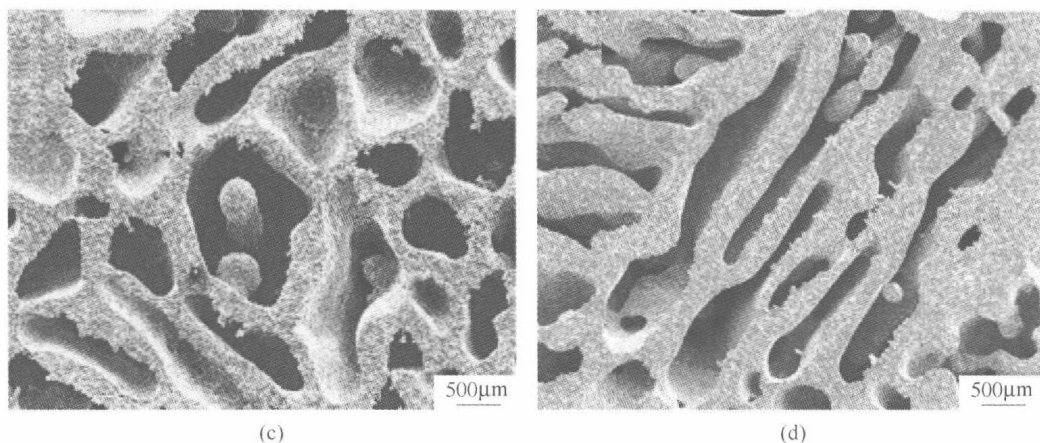


图 1-8 反向冷冻铸造法制备的不同结构特征的泡沫钛的扫描电镜图片^[31]

片如图 1-9 所示。这些试样显示了呈均匀分布的近球形孔洞结构。这揭示出苧烯在凝固过程是均衡的长大。尽管苧烯作为冷冻剂可以实现室温下进行试验操作的问题，但是苧烯本身具有毒性，会危害人类的健康，并对皮肤有刺激性。所以，冷冻铸造法制备泡沫钛的文献在近几年还没有更新报道。

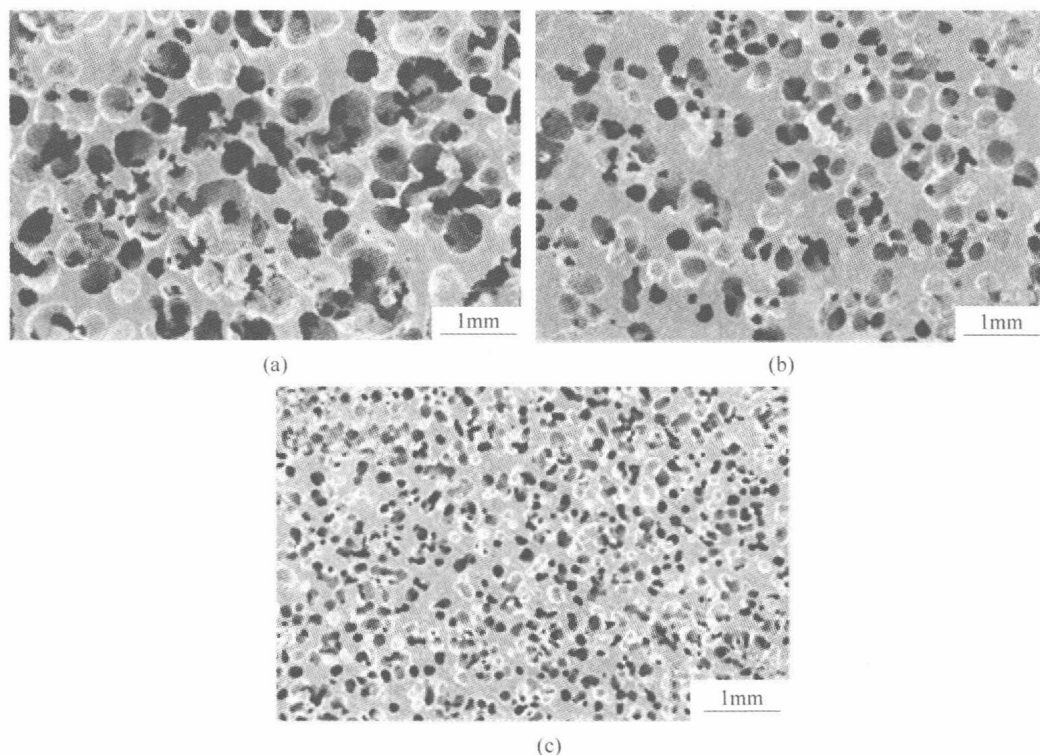


图 1-9 动态冷冻铸造法制备的不同孔隙率泡沫钛的扫描电镜图片^[32]