

泡沫钛制备及力学性能评价研究

王耀奇¹, 王晓华², 王哲磊³, 任学平⁴, 侯红亮¹

(1. 中国航空制造技术研究院, 北京 100024)

(2. 中国十五冶金建设集团有限公司, 湖北 武汉 430075)

(3. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(4. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 利用占位体烧结法在不同的占位体粒径、体积分数以及不同的烧结温度、时间条件下制备出泡沫钛。采用光学金相、扫描电镜等对泡沫钛的孔隙结构进行分析; 通过室温压缩实验对泡沫钛的力学性能进行评价。结果表明, 泡沫钛孔隙横截面呈圆形, 纵截面呈椭圆形, 其孔隙率与占位体体积分数的差值随占位体粒径、体积分数的增加、烧结温度的升高、时间的延长呈升高的变化趋势。同时, 烧结温度越高, 所制备的泡沫钛孔壁越致密。与传统的泡沫材料不同, 泡沫钛应力-应变关系曲线并没有出现明显的应力平台, 抗压缩强度和弹性模量随孔隙率的增加呈下降的变化趋势, 当孔隙率为 67.6% 时, 抗压缩强度和弹性模量分别达到 14.4 MPa 和 1.17 GPa。抗压缩强度随孔径的增大呈先升高再降低的变化趋势, 而弹性模量随孔径的增加基本不变, 当孔径达到 1.15~1.53 mm 时, 其抗压缩强度和弹性模量分别达到 48.9 MPa 和 1.72 GPa。

关键词: 泡沫钛; 占位体烧结法; 孔隙结构; 力学性能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)03-1051-07

泡沫钛是钛合金基体中含有一定量孔隙的新型材料, 它继承了钛合金的性能优点, 如较宽的工作温度范围、良好的耐腐蚀性能以及优异的生物相容性等, 同时又具备泡沫金属的性能特征, 如低密度、良好的吸能特性、防隔热性能以及优异的生物活性等, 因此在航空、航天、舰船以及生物医用领域具有广泛的应用前景^[1-5]。

从 20 世纪 90 年代开始, 泡沫钛在生物植入材料方面的应用前景引起了人们的广泛关注, 此后, 各国先后投入到对泡沫钛的研究中。泡沫钛可以通过孔隙结构的调整解决植入体和自体骨间的弹性模量不相适应的问题, 能加强两者间的稳定性, 同时, 贯通性极好的孔洞的引入大大增加了植入体的比表面积, 提高了生物活性, 有利于营养成分的传输和骨组织的长大^[6-8]。可见, 泡沫钛孔隙结构的控制是至关重要的。

目前, 泡沫钛的制备方法有松装烧结法、冷压烧结法、占位体烧结法、挂浆烧结法、纤维烧结法以及气体捕捉法等。其中, 占位体烧结法由于具有孔隙结构可控的优势而获得研究者的广泛关注^[9-14]。应用占位体烧结法制备泡沫钛的过程中影响因素众多, 特别是在烧结过程中坯料将会发生收缩, 这对泡沫钛孔隙

结构的精确控制产生了重要影响, 已有的研究还不足以揭示其内在规律特征^[15-20]。

本研究以尿素作为占位体, 采用占位体烧结法开展泡沫钛制备研究, 对占位体粒径、体积分数、烧结温度及时间等工艺参数对孔隙特征的影响规律进行了研究, 并对所制备的泡沫钛的力学性能进行了评价, 以为泡沫钛孔隙结构控制及工程化应用提供参考。

1 实验

以纯钛粉和尿素为原始材料, 纯钛粉作为泡沫钛的基体材料, 其粒径为 38 μm , 如图 1a 所示, 钛粉为不规则形状且多成长条形状, 粉末粒径尺寸差异较大。尿素作为泡沫钛制备过程中的占位体, 如图 1b 所示, 尿素的表面普遍光滑, 大部分形状都是规整的圆形, 但一些大的颗粒往往存在缺陷。通过筛分将尿素粒径细分为 4 个区间, 分别为 0.5~1 mm、1~1.44 mm、1.44~2 mm 和 2~2.8 mm。

采用占位体烧结法制备泡沫钛。应用三维混粉机将钛粉与不同粒径的尿素进行充分混合, 尿素的体积比为 0.35~0.85, 混合时间为 2 h。将混合好的材料装入模具内, 模具的工作区直径尺寸为 $\Phi 35$ mm, 在

收稿日期: 2019-03-20

基金项目: 中航工业创新基金 (2012E62523R)

作者简介: 王耀奇, 男, 1978 年生, 博士, 研究员, 中国航空制造技术研究院, 北京 100024, 电话: 010-85701237, E-mail: xiaqiqh@sina.com

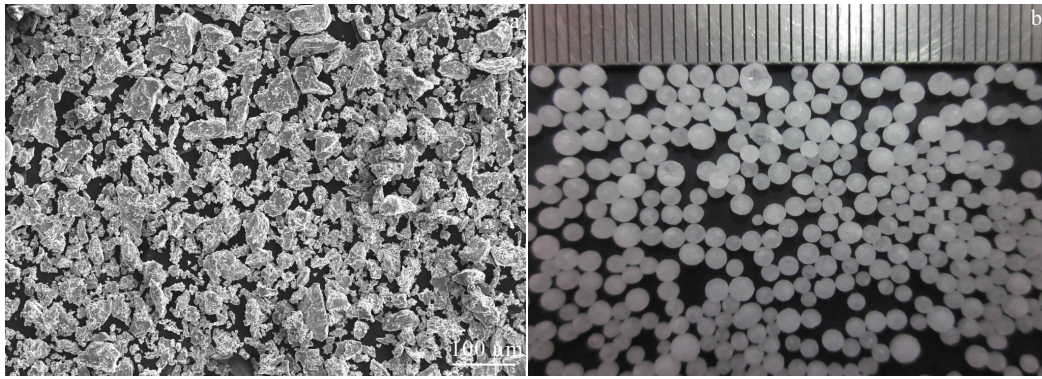


图 1 原始材料形貌

Fig.1 Morphologies of original material: (a) titanium powder and (b) urea particle

250 MPa 的压力下压制成含有占位体的坯料，压制保压时间为 60 s。将压制的坯料置于 KTF 系列管式氩气氛电阻炉进行烧结，具体工艺过程如图 2 所示，升温速率为 10 °C/min，其中 250~500 °C 范围内，尿素将发生分解反应，从坯料中祛除，在 1100~1300 °C /0~4 h 条件下，坯料将烧结在一起，形成多孔状的泡沫钛。

应用称重法测量泡沫钛的孔隙率，试样的尺寸规格为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ，利用高精度的物理天平测量泡沫钛的质量(m)，采用游标卡尺测量泡沫钛的尺寸并计算试样的体积(V)，泡沫钛的孔隙率可以依据下式进行计算：

$$\theta = 1 - \frac{\rho}{\rho_s} = 1 - \frac{m}{\rho_s V} \quad (1)$$

式中， V 为坯料体积， m 为坯料质量， $\rho=4.51 \text{ g/cm}^3$ 。

应用数码相机拍摄泡沫钛的孔隙宏观特征，通过 Image-Pro-Plus 图像处理软件对其孔隙结构特征参数进行测量并进行统计分析。采用 LEO-1450 型扫描电镜对泡沫钛孔壁的微观形貌进行观察，微观组织侵蚀剂为 kroll 试剂。

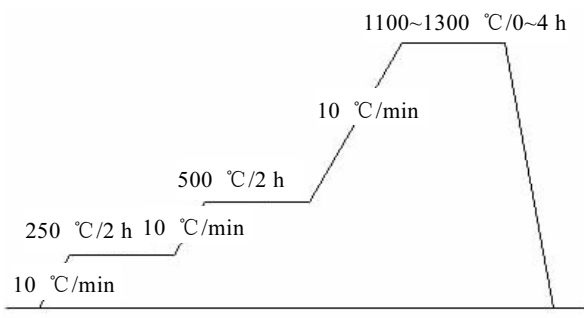


图 2 泡沫钛的烧结工艺

Fig.2 Sintering process of titanium foam

利用 LETRY DL-20T 万能试验机进行泡沫钛室温压缩试验，对泡沫钛的力学性能进行评价，试样的尺寸规格为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ，试验过程中夹头速度恒定，压缩速度为 6 mm/min，为减小压头与试样接触面上的摩擦力，在试样端面均匀涂敷润滑剂二硫化钼 (MoS_2)。通过计算机系统自动控制位移、速度等变形条件，并记录载荷和位移等数据，通过计算获得压缩过程的工程应力-工程应曲线。

2 结果与分析

2.1 占位体特征参数对泡沫钛孔隙特征的影响

占位体粒径分别为 0.5~1、1~1.44、1.44~2、2~2.8 mm 的坯料经 1200 °C/2 h 烧结后制备的泡沫钛孔洞结构如图 3 所示，占位体的体积分数为 70%。从图中可以看出，孔形在垂直于压制力方向仍然保持着圆形且弥散分布在基体内，但也有部分孔洞发生变形，主要是由于尿素之间相互挤压而造成的，且占位体粒径越大这种现象越明显；孔形在平行于压制力方向上发生了一定的变形，呈现椭圆形状。经测量表明，泡沫钛横截面孔径与占位体粒径尺寸相近，纵截面孔径长轴与短轴的比值范围及最大值均随着占位体粒径的增加逐渐增大，说明占位体粒径越大，预制坯在压制过程中变形越严重，其泡沫钛孔径尺寸如表 1 所示。

不同粒径占位体制备的泡沫钛孔隙率如表 2 所示。结果显示，泡沫钛孔隙率随着占位体粒径的增加逐渐降低，当粒径为 0.5~1 mm 时，孔隙率达到最大值 60.9%，而粒径为 2~2.8 mm 时，孔隙率达到最小值 56.9%。同时，可以发现，泡沫钛孔隙率与占位体的体积分数存在一定的差值，且随着占位体粒径的增加逐渐增大，当粒径为 0.5~1 mm 时，泡沫钛孔隙率与占位体体积分数差值为~9.1%，而粒径为 2~2.8mm 时，

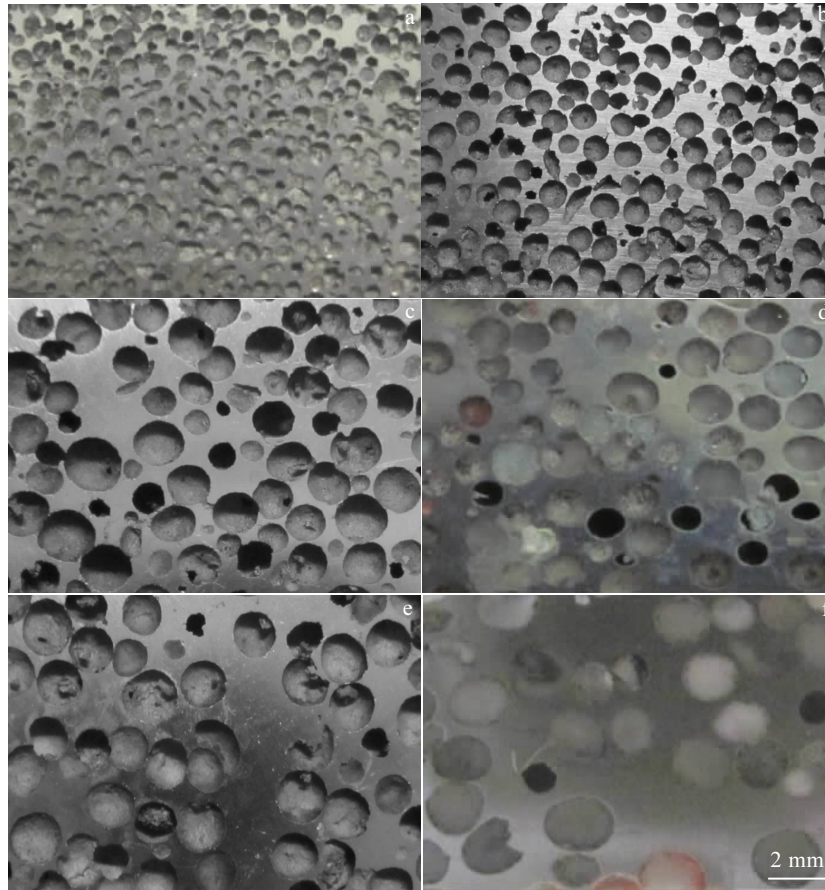


图 3 不同粒径占位体制备的泡沫钛宏观形貌

Fig.3 Macro morphologies of titanium foam prepared with different particle diameters space holder: (a) 0.5~1 mm cross section; (b) 1~1.44 mm, cross section, (c) 1.44~2 mm, cross section; (d) 1.44~2 mm, longitudinal section; (e) 2~2.8 mm, cross section; (f) 2~2.8 mm, longitudinal section

表 1 不同粒径占位体制备的泡沫钛孔径尺寸

Table 1 Pore diameter of titanium foam prepared with different particle diameters space holder

No.	Diameter of space holder/mm	Pore diameter of titanium foam cross section/mm	Long axis/short axis of titanium foam longitudinal section
1	0.5~1	0.57~1.05	1.15~1.32
2	1~1.44	1.15~1.53	1.12~1.35
3	1.44~2	1.61~2.08	1.15~1.41
4	2~2.8	1.93~2.29	1.13~1.44

差值则扩大到-13.1%，说明在烧结过程中坯料发生了收缩，且孔径越大，收缩的越严重。

占位体体积分数分别为 50%、60%、70%、80% 的坯料经 1200 °C/2 h 烧结后制备的泡沫钛横向截面孔洞宏观照片如图 4 所示，占位体的粒径为

表 2 不同粒径占位体制备的泡沫钛孔隙率

Table 2 Porosity of titanium foam prepared with different particle diameters space holder

No.	Diameter of space holder/mm	Porosity of titanium foam/%	Difference between porosity and volume ratio of space holder/%
1	0.5~1	60.9	-9.1
2	1~1.44	59.7	-10.3
3	1.44~2	58.8	-11.2
4	2~2.8	56.9	-13.1

1.44~2 mm。从图中可以看出，随着占位体体积分数的增加，孔洞分布逐渐均匀，孔壁也逐渐变薄。当占位体体积分数达到 70%时，此时横截面内已经没有局部大面积孔洞缺失现象，孔洞分布最弥散，相邻孔洞也相对独立，孔洞连通现象较少。但当占位体体积分数达到 80%时，基体内出现了大量的孔洞连通现象，

并且也出现了局部孔洞的畸形。由此可知，适当的增加预制坯内占位体体积分数，可以增加泡沫钛内部孔洞分布的均匀性，但过高体积分数占位体会导致相邻孔洞出现相互连通情况。占位体的体积分数对于泡沫钛横截面内的孔径并没有明显影响。

不同体积分数占位体制备的泡沫钛孔隙率如表 3 所示。结果显示，泡沫钛孔隙率随着占位体体积分数的增加逐渐增加，且与占位体体积分数存在的差值也逐渐在增大。当占位体体积分数为 35% 时，泡沫钛的孔隙率为 30.8%，与占位体体积分数差值为 -4.2%，而占位体体积分数增加到 80%，泡沫钛的孔隙率为 67.6%，差值达到 -12.38。

2.2 烧结工艺参数对泡沫钛孔隙特征的影响

占位体粒径为 1.44~2 mm、体积分数为 70% 的

坯料经不同烧结工艺制备的泡沫钛横截面孔洞宏观照片如图 5 所示。从图中可以看出，随着烧结温度的升高或者烧结时间的延长，泡沫钛的孔洞形貌与孔径均未发生明显变化。由此可知，高温烧结工艺对于泡沫钛孔洞宏观结构基本不产生影响，孔洞结构主要是由原始坯料中添加的占位体粒径和体积分数决定的，通过二者之间的配比，完全可以精确控制泡沫钛孔洞宏观结构特征。不同烧结工艺制备的泡沫钛孔壁形貌如图 6 所示。可以看出，随着烧结温度的升高、时间的延长，孔壁上孔洞的尺寸和数量逐渐减小，孔壁的致密度显著提高，其中烧结温度的作用较大。

不同烧结工艺制备的泡沫钛孔隙率如表 4 所示。结果显示，随着烧结温度(T)的升高、时间(t)的延长，

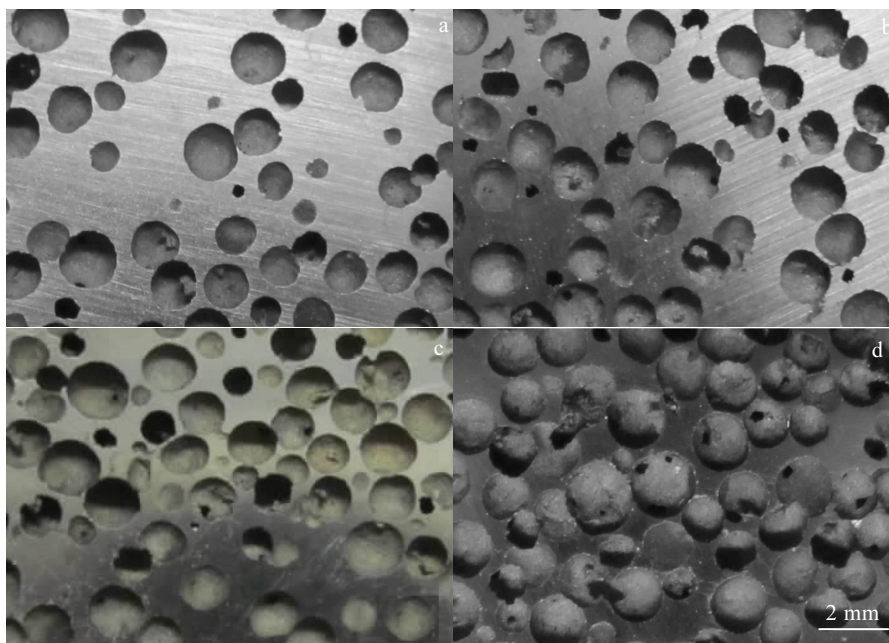


图 4 不同体积分数占位体制备的泡沫钛横截面宏观形貌

Fig.4 Macro morphologies of the cross section of titanium foam prepared with different volume ratios of space holder: (a) 50%, (b) 60%, (c) 70%, and (d) 80%

表 3 不同体积分数占位体制备的泡沫钛孔隙率

Table 3 Porosity of titanium foam prepared under different volume ratios of space holder

No.	Volume ratio of space holder/%	Porosity of titanium foam/%	Difference between porosity and volume ratio of space holder/%
1	35	30.8	-4.2
2	50	41.8	-8.2
3	60	50.1	-9.9
4	70	58.8	-11.2
5	80	67.6	-12.4

泡沫钛孔隙率呈现了降低的变化趋势，而孔隙率与占位体体积分数差值也逐渐在增大。当烧结工艺为 1100 °C/2 h 时，泡沫钛的孔隙率为 60.1%，与占位体体积分数差值为 -9.9%，而当烧结工艺为 1300 °C/2 h 时，泡沫钛的孔隙率为 60.1%，与占位体体积分数差值为 -12.2%。

2.3 孔隙特征对泡沫钛力学性能的影响

不同孔隙率泡沫钛的压缩应力-应变曲线如图 7 所示，力学性能如表 5 所示。从图中可以看出，泡沫

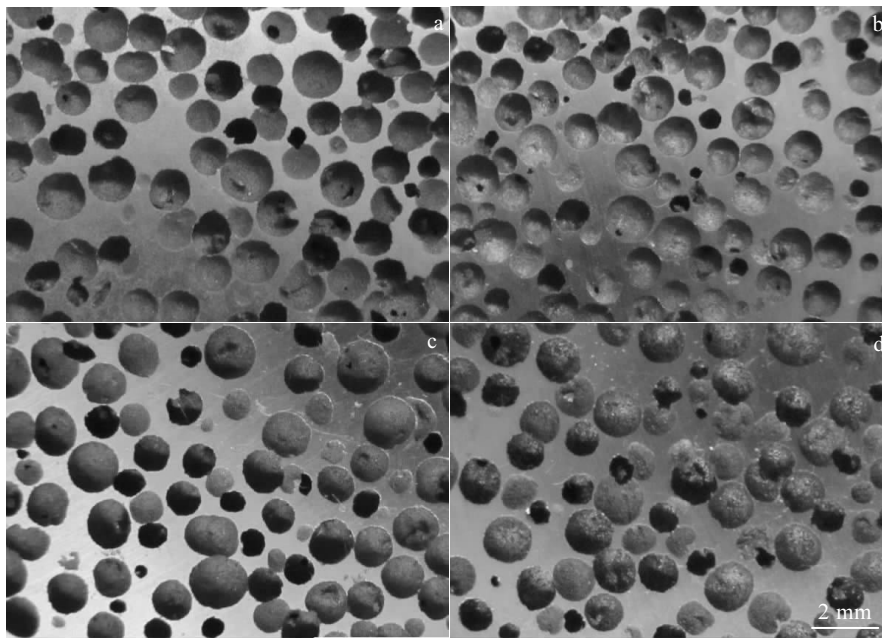


图 5 不同烧结工艺制备的泡沫钛横截面宏观形貌

Fig.5 Macro morphologies of the cross section of titanium foam prepared under different sintering parameters: (a) 1100 °C/2 h, (b) 1200 °C/2 h, (c) 1200 °C/4 h, and (d) 1300 °C/2 h

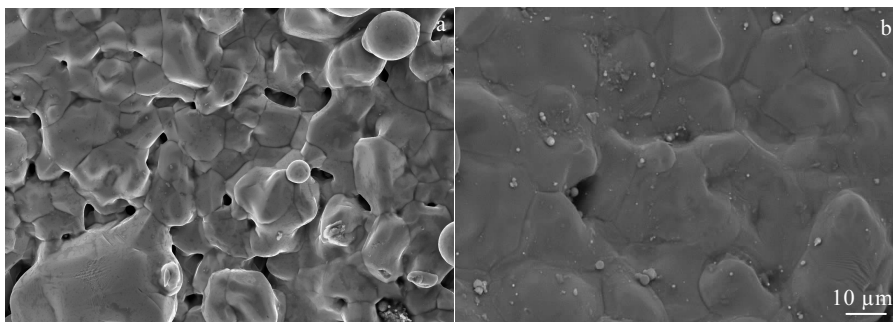


图 6 不同烧结工艺制备的泡沫钛孔壁形貌特征

Fig.6 Micro morphologies of the pore wall of titanium foam prepared under different sintering parameters: (a) 1200 °C/2 h and (b) 1300 °C/2 h

表 4 不同烧结工艺制备的泡沫钛孔隙率

Table 4 Porosity of titanium foam prepared under different sintering parameters

No.	Sintering parameter, $T/t(^{\circ}\text{C}/\text{h})$	Porosity of titanium foam/%	Difference between porosity and volume ratio of space holder/%
1	1100/2	60.1	-9.9
2	1200/0	63.1	-6.9
3	1200/2	58.8	-11.2
4	1200/4	57.8	-12.2
5	1300/2	55.8	-14.2

钛并没有表现出典型的泡沫材料的变形特征，呈现出应力平台，随着应变的增加，应力稳步上升，当应力到达峰值后快速降低，材料发生断裂失效。随着孔隙率的升高，泡沫钛的抗压缩强度、弹性模量均呈现下降的变化趋势，当泡沫钛的孔隙率为 30.8%时，其抗压缩强度和弹性模量分别为 234 MPa 和 4.19 GPa，而当孔隙率增加至 67.6%时，抗压缩强度和弹性模量则降低至 14.4 MPa 和 1.17 GPa。因此，可以通过孔隙率的调整获得所需的力学性能。

不同粒径泡沫钛应力-应变关系曲线如图 8 所示，

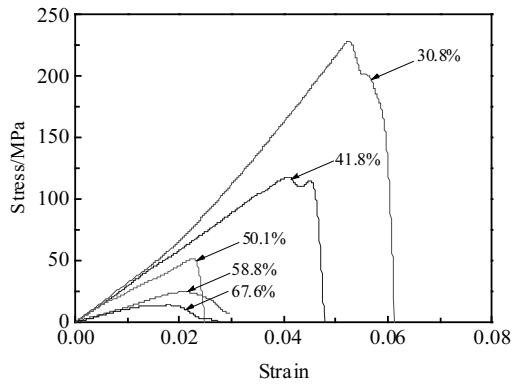


图 7 不同孔隙率泡沫钛应力-应变关系曲线

Fig.7 Relationship between stress and strain with different porosities

表 5 不同孔隙率泡沫钛的力学性能

Table 5 Mechanical properties of titanium foam with different porosities

Porosity/%	30.8	41.8	50.1	58.8	67.6
Compression strength/MPa	234	120	55.2	24.4	14.4
Elastic modulus/GPa	4.19	2.64	2.18	1.71	1.17

力学性能如表 6 所示。研究发现，不同粒径泡沫钛的变形特征相同，随着应变的增加呈现出先升高再降低的变化趋势。同时，可以看出，泡沫钛的粒径对其力学性能产生重要影响，随着孔径的升高，泡沫钛的压缩强度呈现出先上升再降低的变化趋势，而弹性模量基本不变，在孔径为 1.15~1.53 mm 时抗压缩强度达到最大值，抗压缩强度和弹性模量分别为 48.9 MPa 和 1.72 GPa。

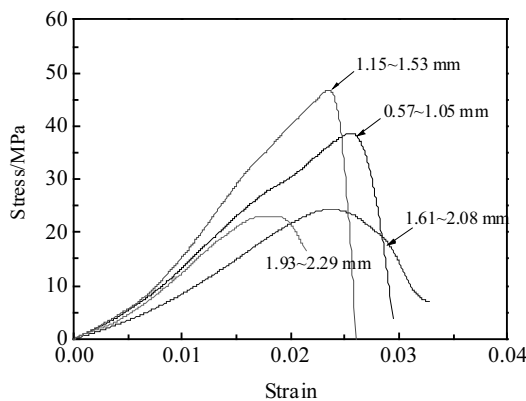


图 8 不同粒径泡沫钛应力-应变关系曲线

Fig.8 Relationship between stress and strain with different pore diameters

表 6 不同粒径泡沫钛的力学性能

Table 6 Mechanical properties of titanium foam with different pore diameters

Pore diameter/mm	0.57~1.05	1.15~1.53	1.61~2.08	1.93~2.29
Compression strength/MPa	43.1	48.9	24.4	24.7
Elastic modulus/GPa	1.69	1.72	1.71	1.79

3 结论

1) 泡沫钛制备过程中会出现收缩的现象，泡沫钛孔隙率和占位体体积分数之间存在差值，随着占位体粒径、体积分数以及烧结温度与时间的增加，差值会逐渐增加，需综合考虑上述因素以实现泡沫钛孔隙特征的控制。

2) 泡沫钛在压缩变形过程中并没有表现出典型的泡沫材料的力学特征，孔隙率和孔径均对泡沫钛的力学性能产生重要影响，通过孔隙率与孔径的优化，可以获得所需的力学性能。

参考文献 References

- [1] John B. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46: 559
- [2] Liu Xuebin(刘学斌), Ma Mo(马 蓊), Wang Xiufeng(王秀锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(2): 277
- [3] Hu Yuebo(胡曰博), Zhang Xinna(张新娜), Sun Wenxing(孙文兴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S3): 297
- [4] Niu Wenjuan(牛文娟), Bai Chenguang(白晨光), Qiu Guibao(邱贵宝) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2009, 27(4): 301
- [5] Zhang Yan(张 艳), Tang Huiping(汤慧萍), Li Zengfeng(李增峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 476
- [6] Chen Huanbei(陈寰贝), Gao Wei(高 伟). *Southern Metals*(南方金属)[J], 2009, 169: 26
- [7] Hu Haibo(胡海波), Liu Huiqun(刘会群), Wang Jieen(王杰恩) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2012, 26(S1): 262
- [8] Zhang Erlin(张二林), Wang Xiaoyan(王晓燕), Han Yong(憨勇). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(12): 1555
- [9] Li Boqiong(李伯琼), Wang Deqing(王德庆), Lu Xing(陆兴) *et al. Journal of Dalian Railway Institute*(大连铁道学院学报)[J], 2004, 25(1): 74
- [10] Wen C E, Mabuchi M, Yamada Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2001, 45: 1147
- [11] Ahmad S, Muhamad N, Muchtar A *et al. International*

- Journal of Mechanical and Materials Engineering*[J], 2010, 5(2): 244
- [12] Wang Yaoqi(王耀奇), Liu Peisheng(刘培生), Hou Hongliang(侯红亮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(S1): 134
- [13] Zou Chunming(邹鹑鸣), Zhang Erlin(张二林), Zeng Songyan(曾松岩). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1394
- [14] Murray N G D, Dunand D C. *Composites Science and Technology*[J], 2003, 63: 2311
- [15] Dewidar Montasser M, Lim J K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 454: 442
- [16] Yang Hansong(杨涵崧), Li Muqin(李慕勤), Zhao Shujin(赵淑金). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2009, 19(6): 38
- [17] Niu Wenjuan, Bai Chenguang, Qiu GuiBao *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 506: 148
- [18] Ye Bing, Dunand David C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 528: 691
- [19] Hu Ziyang(胡紫英), Li Meiheng(李美娟), Xu Wei(徐威) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2010, 27(4): 12
- [20] Xiang Changshu, Zhang Yan, Li Zengfeng *et al. Procedia Engineering*[J], 2011, 27: 768

Preparation of Titanium Foam and Mechanical Properties Evaluation

Wang Yaoqi¹, Wang Xiaohua², Wang Zhelei³, Ren Xueping⁴, Hou Hongliang¹

(1. AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

(2. China 15th Metallurgical Construction Group Co., Ltd, Wuhan 430075, China)

(3. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

(4. University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Titanium foam was prepared by space holder sintering process under different particle diameters, volume ratios and sintering temperatures and time. The pore structure of titanium foam was analyzed by optical metallography and scanning electron microscope. The mechanical properties of titanium foam were evaluated by compression test at room temperature. The results show that the pore of titanium foam is round on the cross-section and is elliptical on the longitudinal section. The difference between porosity of titanium foam and the volume ratio of space holder increase with the increase of the particle diameter, volume ratio, sintering temperature and time. At the same time, the higher the sintering temperature, the denser the pore wall of titanium foam. Unlike the traditional foam materials, there is no obvious stress platform in the relationship between the stress and strain of titanium foam. The compressive strength and elastic modulus decrease with the increase of porosity. When the porosity is 67.6%, the compressive strength and elastic modulus reach 14.4 MPa and 1.17GPa, respectively. The compressive strength increases first and then decreases with the increase of pore diameter, while the elastic modulus remains unchanged. When the pore diameter reaches 1.15~1.53 mm, the compressive strength and elastic modulus reach 48.9 MPa and 1.72 GPa, respectively.

Key words: titanium foam; space holder sintering process; pore structure; mechanical properties

Corresponding author: Wang Yaoqi, Ph. D., Professor, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, P. R. China, Tel: 0086-10-85701237, E-mail: xiaoqigh@sina.com