

造孔剂大小对泡沫钛孔隙结构的影响

肖 健, 邱贵宝, 廖益龙, 白晨光, 张 静

(重庆大学, 重庆 400044)

摘 要: 采用 3 种颗粒大小的尿素作为造孔剂, 在造孔剂含量相等的条件下进行了泡沫钛的制备, 考察了造孔剂大小对泡沫钛结构和力学性能的影响, 讨论了造孔剂大小对烧结泡沫孔隙率的影响。添加粒度更小的造孔剂颗粒, 有利于提高生压坯的致密度。小颗粒造孔剂制备的泡沫钛的孔径更小, 孔棱的结构和厚度分别更加致密和均匀。改变造孔剂的颗粒大小, 泡沫钛应力-应变曲线的弹性部分变化不大, 坍塌平台有明显的变化。结果表明, 泡沫钛的相对密度和杨氏模量随着造孔剂粒径的减小而微弱的增大, 而抗压强度则明显的增大。分析表明, 泡沫钛的宏观大孔在烧结过程的体积收缩量随着造孔剂粒径的减小而减小。

关键词: 泡沫钛; 造孔剂大小; 尿素; 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(2015)10-2583-06

在刚刚过去的十多年里, 泡沫钛作为一种结构与功能一体化的新型功能材料引起了全世界范围内的研究兴趣。它具有普通泡沫金属的性质, 如轻质、渗透性、吸收能量、吸声、隔声、隔热、阻尼减振等^[1-9]。得益于金属钛出众的性质, 它还具有出色的力学性能、优异的耐腐蚀性以及优良的生物相容性等优点^[10]。相对于其他泡沫金属, 泡沫钛在航天航空、船舶、生物医学以及复杂恶劣环境下的使用寿命等方面具有潜在的优势。随着泡沫钛商业化应用逐步的推广, 加大了人们对于其结构和性能的研究。

通常, 泡沫钛的制备采用基于粉末冶金的方法, 如“造孔剂技术”(space holder technique)。造孔剂通常是一种临时性材料, 如尿素^[11,12]、碳酸氢铵^[13]、镁^[14]、氯化钠^[15]、氟化钠^[16]、樟脑丸^[17]以及淀粉^[18]等。在多数情况下, 该技术都可以较为方便的通过调整造孔剂的参数来控制材料最终的结构和性能。其中, 造孔剂参数有含量和大小等。例如, 作者就曾在前面的工作中采用尿素作为造孔剂, 在造孔剂含量介于 60%~80%的情况下制备出孔隙率介于 50.2%~71.4%的泡沫钛^[19]。其屈服强度、抗压强度和杨氏模量分别介于 34.4~146.8 MPa、40.6~193.2 MPa 和 0.5~3.3 GPa。结果表明, 孔隙率随着造孔剂含量的增加而增加, 力学性能随着造孔剂含量的增加而减小。然而, 当改变造孔剂大小时, 泡沫钛的结构和力学性能又会发生什么样的变化, 则是作者还未开展的工作。

无论是作为过滤与分离材料、吸声材料还是生物

材料, 孔径大小对泡沫钛来说至关重要。因为, 以上这些功能属性严重依赖于泡沫材料的孔径大小。由造孔剂技术制备的泡沫钛的孔径大小又是通过调整造孔剂大小来实现的。在大多数情况下, 泡沫材料不仅需要满足功能属性的要求, 它还需要承受一定的载荷。而且, 某些特定的应用对于力学性能也是有严格限制的, 例如骨组织替代材料。在前人采用尿素颗粒作为造孔剂的工作中, N. Tuncer 曾先报道泡沫钛的杨氏模量和抗压强度不受造孔剂粒径的影响^[20], 后来他又发现抗压强度和杨氏模量都随着造孔剂粒径的增大而增大^[21]。可以看出, 造孔剂大小的改变对泡沫钛的力学性能确实有影响。由于泡沫材料的力学性能严重依赖于孔隙结构(特别是相对密度或者孔隙率^[22]), 造孔剂大小对泡沫钛力学性能的影响可能是先通过对孔隙结构的改变, 然后孔隙结构的改变导致了力学性能的改变。例如, 当增大尿素颗粒的粒径时, 既出现了孔隙率增大的结果^[21], 也出现了孔隙率减小的结果^[23]。然而, 造孔剂大小对泡沫钛孔隙结构的影响机理却是已有文献尚未解决的问题。

本实验的目的就是通过考察造孔剂大小对泡沫钛结构和力学性能的影响, 讨论造孔剂大小对烧结泡沫孔隙率的影响。然后, 对压坯和烧结泡沫的孔隙结构和力学性能进行表征和分析。最后, 重点讨论造孔剂大小对泡沫钛孔隙率的影响。

1 实 验

收稿日期: 2014-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(51174243)

作者简介: 肖 健, 男, 1989 生, 博士生, 重庆大学材料学院冶金工程, 重庆 400044, 电话: 023-65111256, E-mail: xiaojian@cqu.edu.cn

商业高纯钛粉（平均粒径 32 μm）购自中国北京兴荣源有限公司，采用氢化-脱氢法制备得到。其纯度和氧含量分别为 99.3% 和 0.5%。针状尿素购自中国成都市科龙化工试剂厂，其平均粒径分别为 398, 116 和 75 μm，如图 1 所示。

造孔剂的含量（或体积分数）是基于一个理想的烧结泡沫进行添加，如式(1)所示。其中，φ 表示造孔剂含量，V₁ 和 V₂ 分别表示造孔剂体积和钛粉体积。本实验造孔剂的含量为 70 vol%。理想的烧结泡沫即孔壁完全致密，孔的体积就是造孔剂的体积，如图 2 所示。

$$\phi = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \times 100\% \quad (1)$$

首先，将称量好的钛粉和尿素在研钵中混合 2~3 min 后于钢质磨具（直径：16 mm；高：50 mm）中在压机下压制成圆柱形生压坯（压力 200 MPa；保压时间 45 s），然后将生压坯置于真空碳管炉内进行热处理。热处理过程分两步：先低真空下脱除尿素（脱除尿素后的钛骨架称为预加热试样），温度达到 460 °C 时停炉冷却。接着再将预加热试样在高纯氩气保护气氛下于 1250 °C 烧结 2 h，最后随炉冷却至室温。具体的热处理过程如图 3 所示。

泡沫钛的密度通过对试样进行称重以及用电子卡尺测量试样的尺寸计算得到。相对密度等于所测

密度除以钛的密度（ρ_s=4.51 g/cm³）。泡沫钛的孔隙率（ε）与相对密度（ρ/ρ_s）之间的关系可表示为 ε=1-ρ/ρ_s。利用扫描电镜观察试样的微观形貌；利用新三思万能电子试验机（型号：CMT-5150）测试试样的压缩性能，压头移动速率为 1.5 mm/min。孔隙率和力学性能为 3 个试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 孔隙结构

图 4 显示的是尿素颗粒脱除前后压坯的宏观形貌。尿素作为软物质颗粒，在钛粉压制过程中可以通过塑性变形来传递应力，从而提高生压坯的致密度^[21]。当造孔剂含量相等时，小粒径的尿素颗粒（小颗粒）的数量大于大颗粒。因此，含有小颗粒造孔剂的（小颗粒）生压坯的致密度大于大颗粒，如图 5 所示。经过称重，预加热试样的质量等于原料中钛粉的质量，说明尿素颗粒已完全脱除。另一方面，预加热试样的外观尺寸和生压坯的保持一致（图 4a, 4b），这意味着尿素颗粒的脱除是一个独立的过程。由于钛粉和尿素颗粒紧密接触，它们之间的体积小到可以忽略不计（图 4c）。定义造孔剂脱除所留下的孔洞加上大气孔整体上称为宏观大孔，其体积在烧结前等于原料中造孔剂的体积。

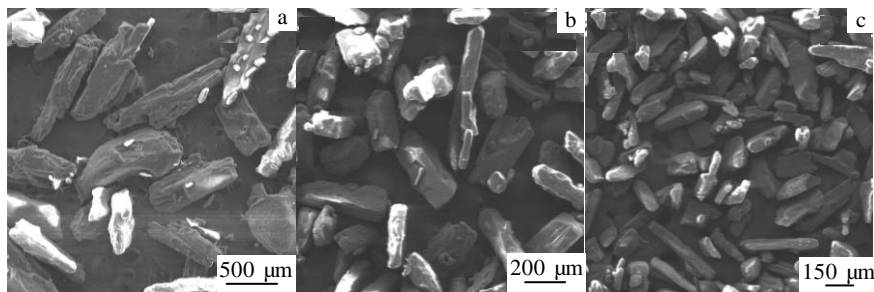


图 1 尿素的扫描电镜图片

Fig.1 SEM images of carbamide with different sizes: (a) 398 μm, (b) 116 μm, and (c) 75 μm

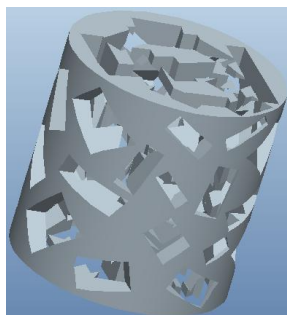


图 2 理想的烧结泡沫钛

Fig.2 Ideal sintered titanium foam

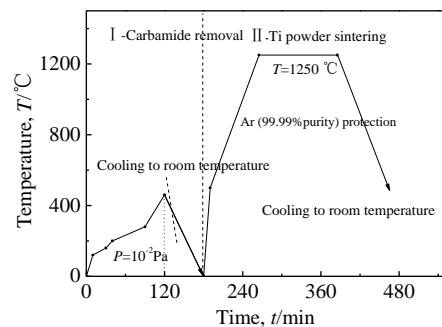


图 3 试样的热处理过程

Fig.3 Heat-treatment for samples

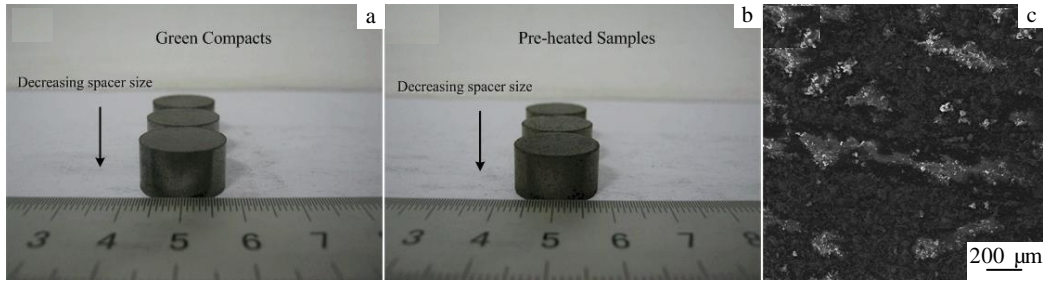


图 4 尿素颗粒脱除前后压坯的宏微观形貌

Fig.4 Macro- and micro- morphology of compacts before and after sintering: (a) green compacts, (b) pre-heated samples, and (c) a green compact with spacer size of 398 μm

烧结泡沫钛的孔隙率如图 5 所示。从图中可以看到，当造孔剂大小为 398 μm 时，泡沫钛的孔隙率为 62.8%，随着造孔剂粒径的减小，泡沫钛的孔隙率依次为 60.5% 和 58%。试样的扫描电镜微观形貌如图 6 所示。从图中可以看到，试样全部形成开孔结构。当造孔剂大小为 398 μm 时，泡沫钛的孔径和孔棱厚度的分布不均匀。随着造孔剂粒径的减小，孔径和孔棱厚度的分布有趋于均匀的趋势。仔细观察还发现，孔棱并非完全致密，而是包含着一定数量的小孔，如图 7 所示。为了便于区分，图 6 中的大孔称之为宏观大孔，孔棱上的小孔称之为微观小孔^[14,24]。前者源于造孔剂脱除留下的孔洞经过烧结得到，其孔径通常略小于造孔剂的粒径^[21]；后者则源于生压坯中钛粉间的间隙小孔在烧结过程不完全致密化所留下的，其孔径通常介于 0~10 μm。从图 7 可以看到，随着造孔剂粒径的减小，微观小孔的数量和体积有减少的趋势^[21]。

2.2 力学性能

泡沫钛的应力-应变曲线如 8 所示。从图中可以看到，所有试样的弹性阶段几乎是一致的，而坍塌平台却随着造孔剂粒径的减小而升高。图 9 显示的

泡沫钛的杨氏模量和抗压强度。可以进一步观察到，小颗粒泡沫钛的杨氏模量略微大于大颗粒泡沫钛，而抗压强度却是前者明显大于后者。

根据 Ashby-Gibson 方程^[22]，多孔材料的杨氏模量与其相对密度的平方成正比。当造孔剂尺寸减小时，泡沫钛的孔隙率发生微弱的减小，即相对密度微弱的增大，从而导致杨氏模量出现微弱的增大。可以看出，造孔剂大小对杨氏模量轻微的影响是通过轻微的改变孔隙率来实现的。

抗压强度为材料抵抗外力的强度极限。对于开孔泡沫材料而言，承受载荷的部位是孔棱。类似于木桶原理，多孔材料的抗压强度并不取决于强度最高的那根孔棱，而是取决于强度最弱的那根孔棱。这是因为，当抗压强度最弱的那根孔棱发生断裂时，裂纹会沿着孔棱的尖端处扩展，从而引发其它孔棱的断裂。由于随着造孔剂尺寸的减小，抗压强度最弱的那根孔棱的厚度和致密度显著增加（图 6 和图 7），从而导致烧结泡沫的抗压强度出现了显著地增大。可以看出，造孔剂大小对泡沫钛的力学性能具有显著的影响。

2.3 讨论

孔隙结构表明，烧结泡沫的孔隙率随着造孔剂粒径的减小而微弱的减小。

对比实际（图 6、7）和理想的泡沫钛（图 2），可以看到前者的孔壁上比后者多了一定体积的微观小孔。所以，实际泡沫钛的孔隙率由式(2)计算得到。其中， ΔV 表示宏观大孔在烧结过程的体积变化量， V_3 表示微观小孔的体积。

$$\varepsilon = \frac{(V_1 + \Delta V) + V_3}{(V_1 + \Delta V) + V_2 + V_3} \times 100\% \quad (2)$$

据文献报道，当钛粉间的间隙小孔在烧结过程发生体积收缩时，预加热试样中的宏观大孔在这个过程中也随之发生体积收缩^[15,25]。如此一来，烧结泡沫宏观大孔的体积就不是原料中造孔剂的体积，而是前者小于后者，即 ΔV 的符号是负的。对于大颗粒和小颗

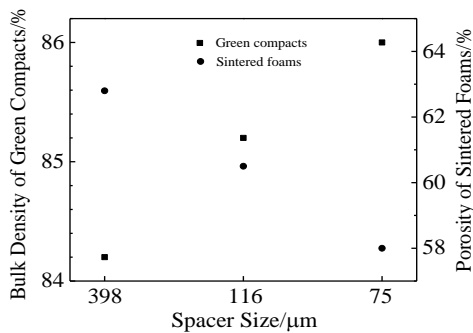


图 5 生压坯的相对密度和烧结泡沫的孔隙率

Fig.5 Bulk density of green compacts and porosity of sintered foams with varying spacer size

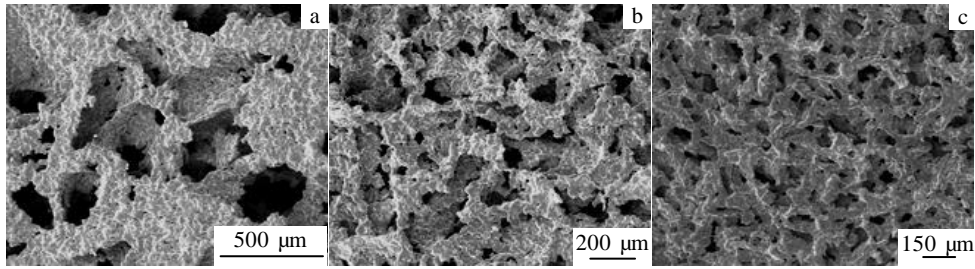


图 6 泡沫钛的扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of titanium foams with different spacer sizes: (a) 398 μm, (b) 116 μm, and (c) 75 μm

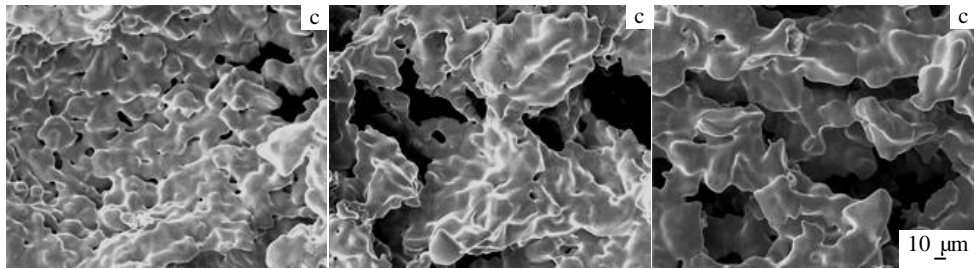


图 7 孔棱在高倍数 SEM 下的微观形貌

Fig.7 SEM microstructure of cell-edges at higher resolution: (a) 398 μm, (b) 116 μm, and (c) 75 μm

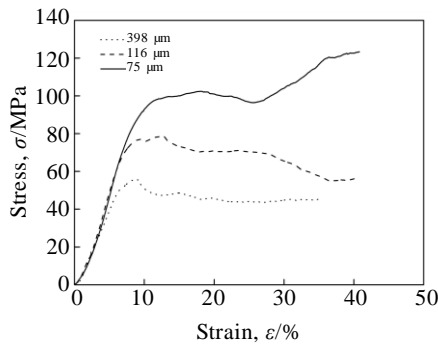


图 8 泡沫钛试样的应力-应变曲线

Fig.8 Stress-strain curves of titanium foams

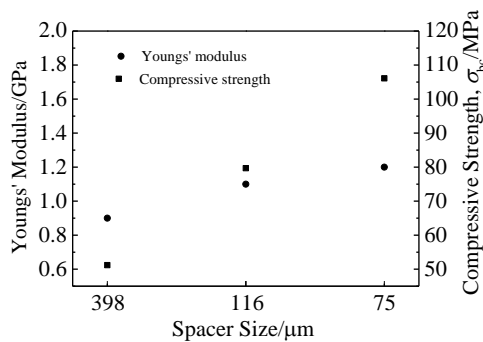


图 9 泡沫钛试样的力学性能

Fig.9 Mechanical properties of titanium foams

粒 2 种尺度的造孔剂, 先假设它们的宏观大孔在烧结过程的体积收缩量是相等的, 即 $\Delta V_L = \Delta V_S$ 。下标 L 和 S 分别表示 Large 和 Small。那么, 由两者制备的泡沫钛的孔隙率的差值则如式(3)所示:

$$d = \frac{V_2(V_{3L} - V_{3S})}{(V_1 + \Delta V + V_2 + V_{3L})(V_1 + \Delta V + V_2 + V_{3S})} \quad (3)$$

由于泡沫钛孔壁上微小孔的体积随着造孔剂粒径的减小而减少(定性, 图 7), 从而得到 $V_{3L} > V_{3S}$, 则 $d > 0$ 。所以, 当假设宏观大孔在烧结过程的体积收缩不随造孔剂粒径的改变而改变时, 小颗粒泡沫钛的孔隙率小于大颗粒泡沫钛。

烧结过程的驱动力是烧结系统自由能的降低, 如式(4)所示, 包括表面能和晶格畸变能^[21]。前者指同气氛接触的颗粒和孔隙的表面自由能, 后者指颗粒内由于存在过剩空位、位错及内应力所造成的能量增高^[26]。

$$\Delta E = \gamma_{sv} \Delta A_{sv} + \gamma_{gb} \Delta A_{gb} \quad (4)$$

其中, E 表示能量 (J), γ 表示比表面能 (J/m^2), A 表示面积 (m^2); 符号 Δ 表示变化量, 下标 sv (solid-vapor) 和 gb (grain boundary) 分别表示固-气界面和晶界。 $\gamma_{sv} \Delta A_{sv}$ 是烧结初期(烧结颈的形成阶段)的主要驱动力, $\gamma_{gb} \Delta A_{gb}$ 是烧结后期(闭孔球化和晶粒长大阶段)的主要驱动力, 而在烧结中期(烧结颈长大阶段)的驱动力则由两者共同提供。烧结体收

缩、密度和强度增加是烧结颈长大阶段的主要特征^[26]。因此, 宏观大孔在烧结过程发生体积收缩也主要是在烧结颈长大阶段。随着造孔剂粒径的减小, 会导致钛粉末压坯中钛-钛颗粒接触的数量减少, 这意味着总晶界面积 (ΔA_{gb}) 的减少和固-气接触面积 (ΔA_{sv}) 的增加^[21]。这一增一减使得烧结颈长大阶段的驱动力总体上相当。相对于大颗粒, 小颗粒造孔剂脱除留下的宏观大孔由于粒径较小, 在相同的驱动力下其体积收缩量将会出现微弱的增加。

正如在 N. Tuncer 的研究中, 压坯烧结前后的体积收缩量也是随着造孔剂粒径的减小而增大^[21]。所以, 在相同的造孔剂含量的情况下, 烧结泡沫钛中宏观大孔的体积收缩量随着造孔剂粒径的减小而减小, 即 $\Delta V_L > \Delta V_S$ 。因此, 实际的大颗粒和小颗粒泡沫钛孔隙率的差值如式(5)所示:

$$d = \frac{V_2(\Delta V_L - \Delta V_S + V_{3L} - V_{3S})}{(V_1 + \Delta V + V_2 + V_{3L})(V_1 + \Delta V + V_2 + V_{3S})} \quad (5)$$

因为 $\Delta V_L > \Delta V_S$ 且 $V_{3L} > V_{3S}$, 所以 $d > 0$ 。可见, 随着造孔剂粒径的减小, 一方面宏观大孔在烧结过程的体积收缩量随之微弱的增加, 另一方面孔壁上的微观小孔的体积随之微弱的减小。这两者共同使得烧结泡沫钛的孔隙率随着造孔剂粒径的减小而微弱的减小。

表 1 显示的是本实验和前人的研究结果的对比。其中, 造孔剂差值为大颗粒泡沫钛的孔隙率减去小颗粒泡沫钛的孔隙率。

从表中可以看到, 本实验结果与 M. Sharma 的比较接近。但在 N. Tuncer 的研究中出现了相反的实验结果。即, 在她的研究结果中泡沫钛的孔隙率是随着造孔剂粒径的减小而微弱增大的。在她的论文中, 是这样描述的: 烧结泡沫的孔隙率随造孔剂粒径变化的变化规律与生压坯是一致的^[21]。从她的研究结果来看, 一方面烧结泡沫的孔隙率随着造孔剂粒径的减小而增大^[21], 另一方面生压坯的致密度随着造孔剂粒径的减小而增大^[21]。虽然孔隙率和致密度都是随着造孔剂粒径的减小而增大, 但是孔隙率和致密度却是两个相反的概念。N. Tuncer 或许将烧结泡沫的相对密度错写成了孔隙率, 因为生压坯的致密度随着造孔剂粒径的减小而增大, 这是没错的。

单就她的研究结果来看, 生压坯的致密度随着造

孔剂粒径的减小出现了明显的增大。同时, 她的结果还表明减小造孔剂粒径有利于烧结。也就是说, 减小造孔剂粒径有利于提高烧结驱动力, 从而导致烧结泡沫的体积收缩量随着造孔剂粒径的减小而增大^[21]。所以, 烧结泡沫的孔隙率理应随着造孔剂粒径的减小而减小。

3 结 论

1) 生压坯和烧结泡沫钛的孔隙率都随着造孔剂粒径的减小而微弱的减小。泡沫钛的孔径随着造孔剂粒径的减小而减小, 孔壁厚度则趋于均匀。

2) 泡沫钛的杨氏模量随着造孔剂粒径的减小而微弱的增大, 抗压强度则明显的增大。

3) 通过分析造孔剂大小对烧结泡沫的孔隙率的影响, 结果表明泡沫钛的宏观大孔在烧结过程的体积收缩量随着造孔剂粒径的减小而减小。

参考文献 References

- [1] Ashby M F, Evans A G, Fleck N A *et al.* *Metal Foams: a Design Guide*[M]. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2000: 1755
- [2] Davies G J, Zhen S. *Journal of Materials Science*[J], 1983, 18(7): 1899
- [3] Banhart J. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46(6): 559
- [4] Qiu G B, Xiao J, Zhu J Y. *Metalurgia International*[J], 2013, 18(1): 71
- [5] Xi Zhengping(奚正平), Tang Huiping(汤慧萍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(S3): 555
- [6] Zhang Jian(张 健), Tang Huiping(汤慧萍), Xi Zhengping(奚正平) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(S2): 438
- [7] Tang Huiping(汤慧萍), Xi Zhengping(奚正平), Liao Jichang(廖际常) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35(S2): 423
- [8] Lefebvre L P, Banhart J, Dunand D C. *Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(9): 775
- [9] Tang Huiping(汤慧萍), Zhang Zhengde(张正德). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(01): 3
- [10] Dunand D C. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(6): 369
- [11] Qiu G B, Xiao J, Zhu J Y *et al.* *Materials Technology*[J], 2014, 29(2): 118
- [12] Bram M, Stiller C, Buchkremer H P *et al.* *Advanced*

表 1 本实验和其它学者制备的泡沫钛孔隙率差值的对比
Table 1 Comparison with porosity difference of Ti foams in this work and other works

Author	Coarse/ μm	Finer/ μm	Porosity difference/%
Present	398	75	+(5)
M. Sharma	224	51	+(7~10)
N. Tuncer	400	120	-(1~2)

- Engineering Materials*[J], 2000, 2(4): 196
- [13] Wen C, Yamada Y, Shimojima K *et al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2002, 13(4): 397
- [14] Esen Z, Bor S. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(5): 341
- [15] Torres Y, Pavon J J, Rodriguez J A. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2012, 212(5): 1061
- [16] Bansiddhi A, Dunand D C. *Intermetallics*[J], 2007, 15(12): 1612
- [17] Chino Y, Dunand D C. *Advanced Engineering Materials*[J], 2009, 11(1-2): 52
- [18] Mansourighasri A, Muhamad N, Sulong A. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2012, 212(1): 83
- [19] Xiao Jian(肖 健), Qiu Guibao(邱贵宝), Liao Yilong(廖益龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1724
- [20] Tuncer N, Arslan G. *Journal of Materials Science*[J], 2009, 44(6): 1477
- [21] Tuncer N, Arslan G, Maire E *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 530(1): 633
- [22] Gibson L J, Ashby M F. *Cellular Solids: Structure and Properties*[M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1999: 177
- [23] Sharma M, Gupta G, Modi O *et al. Powder Metallurgy*[J], 2012, 56(1): 55
- [24] Niu W J, Bai C G, Qiu G B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 506(1-2): 148
- [25] Torres Y, Rodriguez J A, Arias S *et al. Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(18): 6565
- [26] Huang Peiyun(黄培云). *The Principle of Powder Metallurgy*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 256

Effects of Spacer Size on Pore Structure of Titanium Foams

Xiao Jian, Qiu Guibao, Liao Yilong, Bai Chenguang, Zhang Jing

(Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Titanium foams were prepared via powder metallurgy using three different sizes of carbamide particles as spacer in the case of identical spacer content. The effects of spacer size on microstructure and mechanical properties such as Young's modulus and compressive strength were investigated. The effects of spacer size on porosity of sintered foams were discussed as well. Addition of finer spacer particles would enhance the density of green compacts. The finer spacer results in smaller macropores of foams, of which the structure and thickness of cell-edges tend to be denser and more uniform, respectively. The elastic portion of compressive stress-strain curves changes slightly when changing spacer size, while a distinct change occurs in the collapse plateau. The results indicate that the relative density and Young's modulus of titanium foams tend to slightly increase as decreasing spacer size, while the compressive strength apparently increases. The volume shrinkage content of macropores in sintering decreases with the spacer size decreasing.

Key words: titanium foam; spacer size; carbamide; structure; mechanical property

Corresponding author: Qiu Guibao, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65111256, E-mail: qiuguibao@cqu.edu.cn