

泡沫钛材料的制备与应用研究进展

胡曰博, 张新娜, 孙文兴, 蒋 丽

(昆明冶金高等专科学校, 云南 昆明 650033)

摘 要: 泡沫钛是一种新型多孔轻金属材料, 具有密度小, 比表面积大, 比强度、比模量高, 耐蚀性好以及优异的生物相容性和生物黏附性等特点, 使得材料结构性能与功能性能完美地结合在一起。本文综合阐述了泡沫钛材料的制备工艺及特点, 并对其应用前景和目前制备中尚存在的不足等情况进行了分析, 目的在于促进该材料性能结构的进一步改善, 并获得更广泛的应用前景。

关键词: 泡沫钛; 制备工艺; 应用

中图法分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)S3-297-05

泡沫(foam)金属材料指的是当金属或其合金材料中的宏观或微观孔洞体积分数(即孔隙率)大于 15% 后, 因孔洞的存在而使得材料产生一些奇异功能性能, 从而形成的一类新型功能与结构一体化的工程材料^[1,2], 此类材料又称为胞状金属材料^[3]或多孔金属材料^[4], 分为铝基和非铝基两类。自 1948 年美国 Sosenik^[5]首次提出泡沫铝制备设想以来, 以铝作为基体的泡沫金属材料研究已取得了大量成果, 相关报道^[6,7]较多, 当今世界日本与德国在泡沫铝研究、生产和应用方面居世界领先地位; 我国对泡沫金属材料的研究始于 20 世纪 80 年代后期。非铝组成泡沫材料是近年来新兴的一个研究热点, 主要包括钛、镍和镁等金属及其合金^[8-10], 其中, 钛及其复合材料(TMCs)所特有的高比强度、比模量, 良好的抗蚀性能, 以及近来新发现的优异生物相容性、生物黏附性等性能, 使得泡沫钛材料在航空航天、生物医学工程、化工催化和多相分离等领域具有广泛的应用前景。尤其是在生物医学领域, 贯通性良好孔洞的引入不仅可以大大增加植入体比表面积, 提高其生物活性, 从而有利于营养成分的传输和骨组织的长入, 以实现更好的生物固定, 而且可以有效解决植入体和自体骨间的弹性模量不匹配问题, 从而加强两者之间的稳固性。因此, 泡沫钛材料越来越引起国内外材料科学领域的广泛关注, 在制备和应用研究方面已取得诸多成果^[11-13]。本文主要综述钛泡沫材料的几种制备工艺及应用的研究情况。

1 制备方法

虽然泡沫金属材料的研究历史已有 60 多年, 但因发泡工艺与孔尺寸难以控制, 而未得到快速发展。直到 1987 年日本九州工业技术研究所发明了泡沫铝生产新技术, 才在世界范围内引起对该研究领域的重视, 到目前为止, 已发展成多种制备方法, 包括: 粉末烧结法、熔体发泡法、捕获气体发生膨胀法和化学腐蚀等。泡沫钛材料的制备是在参照泡沫铝制备手段的基础上发展而成的一种具有自身特点的新工艺。本文对目前泡沫钛材料的主要制备方法进行简要介绍, 并对每一种制备方法的特点进行了分析。

1.1 粉末烧结法^[11]

将金属钛及其合金粉体与发泡剂(TiH_2 或 $(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ 等粉体)在室温下按一定的配比混合均匀后, 置入事先准备好的模具内, 在一定的压力下热等静压制成具有一定致密度的预制品, 然后将预制品置于真空烧结炉, 经除去发泡剂和高温煅烧等过程, 制得泡沫钛材料。此方法的优点在于生产工艺简单、成本较低, 能够控制制品的孔隙度和孔径, 并且能够得到组织结构均匀和较高机械性能的泡沫钛材料, 具有较高的产业化前景, 但同时也存在因发泡剂分布不均造成的孔径不均等问题。其工艺如图 1 所示。图 2 展示了由粉末烧结法制得开孔泡沫钛材料的显微结构。

收稿日期: 2009-06-05

基金项目: 云南省自然科学基金“面上项目”资助(2008CD217)

作者简介: 胡曰博, 男, 1975 年生, 博士生, 讲师, 昆明冶金高等专科学校材料研究所, 云南 昆明 650033, 电话: 0871-5522316, E-mail: boyuehu@qq.com

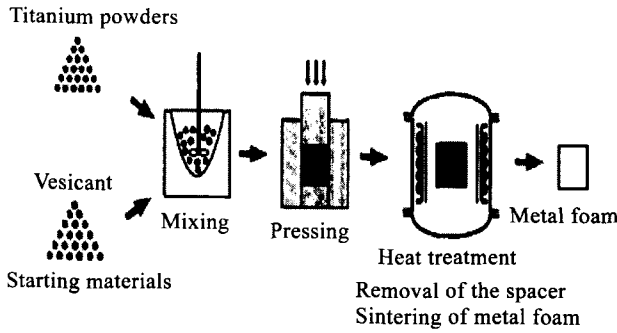


图 1 泡沫钛制备工艺过程简图

Fig.1 Schematical illustration of the processing steps for fabricating porous titanium

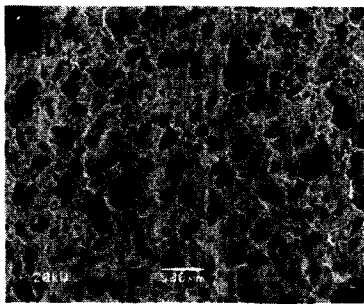


图 2 粉末烧结法制备的开孔泡沫钛的显微照片

Fig.2 Microstructure of the open-cell titanium foam by powder sintering technique

1.2 浆料发泡法^[12]

将一定量的分散剂、表面活性剂和发泡剂(H₂O₂)加入去离子水中配成溶液；然后加入纯钛粉充分搅拌制得分散均匀的浆料；随后将浆料倒入已准备好的模具中，在 40~60 °C 温度下发泡并干燥制成多孔钛毛坯；再将毛坯放入真空炉中在 1300 °C 烧结 2 h，最终得到多孔钛坯块（如图 3 所示）。此工艺通过控制发泡剂的加入量可以制备出不同孔隙率、具有相互贯通的三维多孔结构的多孔材料，而且发泡剂分布均匀，可以实现孔径均一，此法所制得泡沫钛材料的显微结构如图 4 所示。

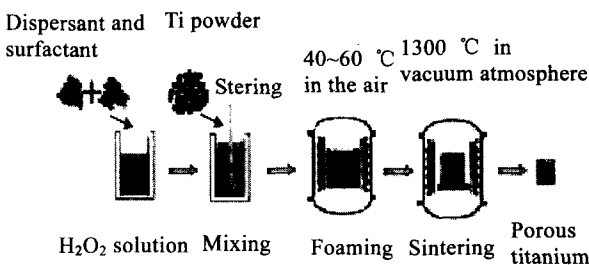


图 3 浆料发泡制备工艺简图

Fig.3 Schematic representation of the slurry foaming technique

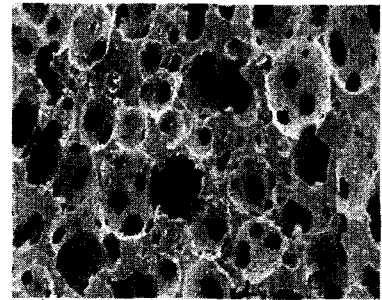


图 4 浆料发泡法制备的开孔泡沫钛的显微照片

Fig.4 SEM micrograph of the open-cell titanium foam by slurry foaming

1.3 捕获气体发生膨胀法^[14]

将预先混合均匀的 Ti-Ni 粉体封入不锈钢容器内，然后将容器抽真空以除去氧气(氧可使钛致脆)，再反充一定压力(约 0.3~0.5 MPa)的氩气作为保护；接着将容器密封并利用热等静压(HIP)将封装物料压实到很高的相对密度(0.9~0.98)，氩气被密封在坯块内的孔隙中；随后通过电弧放电对坯块进行切削加工，再将所得样品置入低压力、高温度的环境中进行最后处理制得 TiNi 合金泡沫材料，其工艺见图 5，合金显微结构见图 6。此工艺制得的部件芯材中闭孔的孔隙率最高可达 50%，且孔径较大。但是，由于钛的热等静压(HIP)和电弧放电加工十分昂贵，因此，此工艺制备泡沫钛材料的成本较高，适合用于制备航空器件等高端产品(例如，波音公司已采用此项技术制备出高孔隙率的低密芯材(LCD)Ti-6Al-4V “三明治”夹层结构铸板)。

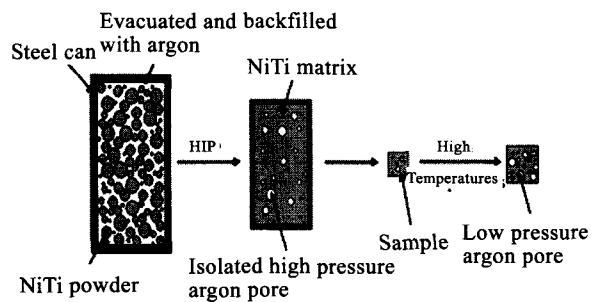


图 5 捕获气体膨胀制备 NiTi 合金发泡工艺简图

Fig.5 Schematic of foaming process for NiTi by expanding of the trapped argon gas

1.4 环境放电烧结法(EEDS)^[15]

精选后的材料颗粒尺寸分布在 150~200 μm 范围内、形貌呈球状的 Ti 粉末由振动喂料器加入到内径为 4.0 mm 的石英试管内，试管内部装有铜质散热管、底部装有钨电极。安装于试管顶部加压装置上的电极随

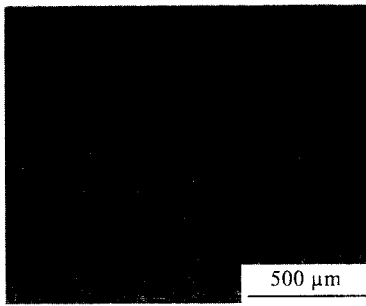


图 6 捕捉气体膨胀法 NiTi 合金显微照片

Fig.6 SEM micrograph of NiTi foam by expanding of the trapped argon gas

粉柱自由运动。加料完毕将压缩室抽真空，随后往内部充填氮气至压力达到 0.26 MPa。然后，通过电容在粉柱两端瞬间放电完成对材料的烧结（见图 7）。此工艺与捕捉气体发生膨胀法相比，过程相对简单，且电弧放电烧结可以瞬间完成，从而大大缩短了制备时间，提高工作效率。但是，由于粉体不是由等静压制成形，与捕获气体发生膨胀工艺相比，所制得材料孔隙均匀性相对较差。

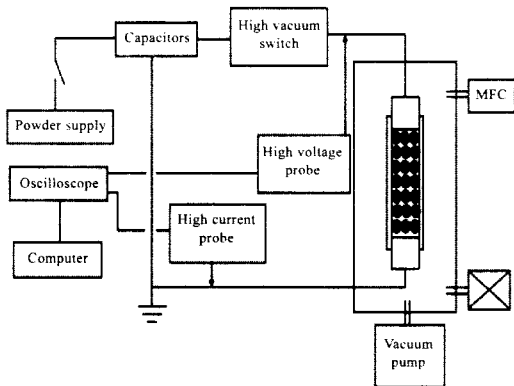


图 7 环境放电烧结工艺简图

Fig.7 Schematic of environmental-electro-discharge-sintering(EEDS)

Y. B. An, W. H. Lee 首次将环境放电烧结法(EEDS)应用到了泡沫钛人体移植材料的制备中(所制得试样的形貌如图 8 所示)，泡沫钛材料的形状和尺寸可以通过输入能的变化加以调节。此方法的最大优点在于瞬间烧结，可在 400 μs 的时间内制备出不同孔径的块状或层状泡沫钛材料。

1.5 凝胶注模成型法^[16]

该法是将有机高分子单体和交联剂以适当浓度溶解于去离子水中，制成浓度均匀透明的预混液；向预混液加入分散剂和消泡剂后与金属钛粉混合搅拌，在

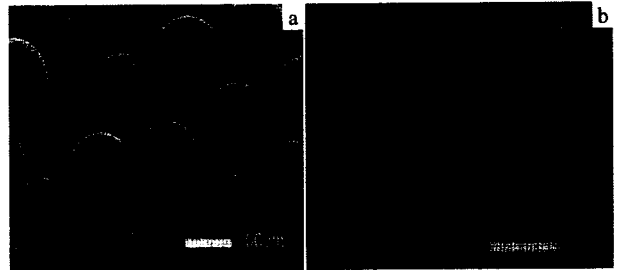


图 8 环境放电烧结法泡沫钛典型形貌和横截面视图

Fig.8 Typical appearance (a) and cross-section view of EEDS compact (b)

N₂ 气氛下充分球磨获得悬浮浆料；经真空除泡后，将浆料注入模具并于水浴中保温使凝胶反应充分进行，浆料固化成为所需形状和尺寸的坯体。坯体经真空恒温干燥后，在真空中高温烧结获得泡沫钛材料（见图 9）。此法虽然工艺较为复杂，但是凝胶注模成型技术的特点之一是可以改变浆料的固相含量来控制材料的孔隙度和力学性能，容易获得复杂形状、大尺寸制件，并且模具成本低廉。因此，将凝胶注模成型技术应用于泡沫钛材料的成型，可以实现高孔隙度、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生产。该工艺制成的钛坯体和显微结构如图 10 所示。

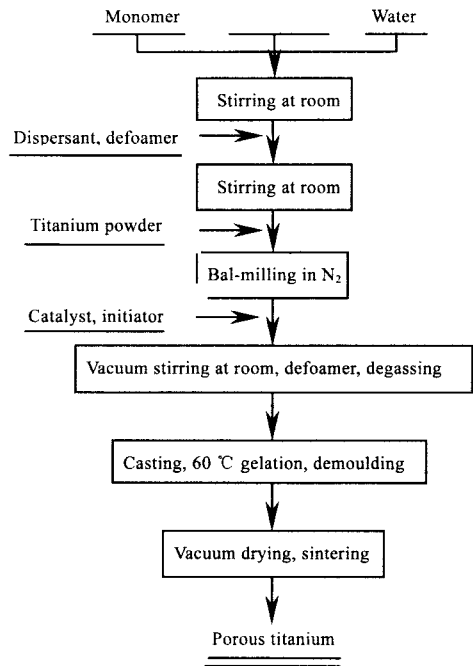


图 9 凝胶注模成型法制备泡沫钛工艺流程图

Fig.9 Flow chart of porous titanium gelcasting process

2 应用与展望

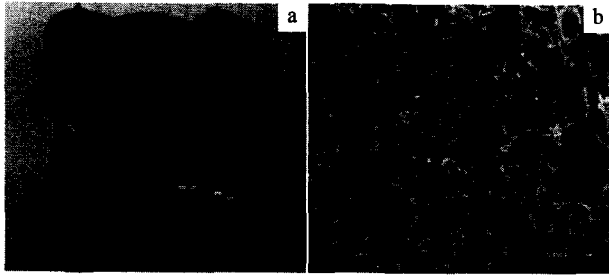


图 10 凝胶注模成型大尺寸复杂形状泡沫钛坯体及其显微结构

Fig.10 Large-size foam titanium parts with complex shape(a) and its microstructure(b) formed by gelcasting in AM system

目前, 针对泡沫钛材料的研究应用还主要针对生物植入材料^[9,10], 得到了众多学者的重视, 并取得了良好的应用效果。作为生物植入材料, 通常使用合金化的钛泡沫材料。其中应用最广的是利用 TiNi 合金制备的泡沫钛生物植入体^[17], 主要原因是多孔的 TiNi 形状记忆合金具有优良的形状记忆效应、伪弹性、生物相容性、耐腐蚀性能和高的力学性能, 其多孔的结构使得植入物的固定更可靠, 有利于人体体液营养成分的传输, 可大大缩短病人的康复期。泡沫 TiNi 形状记忆合金作为骨关节和牙等硬组织的修复和替换外科植入材料, 在生物材料领域有广阔的应用前景。

泡沫 TiNi 记忆合金用于人体骨组织缺损的修复和替代, 其多孔性使植入物和骨组织间的结合更加牢固, 避免了传统密实材料植入后由于纤维组织的包裹不牢而造成的松动失效。其独特的形状记忆效应又使植入变得简单, 减轻了病人的痛苦。泡沫 TiNi 记忆合金还可用于替代脸部骨架组织缺陷, 如额头、腔隔膜、耳朵内声音通道壁、眼颧骨等缺陷的替代, 尤其是用于颌骨修复, 因为多孔的 TiNi 合金高的压缩强度满足了其力学上的要求, 这是其他多孔材料无法比拟的。关节是人体中多动的部位, 尤其需要植入物和人体骨组织的牢固结合。可以用泡沫 TiNi 形状记忆合金制成人工颈椎椎间关节、手指、脚趾、膝关节等。这些植入物能促进骨组织与软骨组织及血管的生长, 而且材料的伪弹性保障了植入物与肌体组织间的生物力学相容性。泡沫 TiNi 合金还适合作为牙齿植入体、珊瑚和动物兽骨的承重骨架等等其他用途。

另外, 作为一类典型的多孔材料, 泡沫钛材料具备多孔材料全部典型功能特性, 可用于过滤分离、流体控制、能量吸收、消声降噪、热管理、催化剂载体等领域^[18,19]。而且与不锈钢、铜等材质的多孔材料相

比, 泡沫钛材料又由于金属钛的比刚度高、耐腐蚀、生物相容性好等特点, 具有一些系列独特的应用前景。例如, 利用比泡沫铝耐高温、强度高的特点, 在航空航天领域可部分取代泡沫铝材料服役于航天器的着陆保护; 利用钛金属高耐蚀性的特点, 可以将泡沫钛材料用作强腐蚀性介质的催化剂载体或过滤网器件等等。

3 结束语

近年来, 泡沫钛材料的研究取得了一定的成果, 但距离产业化阶段还相去甚远。原因在于, 泡沫钛材料的制备方法主要是由泡沫铝制备方法演化而来, 制备手段少, 工艺不成熟, 真正独创性制备方法很少, 而且缺少开发手段; 鉴于钛金属的易氧化性和氧化钛膜对泡沫钛材料制备的阻碍作用, 泡沫钛材料的制备条件更加苛刻, 需要在真空环境或惰性气氛保护下进行, 致使制备成本较高; 在制备过程中还存在发泡不均、孔径难以控制等问题。因此, 产业化生产难度较大。

对于泡沫钛材料的应用研究, 目前主要集中在生物医学领域, 人体植入材料的研究已成为材料界的研究热点之一。其多孔的结构有利于调节植入体与自然骨间的模量匹配, 解决因应力疲劳造成的植入体松动问题, 还有利于营养成分的传输、骨组织的长入, 从而提高植入体与骨组织间的结合强度。另外, 泡沫钛材料的强抗蚀性和高强度、高模量决定其在航空航天、化工催化和多相分离等领域具有极大的应用价值。

参考文献 References

- [1] Ashby M F. *Metall Trans*[J], 1983, 14A: 1755
- [2] Shapovalov V. *MRS Bulletin*[J], 1994(4): 24
- [3] Thiele W. *Metals and Materials*[J], 1972(8): 349
- [4] Baoji Nonferrous Metal Research Center(宝鸡有色金属研究所). *Powder Metallurgy Porous Material*(粉末冶金多孔材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1977: 1
- [5] Sosnik A. *US Patent*, 2434775[P], 1948
- [6] Kavi H, Toksoy A K, Guden M. *Mater Des*[J], 2006, 27: 263
- [7] Cheng Hefai(程和法), Huang Xiaomei(黄笑梅), Chen Guohong(陈国宏). *Light Alloy Fabrication Technology* (轻合金加工技术)[J], 2001(1): 38
- [8] Mikami I, Yoshinaga Y, Okuhara T. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2004, 49: 173
- [9] Erik D, Spoerke A, Naomi G. *Acta Bio-Materialia*[J], 2005(1): 523
- [10] Wen C E, Mabuchi M, Yamada Y. *Scripta Materialia*[J], 2001, 45: 1147
- [11] Liu Xuebin(刘学斌), Ma Mo(马 蓐), Wang Xiufeng(王秀锋).

- Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(2): 277
- [12] Li Hu(李 虎), Yu Qifeng(虞奇峰), Zhang Bo(张 波). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(1): 154
- [13] Zhang Qiyi(张其翼), Chen Jiyong(陈继镛), Zhang Xingdong(张兴栋). *Journal of Sichuan University*(四川大学学报)[J], 2003, 40: 700
- [14] Liu Peisheng(刘培生), Wang Xishu(王习述), Liu Yanxiang(李言祥). *Metal Foams: A Design Guide*(泡沫金属设计指南)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 15
- [15] An Y b, Oh N H, Chun D K. *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 200: 4300
- [16] Li Yan(李 艳), Guo Zhimeng(郭志猛), Du Junjie(都俊杰). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2007, 38(S): 1758
- [17] Xi Zhengping(奚正平), Tang Huiping(汤慧萍) *et al. Sintered Porous Metal*(烧结金属多孔材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008
- [18] Tang Huiping(汤慧萍), Zhan Zhengde(张正德). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(1): 1
- [19] Yu Xingquan(余兴泉), He Deping(何德坪), Chen Feng(陈锋). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 1993, 24(5): 438

Development on Preparation Technology and Application of Titanium Foam Materials

Hu Yuebo, Zhang Xinna, Sun Wenxing, Jiang Li
(Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China)

Abstract: Titanium foam is a new type of porous light material with low densities, high specific strength and specific modulus, well corrosion resistance and novel biocompatible properties, bio-adhesiveness, and shows wide application in many fields. This paper reviews the preparation technology and application of titanium foam, and analyzes the application foreground and the lack in the preparation technology of titanium foam, so as to improve the property and structure of this material, and make it obtain the better and more applications.

Key words: titanium foam; preparation technology; application

Biography: Hu Yuebo, Candidate for Ph. D., Lecturer, Materials Research Center, Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, P. R. China, Tel: 0086-871-5522316, E-mail: boyuehu@qq.com