

# 泡沫钛材料国内外研究现状及展望

白珍辉, 尉海军, 蒋利军, 朱磊, 简旭宇, 王忠

(北京有色金属研究总院 能源材料与技术研究所, 北京 100088)

**摘要:** 泡沫金属不但具有金属优异的导电、延展等特性, 而且还具有多孔材料的质轻、吸能、吸声等功能属性, 已成为世界各国科研工作者研究的热点。而泡沫钛由于具有金属钛优异的物理和化学特性和多孔材料的特殊结构, 在生物医用材料、抗冲击材料以及电池材料等方面具有广阔的应用前景。本文介绍了泡沫钛材料国内外的研究进展, 包括它们的制备方法及应用情况, 重点介绍了采用粉末烧结制备泡沫钛材料的方法, 同时分析了泡沫钛材料现存的问题和发展趋势。

**关键词:** 泡沫钛; 制备; 应用; 发展趋势

**中图分类号:** TB383    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1005-8192(2009)03-0062-05

## Progress and Prospects of Foamed Titanium at Home and Abroad

BAI Zhen-hui, YU Hai-jun, JIANG Li-jun,  
ZHU Lei, JIAN Xu-yu, WANG Zhong

(Centre of Energy Material and Technology, Beijing General Research Institute for  
Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

**Abstract:** Metallic foam materials have become one of the research hotspots in the world, not only for their good electric conductivity and ductility, but also for low density, energy and sound absorption and so on. Owing to the fine physical and chemical properties of metallic titanium, and special porous structure, foam titanium can be used widely in the fields of biomedical materials, impact energy absorbing materials, and battery materials, etc. The current status in foam titanium research at home and abroad are introduced in this paper, including their preparing methods and applications, focusing on expounding the preparation of foam titanium with powder sintering technology. Existing questions and the development trend in foam titanium research are also analyzed.

**Key words:** foamed titanium; preparation; application; development trend

### 1 前言

泡沫金属是一种金属基体(母体)内分布着孔洞(第二相)的新型材料, 兼有功能和结构双重属性, 不仅保留了金属的可焊、导电及延展等特性, 而且质轻、具有吸能减振、消音降噪、电磁屏蔽、透气透水、低热导率等多孔材料的特性, 因此, 其应用范围不断扩大, 在近 20 年里得到迅速的发展, 已成为国际材

料科学界的一个前沿性热点课题<sup>[1~4]</sup>。

目前人们制备出的泡沫金属主要有泡沫铝、泡沫镁、泡沫铜、泡沫镍、泡沫钢、泡沫钛等。由于钛具有熔点高、硬度大、可塑性强、密度小、比强度高、耐腐蚀性好、高温下抗蠕变性能和焊接性能良好、生物相容性优异等优点, 从 20 世纪 40 年代以后, 钛及其化合物被广泛应用于飞机、火箭、导弹、人造卫星、宇宙飞船、舰艇、军工、医疗以及石油化工等领域。泡

作者简介: 白珍辉(1985-), 男, 陕西宝鸡人, 在读硕士, 主要研究方向: 泡沫金属的制备及应用研究。

通讯作者: 尉海军 yuhaijunneu@163.com

沫钛不仅保留了金属钛的密度小、比强度高、耐腐蚀性和良好的生物相容性等优异性能,而且还具有金属多孔材料的质轻、吸能减振等特性,因此已受到航空、航天等军工部门及化工、冶金、轻工、医药、汽车制造等民用部门的广泛关注<sup>[2,4]</sup>。本文综述了国内外泡沫钛材料的最新研究进展,包括制备方法及实际应用情况,并对其未来发展趋势进行了展望。

## 2 泡沫钛的制备方法

当前泡沫钛各种各样的制备方法层出不穷,但

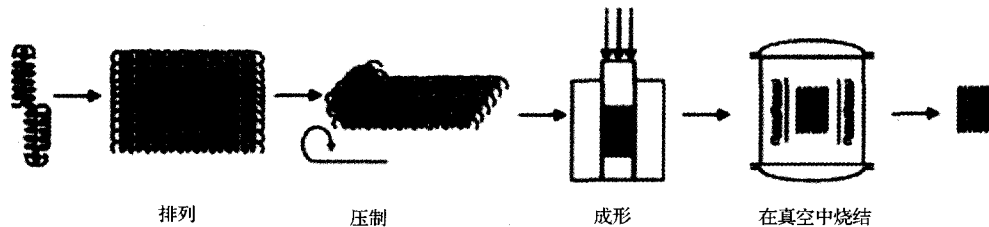


图1 纤维烧结法制备泡沫钛<sup>[6]</sup>

Fig. 1 Fiber sintering production method of fabricating porous titanium

Chunming Zou<sup>[6]</sup>等人采用纤维烧结法制备了孔隙率在35%~84%范围的开孔的泡沫钛,通过调整泡沫钛的螺旋结构,孔的尺寸可以控制在150~600 μm。孔隙率在50%~70%范围内的泡沫钛材料,由于其内部相通的多孔结构有利于骨组织的生长和体内液体的传输,该材料被认为有希望作为人体植入材料。

### 2.2 铸造法

2.2.1 定向凝固法 定向凝固法制备多孔金属的基本原理就是利用气体原子在金属中的溶解度差,对液态金属加压,提高发泡气体原子在液态金属中的溶解度,然后设置冷却方向,使液态金属沿一个方向(或者由周围向中心)进行凝固,最后沿凝固方向形成圆柱状空孔。

2.2.2 自然凝固法 上海交通大学何国<sup>[7]</sup>通过合金成分设计,构造合金的两个阶段顺序凝固,设计的合金两阶段凝固之间的温度差在500~2500 °C,采用真空模铸造或其它精密铸造方法,使熔融金属浇铸到骨状铸模,利用初始凝固和共晶凝固两个阶段之间合金液相的冷却收缩,在熔融金属自然冷却过程中形成骨状铸件的泡沫组织和中空结构,铸造出具有中空结构的泡沫钛合金人造骨骼。

2.2.3 固-气低共熔凝固法 该方法是基于在金属-氢体系内发现的气体-共晶体转变。在这个反应中,液体分解为固体和气相: $L \rightarrow S + G$ 。改变熔体

归纳起来,常用的制备方法主要有以下几种:

### 2.1 纤维烧结法

该方法主要分为制丝、制毡和烧结三个步骤,将按一定长度分布、直径分布和长径比范围的金属混合均匀分布成纤维毡,压制,在真空炉或者有保护气体的气氛炉中烧结制得多孔金属纤维材料<sup>[5,6]</sup>如图1所示。采用纤维烧结法可生产孔隙连通的高孔隙率产品,且产品孔隙率可在很大范围内控制。缺点是产品尺寸受限制,成本较高。

内的氢含量和凝固时熔体上的气压,改变去除热量的方向和速率以及合金的化学成分,可以控制孔隙率、孔隙大小、形状和取向,这样就可以在较宽范围内控制孔隙结构,制备所需的多孔材料。采用此种方法可制备孔隙率为5%~74%,孔径大小为10 μm~10 mm的多孔金属<sup>[8]</sup>。

### 2.3 压缩膨胀法

压缩膨胀法是先通过热压预成型粉体的方式将氩气捕集在材料内部,形成高压气泡,然后进行高温处理,使致密的钛基体迅速发生蠕变。在此反应过程采用钛金属容器,如果在膨胀前不去除钛金属容器,则可制备出三明治结构的泡沫钛夹层。该工艺过程的优点在于利用了基体在孔膨胀过程中的超弹性特性,使制备泡沫钛的工艺不但周期短,而且制备的泡沫钛具有较高的强度和孔隙率,同时还可以控制孔的大小和连通性。具体的过程如图2所示:

N. G. D. Murray<sup>[9]</sup>等人采用压缩膨胀法制备泡沫钛,研究了钛在固体发泡过程中微结构的演化过程。实验表明,在恒温发泡条件下,钛的蠕变决定于发泡率;在热循环条件下,超塑性变形是主要的变形机制,与在恒温条件下发泡相比,孔形成更快,最终的孔隙率亦更高。

### 2.4 有机泡沫浸渍法

将海绵状有机泡沫切割成所需形状后浸泡含有所需金属粉末的浆料,干燥浸浆有机泡沫以除去溶

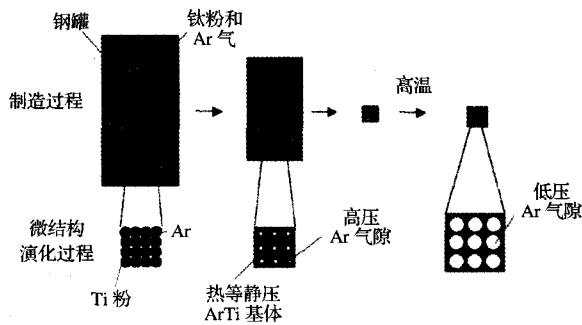


图2 压缩膨胀法制备泡沫钛示意图<sup>[9]</sup>

Fig. 2 Compression and expansion production method of making titanium foam

剂后,在某一温度下加热使有机海绵体分解或热解,再在更高的温度下进一步加热留下的金属体使其烧结,冷却后即得到具有连通孔隙的高孔隙率多孔金属。

### 2.5 自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成法可用来制备金属间化合物和复合材料,尤其适合于制备结构松散的多孔材料。其原理是利用化学反应的强烈放热制备高熔点化合物的材料。当反应被引发后,随着燃烧波的推进,反应物转变成生成物。由于自蔓延高温合成过程中高的反应速度,以及高的温度梯度,造成生成物的晶体点阵具有高密度的缺陷,易生成多孔的骨架结构,使生成物具有很大的表面积。该方法的优点是工艺设备简单、成分均匀和制造周期短,制备成本低,缺点是采用自蔓延高温合成法只能制备出成分有限的泡沫钛合金制品。

### 2.6 粉末烧结法

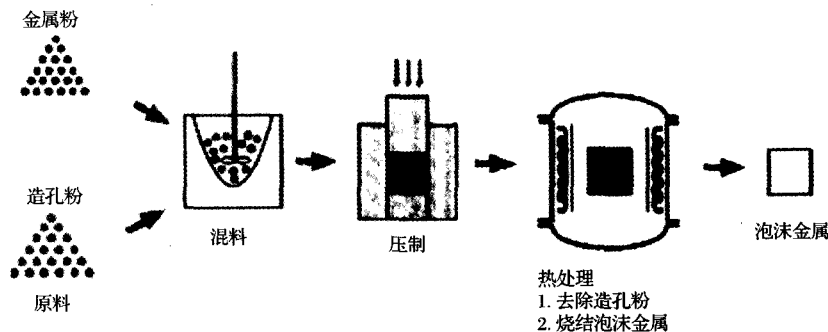


图3 粉末烧结法制备泡沫钛过程示意图<sup>[11]</sup>

Fig. 3 Powder sintering production method of making titanium foam

C. E. Wen<sup>[11]</sup>采用碳酸氢铵做造孔剂,通过粉末烧结法成功制备了具有生物相容性的泡沫钛,并且对其力学性能做了研究。研究发现当泡沫钛的孔隙率为78%,孔径大小在200~500  $\mu\text{m}$ 范围时更适合做骨头的替代物。

目前,泡沫钛合金大部分是采用粉末烧结方法制备。粉末烧结是以金属(或金属与非金属粉末的混合物)做原料,经过成型和烧结制备多孔金属材料及复合材料的工艺过程。当前制备泡沫钛最常用的粉末烧结法可分为以下三种:

(1) 直接将松散的钛粉进行无压烧结形成多孔材料。通过控制压坯相对密度来控制孔隙度。该方法工艺流程中污染较少,产品孔壁光滑,但孔径小,孔不规则,所得产品孔隙率较低,孔隙率高时强度较低,因而孔隙度很难提高。此方法最大的缺点是不能有效的控制孔隙的孔径和形态。

IK-hyun Oh<sup>[10]</sup>采用无压烧结,通过控制钛粉末的尺寸和烧结条件成功地得到孔隙率为5%~37.1%(体积)的多孔钛。其中30%(体积)的泡沫钛材料的力学性能与人骨相近。

(2) 采用中空钛粉体或球体代替实心钛粉,可以提高孔隙度,该方法的特点是孔的尺寸分布不是随机的,可通过中空球体的选择而得到最适当的尺寸,因此其力学或其他物理性能也是可以预测的。

(3) 采用易挥发固体颗粒(造孔剂)与钛粉混合均匀,然后充分烧结,在烧结过程中,沉积于挥发性骨架上的粉体被烧结成网状结构的泡沫,可以得到高达90%的孔隙率。通过适当选取造孔材料的粉末粒度、形态和含量来有效控制孔的形貌、孔径和孔隙度。这种方法得到的孔一般为开孔结构,并且孔的大小远大于原始钛粉体颗粒尺寸。烧结时压坯孔隙中气体的膨胀和合金组元 Kirkendall 效应对孔隙的形成有重要贡献。具体的过程如图3所示:

Z. Esen 和 S. Bor<sup>[12]</sup>采用镁造孔颗粒,通过粉末烧结制备泡沫钛,研究发现采用该方法制备的泡沫钛孔隙率在45%~70%范围,孔的平均尺寸为525  $\mu\text{m}$ ,屈服强度和弹性模量分别在15~116 MPa和0.42~8.8 GPa范围内变化。各种制备方法的

优缺点见表1。

表1 各种制备方法的优缺点  
Table 1 Advantages and disadvantages of various methods of preparation

|          | 优点                                  | 缺点                          |
|----------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 纤维烧结法    | 易于制取孔隙连通的高孔隙率产品,且产品孔隙率可在很大范围内控制。    | 产品尺寸受限制,成本较高。               |
| 定向凝固法    | 工艺简单,易批量生产。                         | 空隙不具备三维网络结构,且分布不均。          |
| 自然凝固法    | 工序少,产品一次成型。                         | 特殊形状的模具铸造困难,只能制备特殊成分的泡沫钛合金。 |
| 压缩膨胀法    | 周期短,制备的泡沫钛具有较高的强度和孔隙率,且可以控制孔大小和连通性。 | 工艺复杂,设备要求较高。                |
| 有机泡沫浸渍法  | 工艺简单,孔隙率高。                          | 仅能制备开孔制品,有环境污染。             |
| 自蔓延高温合成法 | 工艺设备简单,成分均匀和制造周期短,制备成本低。            | 只能制备出成分有限的泡沫钛合金制品。          |
| 粉末烧结法    | 成本低,能控制制品的孔隙度和孔径,并且能够得到组织结构均匀的泡沫钛。  | 工艺复杂,只能制备形状简单的产品。           |

### 3 泡沫钛的用途

泡沫钛是一类密度非常低并且具有优良的抗腐蚀性能、生物相容性、力学性能、能量吸收性能及吸声性能等的多孔金属材料,在生物医用材料、抗冲击材料、电池材料等方面有广阔的应用前景。目前泡沫钛的主要用途集中在以下几个方面。

#### 3.1 生物医用材料

泡沫钛用作生物医用材料具有以下优势:(1)泡沫钛具有丰富的孔隙,通过其中相互联通的孔隙,为新骨组织的生长提供足够的水分和养料,有利于骨细胞的粘附、分化和生长。它为新骨的生长提供了合适的场所。当骨细胞在孔隙中长大后,还可促使骨长入孔隙,加强植入体与骨的连接,实现生物固定;(2)钛和一些钛合金具有优良的生体相容性、力学性能和耐腐蚀性能;(3)泡沫钛合金的强度及杨氏模量可通过对孔隙率调整同自然骨相匹配。因此,泡沫钛合金作为人体植入材料可以广泛地应用于骨骼、关节、血管以及牙齿的修复。Sauli Kujal A<sup>[13]</sup>和 Jia Ping Li<sup>[14]</sup>通过在动物体内植入多孔钛

合金,研究探索了多孔钛合金的生物相容性。

#### 3.2 抗冲击材料

泡沫金属材料由金属骨架孔隙所构成,组织极不均匀,在受到外界压力时存在三个变形阶段,即弹性变形阶段、脆性破碎阶段和紧实阶段,因而当泡沫金属材料受到冲击时,应变明显滞后于应力,在应力-应变曲线中含有一段很长的平台区。它不仅能够吸收较多的能量,而且能够抵御更高的破坏应力,是一种具有优良抗冲击性能的材料<sup>[15,16]</sup>。据报道,密度比为0.05~0.15的泡沫铝可吸收的能量为20~180 MJ/m<sup>3</sup>。而相同条件下的钛合金的冲击性能将更为优良<sup>[16]</sup>。利用其优良的抗冲击性能,使得泡沫钛可能用作汽车的保险杠、宇宙飞船的起落架、升降机传送安全垫、各种包装箱,以及火箭和喷气发动机的保护材料。

#### 3.3 电池材料

随着能源危机的出现及绿色革命的兴起,以燃料电池为电动汽车动力的开发研究必定为化学电源的发展带来新的契机。多孔气体扩散电极的出现将燃料电池从原理研究发展到实用阶段。它一方面应增加电极的真实表面积,另一方面应尽可能减少液相传质的边界厚度,这样可以大大提高电极的极限电流密度,减少了浓差极化。采用具有高孔隙率和大比表面积(即多孔金属材料的表面积与其体积的比值)的泡沫钛材料作为燃料电池的气体扩散层材料,可大大提高电化学反应过程中能量的释放。

#### 3.4 高温粉尘过滤材料

海绵状泡沫金属材料一般同时具备以下三个性能:高的耐热性能,即使温度达到基体合金的熔点也不熔化;同时具有光滑的骨架表面与均匀的材质,具有与无孔金属大致同等的耐热抗氧化性能;开孔结构具有渗透性。这种集高温耐热性、抗氧化性能和渗透性为一体的泡沫钛材料可以用于高温条件下的粉尘过滤<sup>[17,18]</sup>。

#### 3.5 传统应用领域

泡沫钛具有轻质和高比强度的优点,可用其制作浮水器、运动器材(如雪橇等)、豪华游轮的壳体、汽车工业的车身和车内部构件,以及航空航天飞行器零件等方面。

### 4 泡沫钛的研究现状及展望

从现有文献调研情况来看,尽管在泡沫钛制备及性能研究方面取得了一些进展,但总体来看,泡沫钛的研究开发还很不深入,存在许多问题。要使泡

泡沫钛得到更广泛应用,还需要做更多深入的工作:

(1) 加强基础理论研究。国际上在金属多孔材料上的设计、制备及应用三者耦合的机理方面的研究尚未深入开展。泡沫钛的研究仅仅停留在材料力学性能和生物相容性两个方面,对于结构(如,孔隙形态、空隙率与孔的分布等)和性能(如,能量吸收性能、电磁波屏蔽性能)以及两者之间的影响机制等涉及较少,同时研究缺乏系统化、理论化。

(2) 拓展研究领域,扩大泡沫钛研究。从目前发展现状来看,有关泡沫钛的制备、组织结构和性能的研究工作的开展基本上都以生物医学材料应用为背景,在传统的应用领域如航空、化学工程和体育设备以及在燃料电池气体扩散层等应用为背景的工作开展的较少。另外,许多以生物医用材料为背景的研究也仅仅局限在实验室范围内,还没有完全达到实际应用的需求,为了大量的实际应用,还需要进一步的深入研究与开发。

(3) 开发经济实用的制备方法,降低钛合金的使用成本。尽管报道的泡沫钛的制备方法种类繁多,但还没有商用成熟的大尺寸泡沫钛产品出现,这就意味着制备方法还不够成熟,有待于进一步完善。

借鉴传统的制备方法,通过优化制备工艺,以更清洁的方法制备泡沫钛金属材料,并进一步将其用于更多的工业部门,是今后发展方向。

#### 参考文献:

- [1] 戴长松,张亮,王殿龙,等. 泡沫材料的最新研究进展[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(5):337~340.
- [2] 李伯琼,王德庆,陆兴. 粉末冶金多孔钛的研究[J]. 大连铁道学院学报,2004,25(1):74.
- [3] 汤慧萍,谈萍,奚正平,等. 烧结金属多孔材料研究进展[J]. 稀有金属材料与工程,2006,35(2):428.
- [4] 杨雪娟,刘颖,李梦,等. 多孔金属材料的制备及应用[J]. 材料导报,2007,21:380.
- [5] 刘萍,吴鲁海,何国. 中空纤维多孔生物钛材料的制备方法[P]. 中国专利:200710038291.3,2007-10-17.
- [6] Zou Chunming, Zhang Erlin, et al. Preparation, microstructure and mechanical properties of porous titanium sintered by Ti fibres[J]. J Mater Sci: Mater Med,2006,1~5.
- [7] 何国. 有中空结构的泡沫钛合金人造骨骼[P]. 中国专利:200610026678.2,2006-10-24.
- [8] 李虎. 生物力学相容多孔钛的制备及其活化研究[D]. 四川成都:四川大学,2005.
- [9] Murray N G D, Dunand D C. Microstructure evolution during solid-state foaming of titanium[J]. Composites Science and Technology. 2003,63: 2311.
- [10] Ik-Hyun Oh, Naoyuki Nomura, Naoya Masahashi. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering[J]. Acta Materialia,2003:1197~1202.
- [11] Wen C E, Mabuchi M, Yamada Y. Processing of biocompatible porous Ti and Mg[J]. Scripta materialia, 2001, (45): 1147~1153.
- [12] Esen Z, Bor S. Processing of titanium foams using magnesium spacer particles[J]. Acta Materialia,2007:341~344.
- [13] Sauli Kujal A. Biocompatibility and biomechanical aspects of nitinol shape memory metal implants[R]. Finland: OULU Univ. Pr., 2003.
- [14] Li JiaPing. Porous Titanium for biomedical applications[D]. The Netherlands: Univ. of Twente, 2007.
- [15] Golovin I. S, Sinning H. -R., Goken J. Fatigue-related damping in some cellular metallic materials[J]. Materials Science and Engineering, 2004:537~541.
- [16] Salimon A, Brechet Y, et al. Potential applications for steel and titanium metal foams[J]. Mechanical Behavior of Cellular Solids, 2005:5793~5799.
- [17] 张涛. 泡沫金属的特性及应用[J]. 电光系统,2007,(3):62.
- [18] 曹立宏,马颖. 多孔泡沫金属材料的性能及其应用[J]. 甘肃科技,2006,22(6):117~120.

收稿日期:2008-09-10