

粉末冶金技术制备金属多孔材料研究进展

乔吉超^{1,2}, 奚正平², 汤慧萍², 朱纪磊², 王建永², 敖庆波²

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

摘要: 金属多孔材料既有金属的性质, 又因为孔的存在, 而具有一系列功能特性, 诸如密度低、比表面积大、机械强度高、通透性好等, 是一种性能优异的多功能工程材料, 因而在工程中得到广泛的应用。本文阐述了粉末冶金技术制备金属多孔材料的最新研究进展, 主要分析了生物金属多孔材料、形状记忆合金多孔材料、多孔钨电极、多孔不锈钢和铜的制备及研究进展。

关键词: 粉末冶金; 金属多孔材料; 制备; 应用

中图分类号: TF125; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)11-2054-05

金属多孔材料具有密度小、比表面积大、抗冲击性能高、通透性好等优点, 具有足够的强度和韧性、耐高温和耐热震性, 可以在高低温下工作且寿命长、容易制备, 因此金属多孔材料成为当今研究的热点之一^[1-6]。

金属多孔材料既可作为许多应用的结构材料, 也可作为某些特殊场合的功能材料, 是一种性能优异的结构功能材料。因此, 金属多孔材料被广泛应用于航空航天、原子能、交通、石油化工、生物、机械、医疗、建筑、环保等行业中。由于金属多孔材料其自身具有的特殊性质, 越来越受到人们的关注, 成为材料科学领域中不可或缺的组成部分^[7-12]。

常见的金属多孔材料主要有四种类型: 粉末烧结多孔材料, 金属纤维毡, 复合金属丝网材料和泡沫金属材料^[13]。粉末冶金技术是制备金属多孔材料的主要方法之一。粉末烧结多孔材料主要是烧结青铜、不锈钢、镍及镍合金、钛等材料, 具有强度高、孔隙分布窄的优点。该类材料除了可以用作固液分离、油水分分离及空气过滤器之外, 还可以用于消音器材料、阻燃防爆材料、电极材料、生物材料、催化剂载体材料等。本文主要介绍粉末烧结技术制备金属多孔材料的最新研究进展。

1 国内外的研究现状

1.1 金属生物多孔材料的制备

为保证生物医用多孔金属材料的力学相容性和生

物相容性, 必须使其具有合适的孔形貌、孔径、孔隙度及保持高纯度, 这样其制备方法就显得非常重要。目前生物医用多孔金属材料的制备工艺仍不完备, 由于粉末冶金方法可较好控制孔的参数, 所以大多数研究者都采用此法。

生物医用金属多孔材料由于其独特的多孔结构, 极大地提高了植入体生物相容性。金属多孔材料还具有多孔聚合物和陶瓷不可比拟的优良强度和塑性组合, 因而作为一种新型的骨、关节和牙根等人体硬组织修复和替换材料, 具有广阔的应用前景而倍受关注。由于钛合金的特殊性能, 在国内外的研究中, 大多数科研工作者均将钛合金作为生物医用多孔材料的首选。

Oliveira 等^[14]采用粉末冶金技术制备了具有与骨组织结合良好的多孔钛结构, 所制备的多孔钛与骨组织有很好的相容性。Kolobov 等^[15]研究了新一代基于 Ti-Mo 体系的多孔弹性材料, 采用粉末冶金技术(经过真空烧结和后续热处理)制备了多孔基体。最后产品平均孔径为 100 nm, 孔隙度为 35%~40%, 它用来开发作为骨组织缺陷的替代品。X 射线衍射数据表明, 这种材料主要为 β 相, 并含有极少量的 α 初生马氏体。压缩力学性能测试表明, 可逆变形至少可达到 1%, 其磁滞回线验证了马氏体可逆转变的存在。材料的弹性模量低于 40 GPa, 非常接近于自然骨的强度。

Dewidar 等^[16]采用传统的粉末冶金技术制备了多孔 Ti-6Al-4V。采用粉末冶金技术, 于真空中制备了

收稿日期: 2008-06-27

基金项目: 国家“973”计划项目(2006CB601201B)资助

作者简介: 乔吉超, 男, 1980 年生, 博士生, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072; 通讯作者: 奚正平, 教授, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016 电话: 029-86231095, E-mail: pmt-skl@c-nin.com

30%、50%和 70% 3 种不同多孔 Ti-6Al-4V。植入体中央形成的实芯与接近全致密情况下 Ti-6Al-4V 的微观结构相同。压缩强度达到 270 MPa, 其明显受到表面孔隙度、芯尺寸和烧结温度的影响。与人的牙齿和烧结全致密的 Ti-6Al-4V 关节相比, 多孔 Ti-6Al-4V 具有较高抗压缩强度。

Sevilla 等^[17]采用自蔓延高温合成 (SHS) 技术制备了孔隙度为 63%~68% NiTi 多孔材料, 孔径分布介于 350~370 μm 之间。NiTi 多孔材料具有较高的强度, 多孔材料的弹性模量与多孔骨的弹性模量非常的接近。

Wen 等^[18]采用粉末冶金方法制备了相对密度约 0.3 的 TiZr 多孔材料, 该材料表现出与自然骨相仿的交错多孔结构, 孔径分布介于 200~500 μm 。TiZr 多孔材料的压缩平台应力和弹性模量分别为 78.4 MPa 和 15.3 GPa, 孔结构和力学性能与自然骨都非常的接近。

多孔钛合金, 由于其可调节的力学性能, 因此常用来作为骨的替代品。Li 等^[19]采用一种新型的粉末冶金工艺制备的多孔钛在热处理的过程中, 将消除其第二相。调整压制压力, 可以减少模具壁与粉末之间或者粉末自身之间的摩擦影响。平均硬度 H_m 和均匀指数 H_1 决定了多孔结构的均匀性。在较高的温度下烧结, 保温足够的时间, 可以获得较高烧结系数的样品。

Lapteva 等^[20]采用粉末冶金工艺制备了形状复杂的多孔钛零件, 添加剂可以提高未烧结生坯的强度, 这

种零件主要应用于生物研究方面。骨头的损伤和断裂, 需要生物材料植入体。由于独特的物理、机械和优良的生物相容性等特性, 使得多孔金属备受青睐。Taddei 等^[21]采用粉末冶金的方法制备了生物 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 多孔合金。

1.2 形状记忆合金 (SMA) 多孔材料的制备

作为一种生物材料, TiNi SMA 因其具有独特的形状记忆效应、良好的力学性能、优良的抗蚀性和生物相容性, 在航空航天、机械、化工、电子、医学等领域得到了广泛应用。在氩气保护中, 采用压缩和弯曲试验, 对元素粉末烧结的多孔 TiNi 合金的应力-应变性能进行了研究。结果表明, 多孔 TiNi 合金的最大抗压强度和抗弯曲强度取决于多孔 TiNi 的密度和烧结条件^[22]。

在氩气保护中, 粉末冶金方法制备多孔 TiNi 合金, 对所制备的多孔 TiNi SMA 进行了表征和性能测试, 如图 1 所示。结果表明: 在 980 $^{\circ}\text{C}$ 采用氩气保护烧结 8 h, 可以制得孔隙度达到 45% 的多孔 TiNi 合金, 孔隙的产生成长过程分为 3 个阶段进行: 孔隙的产生、孔隙的聚集和孔隙的收缩。烧结时间会影响孔隙度, 在 980 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 8 h, 产物的孔隙度最大。合金的物相有 TiNi、Ti₂Ni、TiNi₃ 金属间化合物, 其中主要成分为 TiNi。所制备的多孔 TiNi 合金最大抗压强度为 677 MPa, 最大抗弯强度为 246 MPa^[23]。

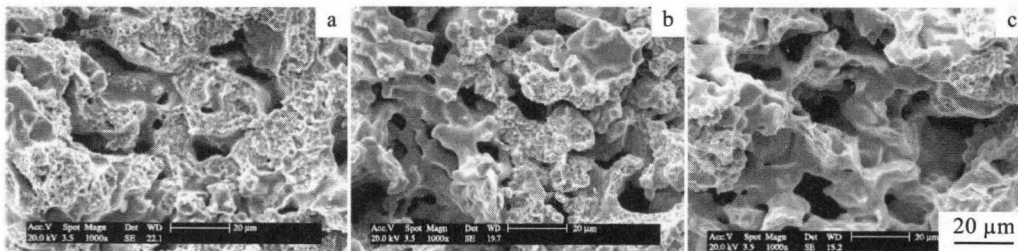


图 1 980 $^{\circ}\text{C}$ 不同烧结时间的多孔 TiNi 孔结构特征^[23]

Fig.1 Pore features of the porous TiNi samples sintered at 980 $^{\circ}\text{C}$ for various time (a) 2 h, (b) 4 h, and (c) 8 h

张小明等^[24]采用 SHS 技术快速制备了高孔隙、低密度多孔 TiNi SMA 材料, 产物成分均匀, 主要由 TiNi 相组成, 存在少量 Ti₂Ni 和 Ti₃Ni₄ 中间过渡相, 无纯 Ti, Ni 元素相存在。制备的多孔 TiNi 合金孔隙度可达 51%, 表观密度仅为致密 TiNi 合金的 50%。最大孔径为 100~150 μm , 相对透气系数为 1750 $\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{kPa}\cdot\text{m}^2)$, 具有较好的孔洞连通性和透过性能。

Khalifehzadeh 等^[25]利用神经模糊 (neuro-fuzzy) 方法来预测混合粉末真空烧结法制备的 TiNi SMA 的硬度和孔隙度。采用压制压力、烧结时间和烧结温度

等作为输入节点。这种方法成功地预测了 TiNi SMA 的硬度和孔隙度。硬度的最大相对误差绝对值为 6.3%, 孔隙度的最大相对误差绝对值为 4.8%。硬度和孔隙度的相对误差平均值分别为 3.4% 和 3.3%。结果表明, 增大输入参数值, 使得输出结果呈线性增加。在真空燃烧合成 TiNi 试样的因素中, 对孔隙度和硬度影响最明显的参数为烧结温度和压制压力。

多孔 TiNi 合金的优良力学性能、耐蚀性和人体相容性, 特别是准弹性和整体记忆效应使其非常适合用作人体骨骼植入材料, 并且多孔 TiNi 合金的多孔结构

为新生骨组织生长与体液的输运一起进行提供了良好条件。

1.3 多孔钨的制备

多孔钨作为高电流密度阴极基体，是钨的重要应用之一，它的多孔骨架是储备式阴极至关重要的部分。骨架中要浸渍电子发射化合物，这种化合物每从表面发射一次以后应立即有新的材料通过开孔孔道喂入表面孔隙，这就需要孔隙度非常均匀。然而钨的常规烧结方法是在高温(>2000 °C)和强还原气氛中进行的，这样其孔隙度就很难控制。

由于钨的熔点很高(3410 ± 20 °C)，其熔化和铸造过程就显得非常的繁琐，所以像这些零件的加工通常采用粉末冶金的方法。Selcuk等^[26]开发出了一种低温反应烧结新方法，钨的反应烧结示意图如图2所示，可很好地控制微孔结构。方法的原理是用金属氧化物与低熔点的铝发生反应放出热量用于钨的烧结。这种反应烧结方法成本低，可制出优质微结构性能的零件。所制备的多孔钨SEM形貌，如图3所示。

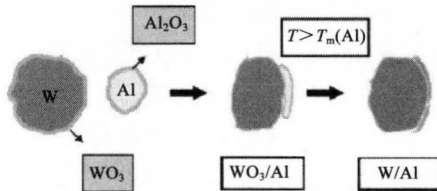


图 2 钨的反应烧结示意图^[26]

Fig.2 Illustration of reactive sintering of tungsten^[26]

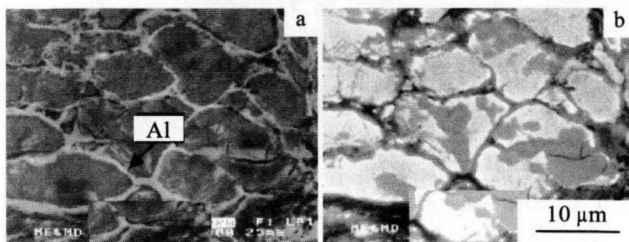


图 3 反应烧结钨的SEM形貌^[26]

Fig.3 SEM images of the reactive sintered tungsten (electro-etched). Al between tungsten particles can be seen. (a) SEI and (b) BSEI; tungsten (white) and Al (grey) are differentiated by the contrast due to the difference in their atomic weights^[26]

反应烧结多孔钨浸渍电子发射材料制成的钨阴极，在工业条件下进行的试验中，其表现出良好的性能^[27]。

1.4 多孔不锈钢的制备

对于不锈钢多孔材料的制备，国内外研究的热点还是采用粉末烧结的方法，主要的工艺流程以不锈钢粉末与造孔剂（大多数的造孔剂都是高分子聚合物）混合，然后在保护性气体或者真空中烧结而成。

金属粉末的选区激光烧结成形技术（SLS）集计算机辅助设计、激光烧结、快速成形于一体，在无需任何硬质工模具或模型的情况下，能快速制备出不同材料的复杂形状零件，缩短制造周期，增强产品竞争优势，特别有利于复杂形状、多品种、小批量零件的生产^[28]。

Dewidar等^[29]采用SLS和传统的烧结工艺，制备316L不锈钢多孔结构。其抗压强度为21~32 MPa，其对应的弹性模量为26~43 GPa。控制SLS的参数和烧结行为，得到医学应用多孔316L不锈钢的孔隙度为40%~50%，所制备的多孔材料机械性能可以满足人骨的需要。随着孔隙度的降低，其弹性模量增大。弹性模量与抗压强度成正比。

吴鹏等^[30]利用SLS技术制得316不锈钢藕状多孔材料，如图4所示。其孔隙分布均匀，孔隙长度为6~10 μm，孔径分布范围在2~4 μm之间，平均孔隙度约60%。在烧结过程中，所加造孔剂（硼酸和氟硼酸钾混合粉末）具有“造气”和“活化烧结”双重作用。

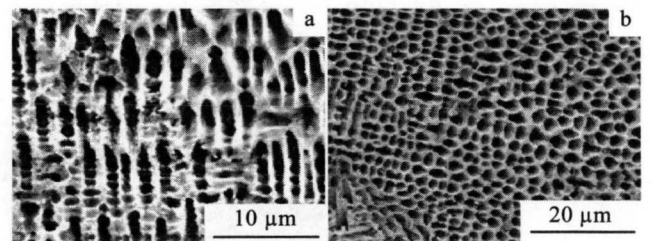


图 4 316 不锈钢藕状多孔试样显微组织^[30]

Fig.4 SEM images of lotus-type porous sample of the 316 stainless steel

SLS可避免GASAR（固-气共晶凝固法）的工艺缺陷，在一定工艺条件下，不会发生明显的气孔合并和粗化，得到孔隙分布均匀，孔径分布范围较窄的藕状多孔结构。通过控制粉层厚度可以控制柱形孔的长度，调节激光扫描方向及速率可以控制柱形孔的倾斜方向和分布特征。

西北有色金属研究院采用不锈钢纤维烧结成型的多孔材料，金属多孔纤维具备良好的吸声多孔结构，汤慧萍等对吸声性能进行了研究^[31,32]。

1.5 多孔铜的制备

Ahmed等^[33,34]采用粉末冶金技术制备多孔铜压

坯, 最后所获得的孔隙度受很多因素的影响。填充材料的量、类型、烧结温度、烧结时间和压制压力是重要的因素。在制备多孔铜的过程中, 萘作为填充材料。借助于 2^N 因子设计实验, 得出了这些参数和最终产品孔隙度之间的关系。结果表明, 萘的用量是控制最终产物孔隙度的最重要因素。

Zhang 等^[35,36]采用粒径为 5 和 45 μm 的铜粉末, 以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为造孔剂, 制备了孔尺寸与形状分布可控的低孔隙度烧结多孔铜。所制备的多孔铜的孔隙度范围为 5%~50%, 孔径范围为 200~500 μm , 采用粒径 45 μm 的粉末, 制备多孔铜的孔结构呈现开孔或开孔与闭孔相交错; 而采用粒径 15 μm 的粉末, 制备多孔铜的孔结构为闭孔。结果表明: 粒径 45 μm 的粉末作为制备多孔材料的原材料更为适合。其力学性能表现为: 屈服强度与孔隙度呈线性关系, 随着孔隙度的增大, 其相对弹性模量减小。

2 结 语

在金属多孔材料的制备上, 粉末冶金方法具有孔径、孔隙度可控制性好等优点, 有很好的实际应用潜力。但是, 多孔金属材料研究在取得重大进展时也显示出一些问题:

1) 金属多孔材料开发利用的局限性, 特别是对于多功能一体化的金属多孔材料的开发和应用非常薄弱;

2) 金属多孔材料基础理论研究比较薄弱。因此下一步的重点是对其制备工艺进行更深入的研究, 简化工艺、降低成本, 并对孔结构进行有效控制, 对孔形貌进行合理的表征。从而获得孔结构均匀可控、多功能一体化的金属多孔材料制备工艺。

参考文献 References

[1] St-Pierre Jean-Philippe, Gauthier Maxime, Lefebvre Louis-Philippe *et al. Biomaterials*[J], 2005, 26(35): 7319
 [2] Selcuk C, Morley N, Wood J V. *Powder Metallurgy*[J], 2004, 47(3): 267
 [3] Bram M, Laptev A, Buchkremer H P *et al. Materials Forum*[J], 2005, 29:119
 [4] Bram M, Laptev A, Buchkremer H P *et al. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*[J], 2004, 35(4): 213
 [5] Orinakova Renata, Orinak Andrej, Arlinghaus Heinrich F *et al. Applied Surface Science*[J], 2006, 252 (19): 7030
 [6] Mi Guofa(米国发), Li Hongyu(李红宇), Liu Xiangyu (刘翔宇) *et al. Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2007, 31(5): 13

[7] Lu Tianjian(卢天健), He Deping(何德坪), Chen Changqing(陈常青) *et al. Advances in Mechanics*(力学进展)[J], 2006, 36(4): 517
 [8] Heaney D F, Gurosik J D, Binet C. *Journal of Materials Science*[J], 2005, 40(4): 973
 [9] Wen Cui'e, Hodgson Peter Damian, Yamada Yasuo. *JOM*[J], 2004, 56(11): 169
 [10] Sadrnezhaad S K, Arami H, Keivan H *et al. Materials and Manufacturing Processes*[J], 2006, 21(8): 727
 [11] Ould-Abbas A, Bouchaour M *et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*[J], 2004, 76(2): 685
 [12] Mamedov A T, Mamedov V A. *Powder Metallurgy* [J], 2004, 47(3): 278
 [13] Tan Ping(谈萍), Tang Huiping(汤慧萍), Wang Jianyong(王建永)*et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(S2): 433
 [14] Oliveira M V, Vasconcellos Lmr, Carvalho Y R *et al. Transactions-7th World Biomaterials Congress*[C], 2004: 783
 [15] Kolobov Yury R, Ivanov Maxim B, Itin Volja I. *Advanced Materials and Processes*[J], 2005, 163(7): 68
 [16] Dewidar Montasser M, In Kim Chul, Lim J K. *Key Engineering Materials*[J], 2007, 345~346 II: 1209
 [17] Sevilla P, Aparicio C, Planell J A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 439(1~2): 67
 [18] Wen C E, Yamada Y, Hodgson P D. *Materials Science and Engineering C*[J], 2006, 26(8): 439
 [19] Li C F, Zhu Z G, Liu T. *Powder Metallurgy*[J], 2005, 48(3): 237
 [20] Laptev A, Bram M, Buchkremer H P *et al. Powder Metallurgy*[J], 2004, 47(1): 85
 [21] Taddei Elisa Bueno, Henriques Vinicius Andre Rodrigues, da Silva Cosme Roberto Moreira *et al. Materials Research*[J], 2007, 10(3): 289
 [22] Zhu S L, Yang X J, Fu D H *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2005, 408(1~2): 264
 [23] Zhu S L, Yang X J, Hu F *et al. Materials Letters*[J], 2004, 58(19): 2369
 [24] Zhang Xiaoming(张小明), Wang Xuecheng(王学成). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(1): 61
 [25] Khalifehzadeh Raziieh, Forouzan Saeed, Arami Hamed *et al. Computational Materials Science*[J], 2007, 40(3): 359
 [26] Selcuk C, Wood J V. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2005, 170: 471
 [27] Selcuk C, Bentharn R, Morley N *et al. Powder Metallurgy*[J],

- 2004, 47(1): 81
- [28] Zhang Yongzhong(张永忠), Shi Likai(石力开), Zhang Pingzhi(章萍芝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(6): 361
- [29] Dewidar Montasser M, Khalil Khalil A, Lim J K. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2007, 17(3): 468
- [30] Wu Peng(吴鹏), Shen Yifu(沈以赴). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(6): 1070
- [31] Tang Huiping(汤慧萍), Zhu Jilei(朱纪磊), Wang Jianyong(王建永) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(12): 1943
- [32] Tang Huiping(汤慧萍), Zhu Jilei(朱纪磊), Ge Yuan(葛渊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(12): 2220
- [33] Ahmed Y M Z, Riad M I, Sayed A S *et al. Powder Technology*[J], 2007, 175(1): 48
- [34] Ahmed Y M Z, Riad M I, Sayed A S *et al. Metallurgia Italiana*[J], 2006, 98(10): 41
- [35] Zhang Erlin, Wang Bin. *International Journal of Mechanical Sciences*[J], 2005, 47(4~5): 744
- [36] Wang Bin, Zhang Erlin. *International Journal of Mechanical Sciences*[J], 2008, 50(3): 550

Current Status of Metal Porous Materials by Powder Metallurgy Technology

Qiao Jichao^{1,2}, Xi Zhengping², Tang Huiping², Zhu Jilei², Wang Jianyong², Ao Qingbo²

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. State Key Laboratory of Porous Metals Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Metal porous materials are possessed of traits of metal materials and functional materials. Metal porous materials are gaining their popularity in engineering applications due to their special properties, such as lower density, larger specific surface area, higher mechanical strength and excellent permeability. In this paper, the recent progress for research of metal porous materials by powder metallurgy technology were reviewed. Biomechanical metal porous materials, shape memory alloy (SMA), porous tungsten electrode materials, porous stainless steel materials and porous copper materials were mainly analyzed.

Key words: powder metallurgy; metal porous material; preparation; application

Biography: Qiao Jichao, Candidate for Ph. D., School of Materials Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China; Corresponding Author: Xi Zhengping, Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231095, E-mail: pmt-skl@c-nin.com