

陶瓷空心球 / 钛合金复合泡沫材料的制备与分析

杨倩倩^{1,2}, 邵星海^{1,2}, 刘源³, 马明星¹, 曹磊^{1,2}, 李一凡^{1,2}, 杨少丹¹

(1. 清华大学天津高端装备研究院洛阳先进制造产业研发基地, 河南洛阳471004; 2. 清研特材科技(洛阳)有限公司, 河南洛阳471004; 3. 清华大学, 北京 100083)

摘要: 分别使用氧化铝和氧化锆陶瓷空心球作为孔隙占位材料, 采用传统的重力铸造技术成功制备了陶瓷空心球/钛合金复合泡沫材料薄板试样。借助扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)分析复合材料中微观结构、界面特征和元素分布, 采用万能压力试验机进行吸能性能分析。结果表明: 复合泡沫钛中陶瓷空心球形态完整, 且在空心球与钛合金之间界面清晰, 未发现明显的过渡层; 对陶瓷空心球/钛合金复合泡沫材料进行压缩试验, 变形阶段依次为弹性应变阶段、屈服平稳阶段和密实化阶段, 具备良好的吸能特性。

关键词: 泡沫钛; 复合材料; 陶瓷空心球; 占位法

泡沫金属材料具有密度小、吸能减震、隔音吸音和电磁屏蔽等优良特性, 一直是国内外新型材料研制和应用的热点^[1-3]。将陶瓷空心球植入金属基体中可制造出陶瓷球/金属基复合材料, 属于泡沫金属制备的新方向^[4-6]。与传统的泡沫金属相比, 陶瓷球/金属基复合材料相对密度较大, 力学性能高, 可以应用于制造航母飞行甲板、轻质速装大桥、军车抗地雷底板、防弹复合装甲、重型装备空降缓冲台、轻质导弹发射井盖、列车防撞结构、铁路公路隔声屏障、公路隔振垫、安全校车等部件和装备^[1-6]。

目前, 通过铸造工艺制备陶瓷空心球/金属基复合泡沫材料的研究主要集中在低熔点且工艺、设备要求较低的铝金属及合金, 有搅拌法、负压浸渗法和金属液增粘/电磁搅拌法等制备方法^[3-4, 6]。陶瓷空心球/钛合金复合泡沫材料因钛金属和合金的铸造工艺要求苛刻、质量控制难和制造成本高等因素, 现有的复合泡沫材料铸造设备和技术难以直接应用于制造陶瓷空心球/钛合金复合泡沫材料, 目前未见到陶瓷空心球/钛合金复合泡沫材料相关的研究报道。

钛金属及合金常用铸造方法主要有真空重力铸造和真空离心铸造两种方法, 常用的造型方法有石墨型和精密铸造型壳两种铸型。本文采用石墨型快速加工技术和真空重力铸造技术, 通过铸型分型设计, 并在铸型中加入陶瓷空心球铸造工艺, 制备出陶瓷空心球/钛合金复合泡沫材料, 并进行了微观结构及材料性能分析。

1 样品制备及检测

1.1 原材料准备

考虑到耐火度和化学稳定性等因素, 筛选出适用于钛合金铸造的陶瓷材料: 选择氧化铝和氧化锆两种材料的陶瓷空心球, 其中氧化铝陶瓷空心球的直径范围3~5 mm, 堆积密度0.672 g/cm³, 用于制备较大孔径较低密度的复合泡沫钛材料; 氧化锆陶瓷空心球的直径范围2~3 mm, 堆积密度1.15 g/cm³, 用于制备较小孔径的复合泡沫钛材料。依次采用筛除和人工去除方法去除较大破损或异常的陶瓷空心球。通过对陶瓷空心球产品进行市场调研, 在国产陶瓷空心球中有30%以上的破损球, 其中有20%以上为局部破损, 即空心球破损处尺寸在1 mm以下, 为了验证局部破损球

作者简介:

杨倩倩(1986-), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事多孔金属研究与推广应用等方面的工作。E-mail: yangqq@lamic.com.cn

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)02-0115-06

收稿日期:

2019-09-30 收到初稿,

2019-11-05 收到修订稿。

制作泡沫钛的可行性,人工去除破损空心球过程只去除较大破损程度的空心球。

采用规格为10目的钼丝过滤网作为陶瓷空心球的固定装置,将钼丝过滤网焙烧后进行超声波清洗和烘干。

采用TC4钛合金进行泡沫钛的浇注,熔炼用钛锭的原材料成分符合TC4牌号要求,并采用真空自耗电极熔炼炉进行钛合金熔化和浇注。

铸型使用石墨型,按照石墨型分模工艺,采用数控铣床加工成形技术,将石墨型部件分别机加工成形后,再进行组装,石墨型在组装前进行除气,组装后进行预热。

1.2 铸造工艺设计

在传统石墨型钛合金重力铸造的基础上,将陶瓷空心球填入石墨型型腔内,并用过滤网将其固定,通过浇注钛合金金属液制备陶瓷空心球/钛合金复合泡沫材料。泡沫钛重力铸造工艺设计如图1所示。该工艺应优先设计具备以下两项特征:①在传统铸造工艺的直浇道底部设计该工艺,保证1 000 mm以上的浇注高度,利用金属液下落的动能促进金属液在陶瓷球空隙之间的渗流;②该工艺简单且易于实现,可以设计该工艺与其他产品一起浇注,通过借用其他产品的直浇道,节约制造成本。本文试验工艺设计样品型腔厚度20 mm。

组型前需要将石墨型部件、钼丝过滤网和陶瓷空心球放置于除气设备中,抽真空至0.4 Pa左右进行充分的除气。除气后将辅助材料(陶瓷空心球、钼丝网)和石墨型进行组装和预热。图2是辅助材料和石墨型的部分部件组装过程图。首先将陶瓷空心球放入型腔,将钼丝网放置到上方将陶瓷空心球固定到下方的型腔内,通过控制陶瓷空心球的加入量,在钼丝网和陶瓷空心球之间预留部分空间(氧化铝陶瓷空心球上方预留空间为型腔体积的15%,氧化锆陶瓷空心球上方预留空间为型腔体积的30%)。其中,辅助材料放置好后效果如图2a所示。在钼丝网上方放置石墨芯活块,用于固定钼丝网,如图2b所示。石墨型组型完成后,使用真空热处理炉对陶瓷空心球、钼丝过滤网和石墨型进行400 ℃预热。预热完成后将石墨型放入真空炉浇注区域内,进行后续的抽真空、熔化、浇注和清理过程。

1.3 微观分析和性能测试

完成两种材料陶瓷空心球复合钛合金材料的制备并进行取样,借助扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)进行复合材料的微观结构分析,主要包括泡沫钛材料中氧化铝和氧化钛陶瓷球的形貌,以及两者与钛合金的结合界面元素分布等。通过分析可判断出活

泼的高温钛液对陶瓷空心球的影响,从而探索制备陶瓷空心球/钛合金复合泡沫材料的可行性。

多孔材料吸能性能表征方法有很多种,本研究采用万能压力试验机对陶瓷空心球/钛合金复合泡沫材料进行静态吸能性能测试,通过压缩应力应变曲线对陶瓷空心球/钛合金复合泡沫材料的吸能过程和吸能性能进行分析。

2 试验结果与分析

2.1 宏观形貌分析

浇注成的试样共2块,分别为氧化铝空心球/TC4合金泡沫钛和氧化锆空心球/TC4合金泡沫钛,两种样品板厚均为20 mm,具有较好的外观,如图3所示。图3左侧试样为氧化铝空心球/TC4合金泡沫钛,可以看出试样底部较小区域中钛液渗透不完全。其原因是由于浇注之前氧化铝空心球厚度大,约17 mm,钛金属液无法完全渗透;图3右侧试样为氧化锆空心球/TC4合金泡沫钛,底部充型完全。对原因进行分析,浇注之前氧化铝空心球厚度小,约14 mm,钛金属液通过1 000 mm高

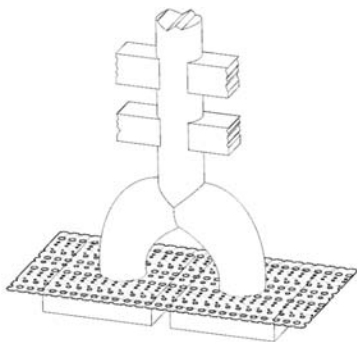


图1 泡沫钛铸造工艺设计图

Fig. 1 Schematic diagram of casting process design for foam titanium

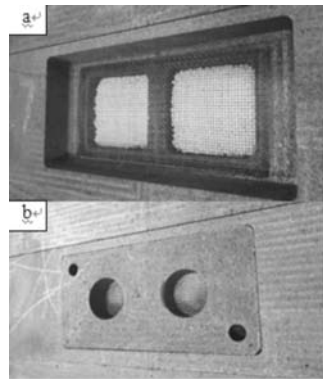


图2 辅助材料和石墨型的部分部件组装过程图

Fig. 2 Assembly process of auxiliary materials and partial graphite mold



图3 泡沫钛铸造样件

Fig. 3 Foam titanium casting sample

度的重力加速度，在向陶瓷球流渗时具备的初速度足以满足14 mm陶瓷空心球层的流渗过程。

为了更清楚地标识陶瓷空心球分布，将试样按照图3标注的切割方向进行解剖，其中氧化铝空心球/TC4合金泡沫钛的解剖结果如图4所示。由图4可以看出试样从上至下分为3个区域，分别为上层陶瓷球非致密区、中层陶瓷球致密区和底层钛液流渗不完全区。上层陶瓷球非致密区分布有少量的陶瓷空心球，这是钛液充满预留空间并向陶瓷球空隙中流渗过程，陶瓷空心球被冲击或者在金属钛液中受浮力作用轻微上浮导致的。底层钛液流渗不完全区是由于钛液在试样底部区域，即流渗最后阶段流渗不完全导致。氧化铝空心球/TC4合金泡沫钛解剖结果显示，试样从上至下分为2个区域，分别为上层陶瓷球非致密区和下层陶瓷球致密区。通过计算，两种试样的陶瓷球致密区高度均为10 mm左右。

2.2 微观形貌分析

在试样的陶瓷球致密区进行机加工取样，用配有能谱仪(EDS)的EVO18分析型扫描电镜(SEM)表征泡沫钛的微观形貌，并对陶瓷空心球与钛合金界面处进行EDS分析，图5左图是氧化铝空心球/TC4泡沫钛SEM微观形貌图，图5右图是氧化锆空心球/TC4泡沫钛SEM微观形貌图。图5中间上下两个表格分别为两种泡沫钛材料中陶瓷空心球与钛合金界面处EDS成分表。由图5可以看出，陶瓷空心球保持完整形态，其中氧化铝陶瓷内表面较为粗糙，呈块状结构堆积状态，而氧化锆陶瓷内表面较为光洁，结构较为致密。两种陶瓷空心球与钛合金之间均呈明显的分隔界面，未发现两者之间发生明显的化学反应而形成新的过渡层。通过对界面进行分析，界面处元素主要为元素Ti、O以及元素Al或Zr，这说明界面分布有钛合金及其氧化物，并夹

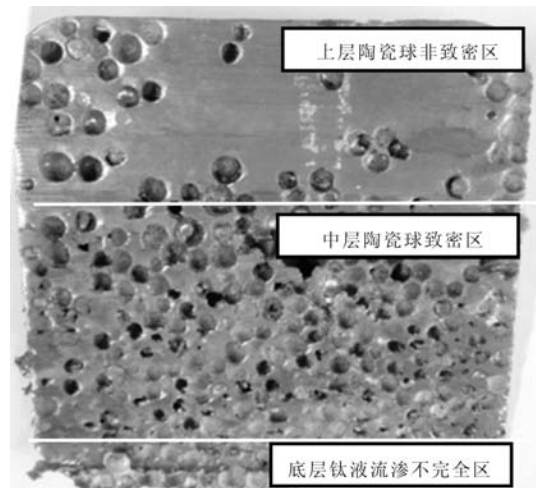


图4 泡沫钛样品解剖图

Fig. 4 Dissected foam titanium sample

杂着少量的陶瓷球成分，并且界面处发生了钛的氧化以及极少量的元素扩散。陶瓷空心球能够在钛金属中完整保留下来，并与钛合金界面特征显著，无明显的化学反应过渡层，这说明采用氧化铝和氧化锆两种陶瓷空心球材料制作陶瓷空心球/钛合金复合泡沫钛是可行的。

进一步对陶瓷球的分布进行观察和分析，当两个陶瓷球紧密排列或者之间缝隙非常小时，两个陶瓷球之间会出现一个很小的无钛空腔。图6可以看出，在氧化铝空心球/TC4泡沫钛中两个陶瓷球之间最小间距为200 μm左右，钛合金金属液无法充型至200 μm缝隙中，因此在两者之间出现了一个空腔，这为后期通过将陶瓷球去除后制备出开孔泡沫钛材料提供了技术支撑。

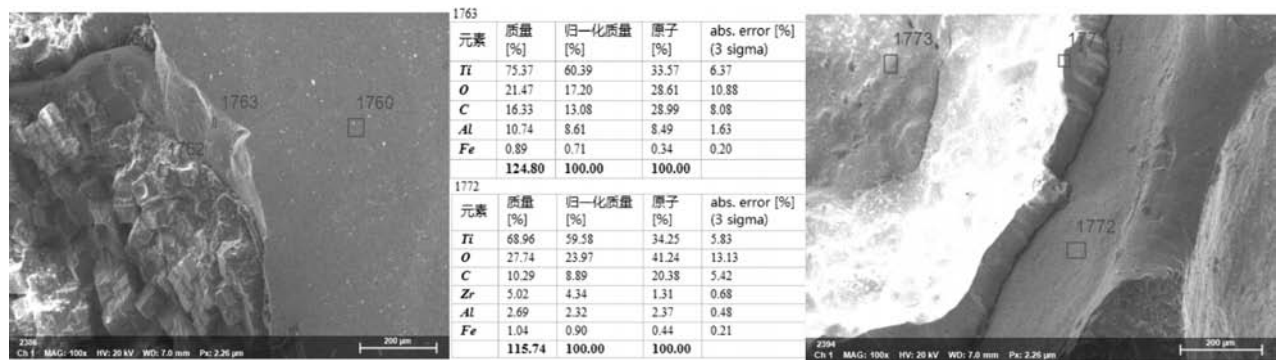
对试样进行密度检测发现两种试样密度均为 3 g/cm^3 左右, 减重程度相对较小。对陶瓷空心球造成的不利影响进行分析发现: ①在真空环境下, 钛金属更容易进入轻微破损的陶瓷空心球内部, 导致占位失效, 在图7氧化铝空心球/TC4泡沫钛试样中, 金属钛进入了氧化铝空心球内部; ②陶瓷空心球因为浇注过程的浮力和冲击力, 造成一定程度的分散, 从而增加了泡沫钛的密度。在后期研究过程中, 去除破损的陶瓷空心球和提高陶瓷空心球紧密堆积程度将有效减小泡沫钛的试样密度。

2.3 吸能性能测试及分析

在两种泡沫钛样件中各取出1个 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的试样用于抗压力试验, 结果显示: 氧化铝/TC4泡沫钛的抗压强度为225 MPa, 氧化锆/TC4泡沫钛的抗压强度为260 MPa。两者相差35 MPa, 主要原因是陶瓷空心球粒径差异导致。氧化锆空心球粒径为2~3 mm, 小于氧化铝空心球3~5 mm, 如果将孔隙看做材料内部

的缺陷, 那么空心球尺寸越小, 材料强度降低幅度越小, 这与测试结果一致。由于试样中陶瓷球致密区厚度仅有10 mm, 3~5 mm氧化铝空心球在试样中的数量较少, 对试验结果可靠性影响大, 而2~3 mm氧化锆空心球的数量在任意方向均能大于3个, 试验数据可靠, 因此本文只对氧化锆/TC4泡沫钛进行吸能性分析。由于试验只取了一个样, 本次试验结果仅作为泡沫钛吸能性的参考数据, 后续会针对不同粒径陶瓷空心球/钛合金泡沫材料吸能性开展更详细的研究。

在万能压力试验机上对氧化锆/TC4泡沫钛进行静态吸能性分析, 得到压力-变形量曲线, 如图8所示。通过对压力和变形量进行积分, 得到吸收能-变形量曲线, 如图9所示。因陶瓷球壁厚仅有0.1~0.2 mm, 对泡沫钛密度的影响较小, 通过泡沫钛的密度估算出孔隙率为33.33%左右。压缩试验用试样尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, 其中高度为20 mm。如果不考虑压缩过程横向尺寸的变化, 理论上试样在变形量达到 $20 \text{ mm} \times 33.33\% \approx 7 \text{ mm}$ 时处于压实状态。但是图8显



(a) 氧化铝空心球/TC4泡沫钛SEM微观形貌图

(b) EDS成分表

(c) 氧化锆空心球/TC4泡沫钛SEM微观形貌图

图5 泡沫钛的微观组织及能谱分析

Fig. 5 Microstructure and energy spectra analysis of titanium foam

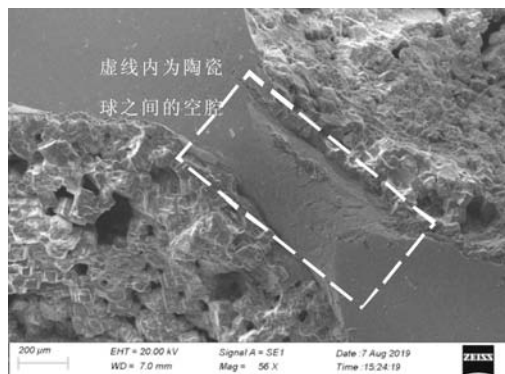


图6 两个相邻氧化铝球间的空隙
Fig. 6 Cavity between alumina balls

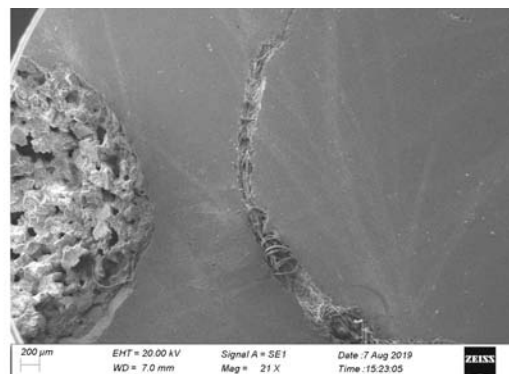


图7 金属钛进入氧化铝空心球内部
Fig. 7 Metal Ti entering alumina hollow spheres

示, 试样在变形量9~10 mm范围内, 压力呈异常的急剧下降趋势, 试样在变形量达到10 mm之后, 压力急剧上升呈现出致密金属的压缩特征。通过观察试验后的试样外观, 试样横向尺寸增加且发现侧壁部分金属脱离样件形成碎屑。通过分析, 试样在压缩过程横向尺寸变大导致泡沫钛样品压实状态推移到了10 mm左右, 在变形量9~10 mm压缩阶段, 侧壁部分结构的溃散导致压力急剧下降。

通过图8可以看出, 泡沫钛在压力试验中发生了一系列的变形, 大致可分为三个阶段: ①弹性变形阶段, ②塑性平台阶段, ③密实化阶段。在弹性变形阶段, 钛合金金属壁产生弹性变形, 该阶段体现了泡沫钛中球状孔结构的强度特性, 通过进行压力试验, 泡沫钛抗压强度为260 MPa。塑性平台阶段, 开始时钛合金金属壁发生塑性变形, 随着压应力的增大, 球状孔结构的钛合金金属壁被压垮并发生失稳坍塌导致应力下降; 随着位移变化, 塑性变形和失稳坍塌过程向材料内部传递, 呈分层塑变和失稳坍塌过程, 因此应力应变曲线中出现明显的锯齿状应力抖动现象。在密实化阶段, 泡沫钛内的泡孔结构被完全破坏后被压实为较为致密的小块和粉末物理堆积结构, 曲线呈现出类似于钛合金应力应变曲线特征。

采用弹性变形阶段和塑性平台阶段的吸能效率 E 来表示泡沫钛吸能能力。采用以下公式计算氧化锆/TC4泡沫钛的吸能效率:

$$E = \frac{1}{\sigma_m} \int_0^{\varepsilon_m} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

式中: E 为吸能收效率, σ 为应力, ε 为应变, ε_m 为任意应变, σ_m 为 ε_m 对应的应力。

对10 mm × 10 mm截面尺寸泡沫钛进行压缩试验。通过图9可计算出, 当变形量达到7 mm时吸收的能量为363.15 J, 计算吸能效率 E 为518.79 MJ/m³。

发泡法泡沫铝材料和空心球/Al泡沫材料的吸能能力分别为13 MJ/m³和40 MJ/m³。本研究中制备的陶瓷空心球/钛合金泡沫钛与常用泡沫金属相比, 吸能能力更强。分析其主要原因为: ①基体中的钛金属比铝、铜和镁等有色金属具有更高的强度和弹性模量, 弹性模量越大, 材料越难变形, 承受外力的能力越强; ②复合泡沫钛内部泡孔为球形结构, 大大减小了应力集中, 具有更好的结构特征, 其他泡沫金属中泡孔形状种类较多, 很多泡孔中含有类似V形缺口的结构, 从而导致应力集中, 降低了泡孔周围金属的强度。

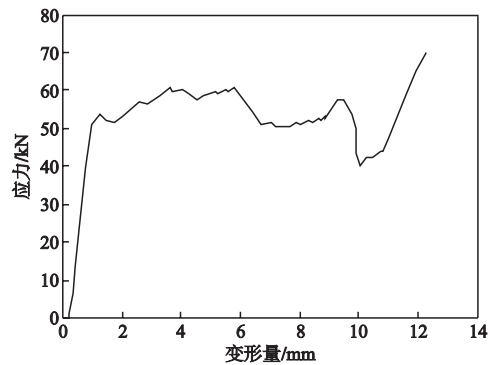


图8 泡沫钛应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curve of titanium foam

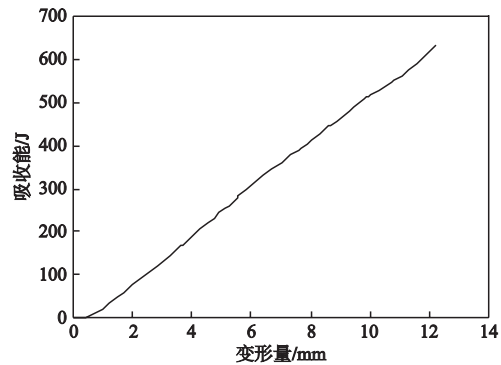


图9 泡沫钛吸能-应变曲线

Fig. 9 Energy absorption-strain curve of titanium foam

3 结论

(1) 采用粒径2~3 mm氧化锆和粒径3~5 mm氧化铝的陶瓷空心球, 并使用TC4钛合金和流渗法制备复合泡沫钛的方案可行, 陶瓷空心球能够以完整态在钛合金基体中分布, 空心球与钛合金之间界面显著, 未发现明显的过渡层, 达到了占位目的。

(2) 采用石墨型重力铸造方法在直浇道底部可制备出10 mm左右厚的泡沫钛样品。

(3) 陶瓷空心球/钛合金复合泡沫材料的压缩试验变形阶段依次为弹性应变阶段、屈服平台阶段和密实化阶段, 具备良好的吸能特性, 粒径2~3 mm氧化锆空心球/TC4泡沫钛的吸能效率高达518.79 MJ/m³。

参考文献:

- [1] 许庆彦, 熊守美. 多孔金属的制备工艺方法综述 [J]. 铸造, 2005, 54 (9): 840-843.
- [2] 许庆彦, 陈玉勇, 李庆春. 加压渗流铸造多孔铝合金及其吸声性能 [J]. 铸造, 1998 (4): 2-5.
- [3] 贾莉蓓, 郝刚领, 韩福生. 多孔Mg的低频阻尼行为 [J]. 铸造, 2006 (3): 242-244.
- [4] 清华大学. 一种金属基空心球复合泡沫材料及其制备方法: 中国, CN201810167127.0 [P]. 2018-09-04.
- [5] 陈健美, 崔学敏, 罗翔, 等. 真空吸铸法制备铝基空心陶瓷球泡沫材料的结构和性能 [J]. 湖南有色金属, 2012, 28 (3): 46-49, 77.
- [6] 合肥工业大学. 中空陶瓷球闭孔泡沫金属件及其制备方法: 中国, CN1843664A [P]. 2006-10-11.

Preparation and Analysis of Ceramic Hollow Spheres / Titanium Alloy Composite Foam Materials

YANG Qian-qian^{1, 2}, SHAO Xing-hai^{1, 2}, LIU Yuan³, MA Ming-xing¹, CAO Lei^{1, 2}, LI Yi-fan^{1, 2}, YANG Shao-dan¹

(1. Luoyang Advanced Manufacturing Industry R & D Base of Tianjin Advanced Equipment Research Institute of Tsinghua University, Luoyang 471004, Henan, China; 2. Qingyan Special Material Technology (Luoyang) Co., Ltd., Luoyang 471004, Henan, China; 3. Tsinghua University, Beijing 100083, China)

Abstract:

Alumina and zirconia ceramic hollow spheres were used as pore occupying materials respectively, and ceramic hollow spheres / titanium alloy composite foams were successfully fabricated by conventional gravity casting technology. Microstructure, interfacial characteristics and element distribution of composites were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). Energy absorption performance of composites was analyzed by universal pressure testing machine. The results show that the shape of ceramic hollow spheres in the composite foam titanium is complete, the interface between the hollow spheres and the titanium alloy is remarkable, and no obvious transition layer is found. The deformation of ceramic hollow spheres / titanium alloy composite foams in the compression test has three stages. elastic strain stage, yielding plateau stage and densification stage. Energy absorption characteristic is favorable.

Key words:

foam titanium; composite materials; ceramic hollow spheres; occupying method
