

空心球及其复合材料制备与性能研究进展

果春焕¹, 邵帅齐¹, 牛建民², 姜凤春^{1,3}, 张智超¹, 张瑞鹏¹, 张贺新¹

(1. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 上海船舶工艺研究所, 上海 200032)

(3. 哈尔滨工程大学烟台研究院, 山东 烟台 264010)

摘要: 空心球复合材料是一种采用粉末冶金、铸造等方式将空心球与基体材料复合而成的轻质多孔材料, 均匀的孔隙结构使该材料具有较常规多孔材料更高的比强度、吸能、阻尼、隔热和隔声等多种特性, 在航天航空、装甲防护、交通运输、核电站屏蔽防护等多个领域呈现出广阔的发展空间与应用前景, 备受人们关注。围绕空心球及其复合材料, 综述了空心球及其复合材料的性能与制备工艺的国内外研究现状, 并分析了不同材质的空心球复合材料在性能上的异同。在此基础上, 提出了空心球复合材料研究领域有待深入研究的难点与热点, 并对空心球复合材料未来的发展方向进行了展望。

关键词: 空心球; 空心球复合材料; 制备方法; 性能; 应用

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)06-0482-10

引用格式: 果春焕, 邵帅齐, 牛建民, 等. 空心球及其复合材料制备与性能研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(6): 482-491.

GUO C H, SHAO S Q, NIU J M, *et al.* Progress in Preparation and Properties of Hollow Spheres and Their Composites[J]. Materials China, 2023, 42(6): 482-491.

Progress in Preparation and Properties of Hollow Spheres and Their Composites

GUO Chunhuan¹, SHAO Shuaiqi¹, NIU Jianmin², JIANG Fengchun^{1,3},
ZHANG Zhichao¹, ZHANG Ruipeng¹, ZHANG Hexin¹

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

(2. Shanghai Shipbuilding Technology Research Institute, Shanghai 200032, China)

(3. Yantai Research Institute of Harbin Engineering University, Yantai 264010, China)

Abstract: Hollow sphere composite is a kind of light porous material composed of hollow sphere and matrix material through powder metallurgy, casting and other methods. Its uniform distribution of pores provides better properties than conventional porous materials, such as high specific strength, energy absorption, damping, heat insulation and sound insulation. Because of its multiple properties, hollow sphere composites have shown a very broad development space and application prospects in many fields, such as aerospace, armor protection, transportation, shielding protection of nuclear power plants, *etc.* The properties and preparation technology of hollow sphere and its composites at home and abroad were reviewed in this paper, and the differences in properties of composites prepared by different materials were analyzed as well. Based on the circumstance mentioned above, the difficulties and hotspots that need to be further studied in the field of hollow sphere composite materials were put forward, and the development direction of hollow sphere composite materials in the future was prospected.

Key words: hollow sphere; hollow sphere composite materials; preparation methods; properties; application

收稿日期: 2021-02-10 修回日期: 2021-09-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFE0123500); 国防
基金项目(0104047)

第一作者: 果春焕, 女, 1980 年生, 副教授, 博士生导师

通讯作者: 姜凤春, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师,

Email: fengchunjiang@hrbeu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202102008

1 前言

空心球复合材料是一种采用铸造、粉末冶金等方式将空心球与不同基体材料复合制备而成的新型轻质多孔材料。与传统多孔材料相比, 空心球复合材料不仅保留了低密度、大孔隙率、高比强度和比吸能等优异性能,

且因其内部孔隙分布均匀以及空心球对复合材料的强化,空心球复合材料还具备多孔材料所缺少的高强度特点^[1-5]。根据基体材料种类的不同,所制得的空心球复合材料性能有着较大的差异。以相对密度较低的聚合物为基体材料制得的复合材料可应用于浮力材料领域,如潜艇外壁、潜水服等^[6];当选择金属材料为基体时,制得的复合材料通常具备较高的强度,可作为结构材料应用于防弹装甲、航天和深海管道^[7]等对强度要求较高的领域。除此之外,空心球复合材料内部均匀分散的独立空心结构,使材料本身具备优异的阻尼/电磁辐射屏蔽性能和隔热性能^[8,9]。由此可见,空心球复合材料在舰船的减振降噪、核工业的屏蔽等实际工程应用领域中有着广阔的应用前景。

作为空心球复合材料结构的重要组成部分,空心球自身也具有许多优异的性能,如电磁性能、光学性能、屏蔽性能等^[10-15]。根据制备空心球所用材质类型的不同,常见的空心球类型有金属空心球、以碳化物、金属氧化物等为壳层材料的陶瓷空心球和空心碳球等^[16]。种类繁多的空心球促进了复合多孔材料研究的进展,使材料的性能呈现出多元化。

本文对材质不同的空心球及其复合材料的性能与制备技术等方面的研究进展和应用进行了综述。通过对国内外研究现状的分析与对比,概述空心球复合材料研究领域存在的问题与难点,并在此基础上对空心球及其复合材料的未来发展方向进行了展望。

2 空心球的制备工艺与性能研究

作为制备空心球复合材料的结构单元,空心球的制备方法随着球体的选材和尺寸的改变衍生出了模板法、液相反应法及其他一些不常用的方法。其中,模板法根据模板的类型和利用形式不同又可分为硬模板法、软模板法和牺牲模板法。针对小粒径陶瓷空心球的制备,通过液相反应设计成分制备空心微球的方法称为液相反应法。不同粒径范围空心球应用方向有所不同,根据实际的应用方向,空心球表现出的应用性有着较大的差异。粒径范围在 $10\ \mu\text{m}\sim 1\ \text{mm}$ 的空心球通常用于力学相关的应用,利用空心球高比强度、高比刚度、低密度的特点降低复合材料的密度,提高复合材料的比强度和比吸能性能;粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的空心球被称为纳米空心球,纳米空心球具有比表面积高、表面活性强、表面透过性高等特点,可用于吸波材料、催化材料等相关应用领域。

2.1 模板法

模板法是通过将空心球材料依附在具有规则形状的微粒或液滴等介质上,然后通过物理或化学反应去除模

板最终得到空心球的制备技术。常见的方法有硬模板法、软模板法以及牺牲模板法。

2.1.1 硬模板法

硬模板法是通过有机模板或无机颗粒模板制备空心球的方法。该方法制备的空心球球壳形貌和球体大小可控,且制备成本较低、可大量生产,因此该方法已被广泛应用于多种材质空心球的制备^[10,11,17]。常用的模板可分为有机模板和无机模板两类,有机模板包括聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或一些共聚物乳胶等;无机模板主要包括碳球、二氧化硅颗粒等。图1为硬模板法制备空心球的原理示意图^[18]。

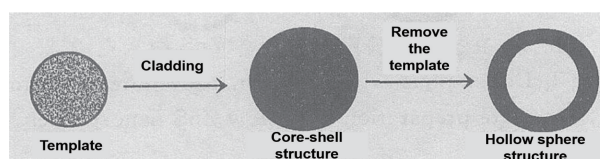


图1 硬模板法制备空心球的原理示意图^[18]

Fig. 1 Schematic diagram of hard-template method for the preparation of hollow spheres^[18]

Caruso等^[10]以聚苯乙烯颗粒为模板,在离子键的作用下,将二氧化钛粉末与带负电的聚苯乙烯磺酸盐等物质制成匀浆通过涂覆法覆盖在模板表面,再经过高温烧结制备得到二氧化钛空心球。Yang等^[11]以胺基官能化的聚苯乙烯球为模板,以二氧化钛粉末为原材料,利用粘结剂将粉末涂敷至模板表面,并将涂敷后制成的素胚在高温条件下烧结,制备得到了二氧化钛空心球。

除传统的涂覆法外,也可采用电沉积法或化学气相沉积法将原料沉积在预置模板表面,并通过烧结得到不同成分的空心球体。Chen等^[19]以聚苯乙烯为模板,将磁化处理后的模板浸入二价氯化锡溶液中,在模板表面吸附锡离子,通过电镀的方式制得核壳结构,最终通过烧结得到所需的空心球结构。Wu等^[20]通过向锌粉中通入空气和纯氮等气体的方式成功制得外表面存有纳米棒结构的氧化锌空心微球。

硬模板法虽然操作相对简单,但存在一定的局限性,如制得的空心球存在圆弧度较低、表面粗糙度大、烧结过程球体易破碎等问题^[21]。

2.1.2 软模板法

软模板法是以乳液液滴、胶束、囊泡等为模板,通过两相交界面发生的反应形成具有核壳结构的前驱体,再对前驱体进行煅烧、溶解等处理得到空心球的方法^[22]。

与硬模板法相比,软模板法合成空心球的过程中模板的去除简单易行。但液滴等软模板易发生变形,易使

制得的空心球体形态不规则。此外,由于制备过程需要用到大量的有机溶液,易对环境造成破坏,且该方法产量较低,故不适用于大批量生产^[23]。

2.1.3 牺牲模板法

牺牲模板法是指通过将模板作为反应物质并以化学反应的方式逐步消耗,最终生成空心球壳的方法。该制备方法无需额外步骤去除模板,因此减少了外来试剂对球体形貌的影响。

Pieczonka 等^[24]将球形铁粒浸于硫酸铜溶液中,通过置换反应使铜不断沉积在球形铁粒上生成了空心铜球结构。Ni 等^[25]采用相似的方法通过在硫酸铜中添加硫代硫酸钠,成功制得了墨绿色的铜硫化合物空心结构。

牺牲模板法无需模板,能够自发形成空心结构,解决了模板法存在的相关问题。然而,采用牺牲模板法通过置换反应烧结法制备得到的空心球具有强度低、粒径偏大、球壁粗糙等问题,仍有待进一步研究和改进。

2.2 液相反应法

粒径较小、应用范围较广的空心玻璃微珠可采用液相反应的方式制备。对通过液相反应得到的玻璃溶液、凝胶进行干燥烧结,最终可以得到均一性良好的空心玻璃微珠。玻璃溶液的质量分数、发泡剂含量、设定温度、发泡剂种类等要素对制备空心玻璃微珠的成形情况有着很大程度的影响,因此空心玻璃微珠的制备具有一定的难度。

杜守德等^[26]通过对溶液成分、抽气速率和温度参数的控制,采用液滴法制备出了壁厚小于 1 μm 的薄壁空心玻璃微珠。在后续研究中^[27],他们通过在玻璃溶液中添加 KOH 等碱性化合物,成功制备出粒径为 200 μm 、壁厚为 2 μm 、 K_2O 含量大于 10% 的高钾空心玻璃微珠。该空心球体 K_2O 含量满足实验需求(实验要求 K_2O 质量分数介于 10%~15%),现已成功运用于神光-II 物理实验。高聪、漆小波等^[28-30]将通过发泡、烘干、研磨的工艺路线制得的干凝胶体在炉内进行高温处理,得到了表面形貌良好的空心玻璃微珠。

液相反应法可以有效地控制空心球体的粒径与壁厚,成球率高,空心球体表面均匀。通过干凝胶烧结得到的空心玻璃微珠具有较高的强度和较大的粒径与壁厚,实验室中常采用此方法制备空心玻璃微珠^[31, 32]。

2.3 其他方法

相较于普通的空心球制备方法,针对一些特殊使用条件,如对空心球表面、成形速度、成分纯度有着较为苛刻的要求时,研究者们则需要采用一些操作复杂、成本高昂的其他制备方法来满足实验要求,如自组装法、超声波法和水热法等。

2.3.1 自组装法

自组装,是指基本结构单元(分子、纳米材料、微米或更大尺度的物质)自发形成有序结构的一种技术。图 2 为层层自组装法制备空心球的原理示意图^[33]。

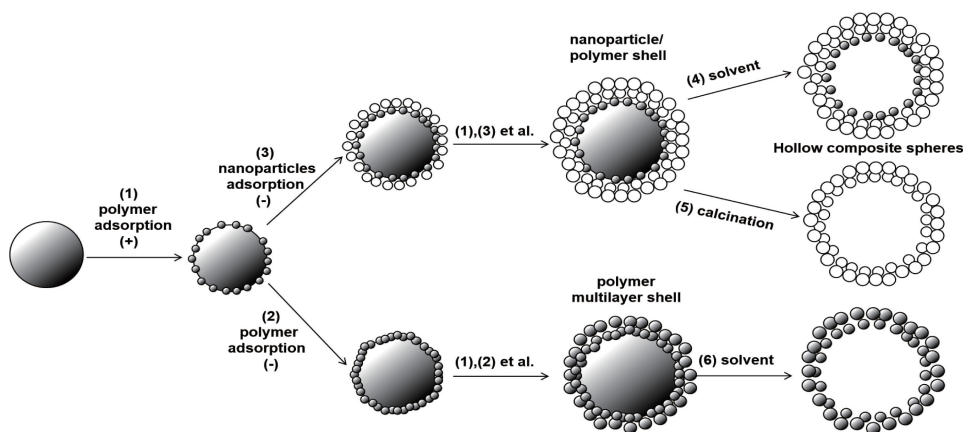


图 2 层层自组装法制备空心球的原理示意图^[33]

Fig. 2 Schematic diagram of self-assembly technology for the preparation of hollow spheres^[33]

结合静电吸附的方法,Valtchev 等^[34]以带负电荷的聚苯乙烯球为核心,通过表面的吸附沉积成功制备了自组装沸石前体,最终经过煅烧得到沸石空心球,该方法制得的样品表面光滑平整。与传统模板法相比,自组装法易于控制成品参数,但制备过程繁琐,去模板过程中易对球体表面造成影响。

2.3.2 超声波法

超声波法是利用超声波在体系内部产生极端而短暂的局部空化现象,并于局部产生较高温度(温度可高达约 4700 $^{\circ}\text{C}$)来推动反应进行的方法,与上述传统制备方法相比该方法可降低反应难易程度。Zhang 等^[35]先将氯化锡溶液与有机试剂的混合溶液加入到液体石蜡中,然后

在 230~250 °C 下进行超声波空化处理，最后将反应得到的沉淀进行煅烧得到 SnO 空心球。

超声波法的优点包括反应条件简单，在室温下即可发生，对原料没有特殊要求，仅需可以传递能量的液体介质。这些优点使超声波技术在微米级空心球的制备领域成为一种具有潜力的新型制备技术。

2.3.3 水热法

水热法是在密闭容器中，以水为溶剂，在一定温度下通过由水蒸气形成的高温高压环境驱动化学反应发生的方法。Zhao 等^[36]在水热条件下使 Zn²⁺配合物脱去配位体形成 Zn(OH)₂，并最终制备了 ZnO 纳米空心球。Sun 等^[37]利用水热法与热分解法，并结合自组装技术合成了氧化铬空心微球。

水热法具有污染少、产率高、物相均匀、无需模板等优点，多用于氧化物粉末的制备；但可选择材料开发尚不完全，反应的发生需要在高压釜中进行，因此无法对反应过程进行直接干涉。

2.4 空心球的性能研究

空心球的性能与其粒径大小有着紧密的联系。较大的空心球因其力学性能优异，可应用在一些功能性结构中；随着粒径的减小，空心球逐渐体现出纳米材料的相关特点。纳米空心球良好的表面性能拓展了空心球在吸波材料、催化材料等领域的应用。粒径在 1 mm 及以上时为常见的宏观空心球，该粒径的空心球体常作为复合材料的填料和空心球结构的基本组成元素，宏观空心球的力学性能是其应用过程中的主要研究方向；粒径范围在 10 μm~1 mm 的空心结构被称为空心微珠，其性能及探究方向与宏观空心球相似；粒径小于 10 μm 的空心结构则被称为纳米空心球，该空心球具有比表面积高、表面活性强、表面透过性高等特点^[38]，是纳米材料领域的一个新的研究热点。

研究发现，随着空心球体粒径的减小，材料的比表面积大幅增加，故纳米空心球应用于催化剂与电化学电池媒介等领域时可大幅提高制备材料反应所需的活性点位的数量以及接触面积^[39]。同时，纳米空心球稳定的空间结构，使它在应用过程中具有良好的循环性能，保证了催化剂与电池的使用寿命^[39,40]。此外，得益于小尺寸空心结构所带来的空穴效应，纳米空心球拥有良好的吸波特性^[41,42]，以及在某些特殊化学环境下稳定的催化能力^[41]。

3 空心球复合材料的制备工艺与性能研究

3.1 空心球复合材料设计依据

复合材料制备前通常需要根据所需的性能对材料预期工艺指标进行设计与计算。常见的工艺指标包括复合

材料的密度、孔隙率、平台强度、屈服强度和峰值强度等。单一空心球体孔隙率 α_s 与球体直径 d_s 、壁厚 t 的关系见式(1)，结合空心球体所占体积分数 φ_s ，可通过式(2)得到以该空心球制备的复合材料的孔隙率 α ^[43]：

$$\alpha_s = \frac{(d_s - 2t)^3}{d_s^3} \quad (1)$$

$$\alpha = \varphi_s \cdot \alpha_s \quad (2)$$

由于空心球复合材料的内部孔隙来源于球体内部的空腔，因此复合材料内部一般不存在开孔和通孔^[13]。通过式(3)可得到 α 与基体材料密度 ρ_s 的关系，进而达到通过选择不同的空心球体，间接控制复合材料密度的目的：

$$\alpha = \left(1 - \frac{M}{V\rho_s}\right) \cdot 100\% \quad (3)$$

其中， M 为复合材料质量， V 为复合材料体积。准静态加载条件下，空心球复合材料屈服强度 σ_{ys} 与平台强度 σ_{pl} 的关系如式(4)所示，其中 ρ 为复合材料的密度^[44]：

$$\sigma_{pl}/\sigma_{ys} = 1.22(\rho/\rho_s)^{\frac{3}{5}} \quad (4)$$

对于一些脆性金属基体如镁等，Kannan 等^[45]通过式(5)对镁基复合泡沫材料峰值强度 Ω_{max} 进行估算：

$$\Omega_{max} = [2F_M\sigma_{ymag} + F_{CB}\hat{\mu}B_{fw}] \left(\frac{\Phi_a}{\Phi_b}\right) \quad (5)$$

其中， F_M 、 σ_{ymag} 、 F_{CB} 、 $\hat{\mu}$ 、 B_{fw} 、 (Φ_a/Φ_b) 分别代表基体体积分数、基体屈服强度、陶瓷空心球体积分数、孔隙常数、球壁的断裂强度和球体失效前后直径的比值。通过对上述数值进行设计与调控即可达到控制复合材料峰值强度的目的。

3.2 空心球复合材料的制备技术

3.2.1 粉末冶金法

粉末冶金是一种以金属粉末或复合粉末(金属粉末与非金属粉末混合物)为原料，通过成型和烧结制备金属材料、复合材料以及各种类型制品的工艺技术。王庆平等^[46]采用粉末冶金法成功制备了结合紧密的粉煤灰空心球铝基复合材料。Rabiei 等^[47]、Vogiatzis 等^[48]利用粉末冶金技术将金属粉末填充到空心球的排列结构内，通过烧结技术制备了分布均匀、尺寸均匀、结合更紧密的空心球-基体复合材料。

粉末冶金技术的压力参数会对复合材料最终的成型造成较大影响，较大的压力会损伤球体，较小的压力则无法保证基体材料与球壁结合的紧密性，易产生缺陷^[49]。此外，粉末冶金过程中模具的造价较高，相较于铸造法成本更高。

3.2.2 压力浸渗法

根据受压方式的不同，压力浸渗法可分为重力铸造法、挤压铸造法等。重力铸造法是一种通过熔体自身重

力自发填充空心球矩阵空隙的制备技术。由于金属熔体可提供的压力有限,该方法仅适用于毫米级空心球复合材料的制备,且材料的渗透速率较慢、耗时较长^[50]。图3为重力铸造法的实验装置示意图,其中左侧为熔融金属液的注入通道,右侧容器内为事先排列整齐的空心球预制结构,预制结构上方的防溢网可解决小密度空心球随金属液体上浮使复合材料内空心球分布不均的问题。在重力的作用下,左侧注入的熔融金属液从整齐排列的空心球预制结构下方向上渗入,直至完全没过预制结构,随着金属液的冷却最终形成复合金属泡沫材料。重力铸造法的优点在于生产流程简单,可大批量生产所需复合材料,对于粒径合适的空心球,重力铸造是一种廉价、有效的生产技术。挤压铸造法借助网状结构,如铁丝网等,将空心球固定在铸造块的上方或下方,一同放入模具中形成预置块;然后对预置块进行加热使铸造块融化,通过外加压力的形式使熔融的金属液通过金属网固定的空心球,凝固后得到预期样品。挤压铸造法的工艺流程简单,对设备要求低,在铁丝网等的限制下,空心球体得以均匀分散在金属基体中^[51, 52]。

3.2.3 搅拌铸造法

搅拌铸造法是一种通过将空心球体连续分批次地加

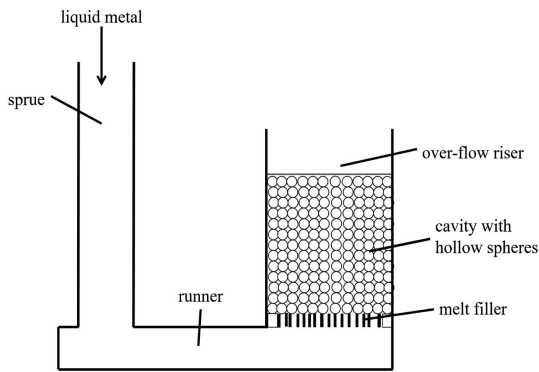


图3 重力铸造法的实验装置示意图^[50]

Fig. 3 Schematic diagram of instruments used in gravity casting^[50]

入到高速搅拌的熔融金属基体中,再通过一定转速的搅拌使空心球填充相均匀地分散至金属基体中,从而冷却后形成复合金属泡沫的制备方法。搅拌铸造法具有成本低廉、操作简单的优点,可用于工业化生产。但是搅拌过程易引入气体,使得复合材料中产生大量的气孔等缺陷,导致材料间结合紧密程度下降,降低了材料的力学性能。此外,未被浸润的空心球体会上浮从而导致球体排布分层,使材料的力学性能呈现出各向异性。为了解决上述问题,应注意搅拌过程中对工艺参数的选择。

3.2.4 其他方法

增材制造是一种通过电脑设计的自下而上逐层堆积的制造方法,也被称作3D打印技术^[53-55]。3D打印技术具有成形可控、易于设计复杂结构、精度高等优点。然而,在金属增材制造过程中,由于成型时间极短,较大温度梯度易引发微裂纹产生,内部缺陷对材料性能的影响极大程度上制约了增材制造技术的发展与推广。在空心球复合材料的制备过程中,难以通过传统的制备方法得到填充相分布均匀的体积分数较低的空心球复合材料,增材制造技术的引入大大降低了材料制备的困难程度。Myers等^[54]应用3D打印粘合剂喷射技术制备了陶瓷空心球/铝基复合泡沫,为后续制备技术的发展打下了基础。使用增材制造技术可以直接对复合材料的空心球体积分数进行设计,这是铸造、粉末冶金等制备方法难以实现的。

3.3 空心球复合材料的性能研究

3.3.1 力学性能

根据复合材料所载荷类型的不同,空心球复合材料的力学性能研究可分为准静态力学性能和动态力学性能研究。动态力学性能着重于材料抗冲击性能的研究,准静态力学性能是动态力学性能的基准。

空心球复合材料的应力-应变曲线呈现出3个阶段,分别是线弹性阶段、平台阶段和致密化阶段。典型的空心球复合材料的应力-应变曲线如图4所示^[56]。

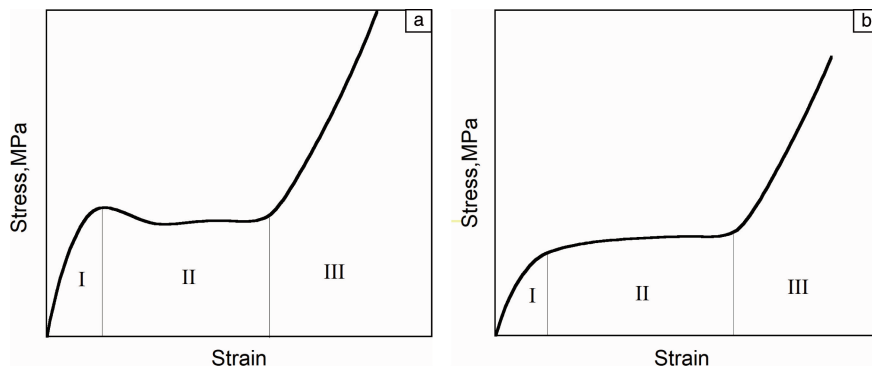


图4 空心球复合泡沫的应力-应变曲线^[56]: (a)脆性复合泡沫材料, (b)延性复合泡沫材料

Fig. 4 Stress-strain curves of hollow spherical composite foam^[56]: (a) composite foam in brittle mode, (b) composite foam in ductile mode

根据空心球体与基体材料匹配程度的不同, 其应力-应变曲线又可以分为图 4a 和 4b 两种不同的曲线模式。在外加载荷的作用下, 基体材料能否有效分散空心球壁集中的应力是应力-应变曲线模式改变的关键因素。当基体无法有效分散球壁处集中的应力时, 应力-应变曲线将呈现出如图 4a 所示的峰值。通过应力-应变曲线, 可以得到空心球复合材料的屈服强度、致密化应变、平台应力大小等力学性能参数。

基体与空心球选材的不同对材料内部结合情况有着较大改变。镁的化学性质十分活泼, 空心球表面的缺陷为生成相提供了成核场所^[57], 因此以纯镁或镁合金作为基体制备复合材料时, 基体易与陶瓷空心球发生反应^[58, 59]。David 等^[60]以 AZ91D 为基体、空心玻璃微珠为填充相, 通过扫描电镜观察到镁基体与玻璃微珠的反应致使部分球体破裂, 金属基体渗入球内, 反应得到的界面层厚度约为 8~11 μm 。

与之相比, 铝合金与铁合金基体等化学性质稳定的基体则难以生成相关化合物。Liu 等^[58]与 Yang 等^[44]的

相关研究表明, 陶瓷空心球难以与该金属基体发生反应生成明显的金属间化合物, 且陶瓷空心球尺寸通常较小, 在这些金属基体中形成的界面层厚度约为 1~3 μm ^[60]。

与陶瓷空心球不同, 采用金属空心球制备的复合材料球壁与基体有着明显的过渡界面层, 因此金属空心球复合材料的应力-应变曲线呈现出如图 4b 所示的延性模式。Rabiei 等^[47]采用 316L 不锈钢空心球和 A356 铝合金基体制备了铝基复合泡沫材料, 结合扫描电镜和电子能谱分析的结果, 可知球壁与基体界面处形成了大量脆性金属间化合物, 如 FeAl_4Si 、 $\text{Fe}_2\text{Al}_7\text{Si}$ 和 $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{60}\text{Si}_{15}$ 等。在保温温度与保温时间等因素的影响下, 复合材料内部易产生过多的脆性相, 这一现象会对材料的综合力学性能有较大的负面影响, 因此在采用金属空心球与金属基体制备复合材料的过程中需注意温度和时间的把控。

动态力学性能主要研究的是在不同应变率下材料抵抗冲击载荷的能力, 不同的加载条件使材料性能与准静态力学性能存在较大的不同。表 1 是近年来几种空心球复合材料在压缩载荷条件下的性能参数。

表 1 几种空心球复合材料的压缩性能

Table 1 Compressive properties of several hollow spherical composite

Hollow sphere materials	Matrix	Compressive properties
Iron hollow sphere ^[61]	Al99.5	The plateau stress is 55.1 MPa
	AlSi12	The plateau stress is 88.4 MPa
	AlMgSi1	The plateau stress is 78.4 MPa
Alumina hollow sphere ^[62]	A356	The strength of the material ranges from 99.5 to 129.6 MPa due to different volume fraction. According to the results, the strength increases by 10%~15% in the strain rate range of 445~910 s^{-1}
Glass microsphere ^[63]	Iron	The yield strength is 165 MPa(5wt%), 159 MPa(10wt%)
	FeNi36 (invar alloy)	The yield strength is 198 MPa(5wt%), 160 MPa(10wt%)
CYMAT Al foam ^[64]		The plateau stress is 2.5~5 MPa, which shows a low level

在一定的范围内, 随着应变率的提高, 材料的强度会有不同程度的强化。这种强化效果可通过应变率敏感性 Σ 设定特定的量来衡量, 详见式(6):

$$\Sigma = \frac{\sigma_d - \sigma_s}{\sigma^*} \frac{1}{\ln \dot{\epsilon}_d / \dot{\epsilon}_s} \quad (6)$$

其中, σ 代表流动应力, 下角标 d 和 s 分别代表动态条件和准静态条件, * 是指应变率为 0.001 s^{-1} 加载条件下的参考数值。作为衡量材料动态力学性能的一个重要的参量, 应变率敏感性反映了材料经受冲击产生强化的能力。材料的动态力学性能受多种因素的影响, 如所选择基体材料的种类^[65]、空心球的选材与尺寸^[66]、热处理方式^[61]等。

Broxterman 团队^[65]研究了锌铝基膨胀珍珠岩/膨胀玻

璃复合材料的静动态力学性能变化情况, 发现锌基体较大的脆性使复合材料在动态压缩中强度下降。Goel 等^[66]以 Al-2014 与不同粒径的空心微珠制备的复合材料为实验对象, 通过压缩实验探究该材料在不同应变率下的动态力学性能。结果表明, 随着空心球尺寸的增加, 复合材料中空气含量增多, 应变率敏感性增大, 随着空心球体积的增大, 球壁易发生应力集中, 从而导致球体破碎、抗压强度下降等。

Myers 等^[61]在探究这几种材料动态力学性能的同时还研究了热处理对材料力学性能的影响, 结果发现, 经过热处理后的空心球复合材料在准静态压缩下的强度提升明显, 但复合材料的应变率敏感性发生了不规则变化。AlMgSi1 基复合泡沫材料在经过 T6 热处理后, 材料的应

变率敏感性明显下降, AlCu5 基复合泡沫的应变率敏感性出现了小幅度的提升, 如图 5 所示。

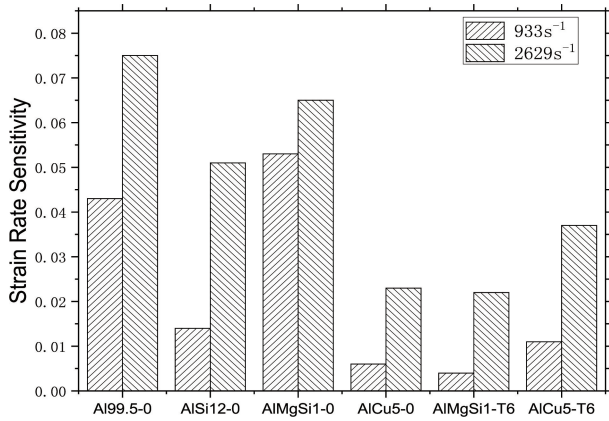


图 5 T6 热处理后几种不同基体的复合泡沫在不同应变率下的应变率敏感性^[61]

Fig. 5 Comparison of the strain sensitivity of composite foams in different matrix at different strain rates after heat treatment with T6^[61]

3.3.2 吸能性能

空心球复合材料是一种具有疏松多孔结构的材料, 在外加载荷的作用下, 球体受挤压破碎, 这一过程中材料可以将外载荷做的功转换为球壁的塑性变形能, 从而

吸收大量的能量。空心球复合材料的吸能性能可以通过单位体积吸收的能量、比吸能和吸能效率等进行量化评估。材料单位体积吸收的能量 W 本质上是应力-应变曲线所围面积的总和, 可由式(7)计算:

$$W = \int_0^{\epsilon} \sigma(\epsilon) d\epsilon \quad (7)$$

由于材料密度的差异性, 可通过计算材料的比吸能 E_s 与吸能效率 ξ 来综合评判材料的吸能性能。 E_s 是单位体积吸收能量与材料密度 ρ 的比值, 见式(8); 理想吸能 A_{ideal} 与实际吸能 A_{real} 的比值为 ξ , 见式(9), 其中 σ_{max} 为最大抗压强度, ϵ_D 为致密应变:

$$E_s = \frac{W}{\rho} \quad (8)$$

$$\xi = \frac{A_{real}}{A_{ideal}} = \frac{\int_0^{\epsilon} \sigma(\epsilon) d\epsilon}{\sigma_{max} \epsilon_D} \quad (9)$$

表 2 中总结了几种空心球复合材料的吸能性能参数。通过对比表中商业泡沫铝与空心球金属基复合材料的比吸能性能, 可以看出空心球金属基复合材料具有更高的比吸能。不锈钢基体密度大使得其复合材料密度较大, 降低了材料比吸能。相较于镁合金基体 AZ91D、铝合金基体 5A03、A356、ZL111 等轻合金基体, 选择不锈钢作为复合材料基体对材料吸能表现不利。

表 2 不同空心球填料复合材料的吸能性能

Table 2 Energy Absorption Properties of composite materials with different hollow spherical fillers

Preparation method	Types of hollow spheres	Matrix	Energy absorption / (MJ · cm ⁻³)	Specific energy absorption / (kJ · kg ⁻¹)
Pressure infiltration	SiC hollow sphere	AZ91D	45.9	37.62
Pressure infiltration	Glass microsphere	5A03	51.2	42.0
Powder metallurgy	Stainless steel	Stainless steel	51.42	18.47
Gravity casting	Stainless steel	A356	51	20.8
Stir casting	Al ₂ O ₃	ZL111	47.31	23.08
Foaming process	CYMAT Al foam		2.6	6.5

3.3.3 声学性能

闭孔泡沫通过在材料内部引入孔洞增加了声波穿过材料时的反射, 因此闭孔泡沫有着优异的隔声性能。与闭孔泡沫相比, 复合金属泡沫由于空心球/金属基体界面的存在, 声波在通过复合泡沫材料的过程中会接触多个阻抗不同的界面层, 导致声波反射增加, 这一现象强化了复合金属泡沫的隔声性能。此外, 与其他闭孔材料相比, 复合金属泡沫材料结构的均匀性不仅强化了材料的隔声性能, 还使材料的强度得到了较大的提升。

Yu 等^[67] 分别以聚氨酯和硅胶为基体、316L 不锈钢

空心球为填料制备了两种复合材料, 并探究了两种材料对声音的阻隔效果。在材料内部多重界面的作用下, 声波发生了多次反射与折射, 声波传递路径如图 6 所示。由于聚合物基体与不锈钢空心球间难以形成过渡层, 他们通过使用偶联剂结合聚合物分子链末端基团与金属表面的羟基基团形成一层具有黏连作用的过渡层。通过对比无过渡层的对照组, 发现材料内部的界面引起了声波的多重反射, 强化了材料的隔声效果, 因此聚合物基空心球复合材料相较于聚合物基体有着更为优异的隔声性能。Wang 等^[68] 探究了空心球直径和排列方式对铝基不

锈钢空心球复合材料声学性能的影响。结果发现,随着空心球直径的增大,复合材料的吸声系数降低,且峰值点向低频移动,声传输损耗有所提升。通过层状排列空心球复合材料与无序对照组的声学性能的对比,发现层状排列空心球复合材料的吸声系数峰值降低,且峰值频率移向 1000 Hz 左右,低频范围的声传输损耗有着明显的提升。

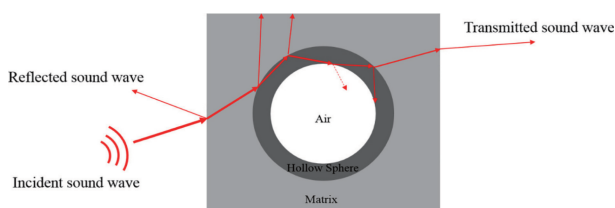


图 6 声波在空心球复合材料内的传播路径^[67]

Fig. 6 The propagation path of sound waves in hollow sphere composite^[67]

3.3.4 屏蔽性能

多孔材料的屏蔽性能主要包括电磁辐射屏蔽与核辐射屏蔽两部分。黄晓莉^[69]测试了镀镍空心球/铝基复合泡沫材料对不同频率下电磁波的屏蔽效果,结果发现,空心球的粒径大小对材料的屏蔽性能有着较大的影响,尤其是在 150~1200 MHz 频段。在频率低于 500 MHz 时,材料的屏蔽效能均高于 60 dB,随着频率的增加,材料的屏蔽效果增长速度逐渐降低;当频率超过 1200 MHz 后,由于材料内部的感应电流不随频率的增强而增大,材料的屏蔽性能达到上限不再提高。

对于核辐射的屏蔽,主要是针对几种常见的辐射源进行,包括 X 射线、伽马射线、中子。其中以伽马射线和中子对人体伤害最大。伽马射线与中子辐射屏蔽难度较高,且两者的屏蔽体通常结构复杂、体积较大,难以满足防护服的制备要求。Marx 等^[64]对空心球复合材料进行了中子辐射屏蔽实验、伽马射线辐射屏蔽实验,分别测试了 A356 铝合金、316L S-S CMF、Al-S CMF、T15 钢与 316L 不锈钢粉末混合制成的 HZ S-S CMF(高原子序数 S-S CMF 材料)的屏蔽性能。结果表明,空心球复合材料特殊的结构对辐射屏蔽做出了较大贡献。此外,通过对比 HZ S-S CMF 材料与其他复合金属泡沫材料的屏蔽性能,发现随着基体平均原子序数的增加,复合材料辐射屏蔽效果提升明显。

4 结 语

空心球复合材料是一种具有高比强度、高比吸能、密度低、隔声、隔热性能好、耐辐射的复合材料,上述优异性能使该复合材料在航天航空、装甲防护、交通运

输、核电站屏蔽防护等多个领域均呈现出广阔的发展空间与应用前景。作为空心球的结构单元,不同尺寸下的空心球根据其性能特点,如高比强度、高比表面积、高表面活性、高表面透过性等,可应用于多个方向,如吸波材料和特殊化学环境下的催化材料等。

空心球复合材料因其较低的密度、较高的比强度具有替代其他常见建材的潜力,可以达到节约成本、简化运输的效果。作为多孔材料,具有更高强度的空心球复合材料在耐冲击、吸能和阻尼等材料应用领域,有着良好的发展前景,例如汽车的保险装置、盖板和横梁等保护结构;在航天航空领域,轻质高强且兼具隔热隔声性能的空心球复合材料更能满足该领域对材料性能多元化的需求;在海洋领域,该类材料因其优异的隔热性能、较高的强度、较低的密度和良好的减振性能,在潜艇外壳和潜水服等水下领域同样有着广阔的应用潜能。此外,空心球复合材料具有的优异屏蔽性能印证了该材料在核领域应用的可能性,其高比强度和轻便的特点为防辐射服装和防辐射板材提供了选择。随着各领域研究的深入,空心球复合材料将在上述应用领域得到更广泛的应用。

参考文献 References

- [1] JAECKEL M, SMIGILSKI H. Process for Producing Metallic or Ceramic Hollow-Sphere Bodies; US4917857A[P]. 1990-04-17.
- [2] DOU Z Y, JIANG L T, WU G H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2007, 57(10): 945-948.
- [3] SUN H, WANG L, CHU D, *et al.* Materials Letters[J], 2015, 140: 158-161.
- [4] CHEN S, MARX J, RABIEI A. International Journal of Thermal Sciences[J], 2016, 106(106): 70-79.
- [5] XU S, BOURHAM M, RABIEI A. Materials & Design[J], 2010, 31(4): 2140-2146.
- [6] BARDY E, MOLLENDORF J, PENDERGAST D. Journal of Physics D-Applied Physics[J], 2006, 39(18): 4068.
- [7] BOUCHONNEAU N, SAUVANT-MOYNOT V, CHOQUEUSE D, *et al.* Journal of Petroleum Science & Engineering[J], 2010, 73(1/2): 1-12.
- [8] NATALI M, RALLINI M, PURI I, *et al.* Thermal and Ablation Resistance of Syntactic Foamed EPDM-Based Heat Shielding Materials [C]//9th International Conference on "Times of Polymers and Composites": From Aerospace to Nanotechnology. AIP Publishing, 2018.
- [9] CHEN S, BOURHAM M, RABIEI A. Radiation Physics & Chemistry [J], 2015, 117: 12-22.
- [10] CARUSO F, SHI X, CARUSO R A, *et al.* Advanced Materials[J], 2001, 13(10): 740-744.
- [11] YANG J, LIND J U, TROGLER W C. Chemistry of Materials[J], 2008, 20(9): 2875-2877.
- [12] YU P, STEPHANI G, LUO S D, *et al.* Materials Letters[J], 2012,

- 86: 84–87.
- [13] 于天森, 高华兵, 王春鹤, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(11): 1102–1112.
YU T M, GAO H B, WANG C H, *et al.* Materials China[J], 2019, 38(11): 1102–1112.
- [14] YE Q L, YOSHIKAWA H, BANDOW S, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2009, 94(6): 063114.
- [15] LOU X W, WANG Y, YUAN C, *et al.* Advanced Materials[J], 2006, 18(17): 2325–2329.
- [16] 贺军辉, 陈洪敏, 张林, 等. 化学进展[J], 2007(10): 1488–1494.
HE J H, CHEN H M, ZHANG L, *et al.* Advances in Chemistry[J], 2007(10): 1488–1494.
- [17] 李晔桦. 空心球硫化铜的制备及催化和吸附性能的研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2019.
LI Y H. Study on Preparation, Catalytic and Adsorption Properties of Hollow Spherical Copper Sulfide[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2019.
- [18] 孙学风. TiO₂ 空心球及其复合材料的制备与光催化性能研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2019.
SUN X F. Preparation and Photocatalytic Properties of TiO₂ Hollow Sphere and Its Composites[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2019.
- [19] CHEN Z, ZHAN P, WANG Z L, *et al.* Advanced Materials[J], 2004, 16(5): 417–422.
- [20] ZHANG D, WU X, HAN N, *et al.* Journal of Nanoparticle Research[J], 2013, 15(4): 1–10.
- [21] 王海洋. 模板法制备透明氧化铝空心球的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
WANG H Y. Preparation of Transparent Alumina Hollow Spheres by Template Method[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015.
- [22] HUANG J X, XIE Y, LI B, *et al.* Advanced Materials[J], 2000, 12(11): 808–811.
- [23] 陈兴田, 周国永, 邓志勇. 广州化工[J], 2010, 38(9): 22–24.
CHEN X T, ZHOU G Y, DENG Z Y. Guangzhou Chemical Industry[J], 2010, 38(9): 22–24.
- [24] PIECZONKA T, GACSI Z, KRETZ F, *et al.* Sintering Behaviour of Al-SiC Powder Mixtures Controlled by Dilatometry[C]//Powder Metallurgy World Congress Amp; Sintering. Vienna, Mickiewiczza, 2004: 95–100.
- [25] NI Y, WANG F, LIU H, *et al.* Inorganic Chemistry Communications[J], 2003, 6(11): 1406–1408.
- [26] 杜守德, 魏胜, 师韬. 中国核科技报告[J], 1999: 251–258.
DU S D, WEI S, SHI T. China Nuclear Science and Technology Report[J], 1999: 251–258.
- [27] 杜守德, 李波, 师韬, 等. 强激光与粒子束[J], 2005(7): 1016–1018.
DU S D, LI B, SHI T, *et al.* Intense Laser and Particle Beams[J], 2005(7): 1016–1018.
- [28] GAO C, QI X, ZHANG Z, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(16): 9758–9766.
- [29] GAO C, QI X B, WEI S, *et al.* Science China Technological Sciences[J], 2011, 54(9): 2377–2385.
- [30] QI X B, GAO C, ZHANG Z, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(2): 1518–1530.
- [31] 彭寿, 王芸, 彭程, 等. 硅酸盐通报[J], 2012, 31(6): 1508–1513.
PENG S, WANG Y, PENG C, *et al.* Bulletin of the Chinese Ceramic Society[J], 2012, 31(6): 1508–1513.
- [32] 蔡耀武, 刘海彪, 赵胜勇, 等. 河南化工[J], 2019, 36(11): 15–17.
CAI Y W, LIU H B, ZHAO S Y, *et al.* Henan Chemical Industry[J], 2019, 36(11): 15–17.
- [33] 严春美, 罗贻静, 赵晓鹏. 功能材料[J], 2006, 37(3): 345–350.
YAN C M, LUO Y J, ZHAO X P. Journal of Functional Materials[J], 2006, 37(3): 345–350.
- [34] VALTCHEV V, SCHOEMAN B J, HEDLUND J, *et al.* Zeolites[J], 1996, 17(5/6): 408–415.
- [35] ZHANG X, ZHAO Y B, TAO X J, *et al.* Chinese Journal of Chemistry[J], 2006, 24(7): 983–985.
- [36] ZHAO Y, HE Z, ZHANG H, *et al.* Liquid Crystals[J], 2020, 47(6): 810–818.
- [37] SUN H, WANG L, CHU D, *et al.* Materials Letters[J], 2015, 140: 35–38.
- [38] 张玲玲, 张雨鑫, 王林威, 等. 化工技术与开发[J], 2020, 49(5): 25–28.
ZHANG L L, ZHANG Y X, WANG L W, *et al.* Technology and Development of Chemical Industry[J], 2020, 49(5): 25–28.
- [39] ZHAO F H, LI X D, HE J J, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 413: 127486.
- [40] 朱乔虹, 邢明阳, 张金龙. 化工进展[J], 2021, 40(9): 4774–4781.
ZHU Q H, XING M Y, ZHANG J L. Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2021, 40(9): 4774–4781.
- [41] 王佳. 模板法制备磁性金属氧化物空心球壳及其碳复合材料的吸波性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2020.
WANG J. Study on Magnetic Metal Oxide Hollow Spherical Shells Prepared by Template Method and the Microwave Absorbing Properties of Carbon Composites[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2020.
- [42] 吴兴萍. 中空结构 MFe₂O₄ (M=Fe, Cu)/SiO₂ 复合材料的 Fenton 催化性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2019.
WU X P. Fenton Catalytic Properties of Hollow Structure MFe₂O₄ (M=Fe, Cu)/SiO₂ Composites [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2019.
- [43] WANG N, CHEN X, LI Y, *et al.* Materials Transactions[J], 2018, 59(5): 699–705.
- [44] YANG Q, CHENG J, WEI Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 853: 156572.
- [45] KANNAN S, PERVAIZ S, KLASSEN R, *et al.* Journal of Manufactur-

- ing Science and Engineering[J], 2020, 143(3): 031007.
- [46] 王庆平, 陆向阳. 热加工工艺[J], 2007(4): 24-25.
WANG Q P, LU X Y. Hot Working Technology [J], 2007(4): 24-25.
- [47] RABIEI A, VENDRA L, REESE N, *et al.* Materials Transactions[J], 2006, 47(9): 2148-2153.
- [48] VOGIATZIS C A, TSOUKNIDAS A, KOUNTOURAS D T, *et al.* Materials & Design[J], 2015, 85(11): 444-454.
- [49] 潘利文, 饶德旺, 杨超, 等. 复合材料学报[J], 2020, 37(6): 150-162.
PAN L W, RAO D W, YANG C, *et al.* Acta Materiae Compositae Sinica[J], 2020, 37(6): 150-162.
- [50] RABIEI A, O'NEILL A T. Materials Science and Engineering A[J], 2005, 404(1/2): 159-164.
- [51] TAHERISHARGH M, BELOVA I V, MURCH G E, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2014, 604(5): 127-134.
- [52] TAHERISHARGH M, BELOVA I V, MURCH G E, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2015, 635(5): 102-108.
- [53] 关彦齐, 王芳芳. 科技创新与应用[J], 2020(21): 110-111.
GUAN Y Q, WANG F F. Technology Innovation and Application[J], 2020(21): 110-111.
- [54] MYERS K, CORTES P, CONNER B, *et al.* Additive Manufacturing [J], 2014, 5: 54-59.
- [55] 何建斌, 许燕, 周建平, 等. 机床与液压[J], 2020, 48(2): 171-175.
HE J B, XU Y, ZHOU J P, *et al.* Machine Tools and Hydraulics [J], 2020, 48(2): 171-175.
- [56] DUARTE I, FERREIRA J M F. Materials[J], 2016, 9(2): 79.
- [57] DAOUD A, EL-KHAIR M, ABDEL-AZIZ M, *et al.* Composites Science & Technology[J], 2007, 67(9): 1842-1853.
- [58] LIU H M, SUN C, LIU J A, *et al.* Materials Research Express[J], 2018, 5(9): 096529.
- [59] DAVID N, BENJAMIN S, FERGUSON J, *et al.* Materials[J], 2015, 8(9): 6085.
- [60] 范琦琪. 空心球/铝基复合泡沫材料制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.
FAN Q Q. Preparation and Properties of Hollow Sphere/Al-Based Composite Foams[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019.
- [61] MYERS K, KATONA B, CORTES P L, *et al.* Composites Part A-Applied Science and Manufacturing[J], 2015, 79: 82-91.
- [62] LICITRA L, LUONG D D, STRBIK O M, *et al.* Materials & Design [J], 2015, 66(2): 504-515.
- [63] PERONI L, SCAPIN M, AVALLE M, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2012, 552(5): 364-375.
- [64] MARX J, RABIEI A. Advanced Engineering Materials[J], 2017, 19: 1600776.
- [65] BROXTERMANN S, VESENJAK M, KRSTULOVIĆ-OPARA L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 768: 962-969.
- [66] GOEL M D, PERONI M, SOLOMOS G, *et al.* Materials & Design [J], 2012, 42(12): 418-423.
- [67] YU T, JIANG F, WANG J, *et al.* Composite Structures [J], 2020, 248: 112566.
- [68] WANG C, JIANG F, SHAO S, *et al.* Metals-Open Access Metallurgy Journal[J], 2020, 10(8): 1047.
- [69] 黄晓莉. 泡沫 Fe-Ni 电磁屏蔽材料的设计与屏蔽机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
HUANG X L. Design and Shielding Mechanism of Foamed Fe-Ni Electromagnetic Shielding Material[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.

(编辑 吴锐)