

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4092

多孔 FeCoCrNi 高熵合金的制备及力学性能研究

郭雪垠, 乔珺威

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 多孔材料因其内部存在大量孔隙而闻名, 具有大的比表面积, 常应用于催化器、过滤器和减震器。同时, 高熵合金因其独特的结构而兼具高强度与高韧性。本文以 FeCoCrNi 高熵合金粉末为原料, 氯化钠(NaCl)作为空间保持材料, 采用热压等离子体放电烧结技术(SPS), 制备多孔 FeCoCrNi 高熵合金, 并探究不同影响参数, 如孔隙率、孔径和烧结时间对多孔 FeCoCrNi 高熵合金力学性能的影响。氯化钠的粒径决定了孔隙的粒径。随着氯化钠含量的增加, 合金中的孔隙率升高, 抗压强度下降。在同一孔隙率时, 合金的抗压强度随孔径尺寸的降低而升高。在 SPS 烧结温度 650 °C、保温时间 40 min 时, 得到孔隙率 30%、孔径 50 μm 的试样, 其抗压强度为 158 MPa。此外, 二次烧结(1 100 °C)能有效提升多孔材料的抗压强度, 且烧结时间越长, 提升效果越好。其中, 孔隙率 30%、孔径 50 μm 的试样经过 90 min 的二次烧结后, 抗压强度达到了 656 MPa。

关键词: 多孔高熵合金; 烧结工艺; 孔隙率; 孔径; 压缩性能

中图分类号: TG14

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2024)09-0887-08

Preparation and Mechanical Properties of Porous FeCoCrNi High-entropy Alloy

GUO Xueyin, QIAO Junwei

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Porous materials are known for the large number of pores in their interior, which have a large specific surface area and are often used in catalysts. Moreover, high-entropy alloys have both high strength and high toughness because of their unique structure. In this paper, a porous high-entropy FeCoCrNi alloy was prepared by sparking plasma sintering (SPS) with sodium chloride (NaCl) as the space holding material. The effects of different parameters, such as porosity, pore size and sintering time, on the mechanical properties of porous FeCoCrNi high-entropy alloys were investigated. The pore size is determined by the size of the sodium chloride. With increasing sodium chloride content, the porosity of the alloy increases, and the compressive strength decreases. At the same porosity, the compressive strength of the alloy increases with decreasing pore size. A compressive strength of 158 MPa is obtained for the sample with a porosity of 30% and a pore size of 50 μm at an SPS temperature of 650 °C and a holding time of 40 min. In addition, secondary sintering (1 100 °C) can effectively improve the compressive strength of porous materials, and the longer the sintering time is, the better the lifting effect. The compressive strength of the sample with 30% porosity and 50 μm pore size reaches 656 MPa after 90 min of secondary sintering.

Key words: porous high-entropy alloy; sintering process; porosity; pore size; compression performance

多孔金属材料因其内部存在着大量孔隙而得名, 孔隙的存在使得材料的力学性能相较于致密材料均发生了改变。多孔金属材料因其孔隙率和孔径可调整, 可满足特定需求, 这是其他材料不具备的特性, 在航空航天、冲击防护以及吸声降噪等领域

有广泛的应用^[1-4]。无论是多孔铝合金^[5-6]、多孔镁合金^[7-9], 还是多孔铜^[10]和多孔铁合金^[11], 这些多孔金属材料都具有良好的抗压能力, 甚至能在静态压缩实验中被压缩成致密合金, 表现出极为优秀的塑性。Nieh 等^[6]对 6101 开孔泡沫铝进行研究, 发现孔隙含

收稿日期: 2024-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(52271110)

作者简介: 郭雪垠, 1994 年生, 硕士生. 研究方向为粉末烧结多孔高熵合金. Email: 15904980655@163.com

通讯作者: 乔珺威, 1982 年生, 博士, 教授. 研究方向为特种高熵合金. Email: qiaojunwei@gmail.com

引用格式: 郭雪垠, 乔珺威. 多孔 FeCoCrNi 高熵合金的制备及力学性能研究[J]. 铸造技术, 2024, 45(9): 887-894.

GUO X Y, QIAO J W. Preparation and mechanical properties of porous FeCoCrNi high-entropy alloy[J]. Foundry Technology, 2024, 45(9): 887-894.

量影响材料密度,进而对材料的其他性能如杨氏模量和强度产生影响。Wang 等^[10]使用氯化钠(NaCl)作为间隔剂制备了多孔铜,并对其压缩吸能特性进行了研究。发现孔的含量是材料压缩过程的主要影响因素。当材料被压的逐渐密实后,应变速度才开始产生影响。同时,孔的存在使得动态极限抗压强度较准静态有所增加。Choi 等^[12]对比研究了铸造 Ti 和 Ti-5W 泡沫合金的压缩性能和耐磨性,结果显示 Ti-5W 泡沫合金不仅压缩强度比 Ti 泡沫合金高出 20%,而且耐磨性良好、吸能效率也更高。Xia 等^[13]采用熔融发泡法,探究了不同锰含量在泡沫铝中的分布及其对压缩性能的影响,分析发现锰元素在基体中均匀分布,显著提高了泡沫合金的显微硬度、平台区抗压强度和屈服应力。

高熵合金作为一种新型的金属材料,因其独特结构而具有的优异综合性能吸引了广泛关注。以 Cantor 合金为例^[14],即五元等原子比 CoCrFeMnNi 高熵合金。Otto 等^[15]的研究表明,在室温条件下 Cantor 合金展现出中等强度,随着温度的逐渐下降,其性能有逐渐增强的趋势。研究人员以 Cantor 合金为基础,还开发出数种变体合金,引领了高熵合金领域的深入探索^[16-17]。Gludovatz 等^[18]的研究表明,CoCrFeMnNi 合金在室温和低温下都展现出了超过 $200 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的超高断裂韧性,表明该合金在承受外力时,表现出较强的抵抗力。具备 FCC 单相固溶体的合金,其塑性优异,但强度相对较低;而 BCC 结构的合金强度出众,但塑性欠佳^[19]。姜越等^[20]采用机械合金化(mechanical alloying, MA)与放电等离子烧结(sparking plasma sintering, SPS)相结合的方法制备了 CoCrFeNiTi_x 合金,对比发现 CoCrFeNiTi_x 高熵合金主要以 FCC 固溶体结构为主,同时含有少量的 Laves 相、 σ 相及 R 相。随着 Ti 元素减少,高熵合金的晶粒逐渐增大,进而导致材料的整体强度不断降低。

本研究采用粉末冶金与空间保持剂-水浸相结合的技术,制备多孔 FeCoCrNi 高熵合金。通过控制空间保持剂的含量、孔隙率与孔径,以及粉末冶金烧结时间等参数,进而得到一系列多孔 FeCoCrNi 高熵合金。此外,对上述多孔 FeCoCrNi 高熵合金进行力学性能测试,探索不同工艺参数诸如孔隙率、孔隙和烧结时间对其力学性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 原材料的准备

研究选用不同孔隙率与孔径的 FeCoCrNi 高熵

合金作为研究对象,考察该合金在力学压缩实验下的变形行为。实验以纯度为 99.9%的 FeCoCrNi 高熵合金球形粉末为原料(粒径为 7~25 μm),氯化钠颗粒为间隔剂,采用热压等离子体烧结炉制备不同孔隙率和孔隙粒径的 FeCoCrNi 高熵合金。首先,对实验用 NaCl 颗粒进行处理,采用机械研磨的方法降低 NaCl 颗粒的粒径,并通过筛网筛分的方法分别筛分 50、100 和 250 μm 的 NaCl 颗粒。然后,设置 3 组不同孔隙率的多孔高熵合金,即 NaCl 所占的体积比分别为 30%、40%和 50%,并将其转化为质量比。之后,将不同粒径的 NaCl 颗粒与 FeCoCrNi 高熵合金粉末按照不同孔隙率的质量比混合配比,并通过 30 min 的机械搅拌混合使其分散均匀。

1.2 多孔高熵合金热压等离子体烧结

采用上海晨华科技股份有限公司的 SPS-20T-10-III 型 SPS 放电等离子热压烧结系统,模具材质为高强石墨,模具内径为 20 mm,以石墨毡包覆石墨模具,用以保温和保护不锈钢炉膛。称取约 20 g 混合粉末装入石墨模具中,利用液压机压实粉末后,将热电偶插入石墨磨具中心位置的测温孔中,炉门紧闭后开始抽真空。先利用机械泵抽至 10^{-1} Pa ,再打开预热 40 min 的油扩散泵抽至 10^{-3} Pa ,检查设备无问题后开始烧结。

以 $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 1 min,用以排气和稳定功率。之后以 $33.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至烧结温度 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 后保温 40 min 完成烧结。烧结压力在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温前为 0.5 t,在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温后烧结压强提升至 50 MPa 并一直保持到烧结结束。需要指出的是,材料的理论烧结温度设置在 $0.7\sim 0.8 T_m$ 之间,而 NaCl 颗粒的熔点为 $801 \text{ }^\circ\text{C}$,在早期测试过程中 $680 \text{ }^\circ\text{C}$ 的混合物烧结过程中就出现 NaCl 的升华情况。因此,将混合物的烧结温度定在 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 以避免出现 NaCl 颗粒的损失,从而导致孔隙率改变和 NaCl 间隔剂分布的改变。但由于 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烧结温度仍低于理论 FeCoCrNi 高熵合金的熔点($1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,但实际烧结过程中 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 就已出现局部融化),所以延长保温时间为 40 min。同时为了观察低烧结温度带来的影响并作为参照设置了 2 个对照组,第 1 组仍采用上述 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 40 min 的烧结方案,但并不加入 NaCl 颗粒;第 2 组同样不添加 NaCl 颗粒,但烧结温度为 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$,保温时间为 10 min。

烧结完成后,试样随炉冷却至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下时取出,提前取出可能导致温度较高的试样因接触空气而发生氧化。最后通过砂纸打磨去除其表面石墨层,

得到尺寸约为 $\phi 20 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 的圆柱体一次烧结试样,并分别设置编号记录质量。

1.3 多孔高熵合金二次烧结

采用管式炉对上述得到的不同孔隙率和粒径的 FeCoCrNi 高熵合金与 NaCl 间隔剂混合物块体进行二次烧结。将准备烧结的试样放置于烧用方形坩埚内,坩埚放置在氧化铝板上,推入管式炉中心区域,塞入保温砖,关闭炉门后打开机械泵抽真空,随后关闭机械泵并通入保护性气体氩气使炉内压力略高于标准大气压,重复以上操作 3 次确保炉内空气被全部排除。最后同时打开保护气通入阀门与管式炉排气阀门,使炉内处于保护性氩气流动保护下并保证炉内压力略高于外界大气压,管式炉排气与保护气设置完成。

以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率由室温加热至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 30 min,用以暖炉和稳定功率。之后以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 30 min,防止温度变化过快导致管式炉的炉膛炸裂。随后以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至二次烧结的核心烧结温度 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 45 min,同时作为性能对照的另一组在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 90 min。最后以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速度逐渐冷却至室温,防止降温速度过快导致炉膛炸裂,同时关闭保护性氩气进气阀门与管式炉排气阀门。注意 2 个对照组,其中热压等离子体烧结温度为 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的对照组不进行二次烧结,而烧结温度为 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 无间隔剂 NaCl 颗粒的对照组分别进行核心烧结温度为 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、保温时间分别为 45 和 90 min 的二次烧结。

1.4 间隔剂 NaCl 颗粒的去除

将得到的含不同体积占比、不同粒径 NaCl 颗粒且经过一次 SPS 烧结和二次烧结的 FeCoCrNi 试样放置于烧杯中加入去离子水,然后将烧杯置于超声清洗器中,采用 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行超声震荡清洗,加速 NaCl 的溶解。超声清洗过程为 4 h,并每隔 0.5 h 更换一次去离子水。完成 4 h 的超声清洗后,将试样置于盛有干净去离子水的烧杯中,放入 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱内 2 h,该过程仍保持每 0.5 h 更换一次去离子水。最后取出完成以上步骤的试样,经去离子水清洗吹干后,放入烘箱烘干取出,称量质量并按序号保存。

1.5 性能表征

X 射线衍射分析(XRD)设备使用的是 PANalytical 公司 AERIS 型号的 Co 靶 X 射线离子束,扫描角度为 $30^\circ \sim 100^\circ$ 。扫描电子显微镜(SEM)分析设备使用的是配备了能谱仪(EDS)的 Phenom XL 扫描电

镜。室温准静态压缩试验采用型号为 Instron 5969 的万能力学试验机。在试样制备阶段,用电火花线切割机将烧结并去除间隔剂的试样上取下直径为 4.3 mm 的圆柱体,再用 400#、800# SiC 砂纸对试样的侧面和两端面打磨,最后制得尺寸为 $\phi 4 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 、高径比 2:1 的室温压缩试样。在实验过程中,试验温度为 298 K,应变速率为 10^{-3} s^{-1} ,压缩试验压头为硬质钨合金块。

2 实验结果及讨论

2.1 FeCoCrNi 多孔高熵合金的微观结构

图 1 为一次烧结 40 min、孔隙率 30%、孔径 $250 \text{ } \mu\text{m}$ 多孔 FeCoCrNi 高熵合金的 XRD 图谱。可以看出,多孔 FeCoCrNi 高熵合金为 FCC 单相固溶体结构。XRD 图谱中并未检测出 NaCl 的特征峰,说明 NaCl 颗粒在超声浸泡过程中已被完全除去。

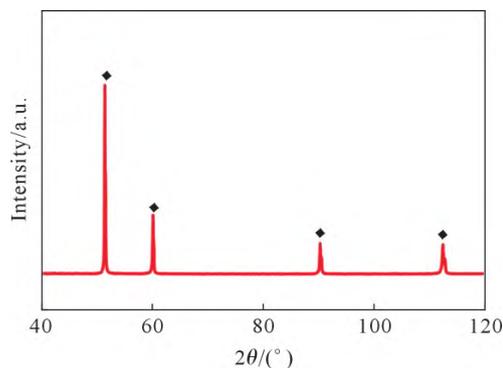


图 1 一次烧结多孔 FeCoCrNi 高熵合金的 XRD 衍射图谱
Fig.1 XRD pattern of porous FeCoCrNi high-entropy alloy with primary sintering

首先将 FeCoCrNi 高熵合金粉末与孔径为 $250 \text{ } \mu\text{m}$ 的 NaCl 颗粒混合,在热压等离子体烧结机中在 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 40 min。表 1 为一次烧结的设计参数。作为间隔剂的 NaCl 颗粒的熔点为 $801 \text{ }^\circ\text{C}$,间隔剂起到支撑及造孔的作用,故在一次烧结中不能使 NaCl 颗粒融化。当烧结温度超过 $680 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,NaCl 颗粒产生挥发现象,影响试样整体孔隙率与孔隙分布。因此,将烧结温度选定为 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 。同时, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烧结温度过低,故选择 40 min 烧结时间,尽可能延长烧结时间使粉末烧结牢固。表 2 为对照组一次烧结参数,对照组都不加入 NaCl,其中第 1 组烧结温度 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 、

表 1 空间保持剂孔径 $250 \text{ } \mu\text{m}$ 试样一次烧结参数
Tab.1 Primary sintering parameters for samples with a space retainer aperture of $250 \text{ } \mu\text{m}$

Porosity /%	Mass ratio of alloy powder to NaCl	Pore size / μm	Sintering temperature/ $^\circ\text{C}$	Sintering time /min
30	8.891	250	650	40
40	5.716	250	650	40
50	3.811	250	650	40

表 2 对照组烧结参数

Tab.2 Sintering parameters of the control group

Control group	Sintering temperature/°C	Sintering time /min	NaCl addition
1	650	40	No
2	1 100	10	No

烧结时间 40 min, 第 2 组烧结温度 1 100 °C、烧结时间 10 min。

图 2 是孔径为 250 μm、孔隙率为 30%、40%、50%一次烧结试样的扫描电镜图像。从图中可以看出,孔隙来源于被浸泡去除的间隔剂 NaCl 颗粒,间隔剂 NaCl 颗粒的粒径决定孔隙的粒径。随着间隔剂 NaCl 颗粒的增加,材料中的孔隙率随之上升。孔隙内能观察到 FeCoCrNi 高熵合金粉末颗粒,其原因是合金由粉末颗粒烧结得到,另一方面由于烧结温度偏低,粉末颗粒间的边界未完全消失,故能观察到颗粒状。

图 3 为孔径为 250 μm、孔隙率为 30%、40%、50%一次烧结试样与对照组致密试样的压缩应力-应变曲线。从图 3b 可以看出,最大压缩强度随着孔隙率的提升明显降低,这一现象归因于随着孔隙率的提升,在压应力方向上受力的金属基体占比降低。与对照组不加间隔剂的致密试样相比,孔隙的引入显著降低了材料的抗压强度。由图 3b 可以看

出,其中采用烧结温度 1 100 °C、烧结时间 10 min 的致密试样的最大压缩强度为 2 709 MPa,最大压应力下压缩应变有 60.4%,说明 FeCoCrNi 高熵合金在得到充分烧结后整体性能比较优异。而另一致密对照组采用烧结温度 650 °C、烧结时间 40 min 的最大压缩强度只有 378 MPa,最大压应力下压缩应变仅有 18.5%。两对照组间可以明显看出,烧结温度过低导致的烧结不充分使材料的力学性能急剧下降。同时,采用 250 μm 的大粒径 NaCl 作为间隔剂,导致形成孔隙的孔径较大,大孔径孔隙分布影响材料的抗压强度。因此,本文后续将孔径也作为了一项变量以探究其对多孔材料力学性能的影响。

表 3 为间隔剂 NaCl 粒径分别为 100 和 50 μm 不同孔隙率试样的一次烧结参数。对应的力学压缩

表3 空间保持剂孔径100与50 μm试样一次烧结参数
Tab.3 Primary sintering parameters for samples with space retainer apertures of 100 and 50 μm

Porosity /%	Mass ratio of alloy powder to NaCl	Pore size /μm	Sintering temperature/°C	Sintering time/min
30	8.891	100	650	40
40	5.716	100	650	40
50	3.811	100	650	40
30	8.891	50	650	40
40	5.716	50	650	40
50	3.811	50	650	40

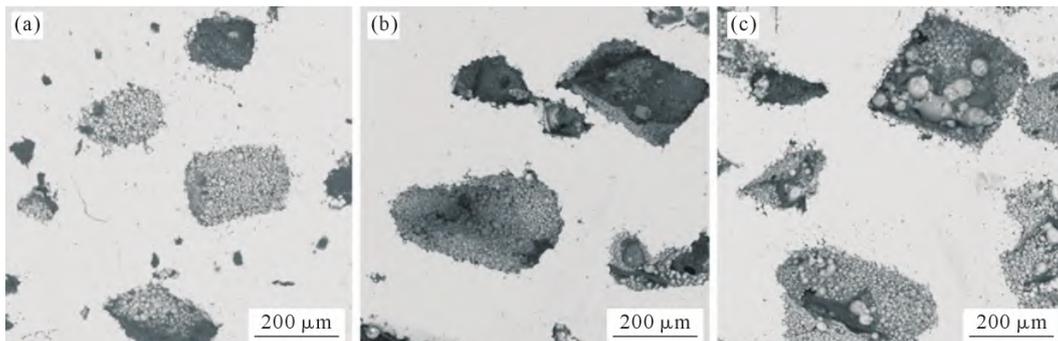


图 2 孔径 250 μm、不同孔隙率一次烧结试样 SEM 图:(a) 30%;(b) 40%;(c) 50%

Fig.2 SEM images of the primary sintered sample with a pore size of 250 μm and different porosities: (a) 30%; (b) 40%; (c) 50%

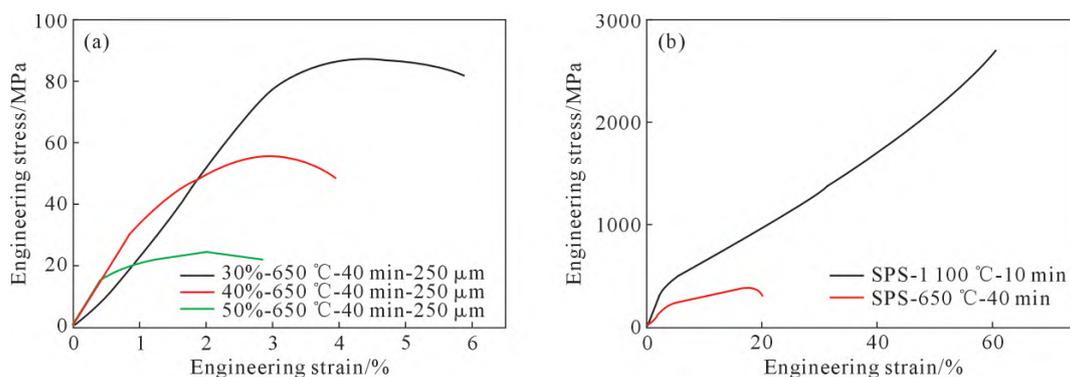


图 3 一次烧结试样压缩应力应变曲线:(a) 250 μm 孔径不同孔隙率试样;(b) 对照组

Fig.3 Compressive stress-strain curves of the samples after primary sintering: (a) samples with a pore size of 250 μm and different porosities; (b) control group

性能如图 4 所示,对比采用 250 μm 的 NaCl 做间隔剂,随着孔径的降低,材料的抗压强度得到提升。分析认为孔径的降低使得微孔在合金基体中的分布更加均匀,改善了因微孔分布不均带来的应力集中;另一方面更多更细小的微孔使得合金基体连接区域增多,故在变形过程中共同受力的部分也随之增加。然而仅进行一次烧结,多孔材料的力学性能还是太差,抗压强度不足 200 MPa。一个重要的原因是 650 °C 的烧结温度太低,导致材料的强度不足,为此本文设计了管式炉二次烧结用以提高多孔材料的整体强度。

图 5 是间隔剂 NaCl 粒径分别为 100 和 50 μm、不同孔隙率一次烧结试样的扫描电镜图像。从图中可以看出,通过研磨的方法降低间隔剂 NaCl 的粒径能使最终得到的孔隙降低。同时随着孔隙率的提

高,孔的分布也存在逐渐连成片的倾向。孔隙率高到一定程度,例如在工艺尝试过程中,当孔隙率达到 75%时,材料自身强度过低,在切割加工过程中就会解体,无法观察测试。

表 4 为二次烧结试样的参数,对应的力学压缩性能如图 6 所示。对比一次烧结,在孔隙率和孔径相同的条件下,二次烧结步骤的加入明显使材料的抗压强度得到了提升。这是因为在 650 °C 下合金粉末难以通过扩散与周边粉末颗粒紧密结合。随着二次烧结步骤的加入,烧结温度被提升至 1 100 °C,这一温度已经达到了烧结温度通常在 0.7~0.9 T_m 的要求,因此合金粉颗粒能较为牢固地烧结在一起,从而使材料强度得到提升。二次烧结试样之间对比,发现同样符合抗压强度随孔隙率和孔径的升高而降低这一规律。同时,本文考虑了二次烧结时间这一次参数对

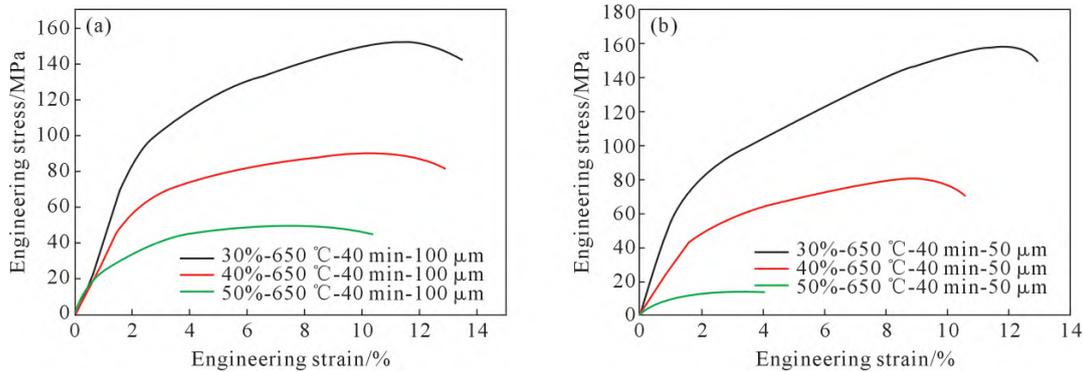


图 4 一次烧结试样压缩应力-应变曲线:(a) 100 μm 孔径不同孔隙率试样;(b) 50 μm 孔径不同孔隙率试样
Fig.4 Compressive stress-strain curves of the samples after primary sintering: (a) samples with a pore size of 100 μm and different porosities; (b) samples with a pore size of 50 μm and different porosities

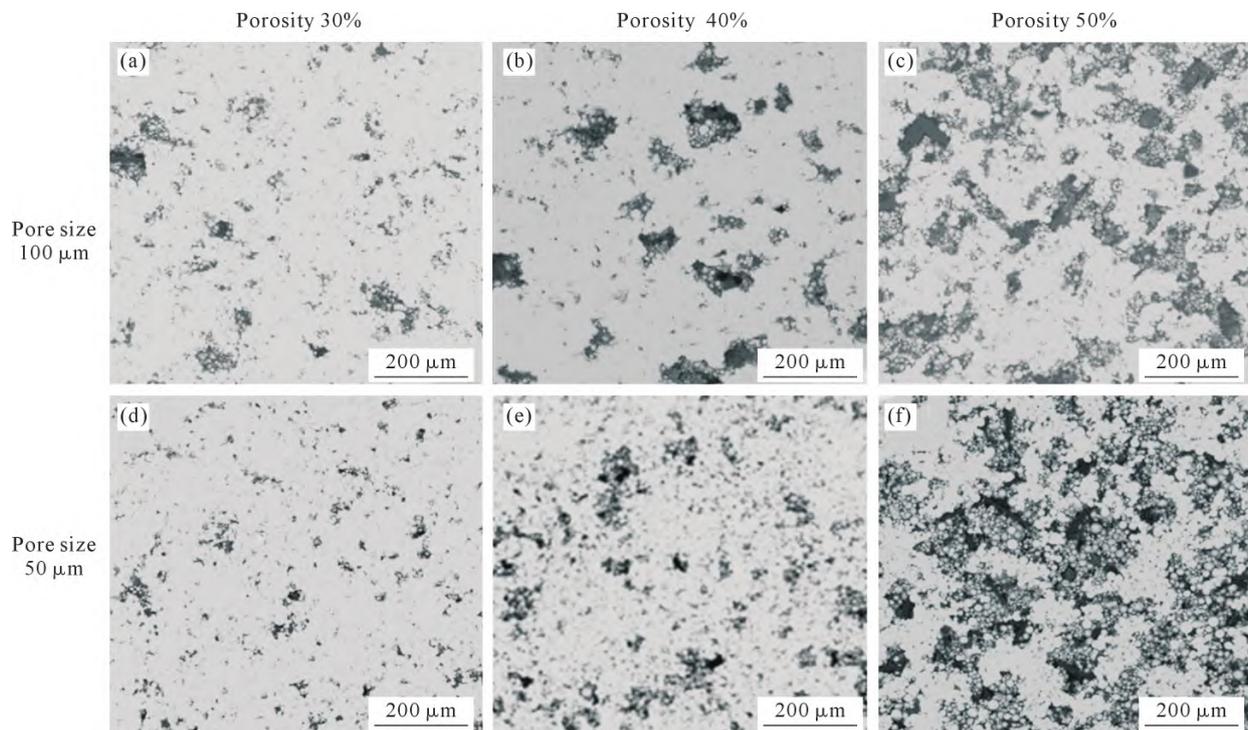


图 5 不同孔径一次烧结试样的 SEM 图:(a~c) 100 μm;(d~f) 50 μm
Fig.5 SEM images of primary sintered samples with different pore sizes: (a~c) 100 μm; (d~f) 50 μm

表 4 二次烧结参数
Tab.4 Secondary sintering parameters

Pore size/ μm	Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Sintering time/min	Secondary sintering temperature of tube furnace/ $^{\circ}\text{C}$	Secondary sintering time of tube furnace/min
250	650	40	1 100	45
100	650	40	1 100	45
100	650	40	1 100	90
50	650	40	1 100	90

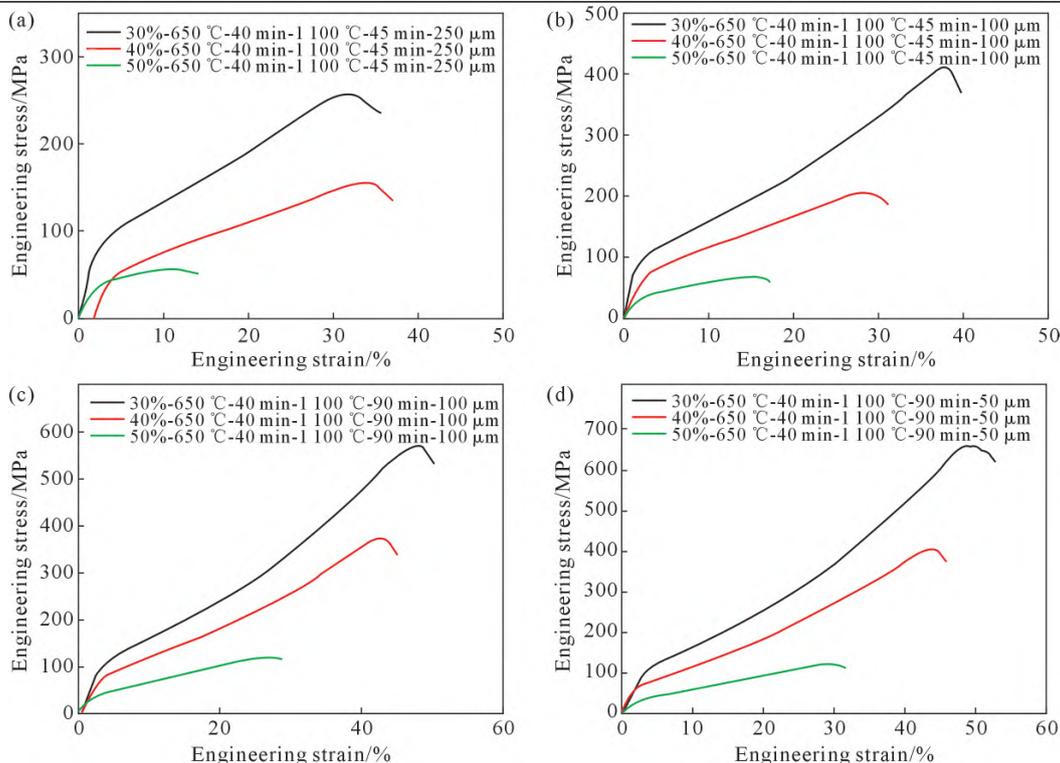


图 6 二次烧结试样压缩应力-应变曲线:(a) 250 μm -45 min; (b) 100 μm -45 min; (c) 100 μm -90 min; (d) 50 μm -90 min
Fig.6 Compressive stress-strain curves of the secondary sintered samples: (a) 250 μm -45 min; (b) 100 μm -45 min; (c) 100 μm -90 min; (d) 50 μm -90 min

材料力学性能的影响,为此设置 45 与 90 min 的二次烧结时长作为对比。随着二次烧结时间的延长,材料的抗压强度有所升高。这是因为二次烧结时间的延长有助于材料颗粒之间的固化紧密结合。但作者同样认为二次烧结时间不能无限制的增长,由于二次烧结温度为 1 100 $^{\circ}\text{C}$,超过了间隔剂 NaCl 的熔点(801 $^{\circ}\text{C}$),所以在二次烧结过程中 NaCl 处于融化状态。部分融化 NaCl 从试样中流出,这降低了后续超声浸泡去除间隔剂 NaCl 的工作量,但也导致在二次烧结保温时,材料内的孔隙处于无间隔剂物理支撑的状态,材料由于扩散效应可能发生无法控制的收缩,导致孔隙率和孔径发生改变。

本文还对以上试样的力学性能做了同孔隙率下的对比。对比同孔隙率下不同孔径与二次烧结参数,可以看出材料的抗压强度随孔径的降低而升高,与之前的对比结果相同。其次,二次烧结时间的延长不但使抗压强度得到提升,还使得材料的韧性得到提升。从图中可以发现二次烧结时间 90 min 的试样

的变形程度相对接近,但明显超过了二次烧结时间 45 min 的试样,说明二次烧结时间的延长,有助于提升材料的韧性。

图 7 为不同烧结参数下最大压应力随孔隙率变化的折线图。从图中发现经过二次烧结,试样总体呈现出孔径越小、二次烧结时间越长,其在对应孔隙率下的抗压强度越大的规律。这与上述应力应变曲线分析结果保持一致。其中孔隙率为 30%、孔径为 50 μm 、二次烧结时间为 90 min 的试样性能最好,其最大抗压应力为 656 MPa。而一次烧结的最大压应力随孔隙率变化趋势大体上与二次烧结结果大体一致,区别在于孔径为 50 μm 的试样性能下降过快,这应当与一次烧结温度过低,粉末结合不牢固有关。

3 结论

(1)空间保持剂 NaCl 颗粒的粒径决定孔隙的粒径。随 NaCl 颗粒数量的增加,材料的孔隙率随之上升。多孔材料抗压强度随孔隙率的提升而降低。

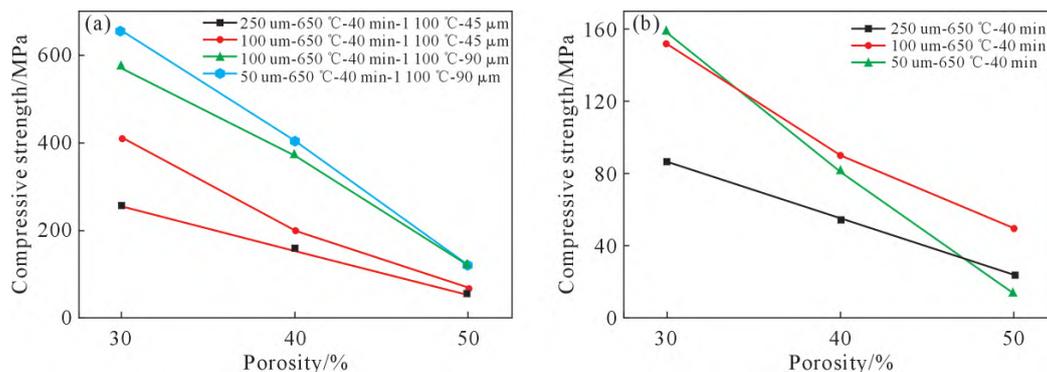


图7 抗压强度随孔隙率变化曲线:(a) 二次烧结试样;(b) 一次烧结试样

Fig.7 Variation in the compressive strength with the porosity: (a) secondary sintered sample; (b) primary sintered sample

250 μm 孔径的试样组整体压缩性能相比致密试样低下。烧结温度 1100 $^{\circ}\text{C}$ 、烧结时间 10 min 的致密试样的抗压强度为 2709 MPa; 而烧结温度 650 $^{\circ}\text{C}$ 烧结时间、40 min 的致密试样抗压强度只有 378 MPa。

(2) 研磨降低 NaCl 的粒径, 使最终试样中孔隙的孔径降低。在相同孔隙率条件下, 随孔径的降低, 材料的抗压强度得到提升。孔径 50 μm 、孔隙率 30% 试样抗压强度为 158 MPa。

(3) 同孔隙率同孔径试样经二次烧结的最大抗压应力均大于一次烧结试样, 二次烧结的加入使材料的抗压强度提升。孔径 100 μm 、孔隙率 30%、二次烧结时间 90 min 的试样的抗压强度为 571 MPa, 高于孔径 100 μm 、孔隙率 30%、二次烧结时间 45 min 的试样。随二次烧结时间的延长, 材料的抗压强度得到升高。孔隙率 30%、孔径 50 μm 、二次烧结时间 90 min 试样的性能最好, 其抗压强度为 656 MPa。

参考文献:

- [1] PETIT C, MAIRE E, MEILLE S, ADRIEN J. Two-scale study of the fracture of an aluminum foam by X-ray tomography and finite element modeling[J]. *Materials & Design*, 2017, 120: 117-127.
- [2] 田笑颖, 樊建锋, 张华, 张强, 吴玉程, 李卫国, 董洪标, 许并社. HD+SPS 多孔镁的制备及其组织性能研究[J]. *铸造技术*, 2020, 41(9): 811-815.
TIAN X Y, FAN J F, ZHANG H, ZHANG Q, WU Y C, LI W G, DONG H B, XU B S. Microstructure and properties of porous magnesium fabricated by HD+SPS[J]. *Foundry Technology*, 2020, 41(9): 811-815.
- [3] XIA X C, ZHANG Z, ZHAO W M, LI C, DING J, LIU C X, LIU Y C. Acoustic properties of closed-cell aluminum foams with different macrostructures[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(11): 1227-1234.
- [4] 黄歆, 亢宁宁. 热处理对石墨烯调控 3D 打印多孔钛组织与性能的影响[J]. *铸造技术*, 2024, 45(2): 148-156.
HUANG X, KANG N N. Effect of heat treatment on the structure and properties of graphene controlled 3D-printed porous titanium[J]. *Foundry Technology*, 2024, 45(2): 148-156.
- [5] WANG N Z, MAIRE E, CHEN X, ADRIEN J, LI Y X, AMANI Y,

- HU L, CHENG Y. Compressive performance and deformation mechanism of the dynamic gas injection aluminum foams[J]. *Materials Characterization*, 2019, 147: 11-20.
- [6] NIEH T G, HIGASHI K, WADSWORTH J. Effect of cell morphology on the compressive properties of open-cell aluminum foams[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 283(1-2): 105-110.
- [7] LU X T, ZHANG Z G, DU H, LUO H J, MU Y L, XU J R. Compressive behavior of Mg alloy foams at elevated temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 727-734.
- [8] OSORIO-HERNÁNDEZ J O, SUAREZ M A, GOODALL R, LARA-RODRIGUEZ G A, ALFONSO I, FIGUEROA I A. Manufacturing of open-cell Mg foams by replication process and mechanical properties[J]. *Materials & Design*, 2014, 64: 136-141.
- [9] YANG D H, HUR B Y, YANG S R. Study on fabrication and foaming mechanism of Mg foam using CaCO_3 as blowing agent[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 461(1-2): 221-227.
- [10] WANG Q Z, LU D M, CUI C X, LIANG L M. Compressive behaviors and energy-absorption properties of an open celled porous Cu fabricated by replication of NaCl space-holders[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2011, 211(3): 363-367.
- [11] ŁAZIŃSKA M, DUREJKO M, LIPIŃSKI S, POLKOWSKI W, CZUJKO T, VARIN R A. Porous graded FeAl intermetallic foams fabricated by sintering process using NaCl space holders[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 636: 407-417.
- [12] CHOI H, SHIL'KO S, GUBICZA J, CHOE H. Study of the compression and wear-resistance properties of freeze-cast Ti and Ti-5W alloy foams for biomedical applications[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, 72: 66-73.
- [13] XIA X C, FENG H, ZHANG X, ZHAO W M. The compressive properties of closed-cell aluminum foams with different Mn additions[J]. *Materials & Design*, 2013, 51: 797-802.
- [14] ZHANG A J, HAN J S, SU B, LI P D, MENG J H. Microstructure, mechanical properties and tribological performance of CoCrFeNi high entropy alloy matrix self-lubricating composite[J]. *Materials & Design*, 2017, 114: 253-263.
- [15] OTTO F, DLOUHÝA, SOMSEN C, BEI H, EGGELER G, GEORGE E P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(15): 5743-5755.
- [16] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, GAN Y J, CHIN T S, SHUN T T,

- TSAU C H, CHANG S Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [17] 晋玺, 乔珺威. 共晶高熵合金研究进展[J]. *铸造技术*, 2024, 45(4): 309-315.
- JIN X, QIAO J W. Research progress of eutectic high-entropy alloys[J]. *Foundry Technology*, 2024, 45(4): 309-315.
- [18] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, CHANG E H, GEORGE E P, RITCHIE R O. A fracture-resistant high entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153-1158.
- [19] FU Z Q, JIANG L, MACDONALD B E, WEN H M, XIONG W, ZHANG D L, ZHOU Y Z, RUPERT T J, CHEN W P, LAVERNIA E J. A high-entropy alloy with hierarchical nanoprecipitates and ultrahigh strength[J]. *Science Advances*, 2019, 4(10): eaat8712.
- [20] 姜越, 祖红梅, 张月. 放电等离子烧结制备 CoCrFeNiTi_x 高熵合金[J]. *哈尔滨理工大学学报*, 2017, 22(5): 121-125, 129.
- JIANG Y, ZU H M, ZHANG Y. Research on CoCrFeNiTi_x high entropy alloys by spark plasma sintering[J]. *Journal of Harbin University of Science and Technology*, 2017, 22(5): 121-125, 129.