

# Cr 含量对 NiCrMoCu 多孔材料的影响及其造孔机理研究

李喜德, 刘羽祚, 李 彬, 李菊英, 熊烈强, 郑 晓, 杨军胜

(武汉轻工大学, 湖北 武汉 430023)

**摘 要:** 以 Ni、Cr、Mo、Cu 元素粉末为原料, 基于活化反应烧结方法制备 NiCrMoCu 多孔材料, 表征了不同 Cr 含量的物相组成、体积膨胀率、孔结构和孔隙形貌, 探讨了孔隙产生机制。结果表明: 多孔材料的孔径、孔隙率、体积膨胀率等随 Cr 质量分数上升而增大。Cr 质量分数为 30% 时, 孔隙结构最佳, 其开孔孔隙率为 42.10%, 总孔隙率为 48.36%, 体积膨胀率为 12.60%, 平均孔径为 13.32  $\mu\text{m}$ , 透气率为 96.3  $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{kPa}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。计算了 Cr, Mo, Cu 各原子在 1150  $^{\circ}\text{C}$  下不同基体元素中的扩散速率, 结果表明 Cr 原子在 Ni 和 Cu 原子中扩散速率分别为  $1.61 \times 10^{-14}$  和  $8.22 \times 10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ , 远高于 Mo 和 Cu 各原子的扩散迁移速率。研究了 NiCrMoCu 多孔材料的造孔机制, 主要为粉末压制过程中产生的间隙孔和 Cr、Mo、Cu 原子在不同基体中元素扩散速率不同引起的 Kirkendall 效应。

**关键词:** NiCrMoCu 合金; 多孔材料; 孔隙率; 扩散系数; 成孔机理

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)05-1641-08

镍及镍基合金因其具有独特的抗腐蚀性能、抗高温氧化性能、优异的机械性能和可加工性, 被广泛应用于氢氟酸、盐酸、碱盐及还原酸介质的管道输送、耐蚀阀门和航母舰艇中轴和泵的关键零部件<sup>[1-3]</sup>。

一直以来, 众多研究都集中在如何将其作为耐蚀合金应用于特殊环境中并探讨其腐蚀机理。Natalia 等<sup>[4]</sup>通过电化学方法研究不同成分对 Ni-Cr-Mo 合金在 1 mol/L HCl 溶液中的耐腐蚀行为的影响, 结果显示该合金在 HCl 溶液中表现出极佳的耐蚀性并指出 Cr 含量对其腐蚀速率造成重要影响; 吉国强<sup>[5]</sup>以泡沫 Ni 为基体, 结合固体粉末法及高温固相扩散工艺制备出一种具有三维网状结构的轻质 Ni-Cr-Fe 泡沫合金, 经过 800  $^{\circ}\text{C}/50 \text{h}$  的氧化, Cr、Fe 共渗时间 4~12 h 的高温泡沫合金的增重率为 0.56%~0.72%; 制备多孔材料的最终目的是满足实际工业需求, 因此多孔材料的基本力学性能是令人感兴趣的, 目前已有不少该方面的研究成果<sup>[6-8]</sup>。Ni-Cr-Mo-Cu 四元合金也是一种优异的耐蚀合金, 其不仅具有良好的抗高温氧化性能<sup>[9]</sup>, 同时在苛刻环境中也具有优异的耐腐蚀性。可鲁克<sup>[10]</sup>指出 NiCrMoCu 合金可用强酸环境, 并提出 Cr 质量分数在 30%~35%, Mo% 在 5.0%~7.6%, Cu 质量分数在 1.6%~2.9% 时具有良好耐蚀性能。潘丽华等<sup>[11]</sup>对 63.14%Ni21.5%Cr14%MoCu 致密

材料在 2~12 mol/L 盐酸和硫酸中腐蚀反应的阴极过程进行线性电位扫描, 计算出钝化膜厚度为 92.5 nm, NiCrMoCu 致密合金在高浓度酸中具有良好的耐腐蚀性。为了最大程度开发该材料的应用可能性, 将其优异的耐蚀性能应用于过滤及膜分离领域, 有望解决湿法冶金过程中极端环境下的杂质分离与提纯, 因此开展 NiCrMoCu 多孔材料的制备及其研究工作具有十分重要的意义。

另有研究表明肖逸锋课题组基于 Kirkendall 效应制备的 NiCrFe 多孔材料具有优异的抗高温氧化性能, 并指出 Cr 是 Ni 基合金 Kirkendall 偏扩散反应造孔的重要组成元素<sup>[12]</sup>。基于以上事实, 本实验以 Ni、Cr、Mo、Cu 元素粉末为原料, 基于固态偏扩散 Kirkendall 效应的活化反应烧结制备 NiCrMoCu 四元合金多孔材料, 重点研究了 Cr 含量对孔隙结构性能和物相组成的影响, 并探讨其造孔机制, 为多组元镍基合金多孔材料的制备提供理论和实验依据, 并以此为基础为开发拓展金属多孔材料在膜分离领域提供可能。

## 1 实 验

实验所用的 Ni 粉、Cr 粉、Mo 粉以及 Cu 粉粒度均为 38~74  $\mu\text{m}$ , 纯度均在 99.9% 以上, 多孔材料成分配比

收稿日期: 2020-08-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51704221); 武汉轻工大学杰出青年基金 (2018J05)

作者简介: 李喜德, 男, 1993 年生, 硕士生, 武汉轻工大学机械工程学院, 湖北 武汉 430023, E-mail: lixide1993@163.com

如表 1 所示。将混合粉末置于行星磨中均匀混合 5 h, 球料比为 5:1, 转速为 200 r/min。

采用冷压成型, 将混合粉末压制成  $\Phi 25$  mm 的试样, 压制压力 160 MPa。最后, 将生坯样品置于真空烧结炉中进行烧结, 烧结工艺如图 1 所示。

采用 X 射线衍射仪(XRD)分析材料的物相组成; 测量多孔材料烧结前后横向、径向长度, 根据尺寸变化计算得到多孔材料的膨胀率; 使用压汞仪测量孔径大小及孔径分布; 孔径测试仪(FBP-3III)测量其平均孔径, 这里选用高纯氮气(99.99%)为测试气体, 润湿溶液为乙醇(分析纯); 采用气体透过法测量多孔样品的透气度; 通过金相显微镜、扫描电镜(SEM)观察样品显微组织、孔及孔分布; 利用封石蜡前后样品质量变化得到其开孔率, 其公式为:

$$P=(M_1-M_2)/\rho \quad (1)$$

式中,  $P$  为开孔率,  $M_1$  为试样石蜡封样后的样品质量,  $M_2$  为未封蜡前试样的质量,  $\rho$  为石蜡的密度。

## 2 结果与分析

### 2.1 Cr 含量对多孔材料物相组成的影响

通过 X 射线衍射(XRD)可以鉴定制备完成试样的相组成以及晶体结构。图 2a 显示了不同 Cr 含量下多

孔材料的 XRD 图谱, 图 2b 为  $2\theta$  在  $40^\circ \sim 60^\circ$  内不同 Cr 含量制备的试样 XRD 图谱。从图 2a 可以看出, Mo 没有明显的衍射峰, 表明其存在形式为非晶态合金结构<sup>[13,14]</sup>。另外从图中可见, 3、4、5 号试样 Ni、 $\text{Cr}_{1.12}\text{Ni}_{2.88}$  和 NiCu 的衍射峰峰强较高, 这意味着随着 Cr 含量的增加, 更多的 Cr 与 Ni 产生反应生成  $\text{Cr}_{1.12}\text{Ni}_{2.88}$ , 最终材料的合金化程度提高。由图 2b 可知, 随 Cr 元素质量分数的增大, 2 个衍射峰呈现规律性的左移。在多孔材料的形成过程中, 随 Cr 含量的增加, Cr 原子以及空位的扩散能力得到提高, 溶质能更快更容易固溶进基体, 从而出现物质峰的偏移<sup>[15]</sup>。

图 3 为 3 号试样 (Cr 含量 20%) 的 SEM 形貌和 EDS 能谱分析。图中定量分析结果表明, 1 和 2 标记区域的成分分别为 Ni 71.97%, Cr 20.84% Mo 6.60% C 0.59% 和 Ni 61.57%, Cr 30.71%, Mo 7.12%, C 0.60%。EDS 没有检测到 Cu 元素的存在, 可能是因为 Cu 含量较少, 少量未形成合金的 Cu 单质在高温真空环境下产生部分挥发, 以致难以检测到<sup>[16]</sup>。在高温固态扩散时, 因 Cr 原子的扩散速率快, 造成单质 Cr 向外快速扩散, 而在 Cr 原位形成 Kirkendall 孔隙<sup>[12]</sup>。在烧结过程中多孔骨架早已经形成, 固态扩散被限制在

表 1 NiCrMoCu 多孔材料中成分配比

Table 1 Composition ratio of porous NiCrMoCu alloys ( $\omega/\%$ )

Sample No.	Ni	Cr	Mo	Cu
1	75	10	10	5
2	70	15	10	5
3	65	20	10	5
4	60	25	10	5
5	55	30	10	5

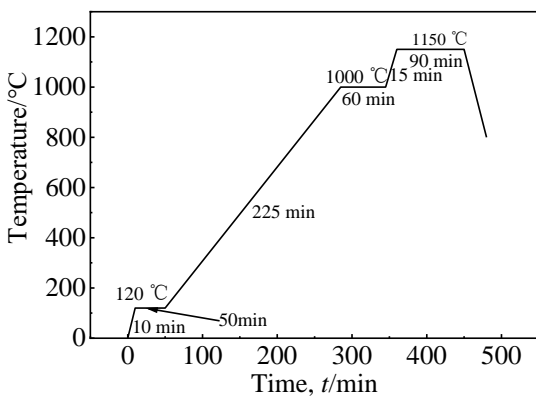


图 1 NiCrMoCu 多孔材料烧结工艺

Fig.1 Sintering process of porous NiCrMoCu alloys

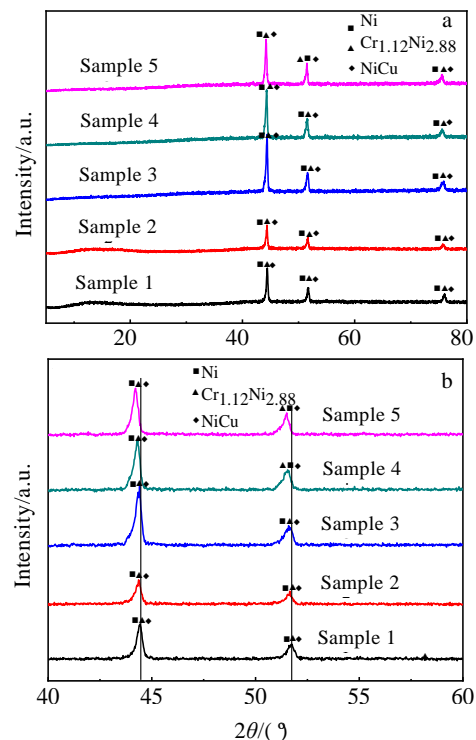


图 2 不同 Cr 质量分数的 NiCrMoCu 多孔材料 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of porous NiCrMoCu alloys prepared with different Cr contents and different range of  $2\theta$ : (a)  $5^\circ \sim 80^\circ$  and (b)  $40^\circ \sim 60^\circ$

微小的局部区域,即导致了 2 区域的 Cr 含量高于 1 区域。EDS 检测中出现的 C 元素是真空炉中沉积的少量碳导致的。

### 2.2 Cr 含量对多孔材料膨胀行为的影响

为了进一步研究不同 Cr 质量分数对多孔材料体积膨胀率的影响,试样烧结前后的轴向膨胀率、纵向膨胀率和体积膨胀率变化与 Cr 质量分数关系如图 4 所示。从图中可以看出,随 Cr 质量分数增大,样品轴

向、纵向膨胀率和体积膨胀率基本上呈线性增长趋势。当 Cr 含量为 30%时,试样轴向、纵向膨胀率分别为 5.0%、2.60%,体积膨胀率增大到 12.60%。为探讨样品体积膨胀率  $\beta$  与 Cr 质量分数  $\omega$  两者的定量关系,假设膨胀率  $\beta$  与 Cr 含量  $\omega$  之间满足线性关系,即:

$$\beta = k\omega + b \quad (2)$$

式中,  $k$  为线性膨胀相关系数,  $b$  为常数。对图中试样的体积膨胀率与 Cr 质量分数的关系进行拟合,得到图 5 为体积膨胀率与 Cr 质量分数的拟合关系曲线。

经拟合得到:

$$\beta = 0.1996\omega + 6.6406 \quad R^2 = 0.98475 \quad (3)$$

判定系数  $R^2$  接近于 1,表明该线性拟合程度较好,基于 Kirkendall 活化反应烧结理论,烧结多孔材料的

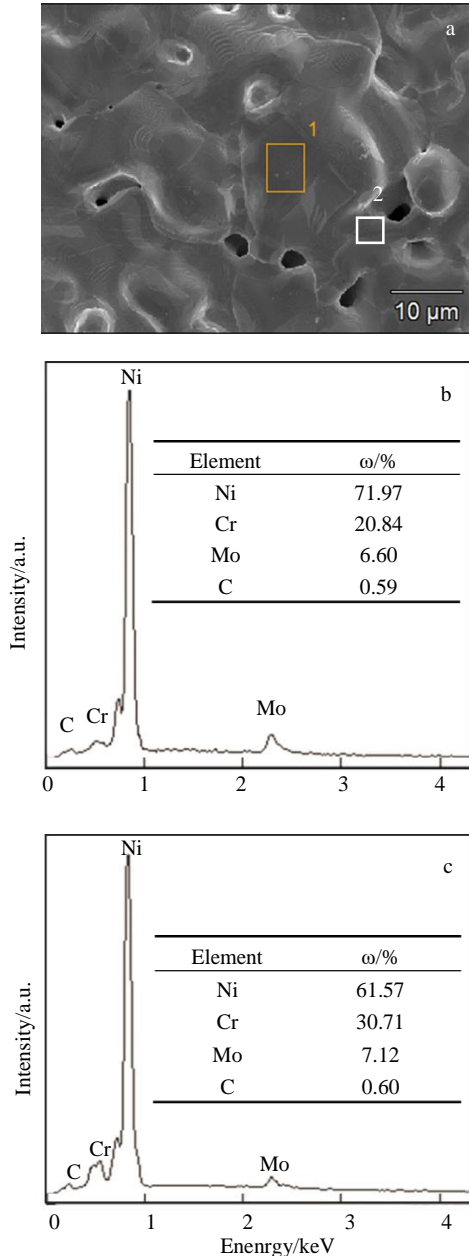


图 3 多孔材料 3 号试样的 SEM 形貌和能谱分析结果  
Fig.3 SEM morphology (a) and EDS analysis results of zone 1 (b) and zone 2 (c) in Fig.3a for porous alloy (sample 3)

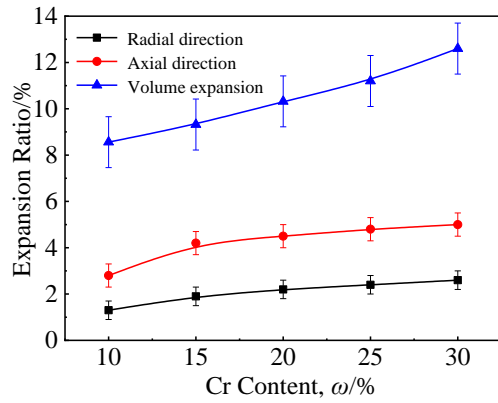


图 4 NiCrMoCu 多孔材料膨胀行为与 Cr 含量的关系  
Fig.4 Effect of Cr content on expansion behavior of porous NiCrMoCu alloys

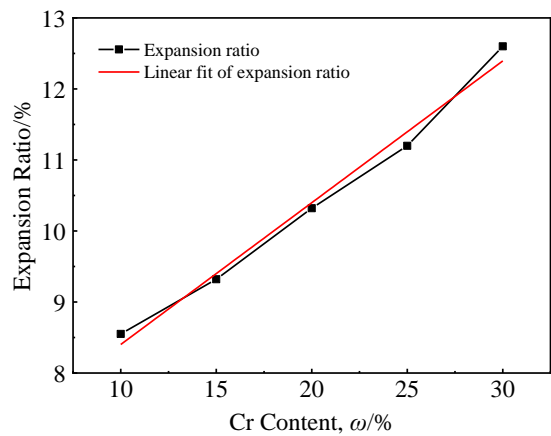


图 5 NiCrMoCu 多孔材料体积膨胀率与 Cr 含量关系  
Fig.5 Effect of Cr content on volume expansion ratio of porous NiCrMoCu alloys

膨胀行为是由烧结过程中的扩散和相变所引起<sup>[17]</sup>，元素固态偏扩散速率越大，形成的孔径越大；其元素含量越多，体积膨胀也越大(各元素扩散系数和造孔机理将在 2.5 详细论述)。

### 2.3 Cr 含量对多孔材料孔结构参数的影响

为了区分在不同 Cr 含量下的孔径，对样品孔径使用压汞仪进行测试。图 6a 为质量分数 30% Cr 的 NiCrMoCu 多孔材料(5 号试样)的孔径分布图。从图中可以看出，烧结样品的孔径分布范围较窄，孔径分布集中程度较高<sup>[18]</sup>，其平均孔径为 13.32 μm。

图 6b 为根据相同方法得到的试样平均孔径与 Cr 含量之间的关系曲线。由图可知：Cr 含量在 10%至 20%时，多孔材料的平均孔径增长较快，随 Cr 含量继续增大，孔径增长趋势变缓，有研究表明 Cr 元素是 NiCr 多孔材料的活化反应烧结的主要造孔元素，Cr 元素的添加，有利于孔隙的形成<sup>[12]</sup>，Cr 含量越大，试样平均孔径越大。

图 7 是 NiCrMoCu 多孔材料开孔隙率、总孔隙率及开孔率与 Cr 含量之间的变化关系。由曲线所知，增加试样中 Cr 的质量分数，材料开孔隙率随之增大，当添加 Cr 的含量为 30%时，试样的开孔隙率为 42.10%。

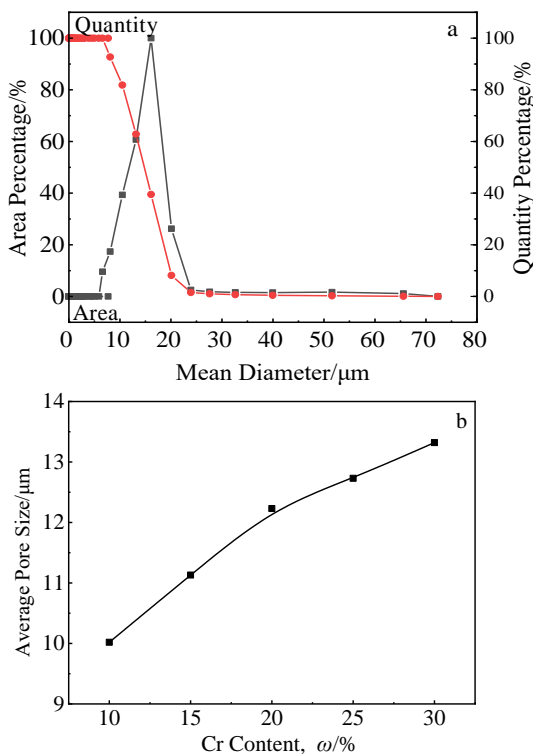


图 6 多孔材料 5 号试样的孔径分布及不同质量分数试样的平均孔径  
Fig.6 Cross-sectional pore size distribution of porous alloy (sample 5) (a) and average pore sizes of samples with different Cr content (b)

总孔隙率与开孔隙率增长趋势一致，即随着试样中 Cr 含量的上升而增大。当 Cr 含量由 10%递增到 30%时，材料的总孔隙率从 41.40%增大至 48.36%。这是由于 Cr 原子在真空烧结过程中会发生扩散迁移到样品中的其他位置而在原位产生空位，最终形成孔隙；Cr 原子含量越高，形成的孔隙也就越多，最终导致材料的总孔隙率上升<sup>[19]</sup>。由图 7 可知，其开孔率在 Cr 含量由 10%增大到 15%时从 92.20%上升到 94.15%，之后随着 Cr 含量的继续上升，开孔率小幅度下降，当 Cr 含量达到 30% 时，其开孔率为 87.06%，这说明闭孔所占比率也随着 Cr 含量的上升而增大。这是因为随着多孔材料体积的膨胀，总孔隙率和开孔隙率都上升，但有一部分 Cr 原子渗入到其他相的晶格中，晶格膨胀堵住一部分孔隙，从而导致开孔率下降<sup>[20]</sup>。

图 8 为 NiCrMoCu 多孔材料试样透气度与 Cr 含量之间的关系曲线。由图可知，透气度随 Cr 含量变化趋势与平均孔径随 Cr 含量的变化行为相似。即透气度总体随 Cr 含量呈上升趋势。在 Cr 含量为 30%时，多孔材料的透气度达到最大，为 96.3 m<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup>·kPa<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。

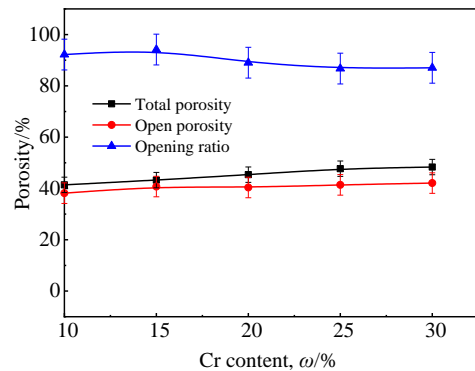


图 7 Cr 含量对 NiCrMoCu 多孔材料总孔隙率、开孔隙率以及开孔率的影响  
Fig.7 Effect of Cr content on total porosity, open porosity and opening ratio of porous NiCrMoCu alloys

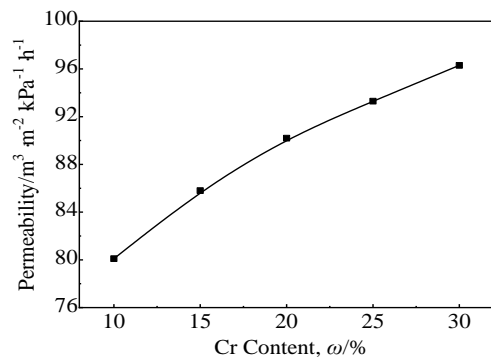


图 8 Cr 含量对 NiCrMoCu 多孔材料透气度的影响  
Fig.8 Effect of Cr content on permeability of porous NiCrMoCu alloys



### 2.4 Cr 含量对多孔材料的孔结构形貌的影响

图 9 是不同 Cr 含量的 NiCrMoCu 多孔材料试样的孔结构形貌。图中黑色部分为孔隙，银色部分为 NiCrMoCu 合金。由图可以看到，不同 Cr 含量的孔结构形貌存在明显不同。在尺寸大小相同的截面内，在 Cr 含量较低时，孔隙的数目相对较少，孔隙平均直径也相对较小；Cr 含量为 20%、30% 的试样的孔隙明显增多，孔隙形貌也越丰富，且孔隙有逐渐相互贯通的趋势。多孔体骨架是由生成物颗粒构成的，颗粒之间的相互连接便形成一个网络<sup>[21]</sup>。在 Cr 含量较低时，试样的孔隙率偏低导致没有足够的孔隙体积加以连通。随着 Cr 含量的增大，产生的孔隙也随之增加，在颗粒连接的网络上便很容易实现孔隙的联通。因此在 Cr 含量为 30% 时，得到最大数量的孔隙。该结果也进一步验证了多孔试样孔隙率分析结果，即 Cr 含量增大，孔隙率也变大。

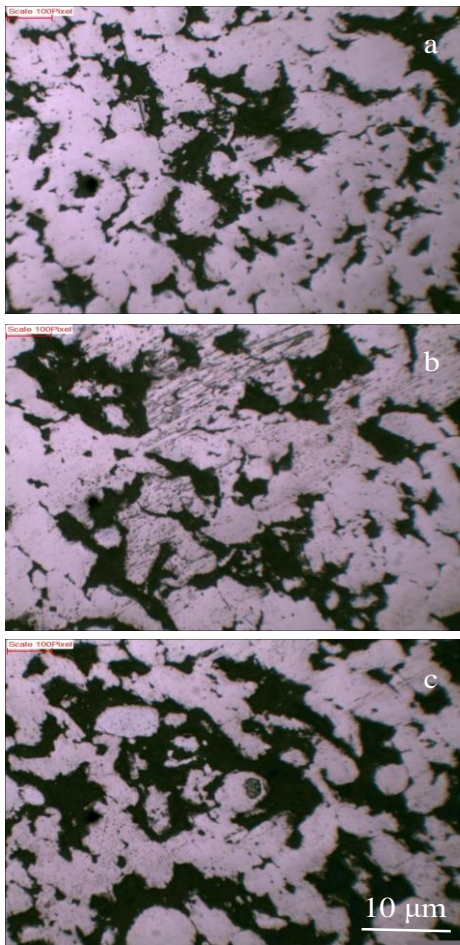


图 9 不同 Cr 含量的 NiCrMoCu 多孔材料的孔结构形貌  
Fig.9 Pore structure morphologies of porous NiCrMoCu alloys with different Cr contents: (a) 10%, (b) 20%, and (c) 30%

图 10 是 5 号试样烧结后的扫描电镜照片。从图中可以看出该多孔材料孔隙之间大多相互连通，通孔较多。固体部分表面大部分光洁无裂痕，烧结颈处(图中箭头处)也连接良好无裂纹。

### 2.5 多孔材料成孔机理探究

根据试样烧结过程中的物相转变以及综合烧结前后影响成孔的各种因素，将反应烧结 NiCrMoCu 多孔材料孔隙形成的原因归结于以下 2 种原因：

#### (1) 粉末压制后产生的间隙孔

Ni、Cr、Mo、Cu 粉末在压制成型过程中，经调节压力机压力，生坯中粉末颗粒间存在细小的孔隙，孔径大小及孔隙度主要由粉末粒径、形状及压制压力控制。粒径小的元素粉末具有较高的表面能，在烧结过程中，表面能的减弱作为驱动力，会强烈促进材料的致密化，因此过小的粉末粒径会降低多孔材料的孔隙度<sup>[22]</sup>。而压制压力对间隙孔的影响实质是通过压制过程对压坯粉末颗粒的塑形变形以及对压坯间隙孔的影响来实现的<sup>[23]</sup>，其对材料的最大孔径具有直接的影响。

粉末压制后产生的间隙孔结合面处颗粒界限非常清晰，在元素颗粒间形成孔隙。不同 Cr 含量样品间隙孔的孔隙率如图 11 所示。从图中可以看到，样品间隙

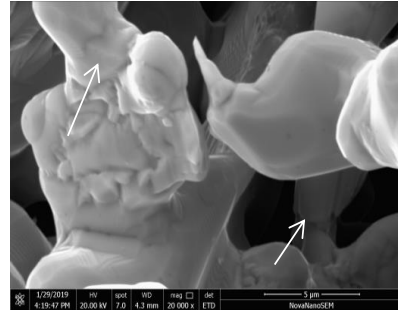


图 10 多孔材料 5 号试样的 SEM 形貌

Fig.10 SEM morphology of porous alloy sample 5 (30%Cr)

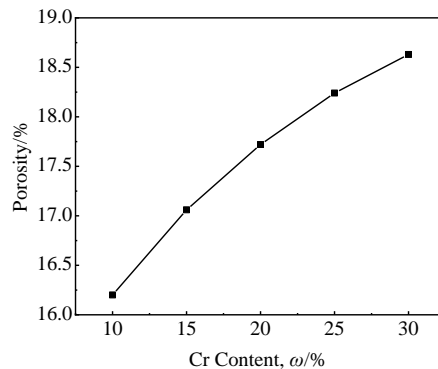


图 11 Cr 含量对 NiCrMoCu 多孔材料生坯孔隙率的影响  
Fig.11 Effect of Cr content on the mesopore porosity of porous NiCrMoCu green body

孔孔隙率随 Cr 含量上升而增大, 当 Cr 质量分数达到 30% 时, 样品间隙孔孔隙率为 18.63%。造成该现象的原因是金属 Cr 粉是一种硬质相, 在压制过程中塑性变形量小, 从而导致 Cr 含量越高间隙孔孔隙率越高。

(2) 元素偏扩散形成的 Kirkendall 孔隙

在烧结过程中随着烧结温度的升高, 在固态下, 不同元素本征扩散系数的差异可引起 Kirkendall 效应, 即因不同元素间本征扩散系数的差异而导致物质原子与空位进行交换, 空位不断聚集生成孔隙的现象<sup>[24]</sup>。烧结后, 通过 Kirkendall 效应, 元素颗粒之间互为扩散, 颗粒结合面处界限模糊, 并形成烧结颈。根据式(4)可计算烧结最高温时各元素扩散速率, 并据此总结出导致孔隙形成的主导元素。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

式中:  $R$  为气体常数, 其值为  $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $Q$  表示每摩尔原子的激活能 ( $\text{J}/\text{mol}$ ),  $T$  为热力学温度 ( $\text{K}$ )。由于 Ni 与 Cr、Mo 和 Cu 的本征扩散系数不一致, 因而可以引起强烈的 Kirkendall 效应。在  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  以下时, 根据式(4)以及文献[25]可计算得到的不同元素在其他金属元素中的扩散速率。例如计算在  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  下时 Cr 原子在 Ni 原子中的扩散速率, 其温度区间处于  $1223\sim 1423 \text{ K}$ , 取其最高温度  $T$  为  $1423 \text{ K}$ ,  $D_0$  为  $8.52 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $Q$  为  $292.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 代入公式(4), 得到 Cr 原子在 Ni 原子中的扩散速率为  $1.61 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。基于同样的方法计算其他元素的扩散速率时, 其  $T$ 、 $D_0$ 、 $Q$  的取值以及扩散速率如表 2 所示。

由表中数据可知, 在高温区 Cr 原子在 Cu 原子中的扩散速率最大, 达到  $8.22 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , 其次为 Cr 原子在 Ni 原子中的扩散, 其扩散速率为  $1.61 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。但 Cu 原子含量较少, 所以 Cr 原子在 Ni 原子中的扩散为主要扩散形式。由于 Cr 原子的扩散速率远大于其他元素, Cr 会通过晶界扩散迁移到 Ni 晶粒内。这种

偏扩散效应导致在 Cr 颗粒原位生成大孔隙, 并在 Ni 颗粒原位生成中间相, 使得 Ni 颗粒发生体积膨胀。另外由图 2b 可知, 有部分 Cr 原子通过扩散固溶到 Ni 晶胞内, 导致其发生晶格畸变, 晶格常数变大。在活化烧结条件下形成的多孔材料并不是均匀的, 往往伴有相当的无序性和空洞。在这过程中有 2 个因素对多孔材料的晶格造成影响, 其分别为横向和垂直于表面方向上的作用力。因多孔骨架周围是空洞, 因此在多孔材料形成过程中, 垂直于表面的方向上可以认为是无应力状态; 同时不同原子半径的元素会通过扩散迁移到晶格内。在晶格内的原子聚集引起了晶格的膨胀, 该膨胀效应超过了由横向表面张力所引起的小尺寸晶粒晶格收缩的作用。这 2 个因素最终导致晶格常数的变大<sup>[26]</sup>。在本实验中, Ni、Cr 元素含量相对较多, 且随 Cr 含量增长晶格常数变化越大, 可认为 Cr 原子固溶到 Ni 晶格内是导致晶格畸变现象的主要因素。这个过程也会促使一部分孔隙的形成<sup>[27]</sup>。以上结果证实了 NiCrMoCu 多孔材料孔隙的形成与 Cr 含量有关。

### 3 结 论

1) 采用元素粉末活化烧结方法制备出 Cr 含量从 10% 到 30% 的 NiCrMoCu 多孔材料, 其总孔隙率、开孔隙率与体积膨胀率都随着 Cr 质量分数的增加而增大, 当 Cr 含量为 30% 时, 材料的总孔隙率为 48.36%, 开孔隙率为 42.10%, 体积膨胀率增大到 12.60%。

2) NiCrMoCu 多孔材料的物相结构、孔隙形貌等也与 Cr 含量有关。Cr 含量越高, 材料的合金化程度相对较高, 晶格畸变现象越明显, 同时孔隙形貌也越丰富。

3) NiCrMoCu 多孔材料造孔机理主要为粉末压制后的间隙孔, 以及 Cr、Mo、Cu 元素粉末在扩散过程中扩散速率不同引起的 Kirkendall 效应。其中 Kirkendall 效应被证实与 Cr 含量有关。

表 2 NiCrMoCu 多孔材料中金属元素在其他元素中的扩散速率

Table 2 Diffusion rate of metal elements in other elements in porous NiCrMoCu alloys

Diffusion element	Base element	$D_0/\times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$Q/\text{kJ mol}^{-1}$	$T/\text{K}$	Diffusion rate/ $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
Cr	Ni	8.52	292.1	1423	$1.61 \times 10^{-14}$
Cr	Mo	1.88	339	1423	$6.76 \times 10^{-17}$
Cr	Cu	0.337	195	1338	$8.22 \times 10^{-13}$
Mo	Ni	1.3	283	1423	$5.31 \times 10^{-15}$
Mo	Cr	0.00027	242.8	1423	$3.30 \times 10^{-17}$
Cu	Ni	0.61	255	1423	$5.21 \times 10^{-15}$

参考文献 References

[1] Guo Hairong(郭海荣). *China Chemical Industry Equipment* (中国化工装备)[J], 2018, 20(6): 36

[2] Qian Jinsen(钱进森), Chen Changfeng(陈长风), Li Shengyi(李晟伊) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(8): 2214

[3] Liu Yuzhen(刘玉珍), Sun Lan(孙兰), Li Changan(李长案) et al. *Journal of Central South University, Science and Technology*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2012, 43(10): 3826

[4] Natalia S Z, Martin A R, Ricardo M. *NACE Intl*[J], 2010,

- 10236: 1
- [5] Ji Guoqiang(吉国强). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Haerbin: Harbin Institute of Technology, 2011
- [6] Liu Peisheng(刘培生), Cui Guang(崔光), Cheng Wei(程伟) *et al. Material Engineering*(材料工程)[J], 2019, 47(6): 42
- [7] Liu Peisheng(刘培生), Xia Fengjin(夏凤金), Cheng Wei(程伟) *et al. Material Engineering*(材料工程)[J], 2019, 47(7): 35
- [8] Liu Peisheng(刘培生), Yang Chunyan(杨春艳), Cheng Wei(程伟) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2019, 47(8): 59
- [9] Yang Ruicheng(杨瑞成), Jin Saite(靳赛特), Lv Xuefei(吕学飞) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2009(1): 24
- [10] Crook P(可鲁克), Caruso M(卡鲁索). *Chinese Patent*(中国专利), CN03142571.2[P], 2004
- [11] Pan Lihua(潘丽华). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2011
- [12] Xiao Yifeng(肖逸锋), Liu Yan(刘艳), Tang Zhi(汤智) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(2): 295
- [13] Xia M, Lei T, Lv N *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(10): 4794
- [14] Han Q, Cui S, Pu N *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(11): 5194
- [15] Xiao Qi(肖祺), Huang Fuxiang(黄福祥), Xu Yonghong(徐永红). *Journal of Chongqing University of Technology, Natural Science*(重庆理工大学学报, 自然科学)[J], 2013, 27(3): 68
- [16] Chen Gang(陈刚), Shen Peizhi(沈培智), Gao Haiyan(高海燕) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2010, 15(3): 229
- [17] Li Wenhao(李文浩), He Yuihui(贺跃辉), Kang Jiangang(康建刚). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(9): 1791
- [18] He J, Zu L, Liu X *et al. Journal of Porous Materials*[J], 2019, 26(5): 1533
- [19] Cao Zhongqiu(曹中秋), Yu Long(于龙), Zhang Ke(张轲). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2149
- [20] Yang Junsheng(杨军胜). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changsha: Powder Metallurgy Institute of Central South University, 2014
- [21] Gao Haiyan(高海燕), He Yuehui(贺跃辉), Shen Peizhi(沈培智) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2009, 14(4): 75
- [22] Gao Chuxiong(高楚雄), Liu Ying(刘颖), Lian Lixian(连利仙) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2015, 20(3): 160
- [23] Chen Murong(陈慕容), Jiang Yao(江垚), Tian Li(田俐) *et al. Natural Science Journal of Xiangtan University*(湘潭大学自然科学报)[J], 2013, 35(2): 70
- [24] Darken L S. *Metallurgical and Materials Transactions. B, Process Metallurgy and Materials Processing Science*[J], 2010, 41(2): 277
- [25] Neumann G, Tuijn C. *Self-diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals: Handbook of Experimental Data*[M]. London: Elsevier, 2011: 40
- [26] Pascual L, Mariti N, Novas A R *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(25): 251 921
- [27] Liu Peisheng(刘培生), Chen Guofeng(陈国锋). *Porous Materials: Processing and Applications*(多孔材料: 制备应用表征)[M], Beijing: Tsinghua University Press, 2014: 32

## Effect of Cr Content on Pore Morphology and Pore-Forming Mechanism of Porous NiCrMoCu Alloys

Li Xide, Liu Yuzuo, Li Bin, Li Juying, Xiong Lieqing, Zheng Xiao, Yang Junsheng

(Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

**Abstract:** Porous NiCrMoCu alloys were fabricated by reactive synthesis sintering technique with Ni, Cr, Mo and Cu element powders as raw materials. Phase composition, volume expansion ratio, pore structures and pore morphology were characterized and the pore forming mechanism was discussed. The results indicate that the pore size, porosity and volume expansion rate of porous materials increase with the increase of Cr content. When the Cr content is 30 wt%, it has the best pore structure, the open porosity reaches 42.10%, the total porosity is 48.36%, the volume expansion rate is 12.60%, and the average pore size and permeability are 13.32  $\mu\text{m}$  and 96.3  $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectively. The diffusion rates of Cr, Mo, Cu atoms in different matrix elements at 1150  $^{\circ}\text{C}$  were calculated, and the calculation results

illustrate that the diffusion rates of Cr atoms in Ni and Cu atoms are  $1.61 \times 10^{-14}$  and  $8.22 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectively, which are higher than those of Mo and Cu atoms. The pore forming mechanism was explored and it is mainly based on the inter-connected pores in the green compacts and the Kirkendall effect due to the different diffusion rates of Cr, Mo and Cu atoms in the nickel substrate.

**Key words:** NiCrMoCu alloys; porous material; porosity; diffusion coefficient; pore-forming mechanism

---

Corresponding author: Yang Junsheng, Ph. D., School of Mechanical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, P. R. China, E-mail: yangjunsheng2008@163.com