

高孔隙率金属多孔材料的制备技术与应用

张 凯¹, 吴引江^{1,2,3}, 刘高建², 尹 超¹, 黄钰杰¹, 谢马冲¹

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110006)

(2. 西部宝德科技股份有限公司, 陕西 西安 710201)

(3. 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

摘 要: 高孔隙率金属多孔材料是一种兼具结构和功能材料优点的新型优质金属材料, 拥有高孔隙度、高的比表面积、高连通孔隙度、良好的导电导热性等多种优异性能, 在生产实践和科技生活中有着广泛的应用。综述了常见的高孔隙率多孔材料的制备方法, 并总结了对应方法在制备高孔隙率多孔材料方面的最新研究成果; 分析和讨论了部分制备技术的优缺点以及成功制备出高孔隙率多孔材料的关键点和难点; 归纳了在制备高孔隙率金属多孔材料时不同制备技术的适用范围和优势; 介绍了高孔隙率金属多孔材料在过滤分离、生物医学、电池和催化、吸声降噪、高效热交换等应用领域的研究现状, 最后指出制备高孔隙率金属多孔材料现存的问题并对其未来发展趋势进行了展望。

关键词: 高孔隙率; 多孔材料; 金属; 制备技术; 应用

中图分类号: TB383.4; TG14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)10-0814-12

引用格式: 张凯, 吴引江, 刘高建, 等. 高孔隙率金属多孔材料的制备技术与应用[J]. 中国材料进展, 2023, 42(10): 814-825.

ZHANG K, WU Y J, LIU G J, *et al.* Preparation Technology and Application of High Porosity Metal Porous Materials[J]. Materials China, 2023, 42(10): 814-825.

Preparation Technology and Application of High Porosity Metal Porous Materials

ZHANG Kai¹, WU Yinjiang^{1,2,3}, LIU Gaojian², YIN Chao¹,
HUANG Yujie¹, XIE Machong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeast University, Shenyang 110006, China)

(2. Western Baode Technologies Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

(3. State Key Laboratory of Porous Metals Materials, Xi'an 710016, China)

Abstract: Porous metal material with high porosity is a new type of high quality metal material with advantages of both structure and function, which has many excellent properties such as high porosity, high specific surface area, high connectivity porosity, excellent electrical and thermal conductivity, *etc.*, and has been widely used in manufacturing practice and scientific life. In this paper, the common preparation methods of porous materials with high porosity was reviewed, and the latest research on corresponding preparation methods of porous materials with high porosity were summarized. The advantages and disadvantages of some preparation techniques were analyzed and discussed, and the key points and difficulties in successfully preparing porous materials with high porosity were discussed. The application scope and advantages of different preparation techniques in the preparation of porous metal materials with high porosity were summarized. The research status of porous metal materials with high porosity in the application fields of filtration separation, biomedicine, battery and catalysis, sound absorption and noise reduction, high efficiency heat exchange and so on, was introduced. Finally, the existing problems in the production and preparation of porous metal materials with high porosity were pointed out and the future development trend was forecast.

Key words: high porosity; porous materials; metal; preparation technology; application

收稿日期: 2022-01-26 修回日期: 2022-03-15

第一作者: 张 凯, 男, 1995 年生, 硕士

通讯作者: 吴引江, 男, 1967 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wyj@c-nin.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202201020

1 前 言

金属多孔材料是指基体内含有大量联通孔隙或者闭合孔隙的新型金属材料^[1,2]。金属多孔材料按照孔径大

小主要分为 3 类：孔径小于 2 nm 的称为微孔金属多孔材料，孔径在 2~50 nm 的称为介孔金属多孔材料，孔径大于 50 nm 的称为宏孔金属多孔材料^[3]。根据制备方法的不同，金属多孔材料又分为粉末冶金多孔材料、烧结金属多孔材料、金属复合多孔材料、金属纤维多孔材料、金属蜂窝多孔材料及膜金属多孔材料等种类。由于金属多孔材料兼具结构材料和功能材料的特点，近年来随着研究的发展，其应用领域不断拓展，目前在机械冶金、石油与化工、环保和能源、汽车制造、航天与航空、生物科技和军工等工业领域中有着广泛应用^[4-6]。

金属多孔材料的性能和它本身的孔隙结构有密切的联系，制备多孔材料的关键和难点也在于如何形成特定的孔隙结构，选择适当的方法和工艺可以得到合适的孔径大小、孔隙形貌和分布特点的多孔材料，这也是国内外目前多孔材料方向研究的热点之一^[7-9]。通常，我们将孔隙度大于 50% 的多孔材料称为高孔隙率多孔材料^[10]。随着科研水平的提高，一些金属多孔材料的孔隙率甚至可以达到 98% 以上。但在很多应用领域高孔隙率金属多孔材料的制备技术还存在许多挑战和不足。

2 高孔隙率金属多孔材料的制备技术

金属多孔材料作为一种集结构和功能于一体的新型材料，近年来受到了越来越广泛的关注，有关于它的制备方法也是纷繁多样，整体上看这些制备方法均朝着制备具有高孔隙率、高结构均匀性、优异力学性能的方向发展，按照金属材料在制备过程中所处的物理状态的不同，可将金属多孔材料的制备方法大体上分为 3 大类，即固态金属烧结法、液态金属凝固法、金属沉积法^[11-13]。其中在每一大类中又包括了许多不同的方法。

2.1 固态金属烧结法

固态金属烧结法是指对金属粉末或金属纤维进行烧结，烧结温度达到金属的熔点附近金属粉末或纤维形成局部熔融或微熔状态，使得每一粒粉末在几个点上与其它粉末形成烧结颈，从而形成大量三维贯通孔隙的方法；在制备过程中只是经过烧结处理或其它固态操作而金属粉末一直保持着固态状态^[14]。这种方法的优点是操作简

单，成本低，制备的金属多孔材料孔隙分布均匀、孔隙率高等；缺点是制备的金属多孔材料强度低；多用于制备金属多孔铝、多孔钛、多孔镍、多孔铜以及一些金属间化合物等^[15]。常见的固态金属烧结法包括：粉末冶金法、金属纤维烧结法、粉末烧结溶解法、自蔓延高温合成法等。

2.1.1 粉末冶金法

粉末冶金最早是由德国 Fraunhofer 研究所发明的一种生产方法，在欧洲得到了广泛研究和商业化试生产^[16]。该方法的原理是将金属及其它合金的粉末与造孔剂预先混合均匀以后，通过一定的压力将金属粉末压制成坯，然后将生坯在特定气氛烧结炉中进行烧结，最后烧结出具有一定孔隙率的多孔金属材料。以金属多孔镍为例，采用粉末冶金法制备金属多孔镍的流程如图 1 所示。采用这种方法制备的金属多孔材料的孔径大小主要取决于原料粉末的形状、粒径和堆积性能^[17]。孔隙形貌和孔径大小对金属多孔材料的微观结构和力学性能有很大影响^[18]。造孔剂不仅需能促使贯通孔隙和孔隙度的增加，还应当满足下列要求：可除去性、无毒、低成本、在室温下不分解、与金属粉末混合不发生化学反应、加热过程中易分解且不与基体材料发生化学反应以及挥发后在基体材料中无有害残留物等^[10]。造孔剂的种类主要有无机化合物、天然纤维和低熔点金属盐类等，如碳酸钾、碳酸氢铵、纤维素、淀粉、氯化钠、氟化钠、溴化钾、氯化钡、金属镁和氢化钛等^[19, 20]。

肖健等^[21]采用 3 种不同尺寸的针状尿素作为造孔剂，成功地制备出孔隙率高达 71.4% 的泡沫钛；同时给出了造孔剂的粒径影响孔隙率的理论解释。在造孔剂含量相同的情况下，小粒径的造孔剂制备的泡沫钛的孔径更小；减小造孔剂的粒度，有利于提高生压坯的致密度。Taichi 等^[22]分别采用石墨、煤和 3 种不同的木炭作为造孔剂和还原剂，成功制备出最大孔隙率为 97.7% 的多孔铁的复合材料。为了解决减重领域迫切需要闭孔镁合金的问题，Wang 等^[23]采用以 CaCO_3 为发泡剂的粉末冶金方法来制备孔隙率高达 63.6% 的 Mg 合金多孔材料。并进一步研究了合金元素、烧结工艺和发泡温度对成形 Mg

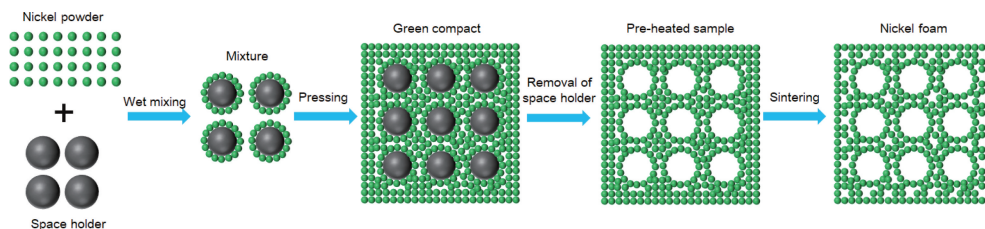


图 1 粉末冶金法制备多孔镍

Fig. 1 Preparation of porous nickel by powder metallurgy

合金多孔材料制备的影响。研究表明,通过适当的烧结处理、添加合金元素可诱导形成熔点低于 CaCO_3 分解温度的金属间化合物。在初始烧结过程中形成低熔点的金属间化合物是保证用 CaCO_3 为发泡剂发泡成功的关键。

2.1.2 金属纤维烧结法

金属纤维烧结法是将金属用特定技术制成纤维以后,选取一定尺寸的金属纤维进行均匀混合,形成纤维毡或纤维布,再在还原性气氛下对纤维毡或纤维布进行高温烧结最终生产出金属纤维多孔材料的方法。用此方法制备出的金属多孔材料具有高气孔率、均匀的孔隙和孔径分布、良好的渗透性、耐高温腐蚀、可折叠再生、寿命长等优点。适合于高温、高压及腐蚀等环境的新一代高效金属过滤材料的制备。广泛应用于纺织、高精度过滤、屏蔽吸音、微波吸收、滤膜载体、催化剂载体、电池电极、纤维复合增强防护等领域^[2, 24]。

Zhu 等^[25]采用不同直径的不锈钢纤维制备了具有梯度结构的连通吸声材料;研究了梯度孔结构对材料吸声性能的影响。研究表明,梯度多孔结构能有效地提高材料吸声性能,孔梯度界面的方向和数量对材料吸声性能有显著影响,与此同时,声波在梯度界面之间的多孔介质中反复反射,有助于提高材料吸声性能。在此基础上,Wang 等^[26]以金属纤维为原材料采用真空烧结工艺制备出了最高孔隙率为 76.4%、厚度为 2~3 mm 的梯度结构多孔金属纤维材料(PMFMs)。结果表明,梯度结构 PMFMs 的吸声系数主要受层间界面的影响,以“低孔隙度+中孔隙度+高孔隙度”的顺序制备 3 层梯度结构 PMFMs 时,PMFMs 平均吸声系数最高。此外,尽管 PMFMs 厚度仅为 2~3 mm,但在相同厚度下,梯度结构的 PMFMs 的平均吸声系数远高于单层结构。敖庆波等^[27-30]近年来为解决噪声问题,以不锈钢纤维毡为原料,利用低温烧结、真空烧结等技术制备了厚度为 2 mm、孔隙率 55%~76% 的不锈钢纤维多孔材料,研究发现可通过调控多孔材料的内部结构、降低共振频率等措施来提高材料的低频吸声系数,使得金属纤维多孔复合材料成为治理低频噪声最具发展前景的应用型材料。

2.1.3 粉末烧结溶解法

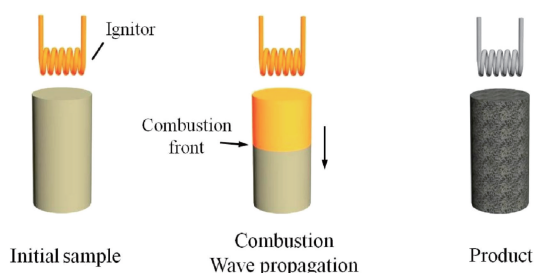
粉末烧结溶解法利用金属粉末和盐溶性造孔剂经过压制、烧结、脱盐等过程制备多孔材料。此制备方法将易溶金属盐类造孔剂和受热易分解或挥发性造孔剂等多种造孔剂混合使用,达到二次造孔的效果。此方法的优点是易通过改变造孔剂添加量和造孔剂尺寸来控制金属多孔材料的孔隙率,且制备工艺流程简单、生产成本低,容易制备出孔隙率高、孔分布均匀、孔径可控的高性能金属多孔材料^[10]。

汪天尧等^[31]以镍粉为原料、 K_2CO_3 为造孔剂,采用烧结溶解法制备出了孔隙率高达 52.4% 的镍基金属多孔材料,并进一步讨论了造孔剂含量、成型压力和烧结温度对孔隙率的影响;用该方法制备的金属多孔材料孔隙率较高,孔径和孔隙分布均匀。但该工作中使用的造孔剂的种类仅局限于 K_2CO_3 等少量无机盐类,未能进一步探究不同种类的造孔剂对镍基多孔材料的影响;同时烧结镍粉的温度过高,导致造孔剂形成的孔隙重新闭合。Li 等^[32]和 Wang 等^[33]探究了不同条件下固相还原法制备超细镍粉的工艺。讨论了 NaCl 分离剂对制备的镍粉的形貌、初粒径和比表面积的影响。研究表明,在还原草酸镍过程中,NaCl 分离剂的存在有效地抑制了初晶镍颗粒之间的直接接触。基于此结论,进一步以草酸镍和 NaCl 为原料,经共混还原后烧结制备多孔镍材料,通过改变烧结温度,制备出了孔隙率为 71.7%~79.5% 的镍基多孔材料,并且可以很好地控制材料的孔隙率和孔隙结构特征,获得了具有良好孔隙性能的多孔镍。马运柱等^[34]以纯 Al 粉、纯 Mg 粉和水溶性造孔剂为原料,利用烧结溶解法制备了多孔铝材料,并研究了烧结工艺和 Mg 的添加对多孔铝烧结致密化及其孔结构的影响。研究表明:升高烧结温度和延长烧结时间均有利于形成致密的多孔铝骨架;随着烧结温度的升高,孔隙边缘由尖锐逐渐变得圆滑。

2.1.4 自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成法又叫做燃烧合成法,是一种基于原材料组分之间化学反应的强烈放热形成多孔材料的方法,这些化学反应以燃烧波的形式蔓延至整个粉末压坯的同时伴随产生大量孔隙,该方法放热反应可迅速扩展(即自蔓延),在极短时间内即可完成全部燃烧反应^[35]。反应过程的温度取决于所选用的反应系原料和生成物种类,也大致决定了形成的孔隙的状态,这种方法主要依靠反应过程中产生的液体和气体的运动而得到多孔结构,因此其孔隙分布均匀且大多三维相互连通,采用这种方法制备的多孔材料孔隙度可达到 60% 以上^[36]。依据点燃方式的不同,燃烧合成法可分为一端点火的自蔓延高温合成模式和整体引爆的热爆模式,自蔓延高温合成法反应过程如图 2 所示^[9]。

自蔓延高温合成法具有合成简单、节时和低耗能等许多优点,很多学者通过该方法制备出了高孔隙率多孔材料。Yeh 等^[37]通过自蔓延高温合成法制备出了孔隙均匀的多孔 Ti_5Si_3 和 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiAl}$ 金属间化合物,两者的孔隙率分别可达到 60% 和 56%。Zhang 等^[3]以 Ti, Al 粉末为原料,以 NaCl 为可溶性模板,采用热爆炸法制备了开孔率可以达到 84% 的高孔隙率 TiAl 基金属间化合物,

图 2 自蔓延高温合成法模式^[9]Fig. 2 Self-propagation high-temperature synthesis modes^[9]

该金属间化合物可广泛应用于分离、隔热、催化等工业领域。Jiao 等^[38]以 Ti, Al 粉末为原料, 利用热爆炸法快速反应合成了 TiAl_3 金属间化合物, 经检测最终产物中仅有单一的 TiAl_3 相, 用该方法形成的金属间化合物的开孔孔隙率为 55.4%。Jiao 等^[39]以 TiH_2 和金属 Al 粉末为原料, 通过热爆炸反应制备了孔隙率高达 81.4% 的多孔 TiAl_3 金属间化合物。Dang 等^[40]采用自蔓延高温合成法成功地合成了多孔 NiTi 合金; 系统地比较了这种合金的微观结构和力学性能。研究表明: 在添加相同添加剂条件下自蔓延高温合成工艺优于分解烧结工艺。通过控制自蔓延高温合成工艺参数, 可以得到开孔孔隙率高达 80% 的多孔 NiTi 合金, 而分解烧结法制备的多孔 NiTi 合金孔隙率最高只能达到 43%。Liu 等^[41]采用热爆炸法制备了孔隙率高达 61% 的均匀孔隙 FeAl 基金属间化合物。

在固态金属烧结法中, 粉末冶金法制备出高孔隙率多孔材料的关键是选择适当的造孔剂和造孔剂脱除方式, 不同的造孔剂脱除方法不一样。纤维烧结法一般原材料以不锈钢居多, 不锈钢纤维的优点是柔性好, 能够折叠成各种各样的形状, 使其应用领域大大增加, 纤维烧结法的缺点是生产流程较复杂、生产成本高。粉末烧结溶解法的核心思路是在制备过程中进行二次造孔, 从而大大提高金属多孔材料的孔隙率。自蔓延高温合成法一般用于金属间化合物材料的合成, 在制备过程中控制好反应速率和反应方向才能控制孔径大小和孔隙分布。

2.2 液态金属凝固法

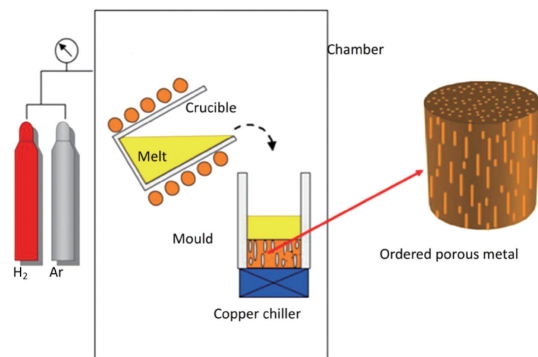
液态金属凝固法的典型工艺过程是首先将金属熔化, 然后向熔融金属液中通入惰性气体或加入发泡剂, 气体释放扩散以后冷却即可得到金属多孔材料; 由于液相中存在的表面张力使得此种方法比固态金属烧结法更容易获得具有闭孔特征的多孔制品^[16]。这种方法制备出的金属多孔材料孔隙率高、制备过程简单且制备成本低, 但不适用于熔点高的金属或金属间化合物的制备。受金属熔融时粘度的影响, 所得到的金属多孔材料容易出现孔隙分布不均匀、力学性能差等问题^[12]。常见的液态金属

凝固法主要包括共晶凝固法、铸造法、熔体发泡法和熔体注气法等。

2.2.1 固-气共晶定向凝固法

共晶凝固法是在一定压力和气氛下将氢气溶解于液态金属中, 通过调控压力、冷却速度和散热方向等条件即可得到气孔排列方向、形状、气孔率和孔径分布可控的定向规则多孔结构。这是最早由乌克兰学者 Shapovalov-Gasar 提出的一种制备多孔金属的新颖的工艺方法, 因此又被称为 Gasar 工艺^[17]。Gasar 工艺最大的难点是液态金属凝固速率控制的问题, 在定向凝固过程中, 由于低热导率金属上部冷却速率变慢, 难以制备出具有均匀孔隙尺寸和高孔隙率的结构, 因此该方法适用于 Cu, Ag 等金属及其合金材料, 不适用于碳钢和不锈钢等热导率低的金属材料的合成^[16, 17]。

李再久等^[42]用自行研制的 Gasar 连铸装置, 成功制出不同含量的 Cu-Zn 合金藕状多孔金属材料, 并进一步研究了 Zn 含量、试样下拉速率和氢气压力对藕状多孔材料孔隙参数的影响。研究表明: 随下拉速率和氢气压力的增加, 孔隙率略有增大, 而平均孔径逐渐减小; 随着 Zn 含量的增加, 气孔结构的规则性和均匀性变差, 气孔平均直径变大, 而气孔率呈现先减小后增大的趋势。Zhang 等^[43]联合 Gasar 和脱合金工艺制备双峰微/纳米多孔金属, 成功制备出了藕状 Cu-Mn 金属多孔材料。在此基础上, Song 等^[44]研究了孔形核、基体生长和凝固方式对 Gasar 法制备的藕状多孔铜材料孔结构和分布的影响, 多孔铜制造装置原理如图 3 所示。研究表明, 当基体中含有等轴晶时, 很难获得具有有序孔隙结构的材料; 当基质由柱状颗粒组成时, 可获得具有有序孔结构的材料。Zhou 等^[45, 46]采用 Gasar 工艺制备了孔隙率高达 55.3% 的藕状多孔 Mg-Mn 合金, 并进一步研究了 Mn, Zn 的添加及制备工艺参数对多孔 Mg-Mn 合金孔隙率、孔径和显微组织的影响。结果表明, Mn 的加入促进了含 Mn

图 3 藕状多孔铜制造装置原理图^[44]Fig. 3 Schematic of the fabrication apparatus for lotus-type porous copper^[44]

析出相的形成, 并提高材料的孔隙率和孔径。进一步通过实验证明了采用 Gasar 工艺可以制备出均匀且孔结构可控的藕状多孔 Mg-Zn-Mn 合金。

2.2.2 铸造法

铸造法分为熔模铸造法和渗流铸造法, 这 2 种方法均是利用铸造的原理, 先用耐火材料或者填料颗粒进行固化焙烧或模压成具有一定孔隙率的三维网状骨架的预制坯, 然后将液态金属浇入预制坯内, 待冷却凝固后除去耐火材料或填料颗粒, 从而得到与预制坯一致的金属多孔材料, 该多孔材料孔隙率一般在 60%~80%^[16, 17]。铸造法是制备通孔金属材料最为有效的方法之一, 此方法的优点是得到的材料孔隙连通、孔隙结构均匀、孔隙率高, 制备工艺简单、不受材质、形状和大小的限制, 可重复性好; 可用于制备多孔不锈钢、多孔铜、多孔铝、多孔镍等金属多孔材料^[47]。

Liang 等^[48]用渗流铸造法制得孔隙率为 58%~61% 的金属多孔铝, 该材料可用作蓄电池的栅极材料和锌电解的阳极材料。Yang 等^[49]用渗流铸造法制备出钢基复合泡沫材料, 并总结了其制备工艺, 渗流铸造法工艺如图 4 所示。Wang 等^[50]对采用反重力渗流铸造法制备的泡沫铝和采用传统渗流铸造法制备的泡沫铝的热性能进行了对比研究。研究表明, 这 2 种浸渗方法制备的泡沫铝的导热系数随粒径的增大有相似的增大趋势; 随着孔隙率的降低泡沫铝的导热系数反而提高; 在相同粒径条件下, 反重力渗流铸造法制备的开孔泡沫铝导热系数比较高。Karuppasamy 等^[51]以渗流铸造法制备了轻质蜂窝结构的金属泡沫铝, 分别研究了以 CaCO_3 和 NaCl 作为造孔剂制备出的金属多孔材料的孔隙状态。研究表明, 使用 CaCO_3 作为发泡剂只能制备出闭孔泡沫铝而使用 NaCl 作为造孔剂能制备出开孔泡沫铝。

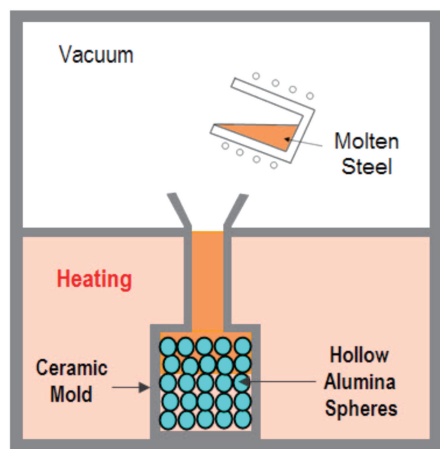


图 4 渗流铸造法工作原理示意图^[49]

Fig. 4 Schematic illustration of working principle of infiltration casting processing^[49]

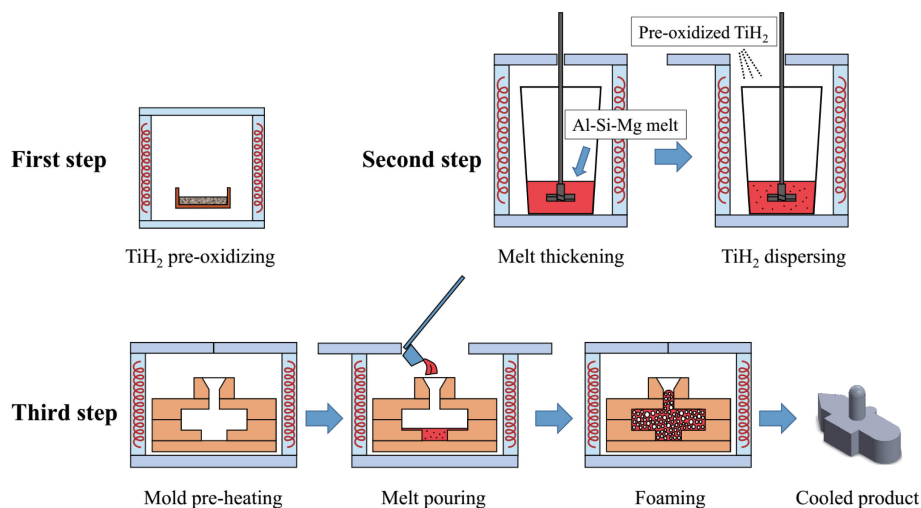
2.2.3 熔体发泡法

熔体发泡法是将金属加热到一定温度下, 在调节熔融金属粘度以后, 向熔融金属中吹入气体或加入金属发泡剂, 在热的作用下发泡剂分解释放出气体, 气体在金属液体内形成气泡, 待金属液冷却凝固后即可形成金属多孔材料。常用的增粘剂主要有 SiC 、 Al_2O_3 以及 MgO 等; 常用的气体一般是空气、氮气、氩气和二氧化碳等; 金属发泡剂一般选择氢化钛、氢化锆、氢化钙和氢化镁等金属氢化物^[16, 17]。

Yang 等^[52]以碳酸钙粉末为发泡剂, 采用熔体发泡法制备了孔隙度为 60%~85%、孔径为 1.5 mm 的泡沫铝。在此基础上, Heidarighaleh 等^[53, 54]以 TiH_2 和 CaCO_3 粉为发泡剂, 在不添加任何稳定剂颗粒的情况下采用熔体发泡法制备了 A356 铝合金多孔材料, 研究了发泡剂用量、保温时间、炉内搅拌时间等发泡条件对泡沫试样的稳定机理及效果。结果表明, 在 CaCO_3 质量分数为 3% 的发泡剂的作用下, 搅拌时间为 4 min, 保温时间为 10 min, 可获得孔径分布均匀的泡沫铝。随保温时间从 10 延长至 30 min 泡沫铝的孔隙率从 60% 增加 86%。提高 CaCO_3 的加入量, 吸收的能量减少, 孔径的平均大小分别从 1.5 增加到 3.1 mm。Yuan 等^[55]把熔体发泡法进一步改进成新型的浇铸-发泡法, 浇铸-发泡法原理如图 5 所示, 并将该方法用于制备形状复杂的泡沫铝件。将预氧化的 TiH_2 分散到加厚的 Al-Si-Mg 共晶合金熔体中, 制备出可发泡、可流动的前驱合金熔融体; 然后将聚丙烯酰胺倒入加热的模具中, 发泡填充模具腔, 然后凝固, 得到形状复杂的泡沫零件。在这个过程中模具的尖锐角也完全可以填充金属多孔材料, 充分显示了浇铸-发泡法的极限填充能力和成型能力。An 等^[56]为了克服传统熔体发泡法制备出的泡沫铝脆性的问题, 研究了一种高韧性泡沫铝的非增稠发泡技术。该技术将发泡混合物直接混合到纯铝熔体中, 而不进行增稠处理。所制备出的泡沫铝具有较高的弯曲韧性和能量吸收能力, 屈服强度是传统泡沫铝的 2 倍。Astarai 等^[57]使用氢化物发泡剂, 采用熔体发泡法制备闭孔泡沫 Zn-Al 合金, 并在准静态条件下研究该合金形态和压缩性能之间的关系。结果表明其应力-应变行为具有典型的闭孔金属多孔材料和脆性金属多孔材料的特征, 在平稳阶段的控制变形机制是脆性破碎。

2.2.4 熔体注气法

熔体注气法是在熔融的金属熔液中加入添加剂以使金属熔液获得合适的粘度, 然后从外源将氨气或惰性气体等吹入熔融金属熔液的底部, 并用搅拌器不断搅拌使孔隙分布均匀, 待熔融金属冷却凝固后形成金属多孔材料的方法^[23]。目前对熔体注气发泡的研究不多, 其中

图 5 浇铸-发泡法流程示意图^[55]Fig. 5 Schematic diagram of cast-foaming method procedure^[55]

Wang 等^[58]取得的进步最为显著。Wang 等^[58]采用的制备工艺的主要特点表现在压缩空气的分配方式上,采用沿水平方向连续往复运动螺旋桨代替了固定螺旋桨。与固定螺旋桨相比,螺旋桨往复搅拌改善了闭孔泡沫铝的孔隙尺寸和孔隙大小的均匀性。将压缩空气引入铝复合材料熔体中,铝复合熔体在螺旋桨的剧烈搅拌下产生强大的旋流,对注入的空气施加剪切力,气泡上升到熔体内部形成闭孔结构。但螺旋桨往复运动的搅拌使上升到熔体内的孔隙分布更加均匀。

在液态金属凝固法中铸造法制备出来的金属多孔材料孔隙率高、可重复性好、生产成本低,但该方法很难制备毫米级以下孔径尺寸的高孔隙率金属多孔材料;Gasar 工艺的难点是液态金属凝固速率控制的问题,所以它适用于制备导热性能很强的高孔隙率金属多孔材料;熔体发泡法和注气法的使用关键是选择合适的发泡剂和注气方式,一般用于制备高孔隙率多孔铝。

2.3 金属沉积法

金属沉积法首先需要获得非凝聚态金属,如将气态金属或等离子态金属等作为中间体,在非凝聚态金属沉积过程中,利用金属沉积行为或沉积基体的结构特征等途径形成金属多孔体^[16];根据非凝聚态金属产生方式的不同,金属沉积法可以分为电沉积法、气相沉积法以及溅射法等^[17]。用金属沉积法制备的金属多孔材料优点是材料的孔隙率高(可达 90% 以上)而且分布均匀,具有三维网状结构;可选的材料比较广泛,比如 Ni, Cr, Ag, Cu, Sn 等;该方法应用最广的是制备多孔铜和多孔镍,金属沉积法可大量应用于散热材料和电池材料等领域^[59]。常见的金属沉积法有电沉积法、气相沉积法和磁控溅射法等。

2.3.1 电沉积法

电沉积法是以三维网状结构的高开孔隙率有机海绵体为基体,将基体经过清洗和导电化处理过程后,放入欲沉积金属的盐溶液中进行电镀工艺,随后经过煅烧还原烧结过程即可制备出高孔隙率金属多孔材料,电沉积法可制备出孔隙率高达 80%~99% 的金属多孔体^[17]。

田庆华^[60]用电沉积法制备出金属锌的多孔材料,探索出电沉积制备多孔锌的优化工艺参数,制备出的多孔锌孔隙分布均匀、孔隙率高,内部为相通的三维立体网格。宫凯^[61]用喷射电沉积法成功制备了孔隙率高达 78.6% 的金属多孔镍样品;并对制备的多孔镍的表面形貌、孔隙结构、显微组织和力学性能进行了研究。Antenucci 等^[62]提出了一种新的低温沉积方法,将石墨烯电沉积在开孔泡沫铝上,将石墨烯在传导方面的优越特性与泡沫铝相结合。研究了操作参数对涂覆泡沫铝整体性能的影响,验证了石墨烯在提高金属开孔泡沫铝热导率方面具有重要作用。Hokamoto 等^[4]用电沉积的方法在泡沫镍表面沉积了镍铁合金,并研究了电沉积参数对泡沫镍铁合金厚度和铁含量的影响。结果表明,合金镀层厚度随电流密度、温度、pH 值和镀液中 $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 比值的增加而增加。合金镀层中的 Fe 含量随电流密度和溶液 pH 值的增加而增加,随温度和溶液中 $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 比值的增加而降低。Janphongsri 等^[63]用电沉积法研究了电沉积铜涂层聚氨酯开孔泡沫塑料的压缩响应。结果表明,与未涂覆铜涂层的聚氨酯开孔泡沫塑料相比,涂覆了铜涂层的聚氨酯开孔泡沫塑料表现出更强的压缩响应,具有更强的韧性。

2.3.2 气相沉积法

气相沉积法包括物理气相沉积法和化学气相沉积法。

物理气相沉积法是用电子束加热或其它加热方式使将要沉积的金属变成气态,然后将气态金属通过冷凝沉积在相应的多孔基材上,经高温烧结,基体分解而得到金属多孔材料。化学气相沉积是将基体放入镀液中进行化学镀,得到均匀附着于基体表面的金属层,常见的镀层有 Cu, Ni, Fe, Co 和 Pd 等金属^[64]。

Zhang 等^[65]用电化学镀的方法在多孔钛铝合金上制备了致密的 Pd/TiO₂/Ti-Al 复合膜,研究表明该镀层具有很高的结合强度和热稳定性,同时对 N₂/H₂ 具有高选择性。Lee 等^[66]通过化学气相沉积法在镍泡沫上生长氯化氮,合成了过渡金属包覆的碳纳米纤维,并将该纤维作为锂二次电池的正极材料。Kaur 等^[67]采用化学气相沉积法在泡沫铜和泡沫镍表面直接生长碳纳米管,然后采用浸涂法沉积还原氧化石墨烯。基于金属泡沫材料在三维场发射体具有良好的场发射特性,预示了该材料在各种场发射领域的应用潜力。Zhao 等^[68]用化学气相沉积法将三元金属磷化物 FeMnP 沉积到石墨烯保护的多孔镍上,构建出坚固和高活性的电催化剂。这种稳定高效的电催化剂能使 H₂O 全面裂解为 H₂ 和 O₂,该裂解反应是开发多种清洁能源技术的关键步骤。Carpenter 等^[69]采用化学气相沉积工艺将羰基镍沉积在聚氨酯泡沫上制成多孔镍,并将该多孔镍用作催化剂载体。Olurin^[70]等采用化学气相沉积在网状聚氨酯泡沫上沉积了金属多孔镍以提高聚氨酯泡沫的强度和延展性。研究分析表明镀镍聚氨酯泡沫强度和延展性的强化是晶粒尺寸减小、固溶强化、位错增加和纳米孔隙率增大综合作用的结果。

2.3.3 磁控溅射法

磁控溅射法与物理气相沉积法相似,均是在保护性气氛下沉积金属原子或离子,且都需要将多孔基体作为模板。磁控溅射法是在磁控反应器内,采用阴极溅射的方式在基体上沉积一层夹杂有保护性气体原子的金属膜层,在随后的加热过程中一方面使金属熔化,另一方面使夹杂的气体膨胀,在金属层中形成孔隙,待冷却后孔隙保留下来即可得到金属多孔材料^[17];由于整个过程中未发生化学变化,因此又可将磁控溅射法称为物理气相沉积法。磁控溅射法制备的金属多孔材料的孔隙一般为闭孔结构,孔隙率很高,可达到 80% 以上,而且可以通过调节气体压强控制材料孔隙率,可控性良好。Li 等^[71]通过采用磁控溅射法在金属多孔铜表面沉积氧化锌多孔纳米粒子来制备热管金属多孔芯。Lu 等^[72]采用磁控溅射法将金属锂沉积到铜泡沫上,起到表面改性的作用。在锂电池阳极表面结构上能精确地控制镀锂和脱锂,这对锂金属电池的实际应用具有重要意义。Santos 等^[73]运用磁控溅射技术在多孔氧化铝表面沉积镍多孔薄膜,为生

产多相能量转换催化剂开辟了新的方法。Shishkin 等^[74]用磁控溅射法在复合泡沫和金属基复合泡沫中间沉积了具有抗电磁干扰性能的轻质填充材料空心微珠,以提高金属基复合材料中基体与填料之间的界面强度。

金属沉积法中电沉积法和磁控溅射法制备出来的金属多孔材料的孔隙率很高,有的甚至能达到 98% 以上,缺点是生产成本极高、能耗大。电沉积法和磁控溅射法一般用于制备尺寸较小的高孔隙率金属薄膜材料和球壳材料。气相沉积法是在材料表面镀上一层很薄的高孔隙率金属多孔薄膜,所得复合材料可用于制备金属膜材料。气相沉积法使用的关键是选择适当的沉积方式,否则无法克服沉积层之间应力分布不均导致材料失效的缺点。

2.4 三维打印成形技术

三维打印成形技术简称 3D 打印,3D 打印又可称为增材制造,是一种以数字模型为基础,将各类材料进行逐层打印,构建具有精密复杂结构物体的技术,其优点有使用设备简单、材料类型广泛、工作过程无污染等^[2]。根据所使用的成型材料以及依靠的凝结热源不同,3D 打印可分为:分层实体制造工艺技术、选区电子束激光烧结技术、电子束烧结快速成形技术和熔融沉积成型技术等。李伟^[75]以镍及镍合金粉末为原料,聚乙烯醇水溶液为粘结剂,通过 3D 打印技术成功制备出多孔金属镍催化剂。亢宁宁^[76]以异形钛粉与球形钛粉为原料,通过选区激光熔化技术制备了含石墨烯的多孔钛,降低了增材制造用钛粉的成本,解决了多孔钛的骨架与孔型分布不对称等结构问题。Singh 等^[77]采用电子束烧结快速成形技术制备出孔隙率高达 88% 的均匀梯度开孔泡沫铜。Mostafaei 等^[78]用激光烧结技术制备出了孔隙率为 50%~60% 的磁性 Ni-Mn-Ga 合金多孔材料。Tan 等^[79]利用增材制造技术制备了梯度多孔 TiNi 生物骨架,该生物骨架孔隙梯度分布水平和人体骨骼相似,孔隙率和孔径分别在 43%~76% 和 340~760 μm。

3 高孔隙率金属多孔材料的应用

多孔材料是兼具结构和功能于一体的重要材料,在某些场合主要作为结构用途,而在另一些场合主要作为功能用途,还有一些场合则同时发挥着结构和功能的双重作用^[80]。金属多孔材料兼备了多孔材料的绝大部分优异性能,而高孔隙率金属多孔材料更是把低密度、高孔隙率、高比表面积、高连通孔隙度和均匀性等人们期望的性能综合在了一起,它是多孔材料的巅峰状态,是许多金属多孔材料和其它多孔材料望尘莫及的,近年来高孔隙率金属多孔材料广泛应用于过滤分离、生物医学、电池催化、吸声降噪、高效热交换等诸多领域^[2]。

3.1 过滤分离领域

相较于孔隙率较低的金属多孔材料和其它多孔材料, 高孔隙率金属多孔材料具有比表面积和容尘面积大、流通能力强、过滤精度高、使用寿命长、透气性好和孔道均匀稳固等特点^[2]。由于高孔隙率金属多孔材料具有优良的渗透性, 因此液体或气体的过滤与分离是高孔隙率金属多孔材料最重要的应用领域, 利用多孔金属的孔道对流体介质中固体离子的捕集和阻留作用, 可将气体和液体进行过滤与分离, 从而达到介质净化与分离作用^[10]。

姬忠礼等^[81]总结了金属多孔材料在高温气体过滤领域的发展概况, 使用金属多孔元件进行过滤可以使高温气体的过滤效率达到 99.9% 以上, 可有效过滤粒径在 1 μm 以上的颗粒, 净化后的气体中颗粒物含量低于 5 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。Wang 等^[82]制备了纳米级分层多孔金属-有机骨架以吸收空气中的酸性气体和氮氧化物, 该多孔金属-有机骨架成为有毒化学过滤的广谱吸附剂, 如图 6 所示, 它对多种污染物的高容量吸附和强保留的能力对实际过滤应用具有重要意义, 并将有助于下一代过滤技术的革新和发展。

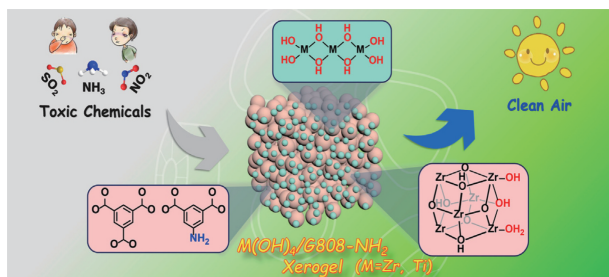


图 6 金属-有机骨架复合纳米结构的广谱吸附剂示意图^[82]

Fig. 6 Schematic diagram of metal-organic framework composite nanoarchitectures for toxic chemical filtration^[82]

3.2 生物医学领域

人体骨骼受到损伤或断裂时, 为了修复其原有组织, 需要用到承力的金属材料, 经大量的体外测试和长期的临床应用表明, 钛和钛合金具有良好的力学性能和生物相容性^[2]。医学上可用作人体骨骼替代材料的应满足材料与生物相容性好、具有能够用于细胞向内生长和营养物质交换的高度多孔结构的互连性、可用于细胞附着增殖和分化的表面适合性、与宿主硬组织的机械生物相容性, 包括具有足够的强度和类似的弹性模量, 以防止应力屏蔽等要求^[83]。

Spece 等^[84]整合了近几年 3D 打印 $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ 在股骨髁方面的研究成果, 为 $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ 在骨科和脊柱应用中使用多孔生物材料提供了基础。Tan 等^[79]根据人体骨骼微观分级多孔结构, 用三维软件设计仿生梯度多孔结构, 并

用增材制造的方法制备出了生物相容性良好的马氏体 NiTi 金属多孔材料, 仿生过程如图 7 所示; 与其它常见的金属多孔生物材料相比, 仿生梯度多孔结构样品表现出超高的比强度, 同时保持低杨氏模量和良好的延展性; 在生物力学相容性方面, TiNi 梯度网络结构样品在密度、拉伸/压缩不对称、弹性模量和压缩强度方面均与天然骨骼的参数匹配良好。仿生梯度多孔结构支架模拟真实的骨骼结构, 可以更好地适应原生组织并满足各种生物学需求, 通过最大限度地减少骨和植入物之间的不良相互作用来提高其力学相容性。

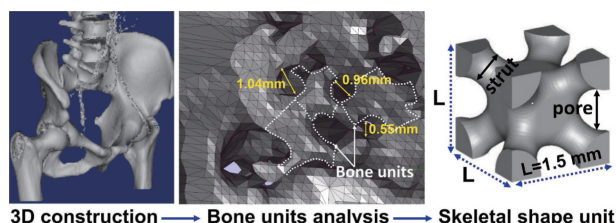


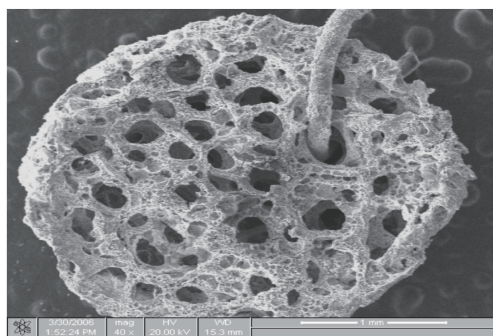
图 7 仿生梯度多孔结构仿生骨细胞的设计过程^[79]

Fig. 7 Design process of functionally graded lattice structure biomimetic bone cells^[79]

3.3 电池和催化领域

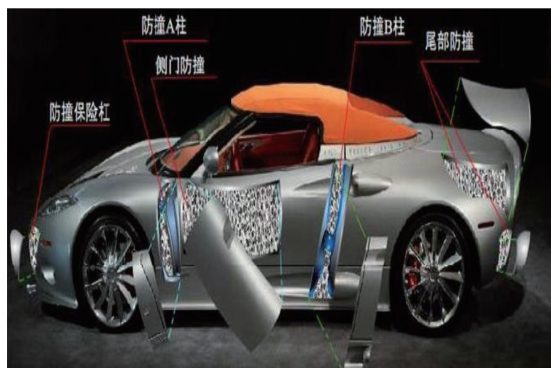
高孔隙率金属多孔材料具有良好的导电性、极高的比表面积、高的三维连通孔隙度等优点, 与其它材料相比, 同等质量和体积下高孔隙率金属材料能容纳的活性物质更多、电极容量更大、比能量更高, 在单位时间内反应效率更快, 催化效果更好。用这种材料制成的电极可以高效快速地完成充放电和相关化学反应, 因为电极的有效比表面积越大, 电化学反应界面就越多, 电极效率也就越高。如德国 Hoppecke 生产的 NFC 型镍镉电池采用孔隙率为 90% 的多孔镍基板, 使得该镍镉电池的容量比其他同型号电池提高了 30% 以上^[80]。将高孔隙率多孔镍用于化学反应器中, 由于增加了反应的比表面积, 从而提高了化学单元的性能。Du 等^[85]用水热工艺制备了由纳米片构成的分级多孔镍基金属有机骨架。用纳米片构建的分级多孔结构可以为电化学反应提供更多的活性中心, 可以组装出功率高达 6.03 $\text{kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的非对称超级电容器, 因此多层多孔镍基金属有机骨架在高性能超级电容器中具有广阔的应用前景。

Long 等^[86]以氯化镍和草酸为原料, 采用热沉积法制备出了多孔镍纤维, 并将该多孔镍纤维作为乙醇燃料电池的阳极催化剂, 显著提高了燃料电池的电催化峰值电流。Jason 等^[87]采用软模板法结合电沉积法开发出了高比表面积多孔镍电极, 用这种电极制备的电容器电极的电极表面积是普通碳基电极的 60~200 倍, 极大地提高了电极储能效果, 多孔镍电极的微观结构如图 8 所示。

图 8 泡沫镍电极的扫描电子显微镜照片^[87]Fig. 8 Scanning electron microscope image of nickel foam electrode^[87]

3.4 吸声降噪领域

随着国家工业化进程的脚步加快, 噪声污染已经成为继土地污染、水污染、空气污染之后的第四大污染, 不但严重危害人的听觉能力和神经系统, 而且还会引发多种听觉疾病^[30]。由于具有独特的开孔孔隙和半开孔孔隙结构, 因此金属多孔材料具有吸收和降低噪音的能力, 可用来吸声与降噪; 相较于传统的吸声材料, 金属多孔材料的强度和刚性良好, 其高阻燃性、耐气候性、低的吸湿性和优越的抗冲击能力等都是传统的吸声材料所不可比拟的; 因此金属多孔材料在飞机、高铁、汽车和城市建筑物等领域的噪声控制方面都有着广泛的应用, 如图 9 为金属多孔材料在汽车上的应用^[80]。

图 9 金属多孔材料在汽车上的应用^[80]Fig. 9 Application of metal porous materials in automotive component^[80]

王建忠等^[30]为解决精密电子元件的噪声处理问题, 采用真空烧结技术制备了厚度为 3~4 mm 的金属多孔纤维复合材料。研究表明, 当金属纤维多孔材料的厚度为 2 mm 时, 选择梯度复合结构进行噪声处理的效果最好; 同时在梯度金属纤维多孔材料层间添加单层金属薄板后, 可显著提高该多孔材料的吸声系数。敖庆波等^[29]以不锈钢纤维毡为原料, 利用低温烧结技术制备了由不锈钢纤维多孔材料和金属薄膜组成的膜复合材料, 并进一步分析了结构参数对膜复合材料吸声性能的影响效

果。结果表明, 薄膜材料的加入使金属纤维多孔材料的低频吸声性能有明显提高。李东峰^[88]采用真空烧结法制备了不同丝径、不同厚度、不同孔隙率的钛纤维多孔材料, 研究了丝径、厚度、孔隙率等参数对钛纤维多孔材料高温吸声性能的影响。结果表明, 丝径为 70 μm 的试样孔径分布集中、大小均匀, 丝径为 120 μm 的试样孔径较大、分布分散; 该材料吸声系数随着材料孔隙率的变大而增大, 平均吸声系数随着材料厚度的增加而有所增大。

3.5 高效热交换领域

相对于陶瓷材料和有机高分子材料而言, 金属多孔材料因具有高的热传导系数以及高比表面积, 能与周围气体和液体迅速进行热交换, 成为热交换和加热、散热的常用材料。高传导性的 Cu, Al 等开孔材料在工业炉、热交换器、燃烧器和热能储存设备等领域均有广泛的应用^[80]。

支浩等^[89]采用烧结法制备了不锈钢纤维多孔换热管, 并对其制备方法和沸腾换热性能进行了研究。结果表明, 当过热度小于 20 $^{\circ}\text{C}$ 时, 孔隙度小于 90% 的金属纤维多孔表面换热管的换热性能比光管好, 其中 85% 孔隙度的金属纤维多孔表面换热管的传热系数是光管传热系数的 2 倍。Yang 等^[90]为解决因低导热系数而严重限制了相变材料储能效率的问题, 建立了管壳式储能装置的二维轴对称自然对流模型, 对相变材料的熔化充注过程进行了数值模拟。结果表明, 金属多孔材料可以显著地增强传热, 主要原因是金属多孔材料降低了传热流体中的热阻; 同时, 在多孔介质中嵌入传热流体和相变材料的 2 个区域可以提供传热强化; 此外在相变材料中嵌入金属多孔材料可以提高相变材料的温度均匀性。Mohammadpour 等^[91]采用计算机数值模拟的方法计算流场, 数值研究了金属多孔层完全或部分包裹的恒温管在均匀空气横流作用下的层流强制对流换热情况。研究结果表明, 通过在裸管上覆盖一层具有合适热物理性质的多孔金属层, 可以显著提高雷诺数流动下的传热速率, 这对工业热工设计具有重要意义。Alvandifar 等^[92]对金属泡沫层包裹的 5 排管束的传热和压降进行了数值研究。结果表明, 与裸管组相比, 在管上覆盖一层薄的金属泡沫层可以显著提高管的传热效果。这种结果对于设计效率更高、成本更低的工业换热器和新一代风冷式热交换器极为重要。

3.6 其他应用领域

金属多孔材料除了在上述领域应用外, 还因具有轻质、高比强度、良好的导电性和特有的微波信号等优点, 在汽车工业、航空航天、阻尼减震以及电磁屏蔽和防仿材料等诸多领域均有广阔的应用前景。

4 结 语

制备金属多孔材料的方法有很多种,本文总结了一些常见的高孔隙率金属多孔材料的制备方法,如金属纤维烧结法、熔体注气法和金属沉积法等。高孔隙率多孔材料突出的优点就是比表面积大、有连通的三维结构、导电导热性好,在很多领域都有广泛的应用。随着科技的发展,工业化进程加快,增材制造、电子束快速成型等技术被广泛应用于高孔隙率多孔材料的制备加工。在工业化生产中,高孔隙率多孔材料的生产成本还很高;与此同时在控制高孔隙率的同时控制孔隙的均匀性和孔隙精度方面需要进一步研究。因此高孔隙率多孔材料在降低生产成本、制备孔隙精度和均匀性的控制研究上将越来越成为一种趋势。

参考文献 References

- [1] 崔洪芝. 多孔金属间化合物/陶瓷载体材料研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2009.
CUI H Z. Study on Porous Intermetallic Compound/Ceramic Carrier Material[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2009.
- [2] 奚正平, 汤慧萍. 烧结金属多孔材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 344.
XI Z P, TANG H P. Sintered Metal Porous Material[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 344.
- [3] ZHANG W, JIAO X Y, FENG P Z, *et al.* Intermetallics [J], 2016, 68(1): 95-100.
- [4] HOKAMOTO K, VESENJAK M, REN Z. Materials Letters [J], 2014, 137(12): 323-327.
- [5] ALVANDI-TABRIZI Y, WHISLER D A, KIM H, *et al.* Materials Science and Engineering A [J], 2015, 631(4): 248-257.
- [6] DONG G, JIU H, LI J. Journal of Alloys & Compounds [J], 2015, 626(4): 29-34.
- [7] NAGA S M, EL-KADY A M, EL-MAGHRABY H F, *et al.* Journal of Biomaterials Applications [J], 2013, 28(6): 813-824.
- [8] DENG X G, WANG J K, LIU J H, *et al.* Ceramics International [J], 2015, 41(7): 9009-9017.
- [9] 刘亚南. 多孔 FeAl 基金属间化合物的制备及性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
LIU Y N. Study on the Synthesis and Properties of Porous Fe Al-Based Intermetallics [D]. Xuzhou: China Mining University, 2018.
- [10] 宝鸡有色金属研究所. 粉末冶金多孔材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 208.
Baoji Nonferrous Metal Research Institute. Powder Metallurgy Porous Materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978: 208.
- [11] 左孝青, 孙加林. 材料科学与工程学报 [J], 2004(3): 145-149.
ZUO X Q, SUN J L. Journal of Materials Science and Engineering [J], 2004(3): 145-149.
- [12] 刘京雷, 叶先勇, 何元章, 等. 材料导报 [J], 2013, 27(13): 90-93.
- LIU J L, YE X Y, HE Y Z, *et al.* Materials Reports [J], 2013, 27(13): 90-93.
- [13] 汤慧萍, 王建, 逯圣路, 等. 中国材料进展 [J], 2015, 34(3): 225-235.
TANG H P, WANG J, LU S L, *et al.* Materials China [J], 2015, 34(3): 225-235.
- [14] 汤慧萍, 谈萍, 奚正平, 等. 稀有金属材料与工程 [J], 2006, 35(A02): 428-432.
TANG H P, TAN P, XI Z P, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2006, 35(A02): 428-432.
- [15] 吴靓. Ni 基多孔合金的制备及性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
WU L. Fabrication and Properties of Ni-Based Porous Alloys [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [16] BANHART J. Progress in Materials Science [J], 2001, 46(6): 559-632.
- [17] ASHBY M F, EVANS A, FLECK N A, *et al.* Applied Mechanics Reviews [J], 2002, 23(6): 119-120.
- [18] 肖健. 泡沫钛的结构和力学性能预测研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
XIAO J. Structural and Mechanical Prediction of Titanium Foams [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
- [19] XIAO J, CUI H, QIU G B, *et al.* Materials & Design [J], 2015, 88(11): 132-137.
- [20] 肖健, 邱贵宝, 廖益龙, 等. 稀有金属材料与工程 [J], 2015, 44(7): 1724-1729.
XIAO J, QIU G B, LIAO Y L, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2015, 44(7): 1724-1729.
- [21] 肖健, 邱贵宝, 廖益龙, 等. 稀有金属材料与工程 [J], 2015, 44(10): 2583-2588.
XIAO J, QIU G B, LIAO Y L, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2015, 44(10): 2583-2588.
- [22] TAICHI M, TAKAYUKI T, SHOKO F, *et al.* Materials Transactions [J], 2017, 58(12): 1742-1748.
- [23] WANG H, ZHU D F, WU Y, *et al.* Journal of Iron and Steel Research International [J], 2021, 28(2): 125-132.
- [24] KOSTORNOV A G, PODREZOV Y N, BEZMYANNYI Y G, *et al.* Powder Metallurgy & Metal Ceramics [J], 2006, 45(1/2): 35-39.
- [25] ZHU J, SUN J, TANG H, *et al.* Powder Technology [J], 2016, 30(1): 1235-1241.
- [26] WANG J Z, AO Q B, MA J, *et al.* Applied Acoustics [J], 2019, 145(2): 431-438.
- [27] 敖庆波, 王建忠, 李爱君, 等. 稀有金属材料与工程 [J], 2017, 46(2): 387-391.
AO Q B, WANG J Z, LI A J, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2017, 46(2): 387-391.
- [28] 敖庆波, 王建忠, 马军, 等. 稀有金属材料与工程 [J], 2019, 48(10): 165-169.

- AO Q B, WANG J Z, MA J, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2019, 48(10): 165–169.
- [29] 敖庆波, 王建忠, 马军, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2020, 49(11): 213–216.
- AO Q B, WANG J Z, MA J, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2020, 49(11): 213–216.
- [30] 王建忠, 汤慧萍, 敖庆波, 等. 中国材料进展[J], 2017, 36(7): 550–556.
- WANG J Z, TANG H P, AO Q B, *et al.* Materials China[J], 2017, 36(7): 550–556.
- [31] 汪天尧, 周芸, 孙亚东, 等. 稀有金属[J], 2018, 42(12): 1301–1308.
- WANG T Y, ZHOU Y, SUN Y D, *et al.* Rare Metals[J], 2018, 42(12): 1301–1308.
- [32] LI H, LIU R, CHEN J, *et al.* Journal of Materials Research and Technology[J], 2020, 9(3): 3149–3157.
- [33] WANG Z B, CHEN J, LIU R T, *et al.* Advanced Powder Technology[J], 2020, 31(8): 3433–3439.
- [34] 马运柱, 史政, 刘文胜, 等. 粉末冶金技术[J], 2017(3): 216–222.
- MA Y Z, SHI Z, LIU W S, *et al.* Powder Metallurgy Technology[J], 2017(3): 216–222.
- [35] YEH C L, CHONG M H. Ceramics International[J], 2017, 43(10): 7560–7564.
- [36] LEVASHOV E A, MUKASYAN A S, ROGACHEV A S, *et al.* International Materials Reviews[J], 2017, 62(4): 203–239.
- [37] YEH C L, SUN W E. Journal of Alloys & Compounds[J], 2016, 669(5): 66–71.
- [38] JIAO X Y, CAI X P, NIU G, *et al.* Progress in Natural Science: Materials International[J], 2019, 29(4): 447–452.
- [39] JIAO X Y, FENG P Z, LIU Y N, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2018, 33(18): 1–9.
- [40] DANG T N, THANH H K, DUNG T V, *et al.* Applied Mechanics and Materials[J], 2019, 889(3): 211–215.
- [41] LIU Y N, CAI X P, SUN Z, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2019, 21(4): 1–10.
- [42] 李再久, 金青林, 杨天武, 等. 中国有色金属学报[J], 2014, 24(6): 1531–1537.
- LI Z J, JIN Q L, YANG T W, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2014, 24(6): 1531–1537.
- [43] ZHANG X M, LI Y X, LIU Y, *et al.* Materials Letters[J], 2013, 92(2): 448–451.
- [44] SONG Q L, JIN Q L, LI Z J, *et al.* Transactions of the Indian Institute of Metals[J], 2017, 70(6): 1–9.
- [45] ZHOU C X, LIU Y, ZHANG H W, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2020, 30(6): 1524–1534.
- [46] ZHOU C X, LIANG G Q, LIU Y, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2021, 78(4): 48–58.
- [47] 王辉, 周向阳, 龙波, 等. 中国有色金属学报[J], 2013, 23(4): 1034–1039.
- WANG H, ZHOU X Y, LONG B, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2013, 23(4): 1034–1039.
- [48] LIANG X L, LUO H J, MA X T, *et al.* Materials Science Forum[J], 2018, 933(10): 61–67.
- [49] YANG Q Z, WEI Y P, MIAO Z Q, *et al.* Materials Science Forum[J], 2018, 933(15): 129–135.
- [50] WANG H, ZHOU X Y, LONG B, *et al.* Journal of Central South University[J], 2014, 21(7): 2567–2571.
- [51] KARUPPASAMY R, BARIK D, SIVARAM N M, *et al.* International Journal of Materials Engineering Innovation[J], 2020, 11(1): 34–50.
- [52] YANG D H, CHEN J Q, LEI W, *et al.* Journal of Iron and Steel Research International[J], 2018, 25(1): 90–98.
- [53] HEIDARIGHALEH M, EHSANI N, BAHARVANDI H R, *et al.* Metals and Materials International[J], 2020, 27(1): 3856–3861.
- [54] HEIDARIGHALEH M, EHSANI N, BAHARVANDI H R, *et al.* International Journal of Metalcasting[J], 2020, 15(3): 899–905.
- [55] YUAN G Z, LI Y X, ZHOU X, *et al.* Materials Letters[J], 2021, 293(6): 67–73.
- [56] AN Y K, MA H, ZHANG J S, *et al.* Journal of Materials Processing Technology[J], 2021, 296(11): 2–12.
- [57] ASTARAE A H, SHAHVERDI H R, ELAHI S H, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2015, 25(1): 162–169.
- [58] WANG D Q, SUN C X. Journal of Materials Science[J], 2008, 43(8): 2825–2832.
- [59] 陈劲松, 杨建明, 乔斌, 等. 热加工工艺[J], 2012(22): 20–22.
- CHENG J S, YANG J M, QIAO B, *et al.* Hot Working Technology[J], 2012(22): 20–22.
- [60] 田庆华. 电沉积法制备金属锌泡沫材料[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- TIAN Q H. Preparation of Metallic Zinc Foam by Electrodeposition[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [61] 宫凯. 喷射电沉积法制备多孔金属镍机理、工艺及应用研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
- GONG K. Study on the Mechanism, Process and Application of Porous Nickel Prepared by Jet Electrodeposition[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2010.
- [62] ANTENUCCI A, GUARINO S, TAGLIAFERRI V, *et al.* Materials & Design[J], 2015, 71(4): 78–84.
- [63] JANPHONGSRI W, BOONYONGMANEERAT Y, JEANANISILAWONG P. Advanced Materials Research[J], 2014, 932(5): 381–385.
- [64] KELLY P J, O'BRIEN J, ARNELL R D. Vacuum[J], 2004, 74(1): 1–10.
- [65] ZHANG D Q, ZHOU S Y, FAN Y Q, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2012, 387(9): 24–29.
- [66] LEE C S, YUN H Y, CHOI J Y. Carbon-Based Nanofillers and

- Their Rubber Nanocomposites[J], 2019, 978(12): 225–242.
- [67] KAUR G J, PULAGARA N V, KUMAR R, *et al.* Diamond and Related Materials[J], 2020, 106(6): 256–263.
- [68] ZHAO Z H, SCHIPPER D E, LEITNER A P, *et al.* Nano Energy[J], 2017, 39(9): 444–453.
- [69] CARPENTER G, WRONSKI Z S, PHANEUF M W. Materials Science and Technology[J], 2004, 20(11): 1421–1426.
- [70] OLURIN O B, WILKINSON D S, WEATHERLY G C, *et al.* Composites Science & Technology[J], 2003, 63(16): 2317–2329.
- [71] LI L Q, YAO H C, WANG Y F, *et al.* Journal of Thermophysics and Heat Transfer[J], 2021, 35(1): 1–8.
- [72] LU S T, WANG Z D, YAN H, *et al.* Journal of Energy Chemistry[J], 2019, 5(41): 14–24.
- [73] SANTOS A M, CATAPAN R C, DUARTE D A. Vacuum[J], 2021, 10(194): 55–65.
- [74] SHISHKIN A, HUSSAINOVA I, KOZLOV V, *et al.* JOM: The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society[J], 2018, 70(5): 1319–1325.
- [75] 李伟. 金属催化剂 3D 打印制备技术与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- LI W. Preparation Technology and Properties of Metal Catalysts for 3D Printing[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [76] 亢宁宁. 石墨烯调控 3D 打印高强高孔隙率功能钛的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2020.
- KANG N N. The Research on Graphene-Regulated Functional Titanium with High Strength and High Porosity by 3D Printing[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2020.
- [77] SINGH G, PANDEY P M. Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 761(6): 125–138.
- [78] MOSTAFAEI A, KIMES K A, STEVENS E L, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 131(6): 482–490.
- [79] TAN C L, ZOU J, LI S, *et al.* International Journal of Machine Tools and Manufacture[J], 2021, 167(8): 37–46.
- [80] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 341.
- LIU P S. Introduction to Porous Materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004: 341.
- [81] 姬忠礼, 栾鑫, 苗林丰. 化工进展[J], 2020, 39(6): 8–15.
- JI Z L, LUAN X, MIAO L F. Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2020, 39(6): 8–15.
- [82] WANG X B, LI L, LI K, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2021, 606(1): 272–285.
- [83] O'BRIEN F J. Materials Today[J], 2011, 14(3): 88–95.
- [84] SPECE H, BASGUL C, ANDREWS C E, *et al.* Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials[J], 2021, 109(8): 1436–1454.
- [85] DU P C, DONG Y M, LIU C, *et al.* Journal of Colloid & Interface Science[J], 2018, 518(2): 57–68.
- [86] LONG Y Y, ZHAN J, HUANG J Y. JOM: The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society[J], 2019, 71(4): 1485–1491.
- [87] JASON M, ROGER C, RENEE W, *et al.* MRS Proceedings[J], 2011, 973(1): 7–15.
- [88] 李东峰. 钛纤维多孔材料传热及高温吸声性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
- LI D F. Studies on Heat Transfer and High Temperature Sound Absorption Properties of Titanium Fiber Porous Materials[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016.
- [89] 支浩, 朱纪磊, 王建忠, 等. 热力发电[J], 2016, 45(7): 56–60.
- ZHI H, ZHU J L, WANG J Z, *et al.* Thermal Power Generation[J], 2016, 45(7): 56–60.
- [90] YANG X H, YU J B, GUO Z X, *et al.* Applied Energy[J], 2019, 239(1): 142–156.
- [91] MOHAMMADPOUR G M, SAFFAR A M, MANSOORI Z, *et al.* Journal of Heat Transfer[J], 2019, 141(1): 1–12.
- [92] ALVANDIFAR N, SAFFAR A M, AMANI E. International Journal of Heat and Mass Transfer[J], 2018, 118(3): 171–181.

(编辑 费蒙飞)