

多孔陶瓷制备工艺及性能研究

何 飞 赫晓东 李 瑶

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要 回顾了多孔陶瓷材料传统的制备工艺方法,比较了不同方法之间的优缺点。列举了获得特殊孔结构的新型工艺方法,这些方法均能明显地改善多孔陶瓷的性能。概述了多孔陶瓷的力学性能、渗透性、隔热性能等的表征方法,并对今后的研究前景和发展作了展望。

关键词 多孔陶瓷,孔隙,制备,性能

A Study on Preparation Techniques and Properties of Porous Ceramics

He Fei He Xiaodong Li Yao

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The traditional preparing methods of porous ceramics are reviewed and compared. In order to obtain the special pore structures, several new preparing methods by which porous ceramics properties are improved notably are enumerated. Their properties, such as mechanics, penetrability and insulation, were summarized. On the basis of the above, the future research and prospect were forecasted.

Key words Porous ceramics, Pore, Fabrication, Properties

1 前言

多孔陶瓷是一类经高温烧结,内部具有大量彼此连通孔或闭孔的新型陶瓷材料^[1~3]。随着制备方法的逐渐成熟和控制孔隙方法的不断改进,多孔陶瓷独特的性质越来越受到人们的重视,并已经在不同领域得到应用:冶金方面作为过滤器可除去液态金属中的杂质;石化应用方面,因其优良的化学稳定性可作为催化剂载体;汽车行业用来吸收发动机排放的有害气体;医学领域,可作为骨移植材料等。多孔陶瓷还可以作为吸音材料、隔热材料、敏感元件等。对于多孔陶瓷的研究,国内外学者已经进行了大量的工作,包括多孔陶瓷材料的概念研究、制备、基本性能与表征、应用领域等各个方面^[1~4]。

2 多孔陶瓷的工艺研究

多孔陶瓷传统的制备方法大体有如下几种:添

加造孔剂法、有机泡沫浸渍法、发泡法、溶胶-凝胶法等。表1^[4]比较了这几种工艺方法的特点。

控制孔隙的形成是多孔陶瓷制备过程中最为关键的步骤。传统制备多孔陶瓷的方法多是在材料体内添加易挥发物,在随后的烧结过程中挥发添加物,造成孔隙。然而,这种方法需要额外的热处理去掉添加剂,通常很难获得微孔结构。另一种方法是把粉末烧结成块体,例如自蔓延反应合成多孔材料,使材料具有一定的致密度。烧结后,在晶粒间含有细小的孔隙,但是由于烧结受多种因素的影响,例如初始粉末的特性、混料均匀程度、预热温度、烧结填料的数量和类型、烧结条件等等,这种方法很难精确控制孔隙的成形。

由于孔隙是影响多孔陶瓷性能及其应用的主要因素,因此在目前比较成熟的多孔陶瓷制备方法的

收稿日期:2003-03-03;修回日期:2003-04-17

何飞,1978年出生,硕士研究生,主要从事防热复合材料的研究工作

基础上,更加注重通过特殊方法控制孔隙的大小、形态,以提高材料性能,并相应地建立孔形成、长大模型,对孔隙形成机理进行理论分析。基于多孔陶瓷

制备过程中孔隙难以控制的特点,众多学者根据不同的成孔原理,应用特殊的制备方法,制备了具有各种独特性能的多孔陶瓷材料。

表 1 多孔陶瓷工艺方法的比较

Tab.1 Comparison of preparing methods for porous ceramics

工艺方法	优点	缺点
添加造孔剂法	可以制得形状复杂的产品;产品的孔隙大小和形状可调;工艺简单	气孔分布不均匀;难以得到高孔隙率的产品
有机泡沫浸渍法	能制取高孔隙率的产品	难以制得形状复杂的产品;难以形成小孔隙的闭孔
发泡法	适于制备闭孔产品	工艺条件难以控制
溶胶—凝胶法	可制取微孔陶瓷;可通过调节溶胶的 pH 值控制孔隙尺寸;孔隙分布均匀	原料受限制;生产效率低

P. Sepulveda^[5]在研究中,列举了九种产生孔隙的方法:(1)在燃烧过程中燃尽掺入的挥发物和易燃物,孔隙的裂纹、大小、分布等均由易变相决定;(2)固相烧结,可获得孔密度分布均匀的结构;(3)溶胶—凝胶法,通过相变或化学反应获得孔隙;(4)高交叉联结无机溶胶的超临界干燥法制备气凝胶;(5)铝板的阳极氧化,可获得长度为 5 μm 有序排列的孔通

道,用于制备氧化铝传感器、过滤器和催化载体等;(6) GASAR 法,利用材料固化前后对气体溶解度的不同获得孔隙;(7)含有空心微球材料的烧结,获得闭孔结构;(8)通过聚合物多孔结构的网络化,制备网络状开孔陶瓷;(9)陶瓷浆体的发泡。表 2 给出了上述制备方法所能得到孔隙的特点及其应用。

表 2 多孔陶瓷的孔特性及应用

Tab.2 Pore structures and applications of porous ceramics

制备方法	孔特性	孔径/μm	应用
(1)~(4)	微孔,孔隙率 0~90%	0.002~0.1	微型过滤器、催化剂和酶载体、传感器、色层分离媒介、废水吸附处理系统、半透明透镜
(5)、(6)	胞状或圆柱形通道,孔隙率 5%~80%	10~10 000	催化剂、过滤器、热交换器、轻质结构
(7)、(8)	类似十二面体的开孔孔隙结构,孔隙率 70%~80%	100~5 000	金属过滤器、热阻材料、小质量炉、接触反应转炉炉体
(9)	开孔或闭孔结构,球状,孔隙率 40%~90%	10~2 000	金属过滤器、热阻材料、小质量炉、接触反应转炉炉体

综合上述方法,P. Sepulveda^[5]提出了用泡沫注凝法制备多孔陶瓷。这种方法的最大特点是在高孔隙率的情况下,材料仍具有足够高的强度,并且可把孔径控制在相对小的值,通过掺入氧化锆纤维等增强相材料,可明显提高其机械性能和抗热震性,但该方法仅适用于既能快速方便凝胶,又能使所得胶体足以维持泡沫化陶瓷基体适合的单基聚合体。F. S. Ortega^[6]研究了适合泡沫注凝法的单基聚合体。

N. Kobdo 等^[7]用烧结锻造法制备了高强度多孔 Si₃N₄ 陶瓷,他们利用相变原理,精确控制多孔微结

构,大大提高了多孔 Si₃N₄ 陶瓷的性能。其主要原理是将初始态主要为等轴晶粒的 β 相 Si₃N₄ 陶瓷粉末,压成块体后均匀地提高温度,在 1 850 °C 保温加压,使晶粒发生相变,变成 α 相,晶粒长大、变长。在这一过程中,保持压力不变,以控制孔密度,这样将产生生长条状的多孔晶粒结构,并具有很强的方向性。该方法制得的多孔陶瓷具有较高的断裂强度,很高的韧性,在保持孔隙率 24% 的情况下,其弯曲强度可达 778 MPa。孔的存在有利于降低材料的质量,增加抗应力破坏和抗热震能力。

Y. Aoki 和 B. McEnaney^[8] 直接使硅气体与多孔碳反应制备了开孔 SiC 材料, 制备过程如图 1 所示。该法能够在保持多孔碳外形的基础上获得 SiC, 并且在去掉多余的碳之后能够保持孔隙的真空状态。该多孔 SiC 材料密度轻, 块体密度达 $0.0779 \text{ g/cm}^3 \sim 0.1243 \text{ g/cm}^3$ 。

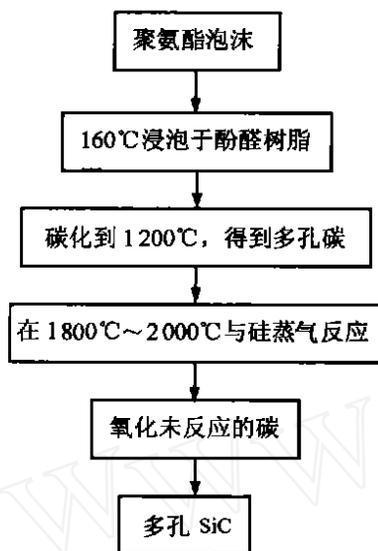


图 1 多孔 SiC 的制备过程
Fig. 1 Fabrication process of porous SiC

Guo-jun Zhang 等^[9] 通过把棉线浸渍到浆料中, 制备了单向排列多孔陶瓷。具体过程是把微米级的棉线浸渍到粉末浆料中, 当棉线表面涂有浆料后进行缠绕制成待加工块体; 随后烧结燃尽棉线获得单向排列的多孔陶瓷体; 通过使用不同直径的棉线可以获得不同大小的孔隙, 改变浆料的浓度可以获得不同的孔密度。该方法制得的氧化铝多孔陶瓷其弯曲强度可达 $(155 \pm 20) \text{ MPa}$ 。而用传统方法, 例如热压法, 制得的多孔陶瓷弯曲强度只有 80 MPa 。该方法还可以用于制备 Si_3N_4 或 SiC 陶瓷。

Takayuki Fukasawa 等^[10] 把含水的浆料, 用冷冻干燥法制得了具有复杂孔结构的多孔陶瓷。这种方法通过控制浆料的冷却方向 (例如从材料某一方降温), 从而获得具有一定宏观孔隙的实体, 随后在烧结过程中使冰升华保留孔隙, 获得的孔隙沿着孔长大的方向排列。用这种方法制备的多孔陶瓷收缩率小、烧结过程容易控制、孔密度可控范围大、具有相对好的机械特性和环境适应性。这种多孔陶瓷因

其高的渗透性和大的表面积, 可以用作过滤器、化学传感器、生物反应器以及吸收剂和催化剂的载体材料。

从以上论述来看, 各种制备多孔陶瓷的工艺方法都是围绕孔隙的形成展开的。国家制定了测定多孔陶瓷显气孔率^[11]、孔道直径^[12]的标准。

3 多孔陶瓷性能研究

孔隙是影响多孔陶瓷性能的关键因素, 图 2 给出了孔隙率与一些物理性能之间的关系^[5]。下面将就多孔陶瓷三个最为重要的性能进行论述。

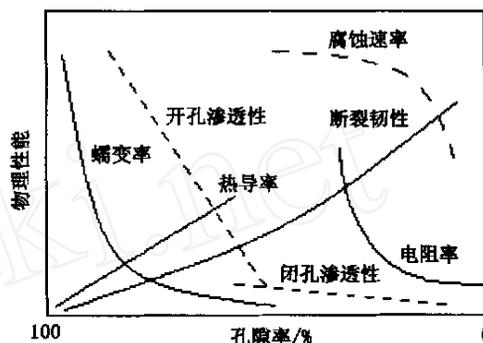


图 2 孔隙率与物理性能的关系

Fig. 2 Relation between porosity and physical properties

3.1 力学性能

多孔陶瓷因其多孔结构, 必然造成材料本身力学性能的下降, 并且随着孔隙率的提高, 力学性能急剧下降。但是考虑到多孔陶瓷的应用, 通过各种手段提高材料的力学性能成为现今研究的重要方面。由于孔隙是引起材料力学性能变化的主要因素, 所以在制备材料中控制孔隙的大小、形貌等显得尤为重要。总的来讲, 获得具有很强方向性的孔结构、连通的三维网络结构、添加增强相等, 都能够在某种程度上提高材料的力学性能。

Phani 和 Niyogi^[13] 建立了多孔陶瓷孔隙率 (P) 和杨氏模量 (E) 之间的半经验关系式:

$$E(P) = E_0(1 - aP)^n$$

式中, E 和 E_0 分别是孔隙率为 P 和 0 时的杨氏模量, a 、 n 是与材料性质有关的常数。

根据上述关系, T. Ostrowski 等详细对比研究了多孔 Al_2O_3 在固相和液相烧结^[14]、自由烧结和热压烧结^[15] 中弹性模量、断裂韧性 (K_{IC})、裂纹尖端韧性 (K_0) 与孔隙率之间的关系, 建立了相应的关系模型。根据 Griffith 断裂强度理论, 可以得出断裂应力

(ϵ)与孔隙率之间的关系。

由于孔隙在力学性能研究中相当于材料缺陷,所以多孔陶瓷性能的研究大多集中于材料断裂方面^[16,17]。国家制定了测定多孔陶瓷压缩强度^[18]和弯曲强度^[19]的标准。

3.2 渗透性

多孔陶瓷作为过滤器、净化器、分离器等,已经广泛应用于汽车、冶金、石化、环境保护等各个领域,其渗透性是表征材料渗透能力的主要参数。多孔材料的渗透性可用达西(Darcy)定律来表示。在一维方向上,当流体流速较小时,孔内的流动性可以描述为:

$$\frac{P}{L} = \frac{Q\mu}{Ak_1}$$

式中, P 为多孔体两侧的压力差; L 为试样厚度; Q 为流体体积流率; μ 为流体粘度; A 为截面积; k_1 为达西透过系数。

虽然透过系数在理论上仅仅与流体介质的性质有关,但是许多试验表明实际情况并非如此^[20]。这是由于达西定律仅仅在压力差 P 和通过多孔体的流速 v_s ($v_s = Q/A$) 之间建立了线性关系,而且仅考虑了粘性 μ 对流体压力的影响,没有考虑流速增大引起的惯性效应。Foreheimer 进一步改进了达西定律,认为当不可压缩流体以一定的流速流过均匀多孔体时,压力差与流速间的关系为^[21,22]:

$$\frac{P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2$$

式中, ρ 为流体密度, k_2 称为非达西透过系数,即惯性系数。

对于可压缩流体,表达式为^[21,22]:

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2PL} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2$$

式中,下角 i 和 o 分别表示流体流入和流出, P 为可测压力。

研究表明,孔隙的表面积和曲率会造成透过系数 k_1 和 k_2 的变化,从而影响多孔陶瓷的渗透性。文献[21,22]详细解释了多孔陶瓷渗透性的影响因素。

宇航材料工艺 2003年 第5期

材料的渗透性随孔隙的增大而提高,考虑到较好的渗透效果,孔隙均匀分布也很重要。实际的研究成果也表明了这一点。例如, Makoto Nanko^[23] 等用无包套热等静压法制备的多孔 TiO_2 陶瓷过滤器,其最大特点就是具有更高的气体渗透性和均匀的孔径分布。他们研究了压力对开孔和闭孔孔隙率的影响,认为热等静压增强了晶粒间的表面扩散能力,而在没有影响体积收缩的情况下,晶粒间表面积迅速减小,造成孔径分布在较小的范围内。

V. R. Salvini^[24] 等进一步研究了多孔陶瓷的渗透性和强度之间的关系,用优化系数来表征同时具有较高渗透性和较高强度的材料。国家也制定了测定多孔陶瓷渗透性(流体是气体称为透气度,是液体称为渗透率)的标准^[25,26]。

3.3 隔热性能

多孔陶瓷具有较高的隔热性能。就多孔材料本身来讲,材料的种类、密度、微孔结构都是影响材料热导率的因素。多孔质隔热材料有效热导率可用下式表示^[27]:

$$K_e = (1 - P) K_s + PK_g + 4d \bar{T}^3$$

式中, K_e 为有效热导率; P 为孔隙率; K_s 为固相热导率; K_g 为气相热导率; d 为孔径; \bar{T} 为波尔兹曼常数; \bar{T} 为平均热力学温度。

从上式可以看出,影响热导率的主要因素除了平均使用温度影响较大(呈三次方变化)以外,材料的固相和气相热导率也是重要的影响因素。由于气体的热导率远小于固体的热导率,所以对多孔质材料来讲,孔隙率 P 越大,孔隙越小,材料的隔热性能越好。气凝胶就是这样一类具有微米、纳米级孔隙、连续通孔并有较低热导率的材料,其常温常压下热导率小于 $0.014 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[28]。气凝胶由于孔径远小于气体传导的平均自由程,大大减小了气体传导率,因此具有较低的热导率^[29]。L. W. Hrubesh 等^[30] 用溶胶-凝胶法制备了气凝胶薄膜,用多种沉积方法沉积在基体表面,气凝胶孔隙率可达 $80\% \sim 98\%$,并研究了气凝胶在光、热、声、电子等方面的性能,说明了气凝胶在多种应用领域的应用前景。王珏等^[28] 同样也制得了硅石气凝胶,并用 TiO_2 粉末作为遮光剂降低气凝胶的辐射热导率,掺入玻璃纤维增加气凝胶的热稳定性和力学性能^[31]。图3给出了气凝胶与聚氨酯热导率的比较^[29]。

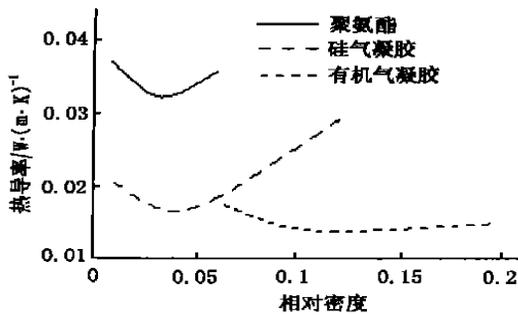


图3 气凝胶与聚氨酯的热导率

Fig. 3 Thermal conductivity of aerogel and polyurethane

多孔陶瓷的隔热性能越来越引起广大学者的注意,有关多孔陶瓷热导率的研究也越来越细致。Efim Ya. Litovsky 和 Michael Shapiro^[32]研究了多孔陶瓷材料热导率与气体压力和温度的相关性。他们建立了计算多孔陶瓷有效热导率的方法,并用碎片模型讨论了影响材料热导率的因素,认为影响热导率的重要结构参数是晶粒间的接触面积、体密度、宏观和微观裂纹及多孔晶界。

Irina Fedina^[33]等研究了难熔粒子(Al_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 等)填充层的热导率,他们针对不同难熔粒子,在一定温度范围内,给出了计算热导率的多项式,形如 $\lambda = A + B + C^2 + D^3$,其中 $\lambda = T/T_0$, $T_0 = 1\ 000\ K$, A 、 B 、 C 、 D 为不同难熔粒子的相关系数;并认为填充层的有效热导率依赖于晶粒大小和表面积。

对于可重复使用航天器来讲,质量更轻、隔热性能更好、更耐高温的热防护系统(TPS)是各国航天领域追求的目标。介于多孔陶瓷密度小、耐高温、隔热性能好的特点,它已经在航天领域受到了重视。在传统的纤维隔热材料上,涂敷具有很好吸收红外线性能的多孔陶瓷薄膜,能够有效降低纤维隔热材料的热导率^[34]。另外孔隙率高达90%的高温可重复使用的表面隔热(HRSI)瓦,已经应用于可重复使用航天器中^[1]。

4 结语

美国一多孔材料研究小组确定了多孔材料今后在十个方面的可能应用,这充分显示出多孔材料的研究与开发所受到的重视程度。

在某些方面,多孔陶瓷的研究已经比较成熟,并开始应用于环境、化工、能源、工矿、生物、医学等领

域。但是对于多孔陶瓷的研究难点,如理论研究、强度与孔隙的关系、力学性能、热物性能、制备方式等方面,还需进一步提高。因此,从多孔陶瓷材料的应用前景与待研究的领域来看,多孔陶瓷具有很强的吸引力,必将得到飞速发展。

参考文献

- 1 李月琴,吴基球.多孔陶瓷的制备、应用及发展前景.陶瓷工程,2000;34(6):44~47
- 2 王连星,宁青菊,姚治才.多孔陶瓷材料.硅酸盐通报,1998;17(1):41~45
- 3 朱小龙,苏学筠.多孔陶瓷材料.中国陶瓷,2000;36(4):36~39
- 4 朱时珍,赵振波,刘庆国.多孔材料的制备技术.材料科学与工程,1996;14(3):33~39
- 5 Sepulveda P. Gelcasting foams for porous ceramics. Am. Ceram. Soc. Bull.,1997;76(10):61~65
- 6 Ortega F S, Sepulveda P, Pandolfelli V C. Monomer systems for the gelcasting of foams. J. Eur. Ceram. Soc.,2002;22(9):1395~1401
- 7 Naoki Kobdo, Yoshiaki Inagaki, Tatsuki Ohji. High-strength porous silicon nitride fabricated by the sinter-forging technique. J. Mater. Res.,2001;16(1):32~34
- 8 Aoki Y, McEnaney B. SiC foams produced by siliciding carbon foams. British Ceramic Transactions,1995;94(4):133~137
- 9 Guo-Jun Zhang, Jiann-Feng Yang, Tatsuki Ohji. Fabrication of porous ceramics with unidirectionally aligned continuous pores. J. Am. Ceram. Soc.,2001;84(6):1395~1397
- 10 Takayuki Fukasawa, Motohide Ando. Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing. J. Am. Ceram. Soc.,2001;84(1):230~232
- 11 GB/T1966—1996 多孔陶瓷显气孔率、容重试验方法.
- 12 GB/T1967—1996 多孔陶瓷孔道直径试验方法.
- 13 Phani K K, Niyogi S K. Young's modulus of porous brittle solids. J. Mater. Sci.,1987;22(1):257~263
- 14 Ostrowski T, Ziegler A, Bordia R K, Rödel J. Evolution of young's modulus, strength, and microstructure during liquid-phase sintering. J. Am. Ceram. Soc.,1998;81(7):1852~1860
- 15 Thomas Ostrowski, Jürgen Rödel. Evolution of mechanical properties of porous alumina during free sintering and hot pressing. J. Am. Ceram. Soc.,1999;82(11):3080~3086
- 16 Zimmermann A, Hoffman M, Flinn B D, Bordia R K, Chuang A, Fuller E R, Rödel J. Fracture of alumina with controlled pores. J. Am. Ceram. Soc.,1998;81(9):2449~2457

(下转第43页)

下制得三维编织纤维增强尼龙 6 复合材料;工艺简单,且复合材料力学性能较好。

(2) C_{3D}/PA6 复合材料比 K_{3D}/PA6 复合材料具有更高的弯曲强度与弯曲模量;K_{3D}/PA6 复合材料则比 C_{3D}/PA6 复合材料具有更优良的抗冲击性能及更高的剪切强度。

参考文献

- 1 王有槐,王新华,朱培.铸型尼龙实用技术.中国石油化学工业出版社,1994:2
- 2 任紫菊,宁荣昌.碳纤维增强 MC 尼龙的研究.复合材料学报,2000;17(2):16
- 3 王有槐.聚酰胺工程塑料的发展.工程塑料的应用,

1993;21(2):52

4 Mayer J,Haan J D,Kirch M et al. Structure and mechanical properties of knitted carbon-fiber-reinforced polyamide 12. Journal of Thermoplastic Composite Materials,1999;12(7):317

5 卢红,危大福,郑安呐.凯芙拉纤维/尼龙 6 热塑性复合材料的研制.合成纤维工业,2002;25(2):35

6 Kettunen J,Makela E A, Miettinen H et al. Mechanical properties and strength retention of carbon fibre-reinforced liquid crystalline polymer (LCP/CF) composite: An experimental study on rabbits. Biomaterials,1998;19(14):1219

7 沃丁柱.复合材料大全.化学工业出版社,2000:102

(编辑 任涛)

(上接第 16 页)

17 Zimmermann A,Rödel J. Generalized orowan-etch plot for brittle fracture. J. Am. Ceram. Soc. ,1998;81(10):2 527 ~ 2 532

18 GB/T1964—1996 多孔陶瓷压缩强度试验方法.

19 GB/T1965—1996 多孔陶瓷弯曲强度试验方法.

20 Jill Glass S, Green D J. Permeability and infiltration of partially sintered ceramics. J. Am. Ceram. Soc. , 1999; 82(10): 2 745 ~ 2 752

21 Innocentini M D M, Pandolfelli V C. Permeability of porous ceramics considering the klinkenberg and inertial effects. J. Am. Ceram. Soc. ,2001;84(5):941 ~ 944

22 Innocentini M D M, Salvini V R, Pandolfelli V C. The Permeability of ceramic foams. Am. Ceram. Soc. Bulletin. ,1999;78(9):78 ~ 84

23 Makoto Nanko, Kozo Ishizaki, Takao Fujikawa. Porous ceramic filters produced by hot isostatic pressing. J. Am. Ceram. Soc. , 1994;77(9):2 437 ~ 2 442

24 Salvini V R, Innocentini M D M, Pandolfelli V C. Optimizing permeability, mechanical strength of ceramic foams. Am. Ceram. Soc. Bulletin,2000;78(5):49 ~ 54

25 GB1968—80 多孔陶瓷透气度试验方法.

26 GB/T1969—1996 多孔陶瓷渗透率试验方法.

27 罗森诺 W M. 传热学基础手册. 科学出版社,1992:

304 ~ 341

28 沈军,王珏,吴翔.气凝胶——一种结构可控的新型功能材料.材料科学与工程,1994;12(3):1 ~ 5

29 黎青等.多孔陶瓷的应用与发展.材料导报,1995;10(6):10 ~ 13

30 Hrubesh L W, Peco J F. Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic application. Journal of Non-Crystalline Solids. 1995;188(1):46 ~ 53

31 王珏,沈军,Fricke J. 高效隔热材料掺 TiO₂ 及玻璃纤维硅石气凝胶的研制.材料研究学报,1995;12(6):568 ~ 572

32 Litovsky Him Ya, Michael Shapiro. Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials: part 1, refractories and ceramics with porosity below 30%. J. Am. Ceram. Soc. ,1992;75(12):3 425 ~ 3 439

33 Irina fedina, Him Litovsky, Michael Shapiro, Arthur shavit. Thermal conductivity of packed beds of refractory particles: experimental results. J. Am. Ceram. Soc. , 1997; 80(8): 2 100 ~ 2 108

34 Hass D D, Prasad B D, Glass D E, Wiedemann K E. Reflective coating on fibrous insulation for reduced head heat transfer. NASA—19708,1997:8

(编辑 马晓艳)