

开孔多孔陶瓷的制备技术

Fabrication Technology of Open-pore Porous Ceramics

时利民, 赵宏生, 闫迎辉, 唐春和  
(清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 102201)

SHI Li-min, ZHAO Hong-sheng, YAN Ying-hui, TANG Chun-he  
(Institute of Nuclear and New Energy Technology,  
Tsinghua University, Beijing 102201, China)

摘要: 介绍了开孔多孔陶瓷的制备方法及其研究进展, 着重描述了有机泡沫浸渍工艺、添加造孔剂工艺、溶胶-凝胶工艺、挤出成型工艺、木质陶瓷和包混工艺, 并总结了各工艺制备多孔陶瓷的优、缺点。  
关键词: 开孔; 多孔陶瓷; 制备技术; 应用  
中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005) 12-0057-05

**Abstract:** The development of open-pore porous ceramics using different fabrication methods was reviewed. A number of preparation procedures, including polymeric sponge impregnation process, addition pore-forming material process, sol-gel process, extrusion process, wood-ceramic process and coat mix process were described in detail. The advantages and disadvantages of the fabrication technologies of open pore porous ceramics were also summarized.  
**Key words:** open-pore; porosity ceramics; fabrication technology; application

开孔多孔陶瓷作为一种新型的陶瓷材料, 因其具有透过性好、比表面积大、密度低、强度高、热导率小、耐高温、耐磨损、化学稳定性好等诸多优良性能, 已经被广泛应用于航空航天、能源、机械、冶金、化工、环保、军工、电子、生物和医学等多个科学领域, 涉及流体分离过滤、扩散、隔热、吸音、传感、电化学过程、催化反应工程、医学移植和修复等诸多方面的用途。它可用于制作过滤器、分离膜、换热器、隔热层、吸音材料、减震缓冲器、各种传感器、燃料电池的电极及隔膜、催化剂及催化剂载体和人造骨骼等<sup>[1-3]</sup>。因此开孔多孔陶瓷引起了全球材料学界的高度重视。

除了使用传统的制备方法外, 新的制备方法也应运而生, 制备体系也不断得到完善。制备开孔多孔陶瓷的方法有很多种, 本工作回顾了开孔多孔陶瓷的制备方法及其最近研究进展, 着重对有机泡沫浸渍工艺、添加造孔剂工艺、溶胶-凝胶工艺、挤出成型工艺、木质陶瓷和包混工艺进行了具体介绍。

### 1 有机泡沫浸渍工艺

有机泡沫浸渍工艺是 Schwartzwalder<sup>[4]</sup> 于 1963 年发明出来的。该工艺是用有机泡沫浸渍陶瓷浆料、溶胶-凝胶和胶体溶液, 干燥后烧掉有机泡沫, 获得孔

径范围为 50 $\mu$ m 至 1mm 的开孔三维网状多孔陶瓷的一种方法。该方法是目前制备开孔多孔陶瓷应用最广泛的方法之一, 其工艺流程见图 1<sup>[5]</sup>。

由于有机泡沫材料的孔径大小和浆料在其上的涂覆厚度决定了最后制品的孔径尺寸, 因此选择合适的有机泡沫材料是有机泡沫浸渍工艺中制备符合要求的开孔多孔陶瓷材料的一个重要因素。所选的泡沫必须具有一定的亲水性和足够回弹性的开孔网状材料, 能够与陶瓷材料牢固的吸引, 并保证挤出多余料浆后能迅速地恢复形状。

另外, 泡沫的气化温度要低于陶瓷的烧成温度, 且不污染陶瓷材料。适应这些要求的有机泡沫材料主要包括聚氨脂、纤维素、聚氯乙烯和聚苯乙烯等。

陶瓷浆料是决定采用有机泡沫浸渍工艺所得开孔多孔陶瓷体性能的另外一个重要因素。浆料的基本组成是陶瓷颗粒、水和添加剂。添加剂主要有粘结剂、硫变化剂、反泡沫剂、絮凝剂等。陶瓷制品的具体用途决定了陶瓷颗粒的成分。粘结剂有硅酸盐、磷酸盐、硼酸盐、胶化的 Al(OH)<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 胶体等以及有机粘结剂, 用来提高干坯的强度, 防止在有机泡沫气化过程中倒塌; 硫变化剂主要是一些天然的粘土, 用来提高浆料的触变性, 以便浸渍时使浆料进入泡沫, 并均匀地涂在泡沫网上有足够的粘度保持在泡沫中; 低

分子量的醇和树脂常被用作反泡沫剂防止浆料起泡,而聚乙二醇等则作为絮凝剂来改善浆料与有机泡沫之间的粘结性。朱新文等<sup>[6]</sup>以碳化硅微粉为主要成分,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、羧甲基纤维素、粘土和硅溶胶为添加剂,

成功研制出可以用来过滤熔融金属和处理高温烟气的碳化硅网眼多孔陶瓷。

浸渍浆料的方法很多,但是无论采用哪一种方法,都要求浆料充分涂覆在有机泡沫上,为了最终达到所

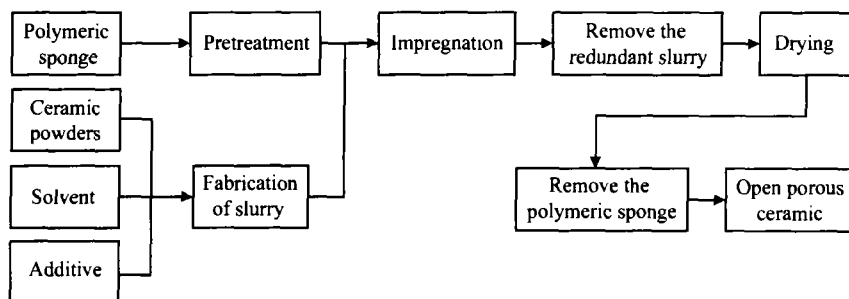


图 1 有机泡沫浸渍工艺流程图

Fig 1 Flowchart for the polymeric sponge impregnation process

要求的密度,需要多次重复该过程。Zhu 等<sup>[7]</sup>在传统的有机泡沫浸渍工艺的基础上进行了改进,首先利用该工艺制备出高气孔率且几乎没有堵孔的网眼预制体,经过排塑、预烧处理获得具有一定强度的预制体,然后通过对预制体的涂覆处理,得到了孔径大小、相对密度可控、结构非常均匀的网眼多孔陶瓷。这种改进的方法为开孔多孔陶瓷的精确制备提供了一种新工艺。

要去掉多余的浆料,最简单的方法是用两块木板挤压浸渍了浆料的泡沫,大批量生产时则要借助离心机或滚轧机等设备来完成。多余浆料挤出后,坯体需进行干燥和烧结来获得最终的产品。为了缩短生产周期,一般需要制定合理的干燥和烧结制度。在烧结过程中,有低温和高温两个烧结阶段:为了防止坯体开裂和粉化,低温阶段应在氧化气氛中缓慢升温以保证有机泡沫缓慢而充分地挥发排除;在  $1000\sim 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  的高温烧结阶段,通过延长保温时间来保证制品的性能。

有机泡沫浸渍工艺是一种能够制备高孔隙率开孔多孔陶瓷的有效手段,该方法还具有工艺简单、操作方便、对设备要求不高、成本低廉、适于产业化等优点,因此在开孔多孔陶瓷的制备中,该方法是一种经济实用且具有很强竞争力的工艺。但是该工艺不能制备形状复杂、成分密度可控的制品。另外,在制备过程中有机泡沫的排除还会引起环境污染的问题。

## 2 添加造孔剂工艺

添加造孔剂工艺是通过在陶瓷配料中添加造孔剂,利用造孔剂在坯体中占据一定的空间,然后经过烧结,造孔剂离开基体而成气孔来制备开孔多孔陶瓷的一种方法。其工艺流程见图 2。

添加造孔剂工艺制备开孔多孔陶瓷的关键在于

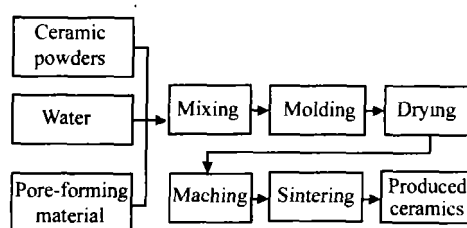


图 2 添加造孔剂工艺流程图

Fig 2 Flowchart for the addition pore-forming material process

造孔剂种类、用量和粒径大小的选择。造孔剂加入的目的在于产生气孔并促使气孔率增加,造孔剂粒径的大小和形状决定了多孔陶瓷孔径的大小和形状,它必须满足易于排除、排除后没有有害残留物及不与基体反应等要求。

造孔剂可分为无机和有机两类:无机造孔剂主要包括高温可分解化合物和无机碳,如碳酸钙、碳酸铵、碳酸氢铵、氯化铵、氮化硅、煤粉、淀粉和碳粉等。Falamaki<sup>[8]</sup>等研究发现当造孔剂  $\text{CaCO}_3$  含量为 5% (质量分数) 并在  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  高温下进行烧结,可以获得具有最大渗透性的氧化铝膜/催化剂载体。有机造孔剂主要是一些天然纤维、高分子聚合物和有机酸,如锯末、淀粉、聚乙烯醇、尿素、甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等。迟伟光等<sup>[9]</sup>采用了一种新型的造孔剂酵母粉制备了碳化硅多孔陶瓷。Diaz 等<sup>[10]</sup>以玉米淀粉为造孔剂,制备出孔隙率在 25% 以下的氮化硅多孔陶瓷,该制品孔隙率受淀粉含量控制,弹性模量与孔隙率的关系可由  $E = E_0(1 - \alpha P)^n$  表示。式中  $E$  和  $E_0$  分别是孔隙率为  $P$  和 0 的制品的弹性模量,  $\alpha$  和  $n$  是与制品相关的常数,  $P$  是制品的孔隙率。姚秀敏等<sup>[11]</sup>采用聚甲基丙烯酸甲酯为造孔剂,研制出气孔率从 20% 到

50% 变化、孔径可控的多孔羟基磷灰石陶瓷。

一般来说,在添加造孔剂工艺中,加入造孔剂可有效提高气孔率,随加入量的增加,气孔率呈线性增加,加入有机造孔剂后,气孔平均孔径变大,孔径分布变宽;气孔率随烧成温度的升高呈线性下降,气孔孔径变小;多孔陶瓷的平均孔径与粉料粒径成正比关系,通过控制粉料粒径可以有效控制气孔平均孔径。这种方法可以采用不同的成型方法制得形状复杂、孔径在  $10\mu\text{m}$  至  $1\text{mm}$  之间的各种气孔结构的高强度开孔多孔陶瓷。但是该方法所得开孔多孔陶瓷孔径分布不均匀,孔隙率较低(不大于 50%),另外,造孔剂在除去过程中还会污染环境。

### 3 溶胶-凝胶工艺

溶胶-凝胶工艺是一种制备开孔多孔陶瓷,特别是微孔多孔陶瓷膜的通用方法,这种方法主要以无机盐或醇盐为先驱体,先驱体水解得到溶胶,再通过凝胶和热处理获得多孔陶瓷(一般为金属氧化物材料),其工艺流程见图 3。

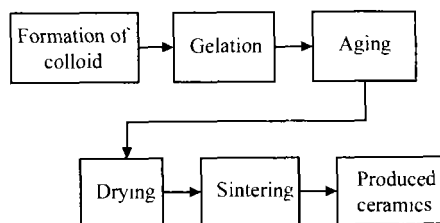


图 3 溶胶-凝胶工艺流程图

Fig 3 Flowchart for the sol-gel process

加水量、催化剂、溶液的 pH 值、化学添加剂、干燥制度以及烧成温度<sup>[12]</sup>等都是影响溶胶-凝胶法所得开孔多孔陶瓷材料性能的主要因素。水在溶胶中主要发生水解反应,不同的用水量对凝胶时间影响很大;不同的催化剂,胶溶的机理也不同,因此在溶液中往往会产生不同结构和形态的水解产物;pH 值对溶胶的形成、凝胶时间、凝胶性质以及控制醇盐水解和缩聚反应都会产生很大的影响;化学添加剂主要分为成核剂、阻核剂和干燥剂,成核剂有利于提高骨架强度,阻核剂用来防止相转变以获得所需的稳定相,而干燥剂则通过减小干燥应力来改善制品的密度以及孔径分布情况;干燥制度对最终产品的影响也很大,由于凝胶内包裹着许多溶剂和水,干燥过程中制品会出现很大的体积收缩而导致制品开裂,并且干燥温度也影响着制品的气孔结构和大小;烧成温度影响着材料的气孔结构和性能,烧成的目的是消除凝胶中的气孔和有机体,使制品的各项性能指标满足实际需求。

由此可见,为了获得理想性能的开孔多孔陶瓷材料,就必须严格控制这些工艺参数。Verdenelli 等<sup>[13]</sup>采用溶胶-凝胶工艺在 H<sub>2</sub>Nicalon 纤维上制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  开孔多孔陶瓷膜,并研究了退火温度与其比表面积的关系。

作为一种能够制备纳米级孔径、孔径分布均匀的开孔多孔陶瓷材料的有效方法,溶胶-凝胶工艺步骤简单、使用范围广、工艺较成熟,尤其适合制备微孔陶瓷膜,其正成为多孔陶瓷分离膜制备工艺研究中最活跃的方向,并为开孔多孔陶瓷载体材料的制备提供了一种新的途径。但是该方法生产效率低、工艺条件不易控制,因此要实现溶胶-凝胶工艺的产业化,仍需要不断深入的研究和完善。

### 4 挤出成型工艺

挤出成型工艺<sup>[14,15]</sup>是制备蜂窝陶瓷最普遍采用的方法之一,在生产过程中,核心工序之一是挤出成型,同时挤出成型模具又是挤出成型的核心技术,其工艺流程如图 4 所示。

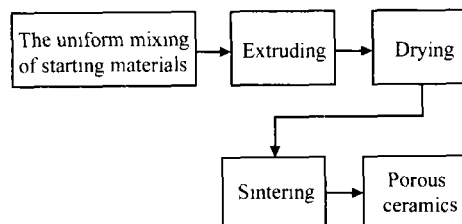


图 4 挤出成型工艺流程图

Fig 4 Flowchart for the extrusion process

影响开孔多孔陶瓷材料挤出成型的工艺因素很多,制品孔径及孔隙率的控制、塑性泥料的制备及合理的干燥工艺制度是多孔陶瓷挤出成型工艺的技术关键,采用适当处理工艺来提高颗粒间的粘结强度有助于开孔多孔陶瓷坯体的保形性。

与其它工艺相比,挤出成型工艺在制备间壁厚、孔隙率均匀的蜂窝陶瓷方面具有适用范围广、效率高、易大量生产等优点。近年来在开孔多孔陶瓷制品的制备方面取得了较大的发展和应用,尤其是在蜂窝陶瓷、单通道及多通道陶瓷膜支撑体的制备方面已显示出极大的优越性。另外,该工艺在制备大孔径开孔多孔陶瓷方面也得到了一定发展。但是该工艺对设备要求较高,且很难制造小孔径制品。

### 5 木质陶瓷工艺

木质陶瓷工艺是近年开发出来的一种通过木材的

转化, 以及陶瓷化处理工艺制备开孔多孔陶瓷的一种新技术。在该工艺中, 首先需要将木材在保护性气氛下进行碳化处理, 从而获得碳预成形体, 然后再通过高温真空渗硅或其它工艺将所得碳预成形体进行陶瓷化处理, 进而获得具有各向高度异性多孔形态的开孔多孔陶瓷, 其工艺流程见图 5。

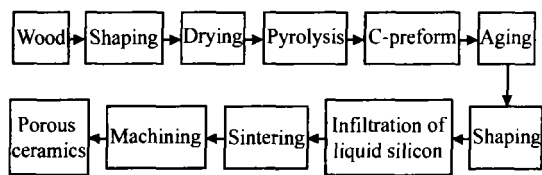


图 5 木质陶瓷工艺流程图

Fig. 5 Flow chart for the wood-ceramic process

目前木质陶瓷的研究尚处于起步阶段, 近年来国内外的许多专家学者在这方面进行了大量深入的研究。谢贤清等<sup>[16]</sup>以多孔碳预成形体为骨架, 用真空压力浸渍工艺制备了组织均匀的木质陶瓷/金属网络互穿结构复合材料。由于组成相的互锁和韧性相的桥接作用而使这种复合材料的导热性能和力学性能都得到明显改善。Qiao 等<sup>[17]</sup>利用松树、白桦和竹子三种天然木材制成了预成形体, 然后用渗硅技术制成了具有木材结构的生物碳化硅陶瓷, 从而证明了该工艺是一种合适的制备仿生学结构陶瓷的工艺。Qian 等<sup>[18]</sup>首先将不同孔径和成分的天然木材在惰性气氛中碳化处理获得了预成形体, 然后将液态硅注入其中, 使硅与碳反应生成多孔碳化硅材料, 并对其力学性能进行了深入研究。

木质陶瓷工艺除了具有经济性好、易加工、易大量生产等一系列优点外, 其原料的来源也很广泛, 除了天然木材之外, 木质废弃物(如木材废料、废纸、蔗渣和果壳等)也可以用作木质陶瓷的预成形体, 这对于垃圾资源化的利用, 减少环境的污染具有非常重要的意义, 同时也为绿色工业化生产开孔多孔陶瓷材料提供了一种可能。但是, 所得制品的孔径尺寸以及气孔率分布受起始木质材料结构和性能的控制。该方法在今后的开孔多孔陶瓷的制备中将会有很大的应用前景。

## 6 包混工艺

包混工艺是德国的于利希研究中心在进行高温气冷堆用石墨和燃料元件的研制过程中, 研究、开发出的一种新的制备开孔多孔陶瓷的工艺<sup>[19]</sup>。该种工艺可以使得每一个骨料粉末的表面都能够均匀地包

覆上一层粘结剂, 这样在随后的成型过程中, 每一个骨料都能够通过粘结剂彼此接触, 从而得到充分的润滑。包混工艺大大降低了成型压力和各向异性的倾向, 其工艺流程见图 6。

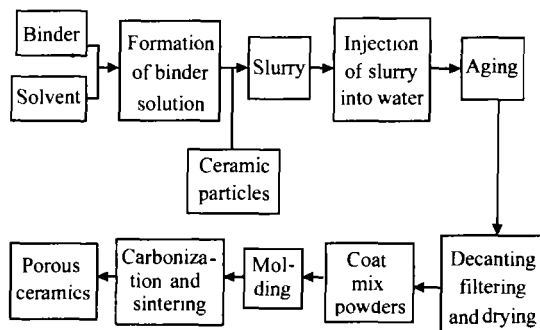


图 6 包混工艺流程图

Fig. 6 Flow chart for the coat mix process

Simwonis<sup>[20]</sup>等以 NiO 和 YSZ 为骨料, 酒精为溶剂, 酚醛树脂为粘结剂, 采用包混工艺制备了具有渗透性高、电导率高和孔隙率达到 43% 的开孔多孔固体氧化物燃料电池电极材料。包混工艺可以用来制备具有组织结构均匀、各向同性度好、孔径可控、加工性能好和工件表面质量好的开孔多孔材料, 使得它在很多领域都有广阔的应用前景, 是一种很有发展潜力的制备开孔多孔陶瓷材料的制备工艺。

表 1 列举了采用上述几种工艺方法制备开孔多孔陶瓷的性能指标和优、缺点。除本文所讲六种工艺之外, 还有注浆成型法<sup>[21]</sup>和冷冻干燥法<sup>[22]</sup>等其它制备开孔多孔陶瓷的诸多工艺方法, 在此就不一一加以陈述。

## 7 结束语

多孔陶瓷作为一种具有特殊功能的工业陶瓷材料, 近年来得到了广泛的关注和推广应用, 尤其开孔多孔陶瓷的应用范围将会愈来愈广, 探索和采用新的制备工艺, 不断提高材料的性能是一个非常重要的课题。目前开孔多孔陶瓷制备技术的研究开发取得了可喜的进展, 除了有机泡沫浸渍工艺、添加造孔剂工艺、溶胶-凝胶工艺、挤出成型工艺、木质陶瓷工艺和包混工艺外, 还开发出了许多新型的工艺。制备工艺总的发展趋势是工艺简单、生产效率高、孔径大小和分布可控、环境协调性好、易于大批量生产等。随着开孔多孔陶瓷制备技术的不断发展, 依靠学科交叉, 并设计开发出更多的高性能开孔多孔陶瓷将会成为今后的研究热点之一。

表 1 几种开孔多孔陶瓷制备工艺的比较

Table 1 Comparison of the fabrication methods of open-pore porous ceramics

Fabrication method	Pore size/mm	Porosity/%	Advantage	Disadvantage
Polymeric sponge impregnation process	0.1~ 5	70~ 90	Efficiency, simplicity, high strength and high porosity	Large pore, simple shape, uncontrolled density, pollution
Addition pore-forming material process	0.01~ 1	≤50	Complex shape, controlled pore structure	Uneven pore size distribution and low porosity
Sol-gel process	0.002~ 0.01	≤95	Micro-pore products with even pore size distribution	Limited shape, low productivity, unmanageable condition
Extrusion process	≥1	≤70	High productivity, even pore size distribution and honeycomb structure	Large pore
Wood-ceramic process	≤0.02	≤50	Honeycomb structure, workability, easy to scale up and pollution-free	Unmanageable pore size and pore size distribution
Coat mix process	≥0.001	≤70	Simplicity, controllable pore size and distribution, complex products	Unmanageable process condition

参考文献

[1] FINO D, RUSSO N, SARACCO G, et al. A multifunctional filter for the simultaneous removal of fly-ash and NO<sub>x</sub> from incinerator flue gases [J]. Chem Eng Sci, 2004, 59(22- 23): 5329- 5336

[2] ANAPPARA A A, RAJESH KUMAR S, MUKUNDAN P, et al. Impedance spectroscopic studies of sol-gel derived subcritically dried silica aerogels [J]. Acta Mater, 2004, 52(2): 369- 375

[3] HAUGEN H, WILL J, KOHLER A, et al. Ceramic TiO<sub>2</sub>-foams: characterization of a potential scaffold [J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(4): 661- 668

[4] SCHWARTZWALDER K, SOMERS H, SOMERS A V. Method of making porous ceramic articles [P]. USA Patent: 3090094, 1963- 05- 21

[5] 朱新文, 江东亮. 有机泡沫浸渍工艺——一种经济实用的多孔陶瓷制备工艺[J]. 硅酸盐通报, 2000, (3): 45- 51.

[6] 朱新文, 江东亮, 谭寿洪. 碳化硅网眼多孔陶瓷的制备[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1055- 1060.

[7] ZHU X W, JIANG D L, TAN S H, et al. Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics [J]. Mater Sci Eng, 2002, A323: 232- 238

[8] FALAMAKI C, NAIMI M, AGHAIE A. Dual behavior of CaCO<sub>3</sub> as a porosifier and sintering aid in the manufacture of alumina membrane/ catalyst supports [J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(10- 11): 3195- 3201

[9] 迟伟光, 江东亮, 黄正仁. 碳化硅多孔陶瓷的制备及烧结研究[J]. 化学学报, 2003, 61(12): 2002- 2007

[10] DIAZ A, HAMPHSHIRE S. Characterization of porous silicon nitride materials produced with starch [J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(2): 413- 419

[11] 姚秀敏, 谭寿洪, 江东亮. 孔径可控的多孔羟基磷灰石的制备工艺研究[J]. 功能材料与器件学报, 2001, 7(2): 152- 156

[12] 资文华, 孙俊赛, 黄明华, 等. 溶胶-凝胶法制备多孔陶瓷的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2003, 39(4): 14- 18

[13] VERDENELLI M, PAAROLA S, CHASSAGNEUX F, et al. Sol-gel preparation and thermomechanical properties of porous

x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-y SiO<sub>2</sub> coatings on SiC Hi-Nicalon fibres [J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23: 1207- 1213

[14] ZU L J, LUO S J. Study on the powder mixing and semi-solid extrusion forming process of SiCp/ 2024Al composites [J]. J Mater Proc Tech, 2001, 114(3): 189- 193

[15] KIM T, GOTO T, LEE B, et al. Microstructure control and mechanical properties of fibrous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites fabricated by extrusion process [J]. Scripta Mater, 2005, 52(8): 725- 729

[16] XIE X Q, ZHANG D, FAN T X, et al. The fabrication of composites with interpenetrating networks based on woodceramics [J]. Mater Let, 2002, 56(1- 2): 102- 107

[17] QIAO G J, MA R, CAI N, et al. Microstructure transmissibility in preparing SiC ceramics from natural wood [J]. J Mater Proc Tech, 2002, 120(1- 3): 107- 110

[18] QIAN J M, WANG J P, QIAO G J, et al. Preparation of porous SiC ceramic with a woodlike microstructure by sol-gel and carbothermal reduction processing [J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(10- 11): 3251- 3259

[19] LUHLEICH H, DIAS F J, NICKEL H, et al. The coat-mix procedure using carbon fillers [J]. Carbon, 1997, 35: 95- 102

[20] SIMWONIS D, THULEN H, DIAS F J, et al. Properties of Ni/YSZ porous cermets for SOFC by tape casting and coat-mix process [J]. J Mater Proc Tech, 1999, 92(93): 107- 111

[21] MIDDLETON H, DIETHELM S, IHEINGER R, et al. Co-casting and co-sintering of porous MgO support plates with thin dense perovskite layers of LaSrFeCoO<sub>3</sub> [J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(6): 1083- 1086

[22] FUKASAWA T, DENG Z Y, ANDO M. Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process [J]. J Mater Sci, 2001, 36: 2523- 2527

收稿日期: 2005-03-08; 修订日期: 2005-10-06

作者简介: 时利民(1979- ), 男, 博士研究生, 研究方向为多孔陶瓷材料, 联系地址: 清华大学核能及新能源技术研究院新材料研究室(102201)。