

# 先驱体转化法制备多孔陶瓷的发展现状

Present State of Porous Ceramics by Preceramic  
Polymer Pyrolysis

马彦, 马青松, 陈朝辉(国防科技大学 新型陶瓷  
纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

MA Yan, MA Qing-song, CHEN Zhao-hui(Key Laboratory of Novel Ceramic Fibers &  
Composites Materials, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**摘要:** 多孔陶瓷材料因其优异的性能在各种领域的应用越来越广泛, 其制备方法也不断的发展。先驱体转化法制备多孔陶瓷是 20 世纪末才出现的一种新型工艺, 它具有烧结温度低、成型工艺简单、所得制品强度高优点, 引起了科学技术的广泛兴趣。根据所得多孔陶瓷的形态, 先驱体转化法制备多孔陶瓷大致可分为两类: 制备本征结构的多孔陶瓷, 制备泡沫陶瓷。本文介绍了先驱体转化制备这两类多孔陶瓷的工艺、结构和性能的研究现状, 以及其存在的急需解决的问题。

**关键词:** 多孔陶瓷; 泡沫陶瓷; 先驱体转化法

中图分类号: TQ174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)03-0062-05

**Abstract:** Porous ceramics is widely used in various fields because of its excellent performance, and its fabrication methods have been developing all the time. The preceramic polymer pyrolysis appearing in late 20th century is a new route to fabricate porous ceramics, and it has attracted increasing attention in recent years because of its many advantages, such as low sintering temperature, flexible processing route, high fracture strength, and so on. According to the configuration of porous ceramics, there are two kinds of means to make porous ceramics by preceramic polymer pyrolysis, namely bulk structure porous ceramics and ceramic foams. This article introduces the processing, structure and properties of the two kinds of porous ceramics by preceramic polymer pyrolysis, including existing problems needed to resolve.

**Key words:** porous ceramic; ceramic foam; preceramic polymer pyrolysis

多孔陶瓷材料是在材料成形与烧结过程中控制孔径大小和分布而形成的一类多孔陶瓷产品。初期仅用作细菌过滤材料, 而后由于其性能的发掘, 多孔陶瓷已逐渐应用于冶金、化工、环保、能源、生物等部门<sup>[1]</sup>。随着多孔陶瓷使用范围的扩大, 其材质由普通粘土发展到耐高温、耐腐蚀、抗热震性的材料, 如 SiC、莫来石、堇青石等; 孔径大小由毫米级到埃级; 气孔率则可在零到百分之九十几的范围内变化; 使用温度由常温到高温(可达 1600℃)<sup>[2]</sup>。

多孔陶瓷的分类方法很多, 根据孔径大小多孔陶瓷分为三类: 微孔陶瓷(孔径 < 2nm), 介孔陶瓷(2nm < 孔径 < 50nm), 宏孔陶瓷(孔径 > 50nm)<sup>[3]</sup>。

目前, 制造多孔陶瓷的主要方法是添加造孔剂法、发泡法和有机泡沫浸渍法。这些方法已在工业中得到了应用, 但它们也还都有缺点: 添加造孔剂法所得制品气孔率不能过高(一般低于 50%), 气孔分布均匀性差; 发泡法工艺条件难控制, 使其生产受到很大限制,

如在烧结过程中, 烧成温度太快, 就会使有机物剧烈氧化而在短时间产生大量气体, 造成坯体开裂和粉化, 而且对原料要求高; 有机泡沫浸渍法不能制造小孔径闭气孔的制品, 所得制品形状受限制, 制品成分密度不易控制<sup>[4]</sup>。因此, 完善和发展这些工艺以及开发新的方法一直是多孔陶瓷领域研究者的追求。

20 世纪末, 出现了一种制备多孔陶瓷的新型工艺——先驱体转化法, 具有很多优点, 有很好的发展前景。根据所得多孔陶瓷的形态, 先驱体转化法制备多孔陶瓷大致可分为两类: 制备本征结构的多孔陶瓷, 制备泡沫陶瓷。

## 1 先驱体转化法制备本征结构的多孔陶瓷

### 1.1 陶瓷先驱体作粘结剂

此种工艺的过程是: 将陶瓷骨料加入先驱体的溶液中, 充分混合后, 把此混浊液烘干并研磨过筛。利用

模压将到得的粉末制成坯体,然后在一定的裂解制度下烧成多孔陶瓷。

所得多孔陶瓷的孔隙率和孔径大小及其分布由骨料颗粒的尺寸和粘结剂的含量所决定,但其样品的强度则主要与粘结剂的含量有关。

根据制备目的,骨料可以是氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  等)和非氧化物( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等)。骨料相同时,粘接剂种类的不同也可以改变所得多孔陶瓷材料的组分。

Sumin Zhu<sup>[5]</sup>, Qing-song Ma<sup>[6]</sup> 等人以聚碳硅烷为粘结剂、 $\text{SiC}$  粉末为骨料制备了  $\text{SiC}$  多孔陶瓷。结果表明,聚碳硅烷含量对多孔陶瓷的孔隙率、弯曲强度、孔结构都有明显的影响。

Andreas Herzog 等人<sup>[7]</sup>以聚硅氧烷作粘结剂、 $\text{SiC}$  粉末为骨料,在  $1000^\circ\text{C}$  下得到了孔隙率为  $30\% \sim 41\%$  (体积分数,下同)的多孔陶瓷。该多孔陶瓷由  $\text{SiC}$  相和界面相组成,由于两相的成分不同和先驱体较大的收缩,两相之间有裂纹出现。他们进一步对此多孔陶瓷渗铝,制备了金属基陶瓷材料。当  $\text{SiC}$  骨料颗粒表面的先驱体涂层均匀时,会形成网状的陶瓷结构,从而使金属基陶瓷材料由金属和陶瓷相互贯穿的两相组成,因此它更多得表现为陶瓷性;如果先驱体涂层不均匀,则不会形成网状陶瓷结构,在金属基陶瓷材料内只有金属相是连续的,所以此种复合材料的性能主要由金属控制。

Reinhold Melcher 等人<sup>[8]</sup>也以硅树脂作粘结剂、 $\text{SiC}$  粉末作骨料,并加入  $\text{Si}$  粉(填料),应用离心成形技术制备了薄壁(单层和双层)  $\text{Si-O-C-N}$  陶瓷管。

与传统方法(例如粘结剂为硅硼酸盐玻璃<sup>[9]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup>、淀粉、石蜡、蛋白质<sup>[11]</sup>)相比,先驱体作粘结剂具有如下特点:先驱体具有一定的陶瓷产率( $60\% \sim 80\%$ ),不需要完全排除,其产物可以起到粘结骨料的作用,减少了产生较大裂纹的可能性,对最终所得多孔陶瓷的强度是有利的;在裂解过程中,先驱体因已交联,不会发生流动,所以不会堵塞已有孔隙,而且其放出大量气体更容易制备开口气孔;先驱体的裂解温度一般很低,所以制备多孔陶瓷的烧成温度也比其它粘结剂低;改变先驱体可以制备单一组分和多种组分的多孔陶瓷;使用此方法所得网状陶瓷渗透金属而制得的金属基陶瓷材料,比利用陶瓷粉和金属粉直接制备的金属基陶瓷材料具有更好的性能,如 Andreas Herzog 等人<sup>[7]</sup>所制备的均质铝基碳化硅陶瓷材料的四点弯曲强度大于  $565\text{MPa}$ ,而后一种方法所制得的材料仅为  $470\text{MPa}$ ;使用此方法可以制备单层和双层的多孔陶瓷管,而传统方法仅能制作多层的<sup>[8]</sup>。

## 1.2 骨料和粘结剂均为陶瓷先驱体

此种工艺的过程是:将某种先驱体交联或裂解后所得的粉体加入此种或其它先驱体的溶液中,充分混合后,把此混浊液烘干并研磨过筛。利用模压将到得的粉末制成坯体,然后在一定的裂解制度下烧成多孔陶瓷。

坯体的组分主要是先驱体,由体积收缩和放出气体产生纳米级的孔隙,所以此工艺主要用来制备微孔和介孔陶瓷。先驱体的密度与陶瓷材料的本征密度相差很大,使坯体在裂解过程中有很大的体积收缩,处理不当就会产生较大的裂纹,因此经常加入填料进行调节。

填料在此种多孔陶瓷制备工艺中起着不可忽视的作用<sup>[12]</sup>:活性填料通过与裂解产物的反应影响多孔陶瓷的密度、裂纹的形成及坯体的收缩,从而改变孔隙率和比表面积;而惰性填料也因其能够阻止坯体的收缩,使多孔陶瓷的孔隙率升高、孔径增大。

Michaela Wilhelm 等人<sup>[12]</sup>研究了以固态聚硅氧烷在  $600^\circ\text{C}$  惰性气氛中的裂解产物为骨料,两种不同聚硅氧烷(一种为上述提供骨料的,另一种为液态)为粘结剂制备的多孔陶瓷的结构和性能。结果发现,陶瓷先驱体的种类和骨料的含量以及裂解温度对陶瓷材料的结构和性能有显著的影响。而陶瓷先驱体在裂解前的交联程度对多孔陶瓷的孔径分布也有决定性的作用。最终所得多孔陶瓷在作吸附剂时,微孔和介孔的比例可根据使用环境的需要而改变,尤其对烃类的吸附,介孔陶瓷的可再生性使它比活性炭具有更好的应用前景。

Hans-Joachim Kleebe 等人<sup>[13]</sup>用某种液态的聚硅氮烷为粘结剂,以该种聚硅氮烷在  $300^\circ\text{C}$  交联或在  $1000^\circ\text{C}$  裂解后球磨所得的粉末( $d < 63\mu\text{m}$ )为骨料,制备了开孔孔隙率为  $10\% \sim 15\%$  的  $\text{Si-C-N}$  多孔陶瓷,它可以在  $1500^\circ\text{C}$  以上的高温条件下保持稳定。

Harald Schmidt 等人<sup>[14]</sup>分别用活性炭和聚合物的裂解产物作填料,与硅树脂和聚氨酯作用,在不同的裂解条件(加热速度、最高裂解温度)下制备了本征结构(孔隙率在  $50\%$  左右)的  $\text{Si-O-C}$  多孔陶瓷。他们发现在优化的裂解条件下,无论是固体填料还是活性填料,通过分解都可以有效得阻止孔结构的坍塌和控制孔的形成。此方法所得多孔陶瓷的孔径分布具有两个峰值,因此它作为吸附剂和分离材料在苛刻的环境中有很大的应用潜力。

## 2 先驱体转化法制备泡沫陶瓷

用先驱体制备泡沫陶瓷分为两种:直接发泡法包

括用陶瓷先驱体溶液或陶瓷泥浆直接发泡制得泡沫陶瓷和以聚甲基丙烯酸甲酯微球为模板直接发泡制得泡沫陶瓷; 另一种以聚氨酯泡沫作模板, 浸渍陶瓷先驱体溶液或陶瓷泥浆, 制备泡沫陶瓷。前一种方法所得的泡沫陶瓷往往比后一种具有较高的机械强度和稍低的渗透性。

泡沫陶瓷是一种低容重(0.25~0.65)、高孔隙率(60%~90%)、具有三维网络骨架的新型工业陶瓷制品。由于泡沫陶瓷特殊的孔隙结构及很高比表面积, 因此流体通过时压力损失小, 与流体的接触效率高, 在金属过滤和热交换方面的应用已获得高度的评价。所以用先驱体转化法制备泡沫陶瓷是目前的一个研究热点。

## 2.1 直接发泡法

Paolo Colombo 等人所在的小组对先驱体转化法中直接发泡制备泡沫陶瓷工艺进行了一系列的研究。

第一种工艺<sup>[15]</sup>: 用硅树脂和聚氨酯以直接发泡法制备了孔径范围约为 100~600 $\mu\text{m}$ 、本体密度约为 0.25~0.58g/cm<sup>3</sup> 的 Si-O-C 泡沫陶瓷(无定形态)。并认为此种工艺的发泡机理可分为两类: 物理发泡和化学发泡。聚氨酯的反应热使溶剂(如二氯甲烷)蒸发产生气泡, 为物理发泡; 由硅树脂交联生成的水和过量的催化剂(如异氰酸盐)反应产生 CO<sub>2</sub> 发泡则是化学发泡。

Paolo Colombo 等详细研究了上述工艺所得 Si-O-C 泡沫陶瓷的抗氧化和抗热循环性能。他们所得此种陶瓷材料的弹性模量、断裂强度、压缩强度分别为 7.1GPa, 13MPa, 11MPa<sup>[16]</sup>。

抗氧化性能研究<sup>[16]</sup>: 把样品置于 800℃和 1200℃的空气中, 此强度值不发生变化; 只有长时间的 1200℃高温氧化, 强度才会逐渐地减小。这是因为长时间的高温氧化使材料内的残余碳逐渐减少, 从而引起孔支柱内孔隙率和结晶硅的增加。

抗热循环性能的研究<sup>[17]</sup>: 经过水浴条件下由 800~1200℃到室温的多次循环, 此种陶瓷的强度和硬度仅逐渐有少量的降低, 陶瓷中的各相没有变化, 而且除因残余碳的氧化致使孔支柱和孔隙壁内的孔隙率增加外, 陶瓷内没有裂纹的产生。所以此种陶瓷材料比许多由传统模板复制方法制备的多孔陶瓷材料具有更优异的抗热震和抗热循环性能。另外, 此方法可以较容易地控制陶瓷材料的孔径大小和形态、密度及残余碳的含量, 因此所得陶瓷材料的强度也优于大部分传统方法所得的材料。

与传统的一些制备方法相比较, 此工艺具有明显的优势<sup>[16]</sup>。首先, 它通过一步简单的过程即模压, 很

容易就制备出复杂网状结构的多孔陶瓷。其次, 在密度相似的情况下, 它制备的多孔陶瓷具有更好的机械性能, 因为此方法所得制品中的孔支柱和孔隙壁没有肉眼可见的缺陷(只有凝胶成型法也可以做到)。最后, 通过选择合适的陶瓷先驱体(包括填料), 可以在很大的范围内调节氮、碳和氧的含量; 改变裂解条件和聚氨酯主链的化学组分, 可以控制最终的化学计量、碳含量、孔支柱内和支柱间的孔隙率以及由此而产生的机械、弹性和化学特性的变化。

第二种工艺<sup>[15]</sup>: 用硅树脂和作为牺牲模板的聚甲基丙烯酸甲酯微球(粒径分布为 8~12 $\mu\text{m}$ ) 制备了孔径约为 8 $\mu\text{m}$ 、本体密度约为 0.31~0.48g/cm<sup>3</sup> 的 Si-O-C 泡沫陶瓷。与第一种工艺所得泡沫陶瓷比较, 发现两种泡沫陶瓷的压缩强度均随相对密度的变大而增加, 但在密度相同时, 后一种泡沫陶瓷的强度要比前一种大 2~5 倍, 因为小孔隙会减少较大尺寸缺陷产生的几率。

他们还进一步研究了用直径为 5~100 $\mu\text{m}$  和 1.5 $\mu\text{m}$  的聚甲基丙烯酸甲酯微球作牺牲模板所制备的 Si-O-C 泡沫陶瓷。所得陶瓷的孔径约为 1~80 $\mu\text{m}$ , 其压缩强度随孔径的增加而减小, 因为陶瓷中起关键作用缺陷的大小会随孔隙支柱的增大而增大。最重要的是此种多孔陶瓷材料的孔隙均匀地分布在整个体系中, 使其结构与性能之间具有较一致的关系; 聚甲基丙烯酸甲酯微球的粒径决定了多孔陶瓷的孔径, 从而使此种多孔陶瓷的制备具有很好的重复制备性, 所以先驱体转化法具有很大的优势和发展空间<sup>[18]</sup>。

第三种工艺<sup>[19]</sup>: 由热固性硅树脂交联所产生的易挥发物质直接发泡制备 Si-O-C 泡沫陶瓷。结合第一种工艺, 他们研究发现: ①先驱体的种类、添加剂的种类和数量以及作为添加剂的先驱体的种类都对 Si-O-C 陶瓷的电性能有强烈的影响。例如, SiC, C, MoSi<sub>2</sub> 在坯体中占较高的重量分数时才会增加此陶瓷的电导率, 而少量铜化合物就可以使它的电导率急剧增加。②升温制度和裂解气氛对此陶瓷材料的性能也有影响, 因为它们通过影响物质间的反应控制先驱体转化相中添加剂的尺寸、组成和分布。

也有以 CO<sub>2</sub> 作发泡剂, 利用热力学不稳定原理(即在压力快速减小的条件下, 坯体中气态 CO<sub>2</sub> 体积膨胀形成气泡) 直接发泡制备泡沫陶瓷的研究<sup>[20~22]</sup>。如 Young-Wook Kim 等人<sup>[20]</sup> 以气态的 CO<sub>2</sub> 作发泡剂, 聚碳硅烷和聚硅氧烷的混合物作原料制备了孔径小于 10 $\mu\text{m}$ 、孔密度大于 109 个/cm<sup>3</sup> 的泡沫陶瓷。他们所得制品是闭孔多孔陶瓷, 而且孔隙率可达到 50%。经过较详细的研究, 他们发现 CO<sub>2</sub> 的渗透压对

所得样品的气孔率孔状态(开口或闭口)孔径大小及分布有显著得影响;溶有  $\text{CO}_2$  的聚硅氧烷具有塑性成形的能力,而且其玻璃点转化温度也会降低;选择合适的工艺条件可以制备出孔径尺寸、孔形状及孔隙率高度一致的泡沫陶瓷材料。

对于孔结构更复杂的泡沫陶瓷(如孔梯度陶瓷<sup>[23]</sup>、双连续孔结构陶瓷<sup>[24]</sup>等)也有人利用先驱体转化法进行了研究,发现与传统方法相比,其工艺过程较简单,在结构变化、性能调节等方面更容易进行控制,所得材料性能的可重复性也较高。

## 2.2 聚氨酯泡沫模板法

Paolo Colombo 等人<sup>[25]</sup>以聚氨酯泡沫为模板、硅树脂为陶瓷先驱体在氮气中  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  裂解制备了  $\text{Si-O-C}$  泡沫陶瓷。并采用在浆料中加入  $\text{SiC}$  粉末的方法,制备了  $\text{Si-O-C+SiC}$  复合泡沫陶瓷。此种泡沫陶瓷的形态主要依赖于聚氨酯模板的体系结构,断裂强度和弹性模量均随相对密度的增加而升高,分别可达到  $14\text{ MPa}$  和  $450\text{ MPa}$ 。由半刚性聚氨酯模板得到的泡沫陶瓷材料在较高的温度下表现出优异的热稳定性(空气中抗氧化,惰性气氛中抗裂解),而由柔性聚氨酯模板所制得的泡沫陶瓷材料却没有此性能<sup>[26]</sup>。

而 M. R. Nangrejo 等人<sup>[27]</sup>则以开口聚氨酯泡沫为模板,浸渍聚碳硅烷溶液或泥浆,制备了  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiC-TiC}$  泡沫陶瓷。所得泡沫陶瓷的气孔率在  $85\% \sim 96\%$  之间,并且在  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  的高温也没有变化;通过变化先驱体的浓度和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiC}$  颗粒在泥浆中的含量可以控制坯体的收缩程度;此方法可以制得孔支柱中没有空洞和裂纹的泡沫陶瓷,所以材料压缩强度的变化范围可达到  $1.1 \sim 1.6\text{ MPa}$ 。

## 3 结束语

先驱体转化法是一种新型的工艺方法,与常用的几种方法如添加造孔剂法、发泡法和有机泡沫浸渍法相比,它具有以下特点。第一,陶瓷先驱体一般在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以下就完全陶瓷化,所以此种方法的烧结温度比较低,而通常情况下,陶瓷的烧结温度多在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  以上。第二,陶瓷先驱体有一定的陶瓷产率,可以起到连接骨料的作用,减少多孔材料中较大的缺陷以及热残余应力,从而提高材料的抗热震性能和机械强度。第三,此种方法的坯体成型工艺简单,可通过塑性成形制作复杂的形状(如管状、T 状等),其制品性能(如强度、孔隙率等)与成形压力有密切的关系。第四,此方法通过变化成形压力、升温速度、裂解温度等工艺条件和原料组成较易控制孔结构,所得制品的孔隙率可在较大

范围内变化,孔径大小也易于调整,而最重要的是孔径分布在较窄的范围内。尤其所制得的介孔陶瓷作吸附剂对烃类物质具有独一无二的优点。第五,由于此种方法的烧结温度较低,而且坯体体积较大的收缩,控制不当,容易在材料内部产生大的裂纹,因此所制得的某些多孔陶瓷材料的强度不够高。

目前,虽然一些研究者已做了很多工作,但获得的很多结论只是表面的,对先驱体转化法制备多孔陶瓷过程中存在的机理并没有充分的了解,也没有直接的依据证明他们所获得的结论和假设是完全正确的,所以还需要进一步的研究来解决已经发现的和将要发现的问题。例如,坯体中有确定分子量和分子结构的陶瓷先驱体与其它组分反应的动力学原理;气体产生的实际速率和特性;设计系列实验从分子水平证明裂解过程中键的断裂、气体的逸出及三维无定形网状结构形成的拓扑张弛可能存在的各种机理;区分形成开孔和闭孔的严格标准;多孔陶瓷热稳定性变化的原因;坯体中先驱体交联程度对结构的影响等<sup>[28]</sup>。

随着问题的解决,先驱体转化法制备多孔陶瓷的工艺会越来越成熟,将对多孔陶瓷的发展和应用起到巨大的推进作用。

## 参考文献

- [1] 刘富德,陈森凤,张书政. 多孔陶瓷材料的发展状况[J]. 材料导报, 2000, 14(6): 33- 34.
- [2] 王连星,宁青菊,姚治才. 多孔陶瓷材料[J]. 硅酸盐通报, 1998, (1): 41- 45.
- [3] 朱小龙,苏雪筠. 多孔陶瓷材料[J]. 中国陶瓷, 2000, 36(4): 36- 39.
- [4] 朱时珍,赵振波,刘庆国. 多孔陶瓷材料的制备技术[J]. 材料科学与工程, 1996, 14(3): 33- 39.
- [5] ZHU S M, DING S Q, XI H A, et al. Low-temperature fabrication of porous SiC ceramics by preceramic polymer reaction bonding[J]. Materials Letters, 2005, 59: 595- 597.
- [6] MA Q S, YU X D. Low temperature fabrication and characterization of porous SiC ceramics using polycarbosilane as binder[J]. Key Engineering Materials, to be published.
- [7] HERZOG A, THUNEMANN M, VOGT U, et al. Novel application of ceramic precursors for the fabrication of composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 187- 192.
- [8] MELCHER R, CROMME P, SCHEFFLER M, et al. Centrifugal casting of thin-walled ceramic tubes from preceramic polymers[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(7): 1211- 1213.
- [9] SZAFRAN M, WISNIEWSKI P. Effect of the bonding ceramic material on the size of pores in porous ceramic materials[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 179: 201- 208.
- [10] SHE J H, DENG Z Y, DONI J D, et al. Oxidation bonding of porous silicon carbide ceramics[J]. J Mater Sci, 2002, 37: 3615

- 3622.

- [11] GARRN I, REETZ C, BRANDES N, et al. Clot-forming: the use of proteins as binders for producing ceramic foams[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 579- 587.
- [12] WILHELM M, SOLTMANN C, KOCH D, et al. Ceramers-functional materials for adsorption techniques[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 271- 276.
- [13] KLEEBE H J, SUTTOR D, MULLER H, et al. Decomposition-crystallization of polymer-derived Si- C- N ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(11): 2971- 2977.
- [14] SCHMIDT H, KOCH D, GRATHWOHL G. Micro-/macro-porous ceramics from preceramic precursors [J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(10): 2252- 2255.
- [15] COLOMBO P, BERNARDO E. Macro- and micro-cellular porous ceramics from preceramic polymers[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63: 2353- 2359.
- [16] COLOMBO P, HELLMANN J R, SHELLEMAN D L. Mechanical properties of silicon oxycarbide ceramic foams[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(10): 2245- 2251.
- [17] COLOMBO P, HELLMANN J R, SHELLEMAN D L. Thermal shock behavior of silicon oxycarbide foams[J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(9): 2306- 2312.
- [18] COLOMBO P, BERNARDO E, BIASETTO L. Novel microcellular ceramics from a silicone resin[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(1): 152- 154.
- [19] COLOMBO P, ROISMAN T G, SCHEFFLER M, et al. Conductive ceramic foams from preceramic polymers[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(10): 2265- 2268.
- [20] KIM Y W, KIM S H, WANG C M, et al. Fabrication of microcellular ceramics using gaseous dioxide[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(12): 2231- 2233.
- [21] KIM Y W, KIM S H, XU X, et al. Fabrication of porous preceramic polymers using carbon dioxide[J]. Journal of Materials

Science Letters, 2002, 21: 1667- 1669.

- [22] KIM Y W, PARK C B. Processing of microcellular preceramics using carbon dioxide[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63: 2371- 2377.
- [23] ZESCHKY J, HOFNER T, ARNOLD C, et al. Polysilsesquioxane derived ceramic foams with gradient porosity[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 927- 937.
- [24] LOFTON C M, MILZ C B, HUANG H Y, et al. Bicontinuous porosity in ceramics utilizing polymer spinodal phase separation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 883- 889.
- [25] COLOMBO P, MODESTI M. Silicon oxycarbide foams from a silicone preceramic polymer and polyurethane[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1999, 14: 103- 111.
- [26] COLOMBO P, GRIFFONI M. Ceramic foams from a preceramic polymer and polyurethanes: preparation and morphological investigations [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 1998, 13: 195- 199.
- [27] NANGREJO M R, EDIRISINGHE M J. Porosity and strength of silicon carbide foams prepared using preceramic polymers[J]. Journal of Porous Materials, 2002, 9: 131- 140.
- [28] DISMUKES J P, JOHNSON J W, BRADLEY J S, et al. Chemical synthesis of microporous nonoxide ceramics from polysilazanes[J]. Chem Mater, 1997, 9: 699- 706.

基金项目: 武器装备预研基金资助项目(51488030104BQ0101)

收稿日期: 2006-02-16; 修订日期: 2006-09-11

作者简介: 马彦(1982-), 男, 硕士研究生, 主要从事先驱体转化法制备多孔陶瓷的研究工作, 联系地址: 湖南长沙国防科技大学一院重点实验室(410073)。

(上接第 61 页)

## 参考文献

- [1] HIRSCHHORN J S, REYNOLDS J T. Powder metallurgy fabrication of cobalt alloy surgical implant materials[A]. Edited by Korostoff E. Research in Dental and Medical Materials[C]. New York: Plenum Press, 1969.
- [2] BRUNSKI J B. The Influence of Force, Motion, and Related Quantities on the Response of Bone to Implants, in Non-Cemented Total Hip Arthroplasty[M]. New York: Raven Press Ltd, 1988. 721.
- [3] COWIN S C. Bone poroelasticity[J]. J Biomechanics, 1999, 32: 218- 238.
- [4] BENSON, L C, DESJARDINS, J D and LABERGE, M. Effects of in vitro wear of machined and molded UHMWPE tibial insert on TKR kinematics[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2001, 58: 496- 504.
- [5] 吕厚山, 卢士璧, 戴尅戎, 等. 人工关节外科学[M]. 北京: 科学出

版社, 1998. 8- 55.

- [6] 中国航空材料手册编委会. 中国航空材料手册第 4 卷, 钛合金 铜合金[M]. 第 2 版. 北京: 中国标准出版社, 2001. 104- 131.
- [7] 中国航空材料手册编委会. 中国航空材料手册第 2 卷, 高温变形合金、铸造高温合金[M]. 第 2 版. 北京: 中国标准出版社, 2002. 510- 526.
- [8] 罗先正, 丘贵兴. 人工髋关节学[M]. 北京: 中国协和医科大学出版社, 2003.
- [9] 曹春晓. 钛合金的特性及其在外科植入物领域的应用[R]. 国家医疗器械协会, 外科植入物委员会学术报告, 2004.
- [10] 王毅. 结构性多孔钽生物材料用于成人重建术的临床论证[J]. 中华骨科杂志, 2005, 24(9): 147- 152.

收稿日期: 2005-11-21; 修订日期: 2006-05-09

作者简介: 王彩梅(1973-), 在读博士, 从事外科植入物的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 77 分箱(100095)。