

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2022.02.002

隔热用多孔陶瓷材料制备方法的研究进展

冯 鑫¹, 李文凤¹, 郭会师², 侯永改¹, 曹金金¹, 侯 超¹,
王延铭¹, 王敬轩¹

(1. 河南工业大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 多孔陶瓷材料具有气孔率高、隔热效果佳、耐高温等优异性能, 可作为工业窑炉的炉衬或隔热层, 有效减少热损失, 对节能降耗具有积极作用。但目前, 隔热用多孔陶瓷材料存在气孔孔径偏大和力学性能不佳的问题, 制备方法则是决定二者的关键。基于此, 综述了隔热用多孔陶瓷材料制备方法的研究现状, 对研究中存在的问题进行了分析, 并对其发展趋势进行了展望。

关键词: 多孔陶瓷; 隔热; 制备方法; 研究现状; 发展趋势

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2022)02-0186-10

Research Progress on Preparation of Porous Ceramic Materials for Thermal Insulation

FENG Xin¹, LI Wenfeng¹, GUO Huishi², HOU Yonggai¹, CAO Jinjin¹, HOU Chao¹,
WANG Yanming¹, WANG Jingxuan¹

(1. School of Material Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China;

2. School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: Porous ceramic materials have excellent properties, such as high porosity, good thermal insulation and high temperature resistance, which can be used to effectively reduce heat loss and play a constructive role in energy saving and consumption reduction as lining or insulation layer for industrial furnaces. However, at present, porous ceramic materials for thermal insulation have the shortage of larger pore size and insufficiently high mechanical properties, which are closely related to their fabrication methods. This paper is aimed to review the current research status of the preparation of porous ceramic materials for thermal insulation, analyze the problems in current research and outlook of the development trend.

Key words: porous ceramic; thermal insulation; preparation method; research progress; development trends

0 引 言

随着我国“十四五”规划的实施,“碳达峰”“碳中和”作为“十四五”污染防治攻坚战的两个重要目标,被首次写入经济和社会发展的五年规划,旨在加快推动绿色低碳能源体系的建设,实现“绿色中国”的美好愿景。随着全国碳市场

的建立和不断完善,化工、钢铁、建材等高排放行业将会逐步纳入该体系。因此,高温工业在未来绿色低碳能源体系的构建中面临着巨大的机遇和挑战。能源的过度消耗现已成为高温工业面临的重要挑战,若不采取有效措施,将导致矿物能源枯竭,影响可持续发展^[1]。工业窑炉则是消耗能源的主体,但因保温不善,每年造成的热损

收稿日期: 2021-09-22。

修订日期: 2021-10-29。

基金项目: 国家自然科学基金(51802290); 河南省重点科技攻关项目(182102210613)。

通信联系人: 李文凤(1984-),女,博士,副教授。

Received date: 2021-09-22.

Revised date: 2021-10-29.

Correspondent author: LI Wenfeng (1984-), Female, Ph.D., Associate professor.

E-mail: wenfeng1128@126.com

失折合标煤约 4000 万吨，若采用节流保温技术进行改造，可减少窑炉热损失 20%~30%，可使我国每年节约标煤量达 800 万吨，对节约能源具有积极的作用^[2]。因此，大力发展高效隔热技术，对我国经济、社会及生态的健康发展具有重要意义。

多孔陶瓷材料内部存在大量的气孔，具有气孔率高、隔热效果佳、耐高温等优异性能，将其应用于工业窑炉的炉衬或隔热层等部位，可起到隔热保温、节能降耗的作用^[3]，国内外主流多孔陶瓷材料的耐火度、热膨胀系数、导热系数等性能对比如表 1 所示。目前，多孔陶瓷材料仍存在导热系数较高、保温隔热效果不佳、力学性能较低、使用寿命较短等问题。究其原因，主要在于多孔陶瓷材料内的气孔数量、大小、形态等分布不合理。因此，如何制备获得既满足实际需求又具备良好力学性能的多孔陶瓷材料，是工业窑炉隔热领域亟需解决的关键。

针对上述问题，本文基于目前国内外制备隔热用多孔陶瓷材料常用的凝胶注模法、发泡法、牺牲模板法、复制模板法等，综述了其制备方法的研究现状和优缺点，对研究中存在的问题进行了系统的梳理，并对隔热用多孔陶瓷材料制备方法未来的发展趋势进行了展望。

1 隔热用多孔陶瓷材料的制备方法

1.1 凝胶注模法

凝胶注模法的基本原理是利用溶胶在凝胶化过程中，胶体粒子堆积交联形成三维空间网络结构，使陶瓷粉体原位凝固，得到各种形状的坯体，经脱模干燥和排胶烧结去除有机物，即可制得隔热用多孔陶瓷材料，其工艺原理示意图如图 1 所示。凝胶注模可分为水基与非水基两种体系，其中，以水基为介质的溶剂体系应用范围较广，具有工艺流程简单、成本低廉等优点^[4]。

郑或等^[4]以丙烯酸胺为单体、N,N'-亚甲基双丙烯酸胺为交联剂、去离子水为溶剂，过硫酸铵溶液和 N,N,N',N'-四甲基乙二胺分别作引发剂和催化剂，采用水基凝胶注模法获得了气孔率高达 74.4%、耐压强度为 3.19 MPa 的 ZrO₂ 基多孔陶瓷材料。张振虎^[6]以 SiC、高岭土、滑石等为原料，以丙烯酸胺为单体，以 N,N'-亚甲基双丙烯酸胺为交联剂，通过凝胶注模法以 5 °C·min⁻¹ 的排胶速率并经 1300 °C 烧制后，制备出了具有明显蜂窝状结构且气孔分布均匀的 SiC 多孔陶瓷材料，其气孔率和耐压强度分别为 55.76% 和 30.54 MPa。

由上述研究可知，凝胶注模法使用少量的有机单体即可成型，工艺流程简单、易操作、成本

表 1 国内外主流多孔陶瓷材料的性能对比
Tab. 1 Properties of main porous ceramic materials at home and abroad

Porous ceramic	Refractability (°C)	Coefficient of thermal expansion (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Coefficient of thermal conductivity (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Density (g·cm ⁻³)	Compressive strength (MPa)	Flexural strength (MPa)
Al ₂ O ₃	~ 2000	7.03	~ 3.00	1.0–1.2	3–10	2.5–4.0
ZrO ₂	~ 2500	6.50	~ 2.09	0.7–1.5	3–20	3.0–6.0
Mullite	~ 1800	4.20–5.60	~ 1.70	0.9–1.5	2–10	4.0–6.0
Cordierite	~ 1400	1.40–2.00	~ 1.50	0.4–1.0	2–8	1.0–3.0
Anorthite	~ 1400	4.82	~ 3.67	0.5–0.8	1–6	0.8–3.0

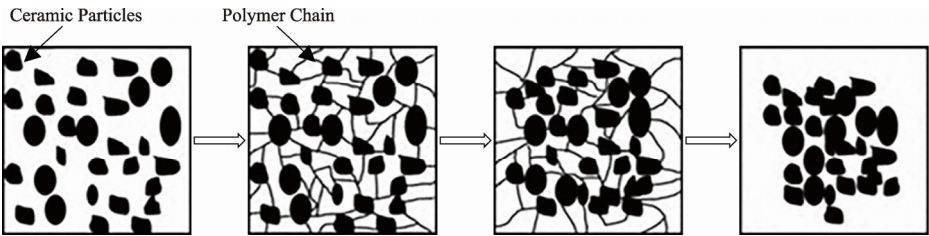


图 1 凝胶注模工艺原理示意图^[5]
Fig. 1 Schematic diagram of gel-casting process^[5]

较低, 适于工业化生产。但其引入的有机单体在烧制过程中产生的挥发性气体易污染环境, 因此, 实现排胶烧制的洁净化是该制备方法应用的关键。

1.2 发泡法

发泡法是向陶瓷材料组分中添加发泡剂, 经搅拌或加热处理后产生挥发性气体或泡沫, 经浇铸成型、干燥和烧制后获得隔热用多孔陶瓷材料的制备方法。发泡法分为物理发泡法和化学发泡法, 前者利用蒸发溶入聚合物溶液中的低沸点液体或充入惰性气体产生气孔等物理手段进行发泡, 常见的物理发泡剂有 N_2 、 CO_2 等; 后者则是利用发泡剂发生化学反应生成气体实现发泡, 常见的化学发泡剂有 $NaHCO_3$ 、 $(NH_4)_2CO_3$ 和松香等^[7]。发泡法可制备出高气孔率、低热导率且力学性能优异的隔热用多孔陶瓷材料^[8], 但其对原料和工艺要求较高, 过程难以控制, 制备过程中由于有机物的大量使用易在反应烧制过程中对环境造成污染。因此, 发泡法制备多孔陶瓷未来的研究应着重于优化工艺、减少有机物的使用, 从而开发出适应未来生产条件的新型制备工艺。

Li 等^[9]以表面活性剂为发泡剂, 通过搅拌发泡法制备出了多孔莫来石隔热耐火材料, 系统研究了泡沫料浆的搅拌速度对所制材料结构和性能的影响。结果表明: 当搅拌速度为 $1200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ~ $2000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 泡沫料浆体系产生的气泡数量较多, 气流被高速叶片甩向浆体并产生大量漩涡, 浆体流动紊乱, 在不同流层间的平动剪切作用下, 气泡被破碎成体积较小且分散均匀的气泡, 从而使烧后试样孔隙率高(显气孔率 73.2% ~ 81.1%)、气孔孔径小($7.7\text{ }\mu\text{m}$ ~ $8.7\text{ }\mu\text{m}$)、热导率低($0.30\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ~ $0.34\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。席晶晶等^[10]以正戊烷为发泡剂, 以聚乙酰丙酮锆和 ZrO_2 溶胶为锆质原料, 以酚醛树脂为碳源和辅助发泡剂, 以柠檬酸为固化剂, 通过发泡法制备得到了气孔率高达 83% ~ 88% , 密度和气孔孔径分别为 $0.05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ~ $0.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $40\text{ }\mu\text{m}$ ~ $200\text{ }\mu\text{m}$ 的 ZrC 多孔陶瓷材料。

为解决以天然高分子为结合剂制备多孔陶瓷材料时其坯体需加热才能固化的缺点, 研究人员提出发泡—注凝法, 即发泡法与凝胶注模成型法相结合的制备手段。该方法可在保证多孔陶瓷材料较高气孔率的前提下有效提升力学性能, 同时兼具工艺流程简单、易操作、可制备形状复杂的大尺寸产品、便于规模化生产等优点, 已被广泛应用于隔热用多孔陶瓷材料的制备领域^[11]。蒋浩

然等^[12]以环保无毒的海藻酸钠为凝胶体系, 十二烷基苯磺酸钠为发泡剂, 通过发泡—注凝法于 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h 烧成后, 制得了环保无毒、显微结构均匀且气孔率(50% ~ 70%)和力学性能(耐压强度 30 MPa)可控的 ZrO_2/Al_2O_3 多孔陶瓷材料。吴永万^[13]以莫来石为主要原料, Al_2O_3 和 $SiO_2/ZrSiO_4$ 为莫来石自结合相粉体, $AlF_3\cdot 3H_2O$ 、 ZrO_2 和 Y_2O_3 为添加剂, 通过发泡—注凝法制备了综合性能较佳的 ZrO_2 增强莫来石多孔陶瓷材料, 其气孔率、抗折强度和耐压强度分别为 67.1% 、 15.6 MPa 和 34.6 MPa 。

通过发泡—注凝法制备出兼具高气孔率和高强度多孔陶瓷材料的关键取决于烧成工艺的合理调控。但是, 该方法仍存在同传统发泡法相似的问题^[14-15], 有机物的大量引入不仅易在烧制过程中产生大量污染性气体, 若烧制曲线控制不当, 气体大量挥发产生的内应力也易在产品内部引入裂纹甚至产生开裂现象, 从而弱化材料的性能^[13]。因此, 有研究人员提出了发泡法结合流延成型工艺的制备方法, 该方法可较好地控制材料的尺寸、形状, 并获得高光滑度的表面, 适于进行工业性量产^[16]。其中, 水基流延成型工艺具有成本低廉、毒性较低等优点。硅溶胶作为一种胶体溶剂可应用于水基流延成型工艺中, 并起到一定的固化作用, 进而构造精细且连续的多孔结构^[16]。徐娜等^[17]以 Al_2O_3 微粉为原料, 以聚丙烯酰胺为分散剂, 以脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠为发泡剂, 以 NH_4Cl 为固化剂, 以硅溶胶为硅源和结合剂, 通过发泡—流延成型工艺制备了低热导率($800\text{ }^\circ\text{C}$ 为 $0.095\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)、低体积密度($0.25\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)的多孔莫来石陶瓷, 其耐压强度为 4.7 MPa , 显气孔率为 56.4% , 制得制品 SEM 照片如图 2 所示。

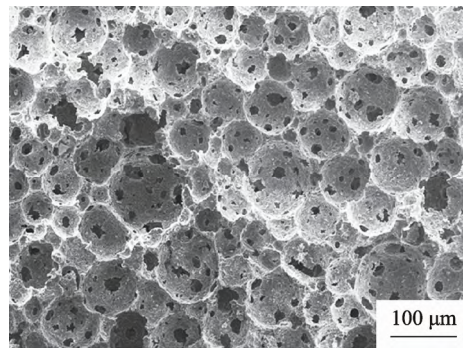


图 2 煅烧温度 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 下通过发泡—流延成型工艺制得多孔莫来石发泡陶瓷的 SEM 照片^[17]

Fig. 2 SEM micrograph of the porous mullite ceramics made with foaming-casting process at $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ^[17]

1.3 牺牲模板法

牺牲模板法是将模板材料作为造孔剂混合到陶瓷粉料中,成型时其在坯体中占据一定的空间,在煅烧前或煅烧过程中利用模板材料烧失或蒸发而在材料内部留下气孔,从而获得隔热用多孔陶瓷材料的方法^[18]。该方法中最常用的工艺是添加造孔剂,所用的造孔剂既要在高温下易于挥发,又要避免出现残留物,以免影响所制材料的性能,现阶段常用的造孔剂主要有炭黑、稻壳、淀粉、聚苯乙烯等。添加造孔剂法可通过改变造孔剂的尺寸、含量等有效调控多孔陶瓷材料内气孔的大小、数量和结构,赋予其优异的隔热性能和力学性能。同时,该制备方法工艺简单、经济实用,具有广泛的应用推广性。但因造孔剂的密度和粒度与基体材料差别较大,易导致混料不均,从而弱化材料的性能。此外,若选择有机材料作造孔剂则会产生有毒气体污染环境。因此,如何实现混料的均匀性和造孔剂的绿色无污染是未来添加造孔剂法的研究重点和方向。

Liu 等^[19]以炭黑作造孔剂制备了 Al_2O_3 多孔陶瓷材料,通过改变炭黑的尺寸和含量,对多孔陶瓷材料内气孔的孔径和数量进行了调控,并分析了导热系数、机械强度和孔径分布的关系。结果表明, Al_2O_3 多孔陶瓷材料的气孔率随炭黑含量的增加而提高,导热系数和耐压强度则随之降低。此外,研究发现微孔可有效降低材料的导热系数,并赋予 Al_2O_3 多孔陶瓷材料较佳的机械性能。蒋金海等^[20]以稻壳粉为造孔剂,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉为铝源,以秸秆灰渣为硅质原料制备了多孔莫来石陶瓷材料。当 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与秸秆灰渣中 SiO_2 的摩尔比为 1.8,外加 20 wt.% 的稻壳粉时,经 1350 °C 保温 4 h 反应烧制后,其综合性能较佳,显气孔率和体积密度分别为 30.24% 和 $2.46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,抗折强度则高达 45.46 MPa。

类似水和油等易升华或蒸发的液相物质,也经常作为造孔剂使用^[18]。近年来,研究较多的冷冻干燥法便是通过将水基陶瓷料浆于低温下冷冻成型,溶剂由液态变为固态,干燥时通过降压使固态冰升华后于坯体中留下气孔,再经烧成制得隔热用多孔陶瓷材料。该制备方法可得到成型精度高、强度较大的坯体,在冻结状态下对坯体进行干燥可使材料保持原有结构,赋予其优异的体积稳定性。此外,可通过不同的冷冻方式控制水凝固为冰的结晶形貌,进而调控所得气孔的形状与尺寸,孔结构设计性强,且制备过程无毒无污染,是一种环境友好型的制备方法。但该方法生产条件不易控制,效率较低,加之设备结构复杂,一次性投资较大;同时,干燥产品呈多孔疏松状结构,暴露于空气中极易吸湿和氧化,使该方法对产品的包装和贮藏条件要求较高,限制了其在工业中的推广应用^[21]。

张鸿帅^[22]通过冷冻干燥法制备了具有微米级气孔的 Al_2O_3 多孔陶瓷材料,探究了不同固相含量、冷冻温度、纤维添加量等工艺参数对其结构和性能的影响。研究表明:随着冷冻温度的降低,样品的气孔率变化不大,耐压强度则随之降低,且当固相含量为 25 vol.%、纤维添加量为 15 wt.% 时,经 1500 °C 保温 2 h 烧成后制得的 Al_2O_3 多孔陶瓷材料具有较高的气孔率(62.8%)和耐压强度(14.5 MPa)。耿鹏^[23]以煤系高岭土、 SiO_2 和 MgO 为原料,通过冷冻干燥法制备出了具有球壳孔的堇晶石多孔陶瓷材料,研究了不同冷冻方式对其气孔率、气孔结构及耐压强度的影响,不同冷冻方式与孔结构的 SEM 照片见图 3。由图 3 可知,采用液氮定向冷冻可获得气孔分布均匀的层状孔道结构;采用低温自由冷冻可形成大小孔道间无明显界限的蜂窝状孔道结构;采用液氮喷雾冷冻可得到气孔分布均匀的球体多孔堇晶石结构。

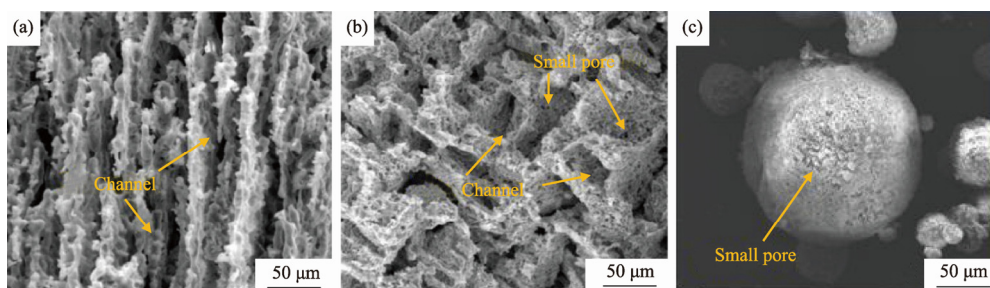


图 3 冷冻方式与孔结构的关系^[23]: (a) 定向冷冻; (b) 自由冷冻; (c) 喷雾冷冻

Fig. 3 Relationship between freezing mode and pore structure^[23]: (a) directional freezing, (b) free freezing and (c) spray freezing

其中,采用液氮定向冷冻所得多孔堇晶石陶瓷材料的气孔率高达 86.9%。

1.4 复制模板法

复制模板法常被用来制备具有高孔隙率和开孔壁的多孔陶瓷。其中,最常用的工艺方法为泡沫浸渍法,借助有机泡沫开孔三维骨架的特殊结构,将制备好的有机物多孔结构模板浸渍在陶瓷悬浮液或陶瓷前驱体溶液中,经干燥、烧结或其他手段处理将有机模板去除以获得多孔陶瓷材料。该制备方法工艺流程简单,所得样品显气孔率较高且气孔相互连通,多用于制备大尺寸孔隙的陶瓷材料。此外,坯体由预先制备好的有机泡沫网络骨架成型,其中的孔结构与模板基本保持一致,可通过不同的模板材料获得不同孔隙结构的多孔陶瓷材料^[24]。但由于有机物的大量使用,该方法仍存在力学性能较差、烧结过程中易开裂与产生污染性气体等研究难点。

Chen 等^[25]以 SiC 为原料,Al₂O₃ 与 Y₂O₃ 为烧结助剂,通过泡沫浸渍法制备了高气孔率(77.0%)且耐压强度较大(最大为 2.5 MPa)的多孔 SiC 陶瓷材料。此外,其研究表明,多孔陶瓷的气孔尺寸与孔筋直径等孔结构可通过选择不同 PPI 值的泡沫模板和涂浆时间加以控制。Liang 等^[26]以聚氨酯开孔海绵为有机模板、 α -Al₂O₃ 粉和 Si 微粉为烧结助剂、木质素磺酸氨和羧甲基纤维素钠为结合剂和增稠剂,通过真空浸渍工艺得到了 SiC 网状多孔陶瓷。研究发现, SiC 预制件的表面及基体经泡沫浸渍后生成了可充当模板促进柱状莫来石生产的 Si₂N₂O 晶须,使得 SiC 多孔陶瓷的强度和抗热震性分别提高了 38.3%和 17.4%。

挤出成型法也属于复制模板法的一种。该方法将陶瓷浆料通过具有特殊网格结构模具的挤出机挤出,经干燥、煅烧等多种手段处理后以制备隔热用多孔陶瓷材料。其对孔隙结构具有较强的设计性,可根据使用要求对气孔的形状、大小等进行精确控制,且生产效率高、对环境友好,易于实现自动化操作,适合工业化批量生产。但此制备方法对挤出物料的塑性要求较高,难以制得孔径微小及复杂的隔热用多孔陶瓷材料^[27]。此外,成型模具是该制备方法的核心,模具本身的多孔结构及尺寸是影响制品气孔尺寸及密度的关键因素,目前,国内挤出机模具的精度较欧美强国尚有较大差距。因此,提高模具的精度及优化模具结构设计将是未来挤出成型法重点研究的方向。

国内外科研工作者已通过挤出成型法制备了

诸多材质的隔热用多孔陶瓷材料。其中,曹玉菲^[28]以苏州土、滑石和 Al₂O₃ 为主要原料,淀粉为造孔剂, TiO₂ 为助溶剂,采用挤出成型法制备了热膨胀系数较低($1.039 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)、耐压强度优异(120 MPa)且气孔分布均匀的堇青石多孔陶瓷材料。Isobe 等^[29]以高纯 Al₂O₃ 为主要材料,以碳纤维为造孔剂,以甲基纤维素为粘结剂,以聚羧酸铵为分散剂,通过挤出成型法获得蜂窝状生坯,在 110 $^\circ\text{C}$ 干燥并于 1000 $^\circ\text{C}$ 下脱脂,再经 1600 $^\circ\text{C}$ 保温 2 h 烧制后,制备出了具有单向定向孔隙的多孔 Al₂O₃ 陶瓷材料。研究发现,采用挤出成型法可制得具有较高力学性能的 Al₂O₃ 多孔陶瓷材料,当气孔率为 38%时,其断裂强度高达 171 MPa,孔径和气孔率均可通过调整碳纤维的直径和含量进行有效调控。

自然界形形色色的动植物,甚至肉眼无法观察到的微生物细菌也都可作为生物模板,近年来成为材料研究热点的生物模板法是借助仿生学原理进行制备多孔陶瓷的一种新方法^[30]。该方法利用生物模板自身先天性规则排列的孔结构,经高温煅烧处理后可制得具有微纳米分级且具有特殊孔隙结构的隔热用多孔陶瓷材料,可较好地保存生物质材料原有的特殊孔隙结构,是一种对环境非常友好的制备方法^[31]。但形态各异的生物模板同样带来了孔隙间连通性较差、在烧制过程中易开裂或坍塌、无法制备高性能陶瓷材料等研究难点。为解决样品易开裂等问题,Wang 等^[32]以天然松木为模板,采用生物模板法结合液相渗透法,通过真空条件下利用液相聚碳硅烷浸渍由天然松木得到的碳模板成功制备了具有原始松木结构形态的 SiC/C 多孔陶瓷,1500 $^\circ\text{C}$ 下 SiC/C 多孔陶瓷的 SEM 显微照片如图 4 所示,所得样品未产生裂缝和其他缺陷,并且兼具良好的抗接触损伤能力。谷卫俊^[33]以玉米秸秆和稻草为生物模板,以 NaF 作助溶剂、Fe 粉作催化剂,在 1250 $^\circ\text{C}$ ~ 1450 $^\circ\text{C}$ 条件下,通过高温渗硅及去碳等一系列反应对生物模板微米孔和纳米细胞孔结构进行了有效复制,构建了微米孔与纳米孔结构匹配的分级多孔 SiC 生物遗态陶瓷材料。

1.5 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法是以无机物或金属醇盐为前驱体,在液相中将前驱体水解、缩合形成溶胶后再陈化成凝胶,利用凝胶在固化过程受到温度、搅拌等影响时会形成紧密结合体的特性进行成型,成型坯体中的凝胶在热处理过程中将挥发,从而

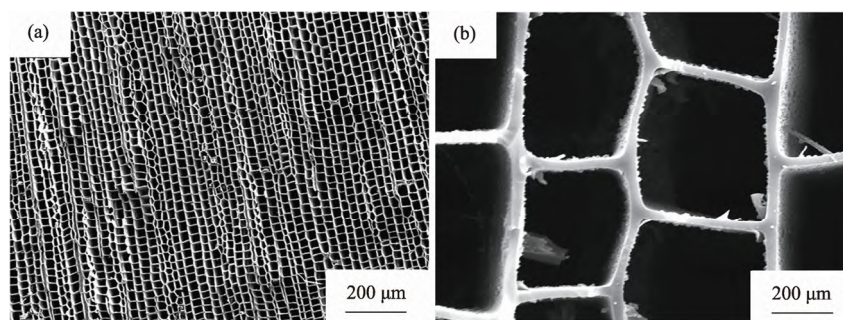


图 4 1500 °C 下 SiC/C 多孔陶瓷的 SEM 显微照片^[32]：(a) 低倍率轴线方向；(b) a 图的放大区域
Fig. 4 SEM images (BSE image) of the porous SiC/C ceramics at 1500 °C^[32]: (a) axial direction observed at a lower magnification and (b) zoom-in view in panel (a)

在材料内部留下气孔，进而制得隔热用多孔陶瓷材料^[34]，通过该制备方法可获得纳米级微孔，隔热效果佳，是目前十分热门的研究领域。

王刚等^[35]以 Al_2O_3 为主要原料，硅溶胶为成型陶瓷料浆的凝胶体系，采用溶胶—凝胶结合发泡法制得了 Al_2O_3 基多孔陶瓷材料。研究发现，采用该法可获得孔径较小(40 μm ~ 200 μm)、显气孔率较大(68.5% ~ 88.7%)、耐压强度较高(6.5% ~ 47.5%)的 Al_2O_3 基多孔陶瓷材料，将其作为高温电炉炉衬材料，节能效果优异。此外，研究发现，硅溶胶在凝胶过程中可起到固化陶瓷料浆的作用，同时也可作为硅源与 Al_2O_3 原位反应形成莫来石，该反应伴随的膨胀可缓解烧结收缩。李美亭等^[36]以菱镁矿浮选尾矿和电熔镁砂为主要原料，以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体，以聚氧乙烯为相分离诱导剂，以环氧丙烷为凝胶促进剂，采用溶胶—凝胶法制得了气孔分布均匀、孔径细小(多为纳米级)的 MgO 多孔陶瓷材料，且形成的凝胶骨架可改善其韧性。

综上所述，采用溶胶—凝胶法可制得气孔较小且分布均匀的多孔陶瓷材料，但凝胶颗粒较高的烧结活性使该制备方法烧制温度区间较窄，孔结构难以控制，且该方法对干燥过程的控制要求较高，若干燥不当易造成开裂或形成孔洞缺陷，成品率较低^[37]。

1.6 增材制造法

陶瓷增材制造技术突破了传统陶瓷成形工艺需要特定模具且成形精度低的限制，仅通过层层连接的方式即可成型各种具有复杂形状、精密骨架结构的多孔陶瓷材料^[38]。打印原材料形式包括粉体、块材、线材和浆料，其中，基于浆料的陶瓷增材制造技术结合了胶态成型工艺的优势，不

仅有利于复杂组分之间均匀混合，还为构建亚微米甚至纳米级别孔结构，实现复杂形状、精细结构多级孔陶瓷的制备提供了条件^[39]。增材制造技术制备多孔陶瓷材料具有快速、节能的优点，但该技术仍存在精度不高、强度较低、烧结过程中易变形开裂、工业化大批量、大尺寸陶瓷部件生产困难等研究难点。因此，该技术未来的研究重点是继续开发成型精度更高、控制方式更简单灵活、制造成本更低廉的成型设备，也可融合“4D 打印”的理念，通过设计打印物体的形状随时间发生指定的变化以提高产品的综合性能。

不同的增材制造技术已广泛应用于制作不同结构的多孔陶瓷零件，主要包括立体光固化技术(SLA)、浆料直写成形技术(DIW)、选择性激光烧结技术(SLS)、数字光处理技术(DLP)等。Liu 等^[40]以 ZrO_2 粉体、 Al_2O_3 粉体、双三羟甲基丙烷丙烯酸酯(Di-TMPTA)、1,6-乙二醇二丙烯酸酯(HDDA)为主要原料通过 SLA 技术及后烧结脱脂工艺制备得到密度为 3.75 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、硬度为 14.1 GPa、断裂韧性为 4.05 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的多孔 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷。Moon 等^[41]利用冻结的 Al_2O_3 /苧烯坯体作为给料，通过冷冻干燥法与直写成形工艺(直写成型实验装置示意图见图 5)相结合的技术获得了具有三维连通骨架结构且具有微米级定向孔结构的多级孔 Al_2O_3 陶瓷材料，利用冷冻干燥工艺可以轻易去除苧烯，避免了耗时的脱脂过程，其研究表明，样品的微孔结构可通过调节陶瓷浆料中氧化铝的含量加以控制，有效提高了孔结构的可设计性。

1.7 其他方法

多孔陶瓷的制备方法除上述方法外还有熔盐合成法和水热合成法等较为新颖的制备手段。熔盐法常被用于制备微米级气孔陶瓷材料，通过

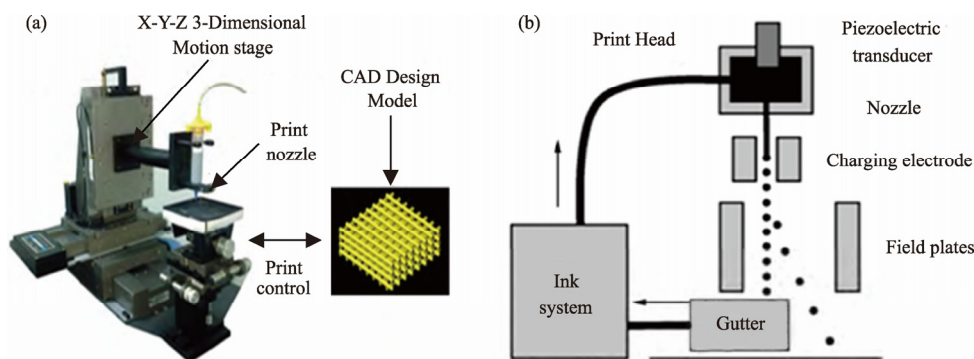


图 5 直写成型实验装置：(a) 基于纤维打印成型^[42]；(b) 基于液滴喷墨成型^[43]
Fig. 5 Experimental set-up for DIW process: (a) filament-based DIW^[42] and (b) droplet-based DIW^[43]

一种或多种低熔点的盐类作为反应介质,利用反应物在熔融态盐中有一定的溶解度,使反应物在液相环境中实现原子级别的混合。另外,液相介质的存在为反应物提供了更快的扩散速度,两种效应可使合成反应在较短时间及较低温度下完成,反应结束后残留的盐类可通过合适的溶剂进行溶解回收利用,对环境污染较小^[44],众多优势使其逐渐成为多孔陶瓷材料制备的研究热点。阚小清^[45]以金属 Cr 粉为原料,通过 KCl-KF 熔盐作为反应介质低温绿色制备了多孔 Zr/C 材料。康国卫等^[46]用工业 CaCO_3 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料, KCl 作为反应介质,经 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理制备了气孔率为 59.42%、耐压强度为 46.15 MPa、导热系数为 $1.05\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的六铝酸钙多孔陶瓷材料。其研究表明, KCl 提供液相反应介质的同时作为造孔剂起到造孔作用,有效提高了制品的气孔率。

水热法是无机功能材料合成中常用的方法,采用水溶液为反应介质,在高温高压的环境下进行合成陶瓷粉体的合成制备。在合成过程中,水不仅作为溶剂存在,而且随温度和自身压力的增加变为一种气态矿化剂,避免了煅烧过程中形成缺陷、引入杂质及坯体在煅烧过程中的长大等现象,是陶瓷粉体制备中研究热点^[47]。近年来,随着对水热法的改进,如改变加热方式、结合其他成型工艺等,该方法逐渐应用于多孔陶瓷材料的制备。石健等^[48]采用水热合成和低温煅烧二步法工艺,以工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为原料,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的水热处理温度、 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 的煅烧温度下制备了体积密度为 $0.61\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、气孔率高达 79.36% 的多孔六铝酸钙陶瓷材料。其研究表明,通过控制水热处理温度可有效改变前驱体的微观形貌,进而得

到体积密度与气孔率更为理想的六铝酸钙多孔陶瓷材料。胡淑娟等^[49]采用水热法结合胶态成型的工艺,以 Al_2O_3 粉体为原料,以聚二甲基二烯丙基氯化铵为分散剂,以酸性铝溶液为结合剂,通过控制溶胶浓度及水热时间制备了耐压强度为 13.54 MPa、气孔率为 57.59% 且孔隙结构均匀的氧化铝多孔陶瓷材料。

2 隔热用多孔陶瓷材料制备方法的优缺点及未来发展方向

对不同方法制备的多孔陶瓷材料的性质进行了比较,具体如表 2 所示。

通过凝胶注模法所得制品微观均匀性好、坯体密度高、形状可控、工艺简单易操作,适于工业化生产,但制备过程中有机物的使用易造成环境污染问题,同时存在排胶过程难以控制的问题。因此,凝胶注模法未来的发展应实现排胶烧制的净化。

通过发泡法与牺牲模板法所得制品力学强度较高,尤其通过发泡法所得气孔多为闭孔结构,两种方法工艺流程简单,均具有较好的实用性与经济可行性,但均存在原料要求高与环境污染的问题。因此,未来发展的关键在于进一步提高制品的力学性能、实现孔径和分布的精密控制以及提高制备过程的净化。

通过复制模板法可制备异形或大尺寸气孔的陶瓷材料,工艺流程简单且成本较低,但孔隙结构设计性差,不宜制备小孔径产品,同时也存在环境污染的问题,此方法未来的发展应继续开发具有优异孔隙结构且环境友好的模板材料。

溶胶—凝胶法制备工艺成熟,所得制品孔隙率高、孔径尺寸可控且气孔分布均匀,适于微孔

表 2 不同制备方法的对比
Tab. 2 Comparison of different preparation methods

Preparation methods	Porosity	Aperture size	Compressive strength
Gel-casting	40%–80%	0.1 μm–10.0 μm	5 MPa–30 MPa
Foaming	40%–90%	10.0 μm–10.0 mm	1 MPa–20 MPa
Sacrificial Templates	50%–90%	0.1 μm–10.0 μm	1 MPa–20 MPa
Copy Template	40%–90%	100.0 μm–10.0 mm	1 MPa–30 MPa
Sol-gel	50%–90%	10.0 nm–2.0 μm	5 MPa–40 MPa
Additive Manufacturing	5%–80%	10.0 nm–10.0 mm	1 MPa–20 MPa
Molten Salt Synthesis	40%–70%	0.2 μm–100.0 μm	1 MPa–10 MPa
Hydrothermal Synthesis	40%–70%	10.0 nm–10.0 μm	5 MPa–20 MPa

陶瓷的工业化生产，但此方法不宜制备形状复杂的陶瓷材料、生产成本较高且效率较低、对干燥过程的控制要求较高。因此，溶胶—凝胶法未来应进一步优化工艺流程与干燥条件、缩短制备周期、提高生产效率。

增材制造法工艺流程简单、所得制品质量稳定性高，可实现复杂结构多孔陶瓷的无模制造与近尺寸成型，但制品力学性能较差、生产成本较高、难以实现工业化大批量制造。因此，增材制造法未来的发展在于开发精度更好、成本更低的成型设备，优化设计理念以实现产品质量的时间控制。

通过熔盐合成法与水热合成法均可在较低温度下实现制品的合成制备，且制备周期较短、工艺流程简单、无污染，但两种方法均不宜制备闭气孔、高气孔率的多孔陶瓷材料，所得制品力学性能相对较差。因此，两种方法未来的发展应进一步优化制备工艺参数、开发新型制备体系以获得兼具高气孔率与高强度的多孔陶瓷材料。

3 总结与展望

在过去的几十年里，研究人员在多孔陶瓷制备工艺展开了大量的研究，制备工艺的不断完善使得多孔陶瓷的结构和性能获得更好的控制，其应用领域也逐渐拓宽，但仍存在制备工艺复杂、效率低、生产成本低、环保要求不达标等诸多问题。因此，隔热用多孔陶瓷材料未来的研究应重点关注以下几点：

(1) 结构和性能的完善。通过结构的调整精确控制气孔的孔径分布及尺寸，将气孔尺寸控制在微纳米级，以在相同气孔率下获得较多的气孔壁，进而提高隔热用多孔陶瓷材料的强度，以解决为提高隔热性能而引入大量气孔却造成其力学性能劣化的不足。

(2) 开发绿色制备工艺。摒弃存在环境污染的制备工艺或针对污染进行处理与净化，有效实现隔热用多孔陶瓷材料工业的绿色可持续发展。

(3) 复合制备工艺的研究与开发。充分结合多种制备方法的优点并有效规避其不利影响，通过复合多级制备途径，获得综合性能优异的隔热用多孔陶瓷材料。

(4) 陶瓷废料的循环利用。有效利用陶瓷废料不仅能为企业解决巨大的环境保护压力，还将有效实现经济社会的可持续发展。因此，进一步加强对陶瓷废料的合理利用将是隔热用多孔陶瓷材料今后重要的发展方向。

参考文献：

[1] UDDIN N, BLOMMERDE M, TAPLIN R, et al. Sustainable development outcomes of coal mine methane clean development mechanism projects in China [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 45: 1–9.

[2] 王长宝. 六铝酸钙轻质耐火材料的研究[D]. 武汉科技大学, 2008.

[3] 陈秋静, 吴其胜, 黄子宸, 等. 镍冶金废渣制备多孔陶瓷及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39(1): 111–116+146.

- CHEN Q J, WU Q S, HUANG Z C, et al. Journal of Materials Science and Engineering, 2021, 39(1): 111–116+146.
- [4] 郑彧, 韦中华, 张阳, 等. 多孔二氧化锆基隔热材料的制备及性能[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(11): 3643–3648.
- ZHENG Y, WEI Z H, ZHANG Y, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(11): 3643–3648.
- [5] 贺辉, 张颖, 张军战, 等. 凝胶注模制备多孔陶瓷的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(6): 1957–1963+1970.
- HE H, ZHANG Y, ZHANG J Z, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(6): 1957–1963+1970.
- [6] 张振虎. 凝胶注模及堇青石结合法制备碳化硅多孔陶瓷的研究[D]. 山东大学, 2020.
- [7] 万齐法. 轻量尖晶石质耐火材料制备、结构与性能的研究[D]. 西安建筑科技大学, 2020.
- [8] GUO H S, LI W F. Effects of Al_2O_3 crystal types on morphologies, formation mechanisms of mullite and properties of porous mullite ceramics based on kyanite [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(2): 679–686.
- [9] LI W F, GUO H S, HUANG Q F, et al. Effect of stirring rate on microstructure and properties of microporous mullite ceramics [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 261(11): 159–163.
- [10] 席晶晶, 梅啸, 韩越, 等. 直接发泡法制备 ZrC 多孔陶瓷[J]. 工业技术与职业教育, 2020, 18(4): 73–77.
- XI J J, MEI X, HAN Y, et al. Industrial Technology and Vocation Education, 2020, 18(4): 73–77.
- [11] GONG L L, WANG Y H, CHENG X D, et al. Porous mullite ceramics with low thermal conductivity prepared by foaming and starch consolidation [J]. Journal of Porous Materials, 2014, 21(1): 15–21.
- [12] 蒋浩然, 林硕, 张康飞, 等. $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多孔陶瓷的制备与力学性能[J]. 材料工程, 2021, 49(5): 157–162.
- JIANG H R, LIN S, ZHANG K F, et al. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(5): 157–162.
- [13] 吴永万. 发泡-注凝法制备氧化锆增强莫来石多孔陶瓷及其力学性能[D]. 安徽工业大学, 2019.
- [14] 邓先功, 韦婷婷, 冉松林, 等. 发泡-注凝成型法制备自结合莫来石多孔陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(12): 1803–1809.
- DENG X G, WEI T T, RAN S L, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(12): 1803–1809.
- [15] DENG X G, WANG J K, LIU J H, et al. Preparation and characterization of porous mullite ceramics via foam-gelcasting [J]. Ceramics International, 2015, 41(7): 9009–9017.
- [16] 宋福生, 李月明, 洪燕, 等. 氧化铝粉体性能对流延法制备氧化铝陶瓷基片的影响研究[J]. 中国陶瓷, 2018, 54(6): 57–61+65.
- SONG F S, LI Y M, HONG Y, et al. China Ceramics, 2018, 54(6): 57–61+65.
- [17] 徐娜, 王挺. 采用发泡-流延成型工艺制备多孔莫来石发泡陶瓷[J]. 耐火材料, 2020, 54(4): 330–333.
- XU N, WANG T. Refractories, 2020, 54(4): 330–333.
- [18] 袁绮, 谭划, 杨廷旺, 等. 多孔陶瓷的制备方法及其研究现状[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(8): 2687–2701.
- YUAN Q, TAN H, YANG T W, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(8): 2687–2701.
- [19] LIU J J, LI Y B, LI Y W, et al. Effects of pore structure on thermal conductivity and strength of alumina porous ceramics using carbon black as pore-forming agent [J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 8221–8228.
- [20] 蒋金海, 李琦, 陈艳, 等. 秸秆灰渣制备多孔莫来石陶瓷[J]. 耐火材料, 2018, 52(6): 450–454.
- JIANG J H, LI Q, CHEN Y, et al. Refractories, 2018, 52(6): 450–454.
- [21] 黄新友, 马旭, 王选, 等. 多孔陶瓷的制备工艺及应用的现状[J]. 中国陶瓷, 2015, 51(9): 5–8.
- HUANG X Y, MA X, WANG X, et al. China Ceramics, 2015, 51(9): 5–8.
- [22] 张鸿帅. 冷冻干燥法制备 Al_2O_3 纤维增强多孔陶瓷的研究[D]. 西安理工大学, 2020.
- [23] 耿鹏. 煤系高岭土冷冻干燥法制备多孔堇青石的研究[D]. 中国矿业大学, 2018.
- [24] 卢舒欣. 有序孔结构多孔陶瓷的制备及其性能研究[D]. 华南理工大学, 2020.
- [25] CHEN F, YANG Y, SHEN Q, et al. Macro/micro structure dependence of mechanical strength of low temperature sintered silicon carbide ceramic foams [J]. Ceramics International, 2012, 38(6): 5223–5229.
- [26] LIANG X, LIY W, WANG Q H, et al. A nitride whisker template for growth of mullite in SiC reticulated porous ceramics [J]. Ceramics International, 2017, 43(14): 11197–11203.
- [27] 侯来广, 刘艳春, 曾令可. 蜂窝陶瓷的制备与应用[J]. 佛山陶瓷, 2007, 7(128): 9–12.
- HOU L G, LIU Y C, ZENG L K. Foshan Ceramics, 2007, 7(128): 9–12.
- [28] 曹玉菲. 车用堇青石蜂窝陶瓷催化剂载体的制备与性能研究[D]. 大连海事大学, 2013.
- [29] ISOBE T, TOMITA T, KAMESHIMA Y, et al. Preparation and properties of porous alumina ceramics with oriented cylindrical pores produced by an extrusion method [J]. Journal of the European Ceramic Society,

- 2006, 26(6): 957–960.
- [30] 李进, 邓哲哲, 涂晓诗, 等. 多孔陶瓷的制备方法及其应用[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(2): 138–143.
LI J, DENG Z Z, TU X S, et al. Journal of Ceramics, 2017, 38(2): 138–143.
- [31] 何江锋, 张海军, 葛胜涛, 等. SiC 多孔陶瓷制备方法研究进展[J]. 耐火材料, 2020, 54(2): 163–171.
HE J F, ZHANG H J, GE S T, et al. Refractories, 2020, 54(2): 163–171.
- [32] WANG X F, LIU J C, HOU F, et al. Manufacture of porous SiC/C ceramics with excellent damage tolerance by impregnation of LPCS into carbonized pinewood [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(6): 1751–1759.
- [33] 谷卫俊. 生物模板法制备多孔 SiC 与 CeO₂ 陶瓷[D]. 长春工业大学, 2016.
- [34] 张志毅. 溶胶凝胶法调控制备多孔新能源材料及其性能研究[D]. 浙江大学, 2016.
- [35] 王刚, 袁波, 韩建荣, 等. 发泡法制备氧化铝基多孔陶瓷(II): 氧化铝复相多孔陶瓷的制备、组成、结构和性能[J]. 耐火材料, 2017, 51(5): 329–333+343.
WANG G, YUAN B, HAN J S, et al. Refractories, 2017, 51(5): 329–333+343.
- [36] 李美蓉, 罗旭东, 张国栋, 等. 发泡法和溶胶-凝胶法制备镁质多孔材料[J]. 无机盐工业, 2017, 49(1): 19–21+55.
LI M T, LUO X D, ZHANG G D, et al. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49(1): 19–21+55.
- [37] 焦永峰, 邬国平, 谢方民, 等. 多孔 SiC 陶瓷的制备与应用[J]. 江苏陶瓷, 2020, 53(1): 23–26.
JIAO Y F, WU G P, XIE F M, et al. Jiangsu Ceramics, 2020, 53(1): 23–26.
- [38] ZHU W, FU H, XU Z F, et al. Fabrication and characterization of carbon fiber reinforced SiC ceramic matrix composites based on 3D printing technology [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(14): 4604–4613.
- [39] 张笑妍, 杨君洁, 李雯昊. 基于浆料的陶瓷增材制造技术制备多孔陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 1810–1827.
ZHANG X Y, YANG J J, LI W H. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(9): 1810–1827.
- [40] LIU X Y, ZOU B, XING H Y, et al. The preparation of ZrO₂-Al₂O₃ composite ceramic by SLA-3D printing and sintering processing [J]. Ceramics International, 2020, 46(1): 937–944.
- [41] MOON Y W, CHOI I J, KOH Y H, et al. Porous alumina ceramic scaffolds with biomimetic macro/micro-porous structure using three-dimensional (3-D) ceramic/camphene-based extrusion [J]. Ceramics International, 2015, 41(9): 12371–12377.
- [42] LI Y Y, LI L T, LI B. Direct ink writing of 3-3 piezoelectric composite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 620: 125–128.
- [43] HON K K B, LI L, HUTCHINGS I M. Direct writing technology-Advances and developments [J]. CIRP Annals, 2008, 57(2): 601–620.
- [44] 梁雅儒, 刘如铁, 熊翔. 微米及亚微米孔径多孔陶瓷的制备及应用[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(9): 2300–2305.
LIANG Y R, LIU R T, XIONG X. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 45(9): 2300–2305.
- [45] 阚小清. 熔盐法制备生物遗态多孔碳化物/碳复合材料[D]. 武汉科技大学, 2018.
- [46] 康国卫, 刘苗伟, 杨亚峰, 等. 熔盐造孔法制备六铝酸钙多孔材料的研究[A]. 2021 年全国耐火原料学术交流会论文集[C]. 重庆: 中国金属学会耐火材料分会、中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司、先进耐火材料国家重点实验室、耐火材料杂志社, 2021: 4.
- [47] 王娟, 罗旋. 改进的水热法在无机非金属材料制备中的应用[J]. 山东工业技术, 2018(11): 50.
WANG J, LUO X. Journal of Shandong Industrial Technology, 2018(11): 50.
- [48] 石健, 严云, 胡志华. 二步法制备轻质六铝酸钙的研究[J]. 非金属矿, 2016, 39(4): 14–16.
SHI J, YAN Y, HU Z H. Non-Metallic Mines, 2016, 39(4): 14–16.
- [49] 胡淑娟, ASLAM F H, ALI M E, 等. 水热法制备氧化铝多孔陶瓷材料[J]. 中国陶瓷工业, 2019, 26(4): 1–4.
HU S J, ASLAM F H, ALI M E, et al. China Ceramic Industry, 2019, 26(4): 1–4.

(编辑 梁华银)