第 48 卷第 3 期
2020 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 3
March，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190343

# 海藻酸钠凝胶–发泡法制备 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷

何秀兰，吴 成，张文正，郑 威

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院，哈尔滨 150040)

**摘 要：**以海藻酸钠为凝胶体系、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)为发泡剂，采用凝胶注模与发泡法相结合的技术制备了 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷坯体，并利用无压烧结工艺进行材料的烧结。研究了固相含量及发泡剂含量与 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷坯体的气孔率与抗压强度之间的关系，探讨了烧结温度对 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷烧结体的显微结构及力学性能的影响规律，并研究了海藻酸钠体系的凝胶固化机制。结果表明，海藻酸钠与 $Ca^{2+}$ 反应形成网络结构，实现了 $Al_2O_3$ 陶瓷粉体的固化成型。25% (体积分数)固相含量及 3.0% (质量分数)发泡剂含量为最佳含量，有利于制备气孔率高、气孔孔径均匀的多孔陶瓷坯体。随着烧结温度升高，$Al_2O_3$ 多孔陶瓷烧结体气孔率下降，抗压强度上升，过高的烧结温度引起 $Al_2O_3$ 晶粒异常长大，抗压强度降低。

**关键词：**氧化铝多孔陶瓷；凝胶–发泡法；海藻酸钠；显微结构
**中图分类号：**TQ174.75　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)03–0368–07
**网络出版时间：**2019–12–12



## Fabrication of $Al_2O_3$ Porous Ceramic by Gel–foaming Method with Sodium Alginate

*HE Xiulan*, *WU Cheng*, *ZHANG Wenzheng*, *ZHENG Wei*
(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

**Abstract:** Alumina ($Al_2O_3$) porous ceramics green bodies were prepared by a gel-foaming method with sodium alginate as a gelation reagent and sodium alcohol ether sulphate (AES) as a foaming agent, and $Al_2O_3$ porous ceramics were sintered by a pressure-less sintering technique. The relationship between the solid content/foaming agent content and the porosity/compressive strength of $Al_2O_3$ green bodies was investigated. The effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical property of $Al_2O_3$ porous ceramics and the curing mechanism of sodium alginate were analyzed. The result show that alumina particles are solidified by a network formed due to the reaction between sodium alginate and free calcium ions. $Al_2O_3$ porous green body with a high porosity and a uniform aperture can be obtained under the optimum condition (i.e., solid content of 25% and foaming agent content of 3.0%). The porosity of $Al_2O_3$ porous ceramics decreases and the compressive strength increases with the increase of sintering additive content. Excessive sintering temperature leads to the abnormal growth of $Al_2O_3$ grain, thus reducing the compressive strength.

**Keywords:** alumina porous ceramics; gel–foaming method; sodium alginate; microstructure

$Al_2O_3$ 多孔陶瓷具有气孔率高、比表面积大、耐蚀、制备成本低等优点，在生物医学、熔融金属过滤、催化载体、保温隔热材料、吸音材料等领域具有广泛的应用[1–3]。$Al_2O_3$ 多孔陶瓷的孔隙率可控、抗压强度高及可近净尺寸成型形状复杂的制品等是目前该领域研究的热点。凝胶注模与发泡法相结合的技术(凝胶–发泡法)是快速成型多孔陶瓷的一种先进工艺，通过发泡剂将气体引入浆料形成气泡，然后利用有机凝胶发生聚合反应使陶瓷粉发生原位固化从而制备多孔陶瓷坯体[4–5]。发泡剂形成的泡沫具有不稳定性，很难长时间存在于陶瓷悬浮液中，所以为保证陶瓷的高气孔率，在制备多孔陶瓷的过程中发泡剂及凝胶体系的选择尤为重要[6–7]。另外，通过机械搅拌过程引入气体，陶瓷浆料的搅拌时间及速率的控制也非常关键。海藻酸钠是一种广泛应用于食品及医药领域的天然大分子多糖，可以与二价阳离子(除 $Mg^{2+}$、$Hg^{2+}$外)发生置换反应，形成类似“蛋盒”结构并迅速生成凝胶[8]。Akhondi 等[9]以海

收稿日期：2019–05–22。　修订日期：2019–06–12。
基金项目：国家自然科学基金(51302053)；黑龙江省自然科学基金面上项目(E2018044)。
第一作者：何秀兰(1973–)，女，博士，副教授。

**Received date:** 2019–05–22.　**Revised date:** 2019–06–12.
**First author:** HE Xiulan (1973–)，female, Ph.D., Associate Professor.
**E-mail:** hexiulan@hrbust.edu.cn

藻酸钠为凝胶体系，以磷酸三钙为固化剂，成功制备纳米级$Al_2O_3$ 陶瓷。Yu等[10]通过同时向陶瓷悬浮液中加入钙盐和螯合剂减缓海藻酸钠的凝胶速度并成功制备了高致密度的$Al_2O_3$ 陶瓷片。Khoee等[11]利用海藻酸钠的凝胶特性制备孔结构均匀的碳化钨泡沫材料，并探究了不同钙盐和螯合物比例对坯体强度的影响。以海藻酸钠为凝胶体系通过凝胶注模制备陶瓷材料时，海藻酸钠与$Ca^{2+}$的比例对于凝胶强度及坯体强度均有重要影响。利用海藻酸钠凝胶体系，采用凝胶-发泡法制备多孔陶瓷的工艺简单，原料环保无毒，通过控制固相含量及发泡剂含量，可制备孔隙率高、具有复杂形状的多孔陶瓷制品。目前，海藻酸钠凝胶体系的固化机制，$Ca^{2+}$加入量、发泡剂引入量及固相含量对凝胶–发泡法的影响规律等还需进行系统深入的研究。

以无毒的海藻酸钠为凝胶体系，通过凝胶–发泡法制备 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷坯体，获得最佳的固相含量及发泡剂含量，再采用无压烧结技术实现材料烧结，研究了海藻酸钠体系的凝胶固化机制，探讨了烧结温度对 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷烧结体的显微结构及力学性能的影响规律。

# 1　实验

## 1.1　原料及试剂

$Al_2O_3$ 粉体(平均粒径 $D_{50}$ 为 2 μm)、海藻酸钠(纯度>99%)、乙酸钙(分析纯，自配)为原料，$SiO_2$(分析纯)及 MgO(分析纯)为烧结烧剂，脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(纯度>99%)为发泡剂，聚丙烯酸胺(分析纯)为分散剂。

## 1.2　样品制备

分别取不同固相含量(15%、20%、25%、30 %、35%)的 $Al_2O_3$ 粉末、3.0% (质量分数)的烧结助剂($SiO_2$:MgO=2:1)及 1.0% (质量分数)分散剂分散于蒸馏水中，机械搅拌 20 min 后，球磨 10 h，制备具有一定流动性的陶瓷浆料。将 1.0% (质量分数) (相对于 $Al_2O_3$ 质量)的海藻酸钠溶解于 20 ml 的蒸馏水中配成的溶液加入陶瓷浆料中，同时将不同含量(2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%)的发泡剂加入溶液中，并搅拌均匀，将球磨后的浆料注入橡胶模具中，用喷壶将乙酸钙均匀喷于浆料表面，使其在室温下固化、干燥，干燥后脱模得到多孔陶瓷坯体，进行性能测试。采用最佳固相含量及发泡剂含量制备的陶瓷坯体干燥后，再利用 GXL–15 厢式高温炉进行烧结，在不同的烧结温度(1 250、1 300、1 350、1 400、1 450 ℃)条件下烧结，升温速率为 5 ℃/min，保温 1 h，随炉冷却后得到 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷。

## 1.3　样品表征

采用 EQUINOX–55 型 Fourier 变换红外光谱仪对海藻酸钠的凝胶机制进行分析。采用 D/max–rB 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成。采用 FEISirion200 型扫描电子显微镜观察样品的显微结构。陶瓷浆料的黏度采用 NDJ–8S 数字黏度计测量，使用 3 号转子，转子转速为 30 r/min。样品的气孔率采用 Archimedes 排水法用静水力学天平测量。采用 CSS–44300 万能力学试验机对样品的抗压强度进行测试。

# 2　结果与讨论

## 2.1　海藻酸钠体系的固化机制

图 1 为海藻酸钠及凝胶体系的红外光谱。由图 1 可见，约在 3 476 和 2 926 $cm^{-1}$ 附近处有羟基和 C—H 的伸缩震动峰。凝胶体系在 2 916 $cm^{-1}$ 处 C—H 吸收峰减弱的另一个原因是海藻酸钠与 $Ca^{2+}$形成了“蛋盒结构”，C—H 键的伸缩振动受到抑制，导致吸收峰变弱[12]。海藻酸钠红外图谱的 1 626 和 1 416 $cm^{-1}$ 处有明显—$COO^{-1}$ 的对称伸缩震动和不对称伸缩震动，而凝胶体系在 1 417 $cm^{-1}$ 处的—$COO^{-1}$ 震动强度略有所减弱，主要是发生了羧基与 $Ca^{2+}$的交联。凝胶体系在1 075 $cm^{-1}$处的C—O伸缩振动吸收减弱是由于 2 个 $Na^{+}$离子被 $Ca^{2+}$同时取代，与羧基形成 C—O—Ca—O—C 结构。

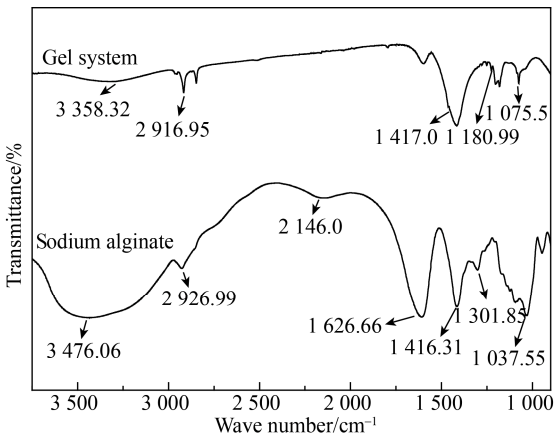



图 1　海藻酸钠及凝胶体系的红外光谱

Fig. 1　Infrared spectrograms of sodium alginate and gel system

综上可知，海藻酸钠凝胶体系的固化机制为：当 $Ca^{2+}$引入陶瓷浆料中，发生 $Ca^{2+}$取代 $Na^{+}$反应后，海藻酸钠大分子之间通过 $Ca^{2+}$相互连接，形成空间

三维网状结构，可以直接将 $Al_2O_3$ 粉体原位固化。

### 2.2 物相分析

图 2 为 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷烧结体 XRD 谱。由图 2 可见，多孔陶瓷的主晶相为 $\alpha$-$Al_2O_3$，还有莫来石($3Al_2O_3·2SiO_2$)及镁铝尖晶石($MgAl_2O_4$)相，且随着烧结温度升高，莫来石相含量增加。烧结助剂中的 MgO 和 $Al_2O_3$ 在一定温度下形成镁铝尖晶石相，可提高烧结过程中的扩散速率，促进材料的致密化进程[13]。$SiO_2$ 则可有效降低 $Al_2O_3$ 的烧结温度，并形成莫来石相，莫来石具有优异的高温性能，热稳定性好，有利于改善材料的力学性能[14]。另外，烧结温度的升高，有利于莫来石相的形成。因此，在 MgO 和 $SiO_2$ 复合烧结助剂的作用下，有利于多孔陶瓷的支撑体结构致密化，从而保证材料的强度。

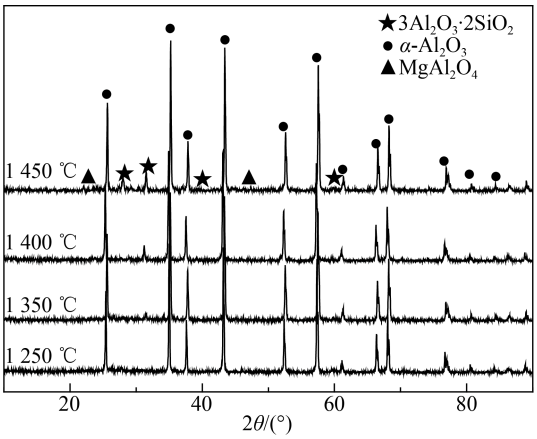



图 2 不同烧结温度制备的 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷烧结体 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectrograms of $Al_2O_3$ porous ceramics prepared with different sintering temperature

### 2.3 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷坯体及烧结体显微结构

表 1 为不同固相含量的 $Al_2O_3$ 陶瓷浆料黏度。由表 1 可见，固相含量增加，浆料黏度增大，当固相含量达到 30%以后，黏度呈指数上升。固相含量增加，浆料中粉体体积分数增大，颗粒间间距变小，吸引力增大，浆料黏度上升[3]。合适的固相含量可制备黏度适中且易发泡的陶瓷浆料，从而有利于制备高孔隙率的陶瓷坯体。

表 1 不同固相含量浆料的黏度

Table 1 Viscosity of slurry with different solid content

| $v$ (Solid)/% | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
|---|---|---|---|---|---|
| Viscosity/(mPa·s) | 320.3 | 678.5 | 936.2 | 3 540.8 | 5 785.5 |

$v$—Volume fraction.

图 3 为不同固相含量(发泡剂含量为 3%)的 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷坯体的 SEM 照片。由图 3 可知，采用

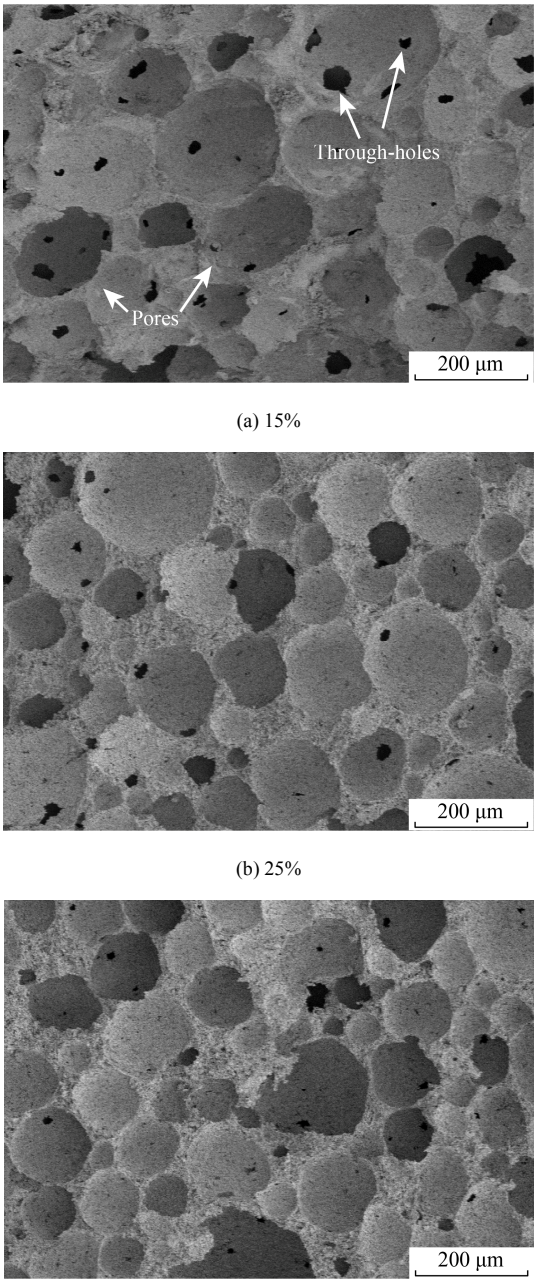


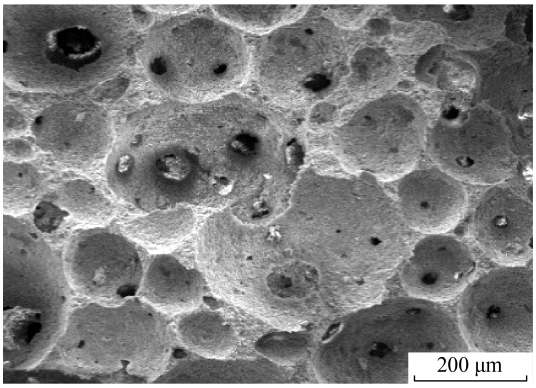

图 3 不同固相含量多孔陶瓷坯体 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of green bodies with different solid content

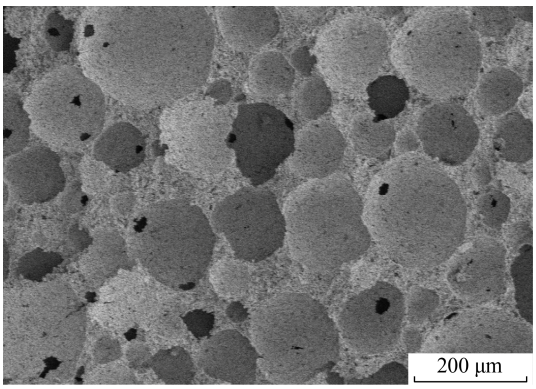
凝胶–发泡法制备的多孔陶瓷坯体存在大量微米级的球型气孔，部分气孔内部有通孔，当浆料中的气泡聚集后，在接触处由于气泡间的压力差会形成通孔。另外，随着固相含量增大，坯体的气孔孔径减小，通孔数量减少。AES 是一种阴离子表面活性剂，具有较好的起泡性和稳泡性，搅拌作用下，具有良好的发泡效果[4]，将其引入 $Al_2O_3$ 陶瓷浆料中，在机械搅拌过程中，进入浆料的气体被发泡剂包裹，在悬浮液中形成气泡。由图 3a 可知，当固相含量

较小时，浆料黏度小，易发泡且气泡长大阻力小，气孔尺寸大，通孔较多，当固相含量增大到 35%时，过高的浆料黏度，使发泡剂发泡困难，气孔率下降，如图 3b 可知，适中的固相含量有利于发泡及稳泡，可获得气孔孔径适中、显微结构均匀的陶瓷坯体。

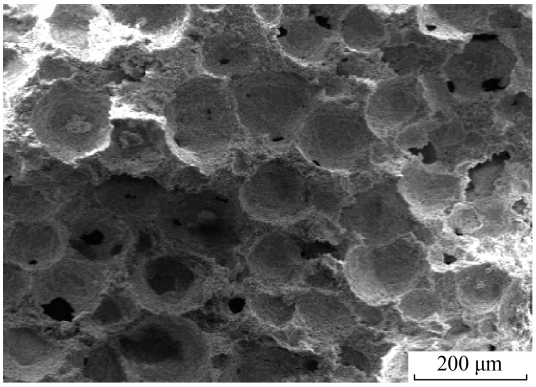
图 4 为不同发泡剂含量(固相含量为 25%) $Al_2O_3$ 多孔陶瓷坯体 SEM 照片。由图 4a 及图 4b 可见，随着发泡剂增加，气孔和通孔数量增加，但孔径减小，主要是由于增加发泡剂含量，有利于发泡，且更容易形成通孔。但发泡剂增加到 4.0%时，气孔和通孔数量减少，主要是因为当其浓度增大到临界浓度后，起泡达到最大程度，同时有部分气泡会破裂，稳泡性下降，使坯体气孔率下降。




(a) 2.0%




(b) 3.0%

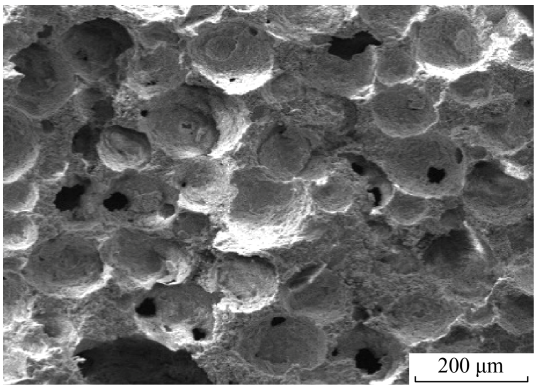



(c) 4.0%

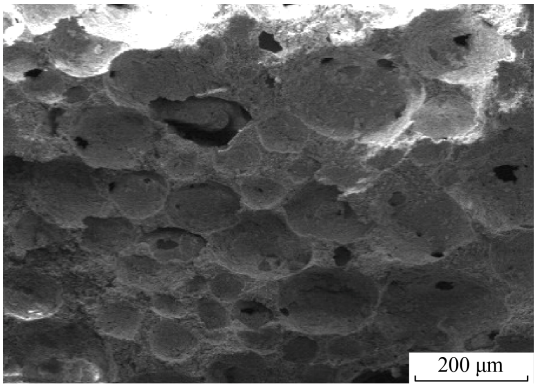
图 4　不同发泡剂含量多孔陶瓷坯体 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of green bodies with different foaming agent content

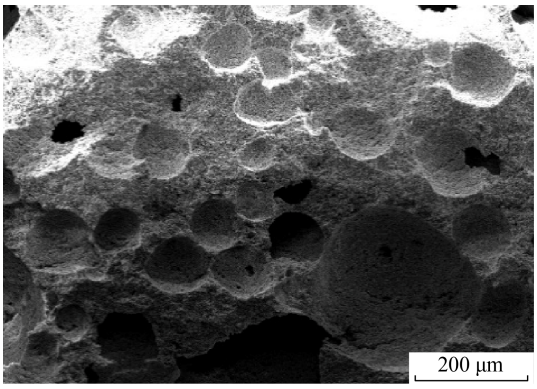
选取最佳固相含量(25%)及发泡剂含量(3.0%)制备的陶瓷坯体干燥后，在不同的温度条件下烧结的 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷 SEM 照片如图 5 所示。




(a) 1 300 ℃




(b) 1 400 ℃




(c) 1 500 ℃

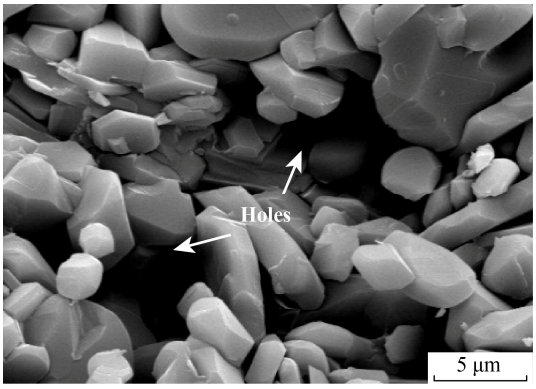
图 5　不同烧结温度条件下制备的多孔陶瓷烧结体 SEM 照片

Fig. 5　SEM images of porous ceramics prepared with different sintering temperature

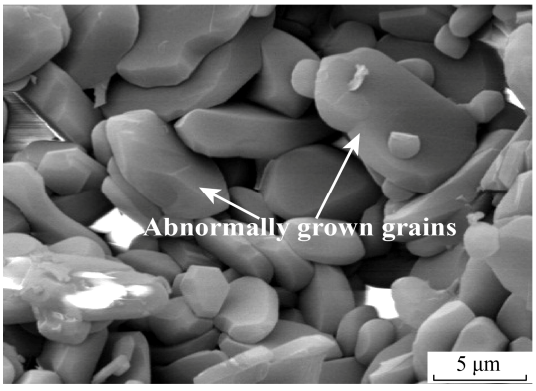
由图 5 可见，与坯体相比，烧结后材料的气孔孔径减小，部分气孔中还残存有通孔，随着烧结温

度升高，气孔和通孔数量均明显减少，材料孔隙率下降。$Al_2O_3$ 多孔陶瓷坯体烧结后，可使其气孔支撑体实现致密化，提供多孔陶瓷强度，但其支撑体内部同样存在一定的孔隙，可以提供材料的孔隙率。由 Nano Measurer 粒径分布计算软件分析，图 5a 中的 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷孔径尺寸约为 100~130 μm，随烧结温度升高，图 5b~图 5c 的孔径尺寸明显减小。烧结温度升高，气孔支撑体致密化程度增大，烧结产生的收缩使孔径尺寸明显减小，气孔数量减少，孔隙率下降。因此，通过控制多孔陶瓷的烧结温度，可实现多孔陶瓷的孔隙率及抗压强度的调控。

图 6 为不同烧结温度条件下制备的 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷高倍 SEM 照片。由图 6 可以看出，部分区域 $Al_2O_3$ 颗粒接触紧密，某些区域存在孔洞，紧密区域构成气孔的支撑体，使多孔陶瓷具有一定的强度。另外，随着烧结温度的升高，孔洞数量降低并且尺寸减小，$Al_2O_3$ 晶粒尺寸增大，且存在少量尺寸较大的 $Al_2O_3$ 晶粒(如图 6b 中箭头所示)。如图 6a 所示，1 350 ℃烧结的 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷平均晶粒尺寸约为 2~4 μm，当温度升高到 1 500 ℃时，平均晶粒尺寸增大到 4~6 μm，烧结温度升高，材料致密化驱动力增大，$Al_2O_3$ 晶粒发育长大更充分，因此平均晶粒尺寸增大。但过高的烧结温度导致某些 $Al_2O_3$ 晶粒异常长大，使材料均匀化程度降低，影响多孔陶瓷的抗压强度。




(a) 1 350 ℃



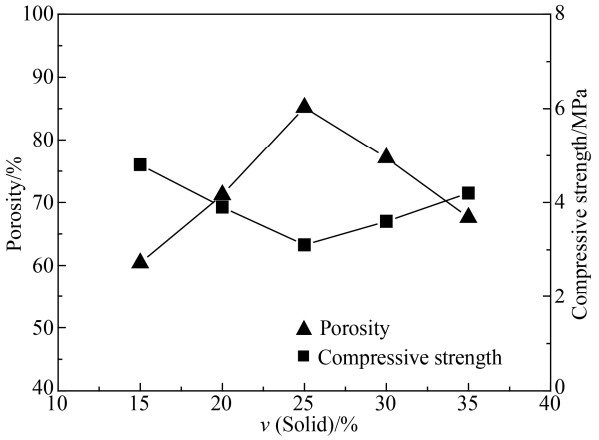

(b) 1 500 ℃

图 6 不同烧结温度条件下制备的多孔陶瓷烧结体 SEM 照片

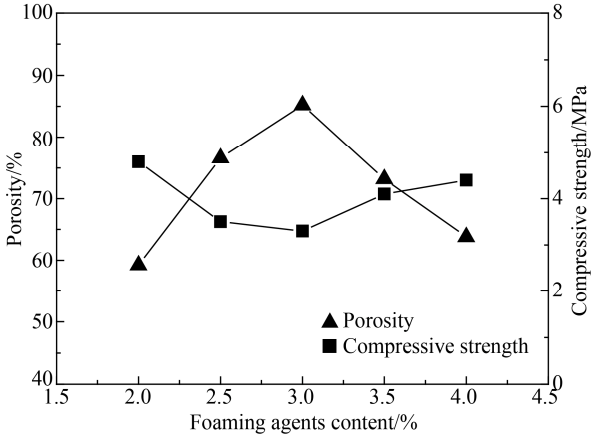
Fig. 6 SEM images of porous ceramics prepared with different sintering temperature

### 2.4 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷坯体及烧结体的性能

图 7 为不同固相含量(发泡剂含量为 3.0%)及不同发泡剂含量(固相含量为 25%)的 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷坯体性能曲线。由图 7a 可见，在发泡剂含量固定的条件下，多孔陶瓷气孔率在 60%~85%范围内，且随固相含量的增加先增大后减小，当固相含量为 25%时，气孔率达最大值。固相含量低，浆料黏度较小，发泡剂容易发泡但稳泡性较差，因此部分气泡形成后破裂，气孔率较低。固相含量增大到 25%时，增大的黏度使稳泡性提高，气泡不易破裂，气孔率升高。但过高的固相含量导致浆料黏度过大，发泡及气孔的移动困难，导致气孔率降低。另外，抗压强度在 3.3~4.8 MPa 范围内，变化趋势与气孔率相反。




(a) Different solid content




(b) Different foaming agents content

图 7 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷坯体的性能

Fig. 7 Properties of $Al_2O_3$ green bodies

材料的抗压强度与气孔率有关，二者呈反比例关系[15]。因此，多孔陶瓷坯体的抗压强度呈先减小后增大的趋势。

由图 7b 可知，在固相含量固定的条件下，随发泡剂含量的增加，多孔陶瓷气孔率先增大后减小，而抗压强度则先下降后上升。在发泡剂含量低于 3.0%时，其含量越高，发泡效果越好，有利于气孔的形成，但当含量达到临界浓度时，起泡性达到最大值，多余的发泡剂反而使稳泡效果降低，气泡破裂，导致坯体气孔率下降。

因此，采用凝胶–发泡法制备 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷坯体时，适中的固相含量与发泡剂含量才有利于制备高气孔率的陶瓷坯体，本实验发泡剂含量为 3.0%、固相含量为 25%的陶瓷坯体性能最佳。

采用最佳固相含量及发泡剂含量制备的陶瓷坯体通过无压烧结实现材料的烧结。图 8 为在不同烧结温度下制备的 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷烧结体的性能曲线。

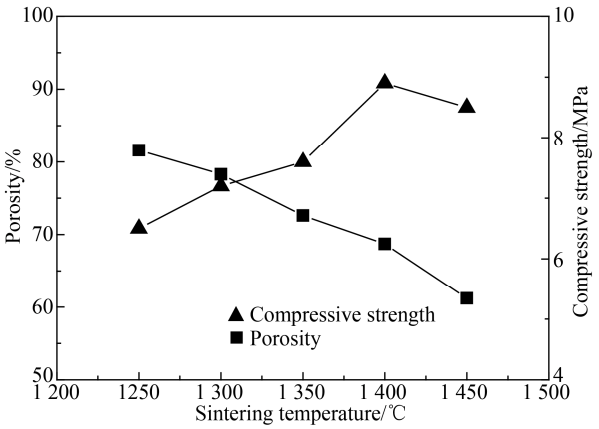



图 8　不同烧结温度条件下制备的 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷烧结体的性能

Fig. 8　Properties of $Al_2O_3$ porous ceramics prepared with different sintering temperature

由图 8 可知，多孔陶瓷烧结体的气孔率比坯体的气孔率低，且随着烧结温度升高，气孔率下降。主要是因为烧结过程中材料产生收缩，由于传质的作用使 $Al_2O_3$ 颗粒间结合紧密，气孔尺寸也相对减小，气孔率下降。烧结温度升高，有利于 $Al_2O_3$ 颗粒的发育长大，促进材料的致密化，多孔陶瓷的气孔率降低。另外，多孔陶瓷的抗压强度在 6.2~9.0 MPa 范围内，高于坯体的抗压强度，且随着烧结温度升高呈先上升后下降趋势，1 400 ℃的抗压强度最大。在烧结温度低于 1 400 ℃时，气孔率呈下降趋势，对于多孔陶瓷，宏观气孔的数量和尺寸是影响陶瓷强度的主要因素，所以抗压强度增大，当烧结温度达到 1 450 ℃时，结合图 6b 可知，由于温度过高导致多孔陶瓷气孔支撑体中的 $Al_2O_3$ 颗粒异常长大，使材料的强度下降。徐鲲濠等[16]采用微毒的叔丁醇利用凝胶–发泡工艺制备了 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷，气孔率为 60%~75%，抗压强度在 20~45 MPa 范围内，该凝胶体系制备的多孔陶瓷强度高于本实验体系。

图 9 为采用海藻酸钠凝胶体系制备的不同形状的 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷烧结体样品照片，由图 9 可知，利用该体系可制备各种形状的多孔陶瓷制品，且由于该体系环保无毒，所制备的多孔陶瓷孔隙率高，抗压强度适中，通过优化工艺参数，可有效提高抗压强度，在复杂形状多孔陶瓷制品的研究领域将具有广泛的应用前景。

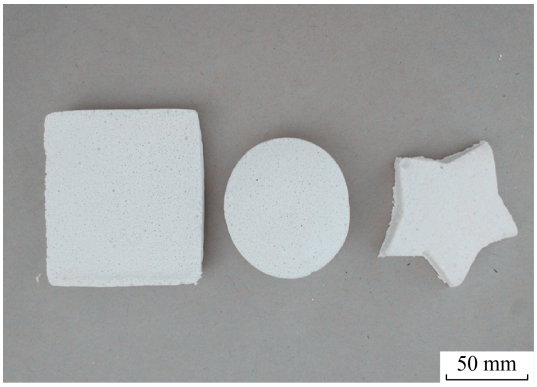



图 9　不同形状的 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷烧结体的照片

Fig. 9　Images of $Al_2O_3$ porous ceramics with different shape

## 3　结论

1) 利用海藻酸钠与 $Ca^{2+}$可以迅速形成凝胶的特性，采用凝胶–发泡法及无压烧结工艺可制备气孔率为 60%~80%的 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷。

2) 以 25%固相含量及 3.0%发泡剂含量制备的多孔陶瓷坯体气孔孔径均匀、气孔率高、强度适中。

3) 烧结温度升高有利于 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷抗压强度增加，温度过高导致多孔陶瓷气孔支撑体中的 $Al_2O_3$ 颗粒异常长大，使材料的抗压强度下降。

**参考文献**:

[1] ZAWARAH M F, KHATTAB R M, CGIRGIS L G, et al. Effect of CTAB as a foaming agent on the properties of alumina ceramic membranes[J]. Ceram Int, 2014, 40(4): 5299–5305.

[2] GROMADA M, TRAWCZYNSKI J, WIERZBOICKI M, et al. Effect of forming techniques on efficiency of tubular oxygen separating

membranes[J]. Ceram Int, 2017, 43(1): 256–261.

[3] 杨金龙, 林煌, 席小庆, 等. 粒子稳定型泡沫浆料及多孔氧化铝陶瓷的制备[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(2): 220–223.
YANG Jinlong, LIN Huang, XI Xiaoqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(2): 256–261.

[4] LI H, LI C, WU L. Porous cordierite ceramics by foam-gelcasting technique: Phase evolution and properties[J]. Ceram Int, 2019, 791: 690–699.

[5] HAN L, LI F, DENG X, et al. Foam-gelcasting preparation, microstructure and thermal insulation performance of porous diatomite ceramics with hierarchical pore structures[J]. Ceram Int, 2017, 37(7): 2717–2725.

[6] CHEN X, LU A, QU G. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent[J]. Ceram Int, 2013, 39(2): 1923–1929.

[7] MAO X, SHIMAI S, WANG S. Effects of coarse particles on the gelcasting of ceramic foams[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(7): 2412–2414.

[8] 孙阳, 薛伟江, 孙加林, 等. 海藻酸钠离子凝胶法制备直通孔氧化铝多孔陶瓷[J]. 无机材料学报, 2015, 30(8): 877–881.
SUN Yang, XUE Weijiang, SUN Jialin, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2015, 30(8): 877–881.

[9] AKHONDI H, TAHERI-NASSAJ E, SARPOOLAKY H, et al. Gelcasting of alumina nanopowders based on gelation of sodium alginate[J]. Ceram Int, 2009, 35(3): 1033–1037.

[10] YU Z Y, HUANG Y, WANG C A, et al. A novel gel tape casting process based on gelation of sodium alginate[J]. Ceram Int, 2004, 30(4): 503–507.

[11] KHOEE A A N, HABIBOLAHZADEH A, QODS F, et al. Fabrication of tungsten carbide foam through gel–casting process using nontoxic sodium alginate[J]. J Refra Metals and Hard Mater, 2014, 43(3): 115–120.

[12] ZHAO C, ZHANG C, KANG H, et al. Gelation of Na-alginate aqueous solution: A study of sodium ion dynamics via NMR relaxometry[J]. Carbohydr Polym, 2017, 169(1): 206–212.

[13] 孙阳, 徐鲲濠, 孙加林, 等. MgO 烧结助剂对氧化铝多孔陶瓷结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(9): 1255–1260.
SUN Yang, XU Kunhao, SUN Jialin, et al. J Chin Cream Soc, 2015, 43(9): 1255–1260.

[14] CHAI Y X, ZHOU X G, ZHANG H Y. Effect of composite sintering additive on $Al_2O_3$ ceramic foam[J]. Key Eng Mater, 2014, 602/603: 192–196.

[15] JANG W Y, SEO D N, BASNET B, et al. Tailoring the microstructure of $Al_2O_3$–$SiO_2$ porous ceramics through starch consolidation by direct foaming[J]. J Ceram Process Res, 2017, 18(4): 275–279.

[16] 徐鲲濠, 孙阳, 黄勇, 等. 凝胶注模工艺与发泡凝胶工艺制备隔热保湿氧化铝多孔陶瓷的性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40: 345–348.
XU Kunhao, SUN Yang, HUANG Yong, et al. Rare Metal Mater Eng (in Chinese), 2011, 40: 345–348.