第 48 卷第 6 期
2020 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 6
June，2020

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

**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190511

# 颗粒稳定泡沫法制备莫来石基多孔陶瓷的结构与性能

王 涵，李翠伟，武令豪，李 昊

(北京交通大学机械与电子控制工程学院，材料科学与工程研究中心，北京 100044)

**摘 要**：以 $\alpha$-$Al_2O_3$ 和 $SiO_2$ 为原料、没食子酸丙酯(PG)为表面改性剂、明胶为黏结剂，采用颗粒稳定泡沫法结合真空冷冻干燥工艺制备了莫来石基多孔陶瓷；研究了配料时铝、硅摩尔比对制备材料的组分、结构和性能的影响规律。结果表明：控制其它实验条件不变，不同配比的浆料发泡后的泡沫稳定性都在 95%以上。烧结后材料的组分均以莫来石为主相、刚玉为第二相，随着 Al 和 Si 摩尔比从 2.0:1.0 增加到 3.0:1.0、莫来石相含量从 93.11%(质量分数)减少到 85.11%时，总气孔率和体积密度变化不明显，分别波动于 85.51%~86.51%和 0.44~0.48 g/cm$^3$ 之间，以开口气孔为主，数值在 84.34%~84.82%；抗压强度先增加后减小，但总体变化较小，变化范围 2.25~2.86 MPa；真空热导率则从 0.15 W/(m·K)增加到 0.22 W/(m·K)。采用此方法可以制备出高气孔率、高强度和较低热导率的莫来石基多孔陶瓷。

**关键词**：莫来石；多孔陶瓷；颗粒稳定；冷冻干燥；热导率
**中图分类号**：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)06–0824–09
**网络出版时间**：2020–03–23



# Microstructure and Properties of Porous Mullite-based Ceramics Prepared by Particle-Stabilized Foam Method

*WANG Han*, *LI Cuiwei*, *WU Linghao*, *LI Hao*
(Center of Material Science and Engineering, School of Mechanical and Electronic Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

**Abstract:** The porous mullite-based ceramics were prepared by a particle-stabilized foam method and a subsequent freeze-drying process with $\alpha$-$Al_2O_3$ and $SiO_2$ as raw materials, propyl gallate (PG) as a surface modifier and gelatin as a binder. The effect of aluminum to silicon (Al/Si) molar ratio on the composition, microstructure and properties of the prepared materials was investigated. The results show that the foam stability after foaming at different proportions is >95%. The sintered material is composed of mullite as a main phase and corundum as a second phase, and the mullite phase content decreases from 93.11% (in mass fraction) to 85.11% with increasing the Al/Si molar ratio from 2.0:1.0 to 3.0:1.0. The total porosity and bulk density are 85.51%–86.51% and 0.44–0.48 g/cm$^3$, respectively. The open porosity is 84.34%–84.82%. The compressive strength firstly increases and then decreases (*i.e.*, 2.25–2.86 MPa). The vacuum thermal conductivity increases from 0.15 W/(m·K) to 0.22 W/(m·K). It is indicated that the method could be promising to prepare porous mullite-based ceramics with a high porosity, a high strength and a low thermal conductivity.

**Keywords:** mullite; porous ceramics; particle-stabilized; freeze drying; thermal conductivity

多孔陶瓷是经高温烧结后获得一定强度的低密度三维固体陶瓷[1]，除具有耐高温、耐腐蚀等优异性能外，还具有密度低、气孔率高、比表面积大[2–3]等特点。并且由于多孔陶瓷内部以格波传热为主，气孔的存在会散射格波，降低热导率，使其在隔热材料方面具有重要的应用[4]。在实际应用中，可以通过合理的组分选择和工艺设计将这些优异的特点充分结合。

收稿日期：2019–07–17。　修订日期：2019–08–18。
基金项目：国家自然科学基金(51472023)；北京市自然科学基金(2182059)资助。
第一作者：王 涵(1994—)，女，硕士研究生。
通信作者：李翠伟(1973—)，女，博士，教授。

**Received date:** 2019–07–17.　**Revised date:** 2019–08–18.
**First author:** WANG Han (1994–), female, Master candidate.
**E-mail:** 17121355@bjtu.edu.cn
**Correspondent author:** LI Cuiwei (1973–), female, Ph.D., Professor.
**E-mail:** cwli@bjtu.edu.cn

目前多孔陶瓷已开发出多种制备方法，可概括为 3 类：复制模板法、添加造孔剂法和发泡法[5–6]。其中，发泡法主要利用外力搅拌或充气等方式使外部气体混入陶瓷浆料中形成气泡。具有易于成型、开口与闭口气孔同时存在、强度较高、气孔尺寸分布范围大等特点[6]；但在成型前，发泡后的陶瓷浆料气液界面之间的压力差较大、泡沫的热力学不稳定性使一些气泡很可能通过聚合、歧化、排水长大等途径来降低泡沫总表面积，向热力学稳定方向转变；但这种变化趋势对浆料发泡后的泡沫结构维持是不利的。为了减弱这种变化趋势，维持浆料的泡沫结构，通常需要加入泡沫稳定剂，可做泡沫稳定剂的物质分 3 类：离子或非离子型表面活性剂[7]；固体或颗粒[8]；聚合物稳定剂[9]。大多数陶瓷颗粒具有亲水性的表面，不能直接吸附在气液界面[10]，固体颗粒作为乳化剂代替传统有机表面活性剂，能使陶瓷颗粒获得部分疏水性吸附在气液界面，形成一种热力学稳定的体系[11]，气泡结构稳定时间达到几小时，甚至几天[12]。由此而开发的颗粒稳定泡沫法已应用于多种材料的制备[12–14]。

颗粒稳定泡沫法用于氧化铝陶瓷的研究最为广泛，制备的材料兼具高的气孔率和强度[10,15]；但若用作隔热材料，氧化铝本身热导率[33 W/(m·K)]偏高，不易满足低热导率的要求[16]，且纯氧化铝陶瓷烧结温度高，使制备成本增加，若在此基础上按照一定比例添加 $SiO_2$，制备莫来石基多孔陶瓷，不仅具有良好的抗热震性及较高的使用温度，而且热导率[5.45 W/(m·K)]降低，制备出低热导率的莫来石基多孔陶瓷有重要的研究意义。

为保证颗粒稳定泡沫法制备的多孔陶瓷坯体具有一定的机械强度，可选用明胶[17]、聚乙烯醇(PVA)[18]、糊精[19]等作黏结剂。明胶无毒、环保，并具有热可逆性，可在低温下成型将陶瓷颗粒粘接起来。考虑到明胶的物理特性，采用真空冷冻干燥工艺的低温阶段使陶瓷浆料凝结脱模，而干燥过程是利用溶剂水的低温结冰、真空升华特点干燥坯体。具有环境友好、工艺简单、干燥收缩小等优点，有利于制备高气孔率的材料[20]。

改变原料粉氧化铝、氧化硅中的铝、硅原子摩尔比对制备材料的组成、微观结构及性能(包括气孔率、体积密度、热导率及抗压强度)的影响，获得该参数对材料结构与性能的影响规律，以实现通过工艺参数调控材料结构与性能。

# 1　实验

## 1.1　原料

采用 $\alpha$-$Al_2O_3$ 粉(>99.99% $\alpha$-$Al_2O_3$，理论密度：3.96 g/cm$^3$，平均粒径 0.3 μm)和 $SiO_2$ 粉(99.4% $SiO_2$，理论密度：2.65 g/cm$^3$，平均粒径 10 μm)做原料粉，没食子酸丙酯(98.5%–102.5% $C_{10}H_{12}O_5$，密度：1.21 g/cm$^3$)做表面改性剂，明胶做黏结剂，溶剂均为去离子水，36%~38%的 HCl 调节悬浮液的 pH。实验参量设计如表 1 所示。

**表 1　实验参量设计**

**Table 1　Experimental parameters**

| *n*(Al):*n*(Si) | Solid content (accounting for total volume)/% | Gelatin addition (account-ing for solid mass)/% | PG addition (accounting for alumina mass)/% |
|---|---|---|---|
| 2.0:1.0 | 25 | 6 | 1 |
| 2.2:1.0 | 25 | 6 | 1 |
| 2.4:1.0 | 25 | 6 | 1 |
| 3.0:1.0 | 25 | 6 | 1 |

*n*—Mole.

## 1.2　样品制备

图 1 为颗粒稳定泡沫法制备多孔陶瓷的工艺流程示意图。首先，在球磨罐中加入定量的 $\alpha$-$Al_2O_3$、$SiO_2$、稀盐酸和去离子水，球磨 18～24 h 配成均匀的悬浮液，转速为 90 r/min；其次，取出后使球料分离，浆料置于烧杯中，边搅拌边加入加热溶解了的明胶溶液，转速 400 r/min，同时加入加热溶解了的 PG 溶液，调节 pH 值到 4.75 左右；然后提高搅拌速率到 900 r/min，搅拌 5 min 后，再提高转速到 1 500 r/min，稳定搅拌 10 min 至体积不再变化，获得细腻的泡沫浆料。然后，将发泡好的浆料倒入模具中。

将注模后的浆料置于真空冷冻干燥箱的冷阱中固化成型，采用泡沫板隔冷，防止传冷过快产生缺陷，预冻 25~30 min 后脱模得到坯体。然后，将脱模后的坯体继续冷冻 9~10 h，而后放置在真空环境下干燥 24 h 左右以获得完全干燥的坯体。最后，将样品置于箱式炉中烧结，排水、排胶时升温速率 1 ℃/min，其余升温速率 2 ℃/min，升温到 1 600 ℃，保温 5 h，之后以 5 ℃/min 降温制备莫来石基多孔陶瓷。

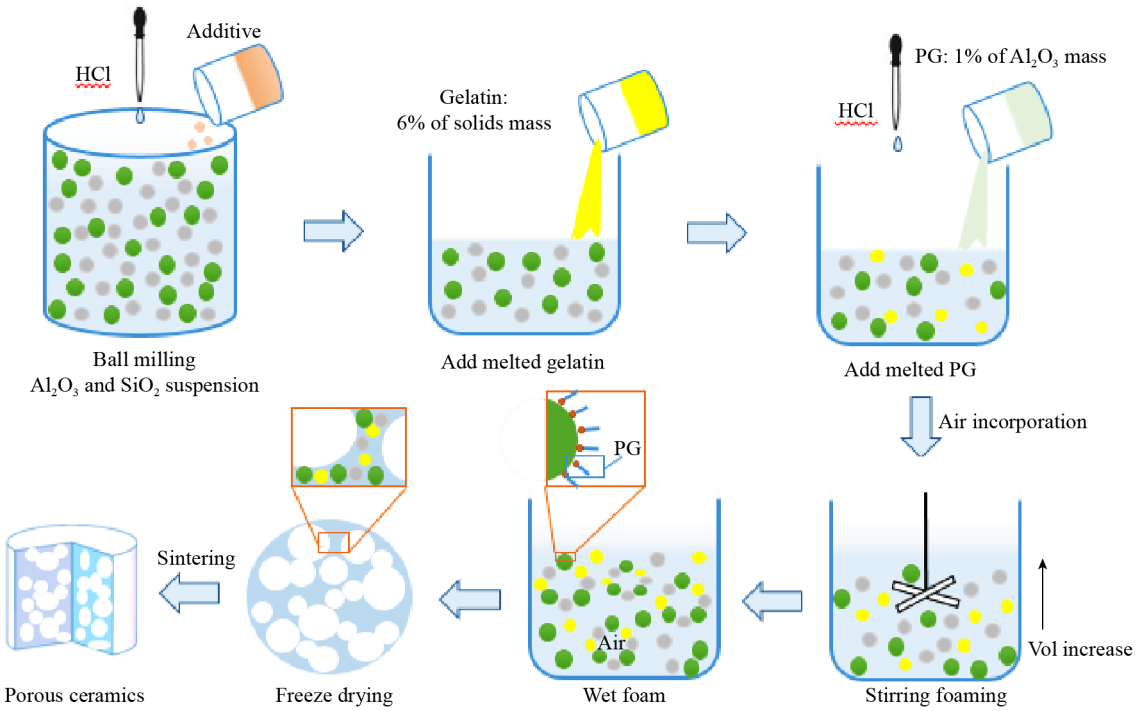



图 1　颗粒稳定泡沫法制备莫来石基多孔陶瓷工艺流程图

Fig. 1　Flow chart for preparation of mullite-based porous ceramics by particle-stabilized foaming method

### 1.3　样品表征

根据式(1)[21]计算发泡后陶瓷浆料的泡沫稳定性。

$$W=\frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}}\times 100 \tag{1}$$

式中：$W$ 为泡沫稳定性；$V_{\text{final}}$ 为发泡后室温下放置 48 h 后的泡沫体积；$V_{\text{initial}}$ 为发泡结束时的泡沫体积。

用激光粒度分析仪(Mastersizer2000)测试原料粉粒度。根据 GB/T1964—1996《多孔陶瓷压缩强度试验方法》，用万能试验机(WDW–100E)，测试尺寸为$\phi$20 mm×20 mm 圆柱体样品的抗压强度，加压速率为 0.5 mm/min。依据 GB/T 1966—1996《多孔陶瓷显气孔率、容重实验方法》中 Archimedes 排水法测试制备的莫来石基多孔陶瓷的总、开口气孔率和体积密度。用综合物性检测系统(PPMS Model 6000)的 TTO 组件测试室温、真空下的热导率，样品尺寸为 5 mm×5 mm×3 mm。

用扫描电子显微镜(Merlin)观察样品的微观形貌。用 X 射线衍射分析仪(D8ADVANCE–A25)分析多孔陶瓷的物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。

利用参比强度法，即式(2)～式(4)[22]对经 X 射线衍射得到的多孔陶瓷 XRD 谱中各试样的物相进行定量分析。

$$w_1+w_2=1 \tag{2}$$

$$I_1 / I_2 = K_2^1 w_1 / w_2 \tag{3}$$

$$w_1=\frac{1}{1+K_2^1 I_1 / I_2} \tag{4}$$

式中：$w_1$、$w_2$ 为两种物相的质量分数；$I_1$、$I_2$ 为两种物相最高衍射峰的强度，$K_2^1$即 $K$ 值，等于该物质与 $\alpha$-$Al_2O_3$ 等质量混合样的 X 射线图中两相最强线的强度比，可在 Mullite–PDF#15–0776 和 Corundum–PDF#46–1212 中查到。

## 2　结果与讨论

### 2.1　泡沫稳定性及收缩率

图 2 为不同铝、硅摩尔比条件下制备的 $Al_2O_3$–$SiO_2$ 悬浮液发泡后室温下放置 48 h 的湿泡沫稳定性及陶瓷坯体的干燥及烧结收缩率。

由图 2 可见，随着 $n$(Al):$n$(Si)的变化，泡沫稳定性总体呈现缓慢增加的趋势，介于 95.00%~96.59%之间。PG 按照 $Al_2O_3$ 的质量分数加入，随着原料粉中 $Al_2O_3$ 质量增加，对应的 PG 量变多。当 $Al_2O_3$ 较少时，PG 的量不足以使 $Al_2O_3$ 获得充分的疏水性来稳定新形成泡沫的气液界面，但不断增加的两亲分子 PG,使得悬浮液黏度提高，阻止了悬浮液的机械搅拌发泡[23]，泡沫稳定性数值逐渐趋于稳定，在 $n$(Al):$n$(Si)=2.4:1.0 时，泡沫稳定性最好为

96.59%。与 Kim 等[21]所研究的最大泡沫稳定性 92%相比有部分提高，可能是由于用明胶做黏结剂的同时也起到了稳定泡沫的作用。

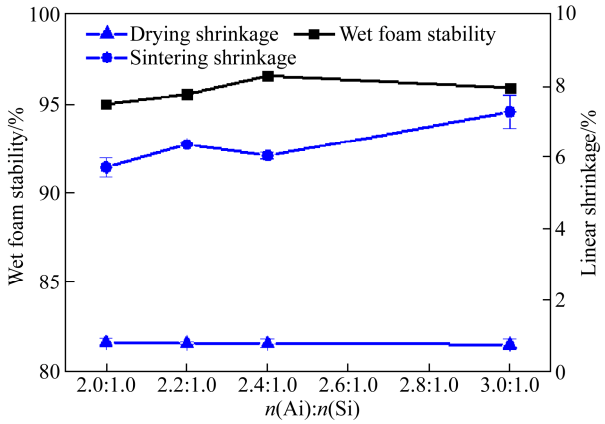



图 2　不同铝硅比对泡沫稳定性和收缩率的影响

Fig. 2　Effects of $n$(Al):$n$(Si) on the foam stability and shrinkage of ceramic foams

干燥收缩率变化不明显，这可能与颗粒稳定泡沫法的原理及冷冻干燥机理有关，与其他干燥方法相比，此方法收缩率更小，有利于获得气孔率较高的多孔陶瓷。由图 2 还可以发现，与干燥收缩率变化相比，烧结收缩随着 $n$(Al):$n$(Si)变大明显呈上升趋势，这可能与不同铝硅比条件下发泡后浆料的气孔数量差别较大引起的烧结驱动力差别有关：从图 3a、图 3b 原料粉形貌可以看出，$Al_2O_3$ 粒径明显比 $SiO_2$ 小，由图 3c 粒度可见，$Al_2O_3$ 和 $SiO_2$ 的中位粒径分别为 0.50、6.69 μm。这样导致随着 $n$(Al):$n$(Si)的增大，原料粉中的 $Al_2O_3$ 增多，$SiO_2$ 减少，单位气泡上粘附的陶瓷颗粒包括疏水性的 $Al_2O_3$ 数量明显增多，吸附于气液界面的能力增强，气泡破裂受阻，导致同等体积的浆料随着 $n$(Al):$n$(Si)的增大发泡体积显著增大。进而使陶瓷坯体气孔数量随 $n$(Al):$n$(Si)增大而增大。众所周知，系统表面能的降低是推动烧结进行的基本动力。气孔数量越多则系统表面能越高，同等条件下的烧结驱动力越大，烧结收缩也就越大。此外，$n$(Al):$n$(Si)不同，烧结过程中的液相量也有可能不同，而这也会对烧结收缩造成影响。

### 2.2　物相分析与显微结构

图 4 为不同铝、硅摩尔比下制备的多孔陶瓷物相组成分析。由图 4 可见，不同 $n$(Al):$n$(Si)下烧结后样品的衍射图中均含有莫来石和刚玉 2 种物相。根据图 4a，随着 $n$(Al):$n$(Si)的增加，刚玉相的特征

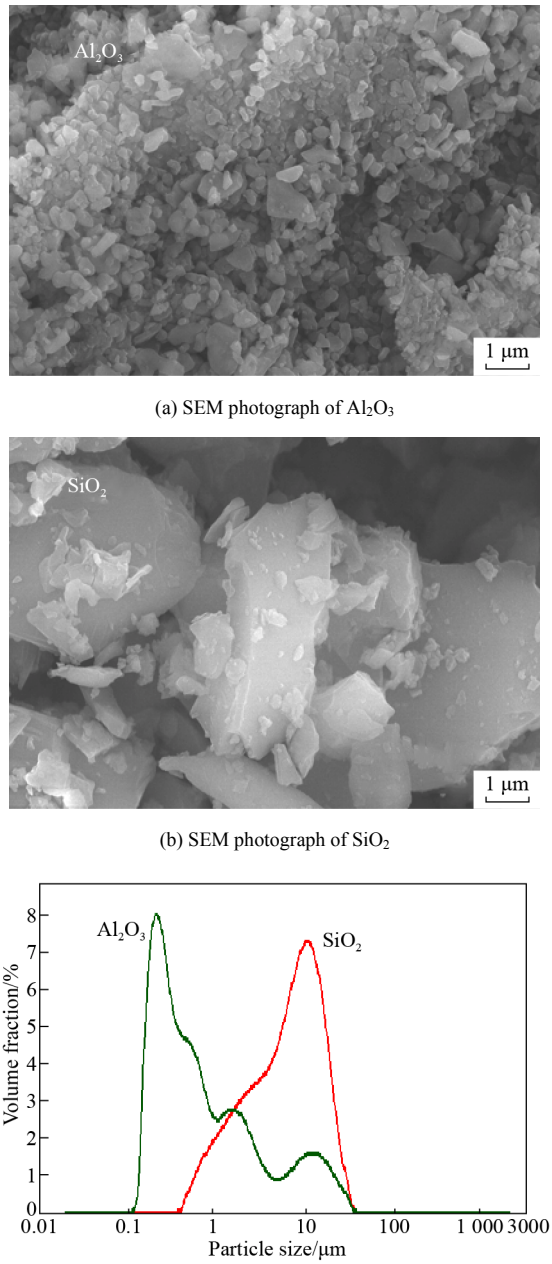
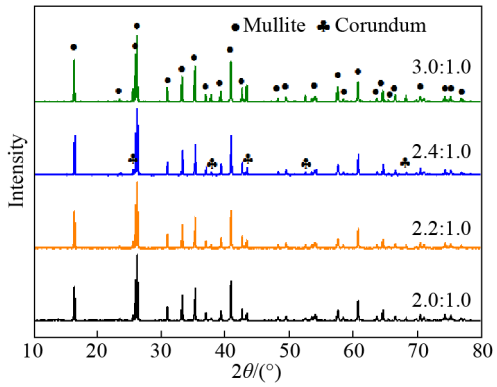



图 3　原料粉 $Al_2O_3$ 和 $SiO_2$ 的 SEM 照片及粒度分布

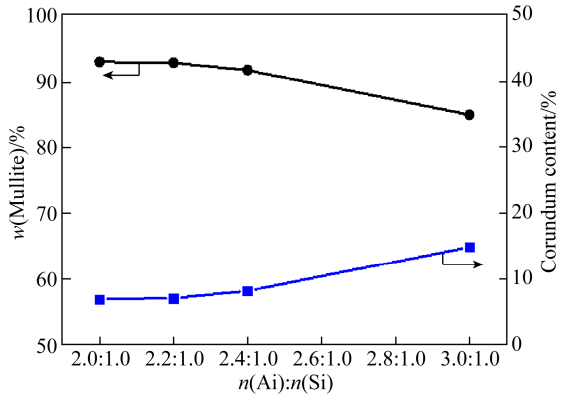
Fig. 3　SEM photographs and particle size distribution of raw material powders $Al_2O_3$ and $SiO_2$

峰变高，当 $n$(Al):$n$(Si)从 2.0:1.0 增加到 3.0:1.0，莫来石的质量分数由 93.11%降到 85.11%，而刚玉相由 6.89%增加到 14.89% (见图 4b)。虽然莫来石的标准 $n$(Al):$n$(Si)为 3.0:1.0，但是按此配比，在实际操作中不能得到纯的莫来石陶瓷。

图 5 为不同铝、硅摩尔比下制备样品的 SEM 照片。对比图 5a~图 5d 可见，随着 $n$(Al):$n$(Si)的变化，相同面积覆盖的气孔数量相差不大，以大孔为主，基本是互相连通的开气孔结构，孔径达 100 μm。




(a) XRD patterns



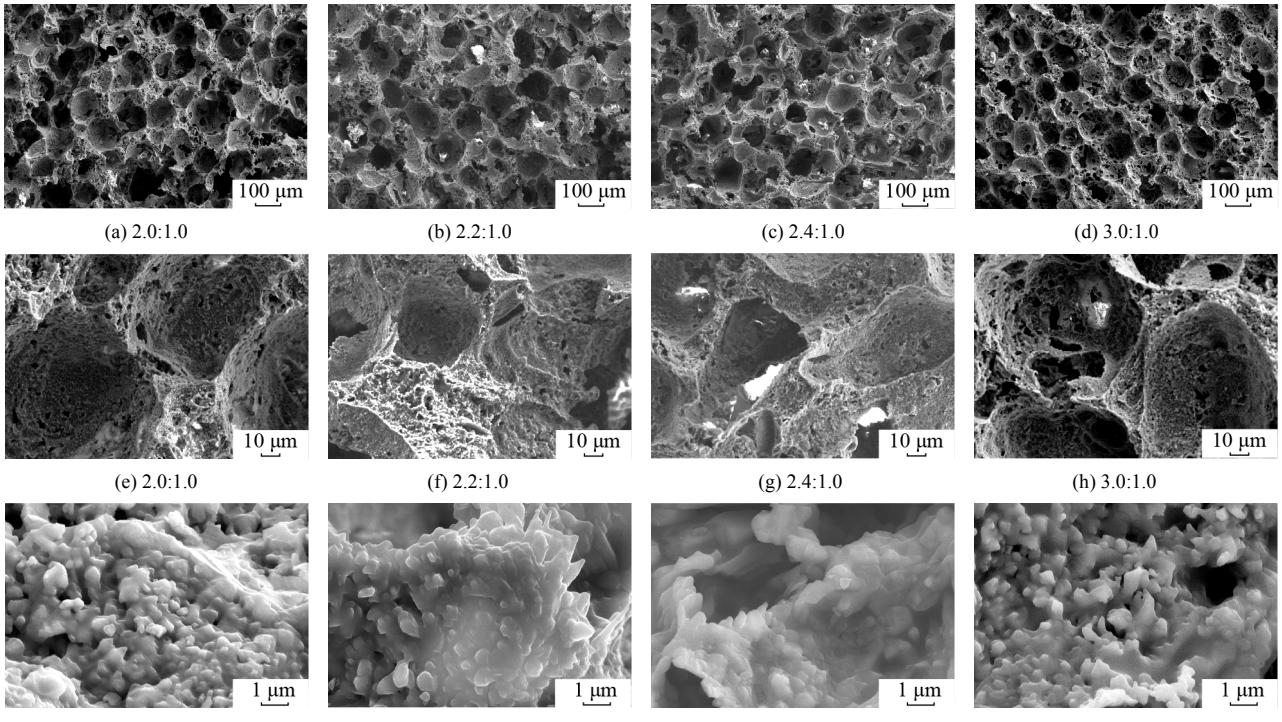

(b) XRD quantitative analysis

图 4 不同 $n$(Al):$n$(Si)的莫来石基多孔陶瓷的 XRD 谱和定量分析

Fig. 4 XRD patterns and quantitative analysis of mullite based porous ceramics with different $n$(Al):$n$(Si)

并且，原料中 $Al_2O_3$ 越多，孔结构的圆形保持的越好，与图 2 中泡沫稳定性相对应，泡沫稳定性越好，泡沫破裂越容易被抑制，孔壁连接良好。但是由于 $Al_2O_3$ 增多，导致 PG 对陶瓷浆料中颗粒疏水性产生影响，使浆料中的去离子水被“排挤”，在冷冻阶段产生树枝状枝晶的趋势增强，使整个干燥后的坯体表面粗糙，进而使样品烧结后孔壁疏松，如图 5h 所示。由图 5i~图 5l 可见，不同 $n$(Al):$n$(Si)制备的试样孔壁上均分布一些小孔，可能是颗粒堆积或胶体排除留下的空隙，晶粒大小较均匀，粒径在 0.5~1.0 μm。

此外，通过文献[24–26]可见，采用标准 $n$(Al):$n$(Si)为 3.0:1.0 混料制备的莫来石多孔陶瓷仍然有刚玉相衍射峰的原因为：1) 莫来石的形成是 $Al_2O_3$、$SiO_2$ 化学扩散过程[24]，从 $Al_2O_3$–$SiO_2$ 二元相图分析，在 $n$(Al):$n$(Si)=2.0:1.0~3.0:1.0 范围内，烧结温度超过(1 587±10) ℃的生成物是莫来石固溶体和氧化硅液相。在 1 600 ℃保温过程中，氧化铝与氧化硅颗粒表面层的液相反应生成莫来石，并不断向氧化硅扩散，两者深入反应生成新的莫来石，氧化铝必须穿过已经生成的莫来石层，而随着反应进行，莫来石层变厚，扩散中的氧化铝来不及到达氧化硅就被莫来石层固溶，从而导致反应不完全，在 XRD 谱中表现为刚玉相剩余。2) 在 $Al_2O_3$–$SiO_2$




(a) 2.0:1.0 (b) 2.2:1.0 (c) 2.4:1.0 (d) 3.0:1.0

(e) 2.0:1.0 (f) 2.2:1.0 (g) 2.4:1.0 (h) 3.0:1.0

(i) 2.0:1.0 (j) 2.2:1.0 (k) 2.4:1.0 (l) 3.0:1.0

图 5 不同铝、硅摩尔比制备莫来石多孔陶瓷微观形貌

Fig. 5 SEM photographs of mullite based porous ceramics prepared by different $n$(Al):$n$(Si)

二元相图中，莫来石在到达一定高温后会出现一致熔融，当熔体过冷进入氧化铝初生相区域时，会使熔体的二氧化硅增加，氧化铝重新析出，宏观表现为刚玉相剩余[25–26]。

为进一步确定以上推测，取不同 $n$(Al):$n$(Si)烧结后的样品进行二次烧结，在 1 600 ℃再次保温 5 h，对得到的样品进而 XRD 定量分析，得到的结果如图 6 所示。与第 1 次烧结得到的样品对比，莫来石相的含量均升高，这与氧化铝反应完全、刚玉相来自莫来石重新析出的假设是不相符的。

烧结后的陶瓷 XRD 分析中仍然有刚玉相衍射峰的原因是随着反应进行，氧化硅与氧化铝扩散受阻、反应不完全导致的，适当延长保温时间有助于反应的发生。

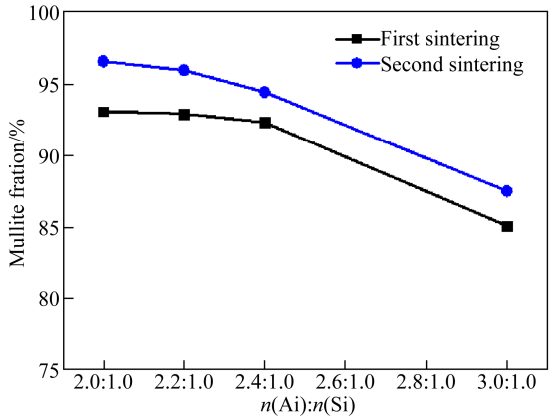



图 6　两次烧结的不同铝硅比试样的组成 XRD 定量分析结果

Fig. 6　XRD quantitative analysis results of samples with different $n$(Al):$n$(Si) after twice sintered

## 2.3　气孔率与体积密度

图 7 为样品的气孔率(总气孔率和开口气孔率)和密度(体积密度和骨架密度)随铝、硅摩尔比的变化曲线。由图 7 可见：随着 $n$(Al):$n$(Si)数值变大，多孔陶瓷总气孔率从 86.51%减小到 85.51%，开口气孔居多，其中，0.97%~1.69%为闭口气孔，与图 2 的烧结收缩率变化趋势对应，收缩率越大，气孔率越小，孔结构与图 5a~图 5d 观察到的气孔结构相一致。

体积密度变化很小，在 0.44 至 0.48 g/cm$^3$ 之间，利用式(5)计算多孔陶瓷的骨架密度。

$$\rho_a=\frac{m_1}{V_m+V_b}=\frac{\rho_t}{1-P_a}=\frac{m_1}{m_1-m_2} \tag{5}$$

其中：$\rho_a$ 为骨架密度；$m_1$ 为样品干重；$m_2$ 为样品饱合吸水的试样在水中的质量；$V_m$ 为陶瓷实体积；$V_b$ 为陶瓷闭孔体积；$\rho_t$ 为样品体积密度；$P_a$ 为样品开口气孔率。随着 $n$(Al):$n$(Si)增大，骨架密度先从 2.90 g/cm$^3$ 增加到 3.06 g/cm$^3$，再减小到 3.05 g/cm$^3$，整体呈变大趋势。气孔率变化导致体积密度的改变，而在气孔率相近的前提下，骨架的物相组成是影响材料密度的主要因素。随着 $n$(Al):$n$(Si)的增大，多孔陶瓷骨架中的刚玉相增多，而与莫来石相比刚玉具有更大的理论密度，这就使得多孔陶瓷的体积密度和骨架密度增大。$n$(Al):$n$(Si)为 3.0:1.0 的陶瓷孔壁较为疏松，导致骨架密度有少量减小。

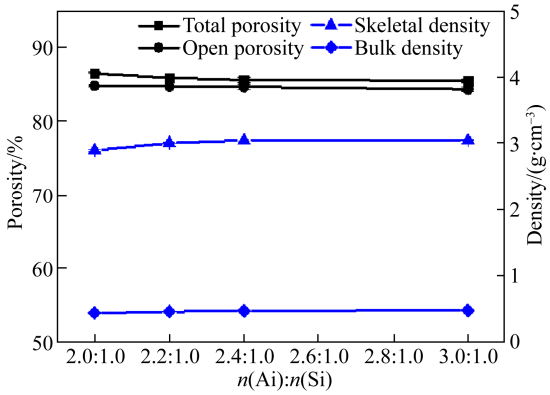



图 7　铝硅比对莫来石基多孔陶瓷气孔率及密度的影响

Fig. 7　Effects of $n$(Al):$n$(Si) on porosity and density of mullite based porous ceramics

## 2.4　抗压强度与热导率

图 8 为莫来石基多孔陶瓷的抗压强度及热导率随铝、硅摩尔比变化关系曲线。由图 8 可见，随着 $n$(Al):$n$(Si)增加，莫来石基多孔陶瓷的抗压强度先由 2.25 MPa 增大到 2.86 MPa，再减小到 2.39 MPa。多孔陶瓷的强度大小主要取决于气孔率的多少，具体关系如式(6)[27]所示。

$$\frac{\sigma}{\sigma_s}=C(1-P)^n \tag{6}$$

式中：$\sigma$和 $P$ 分别为多孔陶瓷的抗压强度和气孔率；$\sigma_s$ 为致密陶瓷块体的抗压强度；$C$、$n$ 为与材料本身有关的常数。

由式(6)可以看出，多孔陶瓷气孔率越高，抗压强度越小。由图 7 可见，$n$(Al):$n$(Si)为 2.0:1.0 的试样气孔率最高，所以其强度较低。另外，在 $n$(Al):$n$(Si)较小时，由于 $SiO_2$ 添加量较多，烧结收缩数值较小，在烧结过程中，适度的 $SiO_2$ 液相起到了黏结陶瓷颗粒的作用，但过量液相会进入多晶粒的团聚体中限制致密化，导致陶瓷孔壁疏松破裂[28–29]，这就使得 $n$(Al):$n$(Si)为 2.0:1.0 的抗压强度最低。图 7 结果显示，随着 $n$(Al):$n$(Si)由 2.0:1.0 增大到 2.4:1.0，气孔

率逐渐减小，这能够解释抗压强度在这个范围内的变大。除了孔隙率，物相组成、孔壁致密程度及孔径大小也是影响多孔陶瓷力学性能的重要因素。氧化铝相的强度高于莫来石相，$n$(Al):$n$(Si)变大而氧化铝相增多，这也导致多孔陶瓷的抗压强度随着$n$(Al):$n$(Si)变大而变大。但 $n$(Al):$n$(Si)变大会导致对应的 PG 对氧化铝的表面改性加剧，使冷冻干燥的陶瓷材料微观结构孔壁较疏松、晶粒连接不紧密(见图 5h、图 5l)，会出现抗压强度随着 $n$(Al):$n$(Si)增大呈现先增加后减小的变化趋势。

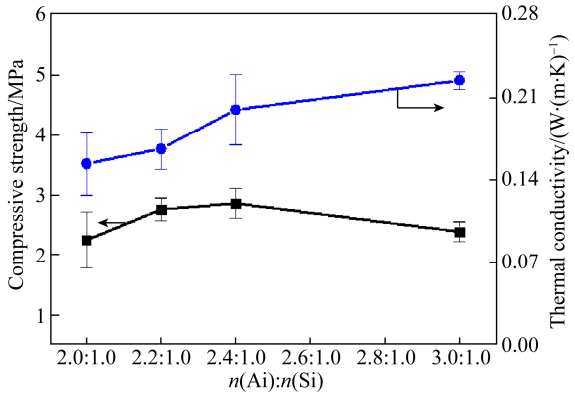



图 8 铝硅比对莫来石基多孔陶瓷抗压强度和热导率的影响

Fig. 8 Effect of $n$(Al):$n$(Si)on compressive strength and thermal conductivity of mullite based porous ceramics

由图 8 还可以看出，随着 $n$(Al):$n$(Si)变大，热导率由 0.15 W/(m·K)增大至 0.22 W/(m·K)。多孔陶瓷的热传导以固体导热为主，其影响因素包括：材料种类、骨架密度和微孔结构(气孔率、气孔尺寸)[30]。在物相组成一定的条件下，后两者是决定其热导率的重要因素，尤其是气孔率的影响更为重要。铝硅比的增大使气孔率减小、热导率上升。但分析发现，试样气孔率的变化范围很小，热导率升高却很明显，这说明还有其他因素起作用。如果考虑气孔率相近或相同，骨架的物相组成和致密程度则成为了影响多孔陶瓷热导率的重要因素，而铝硅比对骨架物相组成影响显著，利用式(7)[31]计算不同铝硅比对应的多孔材料骨架的热导率。

$$K = k_1 \frac{2k_1 + k_2 - 2(k_1 - k_2)v_2}{2k_1 + k_2 + (k_1 - k_2)v_2} \tag{7}$$

其中：$K$ 为复相材料热导率；$k$ 和 $v$ 分别为某相的热导率和体积分数。骨架中两相分别对应着莫来石和氧化铝，二者的室温热导率分别是 5.45 和 33.00 W/(m·K)。根据式(7)，随着铝、硅比由 2.0:1.0 增大到 3.0:1.0，对应的骨架致密材料的热导率依次是：6.05、6.07、6.17、6.83 W/(m·K)。由此可知，铝硅比的增大使得陶瓷骨架致密体的热导率有所提高。综合分析可知，铝硅比对材料热导率的影响是通过对气孔率、物相组成的共同作用来实现的。

颗粒稳定泡沫法与其它制备方法得到的莫来石基多孔陶瓷性能对比如表 2 所示。文献[33]的方法是利用硅微粉原位合成莫来石，该制备方法采用马铃薯淀粉为造孔剂，起始原料 A $n$(Al):$n$(Si)为 2.4:1.0，改变淀粉含量制备的莫来石纯度最高达 95%，热导率在 1.40~2.65 W/(m·K)，由于这种方法制备的多孔陶瓷体积密度较大，在 2.02~2.60 g/cm$^3$，使得热导率也维持较高的数值。再将本实验数据与文献[16]的泡沫注凝法对比，不同烧结温度下，后者最高总气孔率为 82.5%，对应的抗压强度为 3.09 MPa，热导率为 0.14 W/(m·K)，与之相比，颗粒稳定泡沫法气孔率高 3.13%，仍然有 2.86 MPa 的强度。

颗粒稳定泡沫法结合真空冷冻干燥法能获得气孔率较高的多孔陶瓷，同时兼具一定的强度，并通过控制铝、硅摩尔比可以调控材料的物相和微观结构，进而影响材料的强度和热导率，获得具有一定强度的隔热材料。

**表 2 不同方法制备的莫来石基多孔陶瓷性能对比**

**Table 2 Properties of mullite-based porous ceramics prepared by different methods**

| Preparation process | Phase composition | Bulk density/(g·cm$^{-3}$) | Porosity/% | Compressive strength/MPa | Thermal conductivity/(W·m$^{-1}$·K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Tert-butyl Alcohol-based Gelcasting Process[32] | Mullite | | 77.8 | 3.29 | |
| *In-situ* Method Utilizing Silica Fume[33] | Mullite–corundum | 2.02 | 36.07 | | 1.40 |
| Slip Casting[34] | Mullite–corundum | 1.01 | 69.90 | | 1.54 |
| The Foaming and Starch Consolidation Technique[35] | Mullite | | 76.20 | 13.61 | 0.31 |
| Foam-gelcasting[16] | Mullite–corundum | 0.59 | 82.50 | 3.09 | 0.14 |
| Particle-Stabilized Foam Method (this paper) | Mullite–corundum | 0.47–0.48 | 85.63–86.51 | 2.25–2.86 | 0.15–0.22 |

## 3　结论

1) 颗粒稳定泡沫法获得的陶瓷浆料泡沫稳定性高，铝、硅摩尔比增加有利于湿泡沫稳定性提高，48 h 后稳定性最高可达 96.59%。

2) 铝、硅摩尔比对制备材料的物相组成影响显著，按照莫来石标准 $n$(Al):$n$(Si)配料，烧结后的陶瓷仍然有刚玉相剩余的原因是随着反应进行，氧化硅与氧化铝扩散受阻、反应不完全导致。$n$(Al):$n$(Si)从 2.0:1.0 增大到 3.0:1.0，莫来石含量从 93.11%到 85.11%，刚玉相相应增加。

3) $n$(Al):$n$(Si)的改变对制备多孔陶瓷的抗压强度、热导率有一定影响，$n$(Al):$n$(Si)在 2.0:1.0~3.0:1.0 范围内，制备材料的气孔率为 85.51%~86.51%，抗压强度为 2.25~2.86 MPa，热导率为 0.15~0.22 W/(m·K)。

**参考文献**:


[1] 孙孟勇. 冷冻干燥法制备多孔 $Si_3N_4$ 陶瓷及性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2016: 1–2.
SUN Mengyong. Fabrication and properties of porous silicon nitride ceramics by freeze-drying process (in Chinese, dissertation). Jinan: Jinan University, 2016: 1–2.

[2] 吴庆祝, 刘永先, 李福功, 等. 泡沫陶瓷及其应用[J]. 陶瓷, 2002, 156(2): 12–14.
WU Qingzhu, DENG Yongxian, LI Fugong, et al. Ceramics (in Chinese), 2002, 156(2): 12–14.

[3] 王连星. 泡沫陶瓷的研究进展[J]. 耐火材料, 1997, 31(1): 55–58.
WANG Lianxing. Refractories (in Chinese), 1997, 31(1): 55–58.

[4] 赵光岩, 饶平根, 吕明. 莫来石及多孔莫来石的研究和应用[J]. 中国陶瓷, 2006, 42(9): 13–17.
ZHAO Guangyan, RAO Pinggen, LV Ming. China Ceram (in Chinese), 2006, 42(9): 13–17.

[5] WU Jiamin, ZHANG Xiaoyan, YANG Jinlong. Novel porous $Si_3N_4$ ceramics prepared by aqueous gelcasting using $Si_3N_4$ poly-hollow microspheres as pore-forming agent[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(5): 1089–1096.

[6] COLOMBO P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics[J]. Phil Trans R Soc A, 2006, 364(1838): 109–124.

[7] SEPULVEDA P. Gelcasting foams for porous ceramics[J]. Am Ceram Soc Bull, 1997, 76(10): 61–65.

[8] CUI Z G, CUI Y Z, BINKS B P, et al. Aqueous foams stabilized by in situ surface activation of $CaCO_3$ nanoparticles via adsorption of nnionic surfactant[J]. Langmuir, 2010, 26(15): 12567–12574.

[9] DHARA S, BHARGAVA P. A simple direct casting route to ceramic foams[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(10): 1645–1650.

[10] 屈源超. 固相颗粒稳定泡沫法制备氧化铝隔热材料[D]. 郑州: 郑州大学, 2014: 13–15.
QU Yuanchao. The preparation of porous Alumina insulation materials with solid particle-stabilized form (in Chinese, dissertation). Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014: 13–15.

[11] REGER M, SEKINE T, HOFFMANN H. Picketing emulsions stabilized by amphiphile covered clays[J]. Colloids Surf A, 2012, 413: 25–32.

[12] GONZENBACH U T, STUDART A R, TERVOORT E, et al. Ultrastable particle-stabilized foams[J]. Angew Chem, 2006, 45(21): 3526–3530.

[13] KIM I J, SARKAR N, PARK J G, et al. Processing of particle stabilized $Al_2TiO_5$–$ZrTiO_4$ foam to porous ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(14): 3969–3976.

[14] 兰天, 张笑妍, 李娜, 等. 陶瓷微珠直接堆烧制备多孔莫来石陶瓷及性能研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(7): 1209–1214.
LAN Tian, ZHANG Xiaoyan, LI Na, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2017, 46(7): 1209–1214.

[15] 杨金龙, 林煌, 席小庆, 等. 粒子稳定性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): 220–223.

[16] 杨凤坤. 莫来石多孔陶瓷的结构设计与性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2012: 1–2.
YANG Fengkun. Structural design and properties of mullite porous ceramics (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing Jiaotong University, 2012: 1–2.

[17] VANDEPERRE L J, DEWILDE A M, LUYTEN J. Gelatin gelcasting of ceramic components[J]. J Mater Process Tech, 2003, 135(2): 312–316.

[18] YOON H J, KIM U C, KIM J H, et al. Macroporous alumina ceramics with aligned microporous walls by unidirectionally freezing foamed aqueous ceramic suspensions[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(6): 1580–1582.

[19] 严瑞瑄. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 32–34.

[20] 魏广辉. 冷冻干燥法制备高气孔率 $Al_2O_3$ 多孔陶瓷及其性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2012:4–5.
WEI Guanghui. Preparation of high porosity $Al_2O_3$ porous ceramics by Freeze-Drying method and its properties (in Chinese, dissertation). Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012: 4–5.

[21] KIM I J, SARKAR N, PARK J G, et al. $Al_2TiO_5$–mullite porous ceramics from particle stabilized wet foam[J]. Cream Int, 2015, 41(5): 6306–6311.

[22] 周玉. 材料分析方法[M]. 第 3 版. 哈尔滨工业大学: 机械工业出版社, 2016: 61–62.

[23] KIM I J, SARKAR N, PARK J G, et al. Effect of amphiphile chain length on wet foam stability of porous ceramics[J]. Cream Int, 2015, 41(3): 4012–4027.

[24] PASK J A, ZHANG X W, TOMSIA A P, et al. Effect of sol-gel mixing on mullite microstructure and phase equilibria in the $\alpha$-$Al_2O_3$–$SiO_2$ system[J]. J Am Ceram Soc, 1987, 70(10): 704–707.

[25] AKSAY I A, PASK J A. Stable and metastable equilibria in the system $SiO_2$-$Al_2O_3$[J]. J Am Ceram Soc, 1975, 58(11–12): 507–512.

[26] 张银凤, 王时晨, 胡永莉, 等. 莫来石陶瓷材料的烧结机理研究[J]. 湖北理工学院学报, 2018, 34(6): 32–35.
ZHANG Yinfeng, WANG Shichen, HU Yongli, et al. J Hubei Poly Univ (in Chinese), 2018, 34(6): 32–35.

[27] GIBSON L, ASHBY M, Cellular solids: Structure and properties[M].

Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

[28] ZHU Jianbin, YAN Hong. Microstructure and properties of mullite-based porous ceramics produced from coal fly ash with added $Al_2O_3$[J]. Int J Miner, 2017, 24(3): 309–315.

[29] 白志民, 邓雁希. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017: 208–209.

[30] 林亚梅. 钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的制备与性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2011: 1–4.
LIN Yamei. Preparation and properties of porous anorthite/mullite composite ceramics (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing Jiaotong University, 2011: 1–4.

[31] MAXWELL J. A treatise on electricity and magnetism[M]. Clarendon Press, 1881.

[32] 周立忠, 汪长安, 刘伟渊, 等. 叔丁醇基凝胶注模工艺制备轻质, 高强莫来石多孔陶瓷[J]. 无机材料学报, 2009, 24(6): 1173–1177.
ZHOU Lizhong, WANG Changan, LIU Weiyuan, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2009, 24(6): 1173–1177.

[33] 王涛, 铁生年, 汪长安. 硅微粉原位合成莫来石制备高强度多孔陶瓷材料[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(11): 2244–2248.
WANG Tao, TIE Shengnian, WANG Changan. B Chin Ceram Soc (in Chinese), 2013, 32(11): 2244–2248.

[34] ZAKE-TILUGA L, SVINKA V, SVINKA R, et al. Thermal conductivity and microstructure characterisation of lightweight alumina and alumina-mullite ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(6): 1469–1477.

[35] GONG Lunlun, WANG Yonghong, CHENG Xudong, et al. Thermal conductivity of highly porous mullite materials[J]. Int J Heat Mass Tran, 2013, 67: 253–259.