

ZnO 多孔陶瓷的近净尺寸制备及机理

夏 尊¹, 戎烨东², 李 昊², 董 晔², 于洪波¹, 王修慧¹, 杨金龙^{1,2}

(1. 大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁省教育厅无机超细粉体制备及应用重点实验室, 辽宁 大连 116028;

2. 清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 多孔陶瓷在烧结过程中会伴随着显著的收缩, 导致变形或开裂, 实现多孔陶瓷的近净尺寸制备是该领域新的发展方向。本研究以氧化锌与球形锌粉为原料采用干压成型工艺制备氧化锌多孔陶瓷, 该过程不使用任何有机造孔剂, 材料内部的气孔来自锌与氧之间的 Kirkendall 效应。由于锌、氧原子扩散速率的差异, 锌颗粒氧化空心化产生的膨胀有效地抵消了整个烧结过程中产生的收缩, 得到了近净尺寸的氧化锌多孔陶瓷。研究了金属锌粉的添加量以及颗粒尺寸对材料性能以及微观结构的影响。结果表明: 多孔陶瓷的烧结线收缩率强烈依赖于金属锌粉的颗粒尺寸, 当金属锌粉[50%(体积分数)]的颗粒尺寸为 10 μm 时, 多孔陶瓷的烧结线收缩率仅为-0.36%。

关键词: 多孔陶瓷; 氧化锌; Kirkendall 效应; 氧化空心化; 收缩率

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2950-09

网络出版时间: 2024-09-02



多孔陶瓷是一种具有一定孔隙率、耐高温、耐腐蚀等优异性能的材料^[1-3], 被广泛应用于隔热^[4-5]、过滤^[6]、吸声^[7]和催化剂载体^[8]等领域中。目前, 多孔陶瓷的制备方法主要分为造孔剂法^[9]、复制模板法^[10]、直接发泡法^[11]、空心球法^[12]以及 3D 打印法^[13]等。虽然上述方法都具有各自的优点, 但是在经过烧结工艺后都会产生较大的体积收缩, 这可能会使陶瓷部件发生变形或者开裂, 而且会提高后续机械加工的成本。

为了解决上述问题, 研究者们提出了调节烧结温度^[14]、利用烧结过程中的反应和膨胀相^[15]等方法, 其中使用最多的是利用材料本身的膨胀特点来解决收缩问题, 例如通过相变产生的体积膨胀和反应产生的气体制备的低收缩多孔莫来石陶瓷^[16], 其收缩率仅为 3.5%, 但是该方法需要采用较复杂的原料, 而且不具有普适性。最近, 本课题组提出了一种添加球形金属粉末的原位空心球法^[17], 并成功制备出了烧结不收缩的多孔陶瓷。该工艺主要的支撑

理论是两相扩散时发生的 Kirkendall 效应, 金属球形颗粒被氧化时由于扩散速率的差异会形成空心结构, 在这一过程中颗粒发生体积膨胀有效地抵消了因烧结带来的收缩。

目前, 该方法仅用于制备氧化铝多孔陶瓷, 而氧化锌同样作为一种在众多领域具有广泛前景的材料也被广泛关注^[18]。虽然在力学性能方面, 氧化锌陶瓷与传统的结构陶瓷相比并不占优势, 但是其在光催化以及水处理等领域的作用是不能忽视的^[19-20]。将该方法应用于氧化锌多孔陶瓷的制备同样具有很大的研究意义。与此同时, 有研究证明了金属锌粉氧化时也会发生 Kirkendall 效应并形成空心结构^[21], 虽然仅仅局限在低温条件, 但是这也为本工作提供了基础。

本工作采用直接氧化金属锌粉的工艺成功制备出了空心氧化锌颗粒, 并将其应用在氧化锌多孔陶瓷的制备中。研究了金属锌粉的氧化过程以及其添加量、颗粒尺寸对多孔陶瓷性能以及微观结构的影

收稿日期: 2023-12-09。 修订日期: 2024-01-10。

基金项目: 国家自然科学基金(52072202)。

第一作者: 夏 尊 (1996-), 男, 博士研究生。

通信作者: 于洪波 (1977-), 女, 博士, 副教授;

杨金龙 (1966-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-12-09. Revised date: 2024-01-10.

First author: XIA Zun (1996-), male, Doctoral candidate.

E-mail: zmj86644621@126.com

Correspondent author: YU Hongbo (1977-), female, Ph.D., Associate Professor.

YANG Jinlong (1966-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yhb961@163.com; jlyang@mail.tsinghua.edu.cn

响。并且分析了多孔陶瓷孔尺寸与金属锌颗粒尺寸之间的关系。这项工作将扩宽该工艺以及空心氧化锌颗粒的应用场景。

1 实验

1.1 原料

原料为氧化锌粉体($D_{50}=1\ \mu\text{m}$)以及不同粒径的球形金属锌粉(D_{50} 分别为 $50\ \text{nm}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 以及 $10\ \mu\text{m}$), 纯度均为 99.9%。聚乙烯醇(PVA, 分析纯)配制成浓度为 $50\ \text{g/L}$ 的溶液待用。

1.2 样品制备

首先, 将氧化锌粉末和不同颗粒尺寸的金属锌粉按照一定比例[金属锌粉占氧化锌粉的含量(体积分数)]在研钵中充分地研磨混合, 然后加入粉体总质量 5% 的 PVA 水溶液($50\ \text{g/L}$)作为黏结剂, 造粒并继续混合, 直到原料粉体与黏结剂混合均匀。接着, 将混合好的粉末倒入模具中进行干压, 压力约为 $5\ \text{MPa}$, 保压时间约为 $2\ \text{min}$ 。最后, 将样品脱模并进行氧化和烧结, 其烧结速率和保温时间分别为 $1\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $2\ \text{h}$ 。

1.3 样品表征

使用烧结前后样品在直径方向的尺寸变化[式(1)]计算其线收缩率。

$$S = [(L_1 - L_2) / L_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中: S 为烧结线收缩率; L_1 和 L_2 分别为烧结前后样品的直径。样品的体积密度和显气孔率采用 Archimedes 排水法来测量, 相对密度为测量出的体积密度与氧化锌理论密度($5.6\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)之比。用 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪分析原料粉体的粒度。用 STA449F3 型同步热分析仪测量材料在升温过程中的重量变化和吸热、放热效应, 测量温度范围: 室温至 $1400\ ^\circ\text{C}$ 。用 Empyrean 型 X 射线衍射仪分析测试样品的物相组成, 测试条件: 铜靶, $K_\alpha(\lambda=0.15406\ \text{nm})$ 。用 Crossbeam 340 型扫描电子显微镜观察样品的微观结构。用 S-5500 场发射透射电子显微镜对经过 $400\ ^\circ\text{C}$ 处理后的不同尺寸的锌/氧化锌颗粒进行了微观形貌表征, 测试条件: 粉体样品需要在乙醇中进行超声处理约 $3\ \text{min}$, 然后将其沉积在铜格栅上待用。用 AG-IC20KN 型电子万能试验机分析样品的三点弯曲强度, 测试条件: 下跨距为 $30\ \text{mm}$ 、十字压头的下降速率为 $0.5\ \text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 每组样品检测 3 个样条, 尺寸为 $3\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}$, 长度大于下跨距, 误差约为 $0.2\ \text{mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 金属锌粉的氧化

在整个工艺过程中金属锌粉的氧化过程直接影响后续烧结工艺中温度的选择。为了研究金属锌粉的氧化过程, 对其进行了差热-热重的检测, 如图 1 所示。由图 1 可见, 锌粉的氧化主要分为 3 个阶段: 在 $400\ ^\circ\text{C}$ 之前金属锌粉的质量变化比较小, 表明在此温度之前的氧化比较缓慢。在 $400\ ^\circ\text{C}$ 到 $900\ ^\circ\text{C}$ 范围内, $419\ ^\circ\text{C}$ 粉熔化; $600\ ^\circ\text{C}$ 时在差热曲线出现锌粉熔化后再结晶发生氧化反应的放热峰; 对应热重曲线可见在此温度范围内热重曲线的斜率陡增, 这些现象表明该温度阶段金属锌粉的氧化速率以及程度非常高。当温度升到 $900\ ^\circ\text{C}$ 左右时, 其质量变化曲线趋于平缓, 这表明样品的质量不再变化。而对应的差热曲线中的放热峰也表明样品的氧化程度比较高。

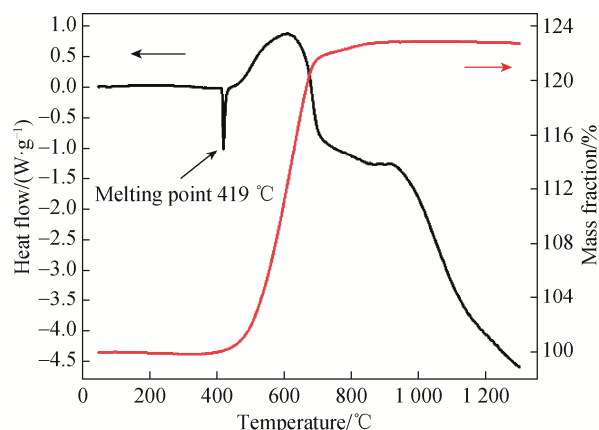


图 1 金属锌粉在空气中加热的质量和差热变化曲线
Fig. 1 Mass change and differential thermal analysis of zinc metal powder heated in air

为了进一步确定金属锌粉与氧化锌粉末混合压制成型并烧结后样品中的物相组成, 对原料和使用不同颗粒尺寸锌粉制备的样品进行 XRD 检测, 其结果如图 2 所示。由图 2 可见, 当烧结温度为 $900\ ^\circ\text{C}$ 时, 添加 $50\ \text{nm}$ 和 $10\ \mu\text{m}$ 锌粉[50%(体积分数)]的样品物相组成全部为氧化锌; 而添加 $1\ \mu\text{m}$ 锌粉样品的 XRD 谱中出现了金属锌的衍射峰($2\theta=43.23^\circ$), 这表明在该体系中颗粒尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ 的锌粉与其它尺寸的金属锌粉相比更不容易被完全氧化, 这与成型方式以及所使用的 2 种原料(氧化锌与金属锌)的颗粒尺寸有关。本工作采用的成型方式为干压成型, 这种方式制备出的坯体中粉料的均匀性比较低, 成型后坯体的状态使金属锌与氧气的接触并不充分。此外, 所使用氧化锌粉体的颗粒尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ (D_{50}), 当

添加颗粒尺寸同为 $1\ \mu\text{m}$ (D_{50}) 的锌粉并经过混合后, 两者的接触会更紧密, 粉体更容易团聚, 而且多孔通道可能会被堵塞, 从而阻碍了锌粉与氧气的接触。

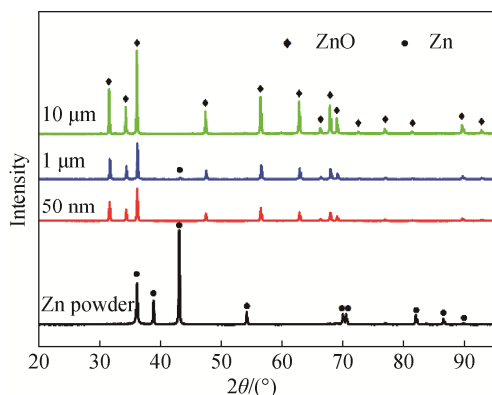


图2 原料粉体以及添加不同颗粒尺寸锌粉并在 $900\ ^\circ\text{C}$ 烧结样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of raw powders and samples sintered at $900\ ^\circ\text{C}$ with zinc powder of different particle sizes

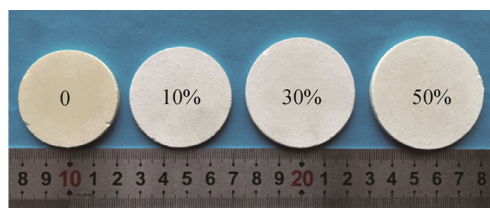
2.2 多孔陶瓷的性能及微观结构

选择颗粒尺寸为 $10\ \mu\text{m}$ (D_{50}) 的球形金属锌粉研究其添加量对氧化锌多孔陶瓷性能的影响。图 3 为 $900\ ^\circ\text{C}$ 烧结的氧化锌多孔陶瓷宏观照片以及烧结线收缩率随金属锌粉($10\ \mu\text{m}$) 添加量的变化。由图 3a 可见, 样品之间尺寸差别较大, 并且这种变化程度随着金属锌粉添加量的增大而提高, 表明添加金属锌粉可以影响多孔陶瓷烧结前后的样品尺寸。由图 3b 可见, 当未添加金属锌粉时, 样品在 $900\ ^\circ\text{C}$ 烧结后的线收缩率达到了 16% 以上; 随着金属锌粉添加量的增大, 样品的烧结线收缩率显著降低, 当金属锌粉的添加量增大至 50% 时, 烧结后得到了净尺寸的氧化锌多孔陶瓷, 其烧结线收缩率仅为 -0.36% 。

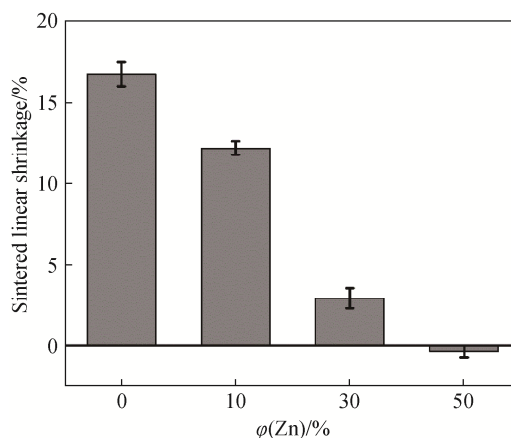
图 4 为 $900\ ^\circ\text{C}$ 烧结的氧化锌多孔陶瓷相对密度及显气孔率随金属锌粉($10\ \mu\text{m}$) 添加量的变化。由图 4 可见, 当未添加金属锌粉时, 样品的相对密度为 93% 左右, 其显气孔率大约为 4%, 这表明在此温度下, 采用无压烧结的方式, 氧化锌陶瓷的致密度并不高; 当添加金属锌粉后, 样品的相对密度开始大幅度降低, 随着金属锌粉添加量的增大, 样品的显气孔率却先增大后减小, 这表明样品的总体气孔率虽然增加, 但是却形成了更多的闭气孔, 这主要是金属锌粉空心化造成的。

图 5 为 $900\ ^\circ\text{C}$ 烧结的氧化锌多孔陶瓷弯曲强度随金属锌粉($10\ \mu\text{m}$) 添加量的变化。由图 5 可见, 弯

曲强度随着金属锌粉的添加量的增大而逐渐降低, 这主要受到样品相对密度以及总气孔率的影响。



(a) Macroscopic image



ϕ —Volume fraction.

(b) Sintered linear shrinkage

图3 $900\ ^\circ\text{C}$ 烧结的氧化锌多孔陶瓷宏观照片以及烧结线收缩率随金属锌粉($10\ \mu\text{m}$) 添加量的变化

Fig. 3 Macro photos of sintered zinc oxide porous ceramics at $900\ ^\circ\text{C}$ and changes in sintering linear shrinkage with the addition of zinc metal ($10\ \mu\text{m}$) powder

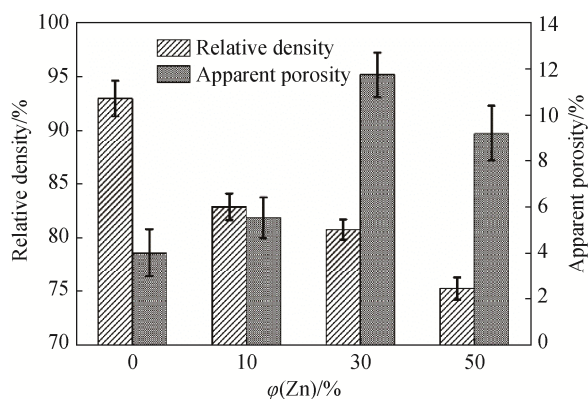


图4 $900\ ^\circ\text{C}$ 烧结的氧化锌多孔陶瓷相对密度及显气孔率随金属锌粉($10\ \mu\text{m}$) 添加量的变化

Fig. 4 Changes in relative density and apparent porosity of zinc oxide porous ceramics sintered at $900\ ^\circ\text{C}$ with the addition of zinc metal ($10\ \mu\text{m}$) powder

为了进一步分析实验结果, 对不同锌粉添加量并经过 $900\ ^\circ\text{C}$ 处理后的样品进行了断口微观形貌的表征, 如图 6 所示。由图 6 可以看出, 在未添加金

属锌粉的样品中, 颗粒长大明显, 同时也已经形成了烧结颈(图 6(a)), 但是其中还具有较多气孔, 致密程度不高, 这符合样品相对密度以及显气孔率的结果。添加金属锌粉后, 样品中形成了均匀的气孔, 孔尺寸也与所使用的金属锌粉颗粒尺寸相近(见图 6 b), 这表明球形金属锌粉在氧化的过程中发生了 Kirkendall 效应, 在样品内部形成了孔隙, 这是材料中气孔形成的原因, 同时该过程中颗粒空心化后也产生了体积膨胀, 导致了样品烧结收缩率的降低。随着金属锌粉添加量的增大, 样品中的气孔明显增多(见图 6 c)。当锌粉添加量增大至 50% 时, 样品中的气孔虽然增多, 但是出现了多个气孔聚集的现象(见图 6 d), 这是因为锌粉添加量的增大, 导致锌粉会团聚。由于金属锌的熔点较低, 熔化后金属锌粉表面与氧化锌之间的润湿性较差(接触角较大)^[22], 当金属锌粉的添加量增大时这种情况会增多, 最终会在颗粒之间形成闭气孔, 这是除金属锌粉空心化之外形成闭气孔的另一个原因。此外, 从样品的显微结构进行分析, 添加金属锌粉后, 并没有发现普通氧化锌颗粒的长大现象, 这主要是因为金属锌粉的熔点、氧化

温度以及开始空心化的温度都比较低^[23], 远低于氧化锌发生颗粒长大的温度, 当锌粉开始形成空心结构并发生体积膨胀后在材料内部形成了内应力, 晶界迁移受阻, 阻碍了氧化锌颗粒的长大。

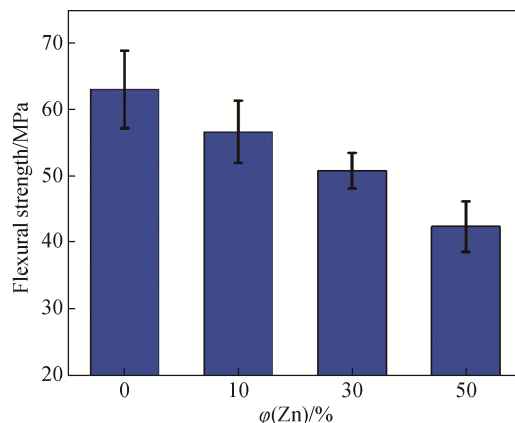


图 5 900 °C 烧结的氧化锌多孔陶瓷弯曲强度随金属锌粉(10 μm) 添加量的变化

Fig. 5 Variation of flexural strength of zinc oxide porous ceramics sintered at 900 °C with the addition of zinc metal powder (10 μm)

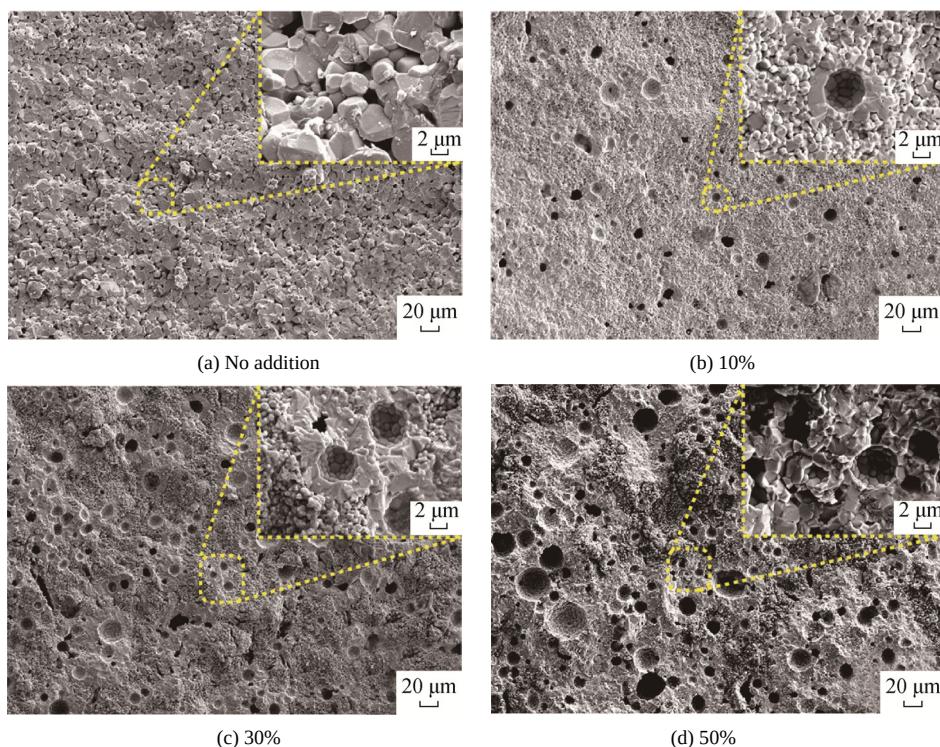


图 6 添加不同含量金属锌粉(10 μm)的氧化锌多孔陶瓷在 900 °C 烧结后的断口形貌

Fig. 6 Fracture morphology of ZnO porous ceramics sintered at 900 °C with different contents of Zn powder (10 μm)

图 7 为 900 °C 烧结、添加 50% 不同颗粒尺寸金属锌粉的氧化锌多孔陶瓷的相关性能。由图 7a 可以看出, 在同样的金属锌粉添加量下, 不同金属锌粉的颗粒尺寸对样品烧结前后尺寸的变化的影响是非

常明显的, 当添加 50 nm 的金属锌粉时, 多孔陶瓷的烧结线收缩率约为 12.20%; 当颗粒尺寸增大至 1 μm 时, 样品的烧结线收缩率约为 2.95%。上述结果表明, 添加 1 μm 锌粉的样品中含有少量未被完全

氧化的金属锌,但是这不影响其对样品尺寸的影响,若金属锌粉完全被氧化则其烧结线收缩率可能会继续降低;只有当金属锌粉的颗粒尺寸达到 $10\text{ }\mu\text{m}$ 时,多孔陶瓷的尺寸变化最明显,发生了负收缩(膨胀)现象。除了上述结果外,当改变添加金属锌粉的颗粒尺寸后,样品的相对密度以及显气孔率变化也比较明显(见图 7b)。添加 50 nm 的金属锌粉后,氧化锌多孔陶瓷在经过 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烧结后其相对密度约为 86.10% , 显气孔率约为 10.80% , 闭气孔率约为 3.10% ; 由于添加 $1\text{ }\mu\text{m}$ 金属锌粉的样品中未被氧化的锌含量无法准确测出, 为了更方便的分析结果, 假设添加 $1\text{ }\mu\text{m}$ 金属锌粉的样品的理论密度与纯氧化锌的密度相同(但实际的理论密度要略大于 $5.6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 添加 $1\text{ }\mu\text{m}$ 金属锌粉的样品相对密度为 79.16% , 显气孔率为 12.20% , 闭气孔率约为 8.64% ; 添加 $10\text{ }\mu\text{m}$ 锌粉后, 样品的相对密度为 75.29% , 显

气孔率为 9.23% , 闭气孔率约为 15.48% 。样品的相对密度随着颗粒尺寸的增大而减小, 而显气孔率随颗粒尺寸先增大后减小, 闭气孔率则是随着颗粒尺寸的增大而增大, 这主要是与金属锌在氧化过程中直接形成致密的氧化锌层有关, 中间没有经过过渡相的变化, 非常容易形成闭气孔。此外, 添加金属锌粉后, 普通氧化锌颗粒不会发生明显的长大, 而实验中所用的普通氧化锌粉体颗粒尺寸为 $1\text{ }\mu\text{m}$, 当其在烧结过程中更容易与较大尺寸的空心氧化锌颗粒结合而形成闭气孔。由图 7c 可见, 经过 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结后的弯曲强度随着样品的相对密度的降低而降低, 分别为 56.93 MPa (50 nm)、 46.19 MPa ($1\text{ }\mu\text{m}$)以及 42.5 MPa ($10\text{ }\mu\text{m}$)。当颗粒尺寸从纳米级别(50 nm)增大到微米级别($1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$)时, 样品力学性能大幅度降低, 除了气孔率的影响外, 在材料内部形成的孔隙的大小也对其有重要的影响, 孔隙越大, 力学性能越差。

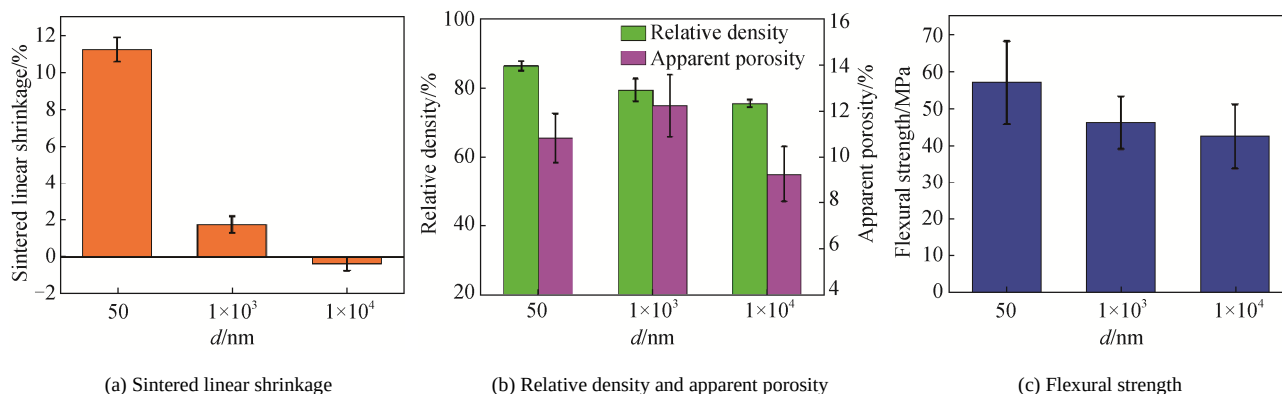


图 7 添加 50% 不同颗粒尺寸金属锌粉的氧化锌多孔陶瓷在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结后的各项性能

Fig. 7 Related properties of ZnO porous ceramics sintered at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ with 50% Zn powder of different particle size

从添加不同颗粒尺寸锌粉制备出的氧化锌多孔陶瓷的断口形貌中也可以发现其气孔与颗粒尺寸的变化, 如图 8 所示。由图 8 可见, 当添加 50 nm 锌粉时, 样品中存在的气孔尺寸远远小于颗粒尺寸, 如图 8a 和图 8d 所示, 这也导致了无法判断出该种气孔形成的原因, 因为根据前面的研究结果分析, Kirkendall 效应或者未烧结致密化这两者都可以导致小气孔的形成。而在添加 $1\text{ }\mu\text{m}$ 金属锌粉的样品中, 尽管气孔有些聚集(图 8b), 但是其晶粒尺寸与气孔尺寸非常相近(图 8e), 同时所有样品中的晶粒与未添加锌粉的样品比较, 都没有发生明显的长大, 这也造成了无法准确地分辨出由金属锌氧化而来的氧化锌和原始原料中的氧化锌晶粒, 但可以确定的是, 前者一定存在于球形孔隙周围。而在添加 $10\text{ }\mu\text{m}$ 锌粉的样品中(图 8c、图 8f), 由于原料金属锌与氧化锌原料颗粒尺寸的差异较大, 烧结后在材料内部形成

的孔隙中可以清楚的观察到由锌氧化形成的晶粒。

为了比较颗粒尺寸对金属锌颗粒空心化过程的影响, 在同一温度下($400\text{ }^{\circ}\text{C}$)对具有不同尺寸的金属锌粉进行了处理, 其形貌如图 9 所示。由图 9 可以看出, 在低于金属锌的理论熔点($419\text{ }^{\circ}\text{C}$)的温度下, 处于纳米尺寸的金属锌粉已经形成了空心结构(见图 9a~图 9c), 相比之下, 处于微米尺寸的金属锌粉还处于实心结构状态(见图 9d)。总之, 金属锌与铝、铋等都属于低熔点金属, 其氧化过程以及空心化过程非常相似^[24], 依赖于金属与氧气之间扩散速率的差异。当它们的颗粒尺寸处于纳米级别时, 其熔点会低于理论值^[25–26], 熔化后会加快金属颗粒与氧气之间的扩散, 更容易形成空心结构。此外, 在关于金属在低温氧化方面的研究也指出^[21]: 对于金属纳米颗粒的直径与初始氧化层厚度, 金属离子通过薄氧化层向外快速扩散是影响该过程至关重要的因

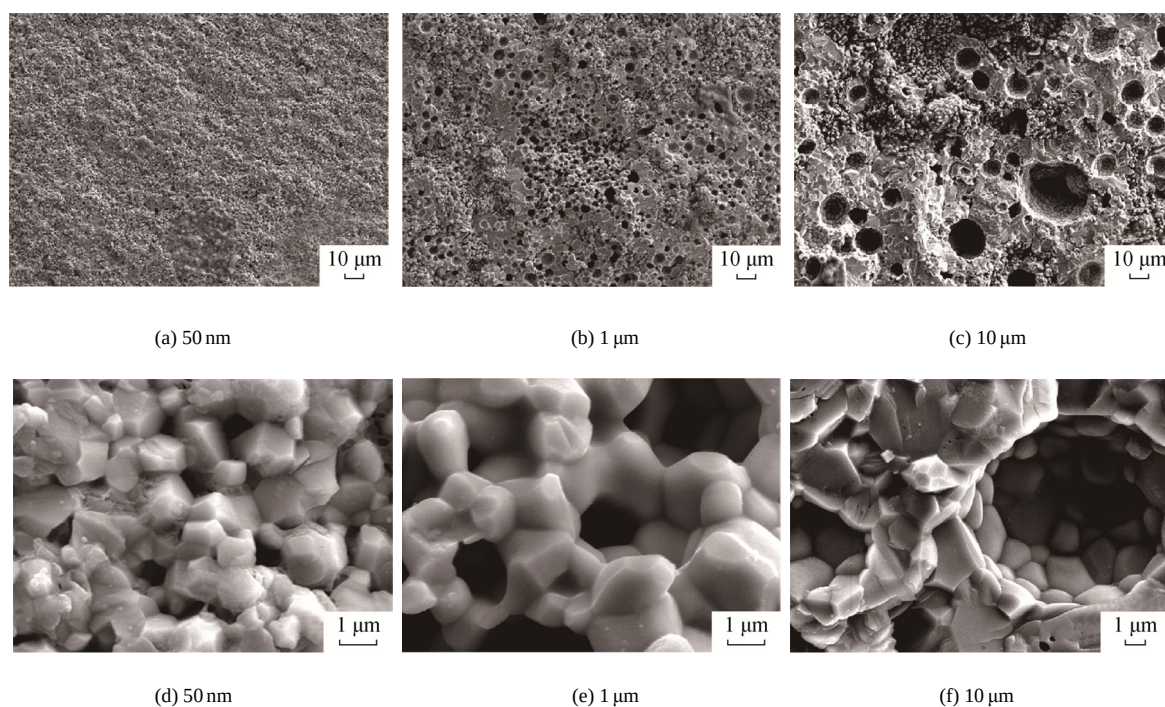


图 8 添加 50% 不同颗粒尺寸金属锌粉的氧化锌多孔陶瓷在 900 °C 烧结后的断口形貌

Fig. 8 Fracture morphology of ZnO porous ceramics sintered at 900 °C with 50% Zn powder of different particle sizes

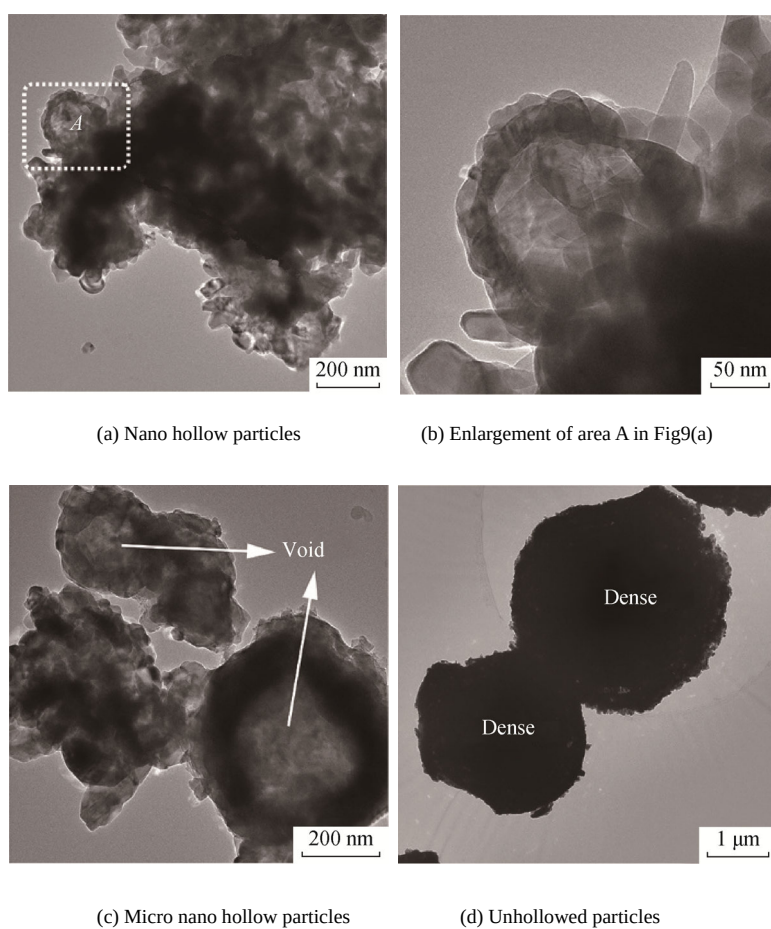


图 9 以 1 °C·min⁻¹ 的加热速率升温至 400 °C 并保温 2 h 后不同粒径 Zn/ZnO 颗粒的 TEM 照片

Fig. 9 TEM images of Zn/ZnO particles of different particle sizes obtained after heating to 400 °C at a heating rate of 1 °C·min⁻¹ and holding for 2 h

素。所以,影响金属锌颗粒空心化程度的因素主要有颗粒尺寸以及温度。而与金属铝相比,金属锌虽然熔点更低,但是在氧化形成氧化锌的过程中总体密度是降低的(锌: $7.14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ → 氧化锌: $5.60 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)且变化较大,而且该过程中没有经过中间相。而金属铝在氧化过程中总体密度是增大的,且经过了至少 1 种过渡相(铝: $2.70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ → γ -氧化铝: $3.48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ → α -氧化铝: $3.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),变化较为缓慢。所以在空心氧化锌颗粒的氧化层表面会发现很多小颗粒,表现得更为致密。

最后,将氧化锌多孔陶瓷内部的孔径大小与球形金属锌粉颗粒尺寸之间相关联,并通过计算来描述金属锌颗粒发生 Kirkendall 效应产生空心结构从而影响多孔陶瓷烧结收缩率的过程。球形金属锌颗粒在氧化形成空心结构时各参数之间的几何关系如图 10 所示。

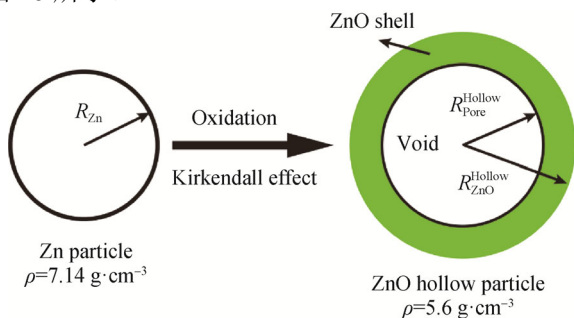


图 10 金属锌粉发生 Kirkendall 效应并形成空心结构的过程示意图

Fig. 10 Process by which the Kirkendall effect occurs and the hollow structure is formed in Zn particle

在不同方向上的烧结收缩率与颗粒尺寸两者之间的数学关系如式(2)、(3)所示,具体推导过程见补充材料。其中:采用添加 $10 \mu\text{m}$ 锌粉并在 900°C 条件下烧结的氧化锌多孔陶瓷的相关数据进行计算分析,具体数据如表 1 所示。

$$\left(\frac{R_{\text{pore}}}{R_{\text{Zn}}}\right)^3 = \left[\frac{\Delta D}{(1-s_{0D})}\right]^3 - \frac{\rho_{\text{Zn}}}{\rho_{\text{ZnO}}} \left(\frac{M_{\text{Zn}} + M_{\text{O}}}{M_{\text{Zn}}}\right) \quad (2)$$

$$\left(\frac{R_{\text{pore}}}{R_{\text{Zn}}}\right)^3 = \left[\frac{\Delta T}{(1-s_{0T})}\right]^3 - \frac{\rho_{\text{Zn}}}{\rho_{\text{ZnO}}} \left(\frac{M_{\text{Zn}} + M_{\text{O}}}{M_{\text{Zn}}}\right) \quad (3)$$

将表 1 的数据带入到式(2)、(3)并经过计算后得到的结果如表 1 所示,其中:氧化锌的理论密度为 $5.60 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,金属锌的理论密度为 $7.14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,锌的相对原子质量为 65.41,氧的相对原子质量为 16.00。其中,直径方向和厚度方向之间存在一些差异,这是因为,在实际情况中锌与金属铝相同,通过氧化而形成的一些颗粒并不是完整的球形。此外,

Kirkendall 效应发生时两相的界面(氧化层)总是向扩散速率更快的一侧移动^[27],即 $R_{\text{pore}}/R_{\text{Zn}}$ 需要小于 1。最终,根据粗略计算,该种材料内部的孔径范围约为 $(0.54\sim 0.99)R_{\text{Zn}}$,这也是 Kirkendall 效应形成的空心氧化锌颗粒的孔尺寸。

表 1 不同锌粉添加量的样品在 900°C 烧结后的宏观尺寸变化(ΔD 和 ΔT)以及多孔陶瓷中的孔径 $R_{\text{pore}}/R_{\text{Zn}}$

Table 1 Macroscopic size changes(ΔD 和 ΔT) and pore size($R_{\text{pore}}/R_{\text{Zn}}$) in porous ceramics after sintering at 900°C with different amounts of zinc powder

$\varphi(\text{Zn})/\%$	ΔD	$R_{\text{pore}}/R_{\text{Zn}}$	ΔT	$R_{\text{pore}}/R_{\text{Zn}}$
0	0		0	
10	1.05	0.75	1.02	0.54
30	1.14	0.99	1.09	0.82
50	1.17	1.06	1.15	0.97

3 结论

1) 采用原位空心球法能够制备近净尺寸的氧化锌多孔陶瓷。整个过程简单、高效,不需要任何有机造孔剂。

2) 温度高于熔点时,金属锌粉开始剧烈氧化,并在接近 900°C 时结束。

3) 氧化锌多孔陶瓷的烧结线收缩率与金属锌的添加量和颗粒尺寸密切相关,添加量越多、颗粒尺寸越大,样品的烧结线收缩率越低,可以达到负收缩(膨胀)的效果。

4) 经过计算分析后,多孔陶瓷中形成的孔的尺寸小于金属锌粉的颗粒尺寸,这是 Kirkendall 效应的特点。其孔径约为初始球形金属锌颗粒尺寸的 $0.54\sim 0.99$ 。

参考文献:

- [1] STUART A R, GONZENBACH U T, TERVOORT E, et al. Processing routes to macroporous ceramics: A review[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(6): 1771–1789.
- [2] HUO W L, ZHANG X Y, CHEN Y G, et al. Mechanical strength of highly porous ceramic foams with thin and lamellate cell wall from particle-stabilized foams[J]. Ceram Int, 2018, 44(5): 5780–5784.
- [3] SUN Y Q, ZHAO Z H, LI X L, et al. A novel aerogels/porous Si_3N_4 ceramics composite with high strength and improved thermal insulation property[J]. Ceram Int, 2018, 44(5): 5233–5237.
- [4] MENG X Y, XU J, ZHU J T, et al. Porous yttria-stabilized zirconia ceramics with low thermal conductivity via a novel foam-gelcasting method[J]. J Mater Sci, 2020, 55(31): 15106–15116.
- [5] CHEN S L, WANG L, HE G, et al. Microstructure and properties of porous Si_3N_4 ceramics by gelcasting-self-propagating high-temperature synthesis (SHS)[J]. J Adv Ceram, 2022, 11(1): 172–183.
- [6] LIU J J, REN B, ZHANG S H, et al. Hierarchical ceramic foams with

- 3D interconnected network architecture for superior high-temperature particulate matter capture[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(43): 40585–40591.
- [7] HE C, SHUI A Z, MA J, et al. *In situ* growth magnesium borate whiskers and synthesis of porous ceramics for sound-absorbing[J]. Ceram Int, 2020, 46(18): 29339–29343.
- [8] HAN C, WANG Y D, LEI Y P, et al. Modification of hierarchically porous SiC ultrafine fibers with tunable nitrogen-containing surface[J]. Ceram Int, 2016, 42(4): 5368–5374.
- [9] 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]. Ceram Int, 2016, 42(7): 8221–8228.
- [10] AL AMIN MUHAMAD NOR M, HONG L C, ARIFIN AHMAD Z, et al. Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method[J]. J Mater Process Technol, 2008, 207(1/3): 235–239.
- [11] ZHOU W Y, ZHANG Z, LI N, et al. A new mullite foamed ceramic prepared by direct-foaming methods in parallel with a mechanical activation technique[J]. Ceram Int, 2022, 48(14): 20721–20730.
- [12] HUO W L, ZHANG X Y, CHEN Y G, et al. Novel mullite ceramic foams with high porosity and strength using only fly ash hollow spheres as raw material[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 2035–2042.
- [13] ZOCCA A, COLOMBO P, GOMES C M, et al. Additive manufacturing of ceramics: Issues, potentialities, and opportunities[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(7): 1983–2001.
- [14] JIA D C, SHAO Y F, LIU B Y, et al. Characterization of porous silicon nitride/silicon oxynitride composite ceramics produced by Sol infiltration[J]. Mater Chem Phys, 2010, 124(1): 97–101.
- [15] LI H, LI C W, WU L H, et al. Near net size sintering of porous cordierite ceramics with excellent properties[J]. J Alloys Compd, 2020, 826: 154121.
- [16] LIN L, WANG H C, XIA C H, et al. Low sintering shrinkage porous mullite ceramics with high strength and low thermal conductivity via foam-gelcasting[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(6): 3800–3811.
- [17] XIA Z, RONG Y D, LI H, et al. Non-shrinkage porous ceramics by *In-situ* hollow sphere method based on the Kirkendall effect of Al particle[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(14): 6208–6215.
- [18] SIDIROPOULOS T P H, RÖDER R, GEBURT S, et al. Ultrafast plasmonic nanowire lasers near the surface plasmon frequency[J]. Nat Phys, 2014, 10: 870–876.
- [19] THIRUKUMARAN P, ATCHUDAN R, PARVEEN A S, et al. Fabrication of ZnO nanoparticles adorned nitrogen-doped carbon balls and their application in photodegradation of organic dyes[J]. Sci Rep, 2019, 9(1): 19509.
- [20] FARIA F P, RUELLAS T M O, DEL ROVERI C, et al. Obtaining porous zinc oxide ceramics using replica technique: Application in photocatalysis[J]. Mat Res, 2022, 25(1): 1–12.
- [21] NAKAMURA R, LEE J G, TOKOZAKURA D, et al. Formation of hollow ZnO through low-temperature oxidation of Zn nanoparticles[J]. Mater Lett, 2007, 61(4/5): 1060–1063.
- [22] 杨少锋, 晏彬彬, 吴阳, 等. 镍包覆 Al_2O_3 纳米颗粒对氧化铝陶瓷与铝之间润湿性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(11): 1647–1651.
- YANG Shaofeng, YAN Binbin, WU Yang, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(11): 1647–1651.
- [23] KOU H M, WANG J, PAN Y B, et al. Fabrication of hollow ZnO microsphere with zinc powder precursor[J]. Mater Chem Phys, 2006, 99(2/3): 325–328.
- [24] NIU K Y, PARK J, ZHENG H M, et al. Revealing bismuth oxide hollow nanoparticle formation by the Kirkendall effect[J]. Nano Lett, 2013, 13(11): 5715–5719.
- [25] OHASHI T, KURODA K, SAKA H. *In situ* electron microscopy of melting and solidification of in particles embedded in an Fe matrix[J]. Philos Mag B, 1992, 65(5): 1041–1052.
- [26] QI W H, WANG M P, XU G Y. The particle size dependence of cohesive energy of metallic nanoparticles[J]. Chem Phys Lett, 2003, 372(5/6): 632–634.
- [27] SMIGELSKAS A D, KIRKENDALL E O. Zinc diffusion in alpha-brass[J]. Transactions Am Institute Mining Metallurg Eng, 1947, 171: 130–142.

Preparation and Mechanism of Near Net Size ZnO Porous Ceramics

XIA Zun¹, RONG Yedong², LI Hao², DONG Ye², YU Hongbo¹, WANG Xiuhui¹, YANG Jinlong^{1, 2}

(1. Key Lab of Preparation and Application of Inorganic Ultrafine Powder, Liaoning Provincial Department of Education, School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, Liaoning, China;

2. State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction During the sintering process, porous ceramics undergo significant shrinkage with volume changes even half. Such volumetric alterations may lead to materials cracking or deformation, severely affecting the yield of the prepared products. Researchers have proposed several methods such as adjusting the sintering temperature, utilizing reactions and expansion phases during the sintering process to address these issues. The most commonly method was to utilize the expansion characteristics of the materials themselves to solve the shrinkage problem. However, this method requires complex raw materials and lacks universality. Recently, our group proposed an *in-situ* hollow sphere method with the addition of spherical metal powders, successfully preparing porous ceramics without sintering shrinkage. The main theoretical support for this process is the Kirkendall effect that occurs during two-phase diffusion. When metal spherical particles are oxidized, the difference in diffusion rates forms a hollow structure, effectively offsetting the shrinkage caused by sintering. In this work, hollow zinc oxide particles were successfully prepared using the

direct oxidation of metallic zinc powders and applied in the preparation of zinc oxide porous ceramics. During the oxidation process of metallic zinc powder, its addition amount, particle size, and their effects on the properties and microstructure of porous ceramics were investigated. The relationship between the pore size of porous ceramics and the particle size of metallic zinc particles was analyzed. This study could broad the application scenarios of this process and hollow zinc oxide particles.

Methods Firstly, zinc oxide powder and metallic zinc powder with different particle size were thoroughly ground and mixed in a grinding bowl according to a certain ratio (the volume percentage of metallic zinc powder to zinc oxide powder). Subsequently, a 5% PVA aqueous solution (50 g/L) was added to the total mass of powder as a binder, then stirred further until the raw powders and binder were uniformly mixed. Secondly, the mixture was poured into molds for dry pressing at a pressure of 5 MPa for 2 min. Finally, the samples were demolded and subjected to oxidation and sintering with a rate of $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and a holding time of 2 h. The linear shrinkage were calculated by measuring the changes in diameter of samples before and after sintering. The volume density and apparent porosity of samples were determined using the Archimedes' displacement method, and relative density calculated as the measured volume density divided by the theoretical density of zinc oxide ($5.6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Weight changes, as well as endothermic and exothermic effects during heating were measured using a thermal analyzer. The morphology of the samples was observed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). X-ray diffraction (XRD) was employed to analyze the phase composition of the samples. The three-point bending strength of the samples was tested using an electronic universal testing machine, with a span of 30 mm, a crosshead speed of $0.5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, and sample dimensions of $3\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, ensuring the length exceeded the span.

Results and discussion From TG-DTA analysis, it can be observed that the oxidation process of metallic zinc powder can be divided into three stages: a low-speed oxidation stage before $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, a high-speed oxidation stage from $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, and a complete oxidation stage after $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. However, when varied the particle size of metallic zinc powders, XRD results revealed that some unoxidized metallic zinc remained in the samples containing $1\text{ }\mu\text{m}$ metallic zinc powder, being due to the relationship between the particle size of metallic zinc and zinc oxide; Regarding the shrinkage rate, when amount of added metallic zinc powder increased and the particle size enlarged, the reduction in the linear shrinkage of the porous ceramic during sintering process became notably apparent, suggesting that the shrinkage rate of samples were mainly dependent on the size of the metallic particles. When size of particle was $10\text{ }\mu\text{m}$ and addition amount equaled to 50%, the linear shrinkage rate of the sample was only -0.36% , with a porosity of 25%, achieving the near net-size preparation of the sample. As for the microscopic structure, it can be observed that distinct pore structures existed inside the material, and the pores size of was closely related to the particle size of the added metallic zinc powder. In TEM analysis, it can be clearly seen that particle size of metallic zinc affected the temperature at which metal zinc begins to hollow, and the radius of Kirkendall pores formed inside the material after the oxidation of metallic zinc was 0.54 to 0.99 times the initial radius of metallic zinc.

Conclusions The *in-situ* hollow sphere method allowed for the preparation of near-net-size zinc oxide porous ceramics, offering a simple and efficient process without the addition for any organic pore-forming agents. When temperatures exceeded its melting point, metallic zinc powder undergone vigorous oxidation, typically concluding around $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. The linear shrinkage of the sintered zinc oxide porous ceramics was closely related to the amount and particle size of added metallic zinc; higher amounts and larger particle sizes of added metallic zinc powders resulted in a lower linear shrinkage rate, potentially leading to negative shrinkage (expansion). After computational analysis, it was determined that the pores formed in the porous ceramics were smaller than the particle size of metallic zinc powder, consistent with the Kirkendall effect. The pore diameter was approximately 0.54 to 0.99 times the initial spherical metallic zinc particle size.

Keywords porous ceramics; zinc oxide; Kirkendall effect; oxidation hollowing; shrinkage rate