

# 有序多孔氧化铝陶瓷微观结构研究

陈敬哲, 仝建峰, 益小苏

(中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

**[摘要]** 利用扫描电镜(SEM)对模板法制备的有序多孔氧化铝陶瓷的微观结构特征、孔隙结构和晶粒生长进行了研究。结果表明:通过模板法制备的多孔氧化铝陶瓷孔结构均匀、排列有序,孔洞内部相互连通;随着料氧化铝浆固相体积的增加,多孔陶瓷的孔隙率相应降低;孔洞边缘没有出现晶粒的异常生长,与发泡法制备的多孔陶瓷相比,烧结致密度更高。

**关键词:** 多孔氧化铝; 微观结构; 晶粒生长; 固相体积分数

## Research on Microstructure of Ordered Porous Alumina Ceramic

CHEN Jingzhe, TONG Jianfeng, YI Xiaosu

(AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**[ABSTRACT]** The microstructure, pore structure and grain growth of porous alumina ceramics by template method are studied by SEM. It is found that the pore structure of porous alumina ceramics by template method is uniform, interconnected and controllable. With the increase of the solid volume fraction, the porosity of porous ceramic decreases. The wall of hole doesn't appeared abnormal grain growth, and the relative density of porous ceramic is much higher compare with foaming method.

**Keywords:** Porous alumina; Microstructure; Grain growth; Solid volume fraction

**DOI:**10.16080/j.issn1671-833x.2016.20.088

随着现代科学技术的快速发展,微观有序的多孔材料以其各种特异的性能引起了人们的重视。由于多孔陶瓷密度小、质量轻、比表面积大、阻尼性能好,具有结构和功能的双重属性,使其成为一类使用广泛而又具有巨大应用潜力的功能结构材料<sup>[1-2]</sup>。目前,广泛应用的多孔陶瓷大部分是由传统方法制备的,比如挤压成型、颗粒堆积法、发泡法、有机泡沫浸渍法和添加造孔剂等<sup>[3-5]</sup>,普遍存在着孔径尺寸和孔隙分布不可控的状况。随着航空航天行业的快速发展,对材料提出了更高的可设计性要求,本文通过模板法制备的有序多孔氧化铝陶瓷,孔径和孔隙分布可控,在消音降噪、吸能减震、隔热等领域有着广泛的应用前景。

孔隙形貌表征的是多孔体中孔隙的存在状态,它对多孔材料性能的影响远大于孔隙的尺寸。如果多孔体中的孔穴是均匀有序的等轴孔穴,则整个多孔体的性能呈各向同性;而当其中的孔穴为拉长或扁平状时,多孔体的性能就与取向紧密相关而呈各向异性。多孔体的这种各向异性状态,可以对多孔材料的各项性能产生不同程度的影响<sup>[6]</sup>。因此,了解和获悉多孔体的孔隙形貌,对研究多孔材料的物理、力学性能均具重要的现实意义。

义。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 聚苯乙烯(PS)微球

本次试验用的聚苯乙烯微球为深圳纳微科技有限公司生产的单分散聚苯乙烯微球,直径为440 $\mu\text{m}$ ,其扫描电镜图如图1所示。

#### 1.1.2 陶瓷粉体

本次试验用的陶瓷粉体主要原料为德国马丁公司

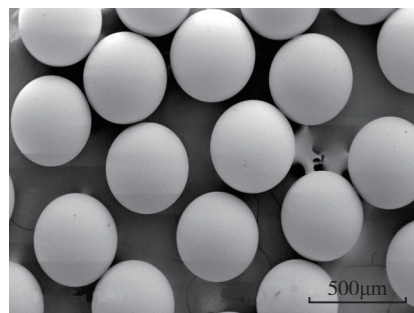


图1 单分散聚苯乙烯微球的SEM图

Fig.1 SEM image of unitary dispersed polystyrene spheres

生产的氧化铝粉体( $d_{50}$ 为 $1.937\mu\text{m}$ ),烧结助剂为碳酸钙和苏州土,分散剂为丙烯酸-丙烯酸脂二元共聚物,调节剂为四甲基氢氧化铵,胶粘剂为1%的聚乙烯醇(PVA)溶液。

### 1.2 有序多孔氧化铝陶瓷的制备

本文采用一种新的方法来制备孔径均匀,孔三维贯通且均匀的多孔氧化铝陶瓷<sup>[7]</sup>,然后将陶瓷坯体放置在Nabertherm HT 160/17 烧结炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ 保温3~5h进行烧结瓷化,即获得所需要的多孔陶瓷。

### 1.3 测试方法

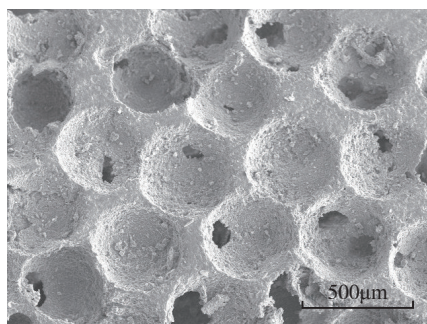
采用HITACHI S-3500N型扫描电镜观察试样的微孔形貌特征。

## 2 结果与讨论

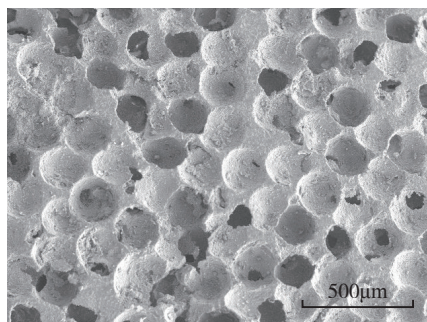
### 2.1 多孔氧化铝陶瓷的微观结构

图2是固相体积分数为39%的料浆制备的多孔氧化铝陶瓷的SEM图。从图2中可以看出球与球之间属于堆积紧密,排列比较有序,其孔径可以通过改变初始微球的尺寸来调整,这种均匀的孔结构不但具有良好的选择性,而且可以减少使用时的应力集中,有助于提高烧结体的强度。

图3为直径为 $440\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯微球与其制备的多孔体微观结构对比图。从图3可知,坯体在烧结后,



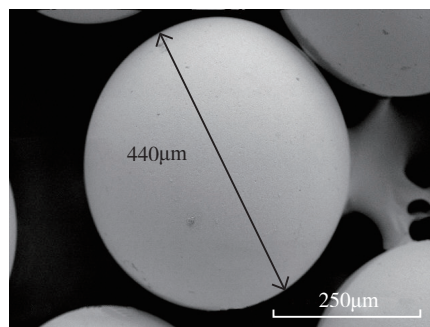
(a) 高倍图



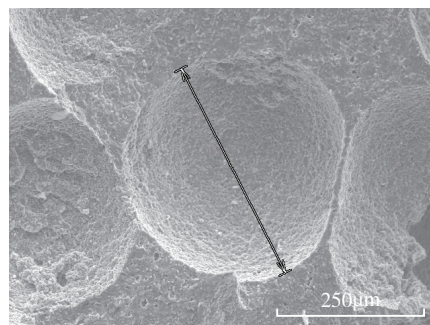
(b) 低倍图

图2 多孔氧化铝陶瓷的整体显微结构图

Fig.2 Microstructure image of porous alumina ceramic



(a) PS440 微球



(b) PS440 制备的多孔体

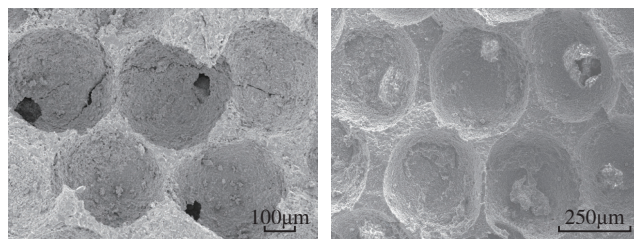
图3 PS微球与其制备的多孔体微观对比

Fig.3 Comparison of SEM images with PS spheres and porous ceramic

聚苯乙烯微球在坯体中形成的孔隙由初始的 $440\mu\text{m}$ 变化为 $375.35\mu\text{m}$ ,这是由于坯体烧结过程中产生的收缩所致,收缩率约为15%。

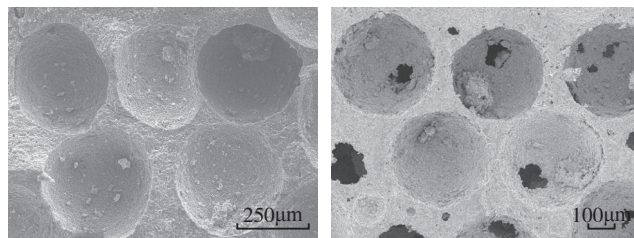
### 2.2 陶瓷料浆固相体积分数对多孔氧化铝显微结构的影响

图4为采用不同固相体积分数料浆制备的多孔氧化铝陶瓷的SEM图。图4(a)、(b)、(c)、(d)分别代表



(a) 39%

(b) 42%



(c) 45%

(d) 48%

图4 不同固相体积分数多孔氧化铝陶瓷的SEM图

Fig.4 SEM images of porous alumina ceramic with different solid loading

料浆固相体积分数为 39%、42%、45%、48%。从图中可以看出不同固相体积分数下孔结构比较均匀有序,通过对比不难发现:随着料浆固相体积分数的增加,多孔氧化铝陶瓷的孔壁在逐渐增厚。这是因为随着料浆的固相体积分数的增加,料浆的粘度在不断增加,微球表面的涂覆量也在逐渐增大,因此验证了固相体积分数与微球涂覆量的关系,即随着氧化铝料浆固相体积分数的增加,微球涂覆量相应的增加,孔与孔之间的壁厚增加,最终导致多孔陶瓷的孔隙率降低。

### 2.3 多孔氧化铝陶瓷边缘显微结构图

图 5 为多孔氧化铝陶瓷试样边缘显微结构图,从图 5 中可以看出,无论试样的中间与边缘,孔洞的排布紧密均匀,直至边缘处排布不下为止,相比于发泡法制备的泡沫材料容易出现皮芯结构<sup>[8]</sup>而言,这种孔结构更均匀,更好地避免了应力集中。这种现象的出现是因为多孔氧化铝陶瓷孔洞的形成主要是依靠了聚苯乙烯微球形成的模板,这种模板的生成完全依赖于微球的堆积形式,因此不会产生发泡过程中由于机械挤压作用出现的皮芯结构。

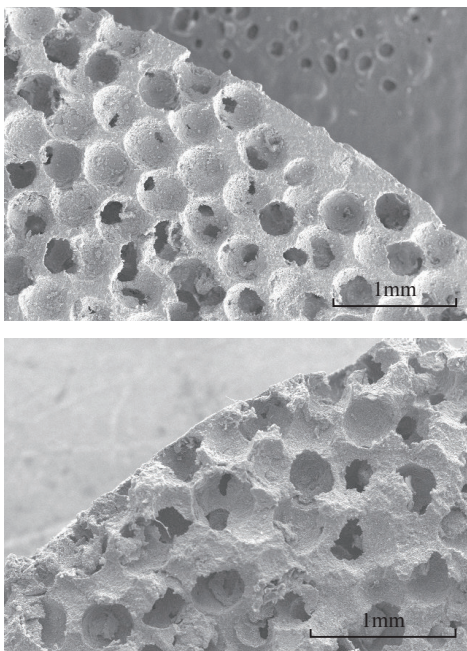


图5 多孔氧化铝陶瓷试样边缘SEM图  
Fig.5 SEM images for brink of porous alumina ceramic

### 2.4 多孔氧化铝陶瓷内部连通的孔隙结构

本文采用的是聚苯乙烯微球为模板制备多孔氧化铝陶瓷材料。在制备过程中,聚苯乙烯微球的表面涂覆料浆后再进行干压成型,在这个过程中,微球表面裹了一层陶瓷粉,球与球之间是不相接的。成型后的陶瓷干坯进行排胶烧结的过程中,聚苯乙烯微球随着温度的升高开始热分解,分解出来的小分子气体排出时,必然在

内部形成大小不一的通道,这时烧结后的聚苯乙烯微球形成的孔洞基本上是相连的。从图 6 (a)中可以看到,试样表面形成了排布整齐的孔洞,这些孔洞是聚苯乙烯微球热分解生成的气体排出时留下的。图 6 (b)、(c)、(d)是试样内部孔洞的显微结构图,从图 6 (b)中可以看出,试样内部的孔洞并不是独立封闭存在的,大部分的孔洞都与其周围的孔洞相互贯通,形成四通八达的网络结构。图 6 (c)、(d)分别是内部孔洞 90 倍和 150 倍放大的显微结构图,我们可以更清楚地看出孔洞之间的相互连通关系。

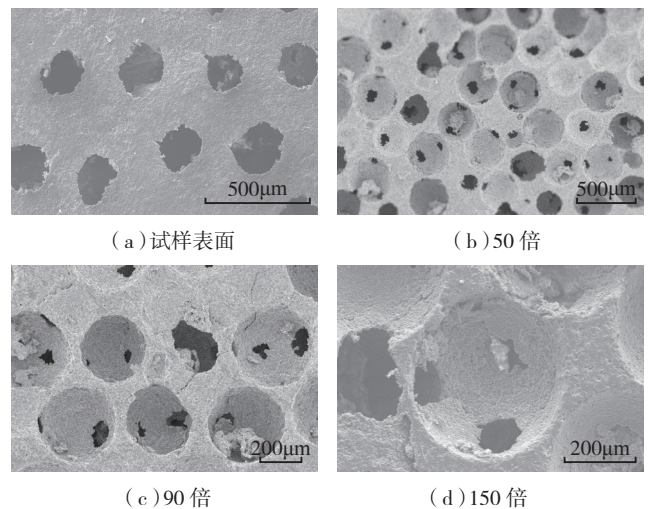


图6 多孔氧化铝陶瓷孔洞的SEM图  
Fig.6 SEM images for aperture of porous alumina ceramic

通过多孔氧化铝陶瓷试样表面及内部孔洞的显微结构图,我们可以得出,通过本试验方法得到的多孔陶瓷材料,大部分孔洞是相互联通的,只有一小部分的孔洞处于封闭状态,这正好验证了通过模板法制备的多孔氧化铝陶瓷的开孔孔率远远大于闭孔孔率。

### 2.5 多孔氧化铝孔边缘的晶粒生长

在查阅文献时得知,发泡法制备的氧化铝泡沫陶瓷存在异常的晶粒生长<sup>[9]</sup>。在陶瓷的烧结后期(烧结温度 1450℃和 1550℃),容易出现异常的晶粒生长,陶瓷中的一部分晶粒的生产速度快,远大于周围晶粒的正常生长速度,从而造成所谓双重显微结构。在陶瓷成型过程中应该避免异常晶粒的成长,主要因为一方面缺陷尺寸与晶粒尺寸相关,大晶粒更容易造成缺陷;另一方面在完全致密化之前出现晶粒异常增长,影响烧结进程,导致烧结程度较低。

为了考察本试验方法制备的多孔氧化铝陶瓷孔隙边缘的晶粒生长情况,我们对其显微结构进行了分析。从图 7 中可以看出,这与发泡法制备的氧化铝泡沫陶瓷有着明显不同。在孔壁边缘(图中矩形指示的区域)的

晶粒与远离边缘部分(图中圆形指示区域)的晶粒的大小与生长情况并无差异,说明了多孔氧化铝陶瓷的烧结过程中,并没有因为烧结收缩导致孔洞边缘出现晶粒的异常生长,烧结程度好,陶瓷致密度较高。

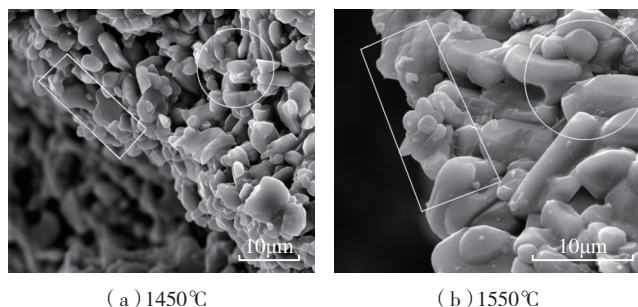


图7 多孔氧化铝陶瓷孔壁的显微结构

Fig.7 SEM images for aperture wall of porous alumina ceramic

## 2.6 烧结温度对晶粒生长的影响

烧结是制备多孔陶瓷的关键工序,成型后的坯体在加热过程中发生一系列复杂的物理化学变化。从图8中看出,氧化铝经过1450°C和1550°C煅烧之后,氧化铝陶瓷内部晶粒之间已经发生明显的烧结致密现象,晶粒与晶粒之间的间隙大部分被排除。对比两图可知,烧结温度为1550°C比烧结温度为1450°C的氧化铝晶粒明显增大,结构更致密。

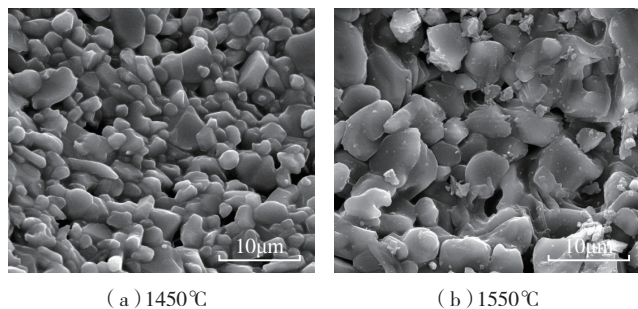


图8 多孔氧化铝在不同烧结温度下的SEM图

Fig.8 SEM images of porous alumina ceramic under different sintering temperature

## 3 结论

(1) 通过模板法制备的多孔氧化铝陶瓷的孔结构均匀有序,其孔径大小可通过改变聚苯乙烯微球的尺寸来调整,只不过在坯体烧结过程中会产生收缩,收缩率约15%。

(2) 陶瓷料浆固相体积分数的增加,微球涂覆量相应的增加,孔与孔之间的壁厚增加,导致多孔氧化铝陶瓷的孔隙率降低。

(3) 多孔氧化铝陶瓷的边缘和中间相比,形成的孔洞排布同样致密均匀,没有出现发泡法制备的多孔材料

容易出现的皮芯结构,更好地避免了应力集中。

(4) 本试验方法制备的多孔氧化铝陶瓷,大部分孔洞是相互连通的,只有一小部分孔洞处于封闭状态,即开孔率远远大于闭孔率。

(5) 多孔氧化铝陶瓷在烧结过程中,没有因为烧结收缩导致孔洞边缘出现晶粒的异常生长,这与发泡法制备的氧化铝泡沫陶瓷有着明显的不同。

(6) 多孔氧化铝陶瓷随着烧结温度的增高,晶粒与晶粒之间的间隙大部分被排除,晶粒尺寸更大,结构更致密。

## 参考文献

- [1] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2012.  
LIU Peisheng. Introduction to porous materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2012.
- [2] Rice Roy W. Porosity of ceramic: summary of porosity and microcracking effects, applications, special fabrication, and engineering[M]. New York: Marcel Dekker, 1998: 497.
- [3] 曾令可, 胡动力, 税安泽, 等. 多孔陶瓷制备新工艺及其进展[J]. 中国陶瓷, 2007, 43(4): 3-6.  
ZENG Lingke, HU Dongli, SHUI Anze, et al. The novel techniques and development of preparation of porous ceramics[J]. China Ceramics, 2007, 43(4): 3-6.
- [4] SEPULVEDA P. Geleasting foams for porous ceramics[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1997, 76(10): 61-65.
- [5] 梁永仁, 罗艳妮, 杨志懋, 等. 多孔陶瓷及其制备方法研究进展[J]. 绝缘材料, 2006, 39(2): 60-64.  
LIANG Yongren, LUO Yanni, YANG Zhimao, et al. The development of preparation of porous ceramics[J]. Insulating Materials, 2006, 39(2): 60-64.
- [6] 初雅杰, 吴申庆. 多孔陶瓷的显微结构与性能[J]. 材料导报, 2008, 22(9): 47-50.  
CHU Yajie, HAO Shengqing. Microstructure and properties of porous ceramics[J]. Material Review, 2008, 22(9): 47-50.
- [7] 陈敬哲, 仝建峰, 益小苏. 模板法制备新型多孔氧化铝陶瓷材料研究[C]// 第十五届全国复合材料学术会议论文集. 哈尔滨: 中国力学学会, 2008: 07.  
CHEN Jingzhe, Tong Jianfeng, Yi Xiaosu. Preparation of new-style porous alumina ceramic by template method[C]// Proceedings of the Fifteenth National Conference on Composite Materials. Harebin: Chinese Society of Theoretical and Applied Mechanics, 2008: 07.
- [8] 纪双英. 结构用聚氨酯泡沫的工艺及性能研究[D]. 北京: 北京航空材料研究院, 2008.  
JI Shuangying. Study on the process and properties of polyurethane foam used in structure[D]. Beijing: Beijing Institute of Aeronautical Materials, 2008.
- [9] 毛小建. 新型凝胶注及其在氧化物陶瓷中的应用[D]. 北京: 中科院研究生院, 2008.  
MAO Xiaojian. New gel injection and its application in oxide ceramics[D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2008.

(责编 海山)