

材料科学与工程系列

Introduction to Porous Materials
(Second Edition)

多孔材料引论

第2版

刘培生 著

清华大学出版社

材料科学与工程系列

Introduction to Porous Materials
(Second Edition)

多孔材料引论

第 2 版

刘培生 著

清华大学出版社
北 京

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

多孔材料引论/刘培生著.--2版.--北京:清华大学出版社,2012.12

(材料科学与工程系列)

ISBN 978-7-302-30608-5

I. ①多… II. ①刘… III. ①多孔性材料 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 272669 号

责任编辑:柳 萍

封面设计:何凤霞

责任校对:赵丽敏

责任印制:何 芊

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 刷 者:清华大学印刷厂

装 订 者:三河市李旗庄少明印装厂

经 销:全国新华书店

开 本:175mm×245mm 印 张:22.25 字 数:457 千字

版 次:2004 年 9 月第 1 版 2012 年 12 月第 2 版 印 次:2012 年 12 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:45.00 元

产品编号:048647-01

第 2 版前言

多孔材料是一类利用孔隙结构获得物理性能和力学性能等指标优化的功能结构一体化材料。虽然多孔材料的概念早已提出,但其辐射远不如其他类型的材料概念。到 20 世纪末,我国在多孔材料领域的研究已取得相当的成绩,但其影响力并不是很大。基于这样一个背景,作者花费大量的时间和精力,收集相关方面的文献资料,在 2003 年出版的译作《多孔固体结构与性能》(主要介绍多孔材料性能)的基础上,写作并于 2004 年正式出版了《多孔材料引论》(第 1 版)一书,目的在于通过这两部读物结合在一起的信息,为涉及多孔领域的科研工作者以及工程技术人员(当然也包括作者本身)的工作提供一些方便。实际上,当时编写本书的最初原因还是作者本身的工作需要经常性地翻阅手头收集的大量文献数据,而所需信息在这些资料中非常分散,查阅时每每感到十分费时和不便。于是在利人利己的双赢动机下,促成了这本册子的写作。更关键的是本书通过清华大学出版社宋成斌先生很快得到选题支持,使得出版计划得以顺利实现。尽管这本册子的成形和出版都有些草率,书中存在很多不妥甚至错误,一些观点也并不成熟,而且当时国内从事多孔材料研究的人员又很少,但事情的结果有些出乎意料,其受欢迎程度远超出预期。出版社第一次印刷 3 000 册,后来根据需求又加印了 1 000 册,但近 3 年还陆续有一些读者来函来电与作者和出版社联系,反映想要购买此书但书店都已脱销的情况。这种结果的出现是对我们这一工作的鼓励,更是对作者的鞭策,同时也使作者感到惭愧:这么不如人意、不成熟、带有明显青涩色彩的册子竟然引起了这么多读者的兴趣。不过倒也增添了一丝欣慰:该书的出版对我国多孔材料领域的发展,以及相关领域或者潜在性相关领域的研究工作,可能多多少少都还是有点推动作用的。因为我们看到了近些年来我国从事多孔材料工作的队伍在迅速壮大,涉及该领域的科研院所、高等院校和公司企业以及从业人员都在快步增长,其壮大和增长趋势大大超过以前,对本书需求的显著上升也从一个侧面印证了这一点。

为了不至于过多地辜负广大读者的厚爱和期望,更好地满足更广泛的读者群的需要,出版社和作者共同决定对原书进行重新修订,出版《多孔材料引论》第 2 版。在第 2 版中,修正了第 1 版中的一些错误和不妥之处,并根据作者近 10 年来对多孔材料认识的进步,重新调整了书中章节的整体布局和每章的内容布局,以使本书的编排更加科学合理,同时也使可读性更强一些。此外,第 2 版还在第 1 版的基础上增加了反映本领域近 10 年来发展成果的有关新内容。重点修订了原书的前 5 章,并将原

第2~5章调整扩充为现第2~7章;原第6章成为现第8章,其内容主要变动是增加了吸声系数和热导率这两个最基本的物理参量表征这一节。总之,尽管第2版也仍然可能不尽人意,但可以肯定的是,比第1版有了全方位的较大幅度提升。

考虑到国内业界一般不对“孔隙(英文用词为‘pore’)”和“孔穴(英文用词为‘cell’)”这两个词汇(参见第1版前言中的说明)进行区别,对应情况下通常都是使用“孔隙”一词,因此本版将第1版中的“孔隙”和“孔穴”这两个概念统一用词为“孔隙”,以适应于读者的语感。

在第1版的撰写过程中参阅和利用了当时国内外30多年来的有关学术论文和著作,在此基础上本版所作的修订和增补内容主要是参阅和利用了目前国内外最近10多年来的有关学术论文和著作,特别是综述性文章,在此谨向这些文献的所有作者表示衷心的感谢。当然,由于查阅和获取资料等条件的限制,本版亦难免会遗漏很多优秀的文献,对此表示深深的遗憾。此外,在第1版出版以来的近10年里,有很多热心的读者来函来电以及见面交流和探讨书中的问题,并提出了许多宝贵意见或建议,这对本书作者的此次修订工作颇具借鉴作用,在此也一并向他们深表诚挚的谢意。当然,还应该感谢一直以来所有支持本人的众多多孔材料界同仁以及其他友好人士。在这次修订过程中,清华大学出版社柳萍女士也提供了大量帮助。正是由于这么多因素的共同推动和促进,才有了本书第2版的顺利推出。

由于作者知识面和学术水平的限制,以及编写工作的时间问题,本书文中仍然难免存在不妥甚至谬误之处,恳请读者继续批评指正。

作 者

liu996@263.net

2012年10月

第 1 版前言

多孔材料的概念是相对于普通密实材料而提出的,其最一般的共同特点是密度小、重量轻、比表面积大、比力学性能高、阻尼性能好。由于其优异的物理、力学性能,多孔材料已成为一类优秀的工程材料,具有功能和结构的双重属性,是一类广为使用而又具有巨大应用潜力的功能结构材料。这类材料的应用涉及航空航天、原子能、医学、环保、冶金、机械、建筑、电化学和石油化工等行业,可用于分离、过滤、布气、消音、吸振、包装、屏蔽、隔热、热交换,生物移植、电化学过程等诸多场合,在科学技术研究与国民经济建设中发挥着巨大的作用,并且其作用日益显著。

近年来多孔材料的迅速发展使越来越多的人对其产生了浓厚的兴趣。多孔材料的研究正逐步成为整个材料科学领域中一个非常活跃的分支,连年来取得了大量的研究成果。国外于前几年出版了《Cellular Solids》(国内已出版中译本),重点阐述了多孔固体的结构和性能。该书主要介绍近 10 年来多孔材料在制备和应用等方面的最新研究进展。

本书较为系统地介绍了多孔材料的基本概念、主要类型、各自特点、应用范围及主要参量的表征方式,并分门别类地介绍了多孔金属、多孔陶瓷和泡沫塑料等多孔材料的各种制备方法。

读者在翻阅时也许会发现,本书通篇频频出现“孔隙”和“孔穴”这两个词汇:两者在一般意义上可以通用,但前者侧重于整体的含义,后者则侧重于指单个的概念。此外,在本书第 3 章和第 4 章中频频出现“焙烧”和“煅烧”这两个词汇:两者在一般意义上亦可以通用(该方面的英文文献中普遍用“calcination”一词表示),均指在低于烧结温度下为改善物料的组织、结构和性能等所进行的热处理,但前者略偏向于含有“去除物料中的水分(及有机物)等挥发物”的意思,而后者则略偏向于含有“去除物料中的有机物(及水分)等挥发物”的意思。

作者将书名取为《多孔材料引论》,其中的“引”字在此表示“抛砖引玉”之意,希望本书的出版能够为我国材料科学的快速发展和高水平的材料科学专著的问世起到铺垫和推动作用。

在撰写本书过程中,作者参阅了国内外 30 多年来尤其是近 10 年来的有关学术论文和著作共计数百篇(部),在此谨向这些文献的作者表示衷心的感谢。当然,由于查阅和获取资料等条件的限制,作者难免会遗漏一些优秀的文献,对此表示深深的遗

憾。另外,本书的完成还得到国家图书馆、清华大学图书馆、清华大学马晓明先生以及许多同行专家的热情帮助和支持,在此一并致以诚挚的谢意。

作者试图在全面和系统介绍多孔材料方面进行大胆的尝试,考虑到自身知识面和学术水平的限制,书中的不妥之处在所难免,对此还望各位读者批评指正。

作 者

2003年6月

目 录

第 1 章 多孔材料概述	1
1.1 多孔材料的基本概念	1
1.2 多孔材料的主要类属	1
1.3 多孔金属材料	7
1.4 多孔陶瓷材料	10
1.5 泡沫塑料	13
1.6 结束语	16
参考文献	16
第 2 章 多孔金属的制备	18
2.1 粉末冶金法	18
2.1.1 金属粉末的制备	19
2.1.2 多孔体的成型	25
2.1.3 多孔体的烧结	29
2.2 纤维烧结法	42
2.2.1 金属纤维的制备	42
2.2.2 多孔体的制备	47
2.2.3 金属纤维多孔电极基板	50
2.3 熔体发泡法	51
2.3.1 多孔体的制备	51
2.3.2 工艺问题及解决途径	52
2.3.3 泡沫铝制备实例	53
2.4 熔体吹气法	55
2.5 渗流铸造法	57
2.5.1 工艺分析	59
2.5.2 预制型分析	61
2.5.3 多孔铝及其合金制品	62
2.6 金属沉积法	63
2.6.1 蒸发沉积	63

2.6.2	电沉积	65
2.6.3	反应沉积	75
2.7	中空球烧结法	76
2.7.1	中空球的制备	76
2.7.2	多孔体的制备	77
2.7.3	铁铬合金多孔制品	78
2.8	定向孔隙多孔金属的制备	78
2.8.1	固-气共晶凝固法	78
2.8.2	定向凝固法	82
2.9	其他方法	84
2.9.1	粉体熔化发泡法	84
2.9.2	熔模铸造法	86
2.9.3	自蔓延高温合成	88
2.9.4	其他	90
2.10	微纳孔隙多孔金属结构的制备	94
2.11	多孔金属复合材料的制备	97
2.12	结束语	102
	参考文献	103
第3章	多孔金属材料的应用	109
3.1	过滤与分离	111
3.2	吸能减振和消音降噪	114
3.3	热量交换	116
3.4	流体分布与控制	120
3.5	电极基体材料	122
3.6	汽车工业与其他结构应用	126
3.6.1	汽车工业	126
3.6.2	其他结构应用	129
3.7	其他应用	133
3.8	难熔金属制品举例	139
3.9	结束语	144
	参考文献	144
第4章	多孔陶瓷的制备	150
4.1	颗粒堆积烧结法	151
4.2	添加造孔剂法	154

4.2.1	粉末添加造孔剂	154
4.2.2	浆料添加造孔剂	158
4.3	有机泡沫浸渍法	162
4.3.1	有机泡沫体的选择和预处理	162
4.3.2	陶瓷浆料的制备和浸渍	163
4.3.3	坯体的干燥与烧结	165
4.3.4	有机泡沫浸渍工艺进展	167
4.3.5	高强度泡沫陶瓷的获得	171
4.4	发泡法	173
4.4.1	粉末坯体发泡法	173
4.4.2	浆料发泡法	175
4.4.3	工艺特性评介	180
4.5	溶胶-凝胶法	181
4.5.1	模板的不同方式	182
4.5.2	多孔陶瓷制备实例	183
4.6	多孔陶瓷的新型制备工艺	185
4.6.1	凝胶注模法	185
4.6.2	木质陶瓷化法	187
4.6.3	冷冻干燥法	190
4.6.4	自蔓延高温合成	192
4.6.5	中空球烧结法	193
4.6.6	其他工艺方式	194
4.7	新型多孔陶瓷的制备	195
4.7.1	疏水型多孔陶瓷材料	195
4.7.2	梯度孔隙泡沫陶瓷	196
4.7.3	陶瓷纤维多孔材料	198
4.7.4	细长型多孔陶瓷管	199
4.7.5	定向孔隙多孔陶瓷	200
4.7.6	多孔性陶瓷粉末	201
4.8	多孔陶瓷膜的制备	201
4.8.1	溶胶-凝胶法	202
4.8.2	其他制备方法	203
4.8.3	多孔陶瓷膜制备实例	203
4.8.4	微纳孔隙二氧化钛多孔膜	205

4.9	多孔陶瓷复合材料的制备	211
4.10	蜂窝陶瓷的制备	213
4.11	结束语	214
	参考文献	214
第5章	多孔陶瓷材料的应用	221
5.1	过滤与分离	221
5.1.1	熔融金属过滤	221
5.1.2	热气体过滤	226
5.1.3	微过滤	227
5.1.4	流体分离	228
5.1.5	分离过滤参量	230
5.2	功能材料	231
5.2.1	生物材料	231
5.2.2	环境材料	234
5.2.3	隔热和热交换	235
5.2.4	吸声和阻尼	236
5.2.5	传感器件	242
5.3	化学工程	244
5.3.1	催化剂载体	244
5.3.2	多孔电极和多孔膜材料	245
5.3.3	离子交换和干燥剂	248
5.3.4	布气	248
5.4	燃烧和阻火	249
5.4.1	燃烧器	249
5.4.2	阻火器	249
5.5	多孔陶瓷应用总体评述	250
5.6	结束语	251
	参考文献	252
第6章	泡沫塑料的制备	255
6.1	泡沫塑料的发泡原理	255
6.1.1	原材料	255
6.1.2	发泡方法	259
6.1.3	气泡核的形成	261
6.1.4	气泡的长大	262

6.1.5	泡体的稳定和固化	263
6.1.6	几种泡沫塑料的发泡成型	264
6.2	泡沫塑料的成型工艺	265
6.2.1	挤出发泡成型	265
6.2.2	注射发泡成型	266
6.2.3	浇注发泡成型	267
6.2.4	模压发泡成型	267
6.2.5	反应注射成型	268
6.2.6	旋转发泡成型	269
6.2.7	低发泡中空吹塑成型	269
6.2.8	微波烧结成型	270
6.3	阻燃型泡沫塑料	270
6.3.1	阻燃方法	270
6.3.2	常用阻燃泡沫塑料	271
6.4	泡沫塑料制备技术进展	273
6.4.1	传统泡沫塑料的改性	274
6.4.2	微孔泡沫塑料	274
6.4.3	吸声泡沫塑料	275
6.4.4	生物降解泡沫塑料	275
6.4.5	增强泡沫塑料	275
6.4.6	泡沫塑料的后处理	276
6.4.7	植物油基泡沫塑料	276
6.4.8	聚氨酯泡沫塑料	277
6.5	结束语	278
	参考文献	278
第 7 章	泡沫塑料的应用	282
7.1	隔热与保温	282
7.1.1	隔热性能的影响因素	282
7.1.2	隔热保温与建筑节能	283
7.2	包装材料	284
7.3	吸声材料	286
7.3.1	制品特点	287
7.3.2	吸声原理	287
7.3.3	聚氨酯泡沫塑料	288

多孔材料引论(第2版)	
7.4 分离富集	288
7.4.1 工作原理	289
7.4.2 改性应用	289
7.4.3 有机毒性物质富集	290
7.5 其他用途	291
7.5.1 灰尘捕集	291
7.5.2 结构材料	291
7.5.3 防火抑爆	292
7.5.4 漂浮性	292
7.5.5 其他	293
7.6 不同品种泡沫塑料的用途	293
7.6.1 热固性泡沫塑料	294
7.6.2 热塑性通用泡沫塑料	295
7.6.3 热塑性工程泡沫塑料	296
7.6.4 耐高温泡沫塑料	296
7.6.5 功能泡沫塑料	297
7.6.6 其他泡沫塑料	297
7.7 新型功能泡沫塑料	298
7.7.1 微孔泡沫塑料	298
7.7.2 磁性泡沫塑料	298
7.7.3 多孔自润滑塑料	299
7.8 泡沫塑料应用总体评述	299
7.9 结束语	300
参考文献	301
第8章 多孔材料的基本参量表征	304
8.1 孔率和孔隙形貌	304
8.1.1 多孔材料的孔率	304
8.1.2 孔隙形貌	309
8.2 孔径与孔径分布	311
8.2.1 断面直接观测法	311
8.2.2 气泡法	311
8.2.3 透过法	313
8.2.4 悬浮液过滤法	314
8.2.5 时间滞后法	315

8.2.6	气体吸附法	315
8.2.7	X射线和中子的小角度散射	316
8.3	比表面积	317
8.3.1	气体吸附法(BET法)	317
8.3.2	流体透过法	318
8.4	多孔材料孔隙特性的压汞法测定	319
8.4.1	压汞法的基本原理	319
8.4.2	孔径及其分布的测定	320
8.4.3	比面积的测定	321
8.4.4	表观密度和孔率的测定	322
8.4.5	压汞法的实验装置	322
8.4.6	测试误差分析和处理	323
8.5	吸声系数和热导率	325
8.5.1	多孔材料的吸声系数	325
8.5.2	多孔材料的热导率	332
8.6	结束语	339
	参考文献	340

第 1 章 多孔材料概述

多孔材料普遍存在于我们的周围并广泛出现在我们的日常生活中,起着结构、缓冲、减震、隔热、消音、过滤等方方面面的作用。高孔率固体刚性高而且体积密度低,故天然多孔固体往往作结构体之用,如木材和骨骼;而人类对多孔材料的使用,除了结构方面之外,更多的是功能方面的用途,而且开发了许多功能与结构一体化的应用。本章主要介绍这种重要材料的基本概念和特点。

1.1 多孔材料的基本概念

顾名思义,多孔材料是一类包含大量孔隙的材料。这种多孔固体主要由形成材料本身基本构架的连续固相和形成孔隙的流体相所组成,其中流体相又可能随孔隙中所含介质的不同而出现两种情况,即介质为气体的气相和介质为液体的液相。

那么,是否含有孔隙的材料就能称之为多孔材料呢?回答是否定的。比如在材料使用过程中经常遇到的孔洞、裂隙等以缺陷形式存在的孔隙,这些孔隙的出现会降低材料的使用性能,是设计者所不希望的,因而这些材料就不能叫做多孔材料。所谓多孔材料,必须具备如下两个要素:一是材料中包含有大量的孔隙;二是所含孔隙被用来满足某种或某些设计要求以达到所期待的使用性能指标。可见,多孔材料中的孔隙是设计者和使用者所希望出现的功能相,它们为材料的性能提供优化作用。

1.2 多孔材料的主要类属

不同多孔材料的相对孔隙含量(即孔率,又称孔隙率和孔隙度)是变化的。根据孔率的大小可将其分为中低孔率多孔材料和高孔率多孔材料:前者孔隙多为封闭型(图 1.1),其中孔隙的行为类似于材料中的夹杂相;后者则随孔隙形态和连续固相形态而呈现出不同的情况(图 1.2~图 1.4)。其中第一种情况为连续固体作多边形二维排列,孔隙相应地呈柱状空间分隔地存在,其孔隙的轴向截面形状则一般为三角形、四边形和六边形(图 1.2),类似于蜜蜂的六边形巢穴,因而这种二维多孔材料被形象地称为“蜂窝材料”。藕状材料(定向孔隙多孔材料)则有着与蜂窝材料相似的结构,但孔隙截面一般为圆形和椭圆形,孔隙在长方向一般不能贯通,且孔隙没有那么

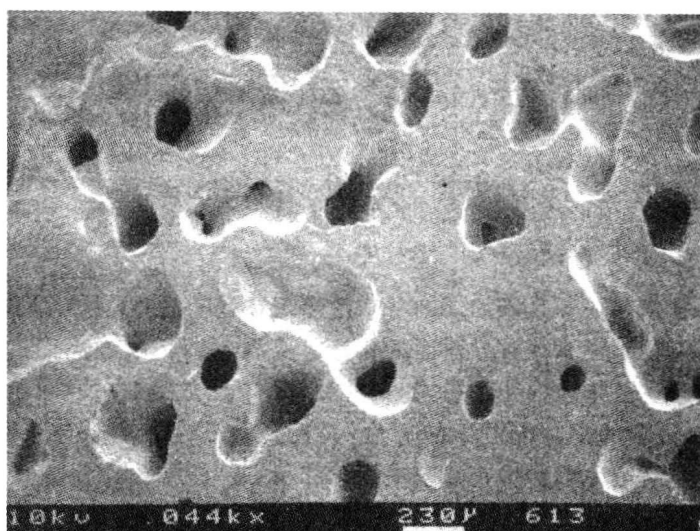


图 1.1 低孔率多孔材料内部孔隙结构示例

(注：标 * 照片为本书作者或其指导研究生的制品，
标 ** 照片为本书作者拍摄作品，其余引自参考文献，全书同)

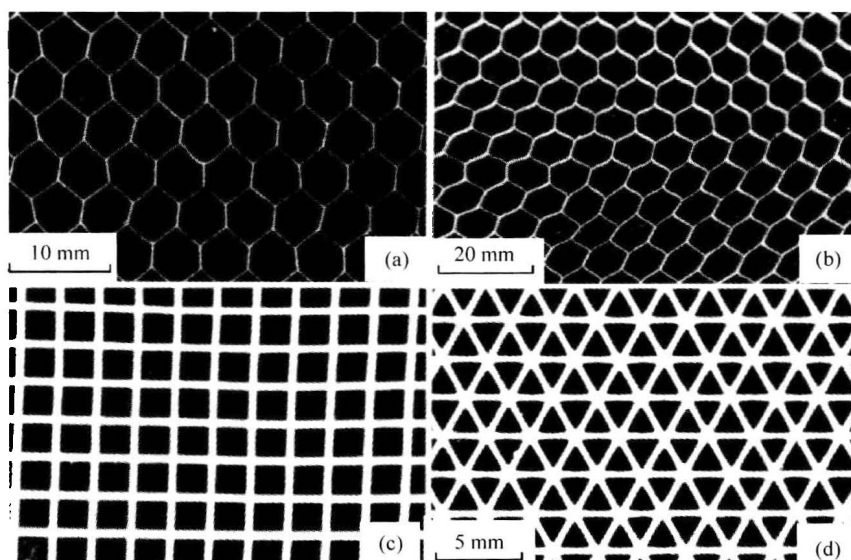


图 1.2 二维蜂窝材料示例

(a) 正六边形孔隙的蜂窝材料；(b) 准六边形孔隙的蜂窝材料；
(c) 正方形孔隙的蜂窝材料；(d) 三角形孔隙的蜂窝材料

均匀、排列没有那么紧密。第二种情况是连续固体呈三维网状结构(图 1.3),这种三维多孔材料可称为“三维网状泡沫材料”。该类泡沫材料形成的孔隙是相互连通的,属于典型的通孔结构。第三种情况是连续固体呈球形、椭球形或多面体壁面结构(图 1.4),这种三维多孔材料称为“胞状泡沫材料”。在此类泡沫材料中,孔隙壁面可以分隔出一个个封闭的孔隙,构成闭孔胞状泡沫材料(图 1.4(a));孔隙壁面也可以是打通的,从而构成通孔胞状泡沫材料(图 1.4(b))。从文献来看,习惯上大多将上述三维网状泡沫材料叫做“开孔泡沫材料”,将闭孔胞状泡沫材料叫做“闭孔泡沫材料”,将通孔胞状泡沫材料叫做“半开孔泡沫材料”,即习惯上所谓介于开孔材料和闭孔材料之间的结构。

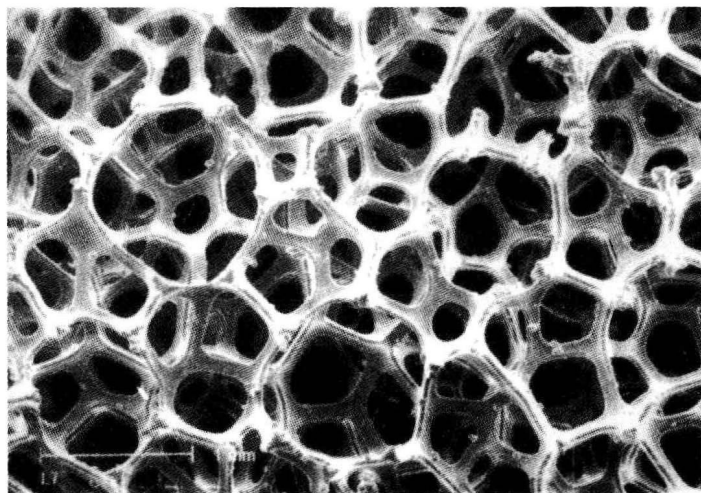


图 1.3 三维网状泡沫材料示例*

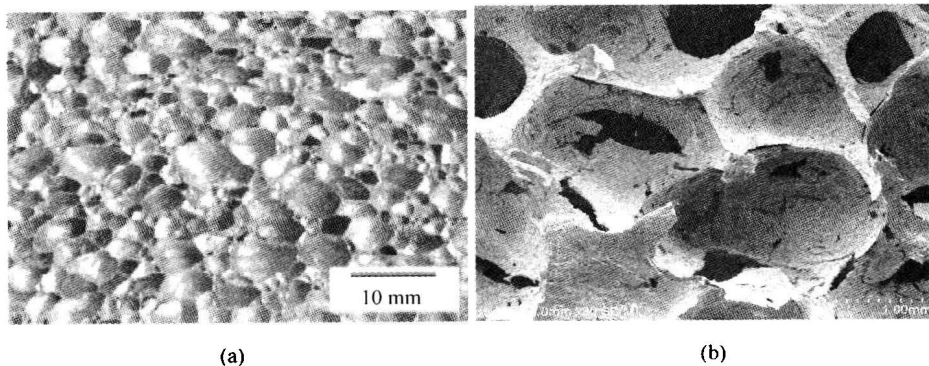


图 1.4 胞状泡沫材料示例

(a) 闭孔胞状泡沫材料; (b) 通孔胞状泡沫材料