

材料科学与工程系列

Introduction to Cellular Materials

多孔材料引论

刘培生 著

清华大学出版社

华北水利水电学院图书馆



206485588

材料科学

TB39

L650

Introduction to Cellular Materials

多孔材料引论

刘培生 著

清华大学出版社

北京

648558

内 容 简 介

本书介绍了性能优异的多孔材料的基本概念、应用范围、制备方法和基本参量的表征方式,以及相关的研究进展情况,涉及航空航天、能源交通、医疗卫生、电子、通信、机械、化工和建筑等诸多领域。全书共分6章,分别为多孔材料概述、多孔材料应用、多孔金属制备、多孔陶瓷制备、泡沫塑料制备和多孔材料的基本参量表征。

本书可供涉及多孔材料的科研人员、工程技术人员以及广大材料工作者参考,也可作为高等院校材料类和相关专业(如物理、化学、生物、医学、机械、冶金、建筑等)师生的选读教材。

版权所有,翻印必究。举报电话:010-62782989 13901104297 13801310933

图书在版编目(CIP)数据

多孔材料引论/刘培生著. —北京:清华大学出版社,2004.9

(材料科学与工程系列)

ISBN 7-302-08632-X

I. 多… II. 刘… III. 多孔性材料 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 044357 号

出 版 者:清华大学出版社

<http://www.tup.com.cn>

社 总 机:010-62770175

地 址:北京清华大学学研大厦

邮 编:100084

客户服务:010-62776969

组稿编辑:宋成斌

文稿编辑:李艳青

印 刷 者:清华大学印刷厂

装 订 者:三河市金元装订厂

发 行 者:新华书店总店北京发行所

开 本:172×246 印张:21 字数:396 千字

版 次:2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月第 1 次印刷

书 号:ISBN 7-302-08632-X/TB·74

印 数:1~3000

定 价:39.00 元

本书如存在文字不清、漏印以及缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770175-3103 或(010)62795704

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、质量轻、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,多孔材料已成为一种优秀的工程材料,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。本书主要介绍近十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”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,但前者略偏重于“去除物料中的水分(及有机物)等挥发物”,后者则略偏重于“去除物料中的有机物(及水分)等挥发物”。

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地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 多孔材料的概念	1
1.2 多孔材料的类型	1
1.2.1 多孔金属材料	4
1.2.2 多孔陶瓷材料	9
1.2.3 泡沫塑料	11
1.3 结束语	14
参考文献	15
 第 2 章 多孔材料的应用	 16
2.1 多孔金属材料的应用	16
2.1.1 多孔金属的功能用途	17
2.1.2 多孔金属的结构用途	41
2.1.3 装饰品和艺术品种	49
2.2 多孔陶瓷材料的应用	49
2.2.1 过滤与分离	52
2.2.2 生物材料	60
2.2.3 环境材料	64
2.2.4 隔热材料	65
2.2.5 燃烧器	66
2.2.6 热交换	66
2.2.7 阻火器	67
2.2.8 催化剂载体	67
2.2.9 传感器	68
2.2.10 布气	69
2.2.11 吸声材料	70
2.2.12 阻尼材料	70
2.2.13 多孔电极	70

2.2.14	隔膜材料	71
2.2.15	离子交换	71
2.2.16	干燥剂	71
2.3	泡沫塑料的用途	72
2.3.1	隔热材料	73
2.3.2	包装材料	75
2.3.3	吸声材料	77
2.3.4	分离富集	79
2.3.5	灰尘捕集	81
2.3.6	结构材料	82
2.3.7	防火抑爆	82
2.3.8	漂浮性	83
2.3.9	其他用途	83
2.3.10	不同品种泡沫塑料的用途	84
2.4	多孔薄膜的应用	88
2.4.1	金属膜的应用	88
2.4.2	陶瓷膜的应用	89
2.5	结束语	90
	参考文献	90

第3章 多孔金属制备 98

3.1	固态烧结法	99
3.1.1	金属粉末烧结法	99
3.1.2	金属纤维烧结法	138
3.1.3	浆料烧结法	147
3.1.4	模板填隙法	150
3.1.5	气体捕捉法	154
3.1.6	占位填料法	155
3.1.7	金属粉末粘结法	157
3.1.8	金属粉末混合反应烧结法	158
3.1.9	氧化物还原烧结法	159
3.1.10	金属中空球烧结法	160
3.2	熔体凝固法	163
3.2.1	熔体发泡法	163
3.2.2	气体注入法	167

3.2.3	固-气共晶凝固法	170
3.2.4	定向凝固法	174
3.2.5	粉体熔化发泡法	176
3.2.6	熔模铸造法	180
3.2.7	渗流铸造法	182
3.3	金属沉积法	189
3.3.1	溅射夹气沉积法	189
3.3.2	喷雾夹带沉积法	189
3.3.3	气相沉积	190
3.3.4	电沉积	193
3.4	其他方法	202
3.4.1	自蔓延高温合成	202
3.4.2	腐蚀造孔法	204
3.5	多孔金属膜的制备	205
3.6	多孔金属复合材料的制备	205
3.7	结束语	208
	参考文献	208

第 4 章	多孔陶瓷制备	214
4.1	粉末烧结法	216
4.1.1	粉末直接烧结法	216
4.1.2	粉末坯体发泡法	217
4.1.3	添加造孔剂法	219
4.2	浆料固结法	223
4.2.1	浆料发泡法	223
4.2.2	添加造孔剂法	225
4.2.3	冰冻干燥法	228
4.2.4	纤维缠结法	231
4.2.5	陶瓷纤维缠结法	231
4.2.6	浆料 pH 值的影响	232
4.2.7	多孔陶瓷管的制备	233
4.3	有机泡沫浸浆法	234
4.3.1	有机泡沫体的选择和预处理	235
4.3.2	陶瓷粉料的选择	235
4.3.3	陶瓷浆料的制备	236

4.3.4	浆料的浸渍和多余浆料的挤出	237
4.3.5	坯体的干燥与烧成	237
4.3.6	有机泡沫浸浆法的工艺进展	239
4.4	溶胶-凝胶法	244
4.4.1	以粒度均匀的粒子为模板	245
4.4.2	以表面活性剂为模板	246
4.4.3	以特殊结构化合物为模板	246
4.4.4	以有机泡沫体为模板	246
4.4.5	多孔氧化铝陶瓷的制备	247
4.4.6	多孔硅石和人造沸石的制备	247
4.5	凝胶铸造法	248
4.6	注凝成形法	250
4.7	其他方法	254
4.7.1	泡沫前体反应法	254
4.7.2	有机泡沫堆积法	254
4.7.3	颗粒堆积工艺	255
4.7.4	水热-热静压工艺	255
4.7.5	微波加热工艺	255
4.7.6	分相滤出法	256
4.7.7	固-气共晶法	256
4.7.8	木材热解构架法	256
4.7.9	中空球烧结法	259
4.8	多孔陶瓷膜的制备	259
4.8.1	溶胶-凝胶法	260
4.8.2	悬浮液浸渍法	261
4.8.3	阳极氧化法	261
4.8.4	辐射-腐蚀法	261
4.8.5	气相沉积法	261
4.8.6	纳米孔陶瓷膜	261
4.8.7	超滤膜和梯度孔隙结构	262
4.9	疏水型多孔陶瓷材料	263
4.10	多孔陶瓷复合材料	264
4.11	多孔性陶瓷粉末	266
4.12	结束语	267
	参考文献	267

第 5 章 泡沫塑料制备	273
5.1 泡沫塑料的发泡原理	273
5.1.1 泡沫塑料的原材料	273
5.1.2 发泡方法	278
5.1.3 气泡核的形成	280
5.1.4 气泡的长大	281
5.1.5 泡体的稳定和固化	282
5.1.6 几种泡沫塑料的发泡成形	284
5.2 泡沫塑料的成形工艺	285
5.2.1 挤出发泡成形	285
5.2.2 注射发泡成形	285
5.2.3 烧注发泡成形	287
5.2.4 模压发泡成形	287
5.2.5 反应注射成形	287
5.2.6 旋转模塑发泡成形	288
5.2.7 低发泡中空吹塑成形	289
5.2.8 微波烧结成形	289
5.3 泡沫塑料制备技术进展	290
5.3.1 聚氨酯泡沫塑料	291
5.3.2 阻燃型泡沫塑料	292
5.3.3 生物降解泡沫塑料	294
5.3.4 增强泡沫塑料	294
5.3.5 吸声泡沫塑料	294
5.3.6 泡沫塑料的后处理	295
5.4 结束语	296
参考文献	296
 第 6 章 多孔材料的基本参量表征	299
6.1 孔率	299
6.1.1 显微分析法	300
6.1.2 直接称重体积计算法	300
6.1.3 浸泡介质法	301
6.1.4 真空浸渍法	301
6.1.5 漂浮法	303
6.1.6 其他测试方法	304

6.2 孔径与孔径分布	304
6.2.1 断面直接观测法	304
6.2.2 气泡法	305
6.2.3 透过法	307
6.2.4 悬浮液过滤法	308
6.2.5 时间滞后法	309
6.2.6 气体吸附法	309
6.2.7 X射线和中子的小角度散射	310
6.3 孔隙形貌	311
6.4 比表面积	313
6.4.1 气体吸附法	313
6.4.2 流体透过法	315
6.5 多孔材料孔隙特性的压汞法测定	315
6.5.1 压汞法的基本原理	316
6.5.2 孔径及其分布的测定	316
6.5.3 比表面积的测定	318
6.5.4 表观密度和孔率的测定	319
6.5.5 压汞法的实验装置	319
6.5.6 测试误差分析和处理	320
6.6 结束语	322
参考文献	322

第 1 章 多孔材料概述

多孔材料普遍存在于我们的周围,在结构、缓冲、减振、隔热、消音、过滤等方面发挥着重大的作用。高孔率固体刚性高而密度低,故天然多孔固体往往作为结构体来使用,如木材和骨骼^[1,2];而人类对多孔材料的使用,则不但有结构方面的,而且还开发了许多功能用途。本章主要介绍这种重要材料的基本概念和特点。

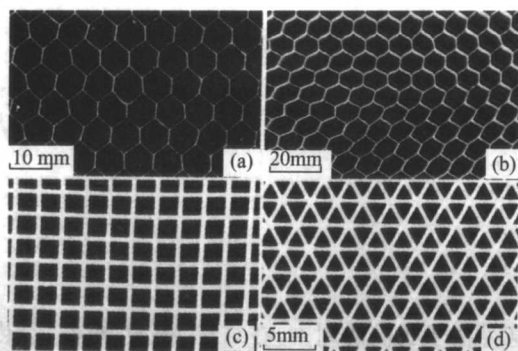
1.1 多孔材料的概念

顾名思义,多孔材料是一类包含大量孔隙的材料。这种多孔固体材料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,其中流体相又可随孔隙中所含介质的不同而出现两种情况,即介质为气体时的气相和介质为液体时的液相。

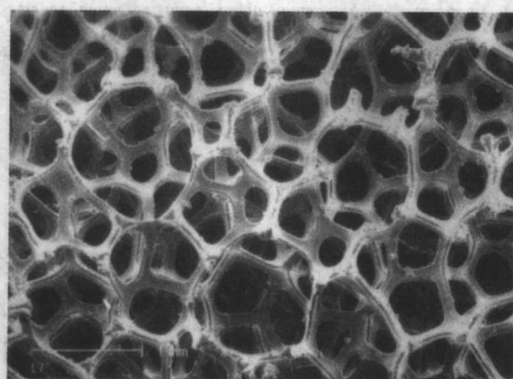
那么,是否含有孔隙的材料就能称为多孔材料呢?回答是否定的。比如在材料使用过程中经常遇到的孔洞、裂隙等以缺陷形式存在的孔隙,它们的出现会降低材料的使用性能,这是设计者所不希望的,因而这些材料就不能叫做多孔材料。所谓多孔材料,须具备如下两个要素:一是材料中包含有大量的孔隙;二是所含孔隙被用来满足某种或某些设计要求以达到所期待的使用性能指标。可见,多孔材料中的孔隙是设计者和使用者所希望出现的功能相,它们为材料的性能提供优化作用。

1.2 多孔材料的类型

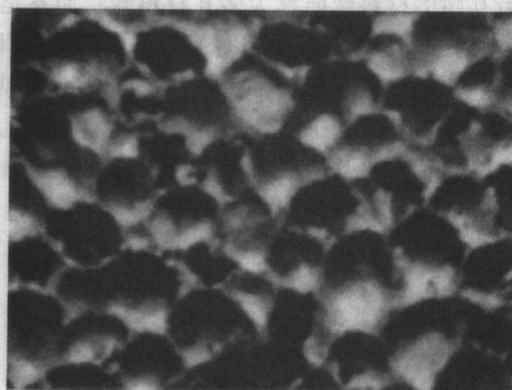
多孔材料的相对孔隙含量(即孔率,又称孔隙率或孔隙度)是变化的。根据孔率的大小可将其分为中低孔率材料和高孔率材料,前者的孔隙多为封闭型,其中孔隙的行为类似于材料中的夹杂相;后者则随孔隙形态和连续固相形态而呈现出三种形式(见图 1.1)。其中第一种形式为连续固体作多边形二维排列,孔隙相应地呈柱状分隔地存在,类似于蜜蜂的六边形巢穴,因而可将这种二维多孔



I



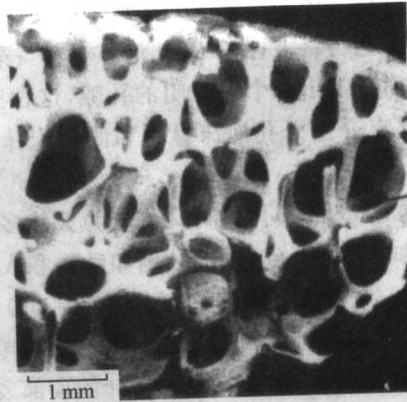
II



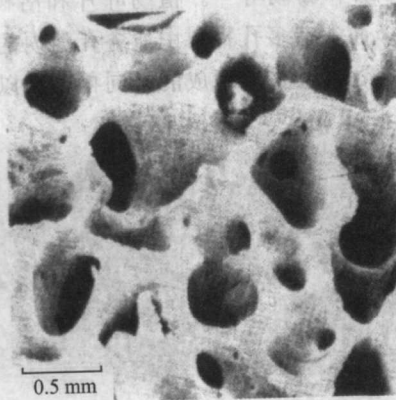
III

图 1.1 高孔率材料的三种典型形式

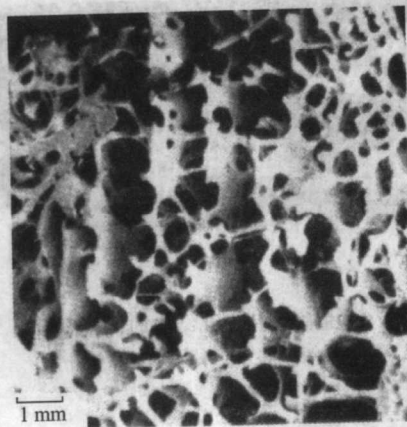
(I) 二维蜂窝材料^[1]: (a) 铝蜂窝材料, (b) 纸-酚醛树脂蜂窝材料, (c) 正方形孔穴的陶瓷蜂窝材料, (d) 三角形孔穴的陶瓷蜂窝材料; (II) 三维开孔泡沫材料; (III) 三维闭孔泡沫材料 (比例为 12 : 1)^[2]



(a)



(b)



(c)

图 1.2 网状骨质的多孔结构形貌(SEM 图像)^[1]

(a)低密度的开孔杆状结构；(b)较高密度的近似棱柱形孔穴结构；(c)中等密度的应力定向平行板结构

材料形象地称为“蜂窝材料”；第二种形式是连续固体呈三维网状结构，形成的孔隙相互连通，这种三维多孔材料被称为“开孔泡沫材料”；第三种形式为连续固体呈多面体壁面结构，从而分隔出一个个封闭的孔隙，这种三维多孔材料称为“闭孔泡沫材料”。当然，还有介于开孔泡沫材料和闭孔泡沫材料两种形态之间的“半开孔泡沫材料”。

就获取方式的不同，广义的多孔材料又可分为天然多孔体和人造多孔体两大类。天然多孔固体的存在是十分普遍的，例如动物和人类用来支撑躯体的骨骼（见图 1.2，其中(a)和(b)为取自股骨头部的样品，(c)为取自股骨骨节的样品）、植物用来进行光合作用的叶片（见图 1.3，其中在常春藤叶片内，叶脉穿过叶片的中央；而在鸢尾属植物内，肋条是沿着树叶的顶部表面和底部表面穿过），还有木材（见图 1.4）、海绵和珊瑚等^[1]。植物叶片和活树干中所含孔隙内的流体相均为液体，即树液。而人造多孔材料中所含孔隙内的流体相多为气相。

对于人造多孔材料，还可按材质组成的不同再分为以下几种类型。

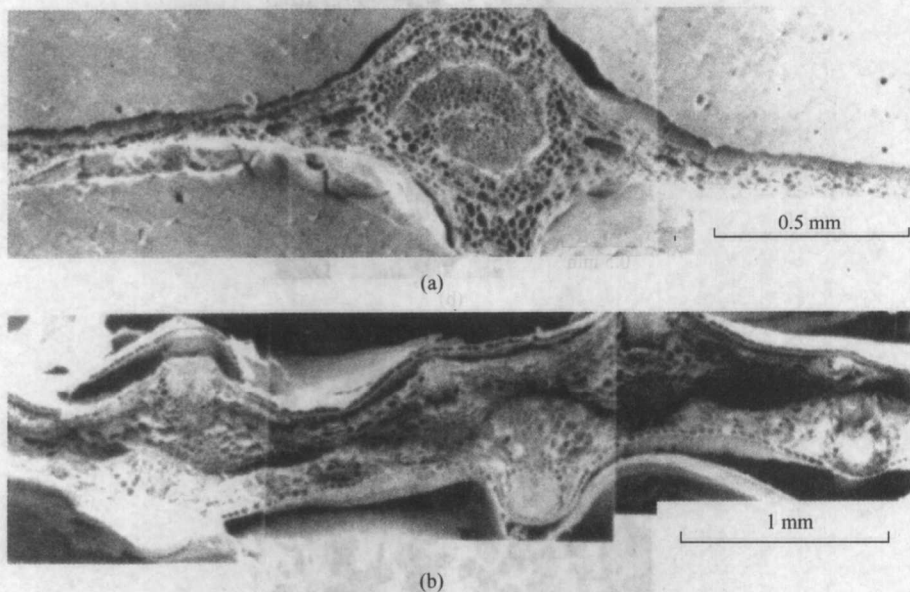


图 1.3 植物叶片多孔结构的横截面形貌^[1]

(a)常春藤叶片；(b)鸢尾属植物叶片

1.2.1 多孔金属材料

多孔金属材料在近 20 年里得到迅速发展，它是一种兼具功能和结构双重属性的新型工程材料^[3~5]。这种轻质材料不仅保留了金属的可焊性、导电性及延

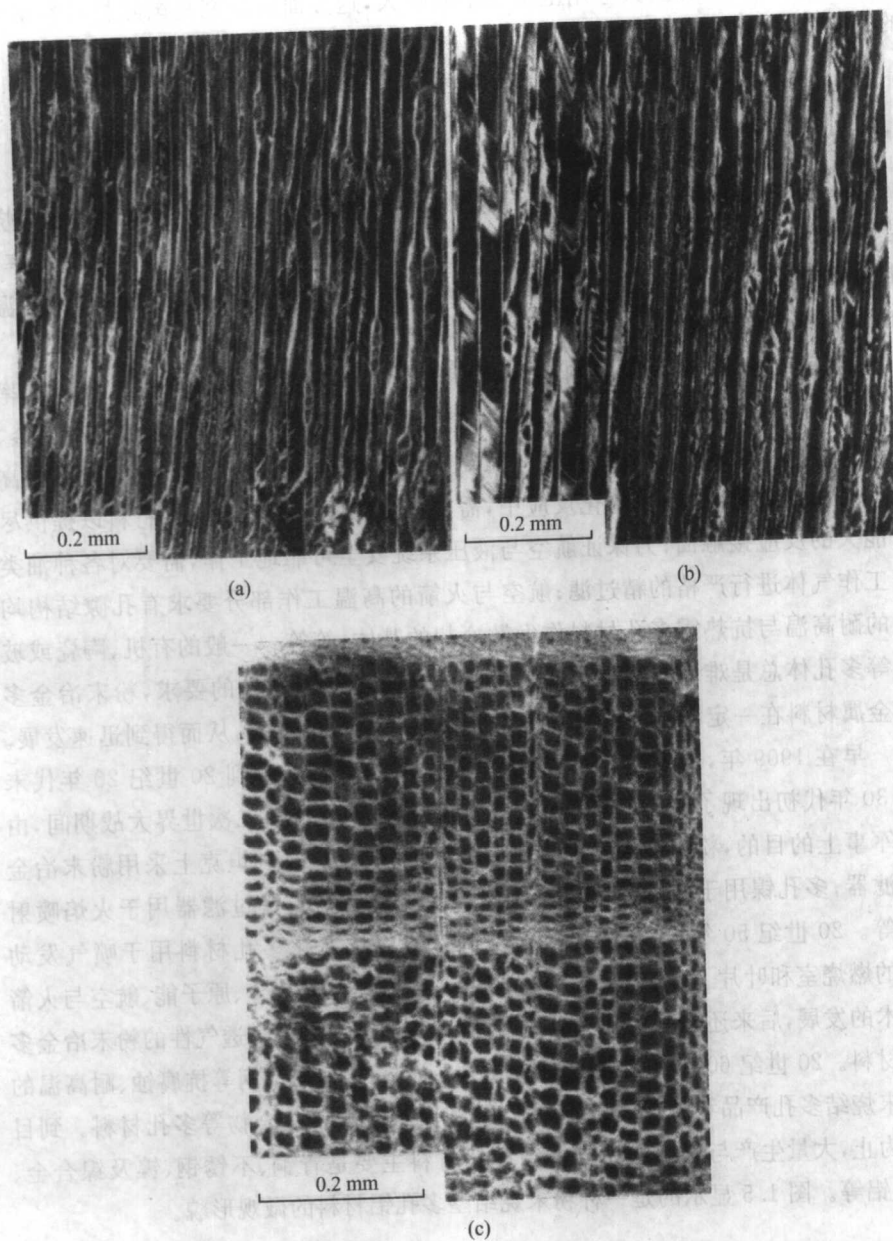


图 1.4 杉木中 3 个正交截面的显微图像^[1]

(a) 径向；(b) 切向；(c) 轴向

展性等特性,而且具备吸能减振、消音降噪、电磁屏蔽、透气透水、低热导率等多孔材料的特性。因此,其应用范围在不断扩大,这方面的研究是国际材料科学界的一个前沿性热点问题^[6]。

下面根据制备方法,对多孔金属材料的主要特点作一简单介绍^[5,7~10]。

1.2.1.1 粉末烧结型

该类多孔材料一般由球状或不规则形状的金属粉末或合金粉末经成形与烧结而制成。由于选用原料和工艺制度的不同,所得多孔体具有各种不同的孔率、孔径和孔径分布。其特点为透过性能良好,孔径孔率可调,比表面积大,耐高温和低温,以及抗热震等。

粉末烧结型多孔金属材料是发展较早的一种,孔径大都小于 0.3 mm,孔率一般不高于 30%,但也可通过特殊的工艺制成孔率大于 30%的产品。在冶金、化工等部门,为强化某些工艺,往往需要高温和高压,相应地要求有耐高温、耐高压的过滤与分离材料;在催化反应中,需要有高比表面积的催化剂材料以提供尽可能大的反应接触面;为保证航空与液压系统安全可靠地工作,需要对各种油类与工作气体进行严格的精过滤;航空与火箭的高温工作部分要求有孔隙结构均匀的耐高温与抗热震多孔材料作发散冷却的基体,等等。一般的有机、陶瓷或玻璃等多孔体总是难以同时满足强度、塑性、高温等使用条件的要求,粉末冶金多孔金属材料在一定程度上弥补了以上各类多孔材料的不足,从而得到迅速发展。

早在 1909 年,国外专利就提到过粉末冶金多孔制件,到 20 世纪 20 年代末至 30 年代初出现了若干制取粉末冶金过滤器的专利。第二次世界大战期间,由于军事上的目的,粉末冶金多孔材料得到迅速发展:飞机、坦克上采用粉末冶金过滤器;多孔镍用于雷达开关;多孔铁代替铜做炮弹箍;铁过滤器用于火焰喷射器等。20 世纪 50 年代,利用发散冷却的方法将抗氧化多孔材料用于喷气发动机的燃烧室和叶片上,以提高发动机的效率。随着化工、冶金、原子能、航空与火箭技术的发展,后来还研制出了大批耐腐蚀、耐高温、耐高压、高透气性的粉末冶金多孔材料。20 世纪 60 年代出现了 Hastelloy、Inconel、钛、不锈钢等抗腐蚀、耐高温的粉末烧结多孔产品和特殊用途的多孔钨、钼及难熔金属化合物等多孔材料。到目前为止,大量生产与应用的粉末烧结多孔材料主要是青铜、不锈钢、镍及镍合金、钛、铝等。图 1.5 显示的是一种粉末烧结型多孔铝材料的微观形貌。

1.2.1.2 纤维烧结型

该类多孔金属材料是缘于上述应用对已有多孔体的改进。一般说来,用金属纤维制成的多孔材料,其性能优于用金属粉末制成的多孔材料,比如用直径与