

高气孔率莫来石制备、性能及其非线性导热模型

罗学维¹, 栗海峰¹, 向武国², 袁惠¹, 程呈¹, 沈绪根¹, 严春杰¹

(1. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院, 纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心, 武汉 430074; 2. 武钢股份有限公司炼铁厂, 武汉 430083)

摘 要: 以高铝矾土、硅灰为原料, 玉米淀粉为造孔剂制备高气孔率莫来石, 通过 XRD、SEM 等对产物物相、形貌进行表征, 研究淀粉含量对显气孔率、体积密度和抗折强度的影响, 及不同显气孔率的莫来石随温度变化的导热系数, 建立体积密度、抗折强度与气孔率关系模型及非线性导热模型。结果表明: 体积密度、抗折强度随气孔率增加而减小, 并符合指数函数关系。导热系数随温度的升高而增大, 实测值与非线性导热模型计算值吻合较好, 非线性导热模型能够准确地反映高气孔率莫来石导热系数与温度、气孔率、平均孔径和热辐射等之间的关系。

关 键 词: 高气孔率莫来石; 制备; 导热模型; 非线性

中图分类号: TQ175 文献标识码: A

Fabrication, Properties and Nonlinear Thermal Conductivity Model of Highly Porous Mullite Ceramics

LUO Xue-Wei¹, LI Hai-Feng¹, XIANG Wu-Guo², YUAN Hui¹, CHENG Cheng¹, SHEN Xu-Gen¹, YAN Chun-Jie¹

(1. Faculty of Material science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education, Wuhan 430074, China; 2. Ironmaking Plant of Wuhan Iron & Steel Company Limited, Wuhan 430083, China)

Abstract: Highly porous mullite ceramics were prepared by bauxite and silica fume as raw materials and corn starch as the pore-forming agent. The phase and morphology were characterized by XRD and SEM, respectively. The influence of corn starch content on apparent porosity, bulk density and flexural strength were studied. Thermal conductivity of porous mullite was measured at 473–1273 K. A new nonlinear thermal conductivity model and several models between bulk density, flexural strength and apparent porosity were established. The results indicate that, bulk density and flexural strength of porous mullite decrease with porosity increase and conform to the exponential function relationship. Thermal conductivity of porous mullite increases with the rise of temperature and the measured values are in good agreement with values calculated by nonlinear thermal conductivity model. The new model can accurately reflect the thermal conductivity correlations for temperature, porosity, radiation and mean pore size.

Key words: highly porous mullite; fabrication; thermal conductivity model; nonlinear

多孔陶瓷广泛应用于电池电极、催化剂载体、热气/熔融金属过滤、离子交换吸附、热交换、传感器等领域^[1-5]。莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)是常压下热力

学稳定的铝硅酸盐, 因其高温下具有低热膨胀系数、良好的抗热震性和抗蠕变性能、优异的机械性能和化学稳定性, 近年, 多孔莫来石的制备、性能及

收稿日期: 2014-01-22; 收到修改稿日期: 2014-04-01

基金项目: 纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心基金(CUGNGM20135)

Open Fund of Engineering Research Center of Nano-Geo Materials of Ministry of Education China University of Geosciences (CUGNGM20135)

作者简介: 罗学维(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: 610334007@qq.com

通讯作者: 栗海峰, 副教授. E-mail: 254510369@qq.com

应用研究受到人们广泛关注^[6]。制备多孔莫来石陶瓷方法主要有添加造孔剂法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、发泡法^[9]、模板法^[10]、微波烧结法^[11]等。其中添加造孔剂法为近年制备多孔陶瓷比较常用的方法,在原料粉体中加入一定量的成孔剂,如木屑、淀粉、石墨或其他有机微粒^[6],工艺简单、成本低廉。Bai 等^[12]以石墨为造孔剂,于 1500℃煅烧制备得到开口气孔率 36.4%的多孔莫来石,其抗折强度达 42.1 MPa。Okada 等^[13]采用粘胶纤维作造孔剂,利用挤压成型制备多孔莫来石陶瓷。Popa 等^[14]采用相似方法,改变粘胶纤维的直径范围制备出不同孔径分布的多孔莫来石,并研究了毛细现象。然而,这些研究更多注重造孔剂种类、数量与多孔莫来石孔结构、力学性能及催化性能的研究,较少关注其高温隔热/绝热性能,尤其其高温导热模型的研究。

多孔材料被认为是由致密固体骨架与空气组成的一个两相系统^[15],研究人员提出 Series Model (SM)、Maxwell-Eucken1 (ME1)、Parallel Model (PM)、Maxwell-Eucken2 (ME2)和 Effective Media Theory Model (EMT)五种经典导热模型^[16-20]。Litovsky 等^[21]认为建立材料导热模型要充分考虑材料的结构。烧结莫来石(气孔率 $\leq 15\%$ 的导热系数随温度的升高而升高;对大多低气孔率($<20\%$)材料来说,导热系数能较好符合 ME2 模型,孤立孔隙分散在连续相中;对于高孔隙率($>60\%$)材料来说,孔径尺寸及开、闭孔类型,导热系数符合几何晶格 Frey-Dulne 模型,其固相导热系数可据 Lichtenecker model 计算。Carson 等^[22]研究了各向同性多孔材料的导热模型认为,各向同性材料可分闭孔和开孔两类。闭孔材料的最佳传热途径是连续相,闭孔区域由 Hashin-Shtrikman 模型解释;开孔材料最佳传热途径是分散相,开孔区域由 EMT 模型解释。Barea 等^[23]采用激光闪射法测量了淀粉原位固化法制备的气孔孔径为 $\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 、气孔率为 35~60%多孔莫来石的导热系数。认为多孔莫来石可看成双相材料,在考虑气孔率、温度、孔径尺寸及辐射传热的情况下,提出了导热系数与温度相关联的方程,给出了 3 个与孔径相关的参数。Wang 等^[19-20]给出了非均质多孔材料的导热模型,将 Series、Maxwell-Eucken1、Maxwell-Eucken2、Parallel 和 EMT 五种基本模型统一起来,建立起基于孔结构参数的统一数学表达式,这种组合模型比半经验模型更具优势,但该模型仅由数学推理而得,并无明确物理基础。Petrash 等^[24]利用 CT 三维成像技术对孔结构参数进行表征,研究多孔材料导热系数与孔结构、温度之间的关系,

认为网状多孔陶瓷导热系数与 Maxwell's upper bound 和 Loeb's models 吻合较好。Shimizu 等^[25]研究了高孔隙率刚玉耐火材料的导热模型,认为温度高于 783 K 时,随温度的升高,多孔耐火砖导热系数受辐射传热的影响明显,并给出了模型的具体表达式。Gong 等^[26-27]利用淀粉固结发泡法制备了孔隙率在 72%~86%之间的多孔莫来石,并采用瞬态平板热源法(TPS)测量其导热系数。认为该材料是由致密莫来石骨架和空气组成的两相系统,通过比较实测值及理论模型计算值,得出其热导率介于 Maxwell-Eucken1 和 EMT 模型之间,并建立了热导率与孔隙率依赖关系的简单模型。综上所述,尽管各种模型均作了多种假设,但因实际多孔材料结构复杂且具独特性,正如 Carson 等^[28]采用二维有限元分析了稳态导热模型后认为的那样,试图以唯一模型评价所有多孔材料导热系数的做法不切实际。

本研究以高铝矾土、硅灰作原料,玉米淀粉作造孔剂制备多孔莫来石,并进行结构表征及性能测试。在抗折强度、体积密度、导热系数与气孔率等关系基础上,综合考虑气孔率、平均孔径、热辐射及温度等因素对导热系数的影响,建立了高精度的非线性导热模型。

1 实验方法

1.1 多孔莫来石制备

以高铝矾土(山西阳泉产)和硅灰(市售)为原料,按 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$ (摩尔比)计算并称量所需铝矾土及硅灰。造孔剂为玉米淀粉(市售),粘结剂为 1wt% 羧甲基纤维素(CMC)水溶液。原料经 200 目过筛,与不同淀粉添加量 0wt%~35wt%混合,以 250 r/m 转速球磨 1.0 h,球磨介质为去离子水。球磨料经烘干、分散后添加 8wt%的 CMC 溶液,经造粒、陈腐、模具干压成型,尺寸为 $\phi 185\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,成型压力为 48.23 MPa,保压 4 min 制得生坯,生坯经 105℃ \times 12 h 干燥,分别在 1150~1500℃温度下煅烧 1 h 制得样品。

1.2 表征及测试

采用 X 射线衍射仪(Bruker AXS D8-Focus)对样品进行物相分析,扫描范围 10°~70°,CuK α 靶, Ni 滤波,管电压 40 kV,管电流 40 mA。采用场发射扫描电子显微镜(SU8010,日本 Hitachi 公司)观察样品形貌。采用阿基米德法测定样品体积密度和显气孔率。采用三点弯曲法测试样品的抗折强度,每组 5 块,尺寸 120 mm \times 20 mm \times 10 mm,加荷速率 1 mm/min。

采用压汞法(Micromeritics AutoPore IV 9510 型) 测定样品孔径分布, 采用 PBD-02 型平板导热仪测试样品导热系数。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为不同温度下煅烧产物 XRD 图谱。1150℃ 煅烧产物仍以石英相(PDF No. 78-1253)、刚玉相(PDF No. 71-1123)为主, 仅生成少量莫来石相(PDF No. 79-1276), 锐钛矿相(PDF No. 76-1939)存在因高铝矾土原料含少量杂质所致。1150~1450℃时, 方石英的特征峰先增强后下降直至消失, 而莫来石相衍射峰逐渐增强。1450~1500℃时, 产物以莫来石为主晶相, 同时存在少量刚玉相。

2.2 孔特征

图 2 为淀粉原料及淀粉含量为 25wt% 的样品 1500℃ 煅烧 1 h 产物 SEM 照片。由图 2(a)可知, 成孔剂玉米淀粉的粒径分布在 5~20 μm , 形状为近似球形。由图 2(b)可见, 产物为贯通多孔结构, 气孔孔径均匀, 白色方框内大孔为淀粉大颗粒燃尽留下。由图 2(c), 气孔孔径分布在 10~100 μm 之间, 孔形貌基本保持了淀粉颗粒近似球形的形貌特征。图 2(d) 为压汞法所测多孔莫来石的孔径与压入汞体积累积的关系。由图 2(d), 多孔莫来石的孔径范围为 5.40~105.12 μm , 按体积法计算孔径中值, 并用中间插值法求得平均孔径为 46.38 μm 。

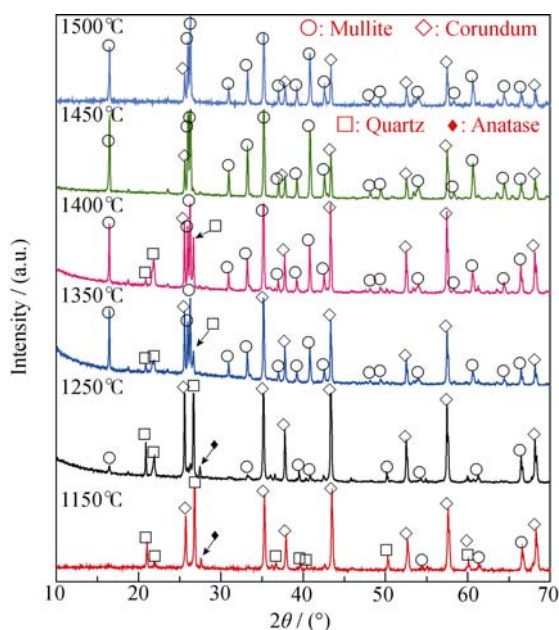


图 1 样品在不同温度下煅烧 1 h 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the samples calcined at different temperatures for 1 h

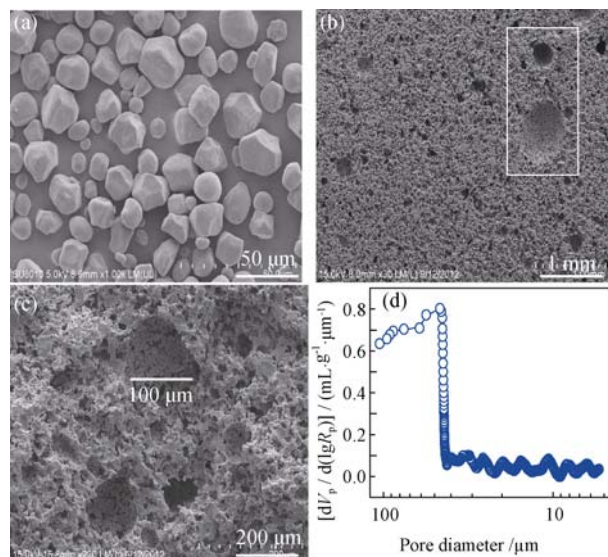


图 2 淀粉原料(a)与多孔莫来石(b,c)SEM 照片及多孔莫来石 MIP 曲线(d)

Fig. 2 SEM images of starch (a) and porous mullite (b, c) and MIP pore size distribution curve (d)

2.3 气孔率、体积密度和抗折强度及模型

图 3 是淀粉添加量对煅烧产物体积密度、显气孔率、抗折强度的影响。样品的体积密度和抗折强度均随淀粉含量的增加而降低, 而显气孔率则随淀粉含量增加而增加。0wt% 淀粉含量样品体积密度为 1.57 g/cm^3 , 显气孔率为 51.03%, 抗折强度为 49.31 MPa, 这缘于实验中采用硅灰作为原料。硅灰不仅具有高反应活性, 可与铝矾土中 Al_2O_3 反应生成莫来石, 而且具有球形中空结构, 同时也起到造孔的作用; 含 50wt% 淀粉的样品体积密度低至 1.02 g/cm^3 , 显气孔率高达 73.22%, 抗折强度为 3.36 MPa。

图 4 是气孔率 P 与抗折强度 F 、体积密度 D 的关系及指数拟合曲线。抗折强度 F 和体积密度 D 均随气孔率 P 的增大而减小。抗折强度 F 与气孔率 P 之间按

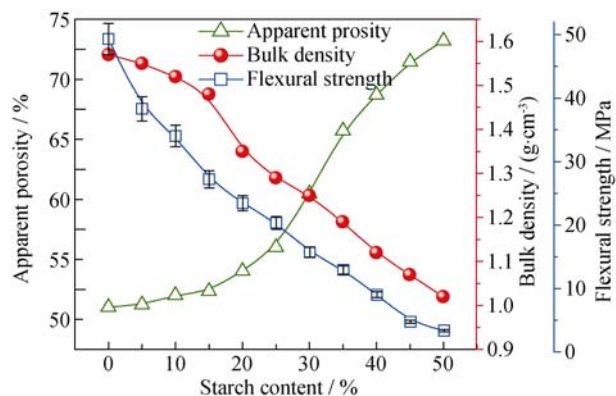


图 3 淀粉含量对显气孔率、体积密度和抗折强度的影响
Fig. 3 Influence of starch content on the apparent porosity, bulk density and flexural strength

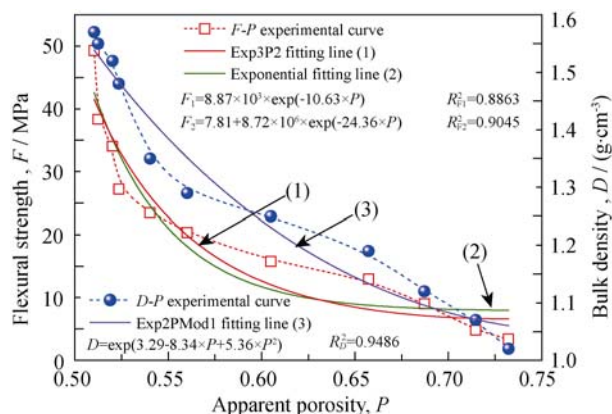


图 4 气孔率对抗折强度、体积密度影响及指数拟合曲线
Fig. 4 Influence porosity (P) on bulk density (D) and flexural strength (F) and exponential fitting curves of F - P and D - P

2 种函数关系拟合, 分别得 $F_1=f(P)$ 、 $F_2=f(P)$ 函数关系式, 见式(1)~(2)。体积密度 D 与气孔率 P 之间拟合方程见式(3)。其中式(1)与 Magdeski 等^[29]提出的抗折强度 F 与气孔率 P 关系模型类似。显然, 式(2)相关系数更高, 可更准确地反应 $F=f(P)$ 函数关系。

$$F_1 = 8.87 \times 10^3 \times e^{-10.63 \times P} \quad (1)$$

$$F_2 = 7.81 + 8.72 \times 10^6 \times e^{-24.36 \times P} \quad (2)$$

$$D = e^{3.29 - 8.34 \times P + 5.36 \times P^2} \quad (3)$$

2.4 导热系数及非线性组合导热模型

多孔陶瓷由陶瓷骨架(固相)和孔洞内空气(气相)组成, 常温(~ 298 K)其导热系数 λ_f 与气孔率 P 之间最常见五种经典模型^[16-20]为 Parallel Model (式(4))、Series Model (式(5))、Maxwell-Eucken1 (式(6))、Maxwell-Eucken2 (式(7)) 及 Effective Media Theory Model (式(8))。

$$\lambda_f = \lambda_m \times (1 - P) + \lambda_{\text{air}} \times P \quad (4)$$

$$\frac{1}{\lambda_f} = \frac{1 - P}{\lambda_m} + \frac{P}{\lambda_{\text{air}}} \quad (5)$$

$$\lambda_f = \lambda_m \times \frac{2\lambda_m + \lambda_{\text{air}} - 2(\lambda_m - \lambda_{\text{air}}) \times P}{2\lambda_m + \lambda_{\text{air}} + (\lambda_m - \lambda_{\text{air}}) \times P} \quad (6)$$

$$\lambda_f = \lambda_{\text{air}} \times \frac{2\lambda_{\text{air}} + \lambda_m - 2(\lambda_{\text{air}} - \lambda_m) \times (1 - P)}{2\lambda_{\text{air}} + \lambda_m + (\lambda_{\text{air}} - \lambda_m) \times (1 - P)} \quad (7)$$

$$\frac{(1 - P) \times (\lambda_m - \lambda_f)}{\lambda_m + 2\lambda_f} + P \times \frac{\lambda_{\text{air}} - \lambda_f}{\lambda_{\text{air}} + 2\lambda_f} = 0 \quad (8)$$

式(4)~(8)中, λ_f 为多孔材料导热系数; λ_m 为零气孔率致密材料导热系数; λ_{air} 为空气导热系数; P 为多孔材料显气孔率;

对于多孔莫来石而言, $T=298$ K, $0 \leq P \leq 1$, λ_{air} (298 K) ≈ 0.026 W/(m·K), λ_m (298 K) ≈ 6.0 W/(m·K), 分别代入式(4)~(8)中, 计算结果见图 5 所示。图

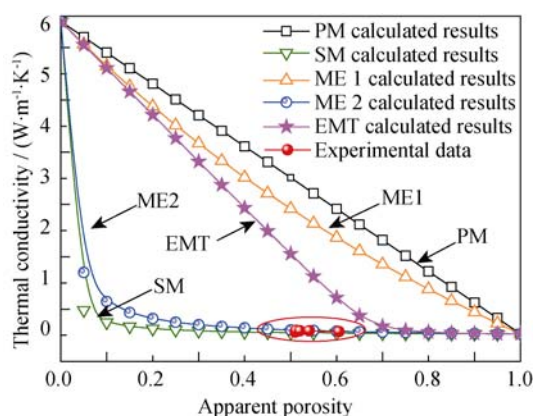


图 5 五种模型对应导热系数与气孔率关系计算值及实测值
Fig. 5 Calculated values of the relationships between thermal conductivity and porosity by five basic models and the experimental values at 298 K

中实心圆点(●)为 $T=298$ K 实测值与气孔率 P 对应关系曲线, 这些点恰好落在 Maxwell-Eucken2 曲线上, 说明实验所制多孔莫来石导热系数 λ_f 与气孔率 P 的关系可较好地符合 Maxwell-Eucken2 (ME2)模型, 即存在 1 连续相(固相)及 1 分散相(气相)。

但是, 与常温 298 K 多孔材料的导热系数 λ_f 与气孔率 P 之间最常见的五种经典模型相比, 多孔材料在高于常温条件服役时导热系数 λ_f 与气孔率 P 之间的关系应除考虑固相热传导、气相热传导以外, 还应考虑其高温热辐射效应, 故高于常温条件下的导热模型必定要较常温条件下的导热模型复杂许多。Shimizu 等^[25]根据 Ashby-Glicksman Model^[25]和 Kunii Model^[30], 并考虑高温辐射传热影响, 提出高气孔率高铝耐火材料导热系数 λ_f 与气孔率 P 、温度 T 及气孔平均孔径 φ_p 之间的关系式, 见式(9)所示。

$$\lambda_f = \frac{1}{3} \times \lambda_m \times (1 - P) + \lambda_{\text{air}} \times P^{\frac{1}{3}} + \frac{2}{3} \times 0.1942 \times \varepsilon \times \left(\frac{T}{100}\right)^3 \times \varphi_p \times P^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

式中, ε 为热辐射系数; 这里, 高于常温 298 K 时, 以 Shimizu Model 为依据, 即采用式(9)对实验所得不同显气孔率的多孔莫来石在 673~1473 K 温度范围计算其导热系数。其中, $\varepsilon = 0.85$ ^[31], 平均孔径 $\varphi_p=46.38$ μm , λ_m 、 λ_{air} 数值见表 1 所示, 计算结果及实测值见图 6 所示。由图 6 可知, 根据 Shimizu Model 导热模型, 即式(9)计算所得的导热系数 λ_f 与温度 T 关系曲线与实测导热系数 λ_f 与温度 T 关系相差较大, 说明 Shimizu Model 导热模型仍难以解释实验所得多孔莫来石导热系数 λ_f 与温度 T 、平均孔径 φ_p 等之间关系。

因此, 为更准确地解释实验所得多孔莫来石的孔结构、气孔率 P 、温度 T 与导热系数 λ_f 之间的关系, 对 Shimizu Model 即式(9)进行了修订, 经一系

表 1 零孔隙率莫来石^[32]及空气导热系数^[25]

Table 1 Typical values of the thermal conductivity for bulk mullite and air at different temperature

T / K	$\lambda_{\text{air}} \times 10^2 / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\lambda_{\text{m}} / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
273	2.05	—
473	3.35	—
673	4.47	1.45
873	5.34	1.52
1073	6.02	1.58
1273	6.55	1.63
1473	—	1.67

列推导, 得到衡量多孔莫来石材料孔结构、气孔率 P 、温度 T 与导热系数 λ_f 关系的新模型(推导过程详见附件 1), 新模型见式(10)所示。

$$\lambda_f = \xi_1 \times \lambda_m \times (1 - P) + \lambda_{\text{air}} \times P^{\frac{1}{3}} + \frac{2}{3} \times \xi_2 \times \delta \times \varepsilon \times T^3 \times \varphi_p \times P^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$
其中, δ 为斯忒藩-玻尔兹曼(Stefan-Boltzmann)常数, $\delta = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$; ξ_1 、 ξ_2 均是气孔率 P 有关的参数, ξ_1 、 ξ_2 表达形式相同, 不同之处在于 ξ_1 、 ξ_2 中 $\alpha_1 \sim \alpha_5$ 参数不同, ξ_1 、 ξ_2 表达形式见式(11)所示, ξ_1 、 ξ_2 式中对应 $\alpha_1 \sim \alpha_5$ 参数见表 2 所示;

$$\xi_{1,2} = \alpha_1 + \alpha_2 \times P + \alpha_3 \times P^{\frac{3}{2}} + \frac{\alpha_4}{\ln P} + \frac{\alpha_5 \times \ln P}{P} \quad (11)$$
为验证新导热模型准确性, 根据实验所得多孔莫来石的不同显气孔率, 分别于 473~1773 K 温度范围计算其导热系数 λ_f 与温度 T 的关系曲线, 并与多孔莫来石于 473~1273 K 温度范围实测值进行对比, 结果见图 7 所示。由图 7 可知, 据新导热模型式(10)计算结果与多孔莫来石在 473~1273 K 温度范围导热系数实测值吻合较好, 新导热模型式(10)能够很好地解释实验数据。同时说明推导所得新导热模型式(10)能够准确反映实验所制多孔莫来石导热系数 λ_f 与温

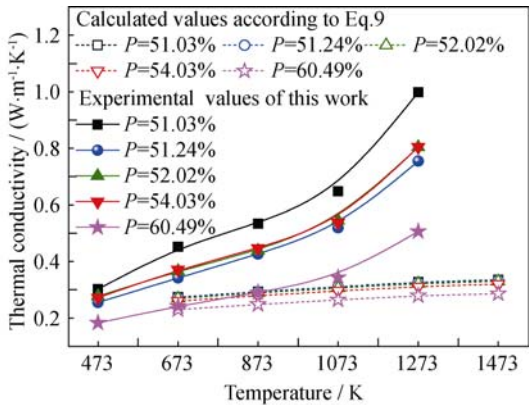


图 6 Shimizu Model 导热系数计算值与实测值比较
Fig. 6 Contrast of the calculated values according to Shimizu model and experimental values of this work

表 2 ξ_1 、 ξ_2 数学表达式中 $\alpha_1 \sim \alpha_5$ 参数值

Table 2 Parameter values of $\alpha_1 \sim \alpha_5$

Parameters	Mathematical formula	
	$\xi_1 / \times 10^{-5}$	$\xi_2 / \times 10^{-8}$
α_1	-1.69	-1.59
α_2	7.04	6.63
α_3	-6.24	-5.87
α_4	-0.13	-0.12
α_5	-0.14	-0.13

度 T 、气孔率 P 及气孔平均孔径 φ_p 之间的关系。

图 8 为根据新模型式(10)计算的气孔率区间为 30%~80%的多孔莫来石在 673~1273 K 温度范围内的导热系数值。由图 8 可知, 温度相同, 随气孔率 P 增加, 导热系数 λ_f 降低且高温较低温降低幅度变小。673 K 时, 气孔率 P 由 30%增加到 80%, 导热系数 λ_f 由 0.4919 W/(m·K)降低至 0.2655 W/(m·K), 降低 46.03%。而 1273 K 时, 气孔率 P 由 30%增加到 80%, 导

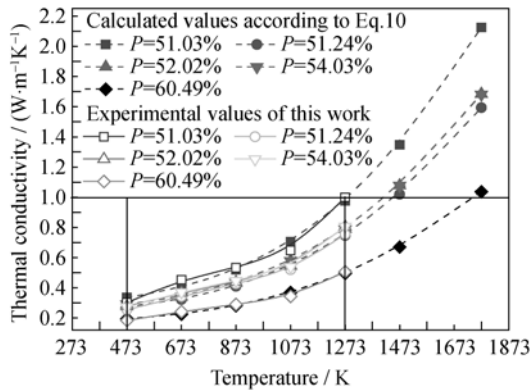


图 7 新模型导热系数计算数值与实测值比较
Fig. 7 The contrast of the calculated values according to the new thermal conductivity model Eq.10 and experimental values

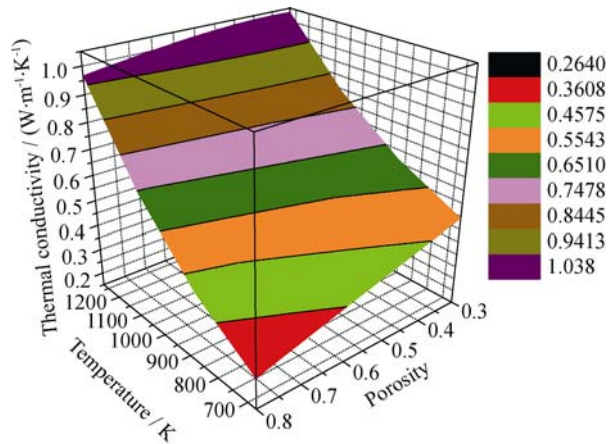


图 8 新模型预测多孔莫来石导热系数与气孔率、温度关系
Fig. 8 Thermal conductivity correlations for temperature and porosity as predicted by Eq.10 for porous mullite

热系数 λ_f 由 1.0349 W/(m·K) 降低至 0.9668 W/(m·K), 仅降低 6.58%; 对相同气孔率 P , 随温度 T 升高, 导热系数 λ_f 增大, 且高气孔率较低气孔率致导热系数 λ_f 增大幅度变大。气孔率 $P=30\%$ 时, 温度由 673 K 升高至 1273 K, 导热系数 λ_f 由 0.4919 W/(m·K) 增大至 1.0349 W/(m·K), 增大 110.39%。气孔率 $P=80\%$ 时, 温度由 673 K 升高至 1273 K, 导热系数 λ_f 由 0.2655 W/(m·K) 增大至 0.9668 W/(m·K), 增大 264.14%。说明高温下辐射对多孔材料导热系数有重要影响。图 8 所示结果符合多孔材料导热系数随气孔率 P 、温度 T 等因素变化的一般规律。同时, 通过模型计算的多孔莫来石导热系数与文献[23,26]实测的多孔莫来石的导热系数基本一致。说明根据实验结果建立的新的非线性导热模型具有较高的准确性。

3 结论

1) 以铝矾土及硅灰为原料, 0wt% 淀粉添加量煅烧样体积密度 1.57 g/cm³, 显气孔率 51.03%, 抗折强度达 49.31 MPa;

2) 高气孔率莫来石的体积密度 D 、抗折强度 F 随气孔率 P 增加而减小, 且符合指数函数关系;

3) 常温时, 多孔莫来石导热系数 λ_f 较好地符合 Maxwell-Eucken2 模型; 高于常温时, 多孔莫来石的导热系数 λ_f 与 Shimizu Model 相差较大;

4) 建立了高于常温时可准确反映多孔莫来石导热系数 λ_f 与温度 T 、气孔率 P 、平均孔径 ϕ_p 、热辐射之间关系的非线性导热模型: $\lambda_f = \xi_1 \times \lambda_m \times (1 - P) + \lambda_{air} \times P^{\frac{1}{3}} + \frac{2}{3} \times \xi_2 \times \delta \times \varepsilon \times T^3 \times \phi_p \times P^{\frac{1}{3}}$ 。

参考文献:

- [1] WANG W, MCCOOL G, KAPUR N, *et al.* Mixed-phase oxide catalyst based on Mn-mullite (Sm, Gd) Mn₂O₅ for NO oxidation in diesel exhaust. *Science*, 2012, **337**(6096): 832–835.
- [2] TURNBULL M M, LANDEE C P. Porous materials with a difference. *Science*, 2002, **298**(5599): 1723–1724.
- [3] LATELLA B A, HENKEL L, MEHRTENS E G. Permeability and high temperature strength of porous mullite-alumina ceramics for hot gas filtration. *Journal of Materials Science*, 2006, **41**(2): 423–430.
- [4] STUDART A R, GONZENBACH U T, TERVOORT E, *et al.* Processing routes to macroporous ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(6): 1771–1789.
- [5] CHOU K S, LEE T K, LIU F J. Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, **56**(1): 106–111.
- [6] RONCARI E, GALASSI C, BASSARELLO C. Mullite suspensions for reticulate ceramic preparation. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(12): 2993–2998.
- [7] SHE J H, OHJI T. Porous mullite ceramics with high strength. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, **21**(23): 1833–1834.
- [8] GUO X, LI W, NAKANISHI K, *et al.* Preparation of mullite monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the Sol-Gel process accompanied by phase separation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013.
- [9] PIVINSKII Y E, BEVZ V A, MAKARENKOVA R G. Production and properties of mullite foam ceramic. *Refractories and Industrial Ceramics*, 1980, **21**(5): 269–272.
- [10] GARCIA E, OSENDI M I, MIRANZO P. Porous mullite templated from hard mullite beads. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31**(8): 1397–1403.
- [11] SUN B, LI X, LI C. Preparation of porous mullite composite by microwave sintering. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2012, **27**(6): 1125–1127.
- [12] BAI J. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α -Al₂O₃. *Ceramics International*, 2010, **36**(2): 673–678.
- [13] OKADA K, SHIMIZU M, ISOBE T, *et al.* Characteristics of microbubbles generated by porous mullite ceramics prepared by an extrusion method using organic fibers as the pore former. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30**(6): 1245–1251.
- [14] POPA C, OKAYASU Y, KATSUMATA K, *et al.* Capillary rise properties of porous mullite ceramics prepared by an extrusion method with various diameters of fiber pore formers. *Journal of Materials Science*, 2013, **48**(2): 941–947.
- [15] KOO J, KLEINSTREUER C. A new thermal conductivity model for nanofluids. *Journal of Nanoparticle Research*, 2004, **6**(6): 577–588.
- [16] TICHÁ G, PABST W, SMITH D S. Predictive model for the thermal conductivity of porous materials with matrix-inclusion type microstructure. *Journal of Materials Science*, 2005, **40**(18): 5045–5047.
- [17] LEVY F L. A modified Maxwell-Eucken equation for calculating the thermal conductivity of two-component solutions or mixtures. *International Journal of Refrigeration*, 1981, **4**(4): 223–225.
- [18] CARSON J K. Review of effective thermal conductivity models for foods. *International Journal of Refrigeration*, 2006, **29**(6): 958–967.
- [19] WANG J, CARSON J K, NORTH M F, *et al.* A new structural model of effective thermal conductivity for heterogeneous materials with co-continuous phases. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2008, **51**(9): 2389–2397.

- [20] WANG J, CARSON J K, NORTH M F, *et al.* A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, **49(17)**: 3075–3083.
- [21] LITOVSKY E Y, SHAPIRO M. Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials: part 1, refractories and ceramics with porosity below 30%. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, **75(12)**: 3425–3439.
- [22] CARSON J K, LOVATT S J, TANNER D J, *et al.* Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005, **48(11)**: 2150–2158.
- [23] BAREA R, OSENDI M I, FERREIRA J M F, *et al.* Thermal conductivity of highly porous mullite material. *Acta Materialia*, 2005, **53(11)**: 3313–3318.
- [24] PETRASCH J, SCHRADER B, WYSS P, *et al.* Tomography-based determination of the effective thermal conductivity of fluid-saturated reticulate porous ceramics. *Journal of Heat Transfer*, 2008, **130**: 032602–110.
- [25] SHIMIZU T, MATSUURA K, FURUE H, *et al.* Thermal conductivity of high porosity alumina refractory bricks made by a slurry gelation and foaming method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33(15)**: 3429–3435.
- [26] GONG L, WANG Y, CHENG X, *et al.* Thermal conductivity of highly porous mullite materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, **67**: 253–259.
- [27] GONG L, WANG Y, CHENG X, *et al.* Porous mullite ceramics with low thermal conductivity prepared by foaming and starch consolidation. *Journal of Porous Materials*, 2014, **21(1)**: 15–21.
- [28] CARSON J K, LOVATT S J, TANNER D J, *et al.* An analysis of the influence of material structure on the effective thermal conductivity of theoretical porous materials using finite element simulations. *International Journal of Refrigeration*, 2003, **26(8)**: 873–880.
- [29] MAGDESKI J S. The porosity dependence of mechanical properties of sintered alumina. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2010, **45(2)**: 143–148.
- [30] PENG Y, RICHARDSON J T. Properties of ceramic foam catalyst supports: one-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **266(2)**: 235–244.
- [31] HE X, LI Y, WANG L, *et al.* High emissivity coatings for high temperature application: progress and prospect. *Thin Solid Films*, 2009, **517(17)**: 5120–5129.
- [32] SHACKELFORD J F, ALEXANDER W. CRC Materials Science and Engineering Handbook, Third Edition. Florida: CRC press, 2010: 287–287.

附件 1.

模型推导过程:

多孔陶瓷的导热系数由式(1)决定, 其中 λ_s 为固相热导率, λ_g 为气相热导率, λ_r 为辐射热导率;

$$\lambda_f = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r \quad (1)$$

λ_s 、 λ_g 、 λ_r 分别由(2)、(3)、(4)式确定, ξ_1 为与气孔结构相关的拟合参数, h_r 为辐射传热系数(单位: $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$), Φ_p 为平均孔径($4.638 \times 10^{-5} \text{m}$), P 为气孔率, λ_m 和 λ_{air} 见表 2;

$$\lambda_s = \xi_1 * (1 - P) * \lambda_m \quad (2)$$

$$\lambda_g = \lambda_{\text{air}} * P^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

$$\lambda_r = \frac{2}{3} \times h_r * \Phi_p * P^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

辐射传热系数 h_r 由(5)式给出, ξ_2 表示与热辐射有关的拟合参数, δ 为斯忒藩-玻尔兹曼常数($5.67 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$); ε 为热辐射系数(0.85), T 为环境温度(单位: K);

$$h_r = \xi_2 * \delta * \varepsilon * T^3 \quad (5)$$

将(5)式代入(4)式, 再将(2)、(3)、(4)式代入(1)式, 可得(6)式;

$$\lambda_f = \xi_1 * (1 - P) * \lambda_m + \lambda_{\text{air}} * P^{\frac{1}{3}} + \frac{2}{3} \times \xi_2 * \delta * \varepsilon * T^3 * \Phi_p * P^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

(6)式中 ξ_1 是与孔结构有关的参数, ξ_2 是与热辐射有关的参数, 两者均与气孔率 P 有密切关系, 可以统一写成(7)式形式, 其中系数 $\alpha_1 \sim \alpha_5$ 由 1stOpt 非线性数据拟合软件包中的麦夸特法+通用全局优化法求得(见表 2)

$$\xi = \alpha_1 + \alpha_2 * P + \alpha_3 * P^{\frac{3}{2}} + \frac{\alpha_4}{\ln P} + \alpha_5 * \frac{\ln P}{P} \quad (7)$$

经上述推导, 得到衡量多孔莫来石材料孔结构、气孔率 P 、温度 T 与导热系数 λ_f 关系的新模型。