

冷冻干燥法制备多孔陶瓷研究进展

刘 岗^{1,2}, 严 岩¹

(1. 西南大学 材料与能源学部, 重庆 400715; 2. 英国伯明翰大学 冶金与材料学院, 伯明翰 B15 2TT)

摘 要: 冷冻干燥法作为一种制备多孔材料的技术在过去的十多年中发展迅速, 尤其是通过此法制得的多孔陶瓷展现出独特的微观结构和优良的力学性能, 引起了各国学者极大的研究兴趣, 成为当前多孔陶瓷的一个研究热点。

本文目的是回顾冷冻干燥技术的发展历史, 详细介绍了冷冻干燥技术的基本原理、特点, 工艺过程的影响因素, 以及潜在应用, 并指出了冷冻干燥法的发展趋势。

关 键 词: 冷冻干燥; 多孔陶瓷; 研究进展; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Research Progress of Porous Ceramics Produced by Freeze Casting Technique

LIU Gang^{1,2}, YAN Yan¹

(1. School of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, B15 2TT, U.K.)

Abstract: Freeze casting, a novel technique for ceramics achieving unique porous microstructures with excellent mechanical properties, progressed very quickly in the past decade and has become a very hot research field. The present review summarizes the freeze casting history and introduces the basic principles, characteristics, processing affecting factors, and potential applications. Furthermore, several perspectives are given in the end.

Key words: freeze casting; porous ceramics; research progress; review

传统陶瓷材料因天然的脆性, 在很长时间内其孔洞被认为是缺陷, 通常都尽可能地避免^[1]; 但相比于具有多孔结构的金属及有机材料, 陶瓷材料在耐高温耐腐蚀方面的不可替代性, 促进了早期(1930 年代)多孔陶瓷技术的研究和发展^[2]。特别是近几十年来, 多孔陶瓷由于具有低热传导率, 低密度, 大比表面积, 高渗透性, 加之陶瓷材料良好的耐高温、耐腐蚀、耐磨等特性, 使其在工程应用中的需求日益增加^[2-3]。

多孔陶瓷的制备方法较多, 典型的制备方法包括: 浸渍法(foam or wood replication)^[4-6], 添加造孔剂法(pore former agent)^[7-9], 直接发泡法(direct

foaming)^[1, 10-12], 挤压法(extrusion)等。如何根据需求恰当地控制多孔陶瓷中孔的大小, 形状, 以及数量尤为关键。尽管现阶段对多孔陶瓷微观结构的控制取得了较大进展, 但是每种制备方法均有其自身的缺点, 获得的孔隙范围均很有限^[1]; 利用浸渍法获得的多孔陶瓷往往在陶瓷壁间有裂纹^[6], 使得多孔陶瓷强度较低, 而大大限制了其应用范围; 添加造孔剂法制备多孔陶瓷, 由于造孔剂粒子之间的接触较难保证, 使得此种方法制得的多孔陶瓷的贯通性较差; 此外去除造孔剂的工艺也较繁琐^[7]。因此, 各国学者都在不断地致力于发展新的制备方法。近来, 冷冻干燥法因简单(物理过程)、灵活(适用于各种材

收稿日期: 2013-10-01; 收到修改稿日期: 2013-11-29

基金项目: 中央高校基本科研业务专项基金(SWU113054, SWU113055, XDJK2014C112)

Fundamental Research Funds for the Central Universities(SWU113054, SWU113055, XDJK2014C112)

作者简介: 刘 岗(1980-), 男, 博士. E-mail: liugangswu@126.com

通讯作者: 严 岩, 博士. E-mail: chelseayan@gmail.com

料包括金属、陶瓷、有机材料)、较环保的特点引起了各国学者的广泛关注。

早在 1954 年,就有相关文献报导利用冷冻干燥法来制备耐火材料^[13]。由于冷冻干燥法独特的优点,即在脱模和干燥过程中,依赖分子间范德华力使坯体紧密结合,所以在很长时间内都作为一种近净型技术来制备大尺寸形状复杂的密实陶瓷以克服在制备过程中收缩大和韧性低两个缺点^[14]。因此,在这类应用中,所引起的孔洞和缺陷的“冰晶”都需要尽量避免^[15];此外,冷冻添加剂例如甘油、甘醇等也常用来提高坯体密度。近年来,学者们逐渐意识到,这些不期望出现的孔却具有其他制备方法难以获得的独特形貌,进而开始推动冷冻干燥法作为一种多孔陶瓷制备方法来研究。Fukasawa 等^[16]较早地报导了利用冷冻干燥法制备多孔陶瓷的研究。自 Zhang^[17]与 Deville^[18]等相继在《Nature Materials》和《Science》杂志上发表相关论文,冷冻干燥法作为一种多孔材料的制备方法,吸引了各国学者的研究兴趣,大量的研究论文相继发表。图 1 为近十年来,美国科学索引(ISI)历年收录的关于冷冻干燥法制备多孔陶瓷论文的数量。从图中明显可以看出该领域近 10 年特别是近 7 年来研究成果成跃进式增长。

国内西安理工大学、哈尔滨工业大学、中南大学等科研院所也开展了相应的研究工作,但目前相关的中文综述性文献较少,综述面较窄。本文则通过回顾冷冻干燥法制备多孔陶瓷技术的发展历程,总结其特点及发展趋势,以期对相关研究提供系统的信息。

1 冷冻干燥法基本原理

冷冻干燥法制备多孔陶瓷属于湿法成型技术,

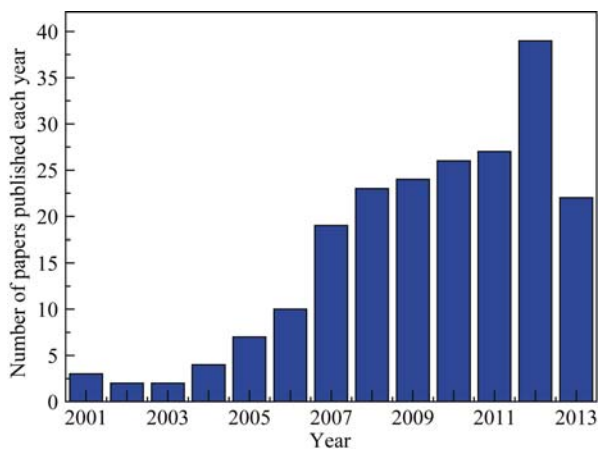


图 1 冷冻干燥法制备多孔陶瓷近 13 年来论文发表数量(截止到 2013 年 9 月)

Fig. 1 Annually published papers on freeze casting of porous ceramics from Jan. 2001 to Sep. 2013 based on Web of ISI

是利用物理方法冷冻或凝固陶瓷悬浮液(或浆料)、减压干燥排除凝固相(溶剂)从而获得多孔陶瓷的一种新型制备技术。从广义角度划分,此法也可看作是添加造孔剂法。冷冻干燥技术一般由四个基本步骤组成,包括陶瓷浆料的制备、冷冻(或固化)、凝固相升华(真空或低压)以及多孔坯体烧结(陶瓷壁致密化)。Deville^[19]总结了这四个基本步骤间的相互关系,如图 2 所示。

1.1 陶瓷浆料的制备

在冷冻干燥技术中,陶瓷浆料的制备与传统注浆成型技术中浆料的制备相似,需要将陶瓷粉体较好地分散到液态溶剂(水系或者非水系)中。因此,通常在制备浆料时,分散剂需要预先加入到溶剂中。分散剂的添加量主要取决于陶瓷粉体的粒度与溶剂种类。水系浆料在室温下制备即可;而非水系浆料需要在溶剂的熔点以上制备,以苈烯为溶剂,通常需要在 44~48℃ 以上来制备浆料^[20]。由于此法中多孔结构是凝固溶剂升华后留下的空隙,所以要求浆料的固相含量不能太高,通常低于传统浆料(比如注浆成型用)的固相含量,否则易发生吞噬现象,无法获得多孔结构;同时,如果固相含量过低,(以 10vol% 氧化铝为例^[21])则会导致升华后多孔坯体强度过低而坍塌。因此,冷冻干燥法要求使用中等固相含量的浆料。为提高多孔坯体的强度,还需要添加适量如聚乙烯醇等粘合剂。

1.2 陶瓷浆料的冷冻或固化

陶瓷浆料的冷冻或固化是冷冻干燥法制备多孔陶瓷技术中最为重要的一个环节^[19]。冷冻干燥技术所获得的多孔结构本质上就是复制凝固晶体的结构,所以,最终的孔的基本特征都将由此环节决定。

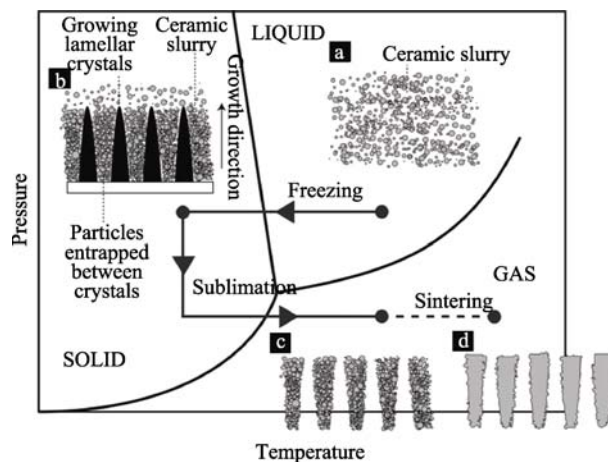


图 2 冷冻干燥法四个基本步骤:浆料的制备、冷冻、升华和烧结^[19]

Fig. 2 The four processing steps of freeze-casting: slurry preparation, solidification, sublimation and sintering^[19]

在此步骤中,陶瓷浆料注入到模具(通常为橡胶^[22]或者硅树脂材料^[23-25],以便脱模)中,然后置于冷却装置(典型的冷却装置如图3所示^[21])通过施加均匀或者定向的冷却,促使溶剂晶体成核、生长,此时浆料中的陶瓷颗粒及其他添加物将会被移动的凝固端排斥,从而达到相分离的目的(图4)^[18],即溶剂晶体与其他混合物两相分离。

在冷冻或凝固过程中,颗粒若要被凝固端排斥则需满足以下热力学条件。

颗粒与凝固端间的界面自由能 σ_{ps} 应当大于固液界面自由能 σ_{sl} 和颗粒与液体界面 σ_{pl} 自由能的总

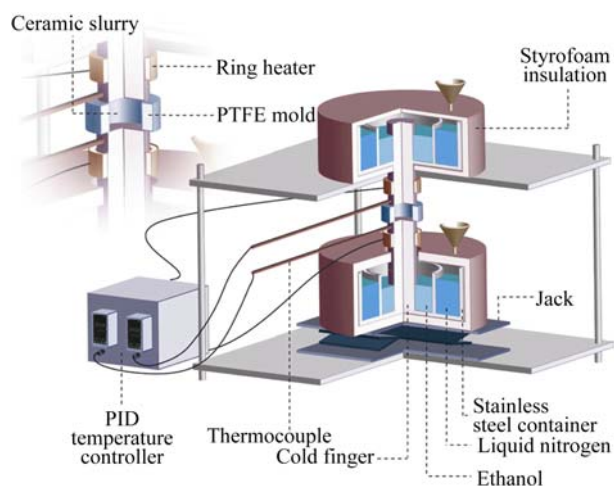


图3 典型的冷冻装置示意图^[21]

Fig. 3 Schematic diagram of a typical cooling setup for freeze casting^[21]

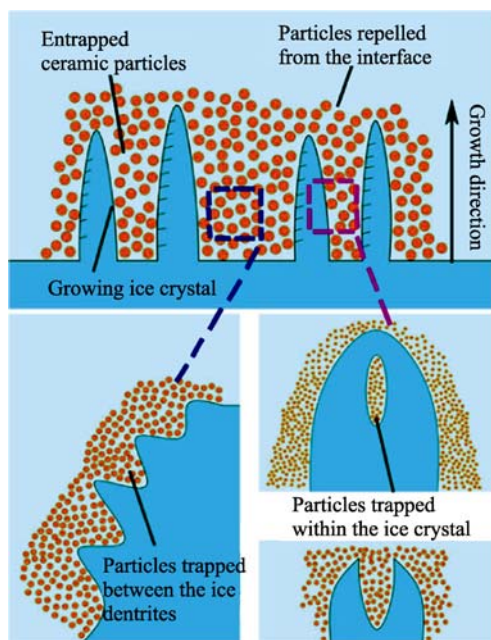


图4 冷冻过程原理示意图^[18]

Fig. 4 Schematic diagram of the basic principle during freezing^[18]

和^[26],以保证颗粒能够被排斥从而形成多孔的结构,如公式1所示:

$$\Delta\sigma_0 = \sigma_{ps} - (\sigma_{pl} + \sigma_{sl}) > 0 \quad (1)$$

图5为单个颗粒在界面处受力分析,在液相中,由于固液界面处分子间范德华力的相互作用,半径为 r 的颗粒受到排斥力 F_R 为^[26]:

$$F_R = 2\pi r \Delta\sigma_0 \left(\frac{a_0}{d} \right)^n \quad (2)$$

其中, $\Delta\sigma_0$ 为系统的自由能, a_0 为颗粒之间在液相中的平均距离, d 是颗粒与固液界面间液相层的厚度,指数 n 范围是 1~4。

此外,颗粒同样也受到由粘滞阻力引起的吸引力 F_η ^[28],如公式3所示:

$$F_\eta = \frac{6\pi\eta\nu r^2}{d} \quad (3)$$

其中, η 为液相的粘度, ν 为凝固前沿的速率。

当界面处的颗粒受力平衡,且假定指数 n 值为 1,便可推导出临界速率 ν_{cr} 的表达式,如公式4所示:

$$\nu_{cr} = \frac{\Delta\sigma_0 a_0}{3\eta r} \quad (4)$$

在冷冻或凝固过程中,如果凝固端的速率低于此临界速率,那么颗粒将会被排斥开,否则,吞噬现象就会发生,并最终导致多孔结构的丧失。因此最终多孔结构的获得与系统的自由能、颗粒间的距离、系统的粘度以及颗粒半径等诸多因素有关。

上节提到的浆料的固相含量不能过高,正是因为浆料体系在相同的冷冻条件下,固相含量高的浆料往往由于粘度大,使得临界速率明显降低,而易发生吞噬现象,从而导致多孔结构的丧失。因此,合理地调节冷冻或者凝固过程,是获得目标多孔结构的重要一环。

1.3 凝固相的升华

当浆料完全凝固或固化后,样品需迅速脱模并移置升华器内。在适当的温度和低压条件下,凝固的溶剂相会直接从固态转化为气态(升华)而除去。于是存在于样品中凝固的溶剂相所占据的空间就会

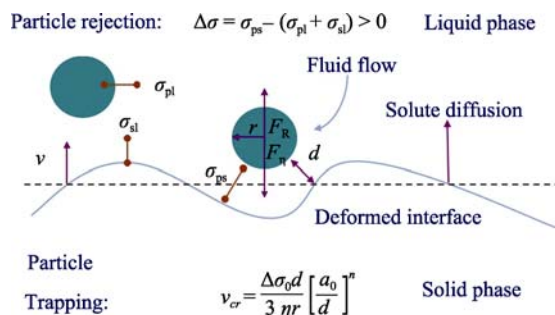


图5 单个颗粒界面处受力示意图^[27]

Fig. 5 Schematic diagram of the particle-solidification front interactions^[27]

形成孔, 多孔结构随之产生。因此, 所获得的多孔结构实际上是对凝固的溶剂相结构的复制。如浆料以水为溶剂, 此步操作需要在 0°C 以下和低压条件下进行; 如溶剂为其他有机溶剂, 操作需要在其熔点以下进行, 以苧烯为例, 此步操作, 只需在低于 40°C 的条件下进行即可。

Macchetta 等^[29]研究了以苧烯为溶剂的固化样品的升华。样品质量的减少随时间的增加呈现幂指数变化关系, 如图 6 所示; 在真空中操作可缩短苧烯的升华时间, 但随着苧烯浓度的增大, 利用真空来缩短升华时间的效率会降低。

然而无论采用何种溶剂, 都需要有足够的升华时间以保证凝固或固化的溶剂完全排除, 否则一旦凝固的溶剂融化, 坯体将会损坏。

1.4 多孔坯体的烧结

当升华完成即溶剂完全排除后, 便可对所获得的具有多孔结构的坯体进行烧结。由于冷冻干燥法中, 粘合剂的含量一般不高, 所以无须特种烧结, 通常传统的烧结工艺即可。烧结温度因起始陶瓷粉体种类而异。烧结会使陶瓷壁致密化, 力学性能显

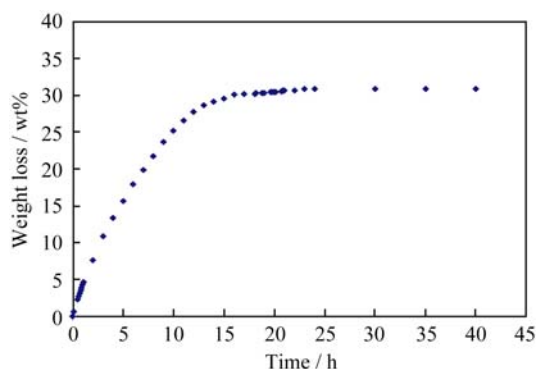


图 6 苧烯升华过程质量变化图^[29]

Fig. 6 Weight loss of green body during sublimation of the camphene (30vol% solid loading)^[29]

著增强; 同时微孔会消失, 而由凝固的溶剂所带来的大孔将会保留下来。

2 冷冻干燥法影响因素

2.1 溶剂种类的影响

通过冷冻干燥技术获得的多孔陶瓷, 其孔本质上是对溶剂晶体的复制, 换言之, 溶剂晶体的微观结构决定了多孔材料的微观结构, 因此溶剂种类的选择非常重要。

在冷冻干燥技术中溶剂分为水系和非水系。水由于环保且廉价, 是冷冻干燥法中最为普遍的溶剂, 已利用水制得多种多孔材料, 比如多孔氧化铝陶瓷^[14, 21, 30-33], 多孔羟基磷灰石^[34-38], 多孔金属钛^[39-40], 以及多孔聚乙烯醇(PVA)^[17, 24]等等。

水结冰的成核以及晶体生长过程已被广泛研究^[41-42]。以水为溶剂, 所获得的多孔结构往往呈现薄片状的形貌。这种特殊的形貌可以通过冰的晶体结构及其生长特性(如图 7 所示)来理解^[18-19]。

根据冰的晶体结构(图 7(a))及其生长动力学, 可知冰在 a 轴方向(平行于温度梯度方向)的生长速率比其在 c 轴方向的要快两到三个数量级(图 7(b)); 当冰的生长完成柱状的转变后, 冰会呈现很强的各向异性, 在沿 a 轴的方向上会快速地生长, 而在厚度方向即沿 c 轴的方向生长却非常有限。多孔结构就是对冰的结构反向复制, 因此, 冰升华后, 就呈现出如图 7(c)所示的薄片状形貌。

图 8(a)和(b)展示了以水为溶剂获得的多孔氧化铝在不同方向上的形貌特征, 均呈现出均匀的薄片结构, 这与上述的理论分析一致。总之, 使用以水为溶剂的浆料, 通常会获得具有上述薄片状结构的多孔陶瓷。

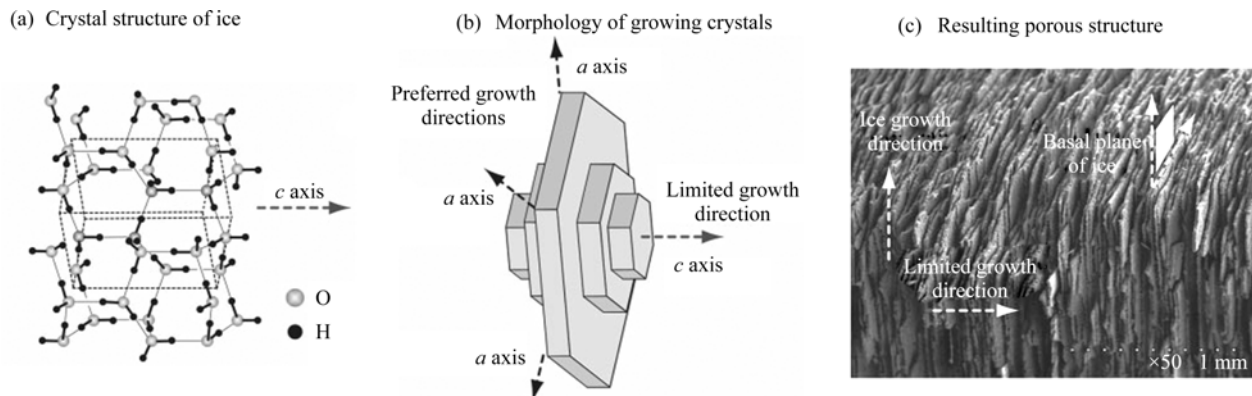


图 7 冰晶结构(a)、各向异性(b)和获得的多孔结构(c)^[19]

Fig. 7 Ice crystal structure (a), anisotropy of ice crystal growth (b) and resulting porous structure (c)^[19]

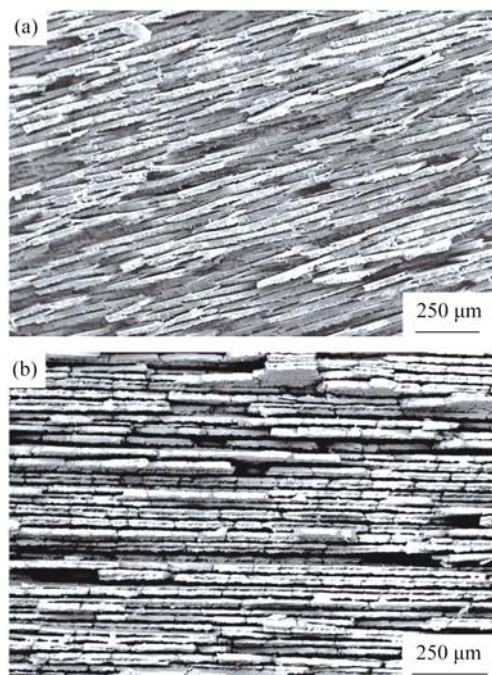


图8 典型的以水为溶剂获得的多孔氧化铝 SEM 照片^[21]

Fig. 8 Typical cross-section SEM images of porous alumina obtained by water-based freeze casting^[21]

(a) Ice growth direction perpendicular to the page; (b) Ice growth direction from bottom to top

苧烯是另一种常用溶剂。由于天然无毒,因此采用苧烯为溶剂的冷冻干燥法制备多孔陶瓷亦是一种环保的新技术。此外,以苧烯为溶剂的冷冻干燥技术可以在接近室温的条件下操作,从而降低冷冻过程的成本,但由于苧烯在室温下为固体,因此需要在其熔点以上制备浆料及球磨。当苧烯在恰当的温度梯度下固化时,其会形成树枝状的结构(9(a))^[43],这与冰晶的结构有很大差异。

当固化开始后,树枝状的苧烯“手臂”会排斥浆料中的陶瓷颗粒及其他添加剂,这些物质会富集在这些“手臂”之间;同时,树枝状的苧烯“手臂”在生长过程中会发生交联,所以在升华完成后,会形成内部相连的孔和渠道。图9(b)是以苧烯为溶剂获得的多孔氧化铝,展现了内部联通的多孔结构^[20]。

总之,由于冷冻干燥法基本原理是对溶剂晶体结构的反向复制,不同的溶剂因晶体结构不同,会导致最终多孔陶瓷结构的差异,因此,恰当的选择溶剂,方可获得目标多孔结构。

2.2 固相含量的影响

在冷冻干燥技术中,浆料中的溶剂在转变成固相之后通过升华而除去从而形成孔洞。孔的数量与浆料中溶剂的含量有直接关系,因此,多孔陶瓷的

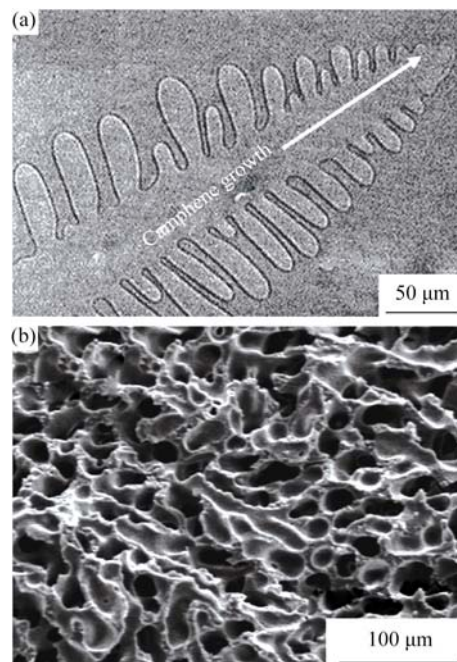


图9 固化中的苧烯形成的树枝状结构(a)及以此为溶剂获得的多孔氧化铝(b)

Fig. 9 Dendritic structure during solidification of camphene^[43]

(a) and typical SEM images of porous alumina obtained by camphene-based freeze casting (b)^[20]

空隙率可以通过调整浆料的固相含量来实现。

图10为Liu等^[23]利用不同固相含量的水系浆料获得的多孔氧化铝—氧化锆复合物陶瓷的扫描电镜照片。随着固相含量由40wt%增加到70wt%(图10(a~d)),陶瓷壁的厚度从大约4 μm增加到17 μm,而同时气孔率则由74%降低到35%,孔洞也随之变小。

当固相含量进一步增加到80wt%,如图10(e)所示,薄片状的结构已经完全丢失。由此可见,固相含量不应该超过此临界值。如图11所示,利用不同固相含量的苧烯系浆料制备的多孔氧化铝均展现出连通的孔,且随着固相含量的增加,气孔率变小,孔洞变小,但陶瓷壁的厚度则随之增加^[44]。

图12总结了近年来利用冷冻干燥法所获得的多孔陶瓷的气孔率随浆料固相含量的变化^[23-24,29,37,45-57]。无论是以水(图12(a))还是以苧烯(图12(b))为溶剂,在同一制备过程中,多孔陶瓷的气孔率均随浆料的固相含量变化成近似线性的关系;此外,均可获得分布范围宽泛的气孔率。

因此,在冷冻干燥技术中,都可通过调整浆料的固相含量来有效地控制多孔陶瓷的气孔率、孔径及陶瓷壁的厚度。

2.3 冷却速率的影响

在冷冻干燥技术中,冷冻或冷却浆料,溶剂即

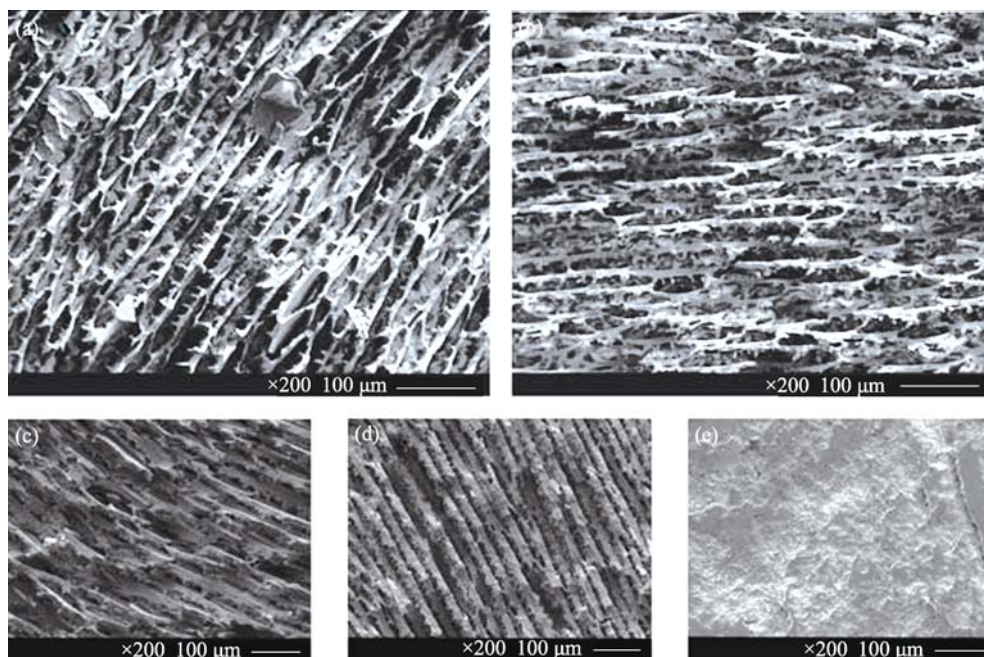


图 10 多孔氧化铝-氧化锆复合物扫描电镜截面照片, 固相含量分别为 40wt% (a)、50wt% (b)、60wt% (c)、70wt% (d) 和 80wt% (e)^[23]
Fig. 10 Cross-sectional SEM images of the Al_2O_3 - ZrO_2 composite ceramics obtained from slurries with different initial solids loading^[23]

(a) 40wt%; (b) 50wt%; (c) 60wt%; (d) 70wt%; (e) 80wt%. Solidification direction is perpendicular to the page

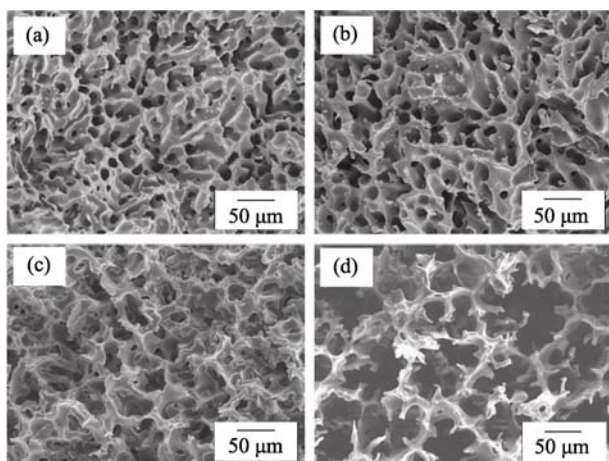


图 11 多孔氧化铝陶瓷扫描电镜照片^[44]

Fig. 11 SEM images of the porous alumina ceramics sintered at 1400°C for 5 h with initial solid loadings of 20vol% (a), 15vol% (b), 10vol% (c), and 5vol% (d), showing porous structures at low magnification^[44]

发生相转变, 当冷却速率增大后, 固化端的移动速度亦会增加, 这会影响溶剂晶体的生长, 引起溶剂晶体结构的变化, 最终造成孔结构的改变。在冷冻以水为溶剂的浆料时, 水转变成冰的相变发生, 经历成核、生长, 冰晶将浆料中的其他物质排斥开来。Deville 等^[15]将在均匀冷冻条件下形成的排列结构用参数波长 λ 来定义, 如图 13(a)所示。他们研究了不同冷却速率下, 排列结构波长 λ 的变化, 如图 13(b)

所示, 随着冷却速率的增加, 结构波长 λ 呈现幂律变化($\lambda \sim v^{-n}$)趋势。冷却速率越大, 结构越细小。

因此, 恰当地调节冷却速率能够有效地控制气孔率、孔的大小及陶瓷壁的厚度。

2.4 添加剂的影响

正如前文提到的, 在冷冻干燥技术中, 需要加入适量的粘合剂来提高坯体的强度以便后续处理。PVA 因价格低廉、毒性小, 是陶瓷制备过程中常用的粘合剂之一, 所以也是冷冻干燥技术中常用的粘合剂。但不同数量的粘合剂会对所获得的多孔结构产生较大的影响。

图 14 是 Ren 等^[52]制备的多孔氧化钛陶瓷的扫描电镜照片。通过对比, 可见添加量的变化显著改变了多孔结构, 随着添加量的增加, 孔洞变小, 且由长孔转变为柱状孔。由此可见, 粘合剂的加入量对孔的形貌有显著的影响。

此外, 最初利用冷冻干燥技术制备密实陶瓷, 甘油常被用作添加剂(抗冻剂), 其与水分子相互作用, 可阻止大冰晶的生成, 从而消除大孔的形成。Zhang 等^[55]研究了甘油作为添加剂对多孔氧化铝形貌的影响, 如图 15 所示。

当固相含量为 20vol% 时, 如图 15(a)和(b)所示, 添加甘油会使蜂窝状的结构更加均匀; 当固相含量为 30vol% 时, 如图 15(c)和(d)所示, 添加甘油会使薄片状的结构转变成为蜂窝状。因此, 添加剂对最

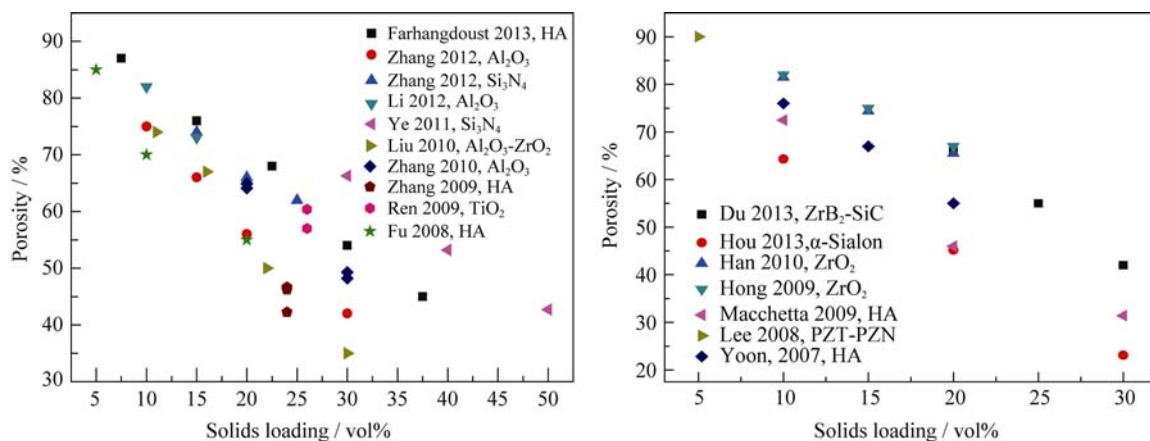
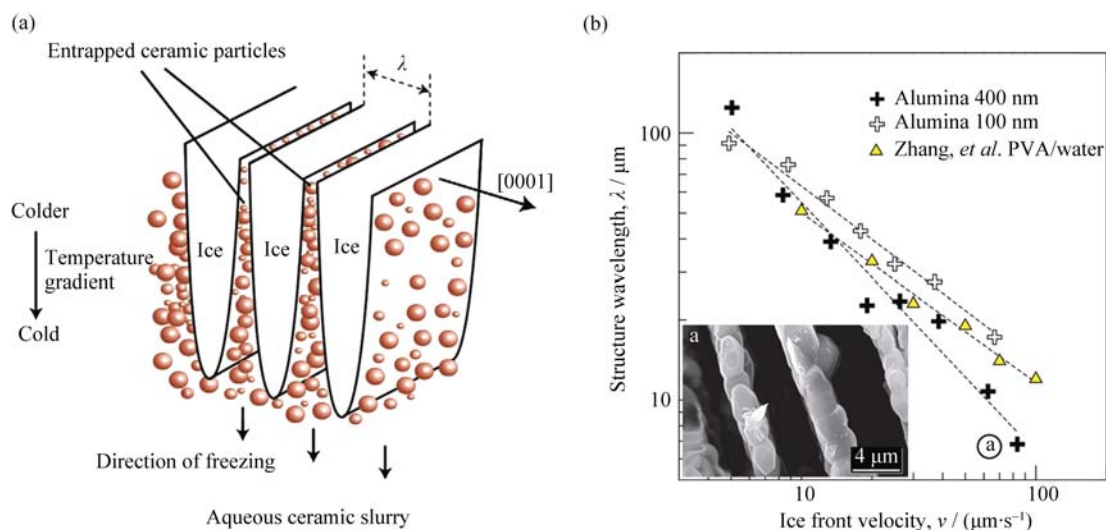
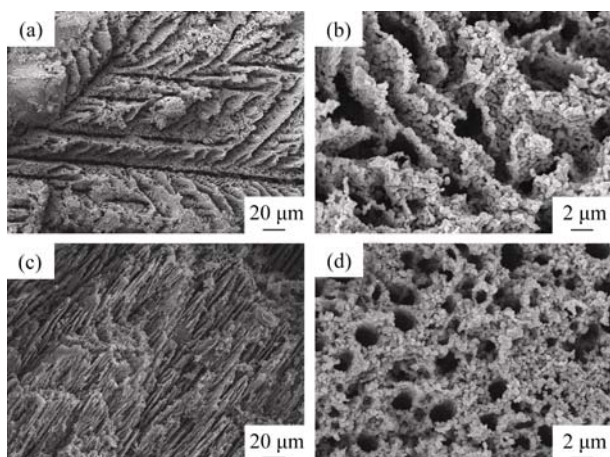


图 12 冷冻干燥法获得的多孔陶瓷气孔率随浆料固相含量变化图

Fig. 12 Porosity vs solids loading for water- (a) and camphene- (b) based freeze-cast porous ceramics

图 13 薄片状结构(水系浆料冷冻)波长定义示意图(a)及薄片状结构波长随冷却速率变化图(b)^[21]Fig. 13 Pattern formation and particle segregation during freeze casting of ceramic slurries (a) and the wavelength of the structure is defined. (b) Variation of structure wavelength vs ice front velocity^[21]

The ice platelets grow in a direction perpendicular to the c-axis of hexagonal ice

图 14 多孔二氧化钛陶瓷截面扫描电镜照片^[52]Fig. 14 SEM images of porous TiO_2 with cross-section parallel and perpendicular to the ice growth direction^[52]

(a) 3wt% PVA, parallel; (b) 3wt% PVA, perpendicular; (c) 6wt% PVA, parallel; (d) 6wt% PVA, perpendicular

终的多孔结构有影响,特别是当添加量较大时,会对孔的形貌产生显著影响。

2.5 烧结温度的影响

在冷冻干燥技术中,当升华完成之后需要对具有多孔结构的坯体进行烧结,使坯体致密化从而赋予其更好的物理性能,如高的抗压强度等。

Han 等^[58]研究了烧结温度对多孔氧化锆性能的影响。如图 16 所示,随着烧结温度从 1400°C 升高到 1550°C ,总气孔率从大约 84% 降低到 73%,相应的抗压强度由 18 MPa 上升到 59 MPa。这主要是由于高的烧结温度会导致较大的坯体收缩,进而大幅度的降低气孔率,使得抗压强度明显增加,这与 Deville 等^[34]对羟基磷灰石的研究结果相吻合。

但过高的烧结温度对多孔陶瓷力学性能的提高幅度不大,例如 Deville 等^[34]发现 1325°C 是所选用的羟基磷灰石的优化烧结温度而非 1350°C ;此外,

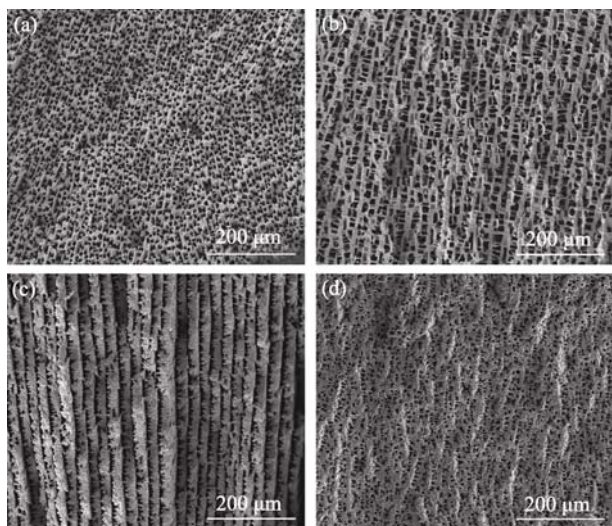


图 15 多孔氧化铝陶瓷扫描电镜照片^[55]

Fig. 15 SEM images of porous alumina ceramics, which are prepared by using (a) 20vol% slurry without glycerol, (b) 20vol% slurry with glycerol, (c) 30vol% slurry without glycerol and (d) 30vol% slurry with glycerol^[55] The direction of fracture parallels to the ice front

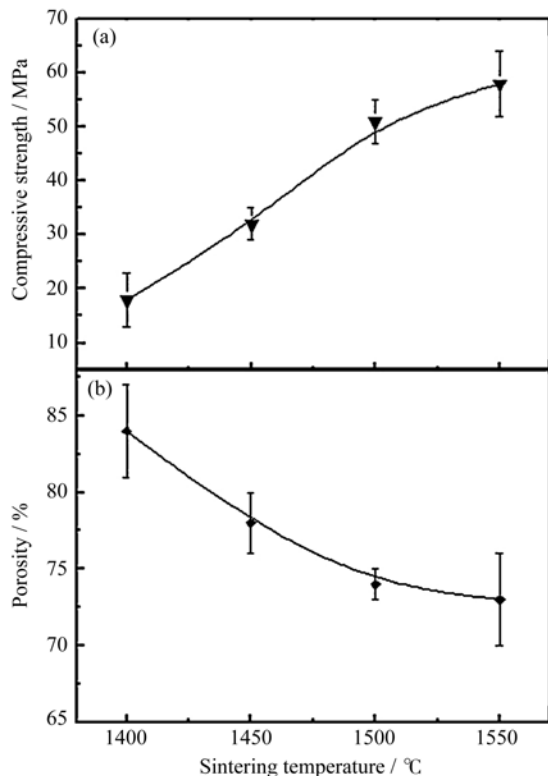


图 16 烧结温度对抗压强度(a)和总气孔率(b)的影响^[58]

Fig. 16 Influence of sintering temperature (2 h at dwell temperature) on compressive strength (a) and total porosity (b)^[58]

烧结温度过高会造成较大的能耗, 增加成本。所以恰当控制烧结温度才能获得兼顾目标孔隙率和力学性能的多孔陶瓷材料。

3 冷冻干燥技术及产品特点

冷冻干燥技术具有简单、灵活、环保等优点; 而

与其他多孔陶瓷制备技术相比, 冷冻干燥法显著的特点之一是, 制得的样品都具有更好的机械性能。图 17 显示了利用不同的制备技术获得的羟基磷灰石的抗压强度^[8, 34, 59-61]。在相同孔隙率下, 利用冷冻干燥技术获得的羟基磷灰石具有显著提高的抗压强度, 尤其是当孔隙率介于 45%~50% 时, 其抗压强度比其他方法获得的多孔陶瓷的抗压强度要高出一个数量级。

图 18 总结了近年来利用冷冻干燥法所获得的以水(a)和苧烯(b)为溶剂的多孔陶瓷的抗压强度随气孔率的变化^[23-25, 29, 33, 38, 45-49, 51, 53, 55-56, 58, 62-66]。一般同种多孔陶瓷的抗压强度都随气孔率的增加而降低。此外, 尽管不断有高的抗压强度的报导出现, 但由于所采用的粉体、制备条件以及测试方法的差异, 数据分布相对分散。

冷冻干燥法的另一显著特点是孔尺寸及形状的可调控性。正如第二部分提到的, 通过溶剂种类的选择, 固相含量、冷却速率、烧结温度的调节, 以及添加剂的加入, 均可实现对孔的形状和尺寸的调控, 从而满足具体的要求。Dewille^[67]总结了利用冷冻干燥法制备的多孔陶瓷的孔径分布, 如图 19 所示, 利用冷冻干燥技术可获得孔径范围宽泛的孔。特别重要的是利用冷冻干燥法可以制备具有梯度结构的多孔陶瓷, 如图 20 所示^[29], 样品展现了分布明显的梯度孔。

4 新近发展趋势

随着各国学者对冷冻干燥技术的不断深入研究, 涌现出许多新的成型技术, 比如冻结流延成型法, 双面冷冻干燥法, 冷冻凝胶注模成型法等。这里简要地进行总结。

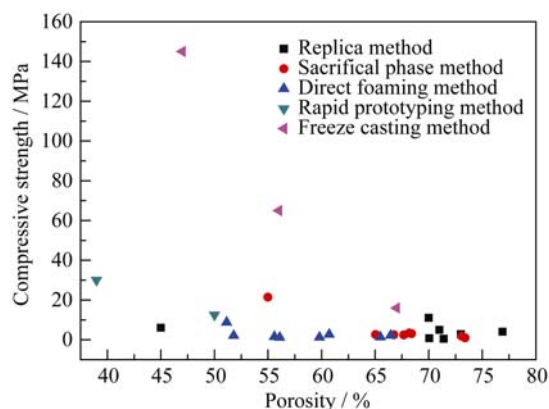


图 17 不同制备技术获得的多孔羟基磷灰石抗压强度对比图
Fig. 17 Comparison of compressive strength of porous hydroxyapatite obtained by different techniques according to literature data

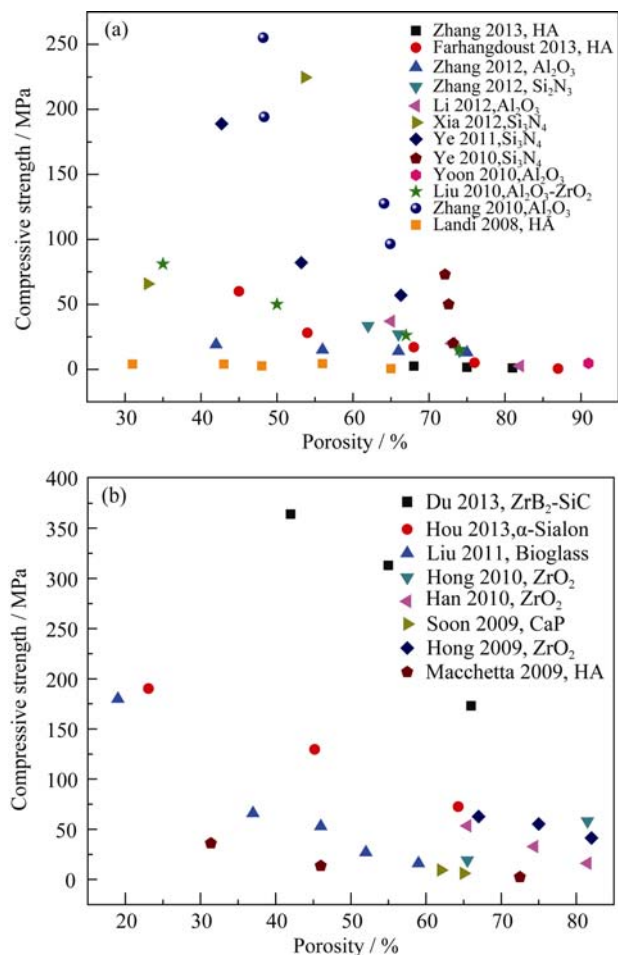


图 18 冷冻干燥法获得的多孔陶瓷抗压强度随气孔率变化图
Fig. 18 Compressive strength versus porosity for water-based (a) and camphene-based (b) freeze-cast porous ceramics

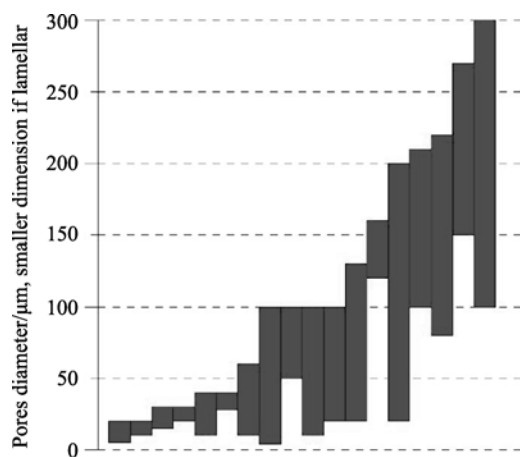


图 19 测量或估计的冷冻干燥法获得的多孔陶瓷的孔径大小分布图^[68]
Fig. 19 Measured or estimated pore channels size of freeze-cast ceramics^[68]

4.1 冻结流延成型(freeze tape casting)

流延成型技术已是非常成熟的制备工艺,用于制备厚度介于 25~1000 μm 的电子陶瓷或结构陶瓷^[68]。近

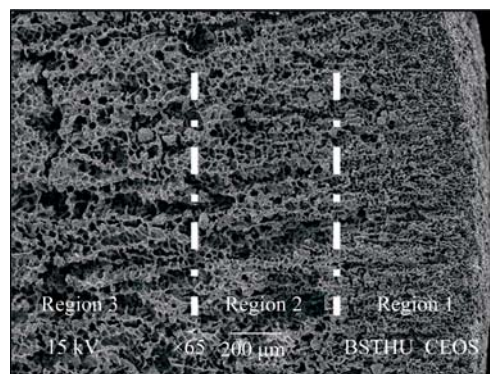


图 20 典型的梯度孔结构^[29]
Fig. 20 Graded porosity with three distinct regions^[29]

年来,利用流延成型技术获得的多孔陶瓷已广泛地用作催化剂载体、过滤膜等。

目前,利用此技术获得的多孔陶瓷主要通过添加造孔剂(聚苯乙烯等)来实现,因此所获得的多孔结构取决于这些添加剂的形貌及其堆积方式和取向;同时,要获得梯度孔的结构,需要多次叠层步骤,这将大大增加制造成本。此外,大的干燥应力,使干燥过程成为传统流延成型技术中一个短板,极大地限制了产品的厚度。而利用冷冻干燥法在传统的模具中获得面积较大且连续的多孔膜将会非常困难,但冷冻干燥技术却可有效克服在制备过程中陶瓷产品收缩大及韧性低两个不利因素^[14]。

因此,将上述两种制备技术结合,便产生了冻结流延成型法,即利用已商业化的流延工艺结合冷冻干燥技术来制备具有复杂多孔形貌且面积较大的多孔陶瓷^[68-71]。图 21 为典型的冻结流延成型装置图。

4.2 双面冷冻(double sided freeze casting)

冷冻干燥技术是一种十分敏感的方法,任何微小的温度变化将会使产品发生较大的微观结构变

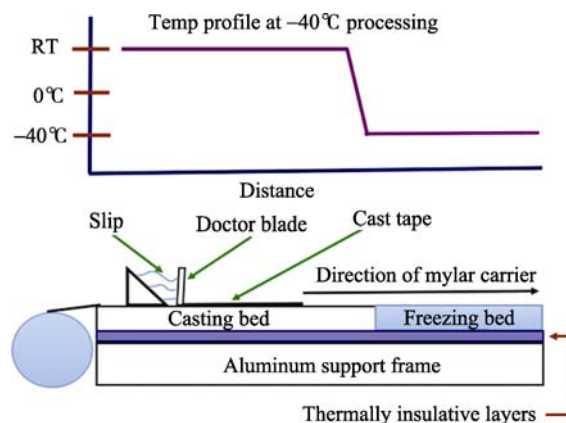


图 21 典型的冻结流延成型装置图^[68]
Fig. 21 Typical freeze-tape-casting apparatus^[68]

化。在众多的冷冻干燥法制备多孔陶瓷的报导中,一般多采用单面冷却的方式,但这种方式有一定的局限性。采用单面冷却方式冷冻水系浆料时,由于固化层的热阻,使得凝固的速率会随着固化层厚度的增加而降低,从而导致薄片间距逐渐增大,使得结构非常不均匀,进而限制产品的应用范围^[34]。为了克服单面冷却方式的不足,由 Deville 等^[21]首先提出了双面冷冻干燥技术,之后 Hoffmann^[72]和 Su^[73]等的课题组分别进行了深入研究,有效地控制了产品结构的均匀性。图 22 为典型的双面冷却装置示意图^[73]。从图中可以看到,冷却时可以从模子的顶端和底部同时冷却浆料,从而产生较为均匀的冷却速率,最终使产品的结构相对均匀。

4.3 冷冻凝胶注模成型(freeze gel casting)

凝胶注模工艺是典型的陶瓷成型方法,利用有机单体聚合将陶瓷粉料悬浮体原位固化,之后经过干燥、排胶、烧结等工艺过程制备陶瓷部件。凝胶注模工艺具有以下优点:坯体强度高,微观结构均匀,常用来制备复杂形状的近净尺寸的陶瓷产品。凝胶注模工艺也常用来制备多孔陶瓷,所获得的产品具有良好的机械性能,但较难获得连通路,且孔径分布也不均匀。而冷冻干燥法则可制备出具有连通路且孔径分布均匀的产品。于是很多研究小组^[24,74-75]将两种技术结合产生了冷冻凝胶注模成型工艺。图 23 为利用冷冻干燥法以及冷冻凝胶注模法获得的多孔氧化铝抗压强度以及气孔率的对比图。从图 23(a)可以看到无论是烧结前还是烧结后,通过冷冻凝胶注模法获得的多孔氧化铝都展现了更好的力学性能;从图 23(b)可以看到,通过冷冻凝胶注模法获得的多孔氧化铝具有较高的孔隙率。总之,冷冻凝胶注模工艺无论在力学性能还是孔隙率上都有了较大改进。

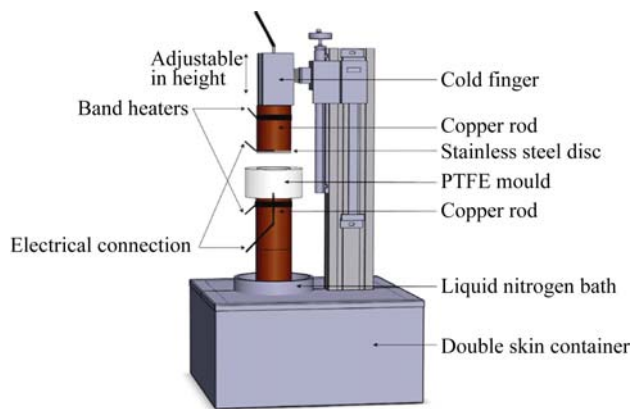


图 22 双面冷却装置示意图^[73]

Fig. 22 Schematic illustration of double-side cooling apparatus^[73]

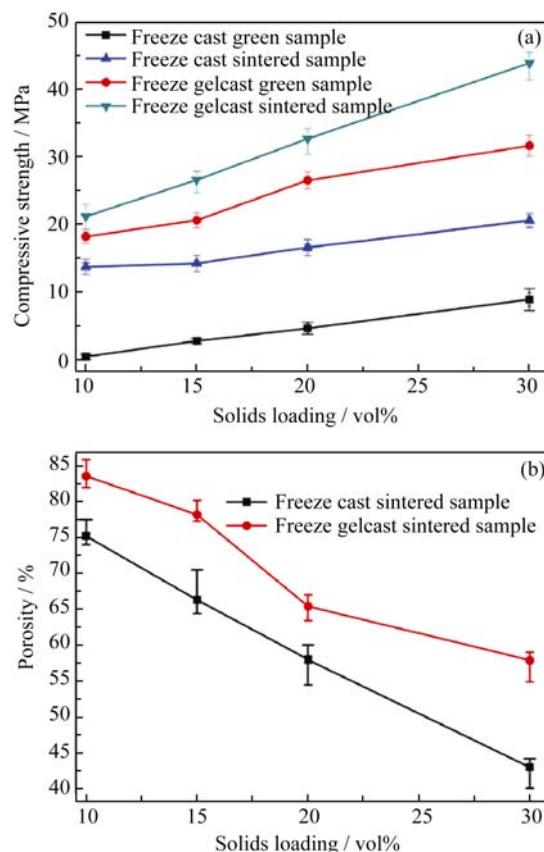


图 23 不同方法获得的多孔氧化铝抗压强度对比(a)和不同方法获得的多孔氧化铝气孔率对比(b)图^[24]

Fig. 23 Compressive strengths of freeze cast and freeze gelcast samples versus solids loading (a) and porosities of the sintered samples versus solids loading (b)^[24]

5 展望

冷冻干燥法在过去几年中得到了迅速的发展并展现出良好的势头,不仅拓宽改进了此项技术而且扩大了制备多孔材料的种类,各种多孔材料通过此法而获得。随着研究的深入,可以预见冷冻干燥技术将会在以下几方面取得进一步发展:

1) 仿生材料的应用研究。冷冻干燥法利用了自然材料(骨、贝壳)中增韧强化的机理来制备多孔材料,因此所获得的多孔材料展现出与自然材料十分相似的特点,比如各向异性、梯度结构等。如何利用此法精确地调控多孔陶瓷的微观结构及性能,获得理想的仿生材料(如松质骨 75%-85%孔隙率,孔径 100~500 μm)^[76]并使之付诸应用将是今后的研究热点之一;

2) 功能性应用的拓展。该法制得的多孔材料目前其应用主要集中于生物材料;但此法获得的多孔陶瓷展现出良好的力学性能和特殊的结构,同时此法对孔的微观结构及形貌具有很强的调控能力,其

应用范围也因此不断拓展。比如, 利用此法可制备氧化铝无机过滤膜^[77], 应用于环保工程; 利用此法可以获得具有梯度结构多孔石墨烯, 应用于能源领域^[78]。因此, 利用冷冻干燥技术的特点, 并结合不同种类的功能材料, 可以极大地丰富此技术的应用, 同时推动新的研究热点。总之, 冷冻干燥制备技术会迎来更大的进步。

参考文献:

- [1] STUDART A R, GONZENBACH U T, TERVOORT E, *et al.* Processing routes to macroporous ceramics: a review. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(6): 1771–1789.
- [2] COLOMBO P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philos. T. R. Soc. A*, 2006, **364**(1838): 109–124.
- [3] SEPULVEDA P, BINNER J G P. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**(12): 2059–2066.
- [4] NANGREJO M R, BAO X J, EDIRISINGHE M J. Preparation of silicon carbide-silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(11): 1777–1785.
- [5] MATOVIC B, BABIC B, EGELJA A, *et al.* Preparation of porous silica ceramics using the wood template. *Mater. Manuf. Process*, 2009, **24**(10/11): 1109–1113.
- [6] TULLIANI J M, MONTANARO L, BELL T J, *et al.* Semi-closed-cell mullite foams: preparation and macro- and micromechanical characterization. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(4): 961–968.
- [7] LI S H, WIJN DE, LAYROLLE P, *et al.* Synthesis of macroporous hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2002, **61**(1): 109–120.
- [8] LIU D M. Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic. *Ceram. Int.*, 1997, **23**(2): 135–139.
- [9] PABST W, GREGOVÁ E, MALANGRÉ D, *et al.* Elastic properties and damping behavior of alumina–zirconia composites at room temperature. *Ceram. Int.*, 2012, **38**(7): 5931–5939.
- [10] BINKS B P. Macroporous silica from solid-stabilized emulsion templates. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(24): 1824–1827.
- [11] AHMAD R, HA J H, SONG I H. Particle-stabilized ultra-low density zirconia toughened alumina foams. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33** (13/14): 2559–2564.
- [12] GONZENBACH U T, STUDART A R, TERVOORT E, *et al.* Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(1): 16–22.
- [13] MORITZ T, RICHTER H J. Ceramic bodies with complex geometries and ceramic shells by freeze casting using ice as mold material. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(8): 2394–2398.
- [14] SOFIE S W, DOGAN F. Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(7): 1459–1464.
- [15] STATHAM M J, HAMMETT E, HARRIS B, *et al.* Net-shape manufacture of low-cost ceramic shapes by freeze-gelation. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1998, **13**(1/2/3): 171–175.
- [16] FUKASAWA T, ANDO M, OHJI T, *et al.* Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(1): 230–232.
- [17] ZHANG H F, HUSSAIN I, BRUST M, *et al.* Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles. *Nat. Mater.*, 2005, **4**(10): 787–793.
- [18] DEVILLE S, SAIZ E, NALLA R K. Freezing as a path to build complex composites. *Science*, 2006, **311**(5760): 515–518.
- [19] DEVILLE S. Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues. *Adv. Eng. Mater.*, 2008, **10**(3): 155–169.
- [20] ARAKI K, HALLORAN J W. Porous ceramic bodies with interconnected pore channels by a novel freeze casting technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(5): 1108–1114.
- [21] DEVILLE S, SAIZ E, TOMSIA A P. Ice-templated porous alumina structures. *Acta Mater.*, 2007, **55**(6): 1965–1974.
- [22] ZHANG Y, ZUO K, ZENG Y P. Effects of gelatin addition on the microstructure of freeze-cast porous hydroxyapatite ceramics. *Ceram. Int.*, 2009, **35**(6): 2151–2154.
- [23] LIU G, ZHANG D, MEGGS C, *et al.* Porous Al₂O₃-ZrO₂ composites fabricated by an ice template method. *Scr. Mater.*, 2010, **62**(7): 466–468.
- [24] ZHANG D, ZHANG Y, XIE R, *et al.* Freeze gelcasting of aqueous alumina suspensions for porous ceramics. *Ceram. Int.*, 2012, **38**(7): 6063–6066.
- [25] ZHANG Y, ZHOU K C, BAO Y X, *et al.* Effects of rheological properties on ice-templated porous hydroxyapatite ceramics. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, 2013, **33**(1): 340–346.
- [26] KORBER C, RAU G, COSMAN M D, *et al.* Interaction of particles and a moving ice-liquid interface. *J. Cryst. Growth.*, 1985, **72**(3): 649–662.
- [27] WEGST U G K, SCHECTER M, DONIUS A E, *et al.* Biomaterials by freeze casting. *Philos. T. R. Soc. A*, 2010, **368**(1917): 2099–2121.
- [28] BOLLING G F, CISSE J. Theory for interaction of particles with a solidifying front. *J. Cryst. Growth.*, 1971, **10**(1): 56–66.
- [29] MACCHETTA A, TURNER I G, BOWEN C R. Fabrication of HA/TCP scaffolds with a graded and porous structure using a camphene-based freeze-casting method. *Acta Biomater.*, 2009 **5**(4): 1319–1327.
- [30] HAN J, HU L, ZHANG Y, *et al.* Fabrication of ceramics with complex porous structures by the impregnate-freeze-casting process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(9): 2165–2167.
- [31] JING L, ZUO K, ZHANG F, *et al.* The controllable microstructure

- of porous Al_2O_3 ceramics prepared via a novel freeze casting route. *Ceram. Int.*, 2010, **36**(8): 2499–2503.
- [32] RODRIGUEZ-PARRA J M, MORENO R, ISABEL NIETO M. Effect of cooling rate on the microstructure and porosity of alumina produced by freeze casting. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2012, **77**(12): 1775–1785.
- [33] YOON H J, KIM U C, KIM J H, *et al.* Macroporous alumina ceramics with aligned microporous walls by unidirectionally freezing foamed aqueous ceramic suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(6): 1580–1582.
- [34] DEVILLE S, SAIZ E, TOMSIA A P. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomater.*, 2006, **27**(32): 5480–5489.
- [35] FU Q, RAHAMAN M N, DOGAN F, *et al.* Freeze casting of porous hydroxyapatite scaffolds. I. processing and general microstructure. *J. Biomed. Mater. Res. B*, 2008, **86B**(1): 125–135.
- [36] FU Q, RAHAMAN M N, DOGAN F, *et al.* Freeze casting of porous hydroxyapatite scaffolds. II. sintering, microstructure, and mechanical behavior. *J. Biomed. Mater. Res. B*, 2008, **86B**(2): 514–522.
- [37] FU Q, RAHAMAN M N, DOGAN F, *et al.* Freeze-cast hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering applications. *Biomater. Mater.*, 2008, **3**(2): 025005.
- [38] LANDI E, VALENTINI F, TAMPIERI A. Porous hydroxyapatite/gelatine scaffolds with ice-designed channel-like porosity for biomedical applications. *Acta Biomater.*, 2008, **4**(6): 1620–1626.
- [39] CHINO Y, DUNAND D C. Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores. *Acta Mater.*, 2008, **56**(1): 105–113.
- [40] LI J C, DUNAND D C. Mechanical properties of directionally freeze-cast titanium foams. *Acta Mater.*, 2011, **59**(1): 146–158.
- [41] WETTLAUER J S, WORSTER M G, HUPPERT H E. Natural convection during solidification of an alloy from above with application to the evolution of sea ice. *J. Fluid Mech.*, 1997, **344**(291-316): 291–316.
- [42] WETTLAUER J S, WORSTER M G, HUPPERT H E. The phase evolution of young sea ice. *Geophys. Res. Lett.*, 1997, **24**(10): 1251–1254.
- [43] YOON B H, LEE E J, KIM H E. Highly aligned porous silicon carbide ceramics by freezing polycarbosilane/camphene solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(6): 1753–1759.
- [44] KOH Y H, SONG J H, LEE E J, *et al.* Freezing dilute ceramic/camphene slurry for ultra-high porosity ceramics with completely interconnected pore networks. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(10): 3089–3093.
- [45] DU J, ZHANG X, HONG C, *et al.* Microstructure and mechanical properties of ZrB_2 -SiC porous ceramic by camphene-based freeze casting. *Ceram. Int.*, 2013, **39**(2): 953–957.
- [46] FARHANGDOUST S, ZAMANIAN A, YASAEI M, *et al.* The effect of processing parameters and solid concentration on the mechanical and microstructural properties of freeze-casted macroporous hydroxyapatite scaffolds. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, 2013, **33**(1): 453–460.
- [47] HONG C, ZHANG X, HAN J, *et al.* Ultra-high-porosity zirconia ceramics fabricated by novel room-temperature freeze-casting. *Scr. Mater.*, 2009, **60**(7): 563–566.
- [48] HONG C, ZHANG X, HAN J, *et al.* Camphene-based freeze-cast ZrO_2 foam with high compressive strength. *Mater. Chem. and Phys.*, 2010, **119**(3): 359–362.
- [49] HOU Z, YE F, LIU L, *et al.* Effects of solid content on the phase assemblages, mechanical and dielectric properties of porous α -SiAlON ceramics fabricated by freeze casting. *Ceram. Int.*, 2013, **39**(2): 1075–1079.
- [50] LEE S H, JUN S H, KIM H E, *et al.* Piezoelectric properties of PZT-based ceramic with highly aligned pores. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(6): 1912–1915.
- [51] LI D, LI M. Preparation of porous alumina ceramic with ultra-high porosity and long straight pores by freeze casting. *J. Porous Mater.*, 2012, **19**(3): 345–349.
- [52] REN L, ZENG Y P, JIANG D. Preparation of porous TiO_2 by a novel freeze casting. *Ceram. Int.*, 2009, **35**(3): 1267–1270.
- [53] YE F, ZHANG J, LIU L, *et al.* Effect of solid content on pore structure and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics produced by freeze casting. *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 2011, **528**(3): 1421–1424.
- [54] YOON B H, KOH Y H, PARK C S, *et al.* Generation of large pore channels for bone tissue engineering using camphene-based freeze casting. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(6): 1744–1752.
- [55] ZHANG Y, HU L, HAN J, *et al.* Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol for porous ceramics. *Ceram. Int.*, 2010, **36**(2): 617–621.
- [56] ZHANG R, FANG D, PEI Y, *et al.* Microstructure, mechanical and dielectric properties of highly porous silicon nitride ceramics produced by a new water-based freeze casting. *Ceram. Int.*, 2012, **38**(5): 4373–4377.
- [57] ZHANG Y, ZUO K, ZENG Y P. Effects of gelatin addition on the microstructure of freeze-cast porous hydroxyapatite ceramics. *Ceram. Int.*, 2009, **35**(6): 2151–2154.
- [58] HAN J, HONG C, ZHANG X, *et al.* Highly porous ZrO_2 ceramics fabricated by a camphene-based freeze-casting route: microstructure and properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**(1): 53–60.
- [59] CHU T M G, ORTON D G, HOLLISTER S J, *et al.* Mechanical and *in vivo* performance of hydroxyapatite implants with controlled architectures. *Biomater.*, 2002, **23**(5): 1283–1293.
- [60] DEL REAL R P, WOLKE J G C, VALLET-REGI M, *et al.* A new

- method to produce macropores in calcium phosphate cements. *Biomater.*, 2002, **23**(17): 3673-3680.
- [61] RAHAMAN M N, FU Q. Manipulation of porous bioceramic microstructures by freezing of suspensions containing binary mixtures of solvents. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(12): 4137-4140.
- [62] LIU X, RAHAMAN M N, FU Q. Oriented bioactive glass (13-93) scaffolds with controllable pore size by unidirectional freezing of camphene-based suspensions: Microstructure and mechanical response. *Acta Biomater.*, 2011, **7**(1): 406-416.
- [63] SOON Y M, SHIN K H, KOH Y H, *et al.* Compressive strength and processing of camphene-based freeze cast calcium phosphate scaffolds with aligned pores. *Mater. Lett.*, 2009, **63**(17): 1548-1550.
- [64] XIA Y, ZENG Y P, JIANG D. Microstructure and mechanical properties of porous Si_3N_4 ceramics prepared by freeze-casting. *Mater. Des.*, 2012, **33**: 98-103.
- [65] YE F, ZHANG J, ZHANG H, *et al.* Effect of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of highly porous silicon nitride ceramics produced by freeze casting. *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 2010, **527**(24/25): 6501-6504.
- [66] LI J, ZUO K, LIU W, *et al.* Porous Al_2O_3 prepared via freeze casting and its biocompatibility. *Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications*. 2010, **210**(537-543): 537-543.
- [67] DEVILLE S. Freeze-casting of porous biomaterials: structure, properties and opportunities. *Mater.*, 2010, **3**(3): 1913-1927.
- [68] SOFIE S W. Fabrication of functionally graded and aligned porosity in thin ceramic substrates with the novel freeze- tape-casting process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(7): 2024-2031.
- [69] CHEN Y, BUNCH J, LI T, *et al.* Novel functionally graded acicular electrode for solid oxide cells fabricated by the freeze-tape-casting process. *J. Power Sources*, 2012, **213**(93-99): 93-99.
- [70] REN L, ZENG Y P, JIANG D. Fabrication of gradient pore TiO_2 sheets by a novel freeze-tape-casting process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(9): 3001-3004.
- [71] WEI P, SOFIE S, ZHANG Q, *et al.* Metal supported solid oxide fuel cell by freeze tape casting. *Solid Oxide Fuel Cells*, 2011, **35**(1): 379-383.
- [72] WASCHKIES T, OBERACKER R, HOFFMANN M J. Control of lamellae spacing during freeze casting of ceramics using double-side cooling as a novel processing route. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(1): S79-S84.
- [73] PREISS A, SU B, COLLINS S, *et al.* Tailored graded pore structure in zirconia toughened alumina ceramics using double-side cooling freeze casting. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**(8): 1575-1583.
- [74] LEE J H, CHOI H J, YOON S Y, *et al.* Porous mullite ceramics derived from coal fly ash using a freeze-gel casting/polymer sponge technique. *J. Porous Mater.*, 2013, **20**(1): 219-226.
- [75] MONMATURAPOJ N, SOODSAWANG W, THEPSUWAN W. Porous hydroxyapatite scaffolds produced by the combination of the gel-casting and freeze drying techniques. *J. Porous Mater.*, 2012, **19**(4): 441-447.
- [76] CHEN P Y, MCKITTRICK J. Compressive mechanical properties of demineralized and deproteinized cancellous bone. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 2011, **4**(7): 961-973.
- [77] BARG S, INNOCENTINI M D M, MELONI R V, *et al.* Physical and high-temperature permeation features of double-layered cellular filtering membranes prepared via freeze casting of emulsified powder suspensions. *Journal of Membrane Science*, 2011, **383** (1/2): 35-43.
- [78] XIE X, ZHOU Y L, BI H C, *et al.* Large-range control of the microstructures and properties of three-dimensional porous graphene. *Science reports*, 2013, **3**(2117): 1-6.