

多孔碳化硅及氧化铝 碳化硅复合膜的制备与性能

沈云进, 卞 强, 漆 虹, 邢卫红, 范益群*

(南京工业大学 化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 以碳化硅(SiC)为骨料,氧化铝(Al_2O_3)为烧结助剂,在空气气氛下反应烧结制备碳化硅多孔陶瓷支撑体,并配制 Al_2O_3 制膜液,采用浸浆法在支撑体表面进行涂膜.重点考察 Al_2O_3 添加量对支撑体的孔隙率、抗弯强度、微观形貌的影响与支撑体的抗热震性能;采用环境扫描电镜(SEM)观察膜层的微观形貌,并对膜层的气体渗透性能、抗热震性能等进行考察.结果表明,当烧结温度为 1500 °C、 Al_2O_3 添加质量数为 10% 时,支撑体的抗弯强度为 31 MPa、孔隙率为 30%,气体渗透系数为 $4\ 000\ \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 0.1\ \text{MPa})$,抗热震性能良好;制备的碳化硅陶瓷复合膜,其平均孔径为 $4.7\ \mu\text{m}$,膜厚为 $110\ \mu\text{m}$,气体渗透系数为 $1\ 917\ \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 0.1\ \text{MPa})$,具有良好的抗热震性能.

关键词: 碳化硅; 陶瓷膜; 抗热震; 高温气体除尘

中图分类号: TQ208.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2013)01-0022-05

在能源、化工、水泥等工业的气固相反应过程中,会产生大量的高温气体,直接排放会造成大量的热能流失和严重的环境污染^[1],传统湿法除尘技术易造成二次污染,不能满足工业化要求,因此市场急切期待开发高效率的新型除尘技术.随着高技术陶瓷膜的出现,为解决这一难题提供了一种切实可行的新型技术路线^[2].

陶瓷膜材料具有抗热震、耐高温、耐酸碱腐蚀等优点,利用材料的多孔性进行除尘^[3],在高温气体除尘领域具有广阔的应用前景.1994年 CeraFilter 公司研制出非对称结构陶瓷膜新工艺,极大地促进了陶瓷过滤器应用的快速发展,非对称陶瓷膜滤料不仅除尘效率极高,而且清灰容易、阻力较低^[4].Lehtovaara 等^[5]认为,以多孔 SiC 为基体的陶瓷过滤材料,是目前应用于高温高压体系最好的候选材料之一.近年来国内外报道了许多 SiC 陶瓷膜支撑体材料的制备方法^[6,7],但对支撑体与膜层的抗热震等性能报道较少.

本研究采用 SiC 作为支撑体材料,耐腐蚀性能

和机械性能较好的 Al_2O_3 作为膜层材料,对支撑体的制备条件、微观结构、抗热震性能与膜层的抗热震性能进行考察,制备出耐高温、抗热震,适合高温气体除尘的非对称 SiC 多孔陶瓷膜.

1 实验部分

1.1 实验原料

采用 SiC 粉体($d_{50}=50\ \mu\text{m}$)作为骨料; Al_2O_3 粉体($d_{50}=0.3\ \mu\text{m}$),作为烧结助剂; Al_2O_3 粉体($d_{50}=11\ \mu\text{m}$)作为膜层材料.

1.2 支撑体制备

在骨料 SiC 粉体中加入不同配比的 Al_2O_3 粉体($d_{50}=0.3\ \mu\text{m}$),机械搅拌混合 2 h;加入适量的 PVA 以提高粉料的可塑性;通过干压成型,在 8 MPa 下压制出直径 30 mm,厚度 3 mm 的圆片状和 $60\ \text{mm} \times 6\ \text{mm} \times 6\ \text{mm}$ 的条状碳化硅多孔陶瓷生坯;经干燥后对生坯进行烧结,烧结温度分别为 1 300,1 400,1 00 °C,升温速率均为 3 °C/min,保温 2 h 后随炉冷却至室温.

收稿日期: 2012-03-31; 修改稿收到日期: 2012-05-16

基金项目: 基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB623406);江苏高校优势学科建设工程资助项目

第一作者简介: 沈云进(1987-),男,江苏盐城人,硕士,从事碳化硅陶瓷膜的制备研究.* 通讯作者, E-mail: yiqunfan@njut.edu.cn

1.3 膜层制备

以 Al_2O_3 粉体 ($d_{50} = 11 \mu\text{m}$) 为原料, 加入分散剂、粘结剂、去离子水等, 经球磨 12 h 后得到稳定且分散均匀的悬浮液, 采用浸浆法将悬浮液涂覆于碳化硅多孔陶瓷支撑体上, 涂膜时间为 30 s, 经干燥、烧结(烧结温度为 1400°C) 后得到 Al_2O_3 膜层。

1.4 样品表征

骨料的平均粒径及粒径分布通过激光粒度测试仪 (Mastersizer 2000, 英国马尔文仪器公司) 测定, 结果如图 1 所示; 支撑体的抗弯强度 (GB1965—80) 采用拉力试验机 (CMT6203, 深圳市新三思材料检测有限公司) 测定, 支点跨距为 40 mm, 加载速度为 0.5 mm/min ; 支撑体的孔隙率采用阿基米德法^[8] 测定; 支撑体的平均孔径及孔径分布采用自动压汞仪 (Poremaster GT-6, 美国康塔仪器公司) 测定; 支撑体与膜层的微观形貌结构采用环境扫描电镜 (Quanta 200, 美国 FEI 公司) 观察; 支撑体与膜层的气体渗透性能采用气体渗透装置测定; 膜层的平均孔径采用气体泡压法 (ASTM F316—03) 测定。

用空冷法与水冷法测试支撑体与膜层的抗热震性能。空冷法一次热循环是将支撑体加热至 500°C , 保温 15 min 后, 迅速取出, 在空气中自然冷却至室温, 然后测支撑体抗弯强度、膜层表面变化情况。水

冷法一次热循环是将支撑体加热至 500°C , 迅速取出, 在温度低于 30°C 的去离子水中冷却, 烘干后测支撑体抗弯强度、膜层表面变化情况。

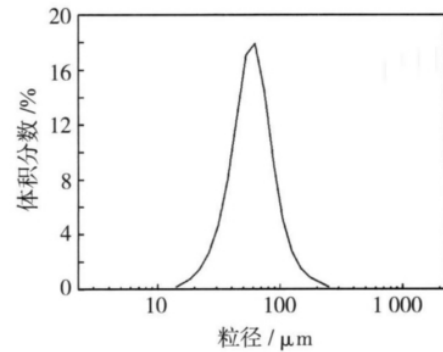


图 1 骨料碳化硅的粒径分布

.1 Particles size distribution of starting sic powders

2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3 含量对支撑体孔隙率与强度的影响

在骨料 SiC 中, 添加不同质量分数 (5%、10%、15%、20%、25% 和 30%) 的烧结助剂 Al_2O_3 , 压制出的支撑体, 经过 1300°C , 1400°C 和 1500°C 烧结后的孔隙率和抗弯强度分别如图 2(a) 和图 2(b) 所示。从图 2(a) 中可以看出, 支撑体的孔隙率随烧结温度的提高而降低, 随 Al_2O_3 添加量的增加而降低。

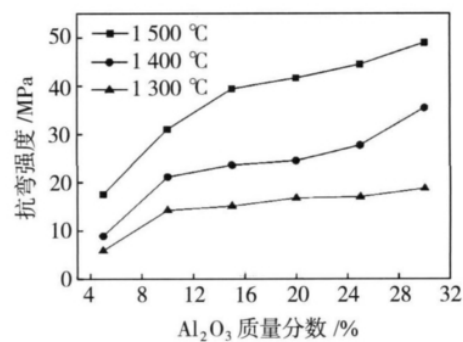
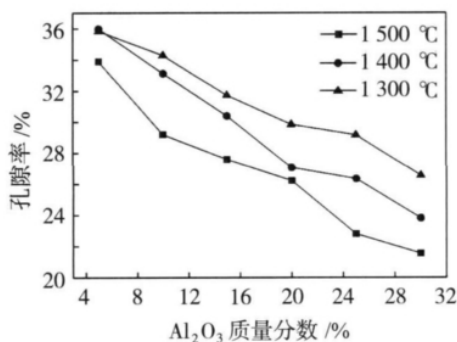


图 2 不同烧结温度下氧化铝添加量对支撑体孔隙率和抗弯强度的影响

Fig. 2 Effect of amount of alumina on open porosity and flexural strength at different sintering temperatures

质量分数为 5% 时, 孔隙率最高可达 36%。图 2(b) 中可以看出, 支撑体的抗弯强度随烧结温度的提高而增加, 随 Al_2O_3 添加量的增加而显著提高。

综合考虑烧结温度和 Al_2O_3 添加量对支撑体孔隙率与抗弯强度性能的影响, 当烧结温度为 1500°C 、 Al_2O_3 添加量为 10% 时, 获得孔隙率和抗弯强度都较高的支撑体, 分别为 30% 和 31 MPa。采用压汞

法对其孔径分布进行测试, 结果如图 3 所示, 从图 3 可以看出, 其孔径分布较窄, 平均孔径为 $12 \mu\text{m}$ 。使用气体渗透装置对支撑体的气体渗透通量进行测试, 当跨膜压差为 0.1 MPa 时, 支撑体气体渗透通量达 $4000 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

2.2 Al_2O_3 含量对支撑体微观结构的影响

微观结构对支撑体的强度、孔隙率、气体渗透通

量等性能影响至关重要. 对反应生成第三相结合骨料颗粒所形成的多孔陶瓷施加外力时,应力主要集

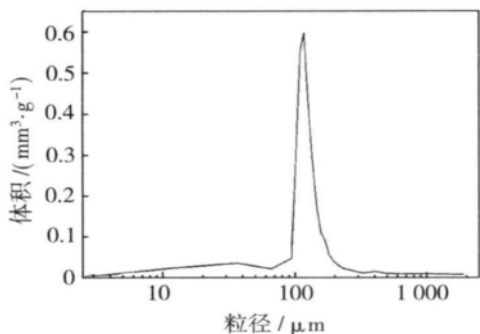
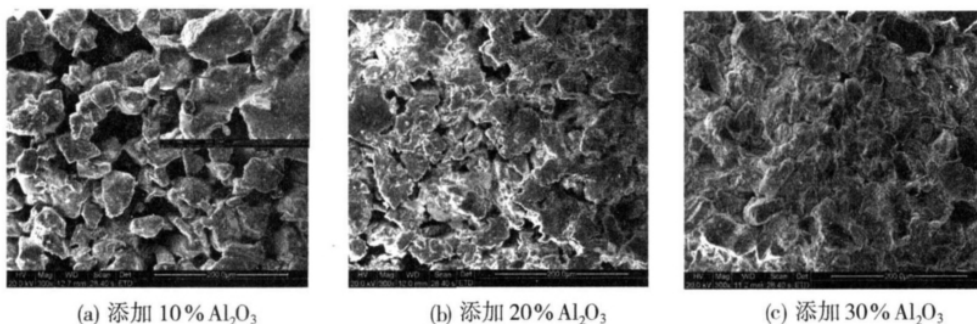


图 3 1 500 °C 条件下烧结的支撑体孔径大小与孔径分布图
Fig. 3 Pore size distribution of the support sintered at 1 500 °C determined by mercury porosimetry

中在颗粒之间的连接颈部,材料的强度取决于颈部的强度^[9]. 图 4 是烧结温度为 1 500 °C,不同 Al₂O₃ 含量的碳化硅支撑体断面微观结构. 当 Al₂O₃ 添加量为 10% 时, SiC 颗粒堆积疏松,存在大量的贯穿孔道,且孔道尺寸相对较大,造成了支撑体孔隙率相对较大;同时, SiC 部分氧化的 SiO₂, 与 Al₂O₃ 反应生成莫来石^[10], 如图 5 所示, 可以看到支撑体内有明显的莫来石相生成. 莫来石相在 SiC 颗粒之间形成烧结颈部, 维持支撑体的强度. 当 Al₂O₃ 添加质量分数为 20%、30% 时, 莫来石生成量增加, 烧结颈部数量随之增加, 且部分烧结颈部逐渐变粗, 填充在孔道之中, 从而导致支撑体孔隙率的降低与强度的增加.



(a) 添加 10% Al₂O₃ (b) 添加 20% Al₂O₃ (c) 添加 30% Al₂O₃
图 4 不同 Al₂O₃ 含量对支撑体微观形貌的影响

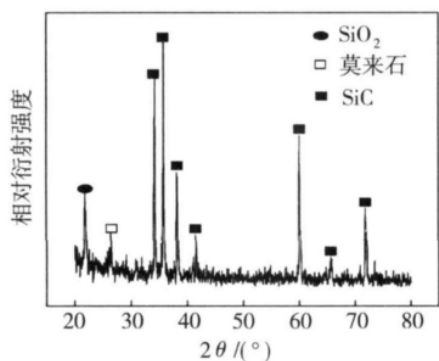


图 5 烧结温度为 1 500 °C, Al₂O₃ 质量分数为 10%, SiC 多孔陶瓷支撑体的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of SiC porous support with 10% Al₂O₃ sintered at 1 500 °C

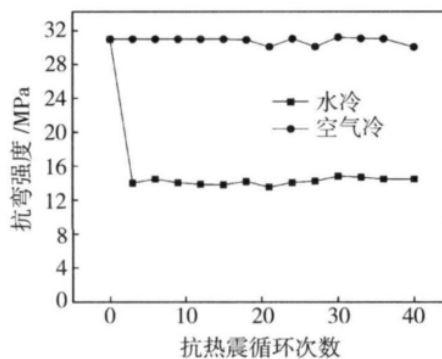


图 6 抗热震循环次数对 SiC 多孔陶瓷支撑体抗弯强度的影响
Fig. 6 Effects of the number of quenching cycles on flexural strength

2.3 SiC 多孔陶瓷支撑体的抗热震性能

采用空冷法考察支撑体的抗热震性能, 从图 6 可以看出支撑体在空气中经 40 次热循环, 强度没有明显的改变, 说明支撑体具有良好的抗热震性能, 抗热震性能明显优于 Al₂O₃ 等氧化物多孔陶瓷材料^[11,12]. 为了进一步考察支撑体的抗热震性能, 采

用水冷法考察支撑体的抗热震性能, 水的热传导系数 0.63 W/(m·K), 远大于空气的热传导系数 0.02 W/(m·K), 在去离子水中经 3 次热循环, 抗弯强度从 31 MPa 降为 15 MPa, 经 40 次热循环, 其抗弯强度仍维持在 15 MPa, 仍然具有一定的抗热震性能. 这主要是因为支撑体内主要存在 SiC、SiO₂、莫来

石三相, SiC 高温烧结过程中部分氧化生成 SiO_2 , SiC 和莫来石的热膨胀系数为 $4.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $4.3 \times 10^{-6}/\text{K}$, 可见二者的热膨胀系数非常接近, 而 SiO_2 的热膨胀系数为 $0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$, 与 SiC 和莫来石的热膨胀系数相差较大, 在急冷急热过程中, 因膨胀收缩的不同导致 SiO_2 与 SiC、 SiO_2 与莫来石之间的开裂。

2.4 对支撑体进行涂膜

配制固含量质量分数分别为 50%、55%、60% 和 65% 的 Al_2O_3 制膜液, 通过浸浆法在支撑体表面进行涂膜, 膜厚随固含量的影响如图 7 所示。

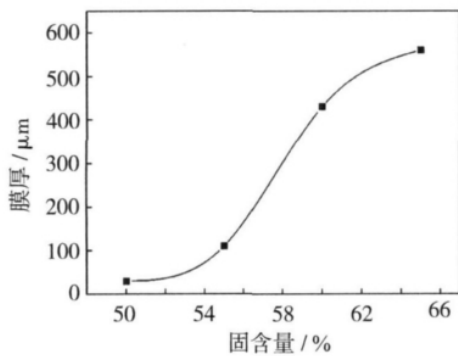


图 7 制膜液固含量对膜厚的影响

Fig. 7 The effect of solid content of suspension on membrane thickness

从图 7 可以看出, 膜厚随固含量的增加单调增加, 固含量质量分数从 55% 至 60%, 膜厚增加较快, 之后趋于平缓. 当固含量质量分数为 50%, 膜层较薄, 支撑体局部未被膜层覆盖. 固含量质量分数为 55%, 膜层表面与断面电镜照片如图 8 所示. 由图 8(a) 可以看出, 膜表面完整无缺陷, 颗粒堆积形成了明显的孔道; 从图 8(b) 可以看出, Al_2O_3 膜层厚度约为 $110 \mu\text{m}$ 且比较均匀, 涂膜效果良好, 膜层没有明显的缺陷。

采用气体泡压装置测得膜层平均孔径为 $4.7 \mu\text{m}$. 当压力为 0.1 MPa 时, 膜层气体渗透通量达 $1917 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 迟伟光等^[9] 添加碳粉造孔剂, 干压成型工艺制备对称碳化硅多孔陶瓷; Liu 等^[13] 在骨料中添加有机单体, 凝胶注模工艺制备对称莫来石多孔复合陶瓷, 保证平均孔径与过滤精度的同时, 添加造孔剂与添加有机物含量, 提高对称多孔陶瓷孔隙率, 进而减小其与非对称多孔陶瓷膜气体渗透性能的差距, 但易对多孔陶瓷的抗弯强度和抗热震等性能造成较大影响, 不利于高温气体过滤

的实际使用。

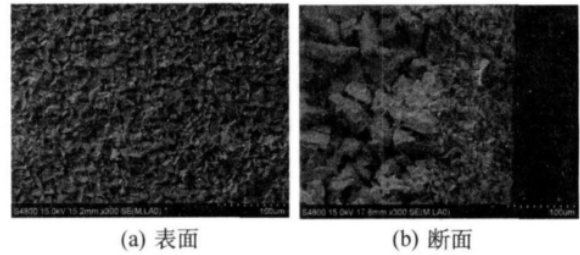


图 8 Al_2O_3 膜的 SEM 照片

Fig. 8 SEM micrograph of the Al_2O_3 membrane

2.5 膜层抗热震性能考察

采用水冷法对膜层的抗热震性能进行考察, 发现经过 50 次热循环之后, Al_2O_3 膜层表面仍然没有出现宏观裂纹和剥落现象, 抗热震性能优于普通 ZrO_2 等涂层材料^[14]. SiC 支撑体烧结过程中, 表面会氧化生成一层 SiO_2 , 烧结制备膜层时, 部分 Al_2O_3 颗粒会与这层 SiO_2 反应生成莫来石. 刘有智等^[15] 认为由于莫来石的生成, 提高膜层与支撑体的热匹配程度, 进而提高膜层与支撑体的结合强度, 使膜层在一定次数热循环内不易发生裂纹和剥落现象. 对于过滤材料, 膜层的渗透通量与过滤精度至关重要. 膜层在高温热震后若膜层出现裂纹或产生缺陷后, 渗透通量会增加. 对经过热震后的膜层进行气体渗透通量测试, 当跨膜压差为 0.1 MPa 时, 膜层气体通量为 $1933 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 说明热震对膜层气体渗透通量影响较小。

3 结论

1) 在 $1300 \sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结温度范围内, SiC 支撑体孔隙率随烧结助剂 Al_2O_3 添加量的增加而降低, 抗弯强度随 Al_2O_3 添加量的增加而提高. 烧结助剂 Al_2O_3 含量一定时, SiC 支撑体孔隙率随烧结温度提高而降低, 抗弯强度随烧结温度升高而增加。

2) 采用空冷法测试 SiC 支撑体的抗热震性能, SiC 支撑体强度维持在 31 MPa 左右; 采用水冷法支撑体强度从 31 MPa 变为 15 MPa , 主要原因是支撑体内部 SiO_2 与 SiC、 SiO_2 与莫来石热膨胀系数的差异。

3) 配制 Al_2O_3 制膜液, 通过浸浆法在支撑体上涂膜, 所制得的 Al_2O_3 膜层平均孔径为 $4.7 \mu\text{m}$, 膜厚为 $110 \mu\text{m}$, 气体渗透系数为 $1917 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$, 并具有良好的抗热震性能。

参考文献:

- [1] 宋景郊. 高温除尘技术发展和耐高温滤材的市场前景[J]. 化工装备技术, 2002, 23(5): 19-21.
- [2] 陶文亮, 田蒙奎, 聂登攀. 无机膜在高温气体除尘中的试验研究[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(1): 35-38.
- [3] 刘会雪, 刘有智, 孟晓丽. 气体高温除尘技术研究进展[J]. 煤气与热力, 2008, 28(10): 18-22.
- [4] Jo Y M, Huchison R, Raper J A. Preparation of ceramic membrane filters, from waste fly ash, suitable for hot gas cleaning[J]. Waste Manage Res, 1996, 14(3): 281-295.
- [5] Lehtovaara A, Mojtahedi W. Ceramic-filter behavior in gasification[J]. Bioresour Technol, 1993, 46(1-2): 113-118.
- [6] Dey A, Kayal N, Chakrabarti O. Preparation of mullite bonded porous SiC ceramics by an infiltration method[J]. J Mat Sci, 2011, 46(16): 5432-5438.
- [7] Zhou Y, Fukushima M, Miyazaki H, *et al.* Preparation and characterization of tubular porous silicon carbide membrane supports[J]. J Membr Sci, 2011, 369(1-2): 112-118.
- [8] 黄仲涛, 曾昭槐, 钟邦克, 等. 无机膜技术及其应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998: 104-155.
- [9] 迟伟光, 江东亮, 黄征仁, 等. 碳化硅多孔陶瓷的制备及烧结研究[J]. 化学学报, 2003, 61(12): 2002-2007.
- [10] Ding S Q, Zeng Y P, Jiang D L. In-situ reaction bonding of porous SiC ceramics[J]. Mat Charact, 2008, 59(2): 140-143.
- [11] 张 彪, 郭景昆, 诸培南, 等. 抗热震陶瓷材料的设计[J]. 硅酸盐通报, 1995, 3: 35-40.
- [12] 张桂花, 仲兆祥, 邢卫红. 多孔陶瓷材料的抗热震性能[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(9): 6-9.
- [13] Liu Y F, Liu X Q, Wei H, *et al.* Porous mullite ceramics from national clay produced by gelcasting[J]. Ceram Int, 2001, 27: 1-7.
- [14] Wang W Q, Sha C K, Sun D Q. Microstructural feature, thermal shock resistance and isothermal oxidation resistance of nanostructured zirconia coating[J]. Mat Sci Eng A, 2006, 424(1-2): 1-5.
- [15] 刘有智, 谷 磊, 申红艳, 等. 碳化硅多孔陶瓷支撑体表面涂层研究[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(5): 51-55.

Fabrication and characterization of porous SiC support and Al₂O₃/SiC composite membrane

SHEN Yunjin, BIANQ Qiang, QI Hong,
XING Weihong, FAN Yiqun

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The Al₂O₃/SiC ceramic membrane was prepared by dip-coating method. Porous SiC ceramic support was fabricated with SiC powders as the aggregate and Al₂O₃ as the ceramic binder. The effects of Al₂O₃ contents on open porosity, flexural strength, microstructure, the thermal shock resistance of the support were investigated. The results showed that when the support with 10% Al₂O₃ was sintered at 1 500 °C, the open porosity reached to 30%, the flexural strength arrived at 31 MPa, the support had high gas permeability and excellent thermal shock resistance. After dip-coating, the surface and cross-section of the membrane were observed by SEM. The gas permeability and thermal shock resistance of the membrane were investigated. The results showed that the average pore size of the membrane was 4.7 μm, membrane thickness was 110 μm, gas permeability was 1 917 m³/(m² · h · 0.1 MPa) and the membrane had good thermal shock resistance.

Key words: silicon carbide; ceramic membrane; thermal shock resistance; high temperature gas dust removal