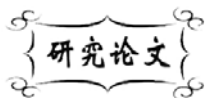


中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 06-0432-09
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.06.004



连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料制备工艺研究

薛友祥, 王 响, 张久美, 唐钰栋, 赵世凯

山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

摘 要: 本文以连续高硅氧纤维和莫来石纤维为主要原料, 采用硅-硼体系高温结合剂, 研究了纤维缠绕制备连续纤维增强的陶瓷纤维过滤材料制备工艺, 并对其影响过滤材料的诸因素进行分析。结果表明: 烧成温度为 850°C 时制成的纤维过滤材料气孔率不低于 70%, 机械强度不低于 5 MPa; 1 m/min 风速下过滤阻力不大于 200 Pa, 纤维过滤材料具有较好的断裂韧性。

关键词: 连续纤维; 缠绕成型; 过滤

Preparation of Continuous Fiber Reinforced Ceramic Fiber Filtration Material

XUE You-Xiang, WANG Xiang, ZHANG Jiu-Mei, TANG Yu-Dong, ZHAO Shi-Kai

Shandong Industrial Ceramic Research & Design Institute Co., Ltd., Zibo 255000, China

Abstract: The preparation process of continuous fiber reinforced ceramic fiber filtration material by fiber winding was studied with continuous high-silica fiber, mullite fiber and silicon-boron high temperature binder system, and the factors affecting the filtration performance were analyzed. The results show that, as the sintering temperature is 850°C, a porosity larger than 70%, mechanical strength higher than 5.0 MPa and filtration resistance lower than 200 Pa (1 m/min speed) were obtained for the fiber filtration material. The fiber filtration material exhibits good fracture toughness.

Key words: Continuous fiber; Filament winding; Filtration

陶瓷纤维过滤材料具有过滤阻力低、体积密度小、热稳定性好等特点, 在高温气体净化领域具有广阔的应用市场。从纤维过滤材料结构构成来分, 陶瓷纤维过滤材料包括真空抽滤成型的短纤维过滤材料以及采用编制或缠绕工艺制备的连续纤维增强的陶瓷纤维复合过滤材料^[1-3]。其中, 缠绕工艺制备连续纤维增强的陶瓷纤维复合过滤材料主要工作原理为: 连续纤维以一定角度沿真空成型模

收稿日期: 2019-01-09

收到修改稿日期: 2019-11-12

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017FB0310400)。

通讯作者: 薛友祥 (1965 -), 男, 山东平昌人, 教授级高工。E-mail: xyxgty@sina.com。

进行缠绕,并在缠绕过程中通过与含有高温结合剂的短纤维浆料充分复合,成型坯体经高温烧结制成连续纤维与短纤维复合的陶瓷纤维过滤材料。连续纤维缠绕构成过滤材料的骨架,复合大量短纤维增加了材料的微孔结构。与传统真空抽滤成型的短纤维陶瓷过滤材料和刚性陶瓷过滤材料相比,这种连续陶瓷纤维与短纤维复合的陶瓷纤维过滤材料既解决了采用颗粒堆积原理制成的刚性陶瓷过滤元件易发生灾难性脆性断裂的技术难题,又克服了真空抽滤成型短纤维陶瓷过滤材料因机械强度低而导致的耐磨蚀性差、使用寿命短等问题,具有更优良的性能和更广泛的适用范围。

为提高热气体净化用高温陶瓷过滤材料的断裂韧性和抗热震能力,满足增压流化床燃烧(Pressurized Fluidized Bed Combustion, PFBC)、整体煤气化联合循环发电系统(Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC)等高温、高压环境下过滤元件长期使用下的操作稳定性、安全性,20世纪90年代,美国、德国等逐渐发展了第二代先进的连续陶瓷纤维增强高温过滤材料^[4,5]。

美国杜邦公司开发了一种型号为PRD-66陶瓷纤维过滤材料^[6],它是以玻璃纤维为主要原料,以富氧化铝原料作为高温结合剂,采用纤维缠绕工艺制成的一种烛型过滤元件。这种纤维过滤材料室温强度可以达到8.0 MPa,最高使用温度可以达到1200°C。

美国Mcderrmott公司以3M公司生产的Nextel™ 610连续纤维(30 wt% ~ 40 wt% 莫来石、60 wt% ~ 70 wt% α -Al₂O₃、纤维直径10 μ m ~ 12 μ m)和Saffil™短切纤维(Al₂O₃含量94 wt% ~ 95 wt%,其余为SiO₂)为主要原料、硅、铝溶胶做高温结合剂,采用纤维缠绕技术,制备出连续纤维增强的高性能陶瓷纤维过滤元件^[7]。Mcderrmott公司开发的这种纤维过滤材料室温抗压强度达到6.0 MPa以上,在3 cm/s风速下过滤阻力在800 Pa左右,可长期在300°C ~ 950°C温度范围内使用。美国西门子西屋电力研究院曾对这种纤维过滤材料进行长时间实验观察,发现高温下经过10000 h长期暴露后,材料压缩强度基本没有变化。

另外,3M公司也采用连续纤维缠绕和化学气相渗透(Chemical Vapor Infiltration, CVI)技术开发出一种CVI-SiC复合型纤维过滤元件^[8],这种过滤元件是由Nextel™ 610纤维缠绕层和化学气相渗积SiC过滤层构成,具有非常低的透气阻力和优异的耐高温性能,在过滤风速5 cm/s条件下,气体过滤阻力仅300 Pa左右,可满足1000°C以上高温气体净化,被认为是PFBC和IGCC等先进燃煤发电系统高温高压粒子净化用最先进过滤材料之一。

缠绕工艺制备连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料目前已有许多专利报导。其中美国专利US5836587涉及到一种缠绕法制备连续纤维增强陶瓷过滤材料的制备方法,其工艺原理如图1所示:连续纤维以45°角方向沿成型模具缠绕,短纤维浆料附着在连续纤维上,在0.05 MPa ~ 0.08 MPa真空下涂敷成型模具上,缠绕后坯体采用波姆石溶胶浸渍,在500°C干燥脱模后高温烧成。另外,美国专利US4092194、欧洲专利EP19920913596等对缠绕工艺也都有相关报道。

本文以连续高硅氧纤维和短切莫来石纤维为主要原料,采用纤维缠绕工艺制备了连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料,并对影响陶瓷纤维过滤材料性能的各影响因素进行了分析。

1 实验过程

1.1 原料及配方

以连续高硅氧纤维、多晶莫来石纤维、堇青

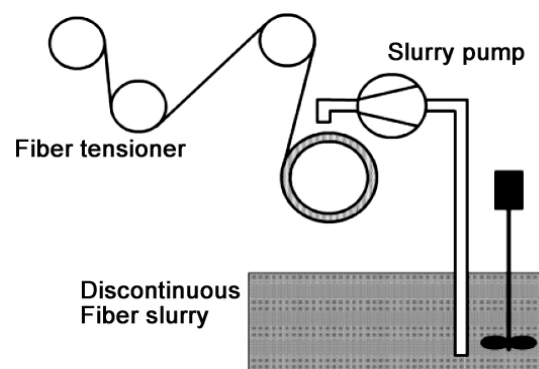


图1 纤维缠绕工艺流程
Figure 1 Process flow for fiber winding

石陶瓷骨料为原料, 采用硅硼系结合剂, 开展了连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料的研究开发工作。实验采用的主要原料性能及配方工艺如表 1 和表 2 所示。其中配方体系中连续纤维主要构成过滤材料骨架, 短切纤维提高过滤材料孔隙结构, 加入堇青石骨料主要是为了提高过滤材料刚度, 硅硼系结合剂主要提高纤维过滤材料的机械强度。

表 1 主要原料性能
Table 1 Performance of main raw materials

Raw material	Performance
Continuous high silica fibre	SiO ₂ content: ≥ 96 wt%; Fiber diameter: 3 μm ~ 7 μm; Softening point: 1600°C; Working temperature: 900°C; Line density: 480 Tex
Polycrystalline mullite fiber	Al ₂ O ₃ content: 72 wt% ~ 80 wt%; SiO ₂ content :18 wt% ~ 27wt%; Diameter: 3 μm ~ 5 μm; Maximum temperature: 1700°C
Cordierite aggregate	Al ₂ O ₃ content: 31 wt% ~ 35 wt%; SiO ₂ content: 47 wt% ~ 51 wt%; MgO content : 12 wt% ~ 15 wt%; Density:1.6 g/cm ³ ; Particle diameter: 150 μm ~ 200 μm
Silica sol	Solid content: 30 wt%
Boric acid	Purity: ≥ 99.9%

表 2 纤维过滤材料工艺配比
Table 2 Compositions for preparing fiber filtration material

Continuous fiber	Polycrystalline mullite fiber	Cordierite aggregate	SiO ₂ -B ₂ O ₃ binder
20 wt% ~ 30 wt%	40 wt% ~ 50 wt%	10 wt% ~ 20 wt%	15 wt% ~ 25 wt%

1.2 制备工艺

实验采用制备工艺流程为: 短纤维剪切、分散 → 短纤维浆料制备 → 连续纤维缠绕 → 坯体干燥、脱模 → 烧成。

首先, 莫来石多晶纤维按 8 wt% ~ 15 wt% 浓度放入水中, 在高速剪切分散机中以 600 rpm 的速度分散 25 min ~ 30 min; 然后加入一定量的堇青石骨料和按比例配制的硅溶胶和硼酸混合液, 继续搅拌 15 min ~ 20 min; 最后加入一定量的羧甲基纤维素, 调整纤维浆料黏度至 6000 Pa·s ~ 8000 Pa·s, 制备出稳定的短纤维浆料。

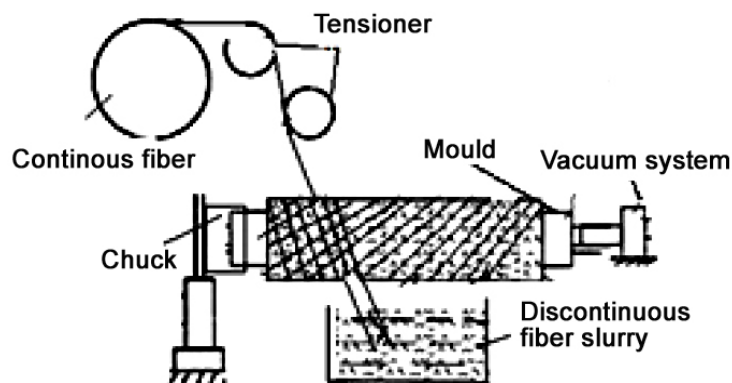


图 2 本研究所用的纤维缠绕工艺流程
Figure 2 Fiber winding process used in the present study

然后,按图 2 所示工艺缠绕成型。缠绕过程中,连续高硅氧纤维经过短纤维浆料池并以 45° 角方向沿多孔真空模具连续缠绕,短纤维浆料在连续纤维带动下,按长短 1:(1~2) 比例复合到连续纤维中。缠绕过程中真空度控制在 $0.02\text{ MPa} \sim 0.05\text{ MPa}$ 。通过缠绕过程中连续纤维与短纤维浆料充分复合,形成高孔隙率的连续纤维增强坯体,然后经 100°C 干燥脱模、 $800^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 高温烧成制成连续纤维与短纤维复合的陶瓷纤维过滤材料。

1.3 性能测试与表征

实验采用样品尺寸为 $\phi 60\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 。其中孔径采用气泡实验法测试,气孔率采用吸水法测试。机械强度为径向抗压强度,采用电子万能试验机测试 (WDW-50S, 济南时代新光仪器有限公司),过滤阻力为标准工况条件下 1 m/min 风速时的压降 (Pa)。

2 结果与讨论

本文分别就连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料的微观结构、微孔性能、机械性能及过滤阻力进行测试,并就短纤维浆料制备工艺、浆料性能、长短纤维复合比例、结合剂加入量及烧成温度等对纤维过滤材料的微孔性能、机械性能及过滤性能影响进行了研究分析。

2.1 显微结构

图 3 为采用缠绕工艺制备的连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料显微结构图片。从图 3 (a) 可以看出,连续纤维形成整个过滤材料的骨架,短纤维则紧密复合在连续纤维之间,结合较密切。而从图 3 (b) 也可以明显看出,结合剂在高温下玻化程度较好,在高温结合剂作用下,短纤维之间结合牢固,赋予过滤材料较高机械强度,并且纤维之间形成较高的孔隙结构,有利于降低材料的过滤阻力。

2.2 长短纤维复合比例对纤维过滤材料影响

连续纤维增强的陶瓷纤维过滤材料中,连续纤维通过缠绕形成过滤材料骨架,短纤维通过复合形成过滤材料微孔结构。一般说来,连续纤维加入量越高,缠绕形成材料的密实度也就较高,强度也就愈大,而孔隙率会愈低。反之,随着复合短纤维比例提高,由短纤维交叉形成孔隙结构提高,导致纤维过滤材料结合强度相应降低。针对这一点,实验通过控制短纤维浆料浓度和粘度,获得了不同长短纤维比例复合的陶瓷纤维过滤材料,并对结果进行了对比分析。实验结果表明:在长短纤维比例为 1:1 的情况下,纤维过滤材料的孔隙率仅为 62%;当长短纤维比例提高到 1:2 时,获得的纤

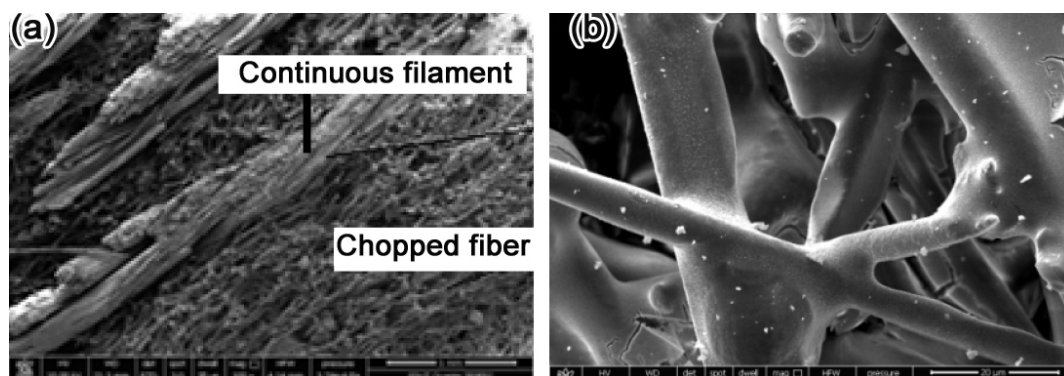


图 3 过滤材料的显微结构

Figure 3 Microstructure of the prepared filtration material

维过滤材料气孔率提高到 74%，体积密度由 0.75 g/cm³ 降低到 0.64 g/cm³，而机械强度则由 8.7 MPa 降低到 5.8 MPa。由此可见，要获得良好性能的复合纤维过滤材料，控制成型过程中连续纤维与短纤维比例是非常重要的。

2.3 短纤维长度对过滤材料性能影响

连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料的孔隙结构一方面由连续纤维缠绕形成，另一方面更是主要由短纤维交织而成的空间网络结构构成，相对来说，短纤维长度对其形成孔隙结构影响更大。本文分别通过控制短纤维短切及浆料搅拌时间，制备了不同纤维长度的短纤维浆料，研究了短纤维长度比对复合过滤材料性能影响规律。

实验采用纤维浆料浓度为 10 wt%、长短纤维比列为 1:2，烧成温度 850°C，复合不同短纤维长度样品所测得孔径、抗压强度与过滤阻力曲线分别如图 4 和图 5 所示。

从图 4 可以看出，连续纤维增强纤维过滤材料微孔性能受复合短纤维长度影响较大，当短纤维平均长度为 1 mm 时，测得的平均孔径大小为 40 μm 左右，而当短纤维长度增加到 5 mm 时，尽管材料孔隙率没有发生大变化，但其平均孔径却增大到 60 μm 左右。这是因为随着短纤维长度提高，由短纤维自由交叉形成过滤材料网络空间增大，导致气孔孔径增大。另外，从图 5 又可以看出来，随着短纤维长度提高，材料中的孔径增大，材料过滤阻力会明显降低。比如，当纤维平均长度为 1 mm 时，1 m/min 风速下纤维过滤材料压降约为 340 Pa；而当纤维长度提高到 5 mm，相同条件下过滤材

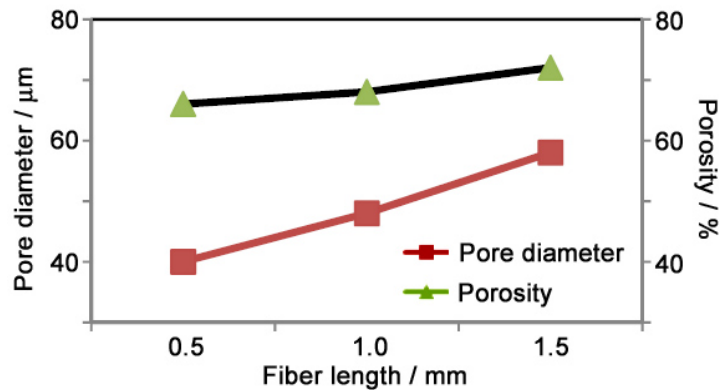


图 4 短纤维长度对材料微孔性能影响

Figure 4 The influences of fiber length on the microporous performance

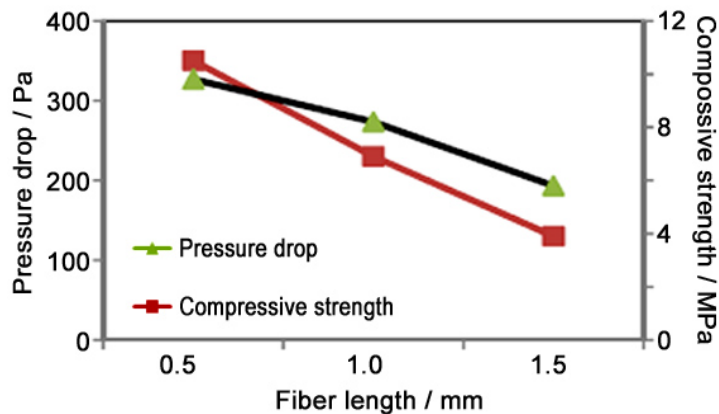


图 5 短纤维长度对阻力和强度影响影响

Figure 5 The influences of fiber length on the resistance and strength

料压降只有 150 Pa 左右, 透气阻力明显降低。随着短纤维长度提高, 纤维与结合剂的结合点减少, 机械强度也会明显降低, 当短纤维长度由 1 mm 增加到 5 mm 时, 过滤材料机械强度降低 50% 以上。

2.4 结合剂配比及加入量对过滤材料影响

纤维过滤材料的强度主要由两方面提供, 一是连续纤维缠绕形成骨架支撑强度, 另一方面来自高温结合剂与纤维之间的结合强度。虽然结合剂通常只占过滤介质的一小部分, 但所使用的结合剂系统对过滤材料微孔性能和机械性能的影响至关重要。本文对结合剂配方体系及其加入量对过滤材料的性能影响规律进行了实验分析。

目前已研究开发的陶瓷纤维过滤材料高温结合剂主要包括硅溶胶、铝溶胶、磷酸盐类结合剂等。其中铝溶胶做结合剂, 需要在较高的温度下才能具有良好的机械强度, 磷酸盐结合氧化铝纤维过滤材料具有更好的微孔状态和更高的结合强度^[9], 但对一般陶瓷纤维具有较强的腐蚀性。本文以硅溶胶作结合剂, 通过引入硼类化合物形成低温玻璃相的结合方式, 将纤维牢固结合在一起, 并研究了结合剂中 Si/B 比及在纤维中加入量对过滤材料各项性能的影响。

实验采用 30 wt% 硅溶胶和硼酸作为结合剂主要原料, 通过调整硅/硼比例及浆料制备过程结合剂加入量, 制备了不同性能连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料。

图 6 示出不同硅、硼摩尔比的结合剂加入量对过滤材料孔隙率和强度的影响规律。从图 6 可以看出, 在相同工艺条件下, 随着结合剂中 Si/B 摩尔比提高, 在相同烧成温度下会有更多的硅硼玻璃相形成, 由于结合剂玻化程度提高, 更多的结合剂从纤维空隙之间浸润到纤维表面, 导致过滤材料的气孔率增加, 纤维之间结合强度明显提高。如在结合剂 Si/B 为 3:1、加入量为 25 wt% 的情况下, 经 850°C 烧结后, 纤维过滤材料气孔率为 68%, 径向抗压强度为 5.7 MPa; 而当结合剂 Si/B 比提高到 3:2 时, 同样工艺条件下获得的过滤材料气孔率为 72%, 径向抗压强度也提高到 6.8 MPa 以上。另外, 实验结果也表明, 采用同样 Si/B 比的结合剂, 当纤维过滤材料中结合剂加入量由 20 wt% 提高到 30 wt% 时, 所获得的纤维过滤材料气孔率明显降低, 而强度则有较大提高。这说明随着结合剂加入量提高, 过滤材料中纤维与结合剂的接触面积增大, 纤维之间结合强度也会明显提高, 但同时会有更多结合剂填充在纤维过滤材料孔道中, 造成过滤材料孔径减小、气孔率降低, 从而严重影响过滤材料过滤阻力。由图 7 可以看出, 在 Si/B 为 3:2 的情况下, 当结合剂加入量为 20% 时, 1 m/min 风速下过滤材料的压降只有 80 Pa; 而当结合剂加入量提高到 30 wt% 时, 相同风速下的压降则提高到 240 Pa, 阻力增加明显。

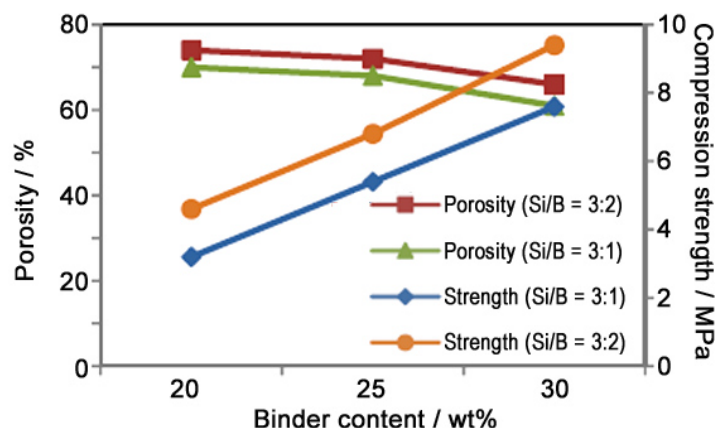


图 6 结合剂加入量对气孔率和强度影响

Figure 6 Influence of amount of binder agent on the porosity and strength

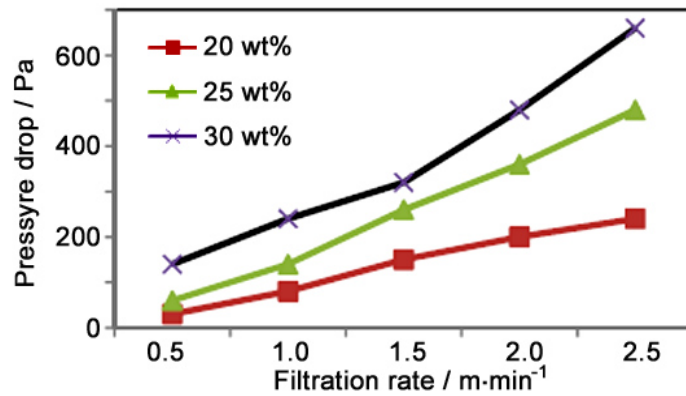


图 7 不同结合剂加入量对过滤阻力曲线的影响

Figure 7 Effect of binder addition amount on the filtration resistance curve

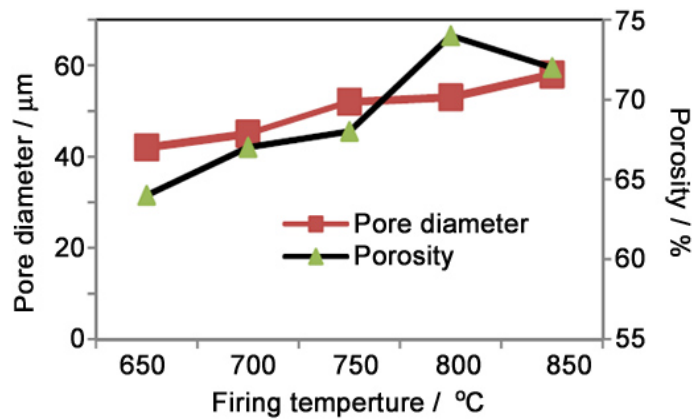


图 8 烧成温度对微孔性能影响

Figure 8 The influence of sintering temperature on microporous properties

3.5 烧成温度对纤维过滤材料性能影响

采用硅硼结合剂体系, 在 Si/B 为 3:2 情况下研究了坯体烧成温度对纤维过滤材料性能的影响。图 8 为不同烧成温度下纤维过滤材料孔径及气孔率变化曲线。可以看出, 随着烧成温度提高, 由于硅硼结合剂体系会逐渐形成低熔点玻璃结合相, 结合剂与纤维表面浸润能力增强, 填充在孔道内的结合剂会逐渐浸润到纤维表面, 使纤维过滤材料孔径会逐渐变大、气孔率也会有一定提高。

当然, 随着烧成温度提高, 由于材料孔径增大、气孔率提高, 导致材料透气性能提高, 过滤阻力明显降低 (图 9)。如烧成温度为 750°C 时, 测得材料孔径为 50 μm、气孔率为 67%, 这时在 1 m/min 过滤风速下, 纤维过滤材料过滤压降为 280 Pa; 而当烧成温度提高到 850°C 时, 由于材料孔径提高到 58 μm, 气孔率也提高到 72%, 在同样过滤风速 (1 m/min) 条件下, 所测得过滤材料压降下降到 150 Pa 以下, 下降幅度超过接近 50%。

另外, 从纤维过滤材料结合机理也可以看出, 随着烧成温度提高, 结合剂与纤维之间高温浸润性增强, 结合力提高, 因此机械强度也会明显提高 (图 10)。如 750°C 烧成后测得纤维过滤材料径向压缩强度为 1.13 MPa; 但当烧成温度提高到 850°C 时, 径向抗压强度则提高到 5.8 M, 机械强度提高明显。但从径向压力压变测试结果 (图 11) 可以看出, 随着烧成温度提高, 由于粘附在纤维表面的结合剂玻化程度提高, 导致纤维脆性增大, 所获得的纤维过滤材料压碎、变形区间明显减少, 韧性大大降低。因此合理控制烧成温度也是获得良好性能纤维过滤材料主要因素之一。

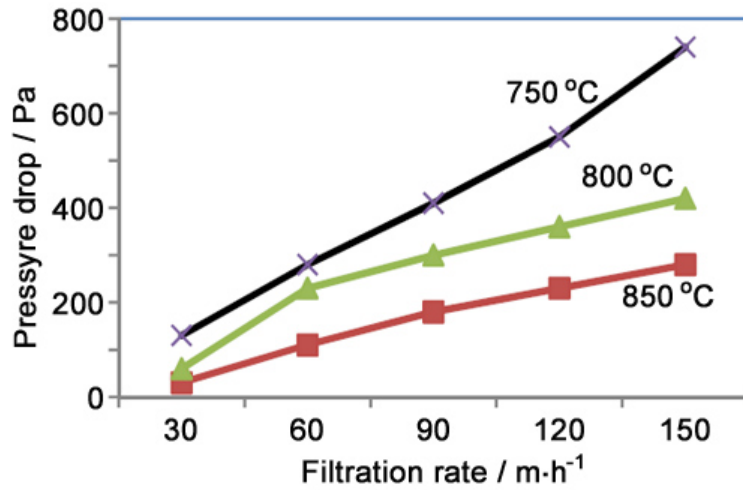


图 9 烧成温度对过滤阻力影响

Figure 9 The influence of sintering temperature on pressure drop

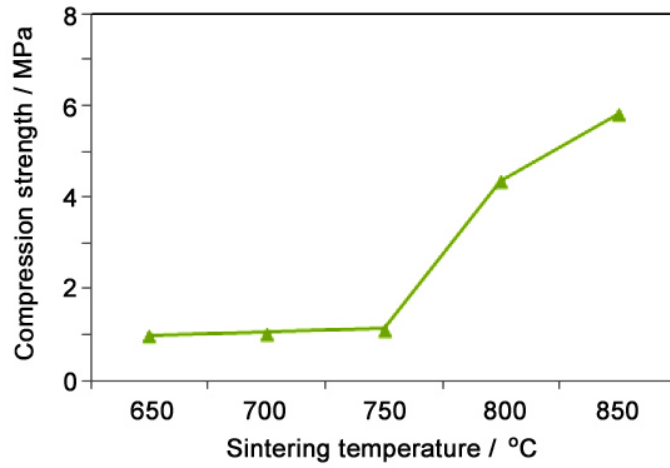


图 10 烧成温度对抗压强度的影响

Figure 10 The influence of sintering temperature on the compression strength

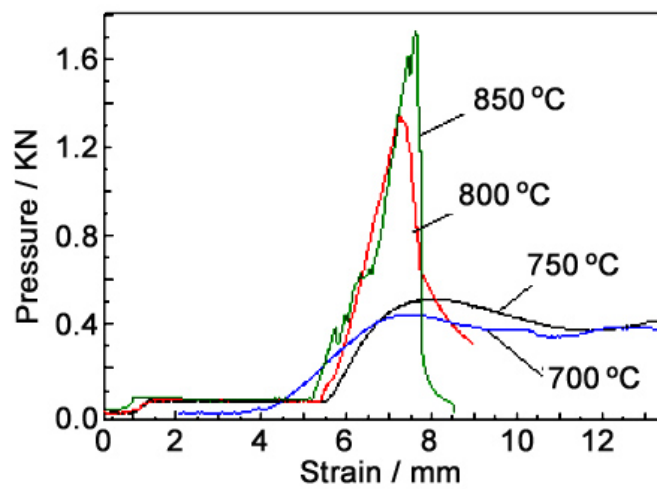


图 11 纤维过滤材料的压力压变曲线

Figure 11 Pressure variation curves of the fiber filtration material

4 结 论

采用缠绕工艺连续纤维与短纤维复合技术是制备连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料的一个重要技术途径。以高硅氧连续纤维和莫来石短纤维为主要原料、辅以 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系结合剂, 采用缠绕成型工艺, 通过工艺参数控制, 制得了气孔率不低于 70%、抗压强度不低于 5 MPa、过滤阻力小于 200 Pa 的高性能高温气体过滤材料。

5 问题与展望

缠绕工艺制备的连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料性能受多方面影响, 如连续纤维直径与短纤维直径、长短纤维复合比例、结合剂加入量、短纤维浆料工艺参数、缠绕工艺参数, 烧成温度等, 通过不同工艺参数的控制可以获得不同性能的陶瓷纤维过滤材料。但是, 受高浓度短纤维浆料分散性影响, 过滤材料性能均一性控制仍然是一个亟待克服的技术难题。另外, 缠绕成型过程中因真空抽滤造成的材料内外部结构差异、性能差异也是一个不容忽视的技术问题。

连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料作为国际发展的第二代先进的高温热气体净化材料, 显示出了巨大的优越性和应用推广前景^[10]。但基于目前高性能连续纤维材料种类局限性、高的制造成本, 其在热气体净化领域的应用还没有达到人们所预期的普及程度。若真正大面积推广应用, 还需要在低价连续纤维开发、复合膜层制备工艺优化等方面进一步做大量的研究工作。

参考文献

- [1] AHLUWALIA RK, NOVICK VJ, ZHANG L, et al. Performance of a vacuum formed chopped ceramic fiber filter in a reducing environment [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2001, 123 (2): 293–302.
- [2] ALVIN MA. Advanced second generation ceramic candle filters [R]. DOE/NETL Contract No. DE-AC21-94MC31147. USA, Morgantown: Siemens Westinghouse Power Corporation, 2002.
- [3] WAGNER RA. Novel oxide-oxide fiber reinforced hot-gas filter development [R], Paper presented at Advanced Coal-Fired Power Systems 96 Review Meeting. USA, Morgantown, 1996.
- [4] CARR JP. Ceramic Fiber Ceramic Matrix Filter development [R]. DE-AC05-84OR21400 (ORNL). USA, Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1986.
- [5] WITHERS CJ, WEST AA, TWIGG AN, et al. Improvement in the performance of ceramic media for filtration of hot gases [J]. *Filtration and Separation*, 1990, 27 (1): 32–37.
- [6] FORSYTHE GD, CONNOLLY ES. PRD-66 hot gas filter development [R]. DOE/MC/31214-98/C0938. USA, Newark: DuPont Lanxide Composites, Inc., 1997.
- [7] WAGNER RA. Continuous fiber ceramic composites (CFCC) [R] DE-FC02-92CE40945. USA: McDermot Technology, Inc., 2002.
- [8] GENNRICH TJ. High temperature ceramic fiber filter bags [C] // CLIFT R, SEVILLE JPK. *Gas Cleaning at High peratures*. Dordrecht: Springer, 1993: 307–320.
- [9] FERNANDO JA, CHUNG DDL. Chung, Improving an alumina fiber filter membrane for hot gas filtration using an acid phosphate binder [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36: 5079– 5085.
- [10] JUDKINS RR, STINTON DP, SMITH RG, et al. Development of ceramic composite hot-gas filters [J], *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1996, 118 (3): 495–499.