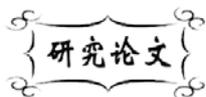


中图分类号: TQ174  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 05-0312-05  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.05.005



## 碳化硅质高温陶瓷膜的低温烧成

张久美, 程之强, 薛友祥, 赵世凯, 唐钰栋, 宋涛, 李小勇, 李杰  
山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

**摘要:** 本文以碳化硅骨料、章村土系结合剂和核桃壳粉为原料, 通过等静压成型工艺和低温烧制制备了碳化硅质高温陶瓷膜材料。研究了成型压力对坯体强度以及成型压力和烧成温度对膜材料强度、孔径、气孔率和透气阻力的影响。结果发现, 当成型压力为 70 MPa、烧成温度为 1250~1270°C 时, 制品综合性能较优。

**关键词:** 低温烧成; 碳化硅; 高温陶瓷膜

## Low Temperature Firing of SiC-Based High Temperature Ceramic Membrane

ZHANG Jiu-Mei, CHENG Zhi-Qiang, XUE You-Xiang, ZHAO Shi-Kai,  
TANG Yu-Dong, SONG Tao, LI Xiao-Yong, LI Jie

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

**Abstract:** In this paper, silicon carbide high temperature ceramic membrane materials were prepared by isostatic pressing and low temperature firing using silicon carbide aggregates, chapter binders of Zhangcun clay and walnut shell powders as raw materials. The effects of molding pressure on the strength of the green body and the effects of molding pressure and firing temperature on the strength, pore size, porosity and gas permeability of the sintered membrane materials were investigated. It was found through the performance comparison that, when the molding pressure is 70 MPa and the firing temperature is in the range of 1250°C ~ 1270°C, the product exhibits the best comprehensive performance.

**Keywords:** Low temperature firing; SiC; High temperature ceramic membrane

针对过程工业 (如煤化工、燃煤发电、生物质气化、垃圾焚烧、有色冶炼、石油化工及建材行

收稿日期: 2019-11-21

收到修改稿日期: 2020-08-28

基金项目: 2016年度泰山产业领军人才。

第一作者: 张久美 (1989-), 女, 山东临沂人, 工程师。E-mail: 704281653@qq.com。

通讯作者: 程之强 (1968-), 男, 山东东营人, 教授级高级工程师。E-mail: tianshui10@qq.com。

业等)产生的高温含尘气体净化,目前采用的工艺方法主要有旋风分离、湿法喷淋、电除尘、袋收尘及高温陶瓷膜过滤除尘等。其中,高温陶瓷膜过滤除尘具有耐高温、耐高压、耐介质腐蚀、除尘效率高、使用寿命长等优点,已经在煤化工、有色冶炼等诸多领域得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。采用陶瓷膜高温过滤除尘,出口气体含尘浓度可以达到 $1\text{ mg/m}^3$ 以下,尤其适用于亚微米级(如PM2.5、PM1.0)尘粒子控制。另外,随着烟气中氮氧化物排放标准逐渐提高,高温烟气脱硫脱硝一体化技术迅速发展,对高温陶瓷膜材料载体的需求也逐渐增加。

当前发展的众多材质高温陶瓷膜材料中,碳化硅质高温陶瓷膜材料以其机械强度高、热稳定性好、耐高温和介质耐腐蚀等优点,在高温、高压气体净化领域被广泛应用<sup>[2,3]</sup>。

为保证材料性能,碳化硅质高温陶瓷膜材料通常需要在高温(1400°C以上)下采用固相或反应烧制成<sup>[4,5]</sup>,同时也存在碳化硅骨料在高温条件下氧化、熔融导致材料透气性能差、烧成变形大等问题。针对目前碳化硅陶瓷膜材料高温烧结过程中存在的一些问题,本文通过膜材料结合剂配方体系设计,降低烧结温度,在保证材料性能的同时解决了高温烧结存在的系列难题。

表1 主要原料比例  
Table 1 The recipes and composition range

Raw material	Content / wt%
SiC	85 ~ 92
Walnut shell powder	6 ~ 10
Zhangcun clay	5 ~ 9.5
Glass fiber waste	0 ~ 3
Dolomite	0 ~ 3
Spodumene	0 ~ 1
Phenolic resin	3 ~ 8

## 1 实验过程

本研究所用原料包括碳化硅、核桃壳粉、章村土、玻纤废料、白云石和锂辉石、酚醛树脂等。表1列出了主要原料的配比。将SiC骨料和酚醛树脂及核桃壳粉加入高速混料机中混合均匀,加入章村土等结合剂,快速混合30 min,然后采用冷等静压机成型,在1600°C箱式电炉中烧成。实验采用的样品尺寸为 $\phi 70\text{ mm} \times 80\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 。孔径采用气泡实验法测试;气孔率采用吸水法测试;抗外压强度采用电子万能试验机测试;过滤阻力为标准工况条件下1 m/min风速时的压降。

## 2 结果分析

### 2.1 成型压力对坯体强度的影响

本研究首先分析了不同等静压成型压力对坯体强度的影响规律,结果如图1所示。可以看出,成型压力增加坯体强度呈直线上升趋势,在70 MPa以后趋于平衡。这是因为随着成型压力的增加,骨料间堆积密度会增大,从而导致坯体

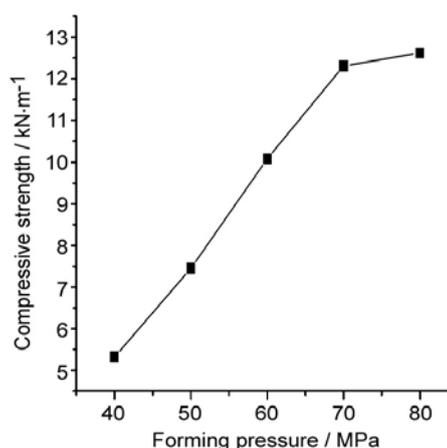


图1 成型压力对坯体强度的影响  
Figure 1 Effect of forming pressure on the compressive strength

强度提高。但当成型压力达到 70 MPa 后,坯体内骨料间的堆积密度几乎达到最大值,坯体强度趋于稳定,继续增加成型压力,对强度影响相对较小。

### 2.2 成型压力对材料强度、孔径、气孔率及阻力的影响

随着成型压力增加、颗粒间堆积密度发生变化,进而导致微孔结构的变化。本研究继续分析了成型压力对烧结体强度、孔径、气孔率及透气阻力的影响,结果如图 2 所示。随着成型压力增加,材料抗外压强度逐渐增大,孔径逐渐减小,气孔率逐渐下降,透气阻力逐渐增大,但当成型压力达到 70 MPa 时,材料强度、孔径、气孔率及透气阻力基本趋于稳定。

由于成型压力主要影响的是颗粒堆积致密度,因此随着成型压力增加,颗粒之间堆积愈加紧密,骨料间结合更加密实,导致颗粒之间形成的空隙愈小、孔隙率愈低、进而造成制品机械强度增大,透气阻力提高。当成型压力增加至 70 MPa 后,堆积密度基本达到最大值,颗粒也难以再发生重排,制品抗外压强度趋于稳定,气孔率及透气阻力也随之趋于稳定。

### 2.3 烧成温度对材料强度、孔径、气孔率及阻力的影响

低温烧结碳化硅陶瓷膜材料主要是通过结合剂在高温下与骨料相互浸润、通过冷却结合而成,烧成温度对材料强度、孔径、气孔率及透气阻力都有较大影响,试验结果如图 3 所示。可以看出,随着烧成温度的增加,材料抗压强度呈上升趋势,在 1270°C 后趋于平缓;而随着烧成温度提高,孔径则呈现逐渐减小趋势,1250°C 趋于平缓;气孔率尽管也随着烧成温度提高而增大,但变化量不是很明显,透气阻力则是出现逐渐增大趋势。

对图 3 所示结果可以解释如下:烧成温度提高,堆积在骨料间的结合剂经过高温熔融形成的液相量逐渐增加,骨料与结合剂之间浸润能力增强(如图 4 所示),骨料表面具有均匀铺展的液相,将骨料很好地结合起来,且液相与骨料的结合较好,结合界面提高,经冷却后制品呈现较高的强度。

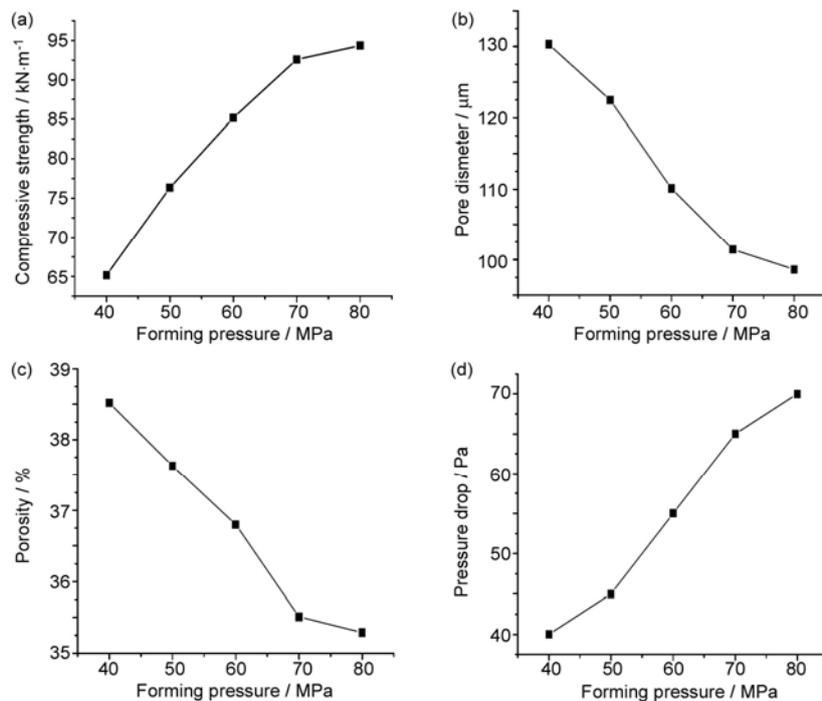


图 2 成型压力对材料性能影响

Figure 2 Influence of forming pressure on material properties

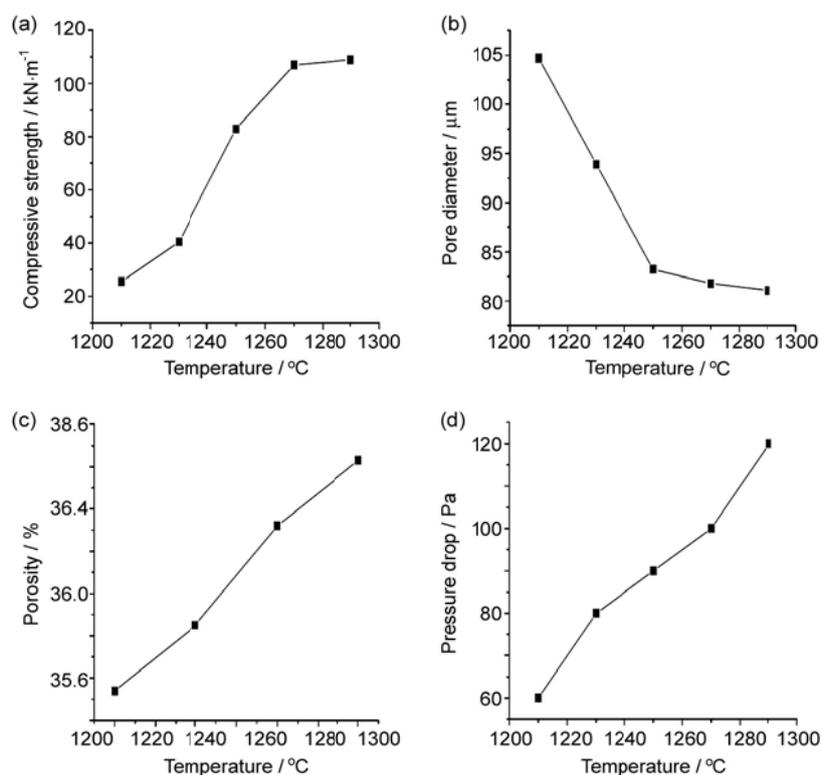


图 3 烧成温度对材料性能影响

Figure 3 Effect of sintering temperature on the material properties

另外，高温条件下，骨料表面发生氧化形成游离的  $\text{SiO}_2$  与结合剂发生原位反应，使得骨料与结合剂之间的界面结合强度也会增加。另外，随烧成温度的提高，一方面促使颗粒发生重排，颗粒之间接触更加紧密，孔径有变小趋势；另一方面，烧成温度升高后液相量逐渐增加，结合剂变成液相后填充至部分孔道，导致一部分小孔被堵塞，大孔因填充液相而变小。当烧成温度继续提高时，颗粒间难以再发生重排，液相量也不足以将所有气孔堵塞，制品孔径几乎不再发生变化。

从烧成温度对气孔率影响曲线也可以看出，制品气孔率随烧成温度的增加，有小幅增大，但整体变化范围较小。原因可能是随着烧成温度升高，孔结构几乎不发生变化，而颗粒间填充的结合剂逐渐熔融成液相打通部分孔道，气孔率有小幅变化，整体变化范围较小。

## 2.4 结合剂配方体系研究

优化前的原配方体系主要是粘土、滑石体系。该结合剂采用的是固相烧结原理，烧成温度较高。较高的烧成温度下碳化硅骨料易氧化熔融，导致产品最终易出现熔融不透气的现象。优化后的配方体系是章村土体系。章村土主要化学成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ ，可为制品提供 Al 源并提供一定塑性。采用章村土作为结合剂是因为其烧结温度比其他同品级黏土低，而熔融范围宽，熔融时具有较高的液相粘度，对制品高温性能有良好促进

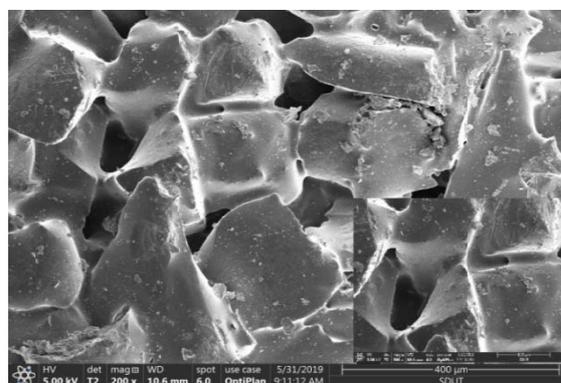


图 4 SiC 陶瓷膜材料显微结构  
Figure 4 Microstructure of SiC ceramic membrane material

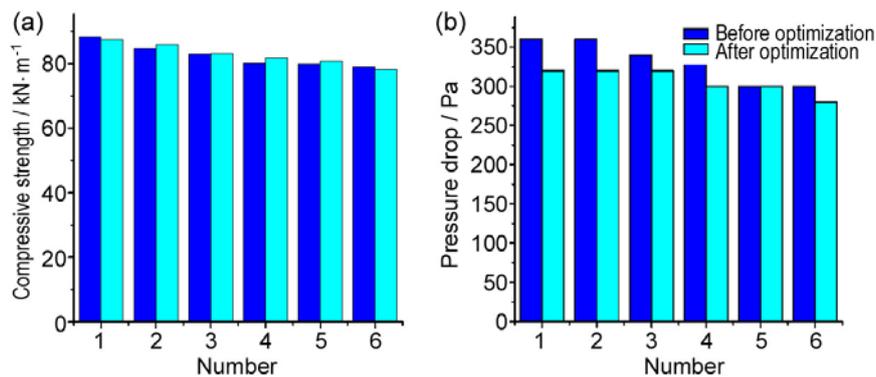


图 5 优化前后性能对比

Figure 5 Performance comparison before and after optimization

作用。在  $1000^{\circ}\text{C}$  时已可生成较多莫来石,且随温度升高莫来石含量逐渐提高,具有较高的成瓷强度。

本研究对新设计配方与原配方分别制备的材料进行了力学性能、透气阻力(有效长度  $L = 80\text{ mm}$ ,  $1\text{ m/min}$  风速)进行了同等条件对比,结果如图 5 所示。可以看出,优化后的制品力学性能与原支撑体力学性能相当;过滤阻力则相对较低。将原配方制品与优化后制品同时在  $1000^{\circ}\text{C}$  下做热震,风冷 10 次后二者均保持完好,无裂纹。优化后的支撑体烧成温度比原烧成温度降低  $150^{\circ}\text{C}$  左右,烧成周期缩短,有效降低了产品烧成能耗,降低能耗  $10\% \sim 13\%$ ,烧成合格率提高至  $95\%$  以上。以全年生产  $10000\text{ m}^2$  膜材料计算,可降低烧成成本  $10\%$  以上。

### 3 结 论

本文对低温烧成碳化硅陶瓷膜材料的强度、孔径、气孔率及阻力等性能的影响因素进行了研究分析,得出如下结论:

(1) 等静压成型压力对成型坯体强度、制品强度、微孔性能、过滤阻力等均有一定程度影响。随着成型压力增加,坯体和制品强度均出现增大趋势,而制品气孔率、孔径减小,透气阻力增大。当成型压力为  $70\text{ MPa}$  时,制品综合性能可达到最佳。

(2) 对于低温液相烧结制成的碳化硅陶瓷膜材料,随着烧成温度提高,在一定范围内制品强度提高、气孔率呈现增大趋势,而孔径则逐渐减小、透气阻力增加。烧成温度在  $1250^{\circ}\text{C} \sim 1270^{\circ}\text{C}$  之间时,综合性能达到最佳值。

### 参考文献

- [1] 刘开琪. 高温含尘气体净化用陶瓷膜研究现状与发展趋势[J]. 新材料产业, 2017.(5): 43-48.
- [2] 薛友祥. 高温陶瓷膜材料国内外发展现状[J]. 现代技术陶瓷, 2014, (1): 3-8.
- [3] ZHU SM, DING SQ, XI HA, et al. Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics [J]. Ceramics International, 2007, 33: 115-118.
- [4] DING SQ, ZHU SM, ZENG YP, et al. Fabrication of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics by in situ reaction bonding [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 2095-2102.
- [5] LI JF, LIN H, LI JB. Factors that influence the flexural strength of SiC-based porous ceramics used for hot gas filter support [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31: 825-831.
- [6] 张晓丽, 赵世凯, 巩玉贤, 等. 热处理温度对自合成莫来石结合 SiC 多孔陶瓷性能的影响[J]. 现代技术陶瓷, 2014, 33 (2): 355-360.