

Effect of ρ - Al_2O_3 addition on the properties of *in situ* reaction-bonded porous SiC membrane support

Zhiyong LUO¹, Kaiqi LIU^{2*}, Wei HAN¹, Wenqing AO¹, Yunfa CHEN²

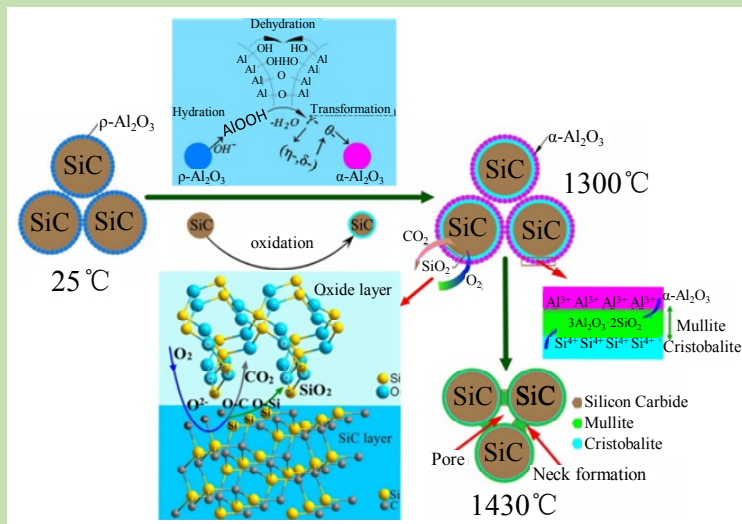
1. Beijing Key Laboratory of Advanced Ceramic and Refractories, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China

2. State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: The silicon carbide ceramic membrane support bonded by mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) which formed by *in situ* reaction has good thermal shock resistance, however, few studies have been made for *in situ* reaction by adding ρ - Al_2O_3 . In this paper, the porous SiC membrane support using black silicon carbide as aggregate, and by adding different content of ρ - Al_2O_3 , was prepared by the reaction of Al_2O_3 and SiO_2 which produced by the oxidation of the SiC particles surface under pressureless sintering at 1430°C for 3 h in a muffle furnace. The effects of ρ - Al_2O_3 addition on the phase composition and properties of silicon carbide support were studied. The results showed that the mullite content in the bonding phase increased with the addition amount of ρ - Al_2O_3 powder increased, and the cristobalite content decreased relatively but could not be completely eliminated. The interconnected pores of support were produced mainly by SiC coarse particles ($150\sim 180\ \mu\text{m}$) packing. The surface of SiC was oxidized to amorphous SiO_2 that further crystallized to form cristobalite during sintering at higher temperatures in air. Meanwhile, pre-added ρ - Al_2O_3 eventually converted into highly activated α - Al_2O_3 after a series of crystal transformation with increasing temperature. The mullite was formed by *in situ* reaction between the obtained cristobalite and α - Al_2O_3 at higher temperature. SiC particles were strongly bonded by mullite and oxidation-derived SiO_2 to obtain porous SiC membrane support. The open porosity of the samples decreased from 37.4% to 34.8% with the amount of ρ - Al_2O_3 powder increasing from 3wt% to 15wt%, and the air permeability of the samples dropped from $1\ 127.8\ \text{m}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ to $210.4\ \text{m}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ with median pore diameter reduced, accordingly. However, the bending strength increased at the first stage and then decreased with the increase of ρ - Al_2O_3 powder addition. The support with the flexural strength of 25.1 MPa and air permeability of $372.7\ \text{m}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ were developed by adding 9wt% ρ - Al_2O_3 . The porous SiC membrane support could meet the needs of high temperature gas filtration under normal pressure.

The results showed that the mullite content in the bonding phase increased with the addition amount of ρ - Al_2O_3 powder increased, and the cristobalite content decreased relatively but could not be completely eliminated. The interconnected pores of support were produced mainly by SiC coarse particles ($150\sim 180\ \mu\text{m}$) packing. The surface of SiC was oxidized to amorphous SiO_2 that further crystallized to form cristobalite during sintering at higher temperatures in air. Meanwhile, pre-added ρ - Al_2O_3 eventually converted into highly activated α - Al_2O_3 after a series of crystal transformation with increasing temperature. The mullite was formed by *in situ* reaction between the obtained cristobalite and α - Al_2O_3 at higher temperature. SiC particles were strongly bonded by mullite and oxidation-derived SiO_2 to obtain porous SiC membrane support. The open porosity of the samples decreased from 37.4% to 34.8% with the amount of ρ - Al_2O_3 powder increasing from 3wt% to 15wt%, and the air permeability of the samples dropped from $1\ 127.8\ \text{m}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ to $210.4\ \text{m}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ with median pore diameter reduced, accordingly. However, the bending strength increased at the first stage and then decreased with the increase of ρ - Al_2O_3 powder addition. The support with the flexural strength of 25.1 MPa and air permeability of $372.7\ \text{m}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ were developed by adding 9wt% ρ - Al_2O_3 . The porous SiC membrane support could meet the needs of high temperature gas filtration under normal pressure.

Key words: porous SiC ceramics; membrane support; ρ - Al_2O_3 ; *in situ* reaction; mullite phase; permeability



收稿: 2018-06-11, 修回: 2018-08-07, 网络发表: 2018-09-10, Received: 2018-06-11, Revised: 2018-08-07, Published online: 2018-09-10

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(编号: 2016YFB0601100)

作者简介: 罗志勇(1985-), 男, 湖南省永州市人, 博士研究生, 工程师, 材料学专业, Tel: 010-62182982, E-mail: luoxinonly@163.com; 刘开琪, 通讯联系人, Tel: 010-82545059, E-mail: kqliu@ipe.ac.cn.

引用格式: 罗志勇, 刘开琪, 韩伟, 等. ρ - Al_2O_3 添加量对原位反应结合碳化硅膜支撑体性能的影响. 过程工程学报, 2019, 19(2): 407-412.

Luo Z Y, Liu K Q, Han W, et al. Effect of ρ - Al_2O_3 addition on the properties of *in situ* reaction-bonded porous SiC membrane support (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(2): 407-412, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218225.

ρ - Al_2O_3 添加量对原位反应结合碳化硅膜支撑体性能的影响

罗志勇¹, 刘开琪^{2*}, 韩伟¹, 敖雯青¹, 陈运法²

1. 钢铁研究总院特种陶瓷与耐火材料北京市重点实验室, 北京 100081

2. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190

摘要: 以黑色碳化硅为骨料, 添加不同含量的 ρ - Al_2O_3 , 在 1430℃、无压条件下, 用碳化硅表面氧化产生的 SiO_2 与 Al_2O_3 反应制备多孔碳化硅膜支撑体, 研究了 ρ - Al_2O_3 添加量对碳化硅支撑体粘结相组成及性能的影响。结果表明, ρ - Al_2O_3 添加量由 3wt% 增加到 15wt% 时, 试样烧结后粘结相中莫来石相增多, 石英相减少但不能完全消除, 支撑体的显气孔率降低, 孔径减小, 透气度由 $1127.8 \text{ m}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 下降到 $210.4 \text{ m}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$; 支撑体抗弯强度先增大后降低, ρ - Al_2O_3 添加量为 9wt% 时, 支撑体抗弯强度为 25.1 MPa, 透气度为 $372.7 \text{ m}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$, 支撑体的综合性能满足高温含尘气体过滤的要求。

关键词: 碳化硅多孔陶瓷; 膜支撑体; ρ - Al_2O_3 ; 原位反应; 莫来石相; 透气度

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)02-0407-06

1 前言

高温陶瓷过滤技术是 20 世纪 80 年代发展起来的一项先进热气体净化技术, 在冶金、煤化工、水泥及陶瓷等高温工业烟气除尘与净化、工业粉尘或工业催化剂回收等高温气固分离领域具有广阔的应用前景^[1]。多孔陶瓷膜及其支撑体是高温陶瓷过滤的核心材料之一, 碳化硅(SiC)多孔陶瓷因机械性能高、热稳定性和耐腐蚀性较好, 广泛用于陶瓷膜支撑体中^[2], 前景较好。

SiC 是一种强共价键化合物, 通常需在 2000℃以上的高温下才能烧结^[3]。为降低 SiC 多孔陶瓷烧结温度, 发展了低温粘结技术, 即通过在较低温度下的原位反应形成粘结相将碳化硅颗粒牢固粘结起来。SiC 多孔陶瓷常用的粘结相有莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)^[4]、堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)^[5]、二氧化硅(SiO_2)^[6]、玻璃相^[7]等。其中, 莫来石具有良好的机械性能、优良的抗热震、耐腐蚀和高温稳定性, 与 SiC 的热膨胀系数^[8]相近, 是 SiC 多孔陶瓷膜支撑体理想的粘结相。莫来石结合 SiC 多孔陶瓷膜支撑体主要利用铝源物质[Al, AlN, Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$]与 SiC 表面氧化形成的 SiO_2 发生原位反应生成莫来石^[9-12], 提高了材料的强度。

SiC 陶瓷膜支撑体依靠高温烧结生成的粘结相而产生强度, 粘结相组成决定支撑体的机械性能和使用寿命。Alvin^[13]研究表明, SiC 过滤管在高温使用过程中, 粘结相中的无定型相发生结晶及 SiC 颗粒表面残留的 SiO_2 发生晶型转变是过滤管强度降低的主要原因。为提高多孔 SiC 陶瓷膜支撑体的高温使用寿命, 必须控制粘结相的组成, 尽量减少粘结相中无定型相和 SiC 颗粒表面残留的 SiO_2 相。

ρ - Al_2O_3 是氧化铝的晶型之一, 是唯一具有水化性能的氧化铝形态, 常作为不定形耐火材料结合剂。目前,

还未见将 ρ - Al_2O_3 作为莫来石反应铝源制备莫来石结合碳化硅多孔陶瓷的报道。本工作以 ρ - Al_2O_3 为莫来石反应铝源制备莫来石结合碳化硅膜支撑体, 并与 α - Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等其它含铝原料^[14]进行对比。文献^[14]将 Al_2O_3 添加量固定为 8wt%, 尚不清楚 ρ - Al_2O_3 添加量对所制支撑体性能的影响规律。本研究考察添加不同量 ρ - Al_2O_3 对碳化硅支撑体力学性能、显气孔率、孔径及透气度等物理性能的影响, 以期获得能满足高温气体过滤要求的膜支撑体制备工艺。

2 实验

2.1 实验原料

黑色 SiC(山东金蒙新材料股份有限公司)为支撑体骨料, SiC 含量为 98.89wt%, 粒径 150~180 μm ; SiC 微粉小于 1.46 μm 的占 50%, 小于 2.80 μm 的占 90%。 ρ - Al_2O_3 (中铝郑州研究院)为铝源, Al_2O_3 含量为 86.2%, 小于 12.42 μm 的占 50%, 小于 15.12 μm 的占 90%。助烧剂碱式碳酸镁 $[4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 和常温粘结剂聚乙烯醇(PVA)为国药集团化学试剂有限公司产品。

2.2 试样制备

各样品 SiC 颗粒含量均为 98wt%, SiC 微粉含量均为 2wt%, 碱式碳酸镁添加量均为 1wt%, ρ - Al_2O_3 微粉添加量分别为 3wt%, 6wt%, 9wt%, 12wt% 和 15wt%。配制 10wt% 的 PVA 溶液作为常温粘结剂。

按配方称量配料, 用 NJ-160A 水泥净浆搅拌机(无锡建仪仪器机械有限公司)混料。先加入 SiC 颗粒和 ρ - Al_2O_3 微粉干混 2 min, 再加入 SiC 微粉和碱式碳酸镁干混 3 min, 最后加入 10% PVA 溶液 6wt%, 再混合 3 min, 得均匀混合集料。将集料装入 120 mm×25 mm×25 mm 的钢模中, 在 50 MPa 压力下用单向机压成型。脱模后

试样自然干燥 24 h, 置于烘箱中 110 °C 烘烤 24 h。置于程序电阻炉中, 按 5 °C/min 速率升温至 1430 °C, 保温 3 h 烧成。

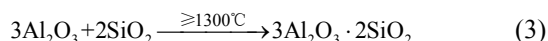
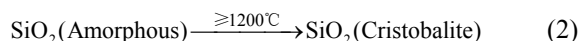
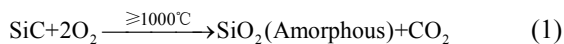
2.3 分析方法

采用阿基米德排水法测定烧成后试样的显气孔率, 用 DTQ 型多孔陶瓷透气度测定仪(湘潭市仪器仪表有限公司)按 GB/T1968-1980 测定试样的透气度, 用 KZJ5000-1 型电动抗折分析仪(沈阳天平仪器厂)测定试样的抗折强度, 用 Hitachi SU8220 型扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司)观察试样的断口形貌, 用 X'pert Powder 型 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰帕纳科公司)分析试样物相。

3 结果与讨论

3.1 ρ - Al_2O_3 添加量对支撑体粘结相组成及显微结构的影响

原位反应莫来石结合碳化硅支撑体内部粘结相形成过程如下^[14]: (1) SiC 颗粒在 1000 °C 以上高温下表面发生氧化生成无定型 SiO_2 ; (2) SiO_2 在 1200 °C 以上温度下转变为石英相; (3) 在 1300 °C 以上温度下, 添加的 Al_2O_3 与 SiO_2 发生原位反应形成莫来石, 将 SiC 颗粒牢固结合在一起。反应过程如下:



用 ρ - Al_2O_3 微粉作为莫来石化的 Al_2O_3 来源, ρ - Al_2O_3 在拌合过程中遇水会自发水化形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{AlO}(\text{OH})$ (勃母石溶胶), 随温度升高, 经历水解及一系列晶型转变成成为高活性 α - Al_2O_3 , 参与反应(3)。1430 °C 下各试样中 SiC 表面氧化形成的 SiO_2 层厚度大致相等, 但由于 ρ - Al_2O_3 添加量不同, 会影响粘结相组成及各相的相对含量。含不同 ρ - Al_2O_3 量的试样 1430 °C 下烧成后的 XRD 谱见图 1。由图可以看出, 支撑体主要由碳化硅、石英相、莫来石相和刚玉相组成。当 ρ - Al_2O_3 微粉添加量为 3wt% 时, 未观测到莫来石峰, 这是由于反应(3)中 Al_2O_3 量不够, 生成莫来石量少。由于 SiO_2 消耗量少, 此时石英相峰强度最强; 当 ρ - Al_2O_3 添加量增加到 6wt% 时, 检测到莫来石峰, 同时 SiO_2 消耗量增大, 石英相峰减弱; ρ - Al_2O_3 微粉添加量为 9wt% 时, 莫来石相峰增强, 石英相强度进一步降低; ρ - Al_2O_3 微粉添加量上升至 12wt% 时, 出现刚玉相的衍射峰, 表明反应(3)中 Al_2O_3 开始过剩; ρ - Al_2O_3 微粉添加量增至 15wt% 时, 刚玉相过剩, 但

石英峰保持一定强度不再下降。在 1430 °C 烧成温度下, SiC 颗粒表面氧化层较厚, Al_2O_3 优先与接触到的最外层石英发生原位反应, 在内层石英与 Al_2O_3 之间形成莫来石层。随莫来石层增厚, Al_2O_3 难以通过莫来石层与最内层石英反应。另外, Al_2O_3 也不可能完全包覆在 SiC 颗粒表面。因此, 即使在 Al_2O_3 过量的情况下, 也不能完全消耗掉残留在 SiC 颗粒表面的石英相。

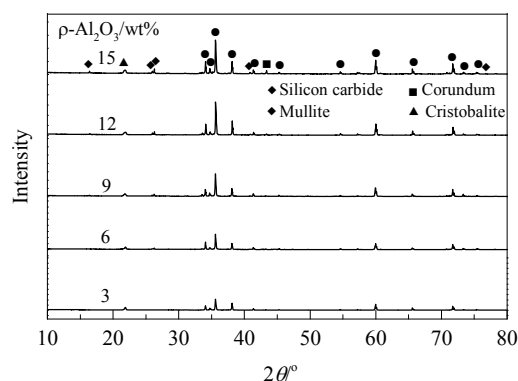
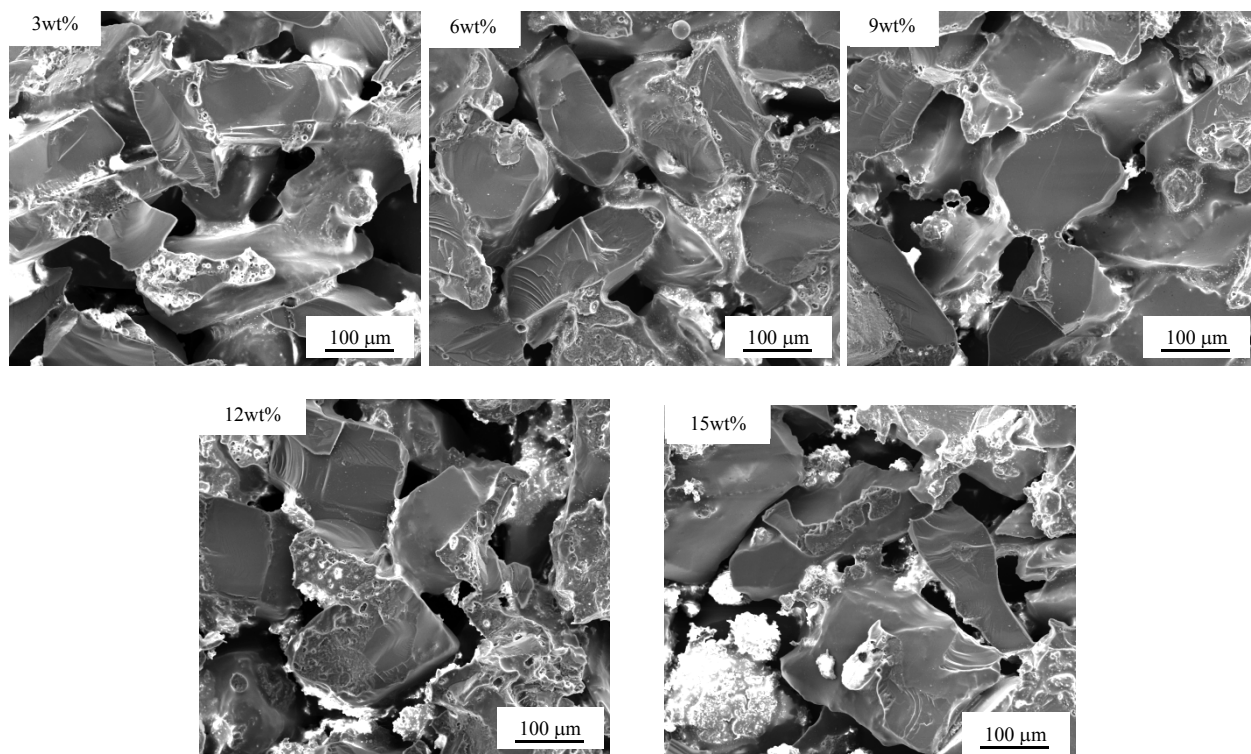
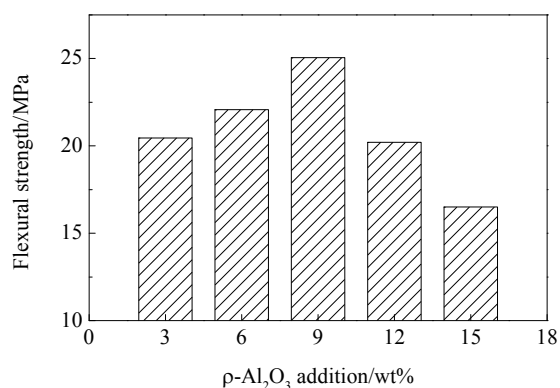


图1 不同 ρ - Al_2O_3 添加量的支撑体 1430 °C 下烧成 3 h 后的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of support with different amounts of ρ - Al_2O_3 powders sintered at 1430 °C for 3 h

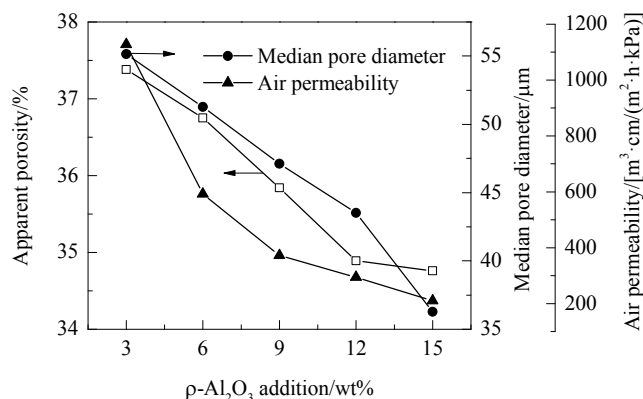
此外, 随 ρ - Al_2O_3 微粉量增加, 石英相强度由强变弱的同时, 其峰形也由相对尖锐变得相对扁平。SiC 颗粒由外到内氧化是活性氧化(富氧)到钝性氧化(缺氧)的转变过程, 氧化层外层得到结晶完全的石英相, 衍射峰窄而尖锐, 氧化层内层由于缺氧, 所得 SiO_2 结晶度相对较低或晶体结构有缺陷, 衍射峰宽而平。随 ρ - Al_2O_3 微粉量增加, 外层石英相逐渐被消耗, 剩下不能参与反应的内层 SiO_2 , 衍射峰由相对尖锐变得相对扁平。

不同 ρ - Al_2O_3 添加量的支撑体的断口形貌见图 2。由图可见, 随 ρ - Al_2O_3 添加量增加, 支撑体的气孔孔径减小。这是由于 ρ - Al_2O_3 细粉量增加, 支撑体中 SiC 颗粒间的颈部区域体积增大及颗粒表面包裹层增厚, 使孔隙空间减小。因此在骨料量相同的情况下, ρ - Al_2O_3 添加量越多, 支撑体的气孔孔径越小, 气孔率降低。由图还可见, ρ - Al_2O_3 添加量小于 9wt% 时, SiC 颗粒表面基本没有细小颗粒团聚现象; ρ - Al_2O_3 添加量达 12wt% 时, SiC 颗粒表面的细小颗粒团聚较明显。这是由于过量的 Al_2O_3 在 1430 °C 下不能完全参与反应, 只能相互或与颗粒表面烧结在一起。因此, ρ - Al_2O_3 添加量不宜过多, 否则不仅不利于支撑体烧成后具有较高气孔率, 还会降低支撑体孔隙结构的贯通性, 影响支撑体的透气性能。

图 2 不同 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的支撑体的断口形貌Fig.2 Fracture morphology of the supports adding different amount of $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders图 3 不同 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的支撑体 1430 °C 烧结后的抗折强度Fig.3 Flexural strength of the supports adding different amounts of $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders after sintering at 1430 °C

3.2 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量对支撑体强度性能的影响

含不同 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量的支撑体试样 1430 °C 下烧结后的抗折强度见图 3。由图可知,在实验范围内,随 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量增加,支撑体在 1430 °C 烧结后的抗折强度呈先增加后降低的趋势, $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量为 9wt% 时,强度最高,为 25.1 MPa; $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量增加到 15wt% 时,抗弯强度降至 16.5 MPa。抗折强度增加是由于粘结相含量增多及粘结相内莫来石含量增多;而后抗折强度持续降低是由于 Al_2O_3 过剩时,结合相中刚玉相增多,其与 SiC 的

图 4 含不同量 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的支撑体的显气孔率、中位孔径和透气度Fig.4 Apparent porosity, median pore size and permeability of the supports by adding different amounts of $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders

热膨胀系数差异大,在试样烧结及冷却过程中易产生微裂纹,导致强度降低。由此可知,粘结相的组成及含量对支撑体的力学性能尤为重要。本实验当 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量为 9wt% 时,支撑体的常温力学性能较好。

3.3 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量对支撑体透气性能的影响

图 4 为含不同量 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的支撑体试样的显气孔率、中位孔径及透气度。由图可见, $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量由 3wt% 增至 15wt%,中位孔径由 55.1 μm 减至 36.3 μm ,显气孔率由 37.4% 减至 34.8%。 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 最高添加量为 15wt%,

不能完全填充颗粒间的孔隙。在成型压力下, SiC 颗粒间发生接触, 由其堆积形成的较大孔隙数基本不受 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉影响。 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 过量会使颗粒间颈部区域及颗粒表面包裹层厚度增加, 单个孔隙体积变小, 导致支撑体的中位孔径减小, 显气孔率随之降低。

由图4可知, 支撑体气孔率减小引起的透气度降低幅度很大。 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量为3wt%时, 支撑体显气孔率为37.4%, 内部气孔中位孔径为55.1 μm , 透气度为1127.8 $\text{m}^3\cdot\text{cm}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$; $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量增加到6wt%, 支撑体显气孔率为36.8%, 内部气孔中位孔径为51.3 μm , 表明支撑体气孔率及孔径对透气度影响很大, 仅考察透气性能时, $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量越少越好。

多孔材料透气度 K 由下式^[15]计算:

$$K=45.8V\delta/(D^2\Delta p t)=11.45\pi\delta Q/(A\Delta p) \quad (4)$$

式中, V 为通过试样气体总体积(mL), t 为通气时间(s), D 为试样直径(cm), δ 为试样厚度(cm), A 为试样面积(cm^2), Δp 为试样两端的压差(Pa), Q 为单位时间通过试样的气体流量(mL/s), 与气体流速和流通面积有关^[16]:

$$Q=\lambda S v \quad (5)$$

式中, λ 为常数, $S=(\pi/4)\sum d_i^2$ 为气体透过的面积(cm^2), d_i 为气孔直径(cm), v 为气体平均流速(cm/s)。

试样两端的压差 $\Delta p \propto \Delta p_0$, Δp_0 为试样内部孔道单位体积压差(Pa/m^3), 由下式^[16]计算:

$$\Delta p_0 = \rho(h_l + h_m) = \rho\left(\frac{\lambda'lv^2}{2d_0g} + \zeta\frac{v^2}{2g}\right) = \frac{\rho v^2}{2g}\left(\frac{\lambda'l}{d_0} + \zeta\right) \quad (6)$$

式中, ρ 为气体密度(kg/m^3), $h_l = \lambda'lv^2/(2d_0g)$ 为沿程水头损失(Pa/kg), $h_m = \zeta v^2/(2g)$ 为局部水头损失, λ' 为常数, l 为孔道平均长度(m), d_0 为孔道平均孔径(m), g 为重力加速度(N/kg), ζ 为局部阻碍形状、相对粗糙度及雷诺系数的函数。

假定 Δp 与 Δp_0 的比例系数为常数 χ , 即 $\Delta p = \chi\Delta p_0$, 将式(5)和(6)代入式(4), 得:

$$K = \frac{11.45\pi\lambda\delta}{\chi A\Delta p_0} S v = \frac{5.7\pi^2 g \lambda \delta}{\chi A \rho v} \frac{\sum d_i^2}{\lambda'l/d_0 + \zeta} = \psi \frac{\delta}{A \rho v} \frac{\sum d_i^2}{\lambda'l/d_0 + \zeta} \quad (7)$$

式中, ψ 为常数。

测试条件一致, 则各试样的 ρ , δ 和 A 相同。控制气体流速相等, 则试样透气度:

$$K \propto \frac{\sum d_i^2}{\lambda'l/d_0 + \zeta} \quad (8)$$

由式(8)可知, 支撑体的透气度主要取决于内部气孔的数量、分布、大小及孔道的结构形状, 其中分子项 $\sum d_i^2$

为横截面所有透气气孔面积之和, 决定显气孔率的大小, 因此透气度与试样的显气孔率成正比。本实验中, 含不同量 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的试样内气孔数相差不大, 因此气孔孔径决定显气孔率, 透气度与气孔孔径的立方成正比。对实验数据进行拟合, 得透气度与孔径的关系, 见图5。随 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量增加, 支撑体内部气孔孔径变小, 试样显气孔率降低, 导致透气度急速下降。另外, $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量过多会导致孔道内部出现细小颗粒团聚, 使孔道内粗糙度增大, 导致气体过滤阻力增大, 透气度降低, 也是导致实验结果与理论值出现偏差的原因。

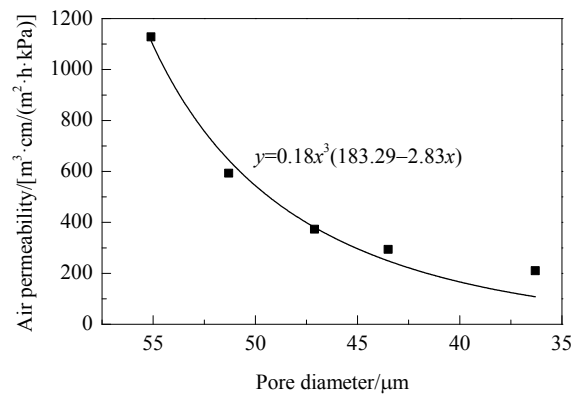


图5 孔径与透气度的关系

Fig.5 Relationship between pore size and permeability

结果表明, $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量对原位反应结合 SiC 多孔陶瓷膜支撑体的显微结构、粘结相组成及数量有较大影响, 进而影响支撑体的力学性能和透气性能。

4 结论

研究了添加 3wt%, 6wt%, 9wt%, 12wt% 和 15wt% $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对碳化硅陶瓷膜支撑体结合相组成、力学性能、孔径、显气孔率及透气度的影响, 得出以下结论:

(1) 随 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量增加, 支撑体颗粒间的结合相中莫来石相含量增加, 石英相含量减少但不能完全消除。 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量为 9wt% 时, 结合相中无过剩 Al_2O_3 , 莫来石相含量较高, 颗粒间颈部连接结构清晰, 未反应完全的细小颗粒团聚少。

(2) 随 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量增加, 支撑体的抗折强度先增大后降低, 中位孔径减小, 显气孔率降低。颗粒间颈部区域体积及颗粒表面包裹层厚度增加是导致支撑体气孔中位孔径变小、显气孔率降低的主要原因。

(3) 支撑体的透气度主要受气孔孔径影响, 随气孔孔径变小而急剧下降。 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量为 9wt% 时, 支撑体透气度为 372.7 $\text{m}^3\cdot\text{cm}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$, 抗折强度为 25.1 MPa, 满足常压高温烟气净化用陶瓷膜支撑体要求。

参考文献

- [1] 薛友祥, 孟宪谦, 李宪景, 等. 热气体净化用的高温陶瓷过滤材料 [J]. 现代技术陶瓷, 2005, 27(3): 18–25.
Xue Y X, Meng X Q, Li X J, et al. High-temperature ceramic filter materials for hot-gas cleaning [J]. Advanced Ceramics, 2005, 27(3): 18–25.
- [2] Alvin M A. Advanced ceramic materials for use in high-temperature particulate removal systems [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1996, 35(10): 3384–3398.
- [3] Agnieszka G, Ludoslaw S, Pawel L. Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2/3): 781–789.
- [4] Ding S Q, Zhu S, Zeng Y P, et al. Fabrication of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics by *in situ* reaction bonding [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(4): 2095–2102.
- [5] Zhu S, Ding S, Xi H, et al. Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics [J]. Ceramics International, 2007, 33(1): 115–118.
- [6] Chun Y S, Kim Y W. Processing and mechanical properties of porous silica-bonded silicon carbide ceramics [J]. Metals and Materials International, 2005, 11(5): 351–355.
- [7] Chae S H, Kim Y W, Song I H, et al. Low temperature processing and properties of porous frit-bonded SiC ceramics [J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2009, 46(5): 488–492.
- [8] Ding S Q, Zhu S, Zeng Y P, et al. Effect of Y_2O_3 addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics [J]. Ceramics International, 2006, 32(4): 461–466.
- [9] Eom J H, Kim Y W, Raju S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: a review [J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2013, 1(4): 220–242.
- [10] Dey A, Kayal N, Chakrabarti O. Preparation of mullite bonded porous SiC ceramics by an infiltration method [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(16): 5432–5438.
- [11] Kumar B V M, Eom J H, Kim Y W, et al. Effect of aluminum hydroxide content on porosity and strength of porous mullite-bonded silicon carbide ceramics [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2011, 119(1389): 367–370.
- [12] Kumar B V M, Eom J H, Kim Y W, et al. Effect of aluminum source on flexural strength of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010, 118(1373): 13–18.
- [13] Alvin M A. Assessment of ceramic and metal media filters in advanced power systems [C]//American Society of Mechanical Engineers Turbomachinery Exposition 2001: Power for Land, Sea, & Air. 2001: V002T01A015–V002T01A023.
- [14] 罗志勇, 刘开琪, 韩伟, 等. 不同含铝微粉对原位反应结合SiC多孔陶瓷膜支撑体性能的影响 [J]. 耐火材料, 2018, 52(5): 321–325.
Luo Z Y, Liu K Q, Han W, et al. Effect of different alumina-containing powders on the properties of *in-situ* reaction-bonded porous SiC membrane support [J]. Refractories, 2018, 52(5): 321–325.
- [15] 罗明华, 曾可令. 多孔陶瓷的表征与性能测试技术 [J]. 佛山陶瓷, 2002, 2(85): 3–6.
Luo M H, Zeng K L. Characterization and testing technology of porous ceramics [J]. Foshan Ceram, 2002, 2(85): 3–6.
- [16] 周谟仁. 流体力学泵与风机 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1979, 51: 88–124.
Zhou M R. Hydromechanic pump and fan [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1979, 51: 88–124.