

含堇青石涂层碳化硅网状多孔陶瓷的制备及燃烧特性

万方豪^{1,2}, 李亚伟^{1,2}, 梁 雄^{1,2}, 潘丽萍^{1,2}, 王庆虎^{1,2}, 桑绍柏^{1,2}, 邹 阳^{1,2}, 李晨辉³

(1. 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 2. 武汉科技大学, 高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心, 武汉 430081; 3. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形及模具技术国家重点试验室, 武汉 430074)

摘 要: 针对多孔介质高温燃烧用碳化硅多孔陶瓷因高温氧化导致抗热震性能以及辐射效率衰减等问题, 首先采用有机泡沫浸渍法制备碳化硅素坯, 经低温预烧、真空浸渍含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、单质 Si 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浆料, 经过原位反应烧结在碳化硅骨架表面构筑含堇青石红外辐射涂层的碳化硅多孔陶瓷。结果表明: 真空浸渍浆料能在碳化硅骨架表面涂覆连续涂层的同时, 能完全填充骨架的三角孔洞, 经 1 350 °C 烧结成功制备了具有堇青石涂层、碳化硅骨架中间层、堇青石填充层的 3 层结构碳化硅多孔陶瓷。3 层结构的形成显著提高了碳化硅多孔陶瓷力学性能及抗热震性能以及高温抗湿氧化能力, 碳化硅多孔陶瓷在 1 350 °C 热处理后耐压强度达到 1.18 MPa、残余强度保持率达 67%; 碳化硅多孔陶瓷中 3 层结构孔筋表面堇青石红外辐射涂层的形成, 强化了碳化硅多孔介质燃烧器辐射换热过程和燃烧效率, 将燃烧器表面温度提高约 140 °C, 并显著降低了燃烧器中 CO 、 NO_x 等污染物的排放量。

关键词: 碳化硅多孔陶瓷; 堇青石; 涂层; 3 层结构; 抗热震

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1685-09

网络出版时间: 2022-06-02



Preparation and Combustion Characteristics of Cordierite Coated SiC Reticulated Porous Ceramics

WAN Fanghao^{1,2}, LI Yawei^{1,2}, LIANG Xiong^{1,2}, PAN Liping^{1,2}, WANG Qinghu^{1,2}, SANG Shaobai^{1,2}, ZOU Yang^{1,2}, LI Chenhui³

(1. Wuhan University of Science and Technology, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan 430081, China;

2. Wuhan University of Science and Technology, National-provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology, Wuhan 430081, China; 3. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To solve the problems of thermal shock resistance and radiation efficiency attenuation due to the high-temperature oxidation of silicon carbide porous ceramics used in high-temperature combustion of porous media, a silicon carbide billet was prepared by an organic foam impregnation method. Also, porous silicon carbide ceramics containing cordierite infrared radiation coating were fabricated on the surface of silicon carbide skeleton *via* in-situ reaction sintering. The results show that the vacuum impregnation slurry can coat the skeleton surface and completely fill up the triangular holes of the silicon carbide skeleton. The three-layered porous silicon carbide ceramics with a cordierite coating, the central layer of the silicon carbide skeleton and the cordierite filling layer were prepared by sintering at 1 350 °C. The mechanical properties, thermal shock resistance and high-temperature wet oxidation resistance of porous silicon carbide ceramics are improved due to the formation of the three-layered structure. The compressive strength of porous silicon carbide ceramics is 1.18 MPa after heat-treatment at 1 350 °C, and the residual strength retention rate is 67%. According to the results of porous media combustion experiments, the three-layered structure of silicon carbide porous ceramic with a surface reinforcement by cordierite infrared radiation coating can reinforce silicon carbide porous media burner radiation heat transfer process and increase the combustion efficiency, thus increasing the burner surface temperature by 140 °C and reducing the emissions of CO and NO_x pollutants in the burner.

收稿日期: 2021-09-02。 修订日期: 2021-10-19。

基金项目: 湖北省自然科学基金(2020CFB122); 国家自然科学基金(52102028)。

第一作者: 万方豪(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李亚伟(1966—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-09-02. Revised date: 2021-10-19.

First author: WAN Fanghao (1995—), male, Master candidate.

E-mail: wanfanghao@wust.edu.cn

Correspondent author: LI Yawei (1966—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liyawei@wust.edu.cn

Keywords: silicon carbide porous ceramics; cordierite coating; three-layered struts; thermal shock resistance; porous media combustion

多孔介质燃烧技术是燃料与助燃气体在三维网状多孔介质内的“超绝热燃烧”，具有燃烧效率高、污染物排放量低以及清洁回收低热值气体等优点^[1–3]，广泛应用于冶金、化工、建材和汽车等领域高温装备的燃烧系统^[4]，助力高温工业的“碳达峰、碳中和”目标的实现。但是，作为多孔介质燃烧器的核心部件，多孔介质材料在燃烧器频繁启、停过程中因抗热震性能差而发生损毁^[5]，导致燃烧器的使用寿命通常较低，进而限制了该技术的规模化推广。因而，制备抗热震性优异的多孔介质材料是推动多孔介质燃烧技术工业化应用的关键。

碳化硅网状多孔陶瓷因其高热导率和低线膨胀系数，被认为是制备多孔介质燃烧用介质材料的首选^[6–7]。然而，采用传统有机泡沫浸渍法制备的碳化硅网状多孔陶瓷，因海绵模板的高温分解而形成大量表面缺陷和中空孔筋，导致碳化硅网状多孔陶瓷的强度和抗热冲击能力差^[8–9]。再者，碳化硅多孔陶瓷在燃烧器使用过程中，承受着高温水蒸气和助燃气体的双重氧化，不可避免地使碳化硅骨架表面形成方石英层：一方面降低燃烧器的表面辐射能力^[10–11]；另一方面，因方石英的高温相转变加剧介质材料的热震损毁^[12]。为解决上述问题，Yao等^[13]采用2次喷涂工艺修复碳化硅骨架表面缺陷的同时，实现孔筋的粗化，显著提高了碳化硅多孔陶瓷的力学性能；Vogt等^[14]对中空骨架进行真空浸渍陶瓷浆料，能实现中空骨架的完全填充，达到增强多孔陶瓷的目的。上述增强方式仅单纯提高多孔陶瓷强度，但是碳化硅骨架在高温水蒸气环境下的氧化问题仍然存在，不适用于增强多孔介质燃烧用碳化硅多孔陶瓷。

在前期工作中，通过构筑由莫来石涂层–莫来石结合碳化硅中间层–莫来石填充层组成的3层结构的碳化硅孔筋，已经被证实为有效提高碳化硅网状多孔陶瓷的抗热震性和抗氧化的有效手段^[15]。在3层结构孔筋中，通过降低涂层的线膨胀系数，来降低孔筋外层的残余拉应力，进而减少孔筋表面裂纹的产生^[16–17]。事实上，堇青石作为低线膨胀系数材料($1.5 \sim 2.2 \times 10^{-6}/\text{K}$)，其线膨胀系数明显低于莫来石和碳化硅^[18]，以此作为涂层有望在碳化硅3层结构孔筋表面形成残余压应力，实现残余压应力的增强增韧效果，提高碳化硅多孔陶瓷的抗热震性。

本工作拟采用海绵模板法结合真空浸渍技术，在碳化硅孔筋内原位构筑堇青石高辐射涂层、碳化硅骨架中间层以及堇青石填充层，实现碳化硅网状多孔陶瓷的抗热震性与高效辐射的协同提高。

1 实验

1.1 样品制备

以碳化硅(小于 $45 \mu\text{m}$ ，SiC 含量大于 97%，质量分数)，硅微粉(951U， SiO_2 含量大于 97%)、活性氧化铝粉(约为 $1.2 \mu\text{m}$ ， Al_2O_3 含量大于 99%)、堇青石微粉(小于 $45 \mu\text{m}$ ，含量大于 97%)、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($1 \sim 2 \mu\text{m}$ ， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量 $>99.99\%$)、以单质硅粉(约为 $3 \mu\text{m}$ ，Si 含量 $>99\%$)为主要原料。以木质素磺酸氨和羧甲基纤维素钠(CMC)、聚羧酸盐(FS65)分别作为结合剂和增稠剂、分散剂，去离子水为溶剂，以聚氨酯海绵(10 PPI， $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$)作为模板。

首先将 80% SiC、14.16%活性氧化铝粉和 5.84% 硅微粉在混料机内均匀混合 24 h，并添加有机外加剂和去离子水，再在机械搅拌机中继续搅拌 30 min 制备固含量为 77.8%的碳化硅浆料；随后将聚氨酯海绵模板浸于碳化硅浆料中，对辊挤压去除多余浆料，经 110°C 干燥处理后在 800°C 预烧得到碳化硅预形体。采用真空浸渍技术一次形成具有 3 层结构孔筋的碳化硅网状多孔陶瓷。将 90%堇青石粉、4.43%活性 Al_2O_3 粉、3.05%单质硅粉和 2.52%氢氧化镁混匀后，加入外加剂和去离子水，经球磨机球磨 3 h，制得浸渍浆料。最后，在负压环境下，对碳化硅预形体真空浸渍浸渍浆料，并保压 20 min。将浸渍后的碳化硅预形体取出并经 110°C 干燥，再于 1350°C 热处理 3 h，随炉温冷却至室温。为研究 3 层结构孔筋对碳化硅网状多孔陶瓷抗热震性能与燃烧效率的影响，对碳化硅预形体采用相同热处理制度高温烧成。

1.2 样品表征

用 Nova 400 Nano 型场发射扫描电子显微镜观察并分析碳化硅多孔陶瓷孔筋截面和表面微观形貌。用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪观测不同体系碳化硅多孔陶瓷物相组成，工作条件：管电流 40 mA，管电压 40 kV，扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。用 ETM 10501 型万能试验机测量网状多孔陶瓷的耐压强度(CCS)，加载速率为 0.5 mm/min ，取 5 个试样得平均值。用

水淬急冷法测定材料的抗热震性, 测试过程: 将煅烧后的试样置于 1 100 ℃ 炉膛中, 热处理 15 min, 然后放入自然流动的水中, 重复 3 次, 用 ETM 10501 型万能试验机测试热震后试样强度, 计算热震前后试样残余强度保持率(热震后强度/常温强度)评价试样抗热震性。在多孔介质燃烧平台中评价碳化硅多孔陶瓷燃烧特性, 用 testo 890-2 型红外热像仪观测燃烧器稳定燃烧时整体温度和表面温度, 用德国 testo350 烟气分析仪观测燃烧器稳定燃烧时烟气中 O_2 、 CO 、 NO 、 NO_2 、 NO_x 含量。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

表 1 为碳化硅多孔陶瓷经真空浸渍前后的物理性能。由表 1 可知, 碳化硅浆料在聚氨酯海绵模板表面的挂浆量较为一致, 均维持在 18 g 左右。对于真空浸渍前的碳化硅多孔陶瓷, 烧后表观密度随烧结温度的升高而增加, 由 0.34 g/cm^3 增加至 0.36 g/cm^3 ; 烧结温度的提高也增大了碳化硅多孔陶瓷的常温耐压强度, 当处理温度为 1 400 ℃ 时, 强度最高达 0.21 MPa。随着真空浸渍堇青石浆料, 碳化硅多孔陶瓷的表观密度显著提高至 0.5 g/cm^3 以

上。多孔材料表观密度的增加也提高了材料的力学性能。当烧结温度由 1 200 ℃ 升高至 1 350 ℃ 时, 试样的常温耐压强度存在较大幅度增加, 由 0.41 MPa 提高至 1.18 MPa; 当继续升高烧结温度至 1 400 ℃ 时, 碳化硅多孔陶瓷的强度下降为 0.47 MPa。这一现象可能与高温下堇青石发生熔融, 在降温过程中导致孔筋表面涂覆的堇青石涂层因与碳化硅骨架的热膨胀系数不匹配, 形成表面裂纹有关, 进而降低碳化硅多孔陶瓷的抗载荷应力的能力。

为探究真空浸渍堇青石浆料对碳化硅多孔陶瓷抗热冲击能力的影响, 对碳化硅多孔陶瓷进行循环热震并测定热震后的残余强度保持率, 结果如图 1~图 2 所示。由图 1~图 2 可以看出, 碳化硅多孔陶瓷对热震循环冲击较为敏感。经 3 次热震后的试样耐压强度降为 0.1 MPa 以下, 强度保持率约为 50%。对于真空浸渍后的碳化硅多孔陶瓷, 热震后的强度以及残余强度保持率均有较大幅度提升。与试样常温耐压强度相似, 1 350 ℃ 热处理碳化硅多孔陶瓷热震后强度为 0.79 MPa, 表现出最高值; 而经 1 400 ℃ 烧后试样残余强度较低, 为 0.43 MPa。

表 1 真空浸渍前后经不同温度处理的碳化硅多孔陶瓷物理性能

Table 1 Physical properties of SiC porous ceramics treated at different temperatures before and after vacuum impregnation

Temperature/℃	Hang pulp quantity/g		$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$		OCS/MPa	
	Before	After	Before	After	Before	After
1 200	17.43±0.44	17.92±0.54	0.34±0.01	0.51±0.02	0.18±0.02	0.41±0.06
1 300	17.55±0.61	18.04±0.90	0.34±0.01	0.56±0.03	0.19±0.03	0.57±0.06
1 350	17.99±0.58	17.72±0.24	0.35±0.01	0.54±0.03	0.20±0.06	1.18±0.19
1 400	17.50±0.62	18.33±0.58	0.36±0.02	0.59±0.01	0.21±0.01	0.47±0.07

ρ is density; OCS—Cold compressive strength.

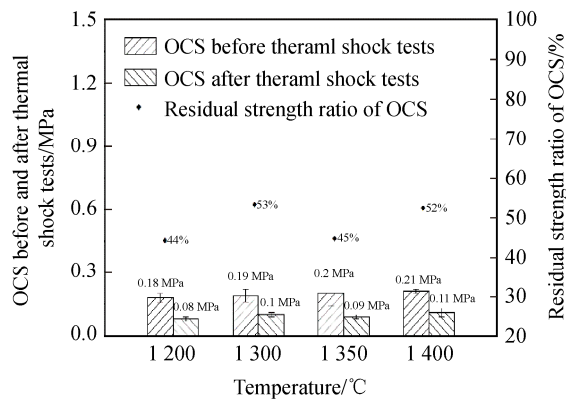


图 1 碳化硅多孔陶瓷热震前后的耐压强度及残余强度保持率

Fig. 1 OCS and its residual strength ratio of SiC porous ceramics before and after thermal shock

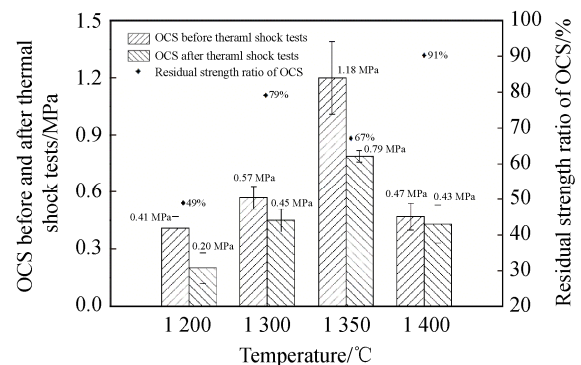


图 2 真空浸渍堇青石浆料后碳化硅多孔陶瓷热震前后的耐压强度及残余强度保持率

Fig. 2 OCS and its residual strength ratio of SiC porous ceramics before and after thermal shock with vacuum infiltration cordierite slurry

2.2 物相组成

通过对碳化硅多孔陶瓷在不同温度热处理的物理性能分析,真空浸渍堇青石浆料的碳化硅多孔陶瓷经 1 350 °C 即能完成烧结,达到最高的常温耐压强度和热震残余强度。以下选择处理温度为 1 350 °C,重点对比真空浸渍堇青石浆料前后碳化硅多孔陶瓷的物相组成和显微结构。

图 2 为堇青石浸渍浆料以及碳化硅多孔陶瓷真空浸渍堇青石浆料前后经 1 350 °C 热处理后的 XRD 谱。由图 2 可以看出,浸渍浆料中仅检测到堇青石的衍射峰,表明在 1 350 °C 条件下浸渍浆料中添加的单质硅粉、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 发生了反应烧结并完全形成了堇青石相。对于碳化硅多孔陶瓷,除能检测到明显的 SiC 衍射峰外,还能检测到少量方石英相和刚玉相的衍射峰。但是,对碳化硅多孔陶瓷真空浸渍堇青石浆料,能显著提高材料的烧结性能。经 1 350 °C 热处理后的碳化硅多孔陶瓷内能明显检测到堇青石的衍射峰,同时方石英相与刚玉相的衍射峰消失。这一现象可能与浸渍浆料的引入促进碳化硅骨架内 SiO_2 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成无定形的铝硅酸盐有关^[19]。此外,对比真空浸渍碳化硅孔筋前后的物相组成可以发现,对碳化硅骨架真空浸渍堇青石浆料能显著降低材料内 SiC 在高温烧结过程中的

氧化,在真空浸渍后的碳化硅孔筋内未能观察到方石英相的衍射峰。

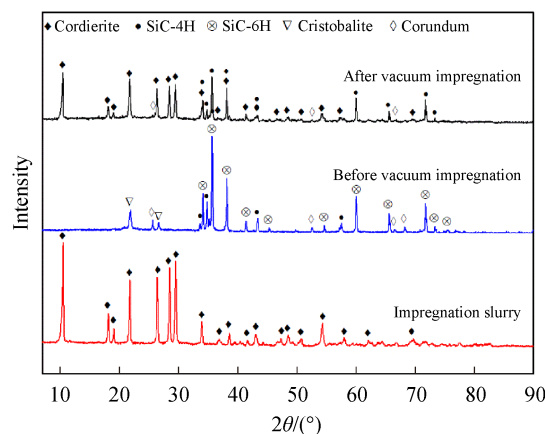


图 3 真空浸渍堇青石浆料前后碳化硅多孔陶瓷和浸渍浆料的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of SiC porous ceramics before and after vacuum impregnation of cordierite slurry and impregnation slurry

2.3 显微结构

为探究真空浸渍堇青石浆料对碳化硅骨架显微结构的影响规律,对经 1 350 °C 处理后的碳化硅孔筋进行显微结构分析。图 4 为真空浸渍堇青石浆料前后碳化硅孔筋的断面截面形貌与表面形貌变化。

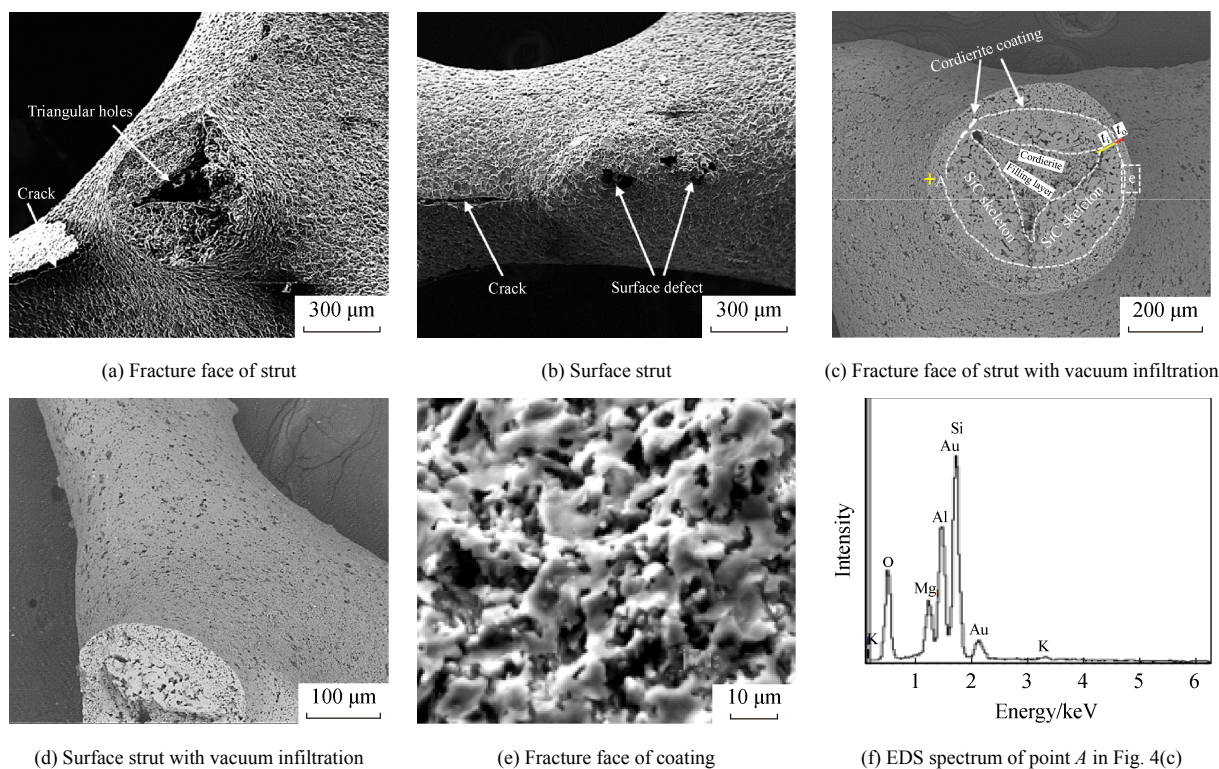


图 4 碳化硅多孔陶瓷真空浸渍前后孔筋截面和表面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrographs of cross -sections and surface in the strut of SiC porous ceramics before and after vacuum impregnation

由图 4 可以看出, 对于未真空浸渍的碳化硅孔筋, 能明显观察到碳化硅孔筋内存在三角孔洞, 且孔洞呈现“类花瓣”状, 表现出尖锐的三角顶端(图 4a)。同时, 在碳化硅孔筋的表面可观察到纵向裂纹以及孔筋缺陷(图 4b), 这主要是由于聚氨酯模板在高温下发生热分解形成气体逸出所致^[20]。对于真空浸渍堇青石浆料, 能发现中空碳化硅孔筋内部的三角孔洞被完全填充, 同时其孔筋表面也形成了一层致密涂层(图 4c); 结合 EDS(图 4f)和 XRD 分析可知, 孔筋表面涂层为堇青石涂层, 堇青石涂层的形成修复了碳化硅孔筋表面裂纹和孔筋缺陷(图 4d)。

水冷循环热震对碳化硅孔筋中裂纹扩展影响较大。对于含中空孔洞的碳化硅孔筋, 裂纹首先在碳化硅孔筋内部的三角尖端发生扩展, 从孔筋表面形貌可以看出, 表面裂纹持续扩大、裂纹宽度显著增大(图 5a~图 5b)。但是, 经真空浸渍的碳化硅孔筋对热应力冲击影响不大, 孔筋截面以及孔筋表面均未发现有裂纹的产生(图 5c~图 5d)。

2.4 抗氧化性能

为了分析真空浸渍前后碳化硅多孔陶瓷氧化程度的差异, 试样在 1 350 °C 经空气和水蒸气的混合气氛下氧化处理 10 h (空气流速 500 mL/min), 图 6 为真空浸渍前后碳化硅多孔陶瓷经空气-水蒸气氧化后的孔筋断口截面形貌和表面形貌变化。由图 6 可知, 对于未真空浸渍的碳化硅孔筋, 孔筋表面裂纹部分愈合并且出现大量“气泡”(图 6c)。这是由于氧化初始阶段, 碳化硅表面形成一层 SiO_2 保护膜, 从而修复了表面部分原有缺陷。当氧化温度逐渐升高时, SiO_2 发生相变转变为方石英, 产生体积变化, 与基体材料 SiC 热膨胀系数不匹配造成 SiO_2 保护膜开裂, SiC 惰性氧化产生气相使得“气泡”生成^[12]。对于真空浸渍后碳化硅多孔陶瓷, 孔筋表面形成了一层致密堇青石涂层(图 6d), 堇青石保护了碳化硅基体免受氧化, 材料整体抗氧化性能提高, 使得试样经空气-水蒸气氧化处理 10 h 并未发生明显变化, 显著提高了碳化硅多孔陶瓷的抗氧化性。

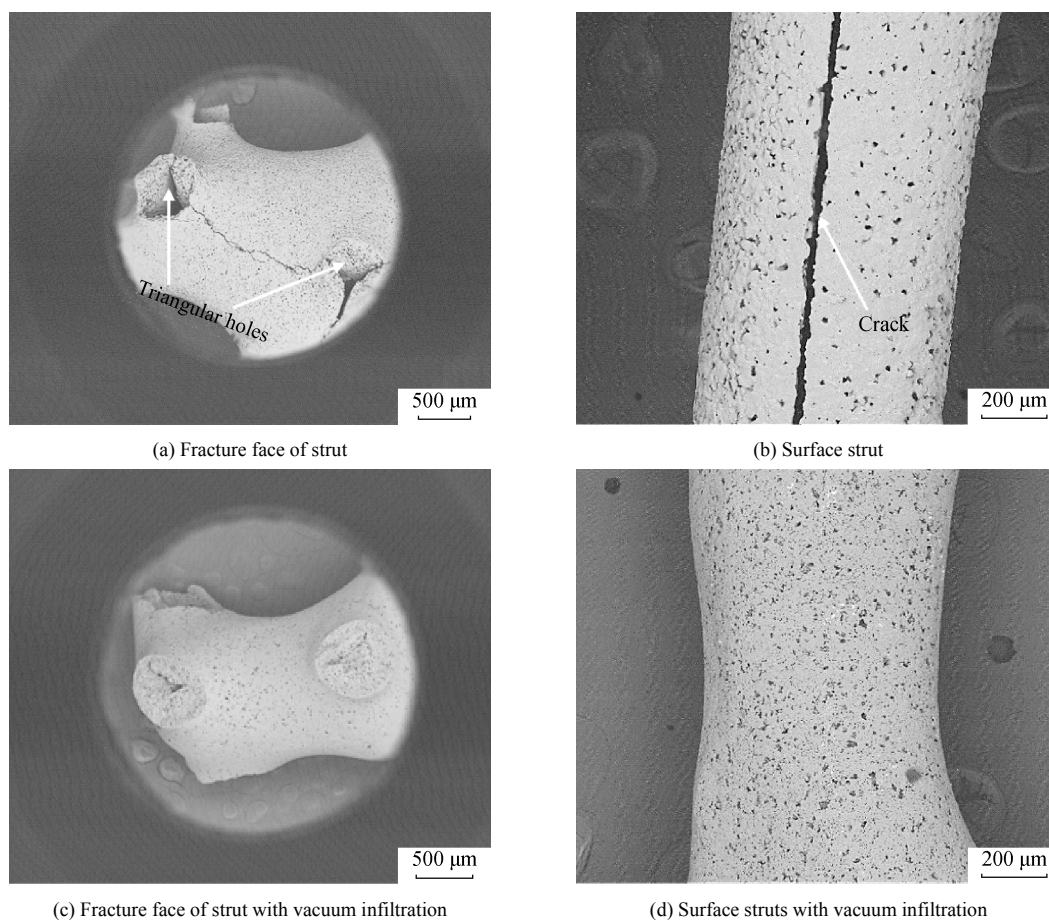


图 5 碳化硅多孔陶瓷真空浸渍前后经热震处理后孔筋截面和表面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of after thermal shock cross-sections and surface in the strut of SiC porous ceramics before and after vacuum impregnation

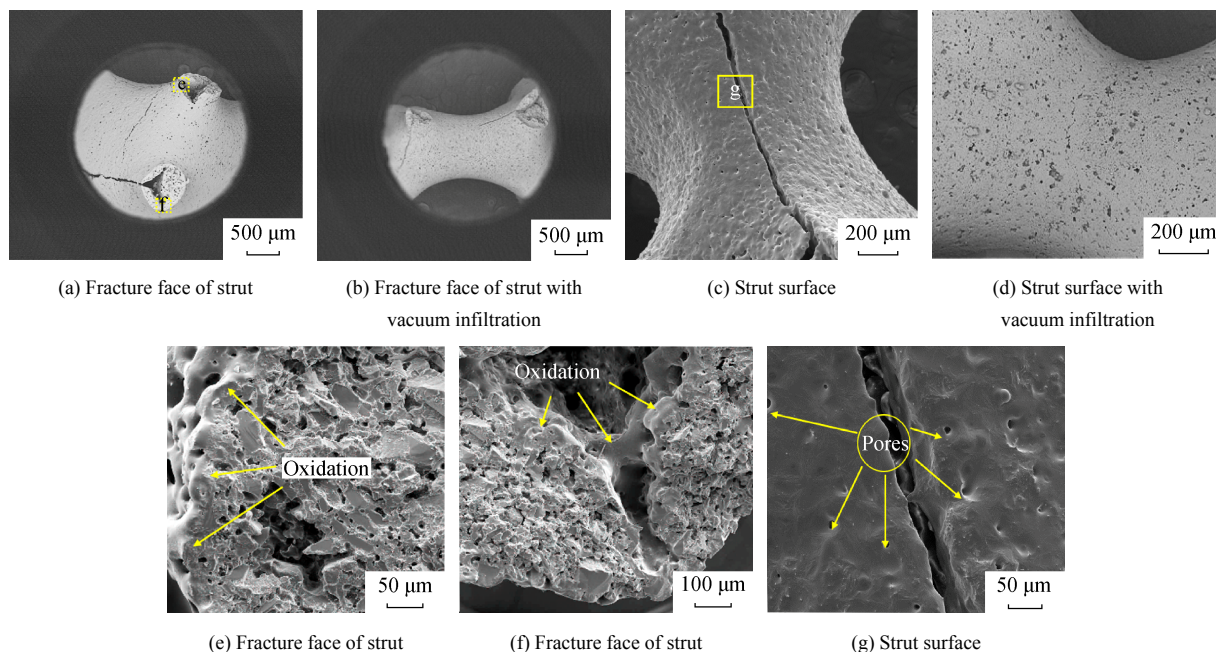


图6 真空浸渍前后碳化硅多孔陶瓷在 1350 ℃下经空气–水蒸气氧化 10 h 后孔筋截面和表面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of cross-sections and surface in the strut of SiC porous ceramics oxidized by air–water vapor at 1350 ℃ for 10 h before and after vacuum impregnation

2.5 燃烧特性

为探究碳化硅多孔陶瓷的孔筋显微结构对燃烧特性的影响,采用多孔介质燃烧平台评价碳化硅多孔介质燃烧器的燃烧特性,燃烧系统主要包含供气系统、流量控制以及预混区和燃烧区。分别采用堇青石浆料浸渍前后的碳化硅多孔陶瓷作为燃烧器的燃烧区,试样为直径 22 mm、高 25 mm 的圆柱。控制甲烷的流量为 0.3 NL/min,空气流量为 6~10 NL/min;当燃烧器稳定燃烧时,分别测定燃烧器的温度分布以及烟气成分。

表 2 为真空浸渍前后碳化硅多孔介质燃烧器中烟气成分。由表 2 可以看出,碳化硅孔筋的显微结构对烟气成分影响较大。对于含中空孔筋的碳化硅多孔陶瓷,燃烧器的烟气成分中 CO 排放量为 518.62 mg/m³, NO_x 排放量 19.18 mg/m³, 烟气温度为 437.7 ℃;随着碳化硅中空孔筋的表面形成堇青石涂层,燃烧器的烟气中 CO、NO_x 排放量降低为 416.3 mg/m³ 和 3.76 mg/m³, 同时,烟气温度升至 527.6 ℃。另外,在燃烧器的温度分布上,真空浸渍

堇青石浆料能显著提高燃烧器的表面温度和整体温度(图 7)。以碳化硅多孔陶瓷为介质材料时,燃烧器的侧面最高温度与表面最高温度分别为 561.2 ℃和 848.3 ℃。而对碳化硅多孔陶瓷真空浸渍堇青石浆料,燃烧器的侧面温度与表面温度均得到提高,最高温度分别增加至 660.9 ℃和 980.1 ℃。真空浸渍堇青石浆料的碳化硅多孔陶瓷的表面温度分布更均匀。

2.6 讨论

碳化硅多孔陶瓷在浸渍堇青石浆料前后的力学性能、抗热震性与燃烧特性与碳化硅孔筋的显微结构密切相关。结合碳化硅多孔陶瓷的物相与显微结构变化,图 8 为碳化硅多层孔筋流程图。对聚氨酯海绵涂覆碳化硅浆料,经高温处理除去海绵模板的同时,在碳化硅多孔陶瓷内形成具有三角孔洞的骨架(图 4a)。由于聚氨酯在高温下热分解形成气相物质并逸出,导致碳化硅中空孔筋表面产生表面缺陷和裂纹(图 4b)。随着真空浸渍堇青石浆料,中空碳化硅骨架内部被填充的同时,也对骨架表面涂覆

表 2 不同介质材料烟气成分分析

Table 2 Analysis of flue gas composition of different media materials

Porous media material	$\rho(\text{O}_2)/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(\text{CO})/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(\text{NO})/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(\text{NO}_2)/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(\text{NO}_x)/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	Flue gas temperature/℃
SiC porous ceramics	10.35	518.6	12.24	3.76	19.18	437.7
SiC porous ceramics -cordierite coating	10.18	416.3		0.38	3.76	527.6

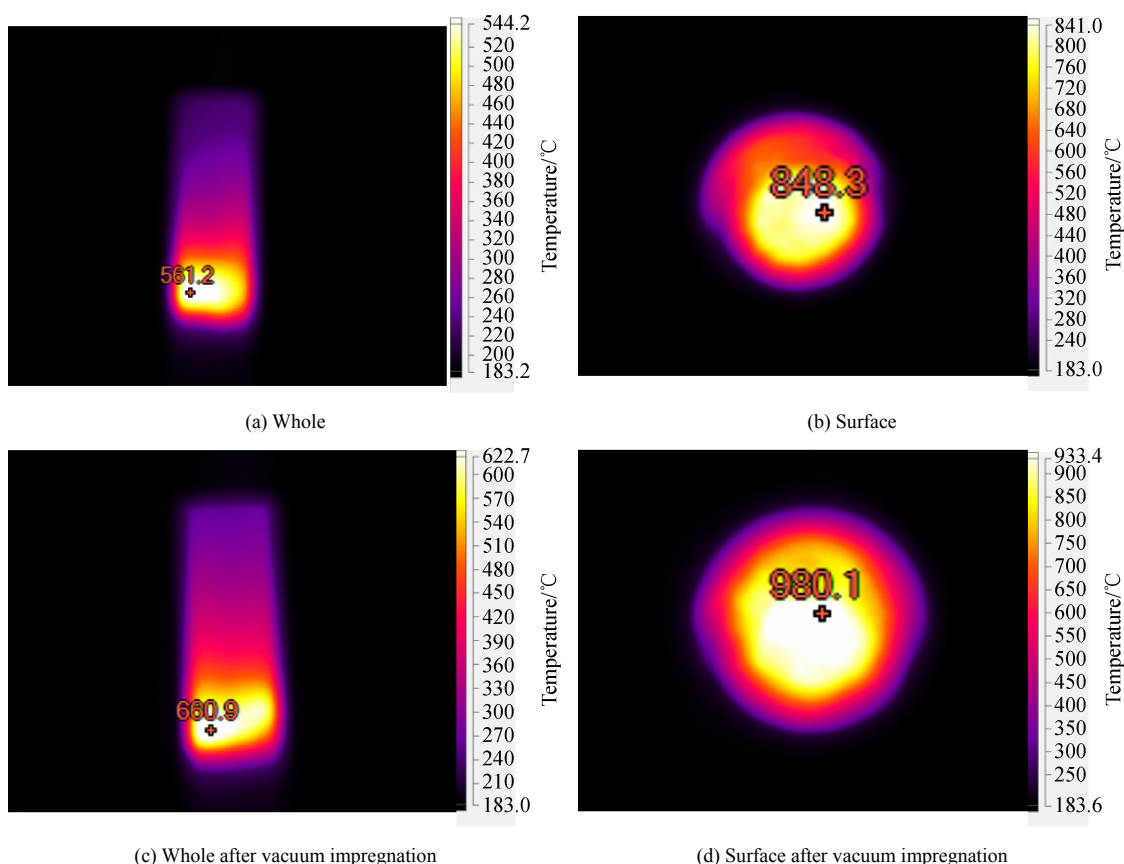


图 7 真空浸渍前后碳化硅多孔陶瓷稳定燃烧时整体和表面红外热像图片/°C

Fig. 7 SiC porous ceramics infrared thermal image of the whole and surface during stable combustion before and after vacuum impregnation

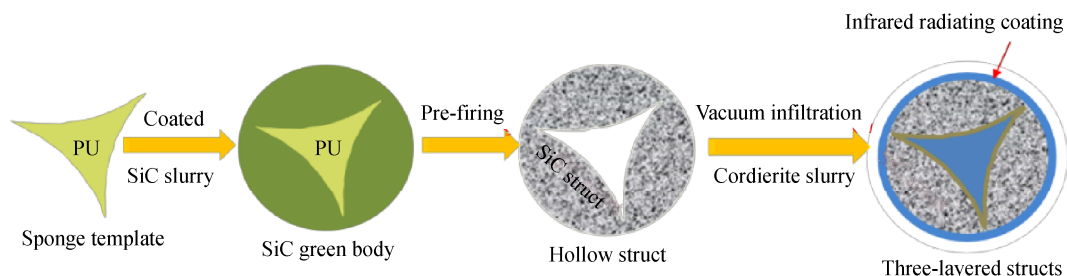


图 8 基于真空浸渍技术制备碳化硅多孔陶瓷 3 层结构孔筋流程示意图

Fig. 8 Schematic diagram of three-layered structs for preparing SiC porous ceramics based on vacuum impregnation technology

堇青石涂层, 经高温烧成形成具有 3 层结构的碳化硅孔筋(图 4c)。碳化硅多孔陶瓷中 3 层孔筋的形成, 一方面修复了骨架缺陷; 另一方面在骨架表面形成的连续堇青石涂层提高了碳化硅多孔陶瓷的抗热震性与表面辐射能力。

碳化硅孔筋表面的堇青石涂层与碳化硅骨架层具有良好的界面特性(图 4c), 因而在碳化硅多孔陶瓷从烧结温度降至室温过程中, 涂层与碳化硅骨架因线膨胀系数的差异势必会在碳化硅孔筋表面形成残余应力。基于残余应力理论, 对具有 3 层结构的碳化硅孔筋进行应力分析, 并通过式(1)和式(2)定量

计算孔筋外层与 SiC 骨架层的残余应力^[21-22]。

$$\sigma_o = (\alpha_o - \alpha_i) \times \Delta T \times \left(\frac{E_o}{1 - \nu_o} \right) \times \left[1 + 2 \times \left(\frac{t_o}{t_i} \right) \times \left(\frac{E_o / (1 - \nu_o)}{E_i / (1 - \nu_i)} \right) \right] \quad (1)$$

$$\sigma_i = -2 \times \left(\frac{t_o}{t_i} \right) \times \sigma_o \quad (2)$$

其中: σ_o 和 σ_i 分别为孔筋外层和 SiC 骨架层的残余应力; t_o 和 t_i 分别为其厚度; α_o 和 α_i 分别为其线膨胀系数; E_o 和 ν_o 、 E_i 和 ν_i 分别为孔筋外层和 SiC 骨

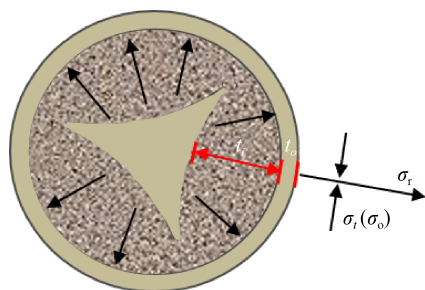
架层的弹性模量和 Poisson's 比。观察并分析图 4c 中 3 层结构孔筋的微观结构, 在残余应力最大处测出孔筋外层和 SiC 骨架层的厚度比 t_o/t_i 约为 0.3, 3 层结构孔筋从烧成温度冷却至室温过程中的有效温差 ΔT 为 1325 °C。

碳化硅浆料和堇青石浸渍浆料经 1350 °C 热处理后的物理性能参数如表 3 所示。由方程计算残余应力可得 $\sigma_o = -47$ MPa, $\sigma_i = 28.2$ MPa。孔筋外层残余应力 σ_o 为负值表明孔筋表面堇青石涂层产生残余压应力, σ_i 为正值说明 SiC 骨架层产生残余拉应力。结合孔筋 3 层结构, 残余应力分布如图 9 所示。孔筋外层产生的残余压应力可以抑制裂纹拓展、消除表面裂纹^[23], 进而提高含堇青石涂层的碳化硅网状多孔陶瓷力学性能和抗热震性。

表 3 碳化硅浆料和堇青石浸渍浆料经 1350 °C 热处理后的物理性能参数

Table 3 Physical performance parameters of SiC slurry and cordierite impregnated slurry after fired at 1350 °C

Specimen	E/GPa	$\alpha \times 10^6/\text{K}^{-1}$	Poisson's ratio
SiC	33.96	5.24	0.27
Cordierite	11.19	2.42	0.27



σ_o is tangential stress; σ_r is radial stress.

图 9 3 层结构孔筋的层间残余应力分布

Fig. 9 Residual stress distribution between layers of three-layered struts

3 层结构孔筋的形成促进了燃烧器的高效燃烧。对比高温下碳化硅孔筋的显微结构可知, 中空碳化硅骨架表面因高温烧结发生了较为严重的表面氧化现象(图 4a)。由于 SiC 氧化形成 SiO_2 的过程中, 不仅因低发射率 SiO_2 的形成降低了碳化硅骨架的红外辐射能力, 而且氧化形成的液相使碳化硅孔筋表面更趋光滑, 这两者共同削弱了碳化硅多孔陶瓷的高温热辐射能力^[24]。对于 3 层结构孔筋, 表面形成堇青石涂层一方面降低了碳化硅骨架层的氧化程度(图 6); 另一方面堇青石涂层高的红外辐射率促进

燃烧器内燃气的充分燃烧, 使得燃烧器内的热烟气污染物排放量低、烟气温度高。

3 结论

以聚氨酯海绵为模板, 经碳化硅浆料涂覆以及真空浸渍堇青石, 制备了含堇青石涂层的碳化硅网状多孔陶瓷, 研究了碳化硅骨架显微结构变化对其抗热震性与燃烧特性的影响:

1) 堇青石浆料的真空浸渍能实现碳化硅骨架三角孔洞的填充以及表面连续堇青石涂层的形成, 经 1350 °C 烧结制备了具备 3 层结构孔筋的碳化硅多孔陶瓷。3 层结构孔筋的形成显著提高了碳化硅多孔陶瓷力学性能、抗热震性和高温抗湿氧化性能, 碳化硅多孔陶瓷在 1350 °C 热处理后耐压强度达到 1.18 MPa, 残余强度保持率达 67%。

2) 碳化硅多孔陶瓷中 3 层结构孔筋表面堇青石红外辐射涂层的形成, 强化了碳化硅多孔介质燃烧器辐射换热过程和燃烧效率, 将燃烧器的表面温度提高约 140 °C; 同时, 显著降低了燃烧器中 NO_x 等污染物的排放量, NO_x 排放量为 3.76 mg/m^3 , 降低了 80.4%。

参考文献:

- [1] CHEN L, XIA Y F, LI B W, et al. Flame front inclination instability in the porous media combustion with inhomogeneous preheating temperature distribution[J]. Appl Therm Eng, 2018, 128(5): 1520–1530.
- [2] TOLEDO M, GRACIA F, CARO S, et al. Hydrocarbons conversion to syngas in inert porous media combustion[J]. Int J Hydrog Energy, 2016, 41(14): 5857–5864.
- [3] PAN J F, WU D, LIU Y X, et al. Hydrogen/oxygen premixed combustion characteristics in micro porous media combustor[J]. Appl Energy, 2015, 160(15): 802–807.
- [4] 高怀斌, 黄光宏, 李洪峻, 等. 多孔介质燃烧器研究及应用进展[J]. 陶瓷, 2015(7): 12–16.
GAO Huaibin, HUANG Guanghong, LI Hongjun, et al. Ceramics(in Chinese), 2015(7): 12–16.
- [5] ORTONA A, PUSTERLA A, FINO P, et al. Aging of reticulated Si-SiC foams in porous burners[J]. Adv Appl Ceram, 2010, 109(6): 246–251.
- [6] WW Xu, XIA F, CHEN L, et al. High-temperature mechanical and thermodynamic properties of silicon carbide polytypes[J]. J Alloy Compd, 2018, 768(5): 722–732.
- [7] 梁雄. 多孔介质燃烧用碳化硅网状多孔陶瓷的制备及性能研究[D]. 武汉科技大学, 2017.
LIANG Xiong. Preparation and properties of SiC reticulated porous ceramics for porous medium combustion(in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [8] D'ANGELO C, ORTONA A, COLOMBO P. Finite element analysis of reticulated ceramics under compression[J]. Acta Mater, 2012,

- 60(19): 6692–6702.
- [9] JUN I, KONG Y, LEE S, et al. Reinforcement of a reticulated porous ceramic by a novel infiltration technique[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(7): 2317–2319.
- [10] OPILA E J, SERRA J L. Oxidation of carbon fiber-reinforced silicon carbide matrix composites at reduced oxygen partial pressures[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(7): 2185–2192.
- [11] LIANG X, LI Y W, LIU J, et al. Fabrication of SiC reticulated porous ceramics with multilayered struts for porous media combustion[J]. Ceram Int, 2016, 42(11): 13091–13097.
- [12] 武七德, 童元丰. 碳化硅材料的氧化及抗氧化研究[J]. 陶瓷科学与艺术, 2002, 36(1): 7–13.
- WU Qide, TONG Yuanfeng. Ceram Sci Art(in Chinese), 2002, 36(1): 7–13.
- [13] YAO X, YANG Y, LIU X, et al. Effect of recoating slurry compositions on the microstructure and properties of SiC reticulated porous ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33(15/16): 2909–2914.
- [14] VOGT U F, GORBAR M, DIMOPOULOS-EGGENSCHWILER P, et al. Improving the properties of ceramic foams by a vacuum infiltration process[J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(15): 3005–3011.
- [15] LIANG X, LI Y W, HE Z, et al. Design of three-layered struts in SiC reticulated porous ceramics for porous burner[J]. Ceram Int, 2019, 45(7): 8571–8576.
- [16] LIANG X, LI Y W, SANG S B, et al. Enhanced mechanical properties of SiC reticulated porous ceramics *via* adjustment of residual stress within the strut[J]. Int J Appl Ceram Tech, 2018, 15(1): 28–35.
- [17] LIANG X, LI Y W, SANG S B, et al. Improvement of the mechanical properties of SiC reticulated porous ceramics with optimized three-layered struts for porous media combustion[J]. Ceram Int, 2017, 43(4): 3741–3747.
- [18] 陈国华, 刘心宇. Bi₂O₃对堇青石陶瓷的相组成、微观结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(9): 888–891.
- CHEN Guohua, LIU Xinyu. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(9): 888–891.
- [19] 贾德昌, 何培刚, 苑景坤, 等. 铝硅酸盐聚合物及其复合材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(12): 1721–1737.
- JIA Dechang, HE Peigang, YUAN Jinkun, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(12): 1721–1737.
- [20] ZHU X, JIANG D, TAN S, et al. Improvement in the strut thickness of reticulated porous ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(7): 1654–1656.
- [21] SBAIZERO O, LUCCHINI E. Influence of residual stresses on the mechanical properties of a layered ceramic composite[J]. J Eur Ceram Soc, 1996, 16(8): 813–818.
- [22] LAKSHMINARAYANAN R, SHETTY D K, CUTLER R A. Toughening of layered ceramic composites with residual surface compression[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 68(1): 1–7.
- [23] ARSLAN G, JANSSEN R, CLAUSSEN N. Processing and characterisation of three-layer alumina-based composites with enhanced damage tolerance[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(16): 3553–3561.
- [24] GUO J, GUO X, ZENG J, et al. Effective strategy for improving infrared emissivity of Zn–Ni porous coating[J]. Appl Surf Sci, 2019, 485: 92–100.