

柴油车尾气颗粒物净化用 SiC 过滤材料的研究与应用

刘东旭 翁端*

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要 近年来, SiC 材料作为一种新型的柴油车尾气颗粒物过滤材料获得了迅速发展, 正逐步取代目前广泛应用的堇青石多孔陶瓷材料。结合堇青石和 SiC 过滤材料的性能特点, 重点概述了 2 种 SiC 改性过滤材料(重结晶 SiC, RSiC 和硅结合 SiC, Si-SiC)的研究和应用进展, 并介绍了 SiC 颗粒物过滤器的市场现状和发展前景。

关键词 柴油车 尾气净化 颗粒物过滤器 SiC

中图分类号 TK421.5 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)05-0134-05

Research and application of SiC materials for diesel particulate filter

Liu Dongxu Weng Duan

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract SiC materials as a new substitute of cordierite for diesel particulate trap have been developed quickly in recent years. Based on the characteristics analysis of SiC and cordierite trap materials, a review of research and application of two modified SiC materials (RSiC and Si-SiC) is given. Meanwhile, the market situation of SiC-diesel particulate filter is also introduced.

Key words diesel car; emission control; diesel particulate filter (DPF); SiC

近年来, 柴油车凭借在经济性、动力性和温室气体排放等方面优势得以迅猛发展。2005 年世界柴油车产量已达 1850 万辆, 占汽车总产量的 28%。但柴油车的尾气颗粒物排放污染已成为制约其进一步发展的瓶颈因素。颗粒物过滤器(diesel particulate filter, DPF)是目前公认最有效的后处理技术之一。预计到 2015 年, DPF 将普遍应用于柴油动力装置^[1]。DPF 采用特定结构的耐高温材料, 截留排气中的颗粒物, 并适时进行过滤器再生, 从而降低颗粒物排放。其中过滤材料是制约过滤器整体性能(如过滤效率、排气压力和耐久性能等)的关键因素。近年来, SiC 材料凭借其优异的耐热、耐腐蚀和导热性能受到广泛青睐, 有望替代堇青石成为新型的柴油车尾气颗粒物过滤材料。

1 颗粒物过滤材料的要求

DPF 的工作环境, 包括路况和发动机工况变化引起的机械振动, 含腐蚀成分气体的热冲击, 燃烧再生时产生的高温及再生不均匀引起的热应力等。因

此, 过滤材料需要具备以下性能^[2,3]:

- (1) 高效的颗粒物捕集性能, 且产生的排气压力不影响车辆动力性能, 不引起过多的燃油消耗;
- (2) 良好的抗高温氧化和耐热冲击性能, 以适应燃烧再生时的高温 and 温度变化;
- (3) 良好的耐腐蚀性能, 以抵抗排气成分和颗粒物上吸附的金属氧化物等物质的侵蚀;
- (4) 优良的机械强度和抗振性能, 以便车辆搭载运行和适应路况变化;
- (5) 适用于某种再生形式, 如催化再生、燃油添加剂再生或电加热再生等;
- (6) 低廉的生产成本, 以便大规模市场应用。

目前尚无某一种材料可以具备上述所有性能。近 20 多年来, 各种金属、陶瓷等材料被制成泡沫式、蜂窝式、壁流式及纤维毡等多种结构, 先后应用于柴

收稿日期: 2006-03-31; 修订日期: 2007-03-14

作者简介: 刘东旭(1980~), 男, 硕士研究生, 主要从事环境催化材料研究工作。E-mail: dongxuli@ gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: duanweng@ tsinghua. edu. cn

油车尾气颗粒物过滤领域。其中堇青石、SiC 等多孔陶瓷材料凭借其优良的耐热性能和可调的空隙结构成为目前首选的颗粒物过滤材料。

2 堇青石与 SiC 过滤材料性能比较

堇青石是一种镁铝硅酸盐,主要成分为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$,一般由高岭石和云母烧结而成。与 SiC 过滤材料相比(表1),堇青石具有低廉的成本、一定的耐热性能、较低的热膨胀系数和良好的抗热冲击性能等优点,是目前应用最广泛的颗粒物过滤和催化载体材料。1978 年美国康宁公司率先制成整体蜂窝式堇青石颗粒物过滤器,1985 年德国戴姆勒-克莱斯勒公司将堇青石 DPF 成功应用于客车上,1989 年日本 NGK 公司开始批量生产商业化应用的堇青石 DPF^[5]。堇青石材料的主要问题是耐热性能和耐化学腐蚀性能较差,而且由于其热导率较低,再生时易产生热斑^[6]。

表1 堇青石与 SiC 过滤材料的基本性能比较^[4]

Table 1 Comparison of basic performance of several ceramic trap materials

项 目	堇青石	SiC
最高使用温度(℃)	1300	2000
热导系数(室温, W/mK)	1~3	60
热膨胀系数 (室温~1000℃, 10^{-6}1/K)	0.9~2.5	4.7~5.2
杨氏模量(GPa)	130	410
耐腐蚀性能	较差	优良
经济成本	低廉	较高

与堇青石相比, SiC 具有更优异的耐热、耐蚀性能和导热性能。SiC 的耐热温度和导热系数远高于堇青石,机械强度也大幅度提高,能够承受更加恶劣的再生环境^[7]。而且 SiC 的空隙结构具有更佳的可调性,可以制备更高孔隙率和更均匀孔径分布的过滤材料。高孔隙率、强热扩散能力的优点,可使过滤器内的温度场分布更为均匀,在相同积碳量再生时,过滤器内部的最大温度远低于堇青石,可确保良好的再生安全性能。近年来日本 Ibiden 和 NGK 公司开发的碳化硅颗粒过滤器(SiC-DPF)已成功进入日本和欧洲市场,被众多汽车厂商所采用,并取得了良好的实用效果。但 SiC 材料面临一些问题,如热膨胀系数较大,容易在高温热冲击下开裂,而且在高温下 SiC 可能被活化氧化,产生白斑等^[8,9]。经过相关

企业和研究学者在 SiC 材料烧结工艺和结构设计方面进行的不断努力,这些问题正日趋得到解决。

3 SiC 过滤材料的研究进展

3.1 结构设计优化

SiC 过滤材料的主要问题是抗热冲击性能较差,在燃烧再生时产生的高温冲击下容易裂开。为此, SiC-DPF 不是制成堇青石一样的整体蜂窝式结构,而是被分割成块,再用有一定弹性的陶瓷纤维粘结成整体,如图1所示。这种分割式结构可以显著提高 SiC-DPF 的抗热冲击性能,但会产生略高的排气压力。通过提高蜂窝密度,增大过滤面积和增大孔径,平均分布孔径等调节孔隙结构的方法,可有效降低排气压力,获得满意的通过性能^[10,11]。

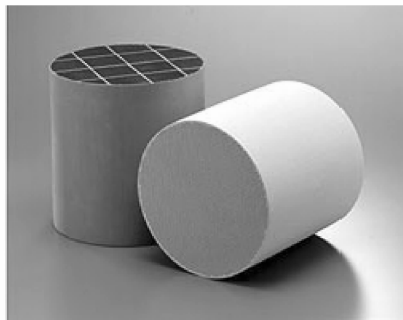


图1 SiC-DPF(左)与堇青石 DPF(右)的结构比较
Fig. 1 Structure comparison of SiC-DPF (left) and cordierite-DPF(right)

3.2 SiC 改性过滤材料

为进一步提高 SiC 材料的抗热冲击性能和耐热性能,2 种 SiC 改性过滤材料:重结晶碳化硅(re-crystallized SiC, RSiC)和硅结合碳化硅(SiC bonded by Si-metal, Si-SiC)分别由日本 Ibiden 公司和 NGK 公司成功研发,并获得良好的实用效果。

3.2.1 重结晶碳化硅(RSiC)

RSiC 材料是把 SiC 在 2200℃ 高温及氦气等惰性气氛下,经蒸发,重结晶等过程制成。由于其 100% 的高纯度,RSiC 具有更优良的耐热性能、抗高温疲劳性能和更高的热导率。1993 年日本 Ibiden 公司率先研发出壁流蜂窝式 RSiC-DPF,并于 2000 年生产出空隙率 >50%、孔径 <10 μm 的 RSiC 材料作为尾气过滤材料和催化剂载体投入市场应用。2000 年, Ibiden 公司与 PSA、Bosch 公司联合开发了一系列的铈基燃油添加剂辅助再生的壁流式 RSiC-

DPF,经发动机恶劣运转情况考核,寿命可达8万km,并可保持95%以上的过滤效率^[12]。

但RSiC也具有在热应力较大的情况下易产生裂纹的缺点。为此,Ibiden公司对烧结工艺进行了不断改进。RSiC烧结时,在大尺寸SiC晶粒之间加入细小SiC颗粒,并通过改变烧结温度和气氛来调节RSiC的颗粒尺寸分布,可适当降低弹性模量,从而提高抗热冲击性能,阻止再生时的微裂纹扩展^[13]。

Ibiden公司还开发出一种以 Al_2O_3 为主要成分的烧结添加剂,可以有效加固RSiC的孔壁,提高其抗热冲击性能,而且可以在RSiC表面形成Al保护膜,提高其抗高温氧化性能^[14]。实验结果表明,在相同孔隙结构下,加入 Al_2O_3 添加剂的RSiC材料的最大积碳量(表征材料抗热冲击性能的一个指标,定义为燃烧再生时产生明显裂纹所需的最大积碳量)可以达到15 g/L,而普通RSiC材料仅为9 g/L,抗热冲击性能有了大幅提高。虽然 Al_2O_3 的加入也导致高温机械性能的损失和孔径分布变宽引起的排气压力增加,但这些问题可以通过优化添加剂量和烧结温度来解决。

通过对RSiC制备工艺的优化,Ibiden公司目前已研发出空隙率为60%,壁厚为8 μm ,孔径分布在20 μm 左右的高性能RSiC-DPF。实验结果表明,RSiC-DPF可以获得90%以上的颗粒物过滤效率和很低的排气压力,其最大积碳量可达14.7 g/L,抗热冲击性能十分优异^[15]。

3.2.2 硅结合碳化硅(Si-SiC)

另一种SiC改性材料,硅结合碳化硅(Si-SiC)由日本NGK公司在2000年研制成功。Si-SiC是把金属Si填充到SiC颗粒中间,经烧结而成。硅的加入对SiC的性能产生如下影响:

(1)降低SiC的杨氏模量,阻止再生时裂纹的产生和扩展,从而具有更高的抗热冲击性能^[16];

(2)降低SiC的烧结温度,增加孔隙结构(如孔隙率和孔径分布)的可调性;

(3)保持较高的机械强度和耐热性能,因为硅具有与SiC相似的热机械性能^[17];

(4)保持优良的耐酸腐蚀性能,Si-SiC的耐酸腐蚀性能和RSiC相似^[18]。

但Si的加入也产生一些问题。Si的加入使Si-SiC材料中存在较多的晶界,由于晶界的导热性差,热量传递受阻,因此Si-SiC的热导率要低于RSiC材

料。为了提高热导率,NGK公司进行了烧结工艺优化,在烧结时掺杂许多大尺寸的SiC颗粒并调整Si与SiC的比例,可大大减少Si与SiC之间的晶界数量和长度,导热能力有了明显改善^[19]。

由于Si的加入,烧结时在Si和SiC颗粒之间易生成 SiO_2 薄膜,使Si在SiC表面无法有效铺展,烧成的Si-SiC结合强度较低。NGK公司开发出一种新型的烧结添加剂,可有效地剥落 SiO_2 薄膜,增加Si在SiC表面的润湿性,从而显著提高Si与SiC的结合强度^[20]。

与SiC一样,Si-SiC材料也面临高温下可能被活化氧化成 SiO_2 ,从而产生白斑的问题。为此NGK公司开发出一种包含SiC、 Si_3N_4 和 Si_2ON_2 成分的表面涂层技术,可有效阻隔SiC与活化成分的接触,提高其抗高温氧化性能^[21]。结果表明,在 Al_2O_3 - CeO_2 活化条件下,涂层后的Si-SiC出现白斑的温度从1150℃提高到1350℃,而且Si-SiC的热导率和弹性模量等性能不受明显影响^[19]。

经过烧结工艺的改进和涂层技术的开发,NGK公司已生产出空隙率>65%、平均孔径20 μm 左右的Si-SiC材料,并应用于催化再生的DPF,可以获得>90%的高过滤效率和相对很低的排气压力^[20]。

经静态、动态和循环疲劳测试表明,这种新型的Si-SiC材料具有优良的抗热冲击和耐久性能。在600℃、13 MPa、200 h的静态疲劳实验下,并无蠕变产生;在600℃、9 MPa和1000℃、2 MPa下105次的循环疲劳测试并无裂纹出现;室温~600℃范围内的动力疲劳测试并无强度退化现象^[22]。

燃油添加剂辅助再生的Si-SiC-DPF的发动机台架和实车测试结果表明,这种过滤器可以获得>90%的颗粒物过滤效率,再生时过滤器内最高温度范围在900~1200℃之间,并且经过4万km、8万km的台架老化以及2.5万km的实车老化后,过滤器表面无微裂纹产生^[23]。

除了RSiC和Si-SiC,其他的SiC改性过滤材料,如多孔硅酸结合的SiC材料也被尝试应用于颗粒物过滤领域。这种材料可以在1350℃左右的较低温度烧结而成,因而成本相对较低,但其耐化学腐蚀和热稳定性性能较差,尚不能满足实际应用性能要求^[24]。

4 SiC-DPF的市场应用

随着世界各国日趋严格的尾气排放法规的实

施,柴油车 DPF 作为削减颗粒物排放的最有效装置,其需求将迅速增长。据预测,日本 2008 年 DPF 的市场需求将达 10 万套/年;美国 2008 年的市场需求将达 60 万套/年,2010 年将至 100 万套;在欧洲,2006 年的柴油车 DPF 市场需求约 300 万套,到 2010 年将增至 700 万套^[25]。

SiC 材料凭借优良的导热性能和耐热、耐腐蚀性能,正逐渐代替堇青石,成为新一代的柴油车颗粒过滤材料,其市场前景日益广阔。在欧洲,这个柴油车 DPF 最大的市场,2004 年 SiC-DPF 的销量已经接近 100 万套(其中 Ibiden 75 万套,NGK20 万套),并呈现迅速增加的趋势。SiC-DPF 正获得越来越多汽车生产厂商的青睐,一些厂家已把 SiC-DPF 作为标准配置(表 2)。法国标致雪铁龙公司从 2000 年开始把燃油添加剂再生的 SiC-DPF 作为标准配置,到 2004 年已经售出近 85 万台配有 SiC-DPF 的动力装置,均获得满意的使用效果。梅赛德斯公司从 2003 年 10 月出售的产品中,80% 配备了催化再生的 SiC-DPF,其使用寿命可维持 10 万 km。宝马公司从 2004 年起出售的车辆均配备催化再生的 SiC-DPF 装置,并宣称安装的 DPF 无需任何维护。戴姆勒公司从 2005 年起所有在德国、瑞士、荷兰等欧洲国家和澳大利亚销售的车辆均配备了 SiC-DPF。

表 2 采用 SiC-DPF 的部分欧洲汽车厂商

Table 2 Partial list of European auto manufacturers utilized SiC-DPF

汽车厂商	菲亚特,标致雪铁龙,大众	梅赛德斯	通用欧宝,雷诺,奥迪,宝马,
SiC-DPF 厂家	Ibiden	NGK	NGK
再生类型	燃油添加剂再生	催化再生	催化再生
燃油添加剂 (或催化 剂)供应商	Octel, 罗地亚	安格	优美科
开始时间	2000 年	2003 年	2004 年

为满足快速增长的市场需求, SiC-DPF 的两大生产厂商日本 Ibiden 和 NGK 公司纷纷扩大生产能力并在海外积极设厂。Ibiden 公司目前是欧洲最大的 SiC-DPF 供应商,为满足欧洲市场需求,2002 年 Ibiden 公司与法国 Saint-Gobain 公司合作,在法国建立了年产 30 万套 SiC-DPF 过滤器的生产线。近年又连续追加了 4 亿多美元的投资,到 2006 年其生产能力可达 60 万套/年。2004 年 6 月 Ibiden 又投资 50 亿日元在匈牙利设厂,初期生产规模约为 30 万

套/年。日本 NGK 公司近年来也发展迅速。2003 年 NGK 投资 15 亿日元在日本国内小牧地区建立年产 20 万套 SiC-DPF 的工厂,并逐步追加投资扩建,以适应日本国内和国外快速增长的产品需求。2004 年 NGK 又在波兰设立 SiC-DPF 工厂,计划建成 12 条生产线,届时其生产能力可达 25 万套/年。现在 NGK 不仅为日本国内马自达等汽车厂商提供 SiC-DPF 装置,而且还成功进入欧洲市场,成为欧洲客车 DPF 市场上的第二大供应商。

5 结 语

具有优良耐热、耐腐蚀性能和导热性能的 SiC-DPF 近年被成功开发,并将逐步代替目前应用的堇青石 DPF。其抗热冲击性能较差等问题通过合理的结构设计和 SiC 改性材料(RSiC、Si-SiC)的开发正逐渐解决。SiC-DPF 今后的研究热点是如何降低生产成本和开发匹配的再生技术。

未来几年内,世界各国将实行更加严格的排放法规,尤其我国排放法规将与世界接轨,这将使 SiC-DPF 面临庞大的市场需求。目前 SiC-DPF 的生产技术基本由日本两大公司 Ibiden 和 NGK 垄断。如何凭借国内在 SiC 陶瓷上的技术积累,借鉴日本公司在烧结工艺和结构设计经验,开发出具有自主知识产权的 SiC-DPF,以满足国内快速增长的市场需求,是目前国内相关企业和研究单位的紧迫任务。

参 考 文 献

- [1] Cutler W. A. Overview of ceramic materials for diesel particulate filter applications. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **2004**, 25(3): 421 ~ 430
- [2] 吴晓东, 翁端, 陈华鹏, 等. 柴油车微粒捕集器过滤材料研究进展. *材料导报*, **2002**, 16(6): 28 ~ 31
- [3] 孙玉玮, 王瑞君. 柴油机微粒捕集技术研究进展. *柴油机*, **2004**, (6): 25 ~ 29
- [4] Adler J. Ceramic diesel particulate filter. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **2005**, 2(6): 429 ~ 439
- [5] Howitt J. S., Montierith M. R. Cellular Diesel Particulate Filter. *SAE Paper*, **1981**, 810114
- [6] Bachiorrini A. New hypotheses on the mechanism of the deterioration of cordierite diesel filters in the presence of metal oxides. *Ceramics International*, **1996**, 22(1): 73 ~ 77
- [7] Sorenson S. C., Jakob W. H., et al. Flow Characteristics of SiC Diesel Particulate Filter Materials. *SAE Paper*,

- 1994, 0236
- [8] Noriyuki T. , Kazushige O. , et al. Effect of SiC-DPF with High Cell Density for Pressure Loss and Regeneration. SAE Paper, **2001**, 010191
- [9] Kazushige O. , Koji S. , et al. Characterization of SiC-DPF for Passenger Car. SAE Paper, **2000**, 010185
- [10] Mansour M. Pressure Drop of Segmented Diesel Particulate Filters. SAE Paper, **2005**, 010971
- [11] Akahiko I. , Kazutake O. , Akihiro O. , et al. Study on the Filter Structure of SiC-DPF with Gas Permeability for Emission Control. SAE Paper, **2005**, 010578
- [12] Jeuland N. Performances and Durability of DPF Tested on a Fleet of Peugeot 607 Taxis-First and Second Test Phases Results. SAE Paper, **2002**, 012790
- [13] Kazushige O. , Kazunori Y. , Hiroki S. , et al. Further Durability Enhancement of Re-crystallized SiC-DPF. SAE Paper, **2004**, 010954
- [14] Tomokazu O. , Kazunori Y. , Kazutake O. , et al. Performance Evaluation of SiC-DPF Sintered with Sintering Additive. SAE Paper, **2005**, 010579
- [15] Kazutake O. , Atsushi K. , Yukio O. , et al. Characterization of Thin Wall SiC-DPF. SAE Paper, **2003**, 010377
- [16] Yuuki K. , Sakamoto R. , Matsubara S. , et al. The Effect of SiC Properties on the Performance of Catalyzed Diesel Particulate Filter (DPF). SAE Paper, **2003**, 010383
- [17] Miwa S. Diesel Particulate Filters Made of Newly Developed SiC. SAE Paper, **2001**, 010192
- [18] Uchida Y. , Ichikawa S. , Harada T. , et al. Durability Study on Si-SiC Material for DPF. SAE Paper, **2003**, 010384
- [19] Ichikawa S. Uchida Y. Kaneda A. , et al. Durability Study on Si-SiC Material for DPF (2). SAE Paper, **2004**, 010951
- [20] Ichikawa S. , Uchida Y. , Otsuka A. , et al. Material Development of High Porous SiC for Catalyzed Diesel Particulate Filters. SAE Paper, **2003**, 010380
- [21] Kinoshita T. , Ogura S. SiC jig for use in heat treatment. US 6649270, **2003**, 10, 18.
- [22] Harada M. , Ichikawa S. , Otsuka A. , et al. Durability Study on Si-SiC Material for DPF (3). SAE Paper, **2005**, 010582
- [23] Schäfer S. A. , Vogt C. D. , Okumura H. J. , et al. Engine Bench and Vehicle Durability Tests of Si Bonded SiC Particulate Filters. SAE Paper, **2004**, 010952
- [24] Joulin J. P. , Pourchet F. , Courty P. , et al. Monolithic Honeycomb Structure Made of Porous Ceramic and Use as a Particle Filter. US 6582796, **2000**, 7, 21
- [25] Reports J. Ibidem ramps up: The growing demand for diesel particulate filters is a boon for suppliers. Automotive Industries, **2004**, 184(4): 8 ~ 9