



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114768553 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 22

(21) 申请号 202210478052.4

(22) 申请日 2022.04.29

(71) 申请人 南京工业大学

地址 211800 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

申请人 利华益神剑化工有限公司

(72) 发明人 俞健 张玉冬 祝红广 叶晔
黄亮

(51) Int.Cl.

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 69/04 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

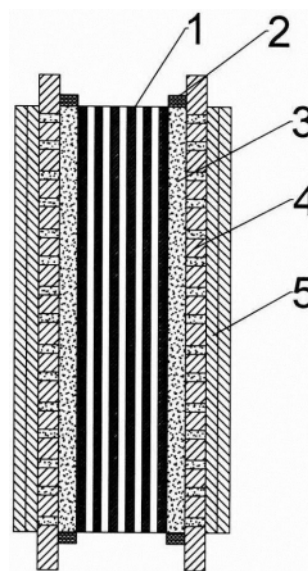
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种金属陶瓷复合膜的制备方法

(57) 摘要

为满足高温、高压、高粘度分离体系的要求，本发明提供一种金属陶瓷复合膜的制备方法，此材料兼具多孔金属材料与陶瓷膜材料的双重优点，其主要工艺是采用金属粉末将金属冲孔管与陶瓷膜管烧结在一起，形成一种金属陶瓷复合膜材料，此材料不仅保留了陶瓷膜的优点，过滤精度高，耐溶剂等特性，也具有多孔金属材料可焊接等特性。



1. 一种金属陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

A、准备金属冲孔管,在所述金属冲孔管外包裹陶瓷纸,将多孔陶瓷膜管塞入所述金属冲孔管,并在所述金属冲孔管的一端部设置环形连接件,所述多孔陶瓷膜管的外壁、所述金属冲孔管的内壁和所述环形连接件之间形成了腔体;

B、在A步骤形成的所述腔体内和所述金属冲孔管的孔内填充金属粉末,并在所述金属冲孔管的另一端部设置另一环形连接件进行封堵,从而形成组合件;

C、将所述组合件置于保护性气氛下进行感应烧结,所述金属粉末形成所述金属膜层,脱去所述陶瓷纸,得到金属陶瓷复合膜材料。

2. 根据权利要求1所述的一种金属陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于:所述金属冲孔管与金属粉末的材质相同,为不锈钢、钛或钛合金。

3. 根据权利要求1所述的一种金属陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于:所述金属冲孔管的壁厚为0.2~2mm、孔面积为0.1~100mm²。

4. 根据权利要求1所述的一种金属陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于:所述多孔陶瓷膜管为多通道结构,外径20~40mm,孔径0.01~0.2μm。

5. 根据权利要求1所述的一种金属陶瓷复合膜的制备方法,其特征在于:所述感应烧结炉烧结温度为1000~1500℃,保温时间1~100秒。

一种金属陶瓷复合膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金多孔材料制备技术领域,具体涉及一种金属陶瓷复合膜的制备方法和金属基多孔陶瓷复合膜。

背景技术

[0002] 随着社会的不断进步和化工产品质量的提升,化工分离技术不断创新,并朝着低成本、绿色、环保、节能等方向发展。其中膜分离技术具有较好的分离效果,作为一种新型且高效的分离技术在当前具有很广阔的发展前景,进而得到了迅速的发展。

[0003] 膜分离技术主要依据膜两侧的某种作用力大小不同而产生推动力,在流体经过时,在推动力的作用下,可允许一种或几种物质透过,其他物质被截留,从而达到分离、纯化等目的。常见的推动力通常是膜两侧的压力差、电位差或浓度差。膜分离技术应用领域的不断拓展对膜材料的生产提出了更高要求。

[0004] 根据膜材料的不同,膜可分为高分子膜和无机膜两大类,其中高分子膜的应用最为广泛,但也有突出的问题,如使用过程中受操作压力和使用温度的限制比较大、化学稳定性差、难以清洗和灭菌并易造成二次污染等,这些正是无机膜的优势。无机膜主要是陶瓷膜和金属膜两大类。相对而言,陶瓷膜具有更优异的化学稳定性,孔径甚至可小到纳米级,在微滤、超滤、纳滤领域均得到应用。但陶瓷属于脆性材料,而且在高温条件下工作时不好密封,金属膜则在这方面具有突出的优势。为了兼有金属膜高机械强度以及陶瓷膜高分离精度的优点,提出了金属陶瓷复合的一种新型膜材料。

[0005] 专利CN111229058B公开了一种带金属保护层的陶瓷复合膜制备工艺,包括陶瓷膜、刚性外模及封头。将制备陶瓷膜保护层的放入由陶瓷膜、耐高温刚性外模及封头组成的模具内,在真空或还原气氛下高温烧结,卸去外模形成带有金属保护层的陶瓷复合膜材料,此法可在保证陶瓷膜层性能的同时获得金属的高强度。但该方法存在如下问题:

[0006] (1) 使用金属外模时,金属粉末容易与模具烧结在一起,脱模困难;

[0007] (2) 使用陶瓷模具时,在烧结过程中粉末烧结收缩,会产生轴向的拉伸应力,金属膜层容易开裂,不仅无法对陶瓷膜产生有效的保护作用,还会产生内应力,更容易发生陶瓷管断裂的风险;

[0008] (3) 上述两种模具在高温条件下均会产生蠕变,模具尺寸,尤其是直线度会发生偏差,导致模具无法再利用,生产成本居高不下。

[0009] (4) 金属粉末的烧结温度比较高,对小孔径的陶瓷膜层结构产生严重的破坏,直接影响膜材料的分离性能。

[0010] 鉴于以上的技术存在的问题,我们急需寻求一种工艺简单且节约成本的复合膜的制备方法和强度高的复合膜。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供一种高性能金属陶瓷复合膜的制备工艺,以生产出完全适用

于石油化工领域高温、高压、高粘度等恶劣体系下分离工艺的复合膜材料。因此,要求复合膜材料和生产工艺具有如下特点:复合膜生产成本低;具有可直接通过焊接与设备连接;膜层精度高、分离性能好等特点。针对上述性能要求,本发明设计开发了一种金属陶瓷复合膜的制备工艺,包括如下步骤:

[0012] A、准备金属冲孔管,在所述金属冲孔管外包裹陶瓷纸,将多孔陶瓷膜管塞入所述金属冲孔管,并在所述金属冲孔管的一端部设置环形连接件,所述多孔陶瓷膜管的外壁、所述金属冲孔管的内壁和所述环形连接件之间形成了腔体;

[0013] B、在A步骤形成的所述腔体内和所述金属冲孔管的孔内填充金属粉末,并在所述金属冲孔管的另一端部设置另一环形连接件进行封堵,从而形成组合件;

[0014] C、将所述组合件置于保护性气氛下进行感应烧结,所述金属粉末形成所述金属膜层,脱去所述陶瓷纸,得到金属陶瓷复合膜材料。

[0015] 具体的,所述金属冲孔管与金属粉末的材质相同,为不锈钢、钛或钛合金。

[0016] 具体的,所述金属冲孔管的壁厚为0.2~2mm、孔面积为0.1~100mm²。采用陶瓷纸包裹的金属冲孔管作为外模的优点是:(1)冲孔管是一种常见的金属支撑材料,采用的是常规冲孔机械设备加工,其孔道大小、形状等可根据实际需要设计,使用模具冲孔加工不仅孔道均匀性好,而且对管材的直线度有校准作用,使得冲孔管的直线度更适合作为模具材料,也可批量生产,成本可控;(2)金属冲孔管与金属粉末材质相同,容易发生金属间的烧结,强度有保障;(3)采用陶瓷纸包裹冲孔管,防止金属粉末从冲孔管孔中漏出,陶瓷纸与金属粉末不发生烧结,脱模容易,并且重复使用,成本低;(4)金属冲孔管是以致密金属管为原材料冲孔加工的,端面部分为致密金属,可与膜分离设备直接焊接连接,因此,采用此工艺生产的复合膜材料也可以直接与膜分离设备进行焊接连接。

[0017] 具体的,所述多孔陶瓷膜管为多通道结构,外径20~40mm,孔径0.01~0.2μm;多孔陶瓷膜管可以是只有单一孔径的多孔陶瓷管,也可以是已经烧制了具有多层膜结构的多孔陶瓷膜管,通常以具有多层膜结构的陶瓷膜管为主。为进一步提升膜材料的性能,也可根据需要在金属陶瓷复合膜材料烧制完成后,再增加更多层数的陶瓷膜层,形成具有更高过滤精度的复合膜材料。

[0018] 具体的,所述感应烧结炉烧结温度为1000~1500℃,保温时间1~100秒,采用感应烧结工艺对金属粉末进行烧结。与常规烧结工艺的高温下长时间保温方式不同,采用感应烧结工艺可以使得金属粉末与金属冲孔管快速发热并发生烧结,而陶瓷纸和多孔陶瓷管在感应烧结条件下不会自行生产热量,虽然金属层会将热量传递给陶瓷管,但是其传热速率远低于感应升温速率,因此,如果是具有陶瓷层的多孔陶瓷管作为内芯,尤其是小孔径的陶瓷管,感应烧结对陶瓷管膜层的孔结构不会产生影响。

[0019] 虽然本发明涉及的感应烧结的烧结温度区间与常规烧结工艺提及的温度区间数值是有交集,甚至是相同的,但其实质内容是完全不同的。众所周知,采用粉末冶金技术生产多孔金属材料时,烧结温度与粉末材料的材质与粉体粒径有最直接的关系,通常烧结温度为 $T(0.5\sim0.8)T_m$, T_m 为粉末材料的熔点,粉末在 $(0.5\sim0.8)T_m$ 这个温度下,金属粉末颗粒之间的接触面会发生金属间扩散,因此,必须在这个烧结温度下保持一段时间,这个时间也叫保温时间,通常以小时统计。当制作多孔金属使用的金属颗粒粒径越小,其表面的表面能越大,越容易发生金属间扩散,因此,可以在较低的烧结温度下发生金属间扩散,也就是

较低的温度下实现了烧结;此外,由于金属颗粒粒径小,金属粉末之间的烧结颈也越小,因此,烧结的保温时间也越短。反之,金属颗粒粒径越大,其表面的表面能越小,发生金属间扩散越难,因此,需要较高的烧结温度,同时需要较长的保温时间以实现金属间的扩散,实现金属粉末的烧结。

[0020] 常规烧结涉及的温度是指炉膛的温度,粉末部分升温需要炉膛发热体发热,再通过热辐射、热传导等方式使得炉膛与烧结材料受热,此时,发热体温度远高于炉膛问题,粉末层受热烧结是从被烧结材料的外侧向内侧传递热量,当炉膛达到烧结温度时,发热体远高于炉膛温度,粉末层温度还未达到,待保温一段时间后,粉末温度基本达到炉膛的温度,因此,需要较长的保温时间实现温度的平衡,因此,常规烧结炉烧结通常采用低温长时间方式完成烧结;感应烧结工艺是利用磁力感应,使得金属粉末包括冲孔管作为发热体自行发热,这个烧结温度也是指粉末颗粒(发热体)的温度,而且是所有金属部分同时均匀发热,升温速率快,无需通过保温使得温度均匀,只需满足烧结颈形成即可,因此,针对同尺寸粉末颗粒感应烧结的温度设定值高,保温时间短。

[0021] 有益效果:

[0022] (1) 采用陶瓷纸包裹的冲孔管作为外模有多重优点:首先,陶瓷纸既可以防止金属粉末从冲孔管孔中漏出,又避免了陶瓷纸与金属粉末发生烧结,脱模容易,并且陶瓷纸可重复使用,成本低;其次,金属冲孔管是以致密金属管为原材料冲孔加工的,最终是作为金属陶瓷复合膜的一部分,无需脱除,其端面部分为致密金属,可使复合膜实现与膜分离设备直接焊接连接。

[0023] (2) 将冲孔管与金属粉末烧结,能提高复合膜的强度,同时冲孔管对金属粉末起到固定作用,降低烧结过程中金属粉末收缩而会产生轴向的拉伸应力,避免金属膜层容易开裂影响复合膜材料的性能。

[0024] (3) 金属冲孔管采用的是常规冲孔机械设备加工,其孔道大小、形状等可根据实际使用需要设计,使用模具冲孔加工不仅孔道均匀性好,而且对管材的直线度有校准作用,使得冲孔管的直线度更适合作为模具材料,也可批量生产,成本也可控。

[0025] (4) 感应烧结原理:在感应炉中的交变电磁场作用下,金属件内部产生涡流从而达到金属粉末包括金属冲孔管升温的目的,在这种交变磁场的搅拌作用下,金属件升温速率快且温度分布均匀,并且只对金属进行加热,在保证金属烧结的同时不会对陶瓷膜层结构产生影响,避免了金属层和陶瓷膜活性分离层烧结温度不匹配的问题;相比传统的真空或者气氛烧结,感应烧结效率高,装置投入成本低。

[0026] 说明书附图

[0027] 附图1为实施例1金属陶瓷复合膜的结构示意图;其中,1-多孔陶瓷管;2-环形连接件;3-多孔金属层;4-冲孔管;5-陶瓷纸。

[0028] 附图2为实施例1金属陶瓷复合膜的样品。

[0029] 附图3为实施例1陶瓷层SEM扫描电镜图。

[0030] 附图4为对比例1陶瓷层SEM扫描电镜图。

[0031] 附图5为对比例1外观图。

具体实施方式

[0032] 本发明设计开发了一种金属陶瓷复合膜的制备工艺,包括如下步骤:

[0033] A、准备金属冲孔管(材料为不锈钢或钛、壁厚为0.2~2mm、孔面积为0.1~100mm²),在所述金属冲孔管外包裹陶瓷纸(材质为硅酸铝陶瓷纤维),将多孔陶瓷膜管(外径20~40mm,孔径0.01~0.2μm;多孔陶瓷膜管可以是单层管,也可以是多层结构的膜管)塞入所述金属冲孔管,并在所述金属冲孔管的一端部设置环形连接件(材质为陶瓷或金属),所述多孔陶瓷膜管的外壁、所述金属冲孔管的内壁和所述环形连接件之间形成了腔体;

[0034] B、在A步骤形成的所述腔体内和所述金属冲孔管的孔内填充金属粉末(金属粉末与金属冲孔管的材质相同,为不锈钢或钛,粒径为5~200μm),并在所述金属冲孔管的另一端部设置另一环形连接件(材质为陶瓷或金属)进行封堵,从而形成组合件;

[0035] C、将所述组合件置于保护性气氛下进行感应烧结(烧结温度为1000~1500℃,保温时间1~100秒),所述金属粉末形成所述金属膜层3(厚度为0.2~5mm),脱去所述陶瓷纸,得到金属陶瓷复合膜材料。

[0036] 本发明中的多孔陶瓷管(1)为单层或多层结构。本发明工艺主要是依靠金属粉末层(3)与冲孔管(4)提供机械强度以及可焊接特性,因此多孔陶瓷管(1)的壁厚可比常规陶瓷膜的壁厚小。

[0037] 本发明中的环形连接件的材质为陶瓷或金属。当环形连接件为陶瓷时,需要选择耐高温的陶瓷,以确保与金属粉末层的厚度保持均匀;当环形连接件为金属时,需要选用与金属粉末的金属材料相同或相近的金属环形连接件,可以与金属粉末烧结形成一体,以方便后期与其他金属件焊接连接。

[0038] 本发明中的高温烧结温度与金属粉末的粒径大小有关。一般情况下,粒径较大的金属粉末比粒径较小的金属粉末的烧结温度要高,保温时间要更长。如果小粒径的金属粉末使用很高温度的烧结会过于致密,从而影响过滤效果。

[0039] 在烧结过程中金属粉末与金属冲孔管(4)发生金属间扩散实现烧结。金属冲孔管(4)的孔径一般都比较大,基本均大于0.3mm,而金属粉末则比较小,如本申请中选用平均粒径5~200μm的金属粉末,此时金属粉末会从金属冲孔管(4)中漏出来而无法成型。为了防止金属粉末从金属冲孔管(4)的孔流出,在金属冲孔管外包裹了陶瓷纸(5)。本发明还可以根据实际需要通过对包裹多层陶瓷纸(5)实现对金属冲孔管(4)的包裹。

[0040] 众所周知,金属粉末烧结会发生烧结收缩,而通过上述烧结实验发现,通过上述工艺烧结能使金属粉末的位置保持相对固定,因此可保留松装条件下的孔隙率,使复合膜材料的金属膜层有更好的渗透性。

[0041] 下面结合具体实施例对本发明做进一步详细的说明,但本发明并不限于以下实施例。实施例中采用的实施条件可以根据具体使用的不同要求做进一步调整,未注明的实施条件为本行业中的常规条件。

[0042] 实施例1

[0043] 本实施例提供一种金属陶瓷复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0044] A.准备金属冲孔管(材质不锈钢、内径34mm、壁厚1mm、圆形孔洞直径为5mm),并在冲孔管外壁包裹硅酸铝陶瓷纤维纸,将多孔陶瓷膜管(19通道、外径30mm、孔径50nm,4层膜结构)塞入冲孔管中。在金属冲孔管的一端设置不锈钢环形连接件,多孔陶瓷膜管从环形连

接件的内孔中紧密穿过。多孔陶瓷膜管的外壁、金属冲孔管的内壁(包括孔道部分)和环形连接件之间形成腔体。

[0045] B.在步骤A中形成的腔体内填充不锈钢粉末,粉末粒径 $120\mu\text{m}$,并在冲孔管的另一端用不锈钢环形连接件进行封堵,形成组合件。

[0046] C.将上述的组合件置于感应烧结炉中,在氩气气氛下进行烧结,利用红外测温仪测量组合件金属冲孔管的温度,通过调节感应炉工作频率使金属粉末烧结温度控制在 1300°C ,保温时间100秒,烧结完毕后取出组合件,脱去表面陶瓷纤维纸,得到金属陶瓷复合膜材料,金属膜层厚度为2mm。

[0047] 实施例2

[0048] 本实施例提供一种金属陶瓷复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0049] A准备金属冲孔管(材质钛、内径42mm、壁厚2mm、正方形孔洞边长为8mm),并在冲孔管外壁包裹硅酸铝陶瓷纤维纸,将多孔陶瓷膜管(37通道、外径40mm、孔径200nm,3层膜结构)塞入冲孔管中。在金属冲孔管的一端设置陶瓷环形连接件,多孔陶瓷膜管从环形连接件的内孔中紧密穿过。多孔陶瓷膜管的外壁、金属冲孔管的内壁和环形连接件之间形成腔体。

[0050] B.在步骤A中形成的腔体内填充钛粉,粉末粒径 $200\mu\text{m}$,并在冲孔管的另一端用陶瓷环形连接件进行封堵,形成组合件。

[0051] C.将组合件置于感应烧结炉中,在氩气气氛下进行烧结,利用红外测温仪测量组合件表面温度,通过调节感应炉工作频率使金属粉末烧结温度控制在 1500°C ,保温时间10秒,烧结完毕后取出组合件,脱去表面陶瓷纤维纸,得到金属陶瓷复合膜材料,金属膜层厚度为1mm。

[0052] 实施例3

[0053] 本实施例提供一种金属陶瓷复合膜的制备方法,其与实施例1基本相同,不同之处在于:陶瓷膜孔径 $0.01\mu\text{m}$,不锈钢粉末粒径为 $5\mu\text{m}$,烧结温度 1000°C ,保温3秒。

[0054] 实施例4

[0055] 本实施例提供一种金属陶瓷复合膜的制备方法,其与实施例1基本相同,不同之处在于:陶瓷膜孔径 $0.02\mu\text{m}$,不锈钢粉末粒径为 $50\mu\text{m}$,烧结温度 1150°C ,保温20秒。

[0056] 实施例5

[0057] 本实施例提供一种金属陶瓷复合膜的制备方法,其与实施例1基本相同,不同之处在于:陶瓷膜孔径 $0.03\mu\text{m}$,不锈钢粉末粒径为 $80\mu\text{m}$,烧结温度 1200°C ,保温40秒。

[0058] 实施例6

[0059] 本实施例提供一种金属陶瓷复合膜的制备方法,其与实施例1基本相同,不同之处在于:陶瓷膜孔径 $0.15\mu\text{m}$,不锈钢粉末粒径为 $180\mu\text{m}$,烧结温度 1350°C ,保温80秒。

[0060] 对比例1

[0061] 本对比例提供一种现有技术金属基陶瓷复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0062] 准备致密刚性陶瓷外模(材质三氧化二铝、内径34mm、壁厚2mm),将多孔陶瓷膜管(19通道、外径30mm、孔径50nm,4层膜结构)塞入刚性外模中。在一端设置金属环形连接件,多孔陶瓷膜管从环形连接件的内孔中紧密穿过。多孔陶瓷膜管的外壁、刚性陶瓷外模的内壁和环形连接件之间形成腔体。

[0063] 在步骤A中形成的腔体内填充不锈钢粉末,粉末粒径 $120\mu\text{m}$,并在冲孔管的另一端

用金属环形连接件进行封堵,形成组合件。

[0064] 将组合件置于真空炉中烧结,烧结温度1300℃,保温时间3小时,烧结完毕后取出组合件,脱去刚性陶瓷外模,得到金属陶瓷复合膜材料,金属膜层厚度为2mm。

[0065] 对比例2

[0066] 本对比例提供一种现有技术金属基陶瓷复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0067] 准备金属外模(材质20#碳钢、内径34mm、壁厚2mm),将多孔陶瓷膜管(19通道、外径30mm、孔径50nm,4层膜结构)塞入刚性外模中。在一端设置金属环形连接件,多孔陶瓷膜管从环形连接件的内孔中紧密穿过。多孔陶瓷膜管的外壁、刚性陶瓷外模的内壁和环形连接件之间形成腔体。

[0068] 在步骤A中形成的腔体内填充不锈钢粉末,粉末粒径120 μm ,并在冲孔管的另一端用金属环形连接件进行封堵,形成组合件。

[0069] 将组合件置于真空炉中烧结,烧结温度1300℃,保温时间3小时,烧结完毕后取出组合件,将组合件置于100℃熔融状态的石蜡中浸泡10分钟,使多孔材料孔道内全部被蜡填充,取出组合件冷却后放入10%的硝酸溶液中,将碳钢腐蚀,利用石油醚将石蜡溶解,干燥后得到金属陶瓷复合膜。

[0070] 对比例3

[0071] 本对比例提供一种现有技术金属基陶瓷复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0072] A. 获得包含陶瓷粉体的悬浮液;将悬浮液涂覆在多孔陶瓷管(19通道,外径30mm,孔径1 μm ,长度1m)的内表面,得到具有陶瓷涂层的多孔陶瓷管。

[0073] B. 准备中空的圆柱体模具(石英管, $\phi 50 \times 5$),将金属板(不锈钢,厚度0.3mm,长度1m,宽125mm)卷成管状,塞进圆柱体模具内并紧贴在圆柱体模具的内表面上。

[0074] C. 将具有陶瓷膜层的多孔陶瓷管穿过步骤B形成的圆柱体模具1的中空部位,并在圆柱体模具的一端部设置环形连接件,多孔陶瓷管的外壁、圆柱体模具内壁和环形连接件之间形成了腔体;

[0075] D. 在步骤C形成的腔体内填充金属粉末(不锈钢粉末,平均粒径5 μm),并在圆柱体模具1的另一端部设置另一环形连接件4进行封堵,从而形成组合件;

[0076] E. 将组合件在真空气氛的烧结炉中进行烧结热处理(热处理温度为800℃,保温时间3h,升温速率3℃/min),陶瓷涂层形成陶瓷膜层,金属粉末形成金属膜层,脱去圆柱体模具、剥离金属板,得到金属陶瓷复合膜。

[0077] 将上述实施案例1-6和对比例1-3样品采用泡点法的孔径分析仪测试平均孔径孔径、最大孔径、气体渗透通量,并进行SEM扫描电镜表征,数据如下:

[0078]

编号	气体渗透通量 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$	陶瓷膜层最大孔径 μm	陶瓷膜层平均孔径 μm	膜层是否开裂
实施例 1	147	0.12	0.05	金属层和陶瓷层均完好
实施例 2	356	0.64	0.22	金属层和陶瓷层均完好
实施例 3	88	0.05	0.01	金属层和陶瓷层均完好
实施例 4	102	0.09	0.02	金属层和陶瓷层均完好
实施例 5	125	0.11	0.03	金属层和陶瓷层均完好
实施例 6	183	0.34	0.15	金属层和陶瓷层均完好
对比例 1	234	1.24	0.12	陶瓷和金属层均开裂
对比例 2	154	1.4	0.09	陶瓷层开裂, 金属层完好
对比例 3	68	0.11	0.05	陶瓷和金属层均不开裂

[0079] 将实施例1-6和对比例1相比可以看出,对比例1没有使用金属外模来固定金属粉末,导致烧结时金属粉末剧烈收缩,金属层应力过大,导致开裂。并且为了使金属层充分烧结,使用了较高的烧结温度,传统的加热炉使得陶瓷层一起受热,温度过高引起陶瓷层开裂,导致平均孔径、最大孔径以及气体渗透通量均偏大。

[0080] 将实施例1-6和对比例2相比可以看出,对比例2通过引入金属外模可以使得金属粉末与金属外模烧结在一起,起到很好的固定作用,避免金属层收缩,但是高温同样导致陶瓷层开裂,另外在退外模的过程中,使用了硝酸,增加了制备成本,并且产生酸性气体对环境造成一定的污染。

[0081] 将实施例1-6和对比例3相比可以看出,通过在陶瓷管内部做涂层,和金属层一步共烧结,可以避免对比例1和2中陶瓷层的两次烧结,降低膜层开裂的风险。然而为了实现共烧结,需要匹配金属层和陶瓷层的共烧结温度,即需要用极细的金属粉末作为金属层原料,增加了原料成本,并且制备的复合膜的通量性能要远远低于以本发明制备的具有相同孔径规格的复合膜的通量性能。

[0082] 从上述实施例和对比例的结果可以看出:

[0083] (1) 在感应炉中的交变电磁场作用下,金属件升温速率快且温度分布均匀,并且只对金属进行加热,在保证金属烧结的同时不会对陶瓷膜层结构产生影响,避免了金属层和陶瓷膜活性分离层烧结温度不匹配的问题;相比传统的真空或者气氛烧结,感应烧结效率高,装置投入成本低。

[0084] (2) 将冲孔管与金属粉末烧结,能提高复合膜的强度,同时冲孔管对金属粉末起到固定作用,降低烧结过程中金属粉末收缩而会产生轴向的拉伸应力,避免金属膜层容易开裂影响复合膜材料的性能。

[0085] (3) 采用陶瓷纸包裹的冲孔管作为外模有多重优点:首先,陶瓷纸既可以防止金属粉末从冲孔管孔中漏出,又避免了陶瓷纸与金属粉末发生烧结,脱模容易,并且陶瓷纸可重复使用,成本低;其次,金属冲孔管是以致密金属管为原材料冲孔加工的,最终是作为金属陶瓷复合膜的一部分,无需脱除,其端面部分为致密金属,可使复合膜实现与膜分离设备直接焊接连接。

[0086] (4) 金属冲孔管采用的是常规冲孔机械设备加工,其孔道大小、形状等可根据实际使用需要设计,使用模具冲孔加工不仅孔道均匀性好,而且对管材的直线度有校准作用,使得冲孔管的直线度更适合作为模具材料,也可批量生产,成本也可控。

[0087] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精

神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

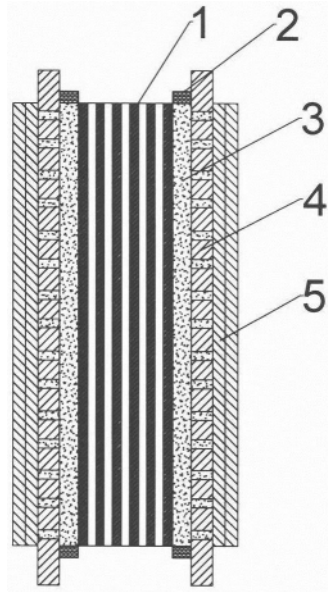


图1

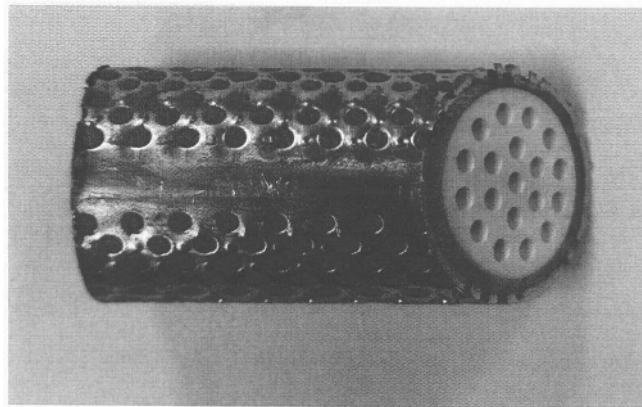


图2

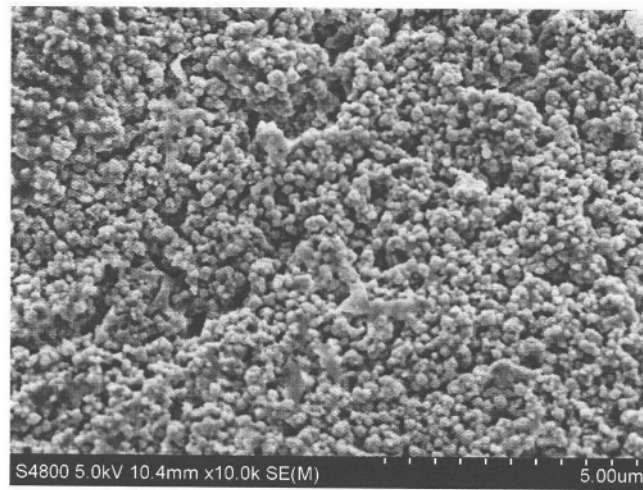


图3

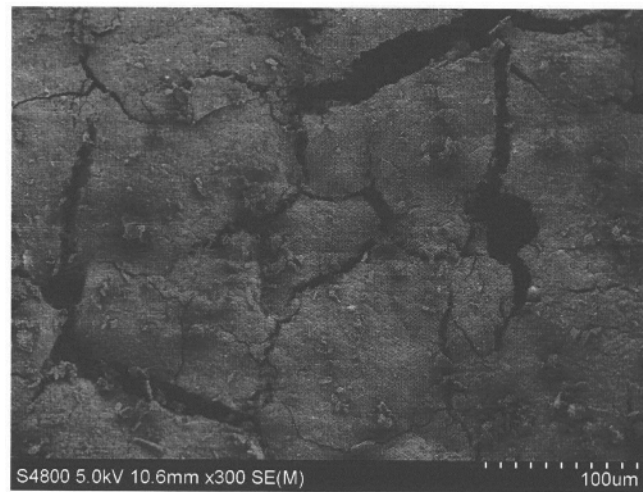


图4

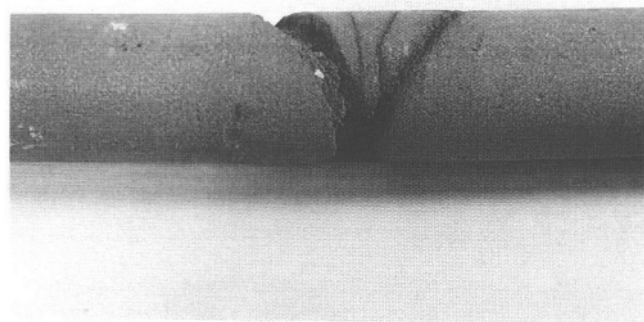


图5