

The Research of Mullite Bonded SiC High Temperature Coating Used in the Non-Vocuum Solar Receiver Tube

Xiao-hong Xu, Shao-yang Qian, Jian-feng Wu, Bin-zheng Fang, Guang-hui Leng, Meng Liu

School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, China, 430070

Email: xuxh@whut.edu.cn

Abstract: Mullite bonded SiC ceramics were prepared from synthetic mullite and silicon carbide powder in this paper. The physical and chemical properties of mullite bonded SiC ceramic such as the apparent porosity, water absorption, bulk density, bending strength and thermal expansion were measured. The results showed that the sample with mullite 20 % fired at 1 380 °C has the lowest porosity, water absorption, and the maximum bulk density which is 17 %, 10.88%, and 2.13 g•cm⁻³, respectively. The bending strength is up to 69.62 MPa and the coefficient of thermal expansion is 5.4 × 10⁻⁶ °C⁻¹. The samples did not crack through 30 times thermal cycling from room temperature to 1 000 °C, The bending strength of the samples after 30 times thermal shock cycling tests is 114.49MPa, and increase rate of bending strength is 64.45%. The main crystalline phases determined by the X-ray diffraction analysis (XRD) were α-SiC, mullite (3Al₂O₃ • 2SiO₂), and a small amount of cristobalite. The microstructure was observed by scanning electron microscope (SEM) and the thermal shock resistance machanism was discussed. The solar absorbtance (α) of best sample obtained on UV-Vis-NIR spectrophotometer (Lamda 750, USA) was 0.80 which was a promising material as high temperature coating used on the non-vocuum solar receiver tube.

Keywords: Mullite bonded SiC ceramics; high temperature coating; microstructure and properties; solar absorbtance; thermal emittance;

用于非真空太阳能吸热管的 莫来石结合碳化硅高温涂层的研制

徐晓虹, 骞少阳, 吴建锋, 方斌正, 冷光辉, 刘孟

武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉,中国,430070

Email: xuxh@whut.edu.cn

摘 要: 本文以碳化硅微粉及合成莫来石为主要原料,制备了莫来石结合碳化硅陶瓷。测定了莫来石结合碳化硅材料的显气孔率、吸水率、体积密度、抗折强度、热膨胀等一系列理化性能;研究结果表明,合成莫来石添加量为 20%,经 1 380 ℃烧成样品的气孔率、吸水率最低,体积密度最大,分别为 17%、10.88%和 2.13 g•cm⁻³,其抗折强度达 69.62 MPa,热膨胀系数为 5.4×10⁻⁶ ℃⁻¹。样品热震循环(1000 ℃—室温)30 次无裂纹、30 次后强度不减反而增加了 64.45%。XRD 分析表明材料的主晶相为 α —SiC、莫来石(3Al₂O₃•2SiO₂),并有少量的方石英;并利用 SEM 研究其微观形貌,探讨了抗热震机理。采用美国 Lamda 750 型 UV-Vis-NIR 分光光度计和德国 Tensor 27 型 BRUKER 红外光谱仪测试最佳样品的太阳吸收率为 0.80,有望作为非真空太阳能高温吸热管的高温吸热涂层材料。

关键词: 莫来石结合碳化硅; 高温吸热涂层; 结构与性能; 太阳吸收率

0 引言

太阳能是一种取之不尽、用之不竭的洁净能源,目前对太阳能最简单有效且易实现的利用方式就是

基金项目: 863 项目 (编号:2009AA05Z440)

将其转化为热能^[1-3],自 1954 年以来各国致力于对太阳能选择性吸收涂层的研究但这些涂层的使用温度都比较低,最高的使用温度在 600 ℃左右,随着使用温度升高,涂层向非选择性转化^[4-5],使用温度高于 1 000 ℃的选择性吸收涂层还未见报道。碳化硅以其高



温稳定性和导热性等一系列优良性能, 广泛用于热障 涂层以及喷嘴热交换器,并在航空、航天、电子等领 域显示了广阔的发展前景^[6]。研究表明^[7-9],只有结 合相性质与材料的主晶相 SiC 性质一致时,烧结碳化 硅才有理想的使用性能。莫来石化学稳定性好、氧扩 散率低、温度变化时无晶型转变、且能有效阻止碳化 硅氧化[10], 与碳化硅热膨胀系数相近、化学相容性好, 是理想的碳化硅结合相。最常用的方法是采用高纯 Al₂O₃在 1 500 ℃以上与 SiC 氧化产生的活性 SiO₂ 反 应生成莫来石[11-13],获得莫来石结合碳化硅陶瓷,但 制品的氧化性能较差。本文采用合成莫来石微粉作为 结合相研制莫来石结合碳化硅陶瓷, 拟制备一种使用 温度在 1 000 ℃以上用于非真空太阳能高温吸热管的 高温选择吸热涂层材料。

1 实验

1.1 样品的制备

实验配方如表 1,碳化硅和莫来石由河南鹤壁东 大公司提供,其化学组成见表 2。按表 1 准确称量、 配料、球磨 1 h、过 250 目筛,采用 PVA 为粘结剂, 半干压成型,制备了直径为 30 mm 的圆片和 37×6.5×6.5 mm 的条状试样,成型压力分别为 70 KN 和 40 KN。 样品在 SX2-8-13 型硅钼棒高温电阻炉中烧 成, 烧成温度分别为 1 200 ℃、1 250 ℃、1 300 ℃、1 350 ℃、1 380 ℃、1 420 ℃, 各保温 2h, 升温速率为 5 °C/min。

Table 1 The formula of mullite bonded carborundum ceramic (wt%) 表 1 莫来石结合碳化硅陶瓷配方组成 (wt%)

配方号 **B**3 R4 В5 90 SiC 80 70 60 50 莫来石 10 20 30 40 50

Table 2 The Chemical Composition of the powder of mullite and carborundum (wt%)

原料	SiC	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na ₂ O	I .L	Σ
莫来石	0	22.04	72.63	1.05	3.11	0.30	0	0.18	0.04	0.05	99.40
SiC	99 182	0.185	0.011	0.019	0.08	0.078	0.438	0.007	0	0	100 00

表 2 莫来石与碳化硅微粉的化学组成 (wt%)

1.2 结构与性能表征

采用阿基米德原理静力称重法测定样品的吸水 率、气孔率和体积密度;用 RGM-4100 型微机控制电 子万能试验机测定样品的抗折强度。采用 KSW 型热 震炉,测试抗热震性能;采用武汉理工大学制造的 WTC-1型热膨胀仪测定样品的热膨胀系数。采用美国 Lamda 750 型 UV-Vis-NIR 分光光度计和德国 Tensor 27型BRUKER 红外光谱仪测试最佳配方样品的太阳 能吸收率 α 以及热发射率 ϵ 。

采用日本产 D-MAX/IIIA 型 X-Ray 衍射仪进行相 组成分析, 采用日本产 JSM-5 610LV 型扫描电镜研究 样品显微结构。

2 结果与讨论

2.1 影响样品显气孔率、吸水率、体积密度的因 素

样品的气孔率、吸水率和体积密度测试结果如图 1~3 所示(1420℃烧成样品严重鼓泡、过烧,性能未 测试)。

由图 1~3 可知,同一烧成温度下随莫来石添加量 增加,样品的气孔率、吸水率降低,莫来石添加量 20 %时样品气孔率、吸水率降至最低,体积密度最大: 随着莫来石量继续增加,样品的气孔率、吸水率随之



增大,体积密度减小,这与文献^[14]的研究结果一致。图 4 为 B2 样品的气孔率、吸水率、体积密度随烧成温度的变化曲线,随着烧成温度的升高,其显气孔率,吸水率逐渐减小,体积密度逐渐增大,在 1 380 ℃时,样品的气孔率、吸水率达到最小值,体积密度达到最大值,分别为 17%、10.88%,2.13 g•cm³。烧结初期,碳化硅与莫来石颗粒之间通过固相传质,烧结缓慢;随着反应的进行,碳化硅氧化生成的 SiO₂ 及莫来石引入的杂质逐渐熔融,莫来石、碳化硅颗粒之间形成晶界,样品开始进行液相传质,晶界面积不断扩大,气孔所占体积逐渐减小,部分气孔逐渐扩散到晶界上消失,同时碳化硅晶粒长大,样品烧结致密。

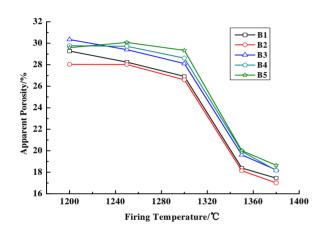


Fig.1 The relationship of apparent porosity and firing temperature of samples

图 1 样品的气孔率与烧结温度的关系图

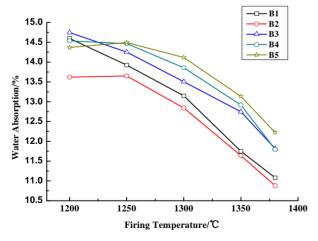


Fig.2 The relationship of water absorption and firing temperature of samples

图 2 样品的吸水率与烧结温度的关系图

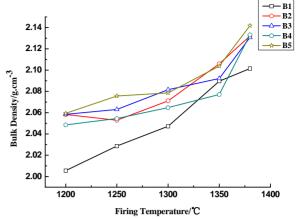


Fig.3 The relationship of bulk density and firing temperature of samples

图 3 样品的体积密度与烧结温度的关系图

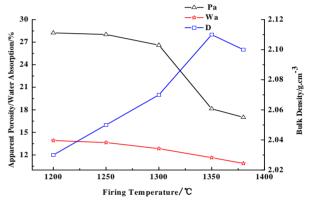


Fig.4 The relationship of Pa, Wa, D and firing temperature of B2

图 4 B2 的气孔率、吸水率、体积密度与烧结温度的关系图

2.2 样品烧成体积变化率分析

莫来石结合碳化硅陶瓷样品在烧结前后的体积变化率见图 5。由图 5 知,烧成后样品的体积都发生了一定程度的收缩,收缩率在 3 %~7 %之间。同一配方的样品随着烧成温度的升高,体积收缩率先减小后增大,体积收缩率会出现一个最小值。这一最小体积收缩率对应的烧成温度与莫来石含量有关。莫来石添加量 20%的样品 1 350 ℃时体积收缩率最小为 3.96 %。除此外,其它样品最小体积收缩率对应的烧成温度随莫来石含量增高而降低,添加量分别为 10 %、30 %的 B1、B3 样品最小体积收缩率对应的温度分别为 1 300 ℃和 1 250 ℃。烧成初期,样品烧结致密,气孔率降低,对应体积收缩比较大,但是随着温度的升高,碳化硅氧化生成 SiO₂ ,研究表明[15], 1 200 ℃以下,碳化硅氧化形成的 SiO₂ 为非晶相,非晶 SiO₂ 能够促进



碳化硅复合材料的烧结,随着温度的升高,非晶 SiO₂ 转化为方石英。方石英的生成(见图 7)伴随着体积膨胀,体积膨胀率在 2.8 %左右,这一体积膨胀抵消了样品部分的体积收缩,导致样品体积收缩率出现最小值。烧结后期液相量增多,样品逐渐致密化,体积收缩率进一步增大,B2 在 1 380 ℃时的体积收缩率为 6.51%。

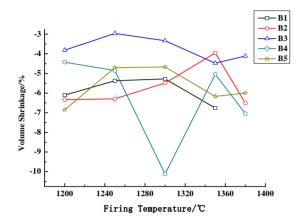


Fig.5 The relationship of Volume Shrinkage and firing temperature of samples

图 5 样品的体积收缩率与烧结温度的关系图

2.3 影响样品抗折强度的因素

图 6 是不同配方样品的抗折强度与烧成温度的关系曲线。同一烧成温度,样品抗折强度在莫来石添加量 30 %时达到最大,随莫来石量继续增多而强度降低。同一配方样品的抗折强度随着烧成温度的升高先增加,到后期有所增大但变化不大。分析原因,气孔是影响强度的最主要的因素。材料烧结过程是致密化的过程,随着烧成温度的升高,气孔率降低,体积密度增大,对应抗折强度增大,到烧结后期,碳化硅晶粒发育完全,烧结基本结束,伴随烧成温度升高或者保温时间的延长,样品抗折强度变化不大,如图莫来石含量 30 %的样品,1 250 ℃时抗折强度为 74.43

MPa,1 300 ℃时为 77.19 MPa。由表 2 知,莫来石中含有 K_2O 、 TiO_2 、MgO 等杂质,莫来石含量越多,引入的杂质越多,正是这些被引入的杂质产生的液相有效促进了样品的烧结,从而使样品的抗折强度随莫来石量增多而增大;但是引入过多的莫来石,一方面莫来石过多会使强度降低,另一方面过量的液相不利于强度提高。合适的莫来石添加量使碳化硅晶粒生长均匀,构成骨架,表层被莫来石及石英包裹(如图 9),促进烧结,赋予样品强度。1 380 ℃时,莫来石添加量为 20%和 30%的样品抗折强度最大都为 69.62 MPa。

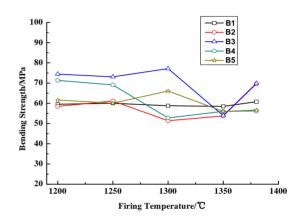


Fig.6 The relationship of bending strength and firing temperature of samples

图 6 样品的抗折强度与烧结温度的关系图

2.4 样品的热稳定性能分析

材料的抗热震性能与热膨胀系数是衡量材料热稳定性的重要指标。测试了最佳配方 B2 样品抗热震性能及热膨胀系数,结果见表 3~4。将样品置于电炉中升至 1 000 ℃保温 30 min,在室温空气中冷却15min,作为一个循环,观察外观并测试不同热震循环次数后的抗折强度,以强度损失率来表征样品的抗热震性能。

Table 3 The bending strength and appearance of samples after thermal shock recycle 表 3 样品 B2、B3 的热震后抗折强度与外观分析

配方号	烧结温度/℃	震前强度	热震循环	震后抗折	强度损失率	外观
		/MPa	次数	强度/MPa	/%	描述
			1	92.87	-33.40	无裂纹
B2	1380	69.62	10	84.93	-21.99	无裂纹
D2	1360		20	90.66	-30.22	无裂纹
			30	114.49	-64.45	无裂纹



Table 4 The coefficient of thermal expansion of samples (0~900 °C) $(\times 10^{-6}$ °C $^{-1}$)

表 4 典型样品的线膨胀系数 (0~900 °C) (×10⁻⁶ °C⁻¹)

样品号	1350	1380
B2	5.39	5.40

从热震结果可以看到,样品具有优异的抗热震性能。1380℃烧成的B2样品热震循环30次,无开裂,其震后强度达114.49MPa,强度增长率达64.4%,其热膨胀系数为5.39×10⁶℃-¹(0~900℃)。这是因为莫来石的添加促进了碳化硅晶粒均匀生长,晶体结构趋于完整,有助于热膨胀系数的降低;由碳化硅氧化生成的方石英在热循环过程中产生可逆性相变,伴随2.8%的体积变化^[16],SiC与莫来石热膨胀系数相近但有差异,根据陶瓷微裂纹增韧机理,陶瓷基体相与结合相由于温度变化引起的热膨胀差或相变引起的体积差会产生弥散分布的微裂纹,这些微裂纹改变主裂纹的发展方向,对其起着分散弱化的作用,从而达到增韧的效果,从而使样品具有较好的热稳定性能。

2.5 样品的相组成分析

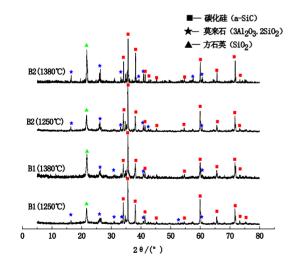


Fig.7 The XRD patterns of samples at different firing temperatures 图 7 不同烧成温度样品下的 XRD 图谱

图 7 为典型样品的 XRD 图谱,测试结果显示, B1、B2 的主晶相为 α -SiC,次晶相为莫来石 (3Al₂O₃•2SiO₂),并含有少量的方石英(SiO₂),1380

℃有较多的玻璃相生成。碳化硅氧化为非晶 SiO_2 ,在 1~200~ ℃以上转变为方石英,低温烧成,方石英峰较弱,含量比较低,在 1~380~ ℃时,方石英的峰强变强,过多方石英使样品 B2~ 的热膨胀系数变大,这与前面的分析结果相一致。

2.6 样品的微观结构研究

B1、B2 在 1 380 ℃下烧结体的断面 SEM 见图 8, 主晶相 SiC 发育完全,晶粒尺寸在 10~50 um。碳化硅 晶粒的棱角不明显,这是因为碳化硅材料在 1 360 ℃以下,表面轻微氧化,抗氧化性能稳定,温度高于 1 360 ℃,SiC 颗粒的尖角部位首先被氧化^[13]。SiC 表面附着白色膜层,厚度约 0.1~0.2 um,认为 SiO₂ 相填充在 莫来石组成的骨架中,包裹在碳化硅表面,阻止碳化硅氧化。样品中存在着闭气孔及连通气孔,尺寸在 2~10 um。SEM 显示,碳化硅颗粒有被撕裂的痕迹,样品的断裂方式为穿晶断裂,强度较高。B2 样品晶粒发育完整,气孔分布均匀,气孔率最低,莫来石含量 20%时能有效的促进 SiC 晶粒的均匀生长,与前面结果一致。

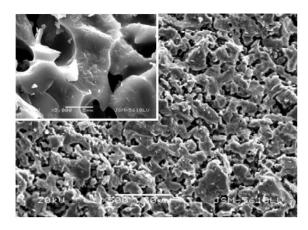
结合 SEM 分析莫来石结合碳化硅陶瓷材料的烧结机理为: 烧结初期,碳化硅与莫来石颗粒之间进行固相传质,烧结缓慢,随着烧成温度升高,碳化硅发生被动氧化,非晶 SiO₂生成以及莫来石引入的杂质使烧结体中产生的玻璃相增多,液相传质开始,气孔率逐渐减小,抗折强度增大,样品烧结致密。碳化硅颗粒由莫来石和石英相组成的网状保护层包裹,防止进一步氧化。样品热震循环 30 次后强度不减反而增加了 64.45%,抗热震循环试验中样品显微结构发生变化,形成了微观裂纹起到了增韧的作用。

2.7 莫来石结合碳化硅陶瓷的光学性能

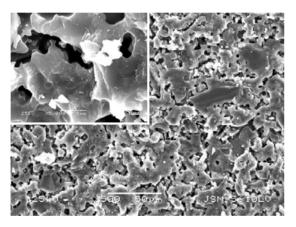
经 1 380 ℃烧制的样品 B2 的可见—红外光波段反射率曲线(20 ℃)见图 9,通过计算,样品的太阳吸收率 α 为 0.80,热发射率 ϵ 为 0.91。碳化硅材料的禁带宽度高达 3.0 ev(λ_{C} =0.41 um) $^{[17]}$,只有波长小于碳化硅截止波长的可见光和紫外光可被吸收 $^{[18]}$,转化为热能。样品的表面呈黑色,接近黑体辐射,是 ϵ 高的原因。虽然样品的 ϵ 高,热损失大,但是传统的选择性吸收涂层最高使用温度仅为 650 ℃,而热震实验表明样品可以耐 1 000 ℃以上的高温,有望作为非真空太阳能高温吸热管的高温吸热涂层材料。可考虑利用金属陶瓷涂层或干涉型吸收涂层方法降低材料的



热发射率。本研究将继续探讨降低热发射率的途径 及方法。



(B1) $500 \times$



(B2) 500×

Fig.8 The SEM micrographs of fractured surface of B1and B2 fired at 1 380 ℃ 图 8 经 1 380 ℃烧成试样 B1、B2 的 SEM 形貌图

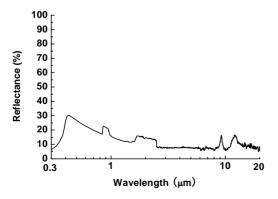


Fig.9 The reflectance curve of Vis-IR of sample B2 图 9 典型试样 B2 的可见—红外光波段反射率曲线

3 结论

- (1) 在同一烧成温度,随莫来石添加量增加,样品气孔率、吸水先减小后增大,体积密度与抗折强度先增大后减小。莫来石添加量为 20%的配方样品 B2综合性能最佳,经 1380 ℃烧成样品气孔率、吸水率最低,体积密度最大,分别为 17%、10.88%和 2.13 $g \cdot cm^{-3}$,抗折强度达 69.62 MPa,热膨胀系数为 5.4×10⁻⁶ \mathbb{C}^{-1} 。
- (2) 碳化硅颗粒由莫来石和石英相组成的网状保护层包裹,防止进一步氧化。样品热震循环 30 次后强度不减反而增加了 64.45%,抗热震循环试验中样品显微结构发生变化,形成了微观裂纹起到了增韧的作用。
- (3) 样品的主晶相为碳化硅 (α -SiC),次晶相为 莫来石 (3Al₂O₃•2SiO₂),并含有少量的方石英 (SiO₂)。最佳样品 B2 的太阳吸收率为 0.80,可耐 1 000 $^{\circ}$ C以上的高温,有望作为非真空太阳能高温吸热管的高温吸热涂层材料。

References(参考文献)

- [1] Kaushal D K. An Overview of Solar Thermal Devices Based Solar Water Heating Systems & the Necessity of Using Solar Selective Coating. Renewable Energy, 1997, 10: 355~361
- [2] Kennedy C E. Review of Mid-to High Temperature Solar Selective Absorber Materials[R]. Contract No. de-ac36-99-GO10337, Coloado, U.S.: National Renewable Energy Laboratory, 2002
- Sen Z. Solar Energy in Progress and Future Research Trends [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2004, 30: 367~416
- [4] Yue Shen, Yueyan Shi, Fengchun Wang. Study on Thermal Stability of Solar Selective Absoring Surfaces With New Material [J]. Acta Energiae Solaria Sinica, 2002,5:571~574 申越,史月艳,王风春. 新型太阳光谱选择性吸收涂层的热稳定性[J]. 太阳能学报,2002,5: 571~574
- [5] Harish C, Barshil IA N, Selva Kumar K S, et al. Deposition and characterization of TiAlN/ TiA-ION/ Si₃N₄ tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering. Thin Solid Films, 2008, 516: 60712~6078
- [6] Ling Li, Fengping Huang, Zhenhai Liang. Properties and Applications of SiC Ceramic [J]. Ceramics, 2007, 5: 36 李缨, 黄凤萍, 梁振海. 碳化硅陶瓷的性能与应用[J]. 陶瓷, 2007, 5: 36
- [7] Zishang ding, Wenjian Weng. Development of Sol-Gel Technology [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1993,21(5):443~449 丁子上,翁文剑. 溶胶-凝胶技术制备材料的进展[J]. 硅酸盐学报,1993,21(5):443~449
- [8] Damjanovic J, Argirusis Chr, Borchardt G. Oxidation Protection of C/C-SiC Composites by an Electrophoretically Deposited Mullite Precursor [J]. J Eur ceram Soc, 2005, 25:577~587
- [9] Sesha Varadarajan, Arvn K pAttanaik, Vinod K, etal. Mullite interfacial coatings for SiC fiber [J]. Sur Coat Technol, 2001, 139: 153~160
- [10] Zhenlin Lv, Shibin Li, Jiqiang Gao, et al. Effects of Mullite Coating on the Anti-oxidation of Silicon Carbide at High Temperature[J]. Rare Metal Materials and Engineering,



- 2003,(32): 534~537
- 吕振林,李世斌,高积强,等.莫来石涂层对碳化硅材料高 温抗氧化性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2003,7(32): 534~537
- [11] Jiahai Bai. Fabrication and Properties of Porous Mullite/SiC Composite Ceramics [J]. Bulletin of the Chinese Cerrmic Society, 2006,6(25): 91~94 白佳海, 莫来石 /Si C 复相多孔陶瓷的制备及性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2006, 6 (25): 91~94
- [12] Shuqiang Ding, Sumin Zhu, Yu-Ping Zeng 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
- [13] Jian You, Hongqiang Ru, Ganlei Gong, et al. Optimization of Sintering Process and Composition of the Mullite/SiC Composites [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2002, 1(1): 62~65
 - 由键, 茹红强, 巩甘雷, 等. 莫来石/SiC 复相材料的烧结工 艺和成分优化[J]. 材料与冶金学报, 2002, 1 (1): 62~65
- [14] Jinxiong Shi, Nan Li. Effect of Mullite Addition on Properties of SiC-Mullite Composites [J]. Refractories, 2007, 41(1): 26~29 石锦雄,李楠. 莫来石加入量对 SiC-莫来石材料性能的影响 [J]. 耐火材料, 2007, 41 (1): 26~29

- [15] Jingyan He. Clive Brian Ponton. Oxidation of SiC powders for the preparation of SiC/mullite/alumina nanocomposites[J]. J Mater Sci 2008, 43:4031~4041
- [16] Jiqiang Gao, Guangxin Li, Yonglan Wang, et al. Effect of Cristoballite Content on Properities in Silicon Carbide Material Bound with Oxide [J]. Journal of Xi an Jiaotong University, 1993, 27(2): 67~71 高积强,李光新,王永兰,等.方石英含量对氧化物结合 SiC 材料性能的影响[J]. 西安交通大学学报, 1993, 27(2): 67~71
- Zhiming Chen. Recent Progress in SiC Power Electronic Devices and Fabrication Process [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(7): 673~680 陈治明,碳化硅电力电子器件及其制造工艺新进展[J]. 半导

体学报, 2002, 23 (7): 673~680

- Weichu Liao, Xiufang Ke. Research Review and Application of Solar Spectrally Selective Absorbing Coatings for Medium & High-Temperature Applications [J]. Materials Research and Application, 2008, 2(4): 491~493
 - 廖伟初,柯秀芳. 太阳能中高温光谱选择性涂层的研究进展 和应用[J]. 材料研究与应用, 2008, 2 (4): 491~493