

08

## Влияние технологических режимов синтеза на солнечной печи на фазовый состав керметов системы $TiO_2-CuO$ и оптические свойства покрытий на их основе

© С.Х. Сулейманов, В.Г. Дыскин, М.У. Джанклич, О.А. Дудко, Н.А. Кулагина

Институт материаловедения Научно-производственного объединения „Физика–Солнце“ Узбекистан  
100084 Ташкент, Узбекистан  
e-mail: sultan.suleimanov@gmail.com

(Поступило в Редакцию 4 апреля 2017 г.)

Приведены результаты исследований по изучению влияния технологических режимов синтеза на солнечной печи методом частичного восстановления металла одного из оксидов на фазообразование керметных композиционных материалов системы  $TiO_2-CuO$ . Установлено, что фазовый состав синтезированных керметных композиционных материалов зависит от концентрации углерода, температуры расплава и скорости его охлаждения. Приведена зависимость спектрально-оптических свойств селективно поглощающих покрытий от технологии получения и свойств синтезированных композиционных материалов. Установлено, что наиболее высокие значения интегрального коэффициента поглощения  $\alpha_s = 91.0-94.5\%$  имеют покрытия, изготовленные плавлением на воздухе с перегревом расплава при скорости охлаждения расплава  $\sim 10^5-10^6$  °C/s.

DOI: 10.21883/JTF.2018.01.45483.2284

### Введение

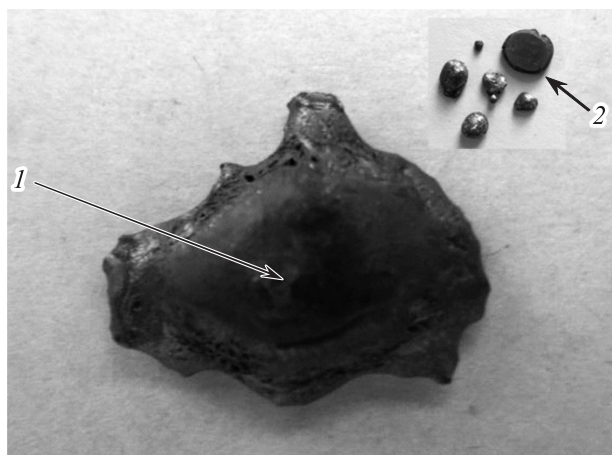
Увеличение коэффициента полезного действия (КПД) тепловых электростанций является актуальной задачей, решение которой давно известно — увеличение температуры теплоносителя. В солнечной тепловой энергетике эта задача решается применением концентрирующих систем, увеличивающих плотность потока солнечного излучения. Применение параболоцилиндрических концентраторов, в фокусе которых расположен теплоприемник, позволяет получить пар с температурой  $\sim 400$  °C. Однако эта температура пара не является оптимальной для турбин: чтобы турбина работала в оптимальном режиме с КПД  $\sim 35\%$ , необходим пар с температурой  $600-700$  °C. Для этого необходимо на поверхность теплоприемника нанести селективное поглощающее покрытие (СПП), которое при таких температурах было бы стабильным, химически и механически прочным не только в вакууме, но и на воздухе, и не теряло бы своих селективных свойств.

Имеется большое количество работ и обзоров, посвященных этой проблеме [1–8] и, по нашему мнению, нецелесообразно повторять известные факты. На основании анализа этих работ был сделан вывод, что наиболее перспективными материалами для высокотемпературных селективных покрытий являются композитные материалы, а точнее, керметы — композиционные системы на основе оксидных матриц и металлических наполнителей. Благодаря металлической фазе, пластичной при высоких температурах и препятствующей распространению микротрещин, керметы более термостойки, чем другие материалы. Как показало компьютерное моделирование, оптические свойства (показатели преломления и поглощения) покрытий на основе керметов можно варьиро-

вать целенаправленным выбором пары металл–оксид и изменением концентрации компонентов смеси [9]. Для получения керметных покрытий используют два подхода. В первом — распыляют керметную заготовку, полученную спеканием в вакууме или инертной среде смеси оксидов и металлов по керамической технологии. Из материала, изготовленного твердофазным спеканием прессованной шихты, сложно получить плотные, бездефектные оптические покрытия. Второй подход основан на раздельном напылении на подложку порошков оксидов и металлов из отдельных испарителей. Этот метод позволяет добиться высокой воспроизводимости оптических характеристик покрытий, несмотря на сложность получения равномерного распределения частиц компонентов в покрытии. В настоящей работе мы синтезируем композиционные материалы (керметы) методом плавления на солнечной печи. Покрытия, полученные из синтезированного на солнечной печи материала, обладают лучшими оптическими и механическими свойствами. Это связано с тем, что предварительный синтез композиционного материала позволяет получить заданную структуру, фазовый состав, избавиться от адсорбированных газов в исходной шихте. СПП из синтезированного материала обладает высокой плотностью и имеет хорошие адгезионные свойства.

### Исследование влияния технологических режимов синтеза на фазовый состав керметных композиций

Ранее нами была опробована технология прямого синтеза керметов из порошков металлов и оксидов. Синтез проводился на воздухе в солнечной печи. Эксперименты



**Рис. 1.** Фотография синтезированного композиционного материала  $\text{TiO}_2 : \text{CuO} : \text{C}$ , полученного плавлением на воздухе и охлажденного на водоохлаждаемой подложке со скоростью  $200\text{--}400^\circ\text{C/s}$ : 1 — металлический агломерат, находящийся внутри оксидной матрицы синтезированного материала, 2 — металлический агломерат, выделенный из оксидной матрицы, состоящий из металлической меди.

по синтезу на воздухе показали, что при высоких температурах в зависимости от активности и дисперсности металлические порошки сильно окислялись, а полученный композиционный материал представляет собой оксидную композицию. Так как процесса окисления металлической фазы при синтезе керметов на воздухе избежать невозможно, нами был предложен так называемый квазиметаллургический способ синтеза керметов. Суть метода заключается в применении металлургического способа производства металлов — восстановление металлов из их оксидов твердым углеродом при высоких температурах. Из литературы известно, что оксид титана позволяет получить СПП, а оксид меди представляет собой чернь. Поэтому для создания керметов была выбрана композиция на основе  $\text{TiO}_2\text{--CuO}$ . Одновременно с синтезом оксидных соединений происходит частичное восстановление углеродом металла одного из оксидов, в результате чего происходит формирование структуры керметов, образуется оксидная матрица, в которой распределяется металлическая фаза. Процесс восстановления определяется, исходя из энергий теплот образования соединений. Перспективность метода, по нашему мнению, заключается в том, что, варьируя концентрацию углерода, температуру и время процесса, можно „управлять“ оптическими характеристиками СПП.

В технологии получения композиционных материалов принципиально важным является перевод порошковой смеси исходных компонентов в состояние с равномерным распределением реагентов на микроструктурном уровне, которое достигается плавлением смеси. В расплаве перемешивание идет на молекулярном уровне, что способствует устранению концентрационных неоднород-

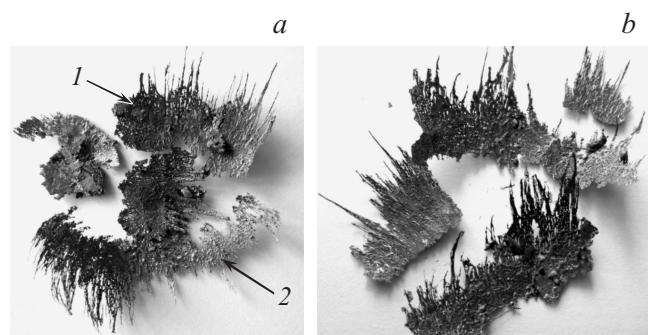
ностей, выравниванию состава и достижению химической гомогенности.

Высокая концентрация ( $\sim 10^3 \text{ W/sm}^2$ ) солнечной энергии обеспечивает быстрый, менее 1 min, нагрев порошковой смеси. Высокая скорость нагрева приводит к практически одновременному плавлению компонентов шихты и позволяет синтезировать сложные оксидные композиции.

Нами изучено влияние параметров технологического режима синтеза методом плавления на солнечной печи на свойства получаемых керметов. Параметры включали температуру и время выдержки расплава, скорость его охлаждения, состав газовой среды, концентрации оксидных материалов и углерода в исходной шихте. Установлено, что наиболее существенное воздействие на образование керметов оказывают такие факторы, как температура, время выдержки расплава и скорость его охлаждения.

Синтез композиционных материалов проводился плавлением исходной шихты на солнечной печи с вертикальной оптической осью, состоящей из гелиостата и  $120^\circ$  параболического зеркала с диаметром миделя 3 м. Шихту для плавления готовили сухим смешиванием тонкомолотых ( $< 10 \mu\text{m}$ ) порошков  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CuO}$  с добавкой порошка углерода. Образцы плавил на интенсивно охлаждаемых водой полых алюминиевых подложках конической формы с тонкой гарнисажной прослойкой из обрабатываемого материала. Гарнисажная прослойка исключает загрязнение расплава материалом подложки и сохраняет чистоту расплава на уровне исходной шихты. Время плавления образца определялось полным проплавлением навески. После охлаждения образец переворачивали основанием вверх и повторяли процесс плавки.

Для изучения влияния скорости охлаждения расплава были проведены эксперименты по охлаждению расплава при скоростях  $200\text{--}400^\circ\text{C/s}$  и  $\sim 10^5\text{--}10^6^\circ\text{C/s}$ . Если образцы охлаждались на водоохлаждаемой поверхности,



**Рис. 2.** Фотографии синтезированного материала  $\text{TiO}_2 : \text{CuO} : \text{C}$ , полученного плавлением на воздухе и охлаждением закалкой при скорости  $\sim 10^5\text{--}10^6^\circ\text{C/s}$ : а — без перегрева расплава, 1 — керамическая часть закаленного материала, 2 — металлическая часть закаленного материала; б — с перегревом расплава, однородная керметная композиция.

на которой происходило плавление, то скорость отвода тепла соответствует  $200\text{--}400^\circ\text{C/s}$ , скорость охлаждения при сверхбыстрой закалке расплава соответствует  $\sim 10^5\text{--}10^6^\circ\text{C/s}$ .

Образцы керметных композиций плавил в фокусе солнечной печи в течение  $15\text{--}20\text{ s}$  в неоднородном поле фокального пятна с большим градиентом температур. Плавление образцов керметных композиций показало следующее: в области температур  $\sim 1900^\circ\text{C}$  в расплаве наблюдается процесс ликвации, а дальнейшее охлаждение приводит к неоднородной кристаллизации, где мы наблюдаем внутри керамического образца металлический агломерат в виде металлических частиц меди (рис. 1). Если проводим быструю закалку ликвационного расплава, то наблюдаем сложную картину, где чешуйки закаленного материала с толщиной  $300\text{--}500\ \mu\text{m}$  имеют с одной стороны керамическую структуру, а с другой стороны чешуйка покрыта тонким слоем металлической меди (рис. 2, *a*). Если температура синтеза превышает  $2000^\circ\text{C}$ , то мы получаем однородный расплав, а закалка со скоростью  $\sim 10^5\text{--}10^6^\circ\text{C/s}$  позволяет фиксировать керметную композицию с равномерным вкраплением металлических наночастиц (рис. 2, *b*).

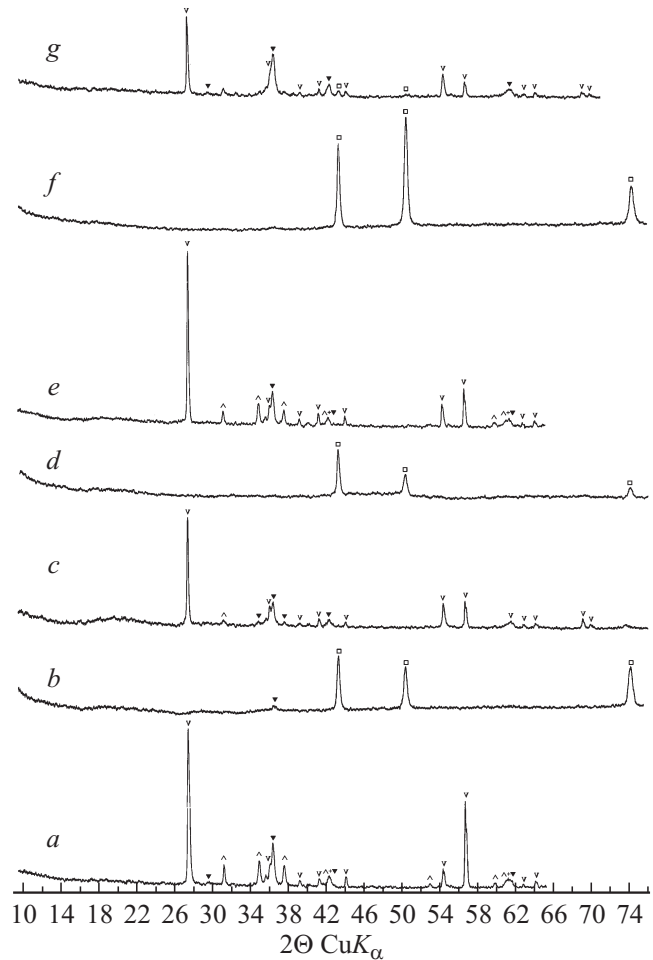
Для изучения влияния кислорода воздуха на химические процессы в расплаве был проведен синтез керметных композиционных материалов в среде азота. Синтез материалов в азотной среде был осуществлен на водоохлаждаемой подложке с обдувом азотом. Охлаждение расплава осуществляли со скоростью  $200\text{--}400^\circ\text{C/s}$ .

Для изучения фазового состава синтезированных материалов выполнен рентгенофазовый анализ на установке ДРОН-УМ1. Из полученных дифрактограмм видно, что при синтезе системы  $\text{TiO}_2\text{--CuO}$  в присутствии углерода мы добились частичного восстановления меди из оксида меди.

Сравнение дифрактограмм керметных композиционных материалов, синтезированных на воздухе и в среде азота, показало, что азотная среда, в которой происходит плавление, существенно не влияет на характер кристаллизации керметных материалов.

На рис. 3 представлены дифрактограммы керметных композиционных материалов  $\text{TiO}_2 : \text{CuO} : \text{C}$ , синтезированных в разных технологических условиях. Из дифрактограмм видно, что в образцах, синтезированных на воздухе или в среде азота с охлаждением расплава при скорости  $200\text{--}400^\circ\text{C/s}$ , образуется керамическая матрица, состоящая из  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а металлические частицы меди выделяются в отдельный агломерат внутри керамического материала (рис. 3, *a, b*). В керамической матрице материала, полученного плавлением в среде азота (рис. 3, *c*), наблюдается меньшее количество титаната меди, в металлическом агломерате отсутствуют следы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , т.е. восстановление меди прошло в большей степени, чем в таком же образце, полученном плавлением на воздухе.

Установлено, что заметное влияние на восстановление меди оказывает концентрация углерода. Выделяющиеся



**Рис. 3.** Дифрактограмма композиционных материалов  $\text{TiO}_2 : \text{CuO} : \text{C}$ , полученных плавлением на солнечной печи при различных технологических режимах: *a, b* — плавление на воздухе с охлаждением расплава при скорости  $200\text{--}400^\circ\text{C/s}$  (*a* — оксидная матрица, *b* — медный металлический агломерат); *c, d* — плавление в среде азота с охлаждением расплава при скорости  $200\text{--}400^\circ\text{C/s}$  (*c* — оксидная матрица, *d* — медный металлический агломерат); *e, f* — плавление на воздухе с избыточным содержанием углерода в исходной шихте, охлаждение расплава при скорости  $200\text{--}400^\circ\text{C/s}$  (*e* — оксидная матрица, *f* — медный металлический агломерат); *g* — плавление на воздухе с охлаждением расплава при скорости  $\sim 10^5\text{--}10^6^\circ\text{C/s}$ .  $\nabla$  —  $\text{TiO}_2$  (рутил),  $\triangle$  —  $\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\blacktriangledown$  —  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\square$  — Cu.

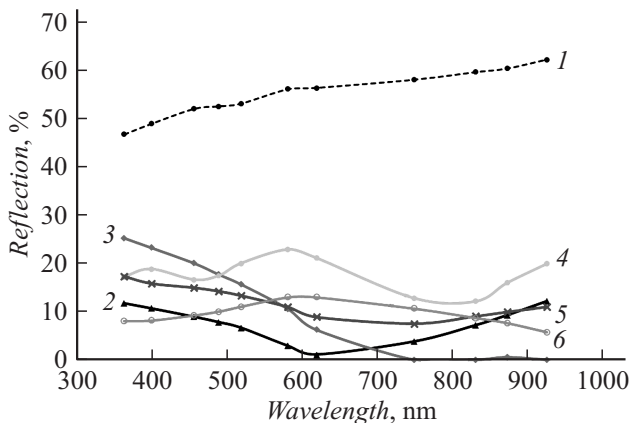
в процессе плавки CO и  $\text{CO}_2$  препятствуют окислению кислородом воздуха восстановленной металлической фазы. На рис. 3, *e, f* представлены дифрактограммы композиционного материала, отличающегося содержанием углерода в исходной шихте. Из дифрактограмм видно, что повышенное содержание углерода в данном случае обеспечивает более полное восстановление меди. На рис. 3, *b* видно, что в металлическом агломерате наряду с восстановленными частицами меди присутствуют следы  $\text{Cu}_2\text{O}$ . На рис. 3, *d* присутствуют только пики хорошо закристаллизованной металлической меди.

Исследования при высоких температурах плавления и скоростях охлаждения расплава показали, что в образце, полученном плавлением на воздухе с перегревом расплава и охлаждением закалкой со скоростью  $\sim 10^5\text{--}10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$  (рис. 3, г), металлические наночастицы меди распределены непосредственно в оксидной матрице.

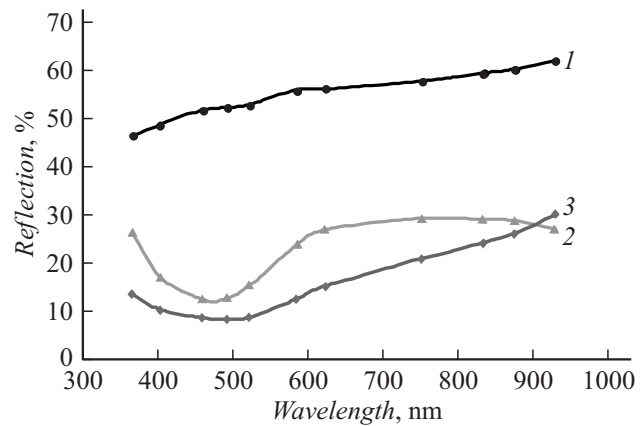
На основании анализа полученных результатов можно сделать вывод, что фазовый состав кермета зависит от концентрации углерода, температуры расплава и скорости его охлаждения. При скорости охлаждения  $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C/s}$  были получены материалы сложного состава, в которых присутствуют керамические матрицы и агломераты восстановленных металлических частиц. При скорости охлаждения перегретого расплава  $\sim 10^5\text{--}10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$  в композиционном материале наблюдается восстановленный металл, равномерно распределенный в оксидной матрице.

### Исследование оптических свойств и коэффициента селективности керметных покрытий

Из керметов, полученных при разных технологических режимах, наносили СПП на подложки из нержавеющей стали. Важным было определить, какие техно-



**Рис. 4.** Спектр отражения для композиционных покрытий на основе керметных материалов  $\text{TiO}_2:\text{CuO}:\text{C}$  на подложке из нержавеющей стали: 1 — нержавеющая сталь без покрытия; 2 — нержавеющая сталь с покрытием из материала, полученного плавлением на воздухе с перегревом расплава при скорости охлаждения расплава  $\sim 10^5\text{--}10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$ ; 3 — нержавеющая сталь с покрытием из материала, полученного плавлением на воздухе без перегрева расплава при скорости охлаждения расплава  $\sim 10^5\text{--}10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$ ; 4 — нержавеющая сталь с покрытием из материала, полученного плавлением на воздухе при скорости охлаждения расплава  $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C/s}$ ; 5 — нержавеющая сталь с покрытием из материала, полученного плавлением в среде азота при скорости охлаждения расплава  $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C/s}$ ; 6 — нержавеющая сталь с покрытием из материала с избытком углерода в исходной шихте, полученного плавлением на воздухе при скорости охлаждения расплава  $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C/s}$ .



**Рис. 5.** Спектры отражения для композиционных покрытий  $\text{TiO}_2:\text{CuO}:\text{C}$  на подложке из нержавеющей стали после нагрева в вакуумной камере: 1 — нержавеющая сталь без покрытия; 2 — нержавеющая сталь с покрытием из материала, полученного плавлением на воздухе при скорости охлаждения расплава  $\sim 10^2\text{ }^\circ\text{C/s}$ , после нагрева в вакууме при  $T = 670\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 — нержавеющая сталь с покрытием из материала, полученного плавлением на воздухе при скорости охлаждения расплава  $\sim 10^5\text{--}10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$ , после нагрева в вакууме при  $T = 405\text{ }^\circ\text{C}$ .

гические условия получения керметов обеспечивают оптимальные значения коэффициента селективности СПП. Поглощающие покрытия наносили термическим испарением в вакуумной камере. Для уменьшения собственного теплового излучения подложки из нержавеющей стали на нее наносился тонкий  $\sim 12\text{ nm}$  слой алюминия, а затем в одном технологическом цикле наносили СПП. После нанесения покрытий были проведены измерения спектров отражения СПП из керметов, полученных при разных технологических режимах, в видимой области спектра. Результаты измерений представлены на рис. 4.

По данным измерений спектров отражения образцов был рассчитан интегральный коэффициент поглощения  $\alpha_s$  в спектральном диапазоне  $350\text{--}950\text{ nm}$ . Измерение степени черноты  $\epsilon$  было выполнено на терморадометре (ТРМ). По данным интегрального коэффициента поглощения и степени черноты были рассчитаны значения коэффициентов селективности для различных типов СПП. Экспериментальные результаты представлены в таблице.

Надо отметить, что при напылении материала, полученного при скорости охлаждения  $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C/s}$ , напылялась только керамическая часть образца без металлического агломерата. Это значит, что состав материала покрытия отличался от состава материала покрытия, полученного при скорости охлаждения  $\sim 10^5\text{--}10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$ . Это объясняет, почему получается такая разница в значениях  $\alpha_s$  и  $\epsilon$ .

Так как СПП в солнечных теплоприемниках используются в температурном диапазоне  $400\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ , необходимо было провести исследования поведения спектрально-

Интегральный коэффициент поглощения  $\alpha_s$  и степень черноты  $\varepsilon$  покрытий на основе композиционных материалов  $\text{TiO}_2 : \text{CuO} : \text{C}$ , полученных при разных технологических режимах

| Технология получения композиционного материала покрытия   | СПП до нагрева в вакууме |                   |                        | Т нагрева образца, °С | СПП после нагрева в вакууме |                   |                        |
|---|--------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------|------------------------|
|   | $\alpha_s, \%$           | $\varepsilon, \%$ | $\alpha_s/\varepsilon$ |                       | $\alpha_s, \%$              | $\varepsilon, \%$ | $\alpha_s/\varepsilon$ |
| Плавление на воздухе при скорости остывания расплава 200–400°С/с  | 82.596                   | 4.6               | 17.956                 | 670                   | 76.787                      | 14.3              | 5.37                   |
| Материал с избытком углерода, полученный плавлением в воздухе со скоростью остывания расплава 200–400°С/с | 89.633                   | 6.8               | 13.181                 |                       |                             |                   |                        |
| Плавление на воздухе с перегревом расплава при скорости остывания расплава $\sim 10^5 - 10^6$ °С/с        | 94.502                   | 8.3               | 11.386                 | 405                   | 84.134                      | 6.3               | 13.355                 |
| Плавление на воздухе без перегрева расплава при скорости остывания расплава $\sim 10^5 - 10^6$ °С/с       | 91.173                   | 13.6              | 6.704                  |                       |                             |                   |                        |
| Плавление в среде азота при скорости остывания расплава 200–400°С/с                                       | 89.237                   | 7.1               | 12.569                 |                       |                             |                   |                        |

оптических свойств СПП при высоких температурах. Нами были отобраны образцы с наиболее высокими показателями интегрального коэффициента поглощения и наименьшим показателем степени черноты. Испытания на нагрев образцов проводили в вакуумной камере при температуре 400–700°С.

После испытаний на нагрев в вакууме на образцах с композиционными покрытиями были измерены спектрально-оптические характеристики (спектры отражения и степень черноты). Из результатов измерений спектров отражения рассчитаны интегральные значения коэффициентов поглощения. Результаты исследований после нагрева образцов приведены на рис. 5 и в таблице.

Из таблицы видно, что при температуре нагрева образца 670°С коэффициент селективности уменьшился почти в 3 раза. Это обусловлено тем, что при такой температуре происходит напыление на образец дополнительного слоя из материала нагревателя, что и приводит к ухудшению спектрально-оптических характеристик. Этот эффект отсутствует при более низких температурах. Так, например, при температуре нагрева образца 400°С коэффициент селективности увеличился на 17%.

## Заключение

Исследования показали, что в расплаве керметов состава  $\text{TiO}_2 : \text{CuO} : \text{C}$  наблюдается ликвация и получа-

ются неоднородные керметы. Чтобы получить гомогенный расплав, необходимо дать перегрев расплаву более 250°С и закалить его со скоростью  $\sim 10^5 - 10^6$  °С/с. Это позволило нам получить гомогенный кермет, где металлические наночастицы меди равномерно распределены по образцу.

Фазовый состав композиционного материала  $\text{TiO}_2 : \text{CuO} : \text{C}$ , синтезированного на солнечной печи на воздухе, зависит от концентрации углерода, температуры расплава и скорости его охлаждения.

Покрытия из композиционного материала  $\text{TiO}_2 : \text{CuO} : \text{C}$ , синтезированного плавлением на воздухе при скорости охлаждения расплава  $\sim 10^5 - 10^6$  °С/с, имеют высокие значения интегрального коэффициента поглощения  $\alpha_s = 94.5\%$ , степень черноты  $\varepsilon = 8.3\%$ , коэффициент селективности при этом составляет 11.38.

Работа выполнена в Институте материаловедения НПО „Физика–Солнце“ в рамках гранта № ФА-А4-Ф037 „Разработка композиционных покрытий с определением коэффициента селективности для вакуумированных солнечных теплоприемников“.

## Список литературы

- [1] Колтун М.М. Селективные оптические поверхности преобразователей солнечной энергии. М.: Наука, 1979. 519 с.
- [2] Агнихотри О., Гунта Б. Селективные поверхности солнечных установок М.: Мир, 1984. 280 с.

- [3] *Серафин О.Б.* Селективные оптические поверхности и их роль в фототермическом преобразовании солнечной энергии // Преобразование солнечной энергии. Вопросы физики твердого тела. М: Энергоатомиздат, 1982. С. 8–56.
- [4] *Сиверс А.Д.* Спектральная селективность сложных материалов // Преобразование солнечной энергии. Вопросы физики твердого тела. М: Энергоатомиздат, 1982. С. 56–106.
- [5] *Kennedy C.E.* Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials // NREL/TP–520–31267. 2002. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory.
- [6] *Caо F., Kenneth McEnaney, Gang Chen, Zhifeng Ren* // Energy Environ. Sci. 2014. Vol. 7. P. 1615–1627.
- [7] *Kennedy C.E.* Progress to develop an advanced solar-selective coating. 14th Biennial CSP SolarPACES (Solar Power and Chemical Energy Systems) Symposium. March 4–7. 2008. Las Vegas, Nevada.
- [8] *Пери Ж., Папини Ф., Паскети Р.* Оптимальное сочетание селективности и концентрации в солнечных установках // Сб. „Солнечная энергетика“. М: Мир, 1979. С. 131–137.
- [9] *Дыскин В.Г., Газиев У.Х.* Методика отбора компонент двухфазных композитных материалов для селективных покрытий // Гелиотехника. 1993. № 4. С. 59–63.