

Co₃O₄-CoAl₂O₄ 薄膜的热处理温度对 Co-WC 选择性涂层吸收性能的影响规律研究

张学敏, 张雄, 柯成竹, 李永甲, 王晓波, 毛家玮, 程旭东

(武汉理工大学, 武汉 430070)

摘要: **目的** 提高 Co-WC 太阳能选择性吸收涂层的吸收性能。**方法** 采用溶胶-凝胶法在超音速火焰喷涂 (HVOF) 制备的 Co-WC 涂层上涂覆 Co₃O₄-CoAl₂O₄ 薄膜。在大气环境下, 对样品进行梯度温度热处理, 通过 XRD 表征在不同热处理温度下涂层的组成成分; 利用 FE-SEM 和表面粗糙度仪观察涂层表面微观结构和测量涂层表面粗糙度; 通过天平称量涂层质量变化来评价 Co₃O₄-CoAl₂O₄ 涂层在不同温度下的服役性能; 借助 EDS 分析 Co₃O₄-CoAl₂O₄ 涂层的元素分布情况; 使用 UV-Vis-NIR 分光光度计测试涂层的吸收性能。**结果** 经过 Co₃O₄-CoAl₂O₄ 薄膜改善后, Co-WC 涂层的吸收性能提高。其中在 650 °C 热处理温度下, Co₃O₄-CoAl₂O₄ 涂层的吸收率最佳, $\alpha=0.901$, 表面为典型的尖晶石结构, 晶粒尺寸细小, 表面粗糙度为 3.519 μm 。650 °C 热处理温度下, Co₃O₄-CoAl₂O₄ 涂层在 40 h 抗超声震荡实验和 20 次抗热震实验中, 相比其他热处理温度下的样品, 质量变化最小, 分别为 14.9 mg 和 0.5 mg, 且涂层的吸收率维持在 0.89 左右。**结论** Co₃O₄-CoAl₂O₄ 薄膜通过选取合适的热处理温度, 可以在改善 Co-WC 涂层表面状态的同时, 一定程度上提高吸收性能。

关键词: Co₃O₄-CoAl₂O₄ 涂层; 太阳能选择性吸收涂层; 吸收性能; 热处理温度; 抗超声剥落性能; 抗热冲击性能

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)10-0090-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.012

Effect Laws of Annealing Temperature of Co₃O₄-CoAl₂O₄ Films on the Absorptance of Co-WC Selective Coatings

ZHANG Xue-min, ZHANG Xiong, KE Cheng-zhu, LI Yong-jia,
WANG Xiao-bo, MAO Jia-wei, CHENG Xu-dong

(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the absorptance of Co-WC solar selective absorbing coating. Sol-gel method was used to deposit the Co₃O₄-CoAl₂O₄ solar selective absorbing film on the WC-Co coating prepared with high-velocity oxy-fuel (HVOF) spraying. The samples were annealed at different atmospheric temperature. The components of coatings annealed at different temperature were analyzed by X-ray diffraction (XRD). The microstructure and the surface roughness of the coatings were investigated by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and surface roughness meter. The performance of

收稿日期: 2018-07-29; 修订日期: 2018-09-16

Received: 2018-07-29; Revised: 2018-09-16

作者简介: 张学敏 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: ZHANG Xue-min (1993—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 程旭东 (1954—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为表面工程。邮箱: xdcheng54@163.com

Corresponding author: CHENG Xu-dong (1954—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: surface engineering. E-mail: xdcheng54@163.com

$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ coatings was studied by calculating the mass change of the coatings with balance. The element distribution of the $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ coatings was analyzed by energy dispersive spectral (EDS). The absorptance of coatings was studied by UV-Vis-NIR spectrophotometer. The absorption properties of Co-WC coatings was improved by dipping the $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ films. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ coating annealed at $650\text{ }^\circ\text{C}$ obtained the excellent absorption with $\alpha=0.901$. The surface was typical spinel structure with fine grain size and surface roughness of $3.519\text{ }\mu\text{m}$. The mass change of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ coatings annealed at $650\text{ }^\circ\text{C}$ was the minimum compared with coatings under other annealing temperatures. The mass change of the coatings was 14.9 mg in the experiment of anti-ultrasonic spalling for 40 h and 0.5 mg in the thermal shock resistance for 20 times. At the same time, the absorptance maintained at about 0.89 . $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ film can improve the surface state of Co-WC coating and increases the absorption performance through selecting suitable annealing temperature.

KEY WORDS: $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ solar selective absorbing coating; absorptance; annealing temperature; property of anti-ultrasonic spalling; property of thermal shock resistance

太阳能选择性吸收涂层性能是影响光热转换效率的关键因素,期望在 $0.3\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 波段内具有高吸收,在 $2.5\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 波段具有低发射性能。目前,中高温领域的太阳能选择性吸收涂层是研究的重点内容^[1-3]。近些年来,金属-陶瓷太阳能选择性吸收涂层在中高温领域中具有良好的光学性能,如 Antonaia 和 Castaldo 等人在真空条件下用磁控溅射的方法制备了 $\text{W-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜, $580\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的涂层在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下的吸收率达到 0.90 以上^[4]。Abdolahzadeh Ziabari 和 Bagheri Khatibani 用喷雾热解法在空气环境下制备了 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的涂层在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下吸收率为 0.911 ^[5]。Subasri 和 Soma Raju 等人用溶胶-凝胶法制备了以不锈钢为基底的 $\text{Ag-TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜,在真空 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后,涂层吸收率为 0.89 ^[6]。金属-陶瓷太阳能涂层常见的制备方法有磁控溅射^[7-9]、多弧离子镀^[10]、超音速火焰喷涂^[11]、等离子喷涂^[12]等,其中超音速火焰喷涂 (HVOF) 比起磁控溅射、多弧离子镀等,制备的太阳能选择性吸收涂层的热稳定性高,服役寿命长,但吸收性能较低,表面状况恶劣。因此改善利用 HVOF 制备涂层的表面状况和吸收性能具有重要的现实意义。

陈伟等人利用改变 Co 和 WC 团聚粉末粒径来提高 Co-WC 涂层的吸收性能,使其吸收率达到 0.78 ^[13]。Wang Xiao-bo 等人利用多尺度 WC,使 Co-WC 涂层吸收率达到 0.87 ^[14]。Duan Xiao-hua 等人采用添加 Al_2O_3 制备了金属-双电介质的 $\text{Co-WC-Al}_2\text{O}_3$ 涂层,吸收率为 0.852 ^[15],同时利用 Al_2O_3 薄膜改善了 $\text{Co-WC-Al}_2\text{O}_3$ 涂层表面,将吸收率提高到 0.89 ^[15]。溶胶-凝胶法^[16-17]因原料在溶液中分散度高,掺杂均匀,可以获得纳米级别的晶体,成本低,且适用于改善恶劣涂层表面状况,所以被广泛应用于制备太阳能选择性吸收涂层。如 Pettit 等人用溶胶-凝胶法制备了 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 薄膜改善黑铬太阳能选择性吸收涂层的表面状态,使其在高温环境下吸收率从 0.89 提高到 0.95 ^[18]。Huang Qun-wu 等人用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 薄膜保护 CuO 涂层表面,使其在恶劣环境下仍

保持较高吸收率^[19]。Bayati 等人利用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 薄膜改善 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层的表面状态,使吸收率从 0.94 提高到 0.98 ^[20]。在温度超过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的中高温领域,利用溶胶-凝胶法制备薄膜改善 HVOF 制备的 Co-WC 太阳能选择性吸收涂层性能的研究较少。

文中基于课题组之前对 HVOF 制备的 Co-WC 太阳能选择性吸收涂层的研究^[13-15],结合 Co-WC 涂层热稳定性高和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 薄膜改善涂层表面状态的优点,用溶胶-凝胶法在 HVOF 制备的 Co-WC 涂层基片上涂覆 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 太阳能选择性吸收薄膜。研究了不同热处理温度对 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层表面形貌和性能的影响,并讨论了其服役性能。

1 试验

1.1 涂层制备

采用超音速火焰喷涂 (HVOF) 制备的 Co-WC 太阳能选择性吸收涂层为基片,将基片依次置于碱性溶液、酸性溶液和乙醇中超声清洗 15 min ,去除基片表面的油渍。将基片放置在去离子水中再次超声清洗 15 min ,置于鼓风干燥箱中烘干备用。

以异丙醇铝和硝酸钴为前驱体,制备了含有金属元素 Co 和 Al (Co 和 Al 摩尔比为 $1.23:1$) 的溶胶。首先在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 去离子水中加入异丙醇铝,高速搅拌使其充分溶解,异丙醇铝和去离子水的摩尔比为 $1:400$,得到 A 悬浮液。然后,将硝酸钴溶解在乙醇中,得到相同浓度的 B 溶液。将 B 溶液缓慢加入到 A 悬浮液中,继续搅拌 1 h 。接着升温到 $85\text{ }^\circ\text{C}$,敞口搅拌 1 h ,使大部分的醇蒸出,补水到原始位置,缓慢加入硝酸,调节 pH 值在 $3.0\sim 4.0$ 之间,继续升温到 $88\text{ }^\circ\text{C}$,高速搅拌 $12\sim 18\text{ h}$,得到澄清的溶胶。

将烘干的基片以 1 mm/s 的速度浸入 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 溶胶中静置 40 s ,然后以 2 mm/s 的速度提拉。将提拉后的样片放置在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱中干燥 120 min ,然后放置于马沸炉中以 $4\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速度分别在 550 、 600 、 650 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 60 min ,得

到 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层。

1.2 涂层结构及性能测试

采用德国布鲁克 AXS 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对大气环境下热处理后的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层进行物相分析, 阳极 Cu 靶, 扫描速度为 $10 (^{\circ})/\text{min}$ 。采用德国蔡司公司生产的 Zeiss Ultra Plus 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 对涂层的表面形貌进行分析, 并且对样品微观区域进行能谱分析 (EDS)。采用 TR240 表面粗糙度仪测量了 500、600、650、700 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理后的任意 3 个样品的表面粗糙度 R_a 。每个样品至少测量 4 次, 取平均值。

利用 KH2200B 型超声波清洗器 (昆山禾创超声仪器有限公司, 工作功率为 80 W, 振动频率为 40 kHz) 检测涂层与基体之间的结合性能。王林秀和王德仁等人^[21]采用 30 min 超声震荡实验模拟评价了涂层与基体之间的结合力。为了充分说明 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层性能, 文中采用更长时间的超声震荡实验。首先将样品置于去离子水中, 超声波作用 40 h, 取出烘干称量, 计算样品质量变化, 模拟涂层的抗超声震荡性能。

Subasri 和 Soma Raju 等人^[6]采用真空 415 $^{\circ}\text{C}$ 下 10 次循环热震实验检测涂层服役性能。由于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层服役环境温度差较大, 文中将样品置于 500 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中保温 10 min 后, 取出空冷 10 min, 如此循环 20 次, 再将试样进行超声波作用 30 min, 用天平称量样品质量变化, 评价涂层的热稳定性能。

采用日本岛津公司生产的 UV-3600 型 UV-Vis-NIR 分光光度计对 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层在 0.3~2.5 μm 波段范围的反射光谱曲线进行测试。

2 结果与分析

2.1 涂层热处理温度的选择

图 1 是 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 溶胶的 TG-DSC 曲线。DSC

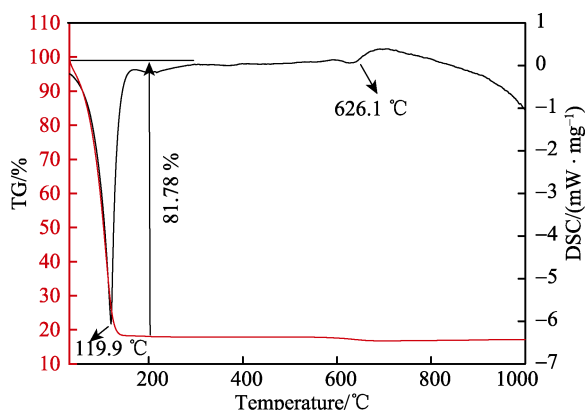


图 1 大气气氛下 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层对应的溶胶的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of the corresponding sols for $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ coating in the air

曲线上在 119.9 $^{\circ}\text{C}$ 出现第一个吸热峰, 说明此时 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 凝胶中物理水和结构水逸出, 在 TG 曲线上对应此过程的质量损失为 81.78%。此外, DSC 曲线上在 626.1 $^{\circ}\text{C}$ 下发生吸热反应, 且对应 TG 曲线上质量损失率是 0.84%, 为 CoAl_2O_4 结晶吸热峰。在中高温 (超过 500 $^{\circ}\text{C}$) 阶段, TG 曲线对应的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 溶胶质量损失较小, 说明在中高温下, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 相对稳定。因此选择在 550、600、650、700 $^{\circ}\text{C}$ 下退火。

2.2 热处理温度对涂层物相和晶粒尺寸的影响

图 2 为不同热处理温度下 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层的 XRD 衍射图。由图 2 可知, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层在 550、600、650、700 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 60 min 后, 其组成成分主要有 Co_3O_4 、CoO 和 CoAl_2O_4 , 且当温度超过 550 $^{\circ}\text{C}$ 时, Co_3O_4 、CoO 和 CoAl_2O_4 的衍射峰强度变大, 宽度变小, 表明这三种物质的晶化程度变好。当温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, 衍射峰 (220) 消失, 说明在此温度下一部分 CoO 消失。结合图 1 可知, CoO 可能转化为 CoAl_2O_4 。图 3 是不同热处理温度下 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层的晶粒尺寸和半宽高值, 其中晶粒尺寸是利用谢

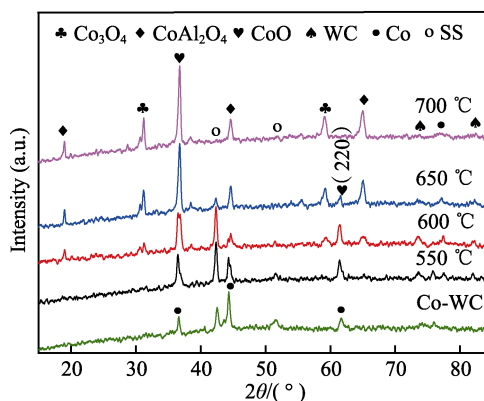


图 2 不同热处理温度下 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD spectra of the $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ coatings annealed at different temperature

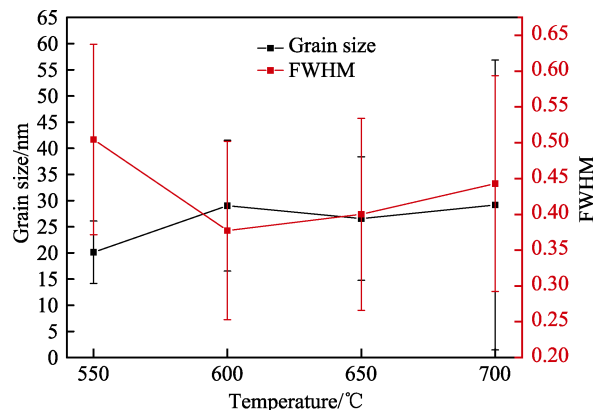


图 3 不同热处理温度下 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层的晶粒尺寸和半宽高值

Fig.3 Grain size and FWHM value of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ coatings prepared at different annealing temperature

乐公式^[22]通过对 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层全部衍射峰进行粗略估算得出。随着热处理温度的上升,晶粒尺寸逐渐增大后又趋于稳定。由于温度升高容易传质,导致晶粒之间发生吞并后长大。

2.3 热处理温度对表面形貌和表面粗糙度的影响

图 4 是不同热处理温度下 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层的

SEM 图。从图 4a 中可以看出,在热处理温度为 550 °C 时,未形成明显的尖晶石结构,晶粒与晶粒之间有一定的间隙。图 4b 显示,在热处理温度为 600 °C 时,已经初步具有尖晶石结构形态。图 4c 中,形成了柱状尖晶石结构,四面体与八面体结构突出,棱角分明,并且晶粒持续长大。图 4d 中,晶粒与晶粒之间相互吞并,进一步长大,晶体界面模糊。以上现象表明,随着热处理温度的升高,晶化越来越明显。

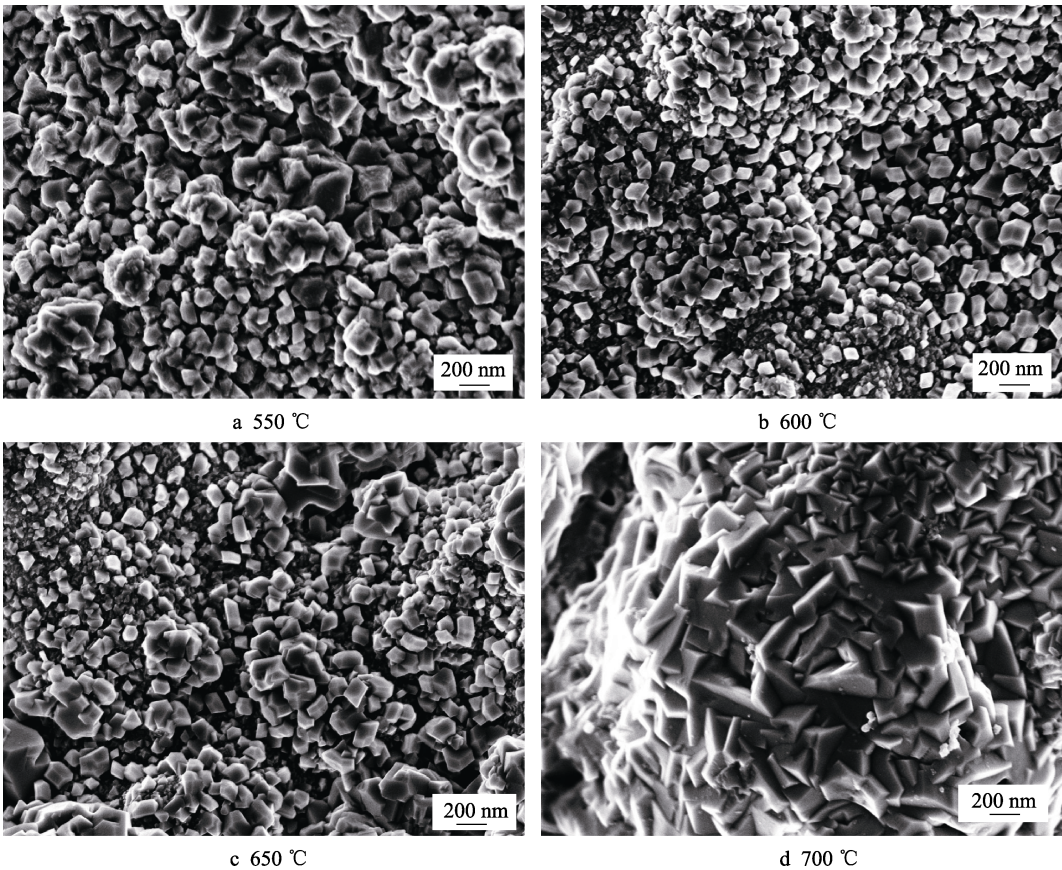


图 4 不同热处理温度下退火 60 min 的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层的 SEM 图
Fig.4 SEM of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ coatings annealed at different temperature for 60 min

表 1 显示了不同热处理温度下 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层表面的粗糙度值。根据表 1 可以看出,不同热处理温度下表面粗糙度的平均值变化趋势与图 3 中晶粒尺寸变化趋势一致。说明随着温度的升高,晶粒尺寸的改变会影响 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层表面的峰谷起伏,从而形成微不平表面。

表 1 不同热处理温度下 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层的表面粗糙度值
Tab.1 Surface roughness of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ coatings annealed at different temperature

Annealing temperature/°C	Average/ μm
550	3.159
600	3.881
650	3.591
700	3.842

2.4 热处理温度对涂层抗超声剥落和抗热冲击性能的影响

将在 550、600、650、700 °C 下退火 60 min 后的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层,通过抗超声波震荡实验和抗热震实验后样品的质量变化来分别评判涂层的抗超声剥落和抗热冲击性能,并且用 UV-Vis-NIR 分光光度计测试 0.3~2.5 μm 波段范围的反射光谱曲线,计算涂层的吸收率。每种条件下取 4 个样,结果取平均值,如图 5、6 所示。

从图 5 和图 6 可以看出,进行抗超声震荡实验和抗热震实验后,Co-WC 涂层的质量变化分别为 35.4 mg 和 5.3 mg,同时吸收率下降到 0.85 以下,Co-WC 涂层质量变化明显高于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层,且吸收率低于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层。随着热处理温度的增加,

$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层在抗超声震荡实验和抗热震实验中的质量变化均先降低后增大, 在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理的涂层质量变化最小, 分别为 14.9 mg 和 0.5 mg , 且吸收率维持稳定, 为 0.89 。与未经过超声震荡实验和热震实验的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层吸收率 (0.90) 相比, 相差较小。证明在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理温度下得到的涂层抗超声剥落性能和抗热冲击性能最好, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 薄膜与基体结合力强, 对 Co-WC 涂层的表面起到了一定的保护作用, 延长了 Co-WC 涂层的服役寿命。

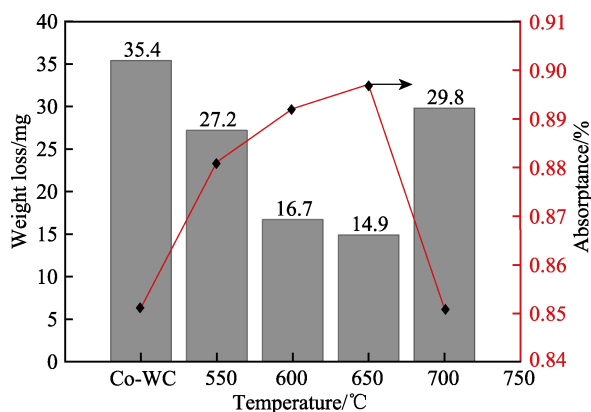


图5 不同热处理温度对 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层抗超声剥落性能的影响

Fig.5 Effects of different annealing temperature on anti-ultrasonic spalling of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ coating

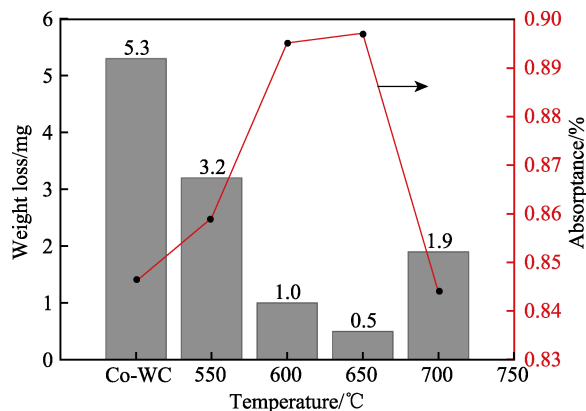


图6 不同热处理温度对 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层抗热冲击性能的影响

Fig.6 Effects of different annealing temperature on thermal shock resistance of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$

2.5 光学性能

图7是采用EDS能谱分析对 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层元素分布进行测试, 如图7所示, Co 元素、 Al 元素和 O 元素分布均匀, 能够较好地覆盖到 Co-WC 太阳能选择性吸收涂层表面, 改善了涂层表面状态, 提高了 Co-WC 涂层的吸收性能。

图8为不同热处理温度下 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层的反射曲线。无 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 薄膜改善的 Co-WC 太阳能选择性吸收涂层的吸收率在 0.87 左右^[14]。由图8

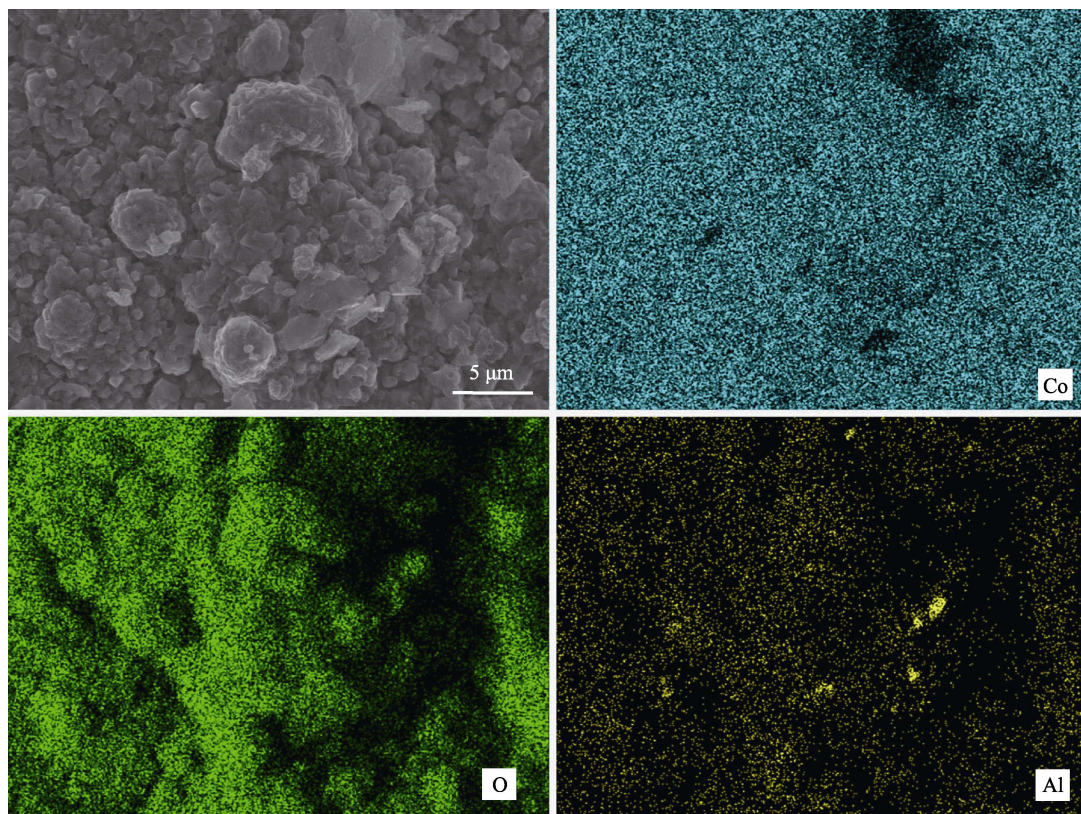


图7 EDS对 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层的分析

Fig.7 EDS analysis of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ coating

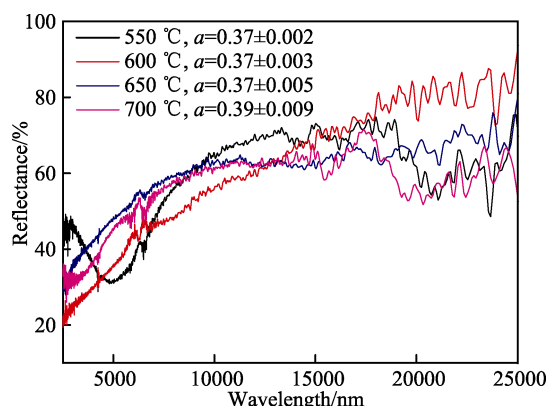


图 8 不同热处理温度下 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层的反射曲线
Fig.8 Reflectance curves of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ coatings annealed at different temperature

可知,最佳热处理温度是 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层的吸收率在 0.90 上下。吸收率提高的原因是: Co_3O_4 、 CoO 和 CoAl_2O_4 都具有 P 型半导体性质,有利于太阳能选择性吸收;随着热处理温度升高, Co_3O_4 和 CoAl_2O_4 尖晶石结构逐步晶化。由图 3 可知,在具有尖晶石结构阶段, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理温度退火得到的晶粒尺寸最小,且由图 4c、表 1 和图 8 可知,晶粒尺寸分布均匀,形成了最有利于吸收的微不平表面。经过抗超声震荡实验和抗热震实验,发现在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下涂层的耐久性最好,且光学性能稳定,涂层服役性能优良。热处理温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层的吸收率下降为 0.85 左右,原因是晶粒与晶粒之间相互吞并,导致晶粒尺寸增大。结合表 1 可知,与 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理相比, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理得到的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层致密性降低。

3 结论

在超音速火焰喷涂的 Co-WC 涂层上采用浸渍提拉法制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 薄膜,研究了不同热处理温度对 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 薄膜提高 Co-WC 涂层吸收率的影响规律,得到如下结论:

1) 在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 60 min 得到的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 涂层表面具有合适的表面粗糙度,晶粒尺寸分布均匀,形成的微不平表面有利于涂层吸收率的提高。

2) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ 薄膜改善了 Co-WC 涂层表面状态,在 Co-WC 涂层表面形成了一层保护膜。 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理的涂层在抗超声震荡实验和抗热震实验中质量变化最小,吸收率稳定,具有优良的服役性能。

3) 结合溶胶-凝胶法适合大面积涂覆的特点和超音速火焰喷涂制备涂层稳定性好的优点改善太阳能选择性吸收涂层吸收性能,对于以后的研究和应用具有一定的指导意义。

参考文献:

[1] 孟建平,付志强. 太阳能选择性吸收涂层的研究进展

[J]. 太阳能学报, 2012, 33(s1): 41-46.

MENG Jian-ping, FU Zhi-qiang. The progress of solar selective absorbing coatings[J]. Acta energiae solaris sinica, 2012, 33(s1): 41-46.

[2] 郭志明,王成兵. 中高温光谱选择性吸收涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2016(s1): 209-213.

GUO Zhi-ming, WANG Cheng-bing. Development of solar spectrally selective absorbing coatings for medium and high temperature applications[J]. Materials review, 2016(s1): 209-213.

[3] 王聪,代蓓蓓,于佳玉,等. 太阳光电、光热转换材料的研究现状与进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1555-1567.

WANG Cong, DAI Bei-bei, YU Jia-yu, et al. Recent avelopment and advance of solar photovoltaic materials and photothermal conversion materials[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2017, 45(11): 1555-1567.

[4] ANTONAIA A, CASTALDO A, ADDONIZIO M L, et al. Stability of W- Al_2O_3 cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature[J]. Solar energy materials and solar cells, 2010, 94(10): 1604-1611.

[5] ABDOLAHZADEH ZIABARI A, BAGHERI KHATIBANI A. Optical properties and thermal stability of solar selective absorbers based on Co- Al_2O_3 cermets[J]. Chinese journal of physics, 2017, 55(3): 876-885.

[6] SUBASRI R, SOMA RAJU K R C, REDDY D S, et al. Sol-gel derived solar selective coatings on SS 321 substrates for solar thermal applications[J]. Thin solid films, 2016, 598: 46-53.

[7] SELVAKUMAR N, PRAJITH K, BISWAS A, et al. Optical simulation and fabrication of HfMoN/HfON/ Al_2O_3 spectrally selective coating[J]. Solar energy materials and solar cells, 2015, 140: 328-334.

[8] SELVAKUMAR N, RAJAGURN K, GOUDA G M, et al. AlMoN based spectrally selective coating with improved thermal stability for high temperature solar thermal applications[J]. Solar energy, 2015, 119: 114-121.

[9] WU Y X, WANG C, SUN Y, et al. Study on the thermal stability of Al/NbTiSiN/NbTiSiON/ SiO_2 solar selective absorbing coating[J]. Solar energy, 2015, 119: 18-28.

[10] GONG D Q, LIU H D, LUO G, et al. Thermal aging test of AlCrNO-based solar selective absorbing coatings prepared by cathodic arc plating[J]. Solar energy materials and solar cells, 2015, 136: 167-171.

[11] GAO Y, XIONG J T, GONG D Q, et al. Improvement of solar absorbing property of Ni-Mo based thermal spray coatings by laser surface treatment[J]. Vacuum, 2015, 121: 64-69.

[12] GONG D Q, CHENG X D, WANG K. The impact of annealing temperature on the optical performance of Cr- Cr_2O_3 produced by plasma spraying as solar energy selective absorber coating[J]. Rare metal materials and engineering, 2012, 41(S1): 315-318.

[13] 陈伟,丁彰雄,高义荣,等. HVOF 制备 WC-12Co 太阳

- 能选择性吸收涂层性能的研究[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(2): 40-46.
- CHEN Wei, DING Zhang-xiong, GAO Yi-rong, et al. Performance study of WC-12Co solar energy selective absorption coatings deposited by HVOF[J]. Thermal spray technology, 2011, 3(2): 40-46.
- [14] WANG X B, OUYANG T Y, DUAN X H, et al. Improved solar absorptance of WC/Co solar selective absorbing coating with multimodal WC particles[J]. Metals, 2017, 7(4): 137.
- [15] DUAN X H, ZHANG X M, KE C Z, et al. Microstructure and optical properties of Co-WC- Al_2O_3 duplex ceramic metal-dielectric solar selective absorbing coating prepared by high velocity oxy-fuel spraying and sol-gel method[J]. Vacuum, 2017, 145: 209-216.
- [16] YADAV S K, JEEVANANDAM P. Synthesis of PbS- Al_2O_3 nanocomposites by sol-gel process and studies on their optical properties[J]. Optical materials, 2015, 46: 209-215.
- [17] YADAV S K, JEEVANANDAM P. Synthesis of NiO- Al_2O_3 nanocomposites by sol-gel process and their use as catalyst for the oxidation of styrene[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 610: 567-574.
- [18] PETTIT R, BRINKER C. Sol-gel protective coatings for black chrome solar selective films[J]. Nasa sti/recon technocal report N, 1982, 83(12): 176-183.
- [19] HUANG Q W, WANG Y P, LI J H. Preparation of solar selective absorbing CuO coating for medium temperature application[J]. Acta energiae solaris sinica, 2007, 1(3): 256-260.
- [20] BAYATI M R, ZARGAR H R, TALIMIAN A, et al. Characterization of Al_2O_3 - TiO_2 nano porous solar absorbers derived via MAO/sol-gel hybrid process[J]. Surface and coatings technology, 2010, 205(7): 2483-2489.
- [21] 王林秀, 王德仁, 李文超, 等. 预处理对阴极等离子电解沉积制备 Al_2O_3 涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017(6): 76-82.
- WANG Lin-xiu, WANG De-ren, LI Wen-chao, et al. Effects of pretreatment on properties of Al_2O_3 coating by cathode plasma electrolytic deposition[J]. China surface engineering, 2017(6): 76-82.
- [22] LIN H K, CHIU H C, TSAI S H, et al. Synthesis, characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over cobalt oxide[J]. Catalysis letters, 2003, 88(3-4): 169-174.