

Co-Cr₃C₂-WC/Al₂O₃ 太阳能选择性 吸收涂层制备与性能研究

邵豪, 曾鲜, 李擎煜, 刘富生, 刘统治, 程旭东

(武汉理工大学, 武汉 430070)

摘要: **目的** 研究不同比例的 Co-Cr₃C₂-WC 吸收层的光谱发射与吸收性能, 并在吸收层表面制备 Al₂O₃ 减反膜, 进而得到一种新型中高温金属-陶瓷型太阳能选择性吸收涂层。**方法** 采用超音速火焰喷涂法 (HVOF) 在不锈钢基底制备 Co-Cr₃C₂-WC 吸收层, 并对其成分比例进行优化, 再通过溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 在吸收层表面制备 Al₂O₃ 减反膜。通过 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM) 等, 对涂层的物相、元素价态、微观形貌进行表征分析。采用表面粗糙度仪测量涂层的表面均方根粗糙度。利用傅里叶红外光谱仪和紫外可见分光光度计分别测量涂层在远红外波段和紫外可见近红外波段的光谱反射率。**结果** 90Co-5Cr₃C₂-5WC (wt.%) 吸收层具有最高的品质因子 (吸收率/发射率 $\alpha/\varepsilon=0.805/0.308$), 且表面增加 Al₂O₃ 减反膜后的涂层吸收率增加至 0.903, 发射率降低至 0.278。涂层表面均匀致密, 表面粗糙度 R_a 降低到 1.109 μm 。在 750 $^{\circ}\text{C}$ 大气环境下热处理 100 h 后, 涂层吸收率增大到 0.910, 发射率为 0.315, 选择吸收性能稳定。**结论** 90Co-5Cr₃C₂-5WC 吸收层在保持较高的吸收性能下, 有效地改善了热喷涂涂层的表面状态, 降低了吸收层的发射率。Al₂O₃ 减反膜通过增大短波段光的透过作用以及封孔作用, 进一步增大了复合涂层的吸收率, 提高了涂层的选择吸收性能和高温服役性能。有望作为中高温太阳能集热系统中的选择吸收涂层材料。

关键词: Co-Cr₃C₂-WC/Al₂O₃; 选择性吸收涂层; 光学性能; 热稳定性; 超音速火焰喷涂; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)06-0138-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.06.016

Preparation and Properties of Co-Cr₃C₂-WC/Al₂O₃ Solar Selective Absorbing Coatings

SHAO Hao, ZENG Xian, LI Qing-yu, LIU Fu-sheng, LIU Tong-zhi, CHENG Xu-dong

(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT: The work aims to study the spectral emission and absorption properties of different Co-Cr₃C₂-WC absorbing layers and prepare Al₂O₃ anti-reflection films on the surface of the absorbing layer to obtain a novel mid-high temperature cermet-based solar selective absorbing coating. The Co-Cr₃C₂-WC absorbing layers were deposited on the stainless steel by high

收稿日期: 2019-11-25; 修订日期: 2020-04-27

Received: 2019-11-25; Revised: 2020-04-27

作者简介: 邵豪 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: SHAO Hao (1995—), 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

引文格式: 邵豪, 曾鲜, 李擎煜, 等. Co-Cr₃C₂-WC/Al₂O₃ 太阳能选择性吸收涂层制备与性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 138-145.

SHAO Hao, ZENG Xian, LI Qing-yu, et al. Preparation and properties of Co-Cr₃C₂-WC/Al₂O₃ solar selective absorbing coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(6): 138-145.

velocity oxygen-fuel spraying technology (HVOF), and the components were optimized. The Al₂O₃ anti-reflection films were then prepared on the surface of the absorbing layer by Sol-Gel method. The phase composition, elemental valence and micro-structure of the coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM), separately. The root mean square roughness was measured by a surface roughness meter. The spectral reflectance of the coatings in the UV-Vis-NIR and far infrared bands was measured by Fourier infrared spectrometer and UV-Vis-NIR spectrophotometer, respectively. 90Co-5Cr₃C₂-5WC (wt.%) absorbing layer had the highest quality factor ($\alpha/\varepsilon=0.805/0.308$). In addition, the absorptance of the coating increased to 0.903, and the emittance decreased to 0.278 after Al₂O₃ anti-reflection films were added on the surface. The coating surface was dense and uniform and the roughness was reduced to 1.109 μm . After 100 hours of heat treatment at 750 $^{\circ}\text{C}$ in air, the absorptance of the coating increased to 0.910 and the emittance was 0.315, indicating stable selective absorption performance. The 90Co-5Cr₃C₂-5WC absorbing layer effectively improves the surface state of the thermal sprayed coating and reduces the emittance of the absorbing layer while maintaining a high absorption performance. The Al₂O₃ anti-reflection film further improves the absorptance of the composite coating by increasing the transmittance of short-wave light and sealing effect, thus enhancing the selective absorption and high-temperature serviceability. Therefore, such coating is expected to be used as a selective absorbing coating in mid-high temperature solar collector system.

KEY WORDS: Co-Cr₃C₂-WC/Al₂O₃; selective absorbing coating; optical performance; thermal stability; high velocity oxygen-fuel spraying; Sol-Gel method

太阳能作为一种取之不尽、用之不竭的清洁可再生能源,其在替代传统化石能源,以缓解环境污染和能源危机上具有广阔的发展前景^[1]。在众多太阳能利用方式中,太阳能集热是一种十分高效且能大规模收集太阳能并将其转化为热能用于发电的技术^[2]。为了实现较高的光热转换效率,太阳能选择性吸收涂层作为太阳能集热器中的核心部件,应在短波段(0.3~2.5 μm)具有高吸收率(α),尽可能多地吸收能量,而在长波段(2.5~25 μm)具有低红外发射率(ε),以减少热损失^[3]。随着太阳能光热技术的不断发展,中高温太阳能选择性吸收涂层逐渐成为研究的热点和难点。传热介质工作温度的提高,能够大大提升太阳能光热系统的效率,因此在中高温太阳能选择性吸收涂层领域,除了光学性能,涂层高温热稳定性也是一项十分重要的性能指标。

金属-陶瓷型太阳能选择性吸收涂层因其优异的光学性能和高温稳定性,成为近年来的研究热点。通常金属-陶瓷基选择性吸收涂层由过渡金属及过渡金属氧化物、碳化物或氮化物组成,如 Cr-Cr₂O₃^[4]、Pt-Al₂O₃^[5]、Co-WC^[6]、TiC-Ni/Mo^[7]、Ti-AlN^[8]、Mo-CrN^[9]等,其制备方法主要有磁控溅射、离子镀、热喷涂和溶胶凝胶等方法。磁控溅射技术广泛应用于金属陶瓷基薄膜的制备,采用该方法可以精确地控制膜厚,薄膜表面均匀致密,结构稳定,吸收率高,发射率低^[10],但是工艺复杂、成本昂贵等特点使其很难实现大规模的实际应用。相对于这些成膜方法,热喷涂技术工艺简便、成本低,制得的涂层与基体结合强度高,涂层热稳定性好。Gao 等人^[11]通过超音速火焰喷涂制备了 Ni-Mo 和 Ni-Mo-Co 基太阳能选择性吸收涂层,并通过激光熔覆技术对涂层表面进行处理, Ni-Mo 的吸收

率从 0.84 提高到 0.88, Ni-Mo-Co 的吸收率从 0.75 提高到 0.83, 涂层吸收性能得到提升,但是没有进一步研究涂层在高温下性能是否稳定。王小波等^[12]利用超音速火焰喷涂法,通过改变成分比例、粉末粒度,将硬质金属陶瓷材料 Co-WC 制备成太阳能选择性吸收涂层,涂层吸收率达到 0.87,并且具有很好的高温稳定性,但是没有对涂层的发射率进行研究。

WC、TiC、HfC 等耐高温碳化物陶瓷材料由于优良的耐磨、化学稳定性以及高本征吸收性能,也被广泛地用于制备太阳能选择吸收涂层^[13-15]。Cr₃C₂ 的耐磨、耐腐蚀性能优异,并且其耐高温性能(1100 $^{\circ}\text{C}$ 稳定)比 WC(500 $^{\circ}\text{C}$ 稳定)好,同时成本较低,通常和 Ni-Cr 合金复合制备耐磨耐腐蚀涂层^[16]。但是其在太阳能吸收涂层方面的研究几乎没有。热喷涂涂层表面致密度低、粗糙度大,不利于红外发射率的降低。因此需要结合其他表面处理技术来改善涂层的表面状况。

本文通过超音速火焰喷涂法(HVOF)和溶胶-凝胶法(Sol-Gel)的结合,采用 HVOF 法制备了 Co-Cr₃C₂-WC 金属-双陶瓷型吸收层,并且通过优化各组分比例,提高吸收层的光学性能。在制备吸收层的基础上采用 Sol-Gel 法制备 Al₂O₃ 减反层,研究了减反层对 Co-Cr₃C₂-WC 涂层光学性能和表面状态的改善作用,并对复合涂层的热稳定性进行了探究。

1 实验

1.1 团聚粉末制备

本实验共制备了五组不同配比的试样,各组试样成分比例列于表 1。采用纯度为 99.5% 的 Co、Cr₃C₂

和 WC 粉末为原料。首先将原料粉末按比例称量(每组粉末总质量为 500 g), 再与去离子水混合, 加入 3% 的有机粘接剂(主要成分为羧甲基纤维素钠)和 30 mL 消泡剂(99.0% 的甘油), 混合均匀后, 将料浆放入砂磨机砂磨 1 h, 得到均匀细化的料浆, 最后在胶磨机中胶磨, 得到充分混合均匀的料浆。料浆通过喷雾造粒制备出球形团聚粉末。粉末经过焙烧去除粘接剂后, 过筛得到 40~50 μm 粒度的粉末, 用于喷涂制备涂层样品。

表 1 各原料粉末的组分比例
Tab.1 Component ratio of each raw material powder

Sample number	Composition
A1	80%Co+20%Cr ₃ C ₂
A2	80%Co+15%Cr ₃ C ₂ +5%WC
A3	80%Co+10%Cr ₃ C ₂ +10%WC
A4	80%Co+5%Cr ₃ C ₂ +15%WC
A0	90%Co+5%Cr ₃ C ₂ +5%WC

1.2 吸收层制备

喷涂所用的基底为 316L 不锈钢(30 mm×40 mm×1 mm), 喷涂前先将基底在丙酮和去离子水中超声清洗, 之后通过喷砂处理使其表面毛糙化来增大其与涂层间的附着力。采用北京航天振邦精密机械有限公司 ZB-2000 HVOF 系统制备吸收层, 具体喷涂工艺参数如表 2 所示。

表 2 喷涂采用的工艺参数
Tab.2 Parameters used for the spraying

Parameters	Values
Fuel (propane) pressure/MPa	0.6
Fuel gas (propane) flow rate/(L·min ⁻¹)	42
Oxygen pressure/MPa	0.8
Oxygen flow rate/(L·min ⁻¹)	220
Carrier gas (nitrogen) pressure/MPa	1
Carrier gas (nitrogen) flow rate/(g·min ⁻¹)	10
Spray distance/mm	280
Powder feed rate/(g·min ⁻¹)	12
Traverse speed/(mm·s ⁻¹)	300

1.3 Al₂O₃ 减反膜制备

通过溶胶凝胶法在性能最好的吸收层表面制备 Al₂O₃ 减反膜。将异丙醇铝作为前驱体, 首先在 80 °C 的水浴锅中将前驱体粉末充分溶于去离子水中, 之后缓慢滴入稀硝酸至溶液的 pH 值为 3~4。再将混合溶液加热到 90 °C, 并不断搅拌 12 h, 以确保反应完全进行。最后将得到的澄清溶胶静置一段时间后即可使用, 所得 Al₂O₃ 溶胶浓度为 0.5 mol/mL。涂覆溶胶层之前, 先将超音速喷涂制备的吸收层进行超声清洗。

采用旋涂法使 Al₂O₃ 溶胶充分覆盖吸收层, 以达到较好的减反作用和封孔作用。旋涂法包括两个阶段: 第一阶段以 200 r/min 的转速旋转 40 s, 使溶胶充分分散在涂层表面; 第二阶段将转速提升到 2000 r/min 旋转 60 s, 得到均匀致密的溶胶层。随后将涂层置于 120 °C 的干燥箱里干燥 2 h, 最后将干燥后的涂层放入管式炉中, 在氮气气氛下进行 750 °C 高温热处理 1 h, 升温速度为 3 °C/min, 得到 B0 涂层, 继续以相同步骤再制备一层氧化铝溶胶层后, 得到 C0 涂层。

1.4 表征与性能测试

采用 X 射线衍射技术(XRD, 德国布鲁克 AXS 公司, D8 Advance) 对粉末和涂层的物相进行分析。采用扫描电子显微镜(SEM, 日本电子株式会社, JSM-IT3000) 对粉末和涂层的表面形貌进行测试。采用 TR240 粗糙度仪测量涂层的表面粗糙度。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 德国赛默飞世尔科技有限公司, ESCALAB 250Xi) 表征涂层中相关元素的化学态, 测量时使用 Al 靶 K α (1486.7 eV) 射线, 通过 C1s (284.8 eV) 对各元素结合能进行校正。采用紫外可见分光光度计(日本岛津, UV-3600 型) 和傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司, Tensor 27) 分别测量涂层在紫外可见近红外波段(0.3~2.5 μm) 和远红外波段(2.5~25 μm) 的反射光谱。涂层吸收率 α 和发射率 ε 分别由公式(1)、(2)计算得出。

$$\alpha = \frac{\int_{0.3}^{2.5} I_{\text{sol}}(\lambda)(1 - R(\lambda))d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} I_{\text{sol}}(\lambda)d\lambda} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\int_{2.5}^{25} I_{\text{b}}(\lambda)(1 - R(\lambda))d\lambda}{\int_{2.5}^{25} I_{\text{b}}(\lambda)d\lambda} \quad (2)$$

式中, $I_{\text{sol}}(\lambda)$ 是标准太阳光谱 AM1.5 的辐射强度, $R(\lambda)$ 为光谱反射率, $I_{\text{b}}(\lambda)$ 是室温下的黑体辐射强度^[17]。

涂层的高温热稳定性通过长时间大气环境下热处理实验进行测试。将所制备的样品放入马弗炉中进行高温热处理, 热处理温度为 600 °C, 升温速度 5 °C/min, 热处理时间共 100 h。每隔 20 h 取出样品, 并测量其 α 和 ε 值。

2 结果与讨论

2.1 粉末与涂层的 XRD 分析

图 1 为粉末与涂层的 XRD 衍射图谱。由图可知, 涂层和粉末中均只出现 Co、Cr₃C₂ 和 WC 所对应的衍射峰, 各衍射峰强度和原粉末比例相一致, 没有发现脱碳相及氧化相相关的物质。表明采用这种团聚球形结构粉末作为原材料, 加上超音速火焰喷涂温度低、粒子飞行速度快等特点, 在喷涂过程中能够有效地避免粉末的烧损。制备涂层后可以发现, 粉末中部分 hcp-Co 在喷涂过程中转化为高温稳定的 fcc-Co, 并在

冷却过程中保存下来。fcc-Co 较好的延展性有利于提高涂层与基体的结合强度。从图 1b 可以看出, 位于 52.3° 处的 fcc-Co(200) 晶面对应的特征峰有很明显的宽化现象, 此外, 图 1c 中从 A0 到 C0 涂层, C0 涂层成分未发生明显变化, 而 52.3° 处的 fcc-Co(200) 对应的衍射峰的相对强度有所增强, 衍射峰更尖锐, 表

明在喷涂过程中部分钴以非晶态存在, 并在 Al₂O₃ 的热处理晶化过程中也发生晶化, 结晶度提高。在喷涂过程中, 粉末颗粒被加热到 1800 °C 以上, 而涂层和基底的温度保持在 250 °C 以下, 颗粒到达基体后快速冷却, 部分原子来不及规则排列形成晶体结构, 以非晶态存在。

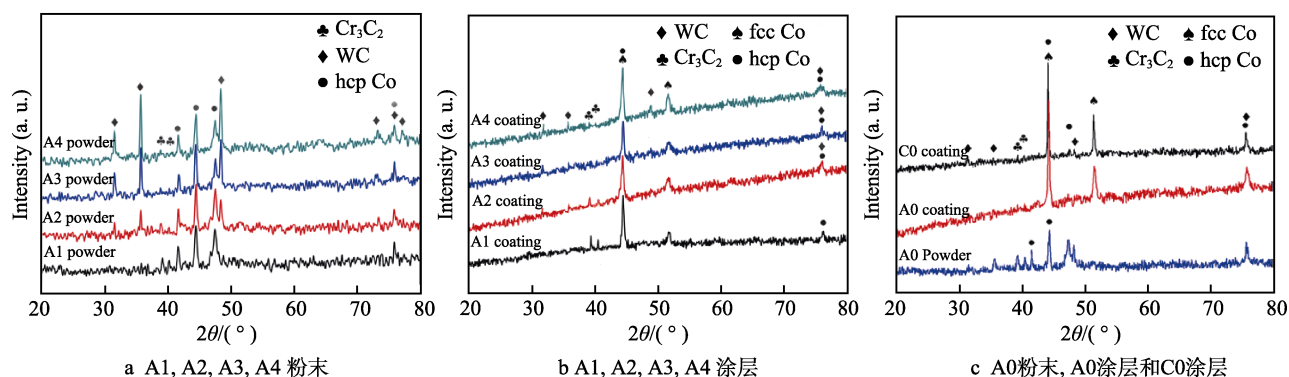


图 1 粉末和涂层的 XRD 衍射图谱

Fig.1 X-ray patterns of powder and as-sprayed coating: a) A1, A2, A3, A4 powder; b) A1, A2, A3, A4 coating; c) A0 powder, A0 coating and C0 coating

2.2 形貌分析

涂层的表面形貌主要由熔融、半熔融、未熔区域和孔隙组成, 如图 2 所示。图 2a 为 A1 吸收层 (80Co-20Cr₃C₂) 的表面形貌, 由于 Cr₃C₂ 和 Co 的润湿性较差, 未熔 Cr₃C₂ 颗粒分散在金属相表面。随着 WC 含量增加, 涂层表面弥散分布的未熔颗粒减少, 而 WC 与 Co 的润湿性较好, 在熔融区域边界形成这种连续

性的半熔融区, 如图 2b、c 所示。但是当 WC 含量继续增大时, 如图 2d 所示, 整个团聚粉末的熔融性能变差, 涂层表面形成大范围的半熔融区, 粗糙度变大, 并且产生大量孔隙。喷涂过程中, 熔融颗粒高速撞击基底后充分铺展开, 形成光滑致密区域。而未熔或半熔颗粒没有完全软化, 在基体上不能很好地铺展开。在喷涂中, 金属 Co 由于熔点较低而易熔融, Cr₃C₂ (熔点为 1890 °C) 和 WC (熔点为 2870 °C) 熔点

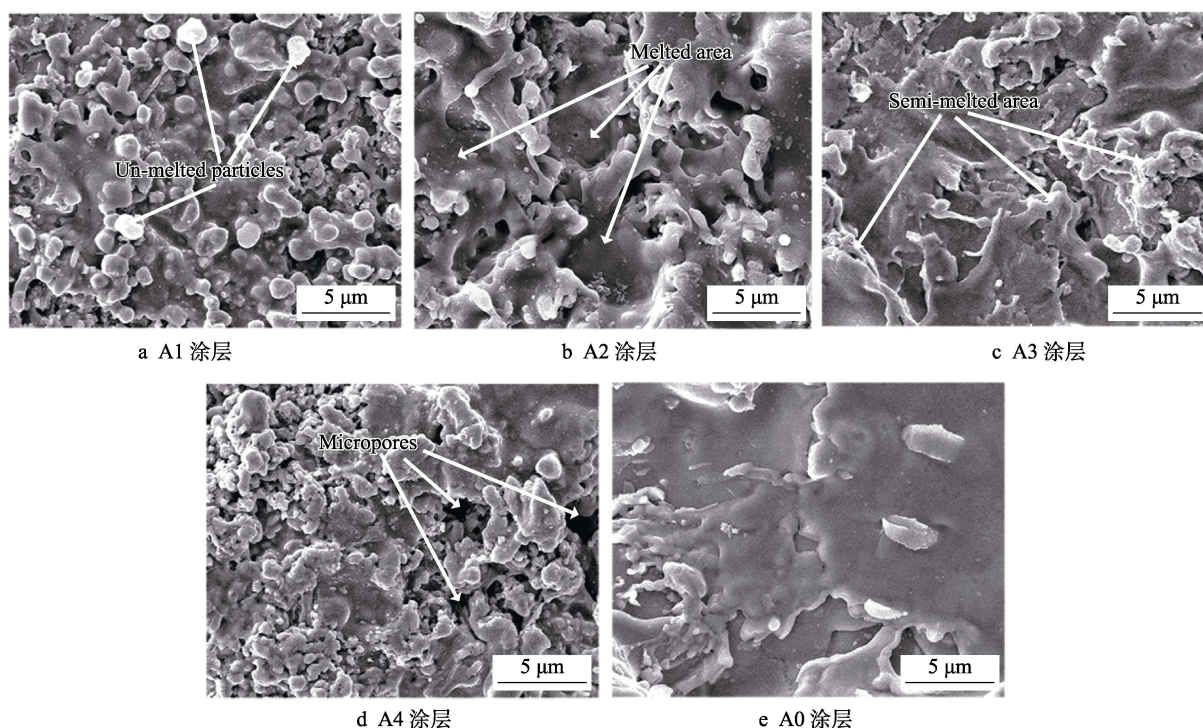


图 2 吸收层的表面形貌图

Fig.2 Surface SEM images of the as-sprayed coatings: a) A1 coating; b) A2 coating; c) A3 coating; d) A4 coating; e) A0 coating

较高而较难熔融。因此,不同成分比例的粉末在喷涂中的熔融性能不一样,同时,熔融相和未熔相之间的润湿性也会影响其在涂层表面的沉积行为。 Cr_3C_2 和 Co 的润湿性较差,导致 A1 涂层中未熔的 Cr_3C_2 弥散地分布在涂层表面,造成较大的表面粗糙度。当 A4 涂层中熔点较高的 WC 含量过多时,形成的大范围未熔区域也会导致涂层粗糙度较大,致密度低。涂层的红外发射率与表面粗糙度有很大的联系,大的粗糙度会增强表面的漫反射,从而使发射率升高^[19]。通过粗糙度仪对涂层的表面均方根粗糙度进行测量,结果如表 3 所示。Co 含量为 80% 时, A3 涂层的表面粗糙度最小,表明当 Cr_3C_2 : WC 为 1:1 时,有利于形成粗糙度较小的表面,从而降低热喷涂吸收层的发射率。当 Co 含量增加到 90% 时, Cr_3C_2 : WC 仍为 1:1,制备的 A0 涂层粗糙度进一步减小到 $1.712\text{ }\mu\text{m}$,从图 2c 可看出, A0 吸收层表面的未熔和半熔区减少,颗粒在基底的铺展效果较好,表面比较平滑。

表 3 不同涂层的表面均方根粗糙度值
Tab.3 Root mean square roughness on surfaces of different coatings

Samples	A1	A2	A3	A4	A0	B0	C0
$R_a/\mu\text{m}$	2.861	2.73	2.462	2.953	1.712	1.524	1.109

2.3 $\text{Co-Cr}_3\text{C}_2\text{-WC}$ 吸收层的光学性能

图 3 为单层热喷涂吸收层的光谱反射曲线,图 3a 是在 $0.3\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 波段的反射曲线,其中 A1 吸收层的反射曲线最低,吸收率最高,可达到 0.880。随着 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{WC}$ 比值减小,从 A1—A4 可以看出,反射曲线呈上升趋势,吸收率逐渐降低,说明 Cr_3C_2 比 WC 具有更加优越的光谱吸收性能。但是从红外波段的反射曲线来看, A1 反射曲线最低,其发射率很高,导致了品质因子 (α/ε) 较小,光谱选择性吸收性能不佳。根据基尔霍夫定律,在同等温度下,物体对相同波长的单色辐射比与单色吸收比相等, Cr_3C_2 和 WC 在提升涂层吸收率的同时,也会在不同程度上提高涂层的本征发射率。由于 Cr_3C_2 对涂层的吸收率和发射率都有较大的提高作用,综合考虑吸收率和发射率, A3 ($80\text{Co-}10\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}10\text{WC}$) 吸收层的 α/ε 值最大,达到了 1.73。A3 吸收层的品质因子较高是因为其发射率相对较低,通过成分比例的优化,涂层的表面粗糙度减小,并且随着 Cr_3C_2 含量的减少,其对涂层本征发射率的贡献也减少。对于单层热喷涂吸收层来说, A3 涂层品质因子仍然不够理想,这是由于超音速火焰喷涂涂层厚度较大,表面粗糙度大,导致较高的发射率。由于金属有着较高的红外反射率,为了进一步降低发射率,将钴的含量提高到 90%, Cr_3C_2 和 WC 各占 5%,制备了 A0 涂层,从反射曲线来看,虽然 A0 涂层的吸收率有所下降,但是其发射率从 0.479 降低到 0.308, α/ε 提升到 2.61。钴含量的增加一方面

提高了涂层的红外反射性能,另一方面,由于金属在喷涂过程中较好的熔融性,可达到改善涂层表面状态的目的,从而使涂层致密度提高,表面粗糙度降低,达到降低涂层发射率的效果。

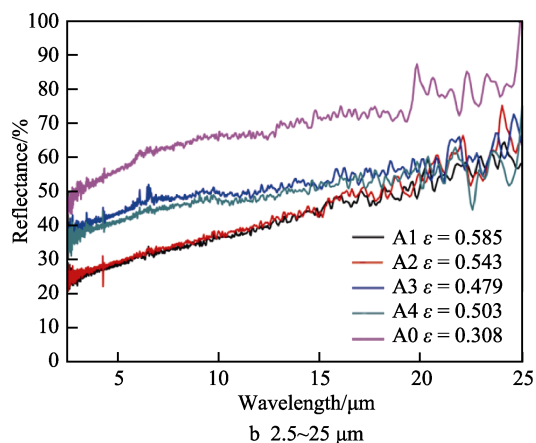
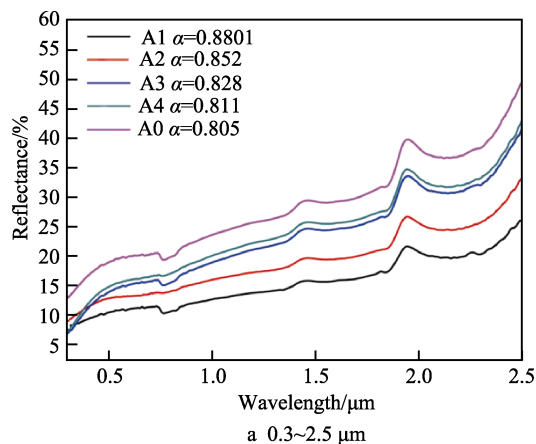


图 3 吸收层在不同光谱范围内的反射率曲线
Fig.3 Reflectance curves of the absorbing layer in different spectral ranges

2.4 $\text{Co-Cr}_3\text{C}_2\text{-WC/Al}_2\text{O}_3$ 涂层的性能分析

为了进一步提升涂层的吸收性能,采用溶胶旋涂法在性能最佳的 A0 吸收层表面制备 Al_2O_3 减反膜,在涂层上旋涂一层 Al_2O_3 溶胶,干燥并热处理后得到 B0 涂层。由于热喷涂涂层表面粗糙度相对较大,为了使溶胶层能够充分覆盖吸收层,在 B0 涂层的基础上再旋涂一层 Al_2O_3 ,热处理后得到 C0 涂层。

添加减反膜后,涂层的光谱反射率如图 4 所示。由图可知,添加减反膜后的涂层在短波段的反射曲线明显降低,在长波段的反射曲线略有上升。随着 Al_2O_3 层的添加,复合涂层的吸收率从 0.805 增加到 0.856,涂覆两次 Al_2O_3 膜并且热处理后,涂层吸收率提高到 0.903,发射率降到 0.278。复合涂层的品质因子提高到 3.25,具有良好的光谱选择吸收性能。 Al_2O_3 薄膜由于折射率低,对短波段的光具有较大的透过作用,使得更多的入射光进入到吸收层,并且通过内部吸收层的吸收-反射-再吸收作用,进一步提高了涂层的吸收性能。

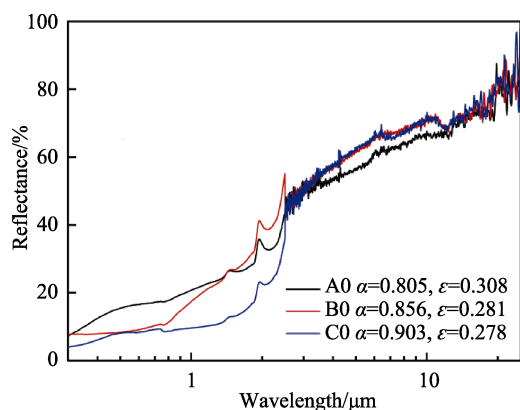


图 4 复合涂层的光谱反射曲线

Fig.4 Spectra reflection curves of the composite coatings

图 5 为涂覆溶胶层后的涂层表面形貌, Al₂O₃ 薄膜均匀覆盖在 Co-Cr₃C₂-WC 吸收层上。增加了一层氧化铝的表面仍有部分孔隙, 没有完全覆盖住吸收层 (图 5a)。而在制备两层氧化铝溶胶层后, 涂层表面均匀致密, 表面的孔隙也被完全覆盖住, 涂层表面粗糙度降到 1.109 μm。Al₂O₃ 减反膜不仅提高了涂层吸收率, 还改善了涂层的表面状态, 填充了涂层表面的孔隙, 减小了涂层表面粗糙度, 降低了发射率。

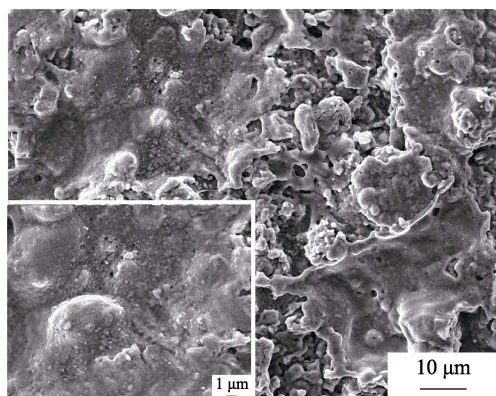
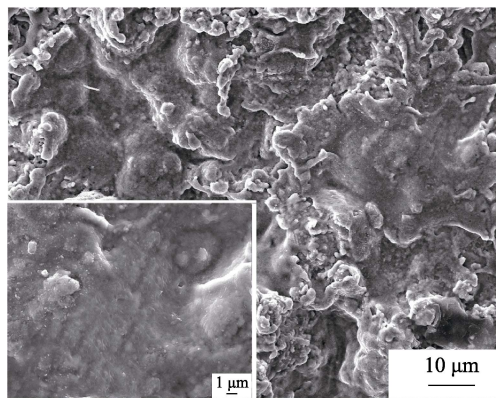
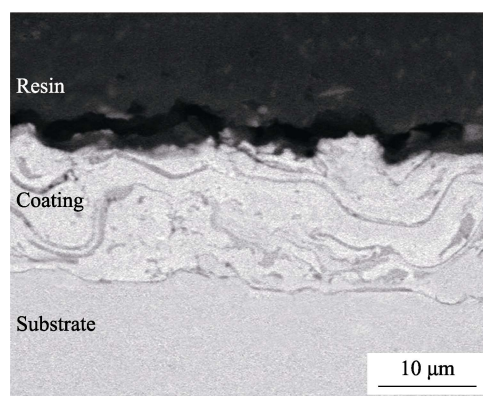
a B0涂层(A0+1层Al₂O₃)b C0涂层(A0+2层Al₂O₃)

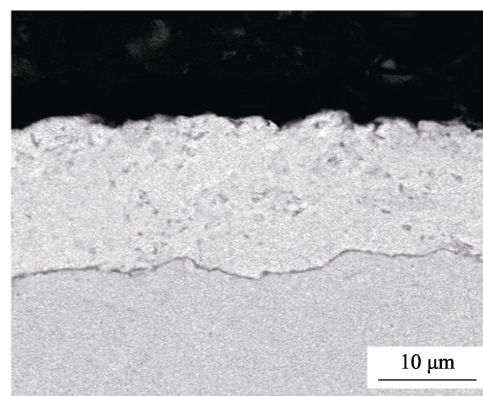
图 5 复合涂层的表面 SEM 图

Fig.5 SEM images of composite coatings: a) B0 coating (A0+1 layer of alumina); b) C0 coating (A0+2 layer of alumina)

图 6 为喷涂层和热处理后涂层的截面背散射 SEM 图, 吸收层为层状堆叠结构, 堆叠层之间可以发现明显的界线, 是典型的 HVOF 涂层结构, 涂层厚度约为 15 μm。图 6b 为 C0 (A0+Al₂O₃+热处理) 涂层的截面 SEM 图, 由图可见, 热处理后涂层间的界线消失, 涂层更加致密。旋涂法制备的 Al₂O₃ 膜的厚度为纳米级, 在图中不能明显观察到, 但是可以看出, 相较于 A0 涂层 (图 6a), C0 涂层的上表面更加平整光滑。说明涂覆 Al₂O₃ 薄膜并热处理后, 涂层的表面状况和致密度均有所改善, 有利于提高涂层的光学性能。



a A0 涂层



b C0 涂层

图 6 涂层截面的背散射 SEM 图

Fig.6 Backscattered SEM images of cross-section of the coatings: a) A0 coating; b) C0 coating

2.5 热稳定性

将得到的 C0 涂层在大气环境 600 °C 下进行 100 h 的热处理试验, 每隔 20 h 对涂层的光学性能进行检测, 涂层吸收率和发射率值随热处理时间的变化如表 4 所示。在热处理 60 h 后, 吸收率和发射率未发生明显变化; 热处理 80 h 后, 吸收率略微上升到 0.907, 发射率为 0.285; 100 h 热处理后, 涂层吸收率上升到 0.910, 发射率为 0.315, 涂层与基体结合良好, 没有发生脱落。涂层失效标准由 PC (PC = $-\Delta\alpha + 0.25\Delta\varepsilon$) 值决定。PC 值大于 0.05, 即表明在高温下, 性能衰退较严重, 涂层失效^[20]。在 100 h 热处

理后, C0 涂层的 PC 值为 0.002 25, 小于 0.05, 说明涂层的光学性能稳定。

表 4 不同热处理时间后 C0 涂层的吸收率和发射率值
Tab.4 α and ε values of C0 coating after heat treatment for different time

Time/h	As-prepared	20	40	60	80	100
α	0.903	0.903	0.904	0.904	0.907	0.910
ε	0.278	0.278	0.278	0.279	0.285	0.315

为了进一步研究热处理后涂层成分的变化, 对热处理 100 h 后的涂层进行 XPS 分析, 图 7 为涂层的 XPS 能谱图。图 7a 为 Co2p 的拟合峰, 778.9 eV 处的峰为 Co, 780.8、795.6 eV 处的峰对应 Co_2O_3 , 782、785.8、797.1、802.4 eV 处的拟合峰对应 CoO ^[21]。图 7b 为 Cr2p 的拟合峰, 575.4、585.0 eV 处的峰对应 Cr_3C_2 , 位于 577.6、586.3 eV 处的拟合峰对应 Cr_2O_3 ^[22]。

图 7c 为 W4f 的拟合峰, 32.2、33.5 eV 处的峰对应 WC, 34.5 eV 处的峰对应 WO_3 ^[23]。Al2p 只有一个位于 74.1 eV 处的拟合峰, 对应 Al_2O_3 ^[24]。从 XPS 分析结果来看, 100 h 热处理后, 涂层中除了有 Co、 Cr_3C_2 、WC 和 Al_2O_3 外, 还有微量的 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 和 WO_3 等氧化产物存在, 没有发现脱碳产物。这些氧化物生成主要是因为, 在长时间大气环境热处理过程中, 氧通过扩散作用进入涂层内部, 造成内部吸收层氧化。由于表面致密的氧化铝薄膜的存在, 氧扩散进入涂层内部的速度很慢, 量也较少, 只有很少一部分粒子发生氧化。而且生成的 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 具有 P 型半导体性质^[25], 对太阳光具有本征吸收作用, 造成吸收率上升。随着这些氧化物缓慢地生成, 涂层的发射率也会逐渐增大。但是总体而言, 涂层的光选择性吸收性能并没有明显衰退, 仍有较好的选择性吸收性能, 表明其具有高热稳定性。

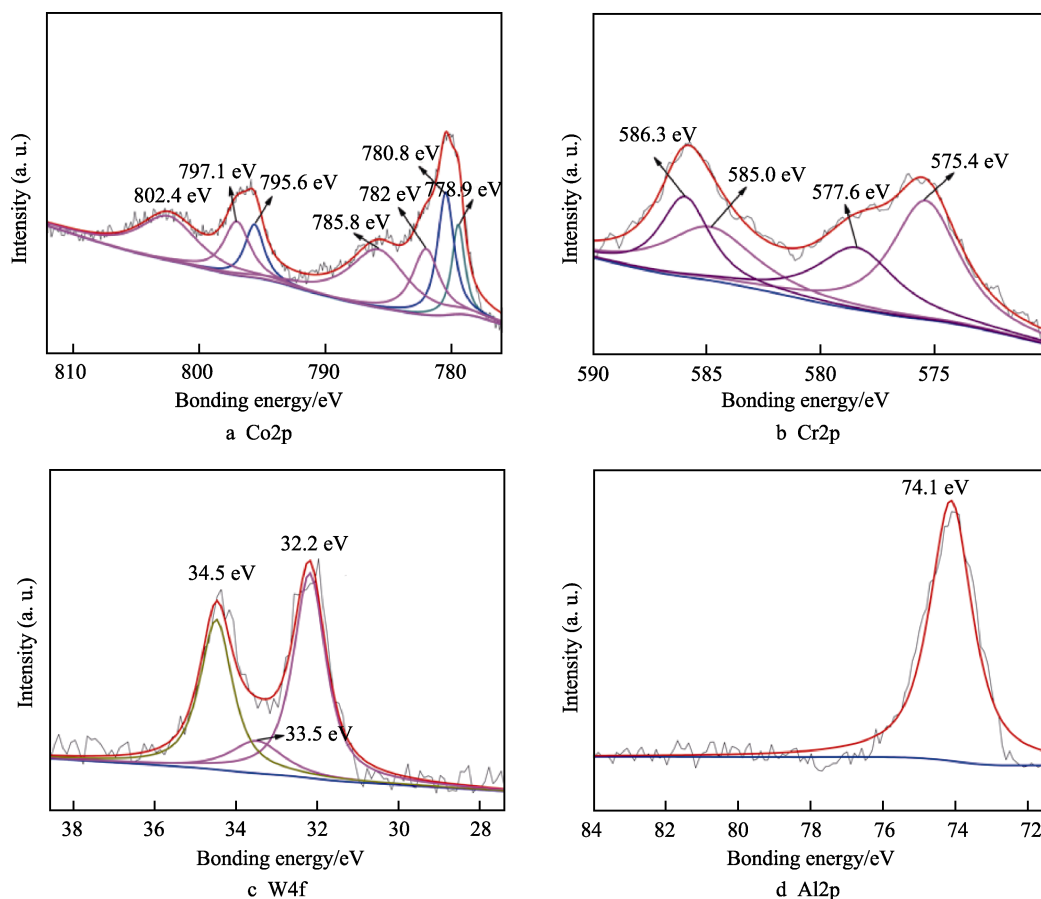


图 7 600 °C 大气环境下热处理 100 h 后 C0 涂层的 XPS 能谱图

Fig.7 XPS core level spectrum of the C0 coating after 100 h heat treatment at 600 °C in air

3 结论

采用超音速火焰喷涂与溶胶凝胶相结合的方法, 制备了 SS/Co- Cr_3C_2 -WC/ Al_2O_3 金属陶瓷型复合太阳能选择性吸收涂层。通过成分的优化以及减反射对吸收层表面状态和性能的改善, 得到具有优良太阳能选

择性吸收性能和高热稳定性的涂层。主要结论如下:

1) 90Co-5 Cr_3C_2 -5WC 涂层在保持一定的吸收率下, 改善了涂层表面状态, 降低涂层表面均方根粗糙度, 有效地减小了超音速喷涂吸收层的发射率, 提高了吸收层的品质因子 (α/ε)。

2) Al_2O_3 薄膜优良的减反射作用大大提高了

90Co-5Cr₃C₂-5WC 吸收层的吸收率。表面致密的 Al₂O₃ 膜还起到了很好的封孔作用, 改善了吸收层表面缺陷, 提升了复合涂层的光学性能和服役性能。

3) 结合耐高温材料和 HVOF 与 Sol-Gel 法制备多层结构涂层, 所得到的复合涂层具有较好的光学性能, 并且在 600 °C 大气环境下热处理 100 h 后, 仍保持稳定的选择吸收性能, 对中高温太阳能选择性吸收涂层领域的研究具有指导意义。

参考文献:

- [1] MOON J, LU D, VANSADERS B, et al. High performance multi-scaled nanostructured spectrally selective coating for concentrating solar power[J]. Nano energy, 2014, 8: 238-246.
- [2] SCHWEDE J W, BARGATIN I, RILEY D C, et al. Photon-enhanced thermionic emission for solar concentrator systems[J]. Nature materials, 2010, 9(9): 762-767.
- [3] CAO F, MCENANEY K, CHEN G, et al. A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers[J]. Energy & environmental science, 2014, 7(5): 1615.
- [4] TEIXEIRA V. Spectrally selective composite coatings of Cr-Cr₂O₃ and Mo-Al₂O₃ for solar energy applications[J]. Thin solid films, 2001, 392(2): 320-326.
- [5] NURU Z Y, ARENDSE C J, NEMUTUDI R, et al. Pt-Al₂O₃ nanocoatings for high temperature concentrated solar thermal power applications[J]. Physica B condensed matter, 2012, 407(10): 1634-1637.
- [6] 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.
- [7] PANG X M, WEI Q, ZHOU J X, et al. High-temperature tolerance in multi-scale cermet solar-selective absorbing coatings prepared by laser cladding[J]. Materials, 2018, 11(6): 1037.
- [8] WU Y W, ZHENG W F, LIN L M, et al. Colored solar selective absorbing coatings with metal Ti and dielectric AlN multilayer structure[J]. Solar energy materials & solar cells, 2013, 115(8): 145-150.
- [9] LBRAHIM K, RAHMAN M M, TAHA H, et al. Structural, morphological, and optical characterizations of Mo, CrN and Mo:CrN sputtered coatings for potential solar selective applications[J]. Applied surface science, 2018, 440: 1001-1010.
- [10] DAN A, JYOTHI J, HATTOPADHYAY K, et al. Spectrally selective absorber coating of WAIN/WAlON/Al₂O₃ for solar thermal applications[J]. Solar energy materials and solar cells, 2016, 157: 716-726.
- [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] 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.
- [13] GAO X H, WANG C B, GUO Z M, et al. Structure, optical properties and thermal stability of Al₂O₃-WC nanocomposite ceramic spectrally selective solar absorbers[J]. Optical materials, 2016, 58: 219-225.
- [14] GAO X H, GUO Z M, GENG Q F, et al. Enhanced thermal stability and spectral selectivity of SS/TiC-Y/Al₂O₃ spectrally selective solar absorber by thermal annealing[J]. Solar energy, 2016, 140: 199-205.
- [15] HANS K, LATHA S, BERA P, et al. Hafnium carbide based solar absorber coatings with high spectral selectivity[J]. Solar energy materials and solar cells, 2018, 185: 1-7.
- [16] ESPALLARGAS N, BERGET J, GUILMANY J M, et al. Cr₃C₂-NiCr and WC-Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202(8): 1405-1417.
- [17] LIU H D, FU T R, DUAN M H, et al. Structure and thermal stability of spectrally selective absorber based on AlCrON coating for solar-thermal conversion applications[J]. Solar energy materials and solar cells, 2016, 157: 108-116.
- [18] KRATSCHEMER T, ANEZIRIS C G. Amorphous zones in flame sprayed alumina-titania-zirconia compounds[J]. Ceramics international, 2011, 37(1): 181-188.
- [19] GONG D, LIU H, 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.
- [20] KOHL M, HECK M, BRUNOLD S, et al. Advanced procedure for the assessment of the lifetime of solar absorber coatings[J]. Solar energy materials and solar cells, 2004, 84: 275-289.
- [21] LEI F, LIU Z M, LIU Y Q, et al. Beaded cobalt oxide nanoparticles along carbon nanotubes: Towards more highly integrated electronic devices[J]. Advanced materials, 2005, 17(2): 217-221.
- [22] ZHAO Z W, HU W M, ZHENG H J, et al. Synthesis of vanadium and chromium carbides (V₈C₇-Cr₃C₂) nanocomposite via an in situ precursor method[J]. Rare metals, 2015, 34: 498-504.
- [23] CHEN Z, QIN M L, CHEN P Q, et al. WC-Co-Cr₃C₂-VC nanocomposite powders fabricated by solution combustion synthesis and carbothermal reduction[J]. Ceramics international, 2017, 43(12): 9568-9572.
- [24] HU B F, YAO M W, YANG P F, et al. Preparation and dielectric properties of dense and amorphous alumina film by sol-gel technology[J]. Ceramics international, 2013, 39(7): 7613-7618.
- [25] ZHANG X M, WANG X B, ZHANG X, et al. Effect of multilayered CoO-CoAl₂O₄ films on improving solar absorptance of Co-WC solar selective absorbing coatings[J]. Vacuum, 2018, 155: 185-192.