

УДК 620.193.01:669

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКСИДИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ТЕРМООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ-АБСОРБЕРОВ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ X18H10T

© 2024 г. В. А. Котенев^{a,*}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия
*e-mail: m-protect@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2023 г.

После доработки 07.01.2024 г.

Принята к публикации 22.11.2024 г.

Исследовано влияние температуры оксидирования на состав и структуру покрытий-абсорберов солнечного излучения, полученных термическим оксидированием высокохромистой стали X18H10T при 400°–800°C. Состав и структуру пленок контролировали методами сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским зондом и ИК-спектроскопии. Показано, что тонкие термооксидные слои толщиной 400–500 Å, формируемые при оксидировании стали при 500°–700°C, имеют оксид-оксидную композитную структуру, обладают высоким поглощением и выраженным фотоэлектрическим откликом в спектральных областях видимого солнечного излучения. Показано, что эффективность спектрально-селективных покрытий-абсорберов солнечного излучения полученных термическим оксидированием высокохромистой стали X18H10T при 500°–700°C, связана с формированием на поверхности стали двухслойной оксид-оксидной структуры: прилегающего к поверхности стали композитного слоя гранул FeCr_2O_4 в матрице избыточной закиси железа и шпинели переменного состава в матрице внешнего слоя магнетита.

Ключевые слова: температура оксидирования, оксидированные стали, покрытия-абсорберы солнечного излучения, нержавеющая сталь X18H10T, композитный слой

DOI: 10.31857/S0044185624050063, EDN: MTULRO

ВВЕДЕНИЕ

В фотоэлектрических и термоэлектрических генераторах установок солнечной энергетики для увеличения количества поглощаемого света, коллектор покрыт пленочным материалом, который интенсифицирует поглощение как можно большего количества солнечной энергии [1–3]. Одним из методов формирования поглощающих спектрально-селективных коллекторов солнечного излучения является высокотемпературное окисление либо самого модифицируемого металла или сплава одного или нескольких слоев иностранного металла или неметалла, предварительно

нанесенных на подложку модифицируемого металла [4–9]. Сформированные таким образом поверхностные слои представляют собой уникальные микро- и наноструктурные спектрально-селективные оптические объекты. Они могут создаваться как в виде систем поликристаллических или аморфных слоев, так и многофазных поверхностных структур, больше напоминающих переходную приповерхностную область, чем индивидуальную химическую фазу [11–13]. Особый интерес представляют нанокompозиты, получаемый введением металл-оксидного наполнителя в матрицу модифицируемого материала [10]. Это, в свою очередь, кардинально меняет оптические

свойства поверхностного слоя, в ряде случаев приводит к росту его коэффициента поглощения, например, в рамках теорий эффективной среды [14]. Например, было отмечено, что наночастицы окислов железа, формируемые при термооксидировании железа и стали, также могут быть использованы как компоненты “сенсбилизаторов” оптического поглощения в композиционных покрытиях на солнечных коллекторах [15–17].

В предыдущей работе [18] было показано, что толстые оксидные слои (1400 Å) с высоким поглощением в широком диапазоне длин волн солнечного излучения, можно сформировать путем термооксидирования пластин хромистой стали X18H10T при 800°–900°С. Толстые покрытия, получаемые воздушным оксидированием железа и стали при таких высоких температурах, обладают невысокой механической прочностью, пористы, могут растрескиваться, осыпаться. Более тонкие наноструктурированные оксидные слои (400–500 Å) с невысоким содержанием окислов хрома, формируемые при оксидировании стали при 500°–600°С, позволяют получить спектрально-селективное поглощение, достаточное для работы соответствующих фото- и термоэлектрических преобразователей оптического излучения видимого диапазона. Такие слои гораздо более адгезионно прочны, обладают достаточным коэффициентом поглощения и выраженным фотоэлектрическим откликом в спектральных областях видимого солнечного излучения [19].

В данной работе продолжено исследование структуры и состав спектрально-селективных поглощающих покрытий, полученных термическим оксидированием высокохромистой стали X18H10T при температурах 400°–800°С. Очевидно, выявление причин высокого коэффициента поглощения металлического коллектора с термооксидной пленкой на основе коррозионностойкой хромистой стали позволит разработать новые методы и режимы термооксидирования сплавов на основе системы Fe–Cr, приводящие к росту поглощения излучения слоем, тем самым повысить КПД и эксплуатационные свойства стальных коллекторов солнечно-энергетических установок при их эксплуатации в природных и техногенных средах.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

В работе исследовали нержавеющую сталь X18H10T с содержанием легирующих элементов %: С – 0.12; Si – 0.5; Mn – 1.3; Cr – 18.1; Ni – 9.8; Ti – 0.5. Из пластины стали толщиной 2 мм вырезали

образцы размером 5×5 мм. Образцы такого размера выбирались исходя из требования максимально возможной однородности и скорости нагрева при термооксидировании, что позволяло избежать образования большого количества макродефектов. Обработка заключалась в последовательной шлифовке с повышением ее качества и финишной механической полировке до околосеркального качества. Непосредственно перед оксидированием образцы промывали дистиллированной водой и спиртом и высушивали. Термооксидирование проводили в печи сопротивления при температуре от 400° до 800°С. После 1 ч окисления образец удаляли из печи (малый размер обуславливал быстрые нагрев и охлаждение).

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ОКСИДИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Методы контроля толщины и состава оксидного слоя при термооксидировании стального образца описаны подробно в нашей предыдущей работе [18]. Для этого использовались методы ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения и спектральной RGB-рефлектометрии зеркального отражения [20–23]. Коэффициенты отражения в RGB-рефлектометрии нормировались на исходный (неокисленный) образец.

Для исследования морфологии поверхности в данной работе использовали метод сканирующей электронной микроскопии. Использовался растровый электронно-микроскопический комплекс (РЭМ) с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды) в режиме детектирования вторичных электронов. На данном комплексе также осуществлялся рентгеноспектральный и энергодисперсионный микроанализ поверхности образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены относительные изменения среднего по поверхности образцов нормированного энергетического коэффициента отражения R в спектральных диапазонах R, G, B образцов стали за 1 час оксидирования с температурой T [18]. Соответствующие разным спектральным диапазонам кривые отражательной способности меняются коррелированно. Минимумы и максимумы сдвинуты с небольшим шагом по шкале температур. Очевидно, это связано с тем, что с ростом длины волны зондирующего излучения от 450 до 650 нм толщина оксида, соответствующая интерференционным максимумам

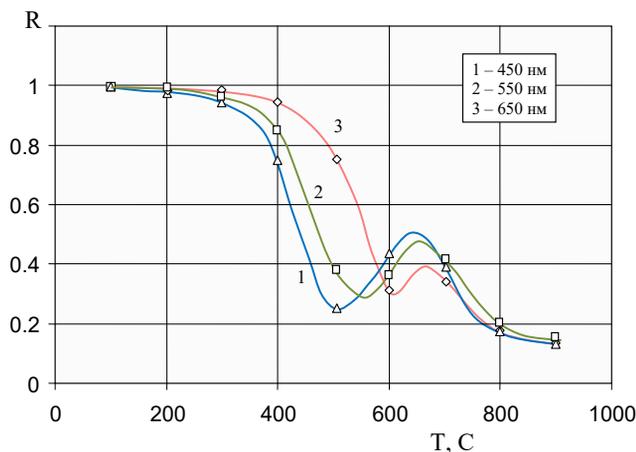


Рис. 1. Относительные изменения среднего по микроучастку, нормированного на исходный образец стали X18H10T энергетического коэффициента отражения R на длинах волн 440 нм, 540 нм, 640 нм за 1 ч окисливания с температурой T .

— минимумам, также растет. Однако, в отличие от теоретических, экспериментально полученные кривые коэффициентов отражения характеризуются меньшими значениями отражательной способности окислированных образцов в минимумах кривых 1, 2, 3 (рис. 1). Это соотносится с результатами работы [22], где селективные поглощающие

слои на ферритной нержавеющей стали были получены путем термического окисления при температурах до 900°C . Оптические характеристики сравнивались с идеальными поверхностями Cr_2O_3 или Fe_2O_3 . Неожиданно повышенный коэффициент поглощения окисленных образцов по мнению авторов был объяснен шероховатыми границами раздела металл-оксид и оксид-газ.

Ранее в работе [23] при исследовании морфологии неоднородного оксидного слоя, образовавшегося на поверхности нержавеющей стали X18H10T за 1 ч окисливания на воздухе (в температурном диапазоне $100^{\circ}\text{--}900^{\circ}\text{C}$) было замечено существенное ускорение окисления начиная с температуры $560^{\circ}\text{--}570^{\circ}\text{C}$ (излом на кривой скорости процесса в координатах Аррениуса), что соответствовало температурной границе начала формирования вюститной фазы при окислении железа и сплавов на его основе [26, 27, 28]. На аналогичной зависимости среднеквадратичного разброса толщины оксида по поверхности металла излом, соответствующий точечным разбросам ускорения окисления был смещен до $520^{\circ}\text{--}540^{\circ}\text{C}$. Следовательно термодинамически обусловленному развитому формированию вюститной фазы (570°C по температурной шкале) предшествовало усиление неоднородности оксидного слоя.

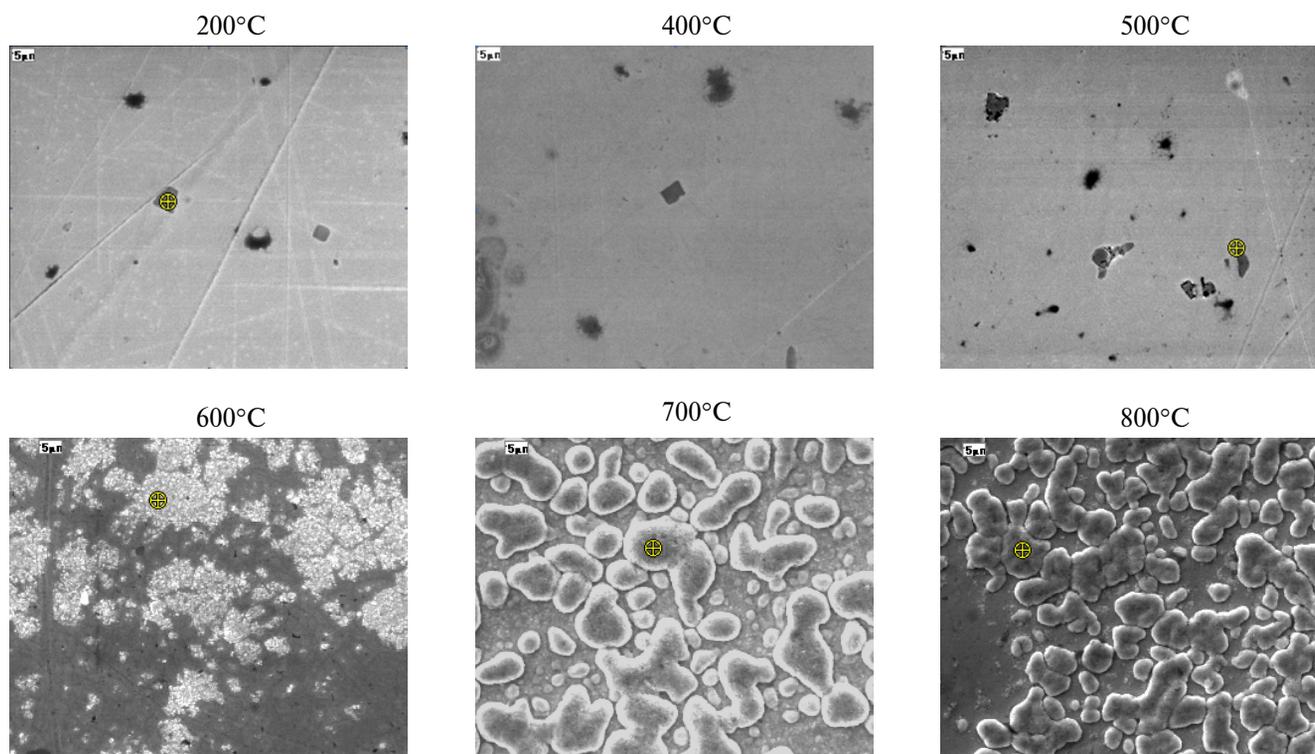


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности оксидированного сплава: светлые участки соответствуют толстому слою оксидной фазы, темные участки соответствуют тонкому оксиду.

Очевидно, при подходе к термодинамически обусловленной температуре фазового перехода магнетит-вюстит (570°C) первоначально в отдельных точках оксида (в поверхностных дефектах) при менее высокой температуре (520°C) начинается метастабильное зародышеобразование вюститной фазы, а затем и островковое формирование структуры вюstitа, отражаемое в росте средней толщины и неоднородности оксидного слоя. Это в свою очередь приводит к росту рассеяния и роста коэффициента оптического поглощения слоя [24, 25].

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические изображения образцов стали после часовых циклов оксидирования при различных температурах. Видно, что при температурах до 400°C на поверхности регистрируются в основном макродфекты. При температуре 500°C на отдельных участках поверхности регистрируется появление редких мелкозернистых очагов, представляющих очевидно зародыши новой оксидной фазы (что подтверждается энергодисперсионным анализом). С ростом температуры оксидирования (с 500° до 600°C) на различных участках поверхности наблюдается формирование выраженных островков оксидных микрозерен, очевидно за счет тангенциального роста и заполнения имми поверхности.

При температурах оксидирования $600^\circ\text{--}700^\circ\text{C}$ на поверхности регистрируются гранулы, размеры которых простираются от десятков и сотен нм до десятка микрон. В предыдущей статье [18] было предположено, что после оксидирования при

температурах до 600°C окалина состоит из трех слоев: верхнего слоя, состоящего из гематита (Fe_2O_3), среднего слоя магнетита (Fe_3O_4) и нижнего слоя, состоящего из железохромистой шпинели FeCr_2O_4 . Поэтому основываясь на данных SEM, энергодисперсионного анализа и ИК-спектроскопии можно предположить, что зарегистрированные гранулы состоят из фазы шпинели FeCr_2O_4 .

На рис. 3а, 3б приведены соответственно изменение средней по поверхности толщины термооксидного слоя и рассчитанное по данным энергодисперсионного анализа изменение среднего по поверхности оксидных островков содержания кислорода в термооксидном слое с температурой оксидирования T . Точка излома кривой на рис. 3 соответствует температуре примерно $550^\circ\text{--}570^\circ\text{C}$, термодинамически соответствующей началу ускоренного роста оксида, связанному с формированием вюститной фазы, что подтверждается появлением пика 580 см^{-1} в спектре ИК поверхности образца оксидированного при 600°C [18].

Наличие в ИК-спектрах полос $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 600°C позволяет также заключить о продолжающемся росте гематита. На рис. 4 приведены ИК-спектры диффузного отражения окисленных образцов в зависимости от температуры оксидирования в диапазоне от 400 до 800 см^{-1} . Наиболее интенсивной в спектре является полоса 675 см^{-1} , которую можно отнести к гематиту и частично шпинели. Начиная с 500°C (рис. 4) более явно проявляется полоса 720 см^{-1} , а также увеличивается интегральная интенсивность

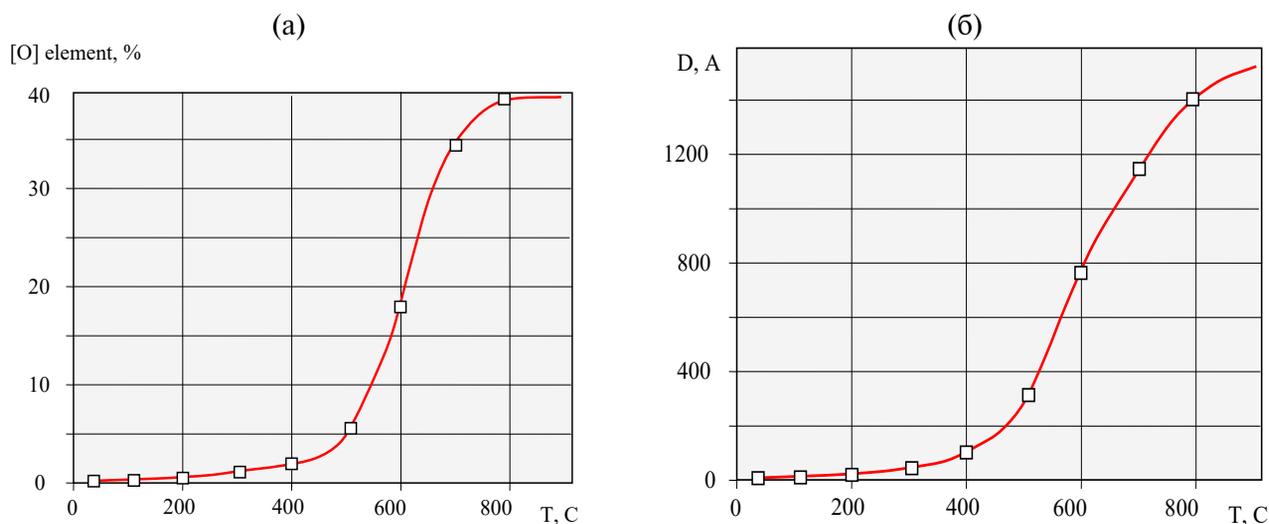


Рис. 3. а – рассчитанное по данным энергодисперсионного анализа изменение среднего содержания кислорода в термооксидном слое с температурой оксидирования T ; б - рассчитанное изменение усредненной по микроучастку поверхности толщины D термооксидного слоя с температурой T за 1 ч. оксидирования.

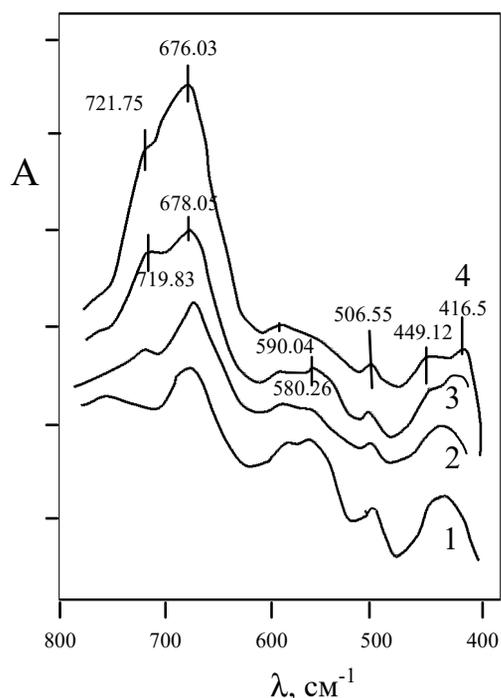


Рис. 4. ИК-спектры стальной пластины, окисленной за 1 ч при различных температурах: 1 – 400°C, 2 – 500°C, 3 – 600°C, 4 – 700°C

дублета в области 720–680 см^{-1} (рис.5). Полоса поглощения 720 см^{-1} характерна для окисла хрома [25]. Из рис. 4 также следует, что в интервале 500°–700°C растет интегральная интенсивность полосы 590 см^{-1} . Данная полоса поглощения отнесена к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [26]. Полосы 416, 449, 506 и 580 см^{-1} отнесены соответственно Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ [25].

Таким образом, преобладающим компонентом оксидных пленок, образующихся на нержавеющей стали типа X18H10T при 400°–500°C на воздухе, является Fe_2O_3 . При росте температуры до 800°C, на поверхности образуются окислы Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 и хромо-железооксидная шпинель. Доминирующим компонентом пленок, образующихся на поверхности нержавеющей стали при температуре 800°C и выше является Cr_2O_3 , шпинель и двойные окислы железа и хрома [18]. При 600°C также происходит рост подслоя шпинели, что подтверждается ростом полосы хромита FeCr_2O_4 (449 см^{-1}).

Следуя [29, 30] можно предположить следующую модель трансформации структуры оксидного слоя при росте температуры оксидирования стали выше 600°C. Данная модель соответствует полученным в работе данным SEM и ИК-спектроскопии.

При температурах 600°C и выше в первые моменты окисления на поверхности образцов сплава окисляются и железо и хром с образованием фаз Cr_2O_3 и FeO , причем последняя находится в избытке. Оба окисла взаимодействуют друг с другом, формируя распределенный в массе избыточной закиси железа слой **гранул** FeCr_2O_4 (рис. 2).

Через фазу FeO продолжается диффузия железа, в то время как хром оказывается связанным в виде хромита железа на границе металл-оксид. По мере роста толщины слоя FeO рост диффузионных ограничений переноса атомов железа через слой фазы FeO от границы металл-оксид и высокая активность кислорода на границе оксид-газ способствуют переходу FeO на некотором расстоянии от поверхности в магнетит Fe_3O_4 .

Образовавшийся магнетит образует с FeCr_2O_4 соединение типа шпинели – изоморфный однофазный твердый раствор $\text{Fe}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$, в котором часть железа уже находится в трехвалентном состоянии. Вблизи находящейся в соприкосновении с атмосферой внешней поверхности пленки уже все железо проявляет максимальную валентность, переходя в Fe_2O_3 и указанная выше смешанная шпинель превращается в смешанную и изоморфную ромбоэдрическую фазу $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$.

С ростом температуры и времени окисления растет промежуточный слой шпинельной фазы, в котором содержание хрома увеличивается. В конце концов во внешних областях окислы формируются твердый раствор $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$. Очевидно, внешняя часть интерференционных оксидных пленок полученных при температурах оксидирования более 600°C, состоит из твердого раствора $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, с ромбоэдрической структурой, а внутренняя в зоне контакта с металлом – из твердого раствора $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ с кубической структурой шпинельного типа.

Поскольку такое фазообразование происходит локализованно, формируемая 2-слойная термооксидная пленка характеризуется развитой дефектностью, как морфологической [31], так и, очевидно, электронной [32]. Все это, с учетом интерференции в такой 2-слойной термооксидной пленке (рис. 1), может являться причиной роста ее оптического поглощения в данной температурной области. Очевидно, локализация градиента дефектности по глубине и вдоль поверхности термооксидного слоя при этом реализуется на межфазных границах между фазой обогащенной хромом и фазой обогащенной железом. Связанный с дефектностью оксида выраженный фотоэлектрический отклик в спектральных областях видимого излучения в данной

температурной области подтверждает данный вывод [19].

Описанная 2-слойная модель неоднородно-го термооксидного слоя может быть использована для расчета энергетического коэффициента отражения нержавеющей стали в широких спектральных диапазонах. Для этого подходит разработанная в предыдущей статье модель расчета оптических свойств многослойных пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективность спектрально-селективных покрытий-абсорберов солнечного излучения на основе хромистой стали полученных термическим оксидированием высокохромистой стали X18H10T при 500°–700°С, связана с термодинамически обусловленным формированием на поверхности стали внутреннего композитного слоя гранул FeCr₂O₄ в матрице избыточной закиси железа и хромо-железооксидной шпинели переменного состава в матрице внешнего слоя магнетита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН при финансовой поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kalogirou S.A.* // Progress in Energy and Combustion Science, 2004, V. 30, № 3, P. 231–295.
2. *Evangelisti Luca, De Lieto Vollaro Roberto, Asdrubali Francesco* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. V. 114. P. 109318.
3. *Ghobadi B., Kowsary F. & Veysi F.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 486–500.
4. *Kennedy C.E.* Review of mid-tohigh-temperature solar selective absorber materials. United States: National Renewable Energy Laboratory. 2002 NREL/TP-520-31267. July.
5. *Boriskina S.V., Ghasemi H. and Chen G.* // Materials Today, 2013, V. 16, № 10. P. 375–386.
6. *Iakobson O.D., Gribkova O.L. & Tameev A.R.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 753–759.
7. *Demirbilek N., Yakuphanoglu F. & Kaya M.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57, P. 488–499.
8. *Medina-Almazán, A.L., López-García, N., Marín-Almazo, M. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 723–734.
9. *López-Marino S., et.al.* // Sol.Energy Mater. Sol. Cells. 2014. V. 130. P. 347–53.
10. *Zhorin, V.A., Kiselev, M.R., Vysotsky, V.V. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 52–58.
11. *Kumar D., Singh A., Shinde V. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 999–1010.
12. *Zahra S.t., Syed W.A., Rafiq N. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 321–328.
13. *Roos A., Ribbing C.G., Carlsson B.* // Solar Energy Materials. 1989. V. 18. № 5. P. 233–240.
14. *Azzam R.M.A., Bashara N.M.* Ellipsometry and Polarized Light. North-Holland. Amsterdam. 1977.
15. *Cavas M., Gupta R.K., Al-Ghamdi A.A., Gafer Z.H., El-Tantawy F., Yakuphanoglu F.* // Materials Letters. 2013. V. 105. P. 106–109.
16. *Hwang K.J., Jung S.H., Park D.W., Yoo S.J., Lee J.W.* // Curr.Appl.Phys. 2010. V. 10. C.184.
17. *Daothong S.* // Key Engineering Materials. 2017. V. 766. P. 217–222.
18. *Kotenev V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2023. V. 59. № 4. P. 577–586.
19. *Котенев В.А., Зимица Т.Ю.* // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 6. С. 640–644.
20. *Беннет Х.Е., Беннет Дж.М.* Прецизионные измерения в оптике тонких пленок . Сб.: Физика тонких пленок. Под ред. Хасса Г., Туна Р.Э. М.: Мир. 1970. Т. 4, С. 7.
21. Прикладная инфракрасная спектроскопия. Под ред. Кендалла Д. М. : Мир. 1970. 376 с.
22. *Valkonen E., Karlsson B.* // Solar Energy Materials. 1982. V. 7. P. 43–50.
23. *Котенев В.А.* // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. P. 565–577.
24. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука. 1973. С. 66 . (M.Born, E.Wolf. Principles of optics. Oxford: Pergamon Press. 1968.
25. *Mertens P.P.* // National Association of Corrosion Engineers. 1978. V. 34. № 10. P. 359.
26. *N. Karimi, F. Riffard, F. Rabaste, S. Perrier, R. Cueff, C. Issartel, H. Buscail* // Applied Surface Science. 2008. V. 254. P. 2292–2299.
27. Окисление металлов. Под ред. Ж Бенара. М.: Металлургия. 1968. Т.2. 448 с. (Oxydation des Metaux. Sous la direction de J. Benard. Paris: Gauthier-Villars. 1962. V. 2).
28. *Мровец С., Вербер Т.* Современные жаростойкие материалы. Справочник. М. : Металлургия, 1986. 360 с.
29. *Moreau J.C., Benard J.* // C.R. Acad. Sci. 1953. V. 236. P. 85.
30. *Moreau J.C., Benard J.* // C.R. Acad. Sci. 1953. V. 237. P. 417.
31. *Kotenev V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 1150–1158.
32. *Kotenev V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 1097–1104.