

Jauns materiāls un tehnoloģija saules enerģijas kolektoriem

*Dr.habil.sc.ing. Gundars Mežinskis**, *Dr.sc.ing. Laimons Bīdermanis**, *Dr.sc.ing. Ilona Pavlovska**,
*Dr.sc.ing. Andris Cimmers**, *Dr.sc.ing. Jānis Liepiņš**, *Dr.sc.ing. Kaspars Mālnieks**, *Dr.phys.*
*Jevgēnijs Gabrusenoks***

*Rīgas Tehniskā universitāte, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Silikātu materiālu institūts

**Latvijas Universitāte, Cietvielu fizikas institūts

2017.g. 14. februārī.



RTU
MATERIĀLZINĀTNES
UN LIETIŠĶĀS ĶĪMIJAS
FAKULTĀTE



RTU

MATERIĀLZINĀTNES
UN LIETIŠKĀS ĶĪMIJAS
FAKULTĀTE

Kopsavilkums

Silikātu materiālu institūtā izstrādāts jauns materiāls un tehnoloģija saules enerģijas kolektoriem. Augstas jaudas saules enerģijas kolektora (AJSEK) cauruļveida materiālam jāspēj ilgstoši izturēt augstas temperatūras, neizmainot savu mikrostruktūru un nezaudējot savus sākotnējos siltumtehniskos raksturlielumus.

Izstrādāta tehnoloģija, kas ļauj iegūt AJSEK saules enerģiju uztverošo materiālu, kas spēj izturēt 600°C vismaz 250 dienas.

Materiāla pamatā ir nerūsējošā tērauda cauruļveida materiāls, kuram uzklāta stiklkristāliska emalja, kas satur pigmentus, nodrošinot emaljai melnu krāsu. Emaljas apdedzināšanas procesu un augsttemperatūras ilgstošu izturību nodrošina ne vien emaljai pievienotās specifiskās piedevas, bet arī emaljai papildus uzklātais sola-gēla nanodaļiņu pārklājums.



1.att. Emaljētas nerūsējošā tērauda caurules.

Emaljas

Stikla kristāliskas un stiklveida emaljas galvenokārt ir stiklveida materiāli, ko izstrādā no neorganisko materiālu maisījuma kausējuma ātras atdzišanās rezultātā, tādējādi iegūstot friti. Friti ūdens suspensijas vai sausa pulvera veidā var izmantot, lai vienā vai vairākās kārtās to uzklātu uz metāla pamatnes. Kad šāda emaljas pārklājuma sagatave tiek termiski apstrādāta līdz temperatūrai, kas pietiekama, lai notiktu kausējuma veidošanās, var iegūt pārklājumu, kas ķīmiski un fizikāli saistās ar metāla pamatni [1].

Senie ēģiptieši jau 4. gadsimtā pirms Kristus dzimšanas izmantoja emaljas juvelierizstrādājumu izgatavošanā.

Pirmo reizi komerciāli pieejamās emaljas uz lokšņu dzelzs un tērauda izstrādājumiem ieguva Austrijā un Vācijā 1850. gadā. Moritzs Fogelsangs no Braunšveigas (Vācija) 1851.gadā publicēja pirmo rokasgrāmatu emaljēšanā.

Mūsdienās emaljas izmanto 27 dažādās jomās, tajā skaitā plaša patēriņa preču, arhitektūras elementu, ķīmiskās rūpniecības iekārtu ražošanā u.c. [2].



2.att. Emaljēts grils (ASV).
<http://www.fragersdc.com/default.asp?contentID=80>

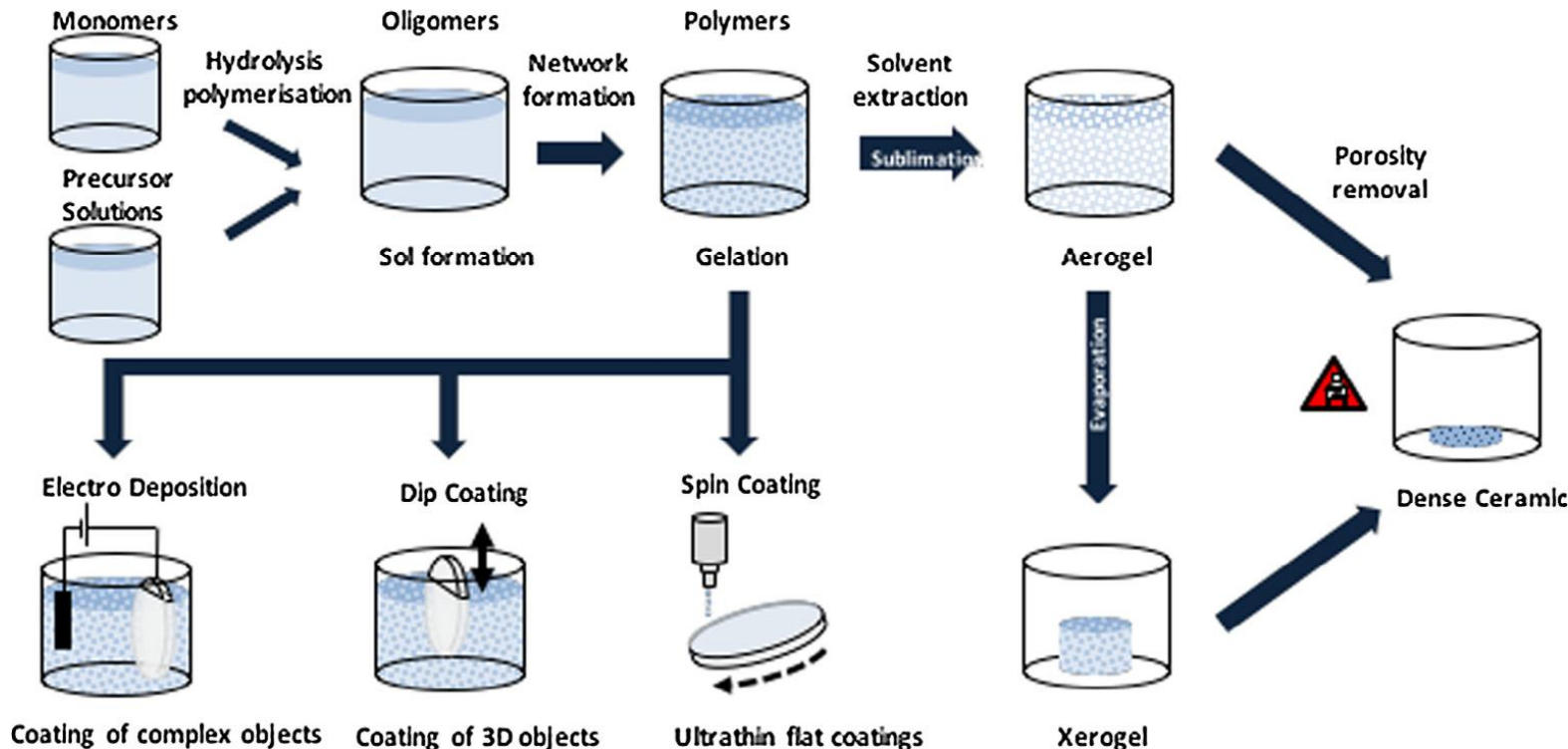


3.att. Emaljēti ēku paneļi (Lielbritānija).
<http://www.d-on.co.uk/>

1. A.I.Andrews, S. Pagliuca, W. D. Faust. Porcelain (vitreous) enamels and Industrial Enamelling Processes . Application and Properties of Enamels. Third Edition. Tipografia Comerciale, Mantova Italy. 2011.900 P.
2. Quality requirements. European enamel authority. 4th Edition 2013 <http://www.european-enamel-authority.org/sites/default/files/EEA-QR2013GB-final.pdf>

Sola-gēla tehnoloģija

1846. gadā franču inženieris Ebelmens (Jacques-Joseph Ebelmen) pagatavoja pirmo alkoksīdu, izmantojot SiCl_4 un $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Par zinātnisko pētījumu aktivitātes sprādzienvēda attīstības sākumu sola-gēla tehnoloģijā, kas turpinās līdz pat mūsu dienām, uzskatāms 1975. un 1978. gads, kad tika pierādīts, ka monolīti stiklveida materiāli var tikt iegūti, apejot kausējuma stāvokli, pielietojot rūpīgi izvēlētu gēlu termiskās apstrādes režīmu.



4.att. Sola-gēla sintēzes varianti [3].

Sola-gēla materiāli ir metastabilas cietvielas, kas veidojas kinētiski kontrolētās reakcijās no molekulāriem prekursoriem, un kas veido uzbūves elementus iegūstamajiem materiāliem. Tas nosaka to, ka ne vien prekursoru īpašības, bet arī visi reakcijas parametri būtiski ietekmē iegūstamo sola-gēla materiālu struktūru un īpašības.

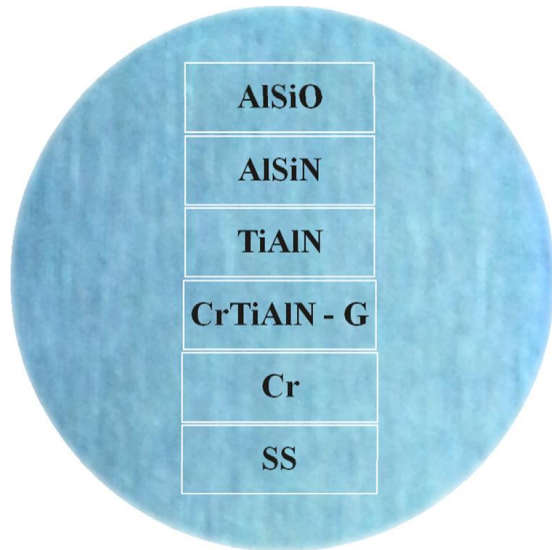
Sola-gēla pārklājumi izmantoti, lai aizsargātu emaljas pret skābu un bāzisku šķīdumu izsauktu ķīmisko koroziju [4].

3.G.J. Owens, R. K. Singh, F.Foroutan , et al. Sol-gel based materials for biomedical applications. Progress in Materials Science 77 (2016) 1–79.

4.M.Krzyzak, G.H. Frischat, P. Hellmold. Surface finishing of enamels by sol-gel coating. J Sol-Gel Sci Techn 41 (2007) 99–102.

Pārklājumi saules enerģijas kolektoriem

Pašreiz zināmajos risinājumos saules kolektoru starojuma uztvērēja tērauda caurulēm (5.att.) izmanto daudzslāņu pārklājumus (6.att.), kurus uzklāj ar energo- un izmaksu ietilpīgām tehnoloģijām. Taču pateicoties šo pārklājumu struktūrai, tie nespēj ilgstoši izturēt augstas temperatūras (7.att.).

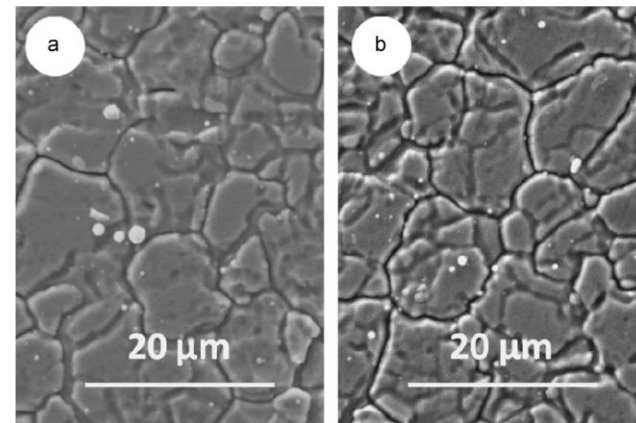


6.att. Cr/CrTiAlN-G/TiAlN/AlSiN/AlSiO selektīvā nerūsējošā tērauda pamatnes daudzslāņu pārklājuma shēma [5].

5. Krishna Valleti, D.Murali Krishna, P.MohanReddy, Shrikant V. Joshi. High temperature stable solar selective coatings by cathodic arc PVD for heat collecting elements. Solar Energy Materials & Solar Cells 145 (2016) 447–453.



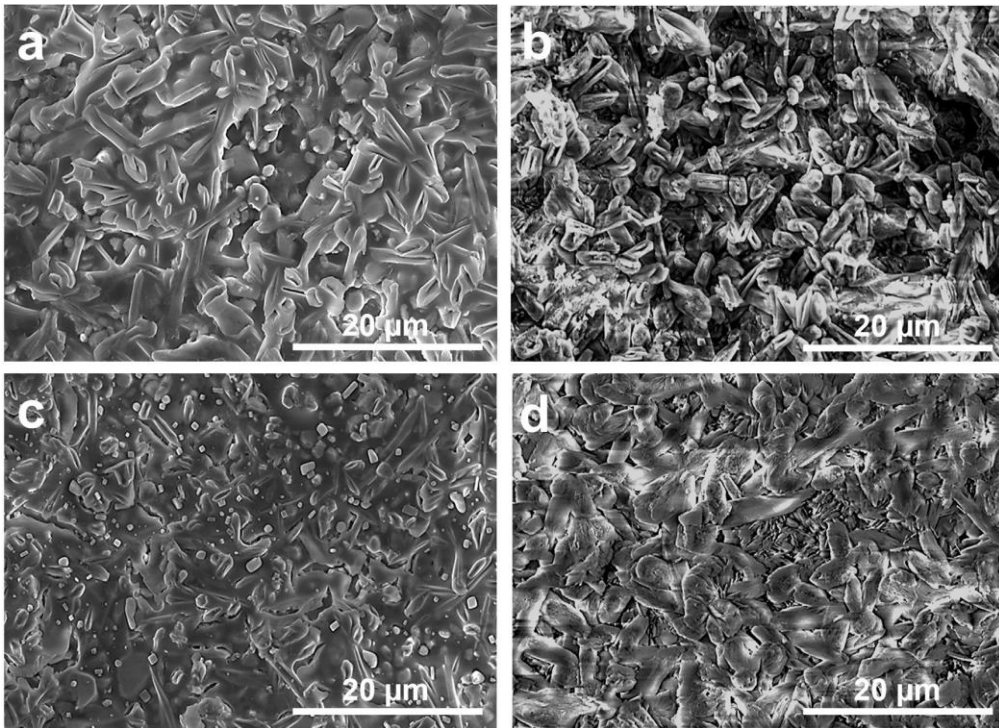
5.att. Cilindriski paraboliskais saules enerģijas kolektors. Spoguļi, kas koncentrē enerģiju uz uztvērēj- cauruli.
<http://www.seia.org/policy/solar-technology/concentrating-solar-power>.



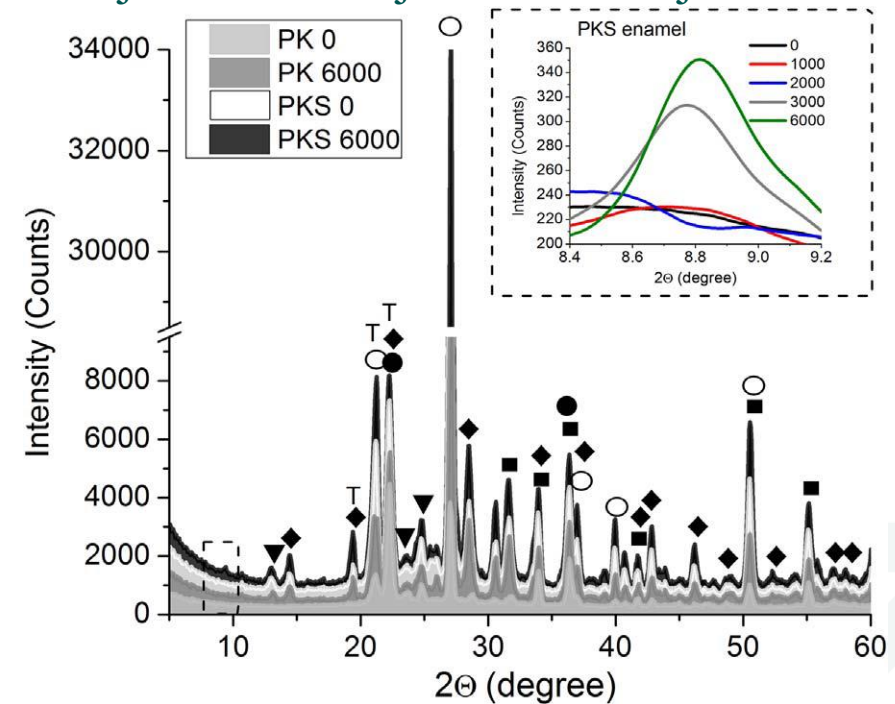
7.att. Skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) attēli daudzslāņu Cr/CrTiAlN-G/TiAlN/AlSiN /AlSiO pārklājumam: (a) pēc pārklājuma ieguves; (b) pēc pārklājuma termiskās izturēšanas 600 °C [5].

Ieskats izstrādāto pārklājumu struktūrā

SEM mikrofotogrāfijas liecināja par PK emaljā un emaljā ar sola-gēla pārklājumu smalkgraudaino un blīvo struktūru, kas izteiktāka bija emaljā ar sola-gēla pārklājumu. Termiskā apstrāde ilgstošā laika periodā neizsauca defektu veidošanos (8.att.). Iegūtie rezultāti liecināja, ka lai iegūtu ķīmiski un termiski izturīgus emaljā-sola-gēla pārklājumus nerūsējošam tēraudam, jānodrošina pareizais balanss starp stiklveida un kristāliskām fāzēm emaljā un termiskās apstrādes laikā izveidotajām sekundārajām kristāliskajām fāzēm.



8.att. SEM attēli izstrādātajiem emaljā un emaljā-sola-gēla pārklājumiem : pēc pārklājuma ieguves – emaljā PK bez sola-gēla pārklājuma (a) un emaljā PK ar sola-gēla pārklājumu (c); pēc pārklājuma izturēšanas 6000 stundu laikā pie 600 °C – emaljā PK bez sola-gēla pārklājuma (b) un emaljā PK ar sola-gēla pārklājumu (d).



9.att. Rentgenstaru difraktometriskās analīzes rezultāti emaljā ar sola-gēla pārklājumu (PKS) un bez sola-gēla pārklājuma (PK): pēc 0 and 6000 h ilgas izturēšanas 600 °C. Apzīmējumi: • – α-cristobalite (SiO₂), ○ – α-kvarcs (SiO₂), T – β-tridimīts (SiO₂), ▼ – litija silikāts (Li₂Si₂O₅), ◆ - nātrijs dzelzs silikāts (NaFe(Si₂O₆)), ■ – hroma dzelzs oksīds (CrFeO₃). Ierāmētajā attēlā : mazie difrakcijas maksimumi atbilst litija nātrijs alumosilikāta izveidei (Li_{1.62}Na_{2.1}Al₂Si_{70.7}O_{146.26}).

Publikācijas un patenti

SCI publikācijas (Scopus)

1. Mezinskis, G., Pavlovska, I., Malnieks, K., Bidermanis, L., Cimmers, A., Onufrijevs, P. Sol-Gel Coated Enamel for Steel: 250 Days of Continuous High-Temperature Stability. *Ceramics International* 43 (2017) 2974–2980.
2. Malnieks, K., Mezinskis, G., Pavlovska, I. Effect of Different Dip-Coating Techniques on TiO₂ Thin Film Properties. *Key Engineering Materials* 721 (2017)128-132.
3. Malnieks, K., Mezinskis, G., Pavlovska, I., Bidermanis, L., Pludons, A. Optical, Photocatalytical and Structural Properties of TiO₂ – SiO₂ Sol-Gel Coatings on High Content SiO₂ Enamel Surface. *Materials Science* 21 (2015) 100-104.
4. Malnieks, K., Mezinskis, G., Pavlovska, I., Bidermanis, L., Pludons, A. Black Enamel for Concentrated Solar-Power Receivers. *Ceramics International* 40 (2014)13321-13327.
5. Pavlovska, I., Malnieks, K., Mezinskis, G., Bidermanis, L., Karpe, M. Hard TiO₂–SiO₂ Sol–Gel Coatings for Enamel against Chemical Corrosion. *Surface and Coatings Technology* 258 (2014) 206-210.

Patenti

1. Eiropas patents EP 2 871 168 (B1) Mass of silicate enamel coating on steel. G.Mezinskis, L.Bidermanis, I.Pavlovska, A.Cimmers, J.Liepins, K.Malnieks, J.Gabrusenoks. Publ. 21.12. 2016.
2. Latvijas Republikas patents Nr.14646 B. Masa kristāliskas emaljas pārklājumam uz tērauda. L. Bīdermanis, J. Liepiņš, G. Mežinskis, I. Pavlovska, A. Cimmers, L. Lindiņa, K. Mālnieks. Publ. 20.05.2013.
3. Latvijas Republikas patents Nr. 14504 B. Masa stikla-kristāliskas emaljas pārklājumam uz tērauda. J. Liepiņš, L. Bīdermanis, G. Mežinskis, I. Pavlovska, A. Cimmers, L. Lindiņa. Publ. 20.06.2012.

Materiāla un tehnoloģijas izstrāde veikta Silikātu materiālu institūta zinātniskās pētniecības virziena “Starpfāžu un robežprocesu principu izstrāde mikro-, submikro- un nanolimenī heterogēniem, funkcionāliem neorganiskiem pārklājumiem un kompozītiem” ievaros.