复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第2期 4月 2011年
Vol. 28 No. 2 April 2011

文章编号：1000-3851(2011)02-0196-05

铁铬系高温红外辐射涂料的制备及性能

曹淑红，樊子源，张肖璐，燕青芝*
（北京科技大学 材料科学与工程学院 特种陶瓷粉末冶金研究所，北京 100083）

摘 要： 自制了包括铁铬系辐射粉料、粘结剂、添加剂、助烧剂的高温红外辐射涂料，并对涂料进行了烧结实验；利用热重差热分析和SEM、XRD分析对涂料烧结过程中的显微结构变化及物相组成进行了研究，利用电子探针对涂层与高铝耐火砖的结合界面进行了线扫描分析。测试结果表明，涂料经1500 ℃烧结后，辐射粉料以尖晶石相分散在铝硅基体相中；涂料在2～18 μm的平均辐射率达到0.89。电子探针线扫描分析和热震实验显示，该涂料与耐火砖形成牢固的结合层，使涂层具有良好的抗热震性。

关键词： 红外辐射涂料；结合强度；辐射率；抗热震性
中图分类号： TB331；TQ630.7 **文献标志码：** A

Preparation and performance of iron chromium based high temperature infrared radiat coating

CAO Shuhong, FAN Ziyuan, ZHANG Xiaolu, YAN Qingzhi*
(Special Ceramics and Powder Metallurgy Institute, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A high temperature infrared radiat coating for energy saving was developed with iron chromium based high emissivity powder, binder, additives and sintering aids. The coatings were sintered at different temperatures. The changes of microstructures, phase compositions and the bonding interface between the coating and firebrick were investigated by thermal analysis, SEM, XRD and electron microprobe analysis. The results indicate that the spinel phase formed by iron chromium based high emissivity powder is uniformly distributed in the Al-Si matrix phase, the entire infrared radiation emissivity of the coating is 0.89. The electron microprobe analysis and thermal shock tests show high bonding strength between the coating and the firebrick.

Keywords: infrared radiation coating; bonding strength; emissivity; thermal shock resistance

作为一种新型节能材料，高温红外辐射涂料在工业炉的应用中显示出良好的节能效果[1-3]。高温红外辐射涂料主要由辐射粉体基料与粘结剂组成，通过强化炉内辐射传热，改善其温度均匀性，从而使炉子的热效率及产品的热质量得到提高。

施涂于窑炉内壁的涂料需要经过高温烧结才能与炉砖形成良好的结合。烧结制度决定着涂料的微观结构，从而影响涂层的使用性能[4-7]。材料的红外辐射主要是因其粒子振动引起偶极矩变化而产生的，根据对称性选择定则：粒子振动时的对称性越低，偶极矩的变化就越大，其红外辐射性能就越强。而降低粒子振动对称性的主要因素是晶格畸变。涂料在烧结过程中，微观粒子振动的动能及振幅都较大，通过扩散形成晶格缺陷，从而引起点阵畸变以致极化，降低了粒子振动的对称性，提高了晶格振动活性，进而提高了材料的红外发射率[8]。因此，可通过控制烧结工艺来改善涂料微观结构，使其组织均匀化，以便获得较高的强度和良好的辐射性能[9-12]。

本文中采用廉价铬铁矿粉为主要原料制备红外辐射涂料，通过热分析确定涂料的烧结制度，并对烧结后的涂料进行物相结构和形貌分析；利用光谱法向发射率测试分析涂料的红外辐射率；采用在高铝砖上喷涂涂层的方法检验所制备涂层的结合强度和抗热震性能。

收到初稿日期： 2010-04-23；**收到修改稿日期：** 2010-09-07
基金项目： 广东省教育部产学研结合项目(2009B090300375)
通讯作者： 燕青芝，教授，主要从事金属材料、陶瓷等复合材料的制备科学研究 E-mail：qingzhiyan111@163.com

1 实验方法

1.1 涂料的配制

实验所用的Fe-Cr 系高温红外辐射涂料，是以工业级铬矿粉、MnO_2、CuO、Co_2O_3等原料制备辐射粉料，市售硅溶胶为主要粘结剂，加入蓝晶石等添加剂，通过强力搅拌，从而配制成混合均匀的黏稠状浆体涂料。

1.2 样品的制备及测试

将所配涂料取部分在常温下烘干、粉碎、磨细，制成粉末样品。对粉末样品进行差热分析，确定烧结制度。采用 DuPont2100 型差热分析仪，以 Al_2O_3 粉末为参照物，升温速度为 10 ℃/min。

将粉末样品压片成型进行烧结实验。利用 SEM 观察常温样品及烧结样品的显微结构，并分析物相分布及变化，同时对烧结后的涂料进行红外光谱法向发射率测试。

为测试所制备涂料与耐火砖(高铝砖)的结合强度，在耐火砖上喷涂厚度约为 0.5 mm 的涂层。根据所确定的烧结制度烧结涂层，用 SEM 观察其冷却至室温时的涂层表面及与耐火砖结合界面的形貌，并对结合界面做电子探针线分析。

对烧结后的耐火砖涂层样品进行抗热震性实验：将烧结的试样从室温加热到 1000 ℃，并保温 30 min；取出试样置于室温下自然冷却，同时观测和记录试样表面情况；待试样温度降至室温后再放入 1000 ℃炉内，连续重复上述急热、急冷试验过程 12 次。

2 实验结果与分析

2.1 涂料的热重差热分析

所配制涂料的热重-差热曲线如图 1 所示。可以看出，从室温到 400 ℃阶段，伴随着涂料中吸附水的脱水及添加物的分解使 TG 曲线下降；而部分有机物在 350 ℃左右发生氧化，对应 DTA 曲线出现放热峰。400 ℃之后，TG 曲线持续下降，涂料中的大量层间水、结晶水及结构水发生脱水而呈现吸热现象；之后，所加入的分散剂发生分解使对应的 DTA 曲线出现放热峰。至 1100 ℃左右，涂料中的烧结助剂蓝晶石开始发生分解，随着温度不断升高逐渐转变为莫来石和熔融状游离 SiO_2，这一阶段 DTA 曲线呈现吸热现象。

根据涂料压片样品烧结后的 SEM 观察结果，确定涂料烧结温度为 1500 ℃；为使涂料在各温度段能够充分反应，故烧结时升温速率应较缓慢，并于 1500 ℃保温 2 h，烧结后涂层的使用温度应低于 1500 ℃。

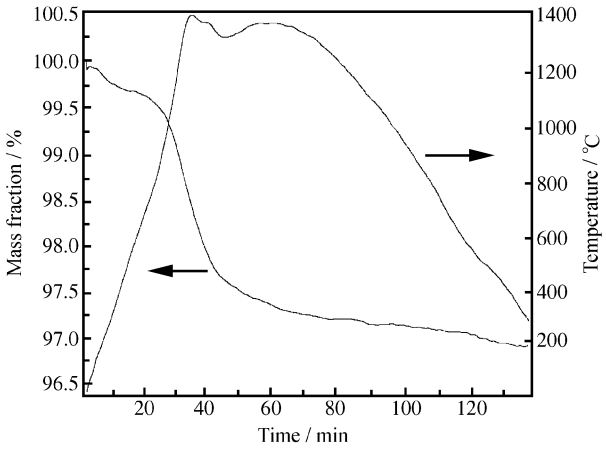


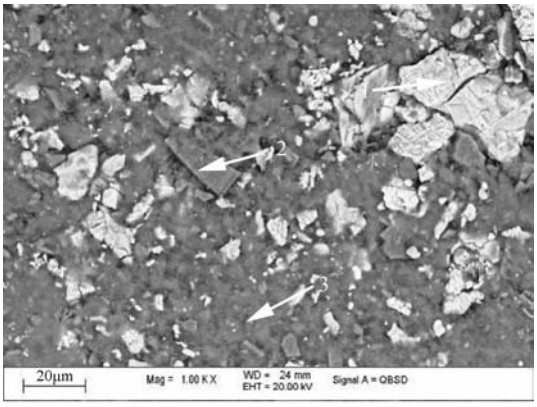
图 1 Fe-Cr 系高温红外辐射涂料的热重-差热分析曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of iron chromium based high temperature infrared radiat coating

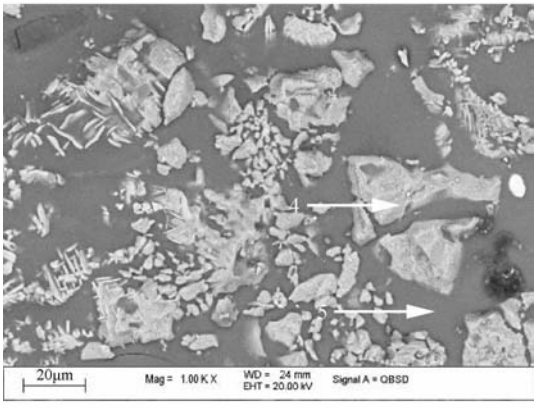
2.2 烧结样品的 SEM、XRD 分析

图 2 为烧结前后涂料样品的扫描电镜观察结果。观察图 2(a)，图中 1、2 两种粉末颗粒混合分布于基体 3 上，对这 3 种物相进行元素分析，确定所对应涂料的主要物相分别是铁铬系高发射率粉体、主要成分为 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 的烧结助剂以及主要成分为 SiO_2 的粘结剂。对比图 2(b)可以看出，常温干燥的涂料结合松散；而经 1500 ℃烧结后，涂料的气孔率明显降低。区域 4 所示物相均匀镶嵌于区域 5 所示的物相中，这是由于烧结过程中产生的液相均匀化并填充了未熔物间隙，使得涂料致密均匀[13-14]。对图 2(b)中区域 4、5 所表示的物相进行元素分析可知，这两相分别是Fe-Cr 高发射率辐射粉体相和Al-Si 基体相。

对烧结后的涂料进行 XRD 测试，结果如图 3 所示。可以看出，涂料经过烧结后，高发射率辐射粉体以尖晶石相均匀镶嵌在铝硅基体相中。在烧结过程中，涂料组分中的微观粒子振动的动能及振幅都较大，通过尖晶石结构中的置换掺杂造成晶格畸变及产生杂质能级，使微观粒子振动的对称性降低，晶格振动的活性及辐射带都得到增强；并且由于材料在 2.5～5 μm 波段的红外辐射主要源于体系中的电子跃迁，而烧结过程的离子掺杂提供了更多的电子轨道能级，也增强了涂料的短波段辐射能力[15]。同时，烧结过程的进行也控制了晶粒的大小、形状以及烧结密度，使涂料散射系数减小，有



(a) Dried at room temperature



(b) Sintered at 1500℃

图 2　Fe-Cr 系涂料在不同温度下的显微形貌图

Fig. 2　SEM micrographs of the iron chromium based high temperature infrared radiat coatings at different temperatures

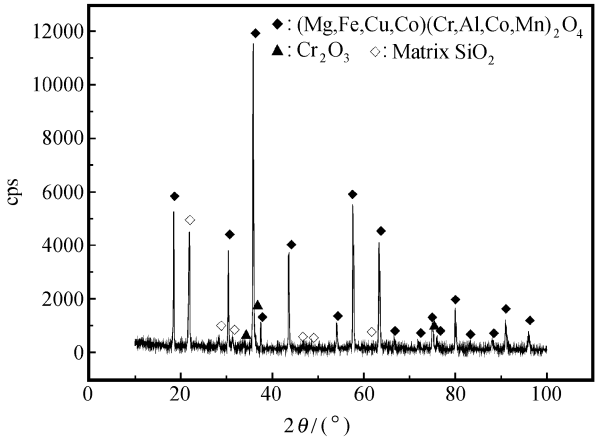


图 3　烧结后涂料的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD pattern of the coating sintered at 1500 ℃

利于获得较高的发射率。

2.3　涂料的辐射率

对烧结后的涂料进行法向光谱发射率测试，结果如图 4 所示。测试结果表明，烧结后的涂料在 2～5 μm 波段的平均发射率为 0.893728，全波段(2～18 μm)平均发射率为 0.885997，远高于常用耐火砖在同波段的发射率(约 0.4)[16]。同时，由于烧结后的涂层在 2～5 μm 波段有较高的平均发射率，与一般工业窑炉的主要辐射光谱波段(1～5 μm)相匹配[17-18]，这样更有利于获得良好的节能效果。

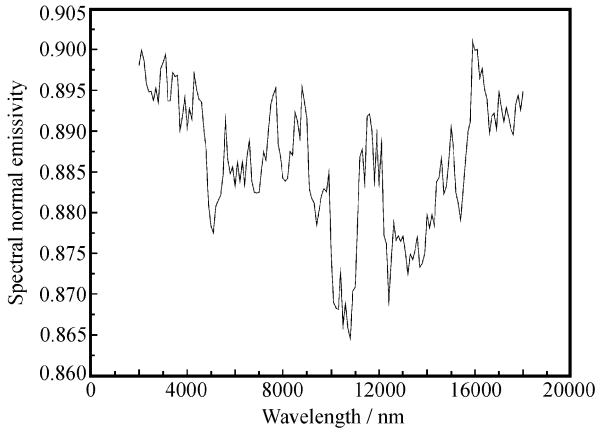


图 4　烧结后涂料法向光谱发射率

Fig. 4　Spectral normal emissivity curve of the coating sintered at 1500 ℃

2.4　涂层结合强度

图 5 为涂层与耐火砖的结合界面形貌图。可以看出，经过烧结，涂层与耐火砖结合紧密，无裂纹和缝隙。对涂层和耐火砖结合界面进行电子探针线分析，扫描结果如图 6 所示。可见，涂层与耐火砖结合界面上各元素如 Cr、Fe 和 Mg 元素，其含量在结合层呈阶梯平缓过渡的渐变过程，而非突变，说明涂层与耐火砖表面间存在一定的热化学反应和元素渗透现象，反映出涂层与耐火砖结合状态良好[19]。

对烧结后的涂层样品进行抗热震性实验，将试样于 1000 ℃保温 30 min，取出试样置于室温下急冷；待试样温度降至室温后再放入 1000 ℃炉内，连续重复此急热、急冷过程。试样连续经过 12 次热、冷交替过程，耐火砖涂层表面热震前后照片如图 7 所示。可以看出，涂层经 12 次热震实验后未发生任何剥落或开裂，烧结后的陶瓷涂层与耐火砖紧密结合，说明涂层的抗热震性良好。

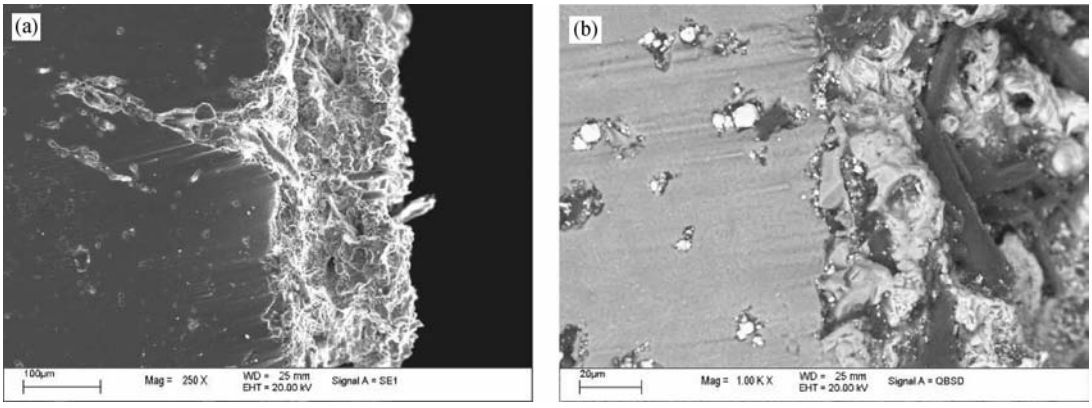


图 5　烧结后涂层与耐火砖结合界面形貌图

Fig. 5　SEM micrographs of the bonding interface of the coating and firebrick sintered at 1500 ℃

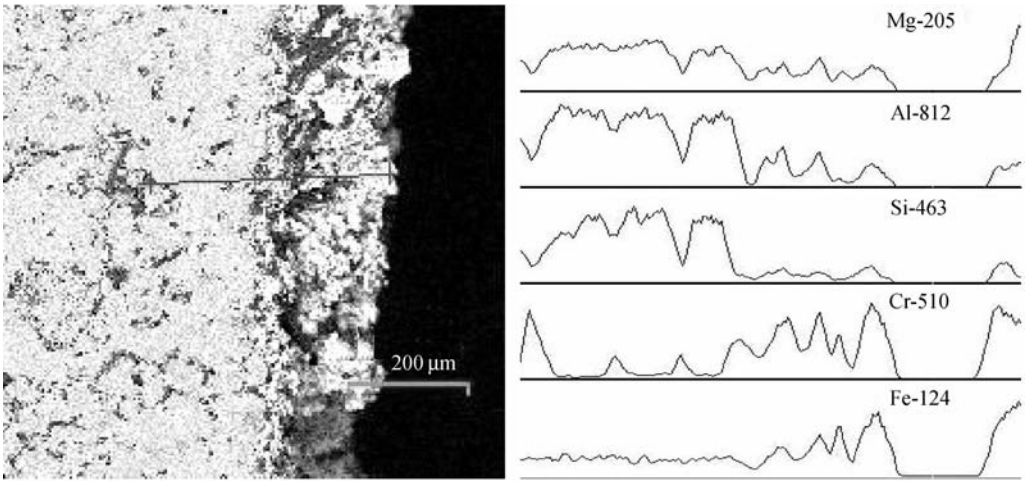
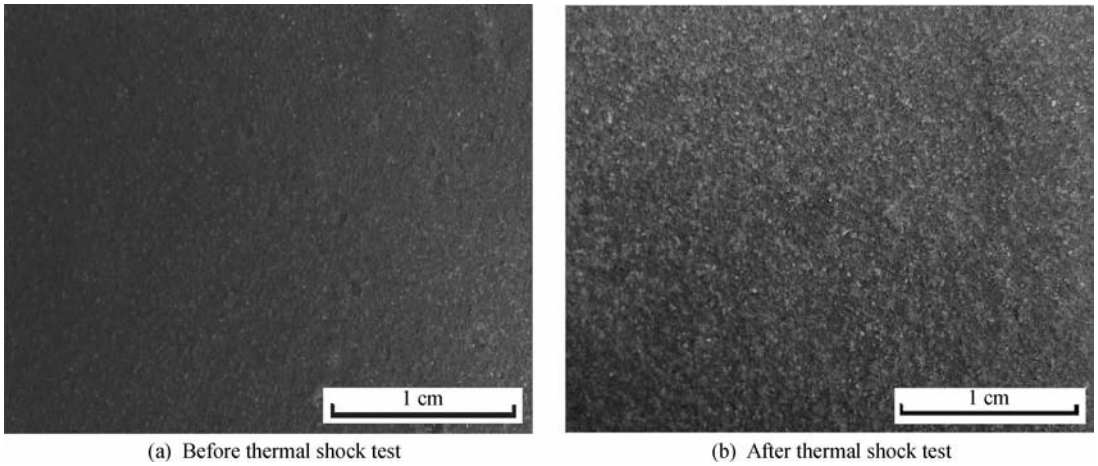


图 6　烧结后涂层与耐火砖结合界面的电子探针线分析图

Fig. 6　Electron microprobe analysis micrograph and line scanning analysis of the line of the bonding interface of the coating and firebrick sintered at 1500 ℃



(a) Before thermal shock test　　(b) After thermal shock test

图 7　耐火砖表面涂层热震前后照片

Fig. 7　Photos of the coatings on the firebrick before and after thermal shock test

3 结　论

（1）采用铁铬系原料作为辐射粉料，与粘结剂、添加剂、助烧剂混合，制备了红外辐射涂料。涂料经1500℃烧结后，形成两相复合体，粘结剂、添加剂和助烧剂形成致密铝硅基体相，辐射粉料以尖晶石结构均匀分布在基体相中。

（2）红外光谱法向发射率测试结果表明，所制备涂料的红外辐射率达到0.89，是常用耐火砖的2倍以上。

（3）涂料喷涂在高铝砖上烧结后，涂层与耐火砖紧密结合，经12次热震实验，涂层无任何的脱落和开裂。

参考文献：

[1] Stefanidis G D, VanGeem K M, Heynderickx G J, et al. Evaluation of high - emissivity coatings in steam cracking furnaces using a non - grey gas radiation model [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 137(2): 411-421.

[2] Heynderickx G J, Nozawa M. High - emissivity coatings on reactor tubes and furnace walls in steam cracking furnaces [J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(22/23): 5657-5662.

[3] He Xiaodong, Li Yibin, Wang Lidong, et al. High emissivity coatings for high temperature application: Progress and prospect [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 5120-5129.

[4] 周公度. 结构化学基础 [M]. 北京：北京大学出版社，1995：87-89.

[5] Chen Li, Wu Enxi, Yin Fei, et al. Effects of gradient structure on the microstructures and properties of coated cemented carbides [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(4): 363-367.

[6] 纪　红. 红外技术基础与应用 [M]. 北京：科学出版社，1979：26-35.

[7] 周亚栋. 无机材料物理化学 [M]. 武汉：武汉工业大学出版，1996：317-321.

[8] 李红涛，刘建学. 高效远红外辐射陶瓷的研究现状及应用 [J]. 现代技术陶瓷，2005(2)：24-26.
Li Hongtao, Liu Jianxue. Application and present development of high efficiency far infrared radiation ceramics [J]. Advanced Ceramics, 2005(2): 24-26.

[9] 孙汉东，樊　震，常大定. 提高高温红外辐射涂层发射率的途径 [J]. 红外技术，1990，12(3)：31-34.
Sun Handong, Fan Zhen, Chang Dading. Several ways to improve the emissivity of high temperature infrared radiat coating [J]. Infrared Technology, 1990, 12(3): 31-34.

[10] 周基炜，王小群，韩杰才. 红外高发射陶瓷涂层发射率与厚度关系 [J]. 复合材料学报，2007，24(2)：86-91.
Zhou Jiwei, Wang Xiaoqun, Han Jiecai. Relationship between emissivity and thickness of infrared composite ceramic coatings with high emissivity [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 86-91.

[11] 吴永红，夏德宏. 改善材料选择性热辐射的方法 [J]. 工业加热，2004，33(1)：17-20.
Wu Yonghong, Xia Dehong. The method of improving the selective heat radiation of materials [J]. Industrial Heating, 2004, 33(1): 17-20.

[12] 欧阳德刚，胡铁山，赵修建. 烧结温度对 MnO_2 基烧结辐射粉体基料辐射性能的影响 [J]. 工业加热，2002，31(3)：25-28.
Ouyang Degang, Hu Tieshan, Zhao Xiujian. The influence of sintering temperature on the radiant performance of radiant powder basic material with the main component MnO_2 [J]. Industrial Heating, 2002, 31(3): 25-28.

[13] Fan Xiangfang, Qiu Changjun, Liu Ruilin. Microstructure evolution and bonding mechanism of thermal sprayed Ni-Al coating during reactive sintering [J]. Materials Science and Technology, 2002, 102: 183-185.

[14] Zackrisson J, Rolander U, Weinl G, et al. Microstructure of the surface zone in a heat - treated cermet material [J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1998, 16: 315.

[15] 欧阳德刚，周明石，张奇光，等. 提高红外辐射涂料辐射特性途径的分析 [J]. 钢铁研究，2005，3：34-37.
Ouyang Degang, Zhou Mingshi, Zhang Qiguang, et al. Analysis on route to improvement in radiation quality of infrared radiation paint [J]. Research on Iron & Steel, 2005, 3: 34-37.

[16] 李红霞. 耐火材料手册 [M]. 北京：冶金工业出版社，2007：578-579.

[17] 吕以清，刘兆新. 轧钢炉的红外辐射 [J]. 工业炉，2005(3)：35-38.
Lv Yiqing, Liu Zhaoxin. Infrared radiation on rolling heating furnace [J]. Industrial Furnace, 2005(3): 35-38.

[18] 曾庆衿. 提高窑炉加热效率的重要问题 [J]. 工业炉，1991(4)：46-48.
Zeng Qingjin. An important problem for improving heating efficiency of furnace [J]. Industrial Furnace, 1991(4): 46-48.

[19] Dan Zhigang, Cang Daqiang, Zhou Huimin. Microstructure and properties of high emissivity coatings [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 15(5): 627-632.