doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20171215002

Ni₂Cr(BO₃)O₂ 涂层的制备及其红外发射性能

李永甲,李淑浩,柯成竹,程旭东 (武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室,武汉 430070)

摘 要:通过喷雾造粒和高温焙烧制备 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 粉末后利用等离子喷涂得到一种高红外发射涂层,并研究了该种涂层的红外发射性能。SEM 观察涂层的表面、断面形貌,发现涂层与基体结合紧密、无脱落; XRD 对焙烧后的粉末物相组成进行了表征,主要以 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 为主。对涂层红外波段发射率的测试表明,在 0.76~2.5 μm 波段的发射率 为 0.896、2.5~14 μm 波段发射率为 0.925,具有优异的红外发射性能。Ni₂Cr(BO₃)O₂ 晶胞内的畸变、非对称性以及电子转移跃迁是导致 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 这种材料具有高红外发射率的主要原因。Ni₂Cr(BO₃)O₂ 涂层能够经受 37 次"900 ℃~水冷"热震循环。该种涂层由于其高红外发射性能、优异的耐热震性能和热稳定性能而具有较高的实用价值。

关键词: 红外发射率; Ni2Cr(BO3)O2; 等离子喷涂; 涂层

中图分类号: TG174.442

文献标志码:A

文章编号:1007-9289(2018)03-0137-06

Preparation and Infrared Emissivity of Ni₂Cr(BO₃)O₂ Coating

LI Yong-jia, LI Shu-hao, KE Cheng-zhu, CHENG Xu-dong

(Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: Ni₂Cr(BO₃)O₂ coating, a high infrared emitting coating, was prepared via atmospheric plasma spraying after Ni₂Cr(BO₃)O₂ powder was prepared by spray granulation and calcining at high temperature. The infrared emissivity of the coating was studied. The surface and section morphology of the coating were observed by SEM and it is found that the coating is closely combined with the matrix. The phase composition of calcined powder was characterized by XRD, mainly containing Ni₂Cr(BO₃)O₂. According to test result, infrared emissivity of the Ni₂Cr(BO₃)O₂ coating in the wave band of 0.76–2.5 μ m is 0.896 while that in the wave band of 2.5–14 μ m is 0.925, which indicates that the coating possesses excellent infrared emission performance. Lattice distortion, asymmetry and electron transfer transition in the Ni₂Cr(BO₃)O₂ structure cell are the main reasons for high infrared emissivity. Ni₂Cr(BO₃)O₂ coating can withstand thermal shock circles of 37 times from 900 °C to 20 °C of water. The coating has high practical application value due to its high infrared emissivity, good thermal shock resistance and thermal stability.

Keywords: infrared emissivity; Ni₂Cr(BO₃)O₂; plasma spraying; coating

0 引 言

高红外辐射材料近年来一直是科学研究热 点,其在节能、环保等领域具有极高的应用价 值。根据热辐射理论计算,1000 ℃下的黑体在 0.76~14 µm 波段的红外辐射占其全部红外辐射的 98% 以上。由此可以推断,实际物体红外辐射的 能量绝大部分集中在 0.76~14 µm 波段[1]。

目前关于高红外发射涂层材料的研究主要集中在尖晶石结构、钙钛矿结构和堇青石结构,如 Shen Xingmei 等^[2]研究 Sr 掺杂锰酸镧的红外发射 率最高可达 0.86,樊希安^[3]研究堇青石—铁氧体复 合材料的红外发射率在 6~20 µm 波段超过 0.8。程

收稿日期: 2017-12-15; 修回日期: 2018-04-11

网络出版日期: 2018-05-09 09:10; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180509.0910.016.html

通讯作者:程旭东(1954—),男(汉),研究员,博士;研究方向:红外、太阳能和热障涂层材料; E-mail: xudong.cheng@whut.edu.cn

引文格式: 李永甲, 李淑浩, 柯成竹, 等. Ni2Cr(BO3)O2 涂层的制备及其红外发射性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 137-142.

LI Y J, LI S H, KE C Z, et al. Preparation and infrared emissivity of Ni₂Cr(BO₃)O₂ coating[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 137-142.

旭东等人^[4-5]研究镍铬尖晶石 (NiCr₂O₄) 发现,等离 子喷涂制备的 NiCr₂O₄ 涂层发射率能够达到 0.88, 且具有优异的耐高温热震性能。随后又在 NiCr₂O₄ 中分别掺杂 Ti、Mn、Pr、Te 等过渡金属或稀土元 素,使得镍铬尖晶石晶胞产生缺位和畸变以提高 红外发射率,最终达到 0.91^[6-7]。

图 1 为沿[001]方向的 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 晶体结构。Ni₂Cr(BO₃)O₂ 晶胞是由沿着[001]方向的 Ni/CrO₆ 八面体和 BO₃ 平面三角形组成的平面墙 堆叠而成^[8-9]。在该晶胞中,金属离子分别有 4 种 不同的占位,记为 M1、M2、M3 和 M4,其中 Ni²⁺ 在这 4 个位置的占有率分别为 12%、89%、94% 和 100%^[9-10]。在红外辐射机理中,材料晶格畸变 严重、晶胞对称性低造成的声子吸收和电子转移 跃迁造成的电子吸收有利于红外发射率的提升^[11-13]。

由于此前研究中^[6-7]加入稀土元素成本较高, 为了进一步提高红外发射性能,文中向镍铬尖晶 石体系中添加成本较低的氧化硼 (B2O3),获得了 类似硼镁铁矿 (Ludwigite) 结构的 Ni₂Cr(BO3)O₂。 该做法目前在国内外鲜有报道,其涂层具有优异 的红外发射率。





1 试验过程与测试方法

采用旋转喷雾造粒制备 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 粉末。 所用原始粉末为 NiO(99%, 1~3 μm)、Cr₂O₃ (99%, 1~3 μm)和 B₂O₃(99.9%, 1~3 μm)。按照化 学式 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 的元素配比称取相应质量的原 始粉末,加水混合,倒入浇磨机中循环研磨。在 循环过程中加入适量自制的粘结剂 (有机物)得到 前驱体料浆。将料浆用送料泵送入干燥塔,得到 前驱体粉末。

利用等离子喷涂制备 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 涂层。前 驱体粉末于 1 300 ℃ 的马弗炉中焙烧 36 h 得到焙 烧粉末,过 56 µm 筛。在 316 L(40 mm×50 mm× 3 mm) 基片先喷涂一层打底层 NiCoCrAIY,然后 喷涂焙烧粉末得到 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 高红外辐射涂 层。喷涂打底层是为了粗化基片,增强基片与陶 瓷涂层的结合性能。为方便比较,文中做了 A、 B、C、D 这 4 个喷涂试片,喷涂参数见表 1。

表1 等离子喷涂工艺参数

| Table 1 Parameters of plasma spraying | | | |
|--|-----------------|-----------------|--|
| Parameters | Bonding coating | Ceramic coating | |
| Current / A | 420 | 500 | |
| Voltage / V | 66 | 78 | |
| Flow rate of Ar / (L·min ⁻¹) | 30 | 30 | |
| Flow rate of $H_2 / (L \cdot min^{-1})$ | 1 | 5 | |
| Flow rate of $N_2 / (L \cdot min^{-1})$ | 1 | 4 | |
| Speed / $(m \cdot s^{-1})$ | 400 | 500 | |
| Distance / mm | 130 | 90 | |

采用 SEM(JSM-IT300) 观察喷雾造粒制得的 粉末及涂层表面和断面形貌。霍尔流量计测量焙 烧前后粉末的松装密度和流动性。利用 XRD(D8 Advance) 表征焙烧后粉末的物相组成。由于仪器 限制,无法直接测量 0.76~14 µm 波段发射率,故 分 0.76~2.5 µm 和 2.5~14 µm 两个波段分别测量。 紫外-可见-近红外分光光度仪 (UV-3600) 测量 0.76~2.5 µm 波段发射率,红外光谱仪 (Tensor27) 测量 2.5~14 µm波段发射率。2.5~14 µm 波段高温 数据由国家红外及工业电热产品质量监督检验中 心 (武汉)测量。试样在 900 ℃ 或 1 000 ℃ 环境中 保温 10 min 后,置于冷水中快速冷却,将一次加 热保温并冷却过程记为一次热震循环,重复热震 循环直至涂层脱落面积达到 10% 即认为涂层失效。

2 结果与讨论

2.1 粉末流动性与 SEM 表征

焙烧前后粉末的松装密度与流动性见表 2。 从表 2 中可以看出, 焙烧后的粉末流动性大幅度 降低, 松装密度增加。虽然焙烧后粉末流动性降 低了 76.24%, 但仍能够满足等离子喷涂的要求, 不会造成送料管阻塞。

表 2 粉末焙烧前后松装密度和流动性

Table 2Fluidity and apparent density of precursor and calcinedpowders

| Powder | Fluidity / $(s \cdot (50g)^{-1})$ | Apparent density / (g·cm ⁻³) |
|-----------------|-----------------------------------|--|
| Precursor powde | r 66.5 | 0.320 6 |
| Calcined powder | 117.2 | 0.739 2 |

图 2 是焙烧前和焙烧后粉末的 SEM 形貌。 图 3 是涂层的表面和断面 SEM 形貌。对比图 2(a) 和图 2(b),焙烧前粉末球形度较高、表面较为密 实,而焙烧后粉末由于粘结剂分解和物质发生化 学反应出现塌陷与收缩,表面变得十分粗糙,这 是导致流动性严重降低的主要原因。粉末粒径大



(a) Precursor powder, low magnification



(b) Precursor powder, high magnification



(c) Calcined powder, low magnification



(d) Calcined powder, high magnification

图 2 焙烧前后粉末表面的 SEM 形貌 Fig.2 SEM images of precursor and calcined powders



(a) Surface

(b) Cross section

约在 30~40 μm 的范围内。从图 2(d) 焙烧后粉末 表面 SEM 形貌可以看出,原始粉末发生固相反 应,生成了很多长条状的规则晶体,在长条状晶 体后面还有些许块状晶体。

从涂层的表面形貌 (图 3(a)) 中可以看出,涂 层表面有许多 1~10 μm 的孔洞,虚线 1、2 区域是 液相物质覆盖于涂层上冷却凝固后形成的,焙烧 时未参与反应的 B₂O₃ 在等离子火焰中融化形成无 定形态 B₂O₃^[14]。图 3(b) 中,基体、打底层和陶瓷 层分层明显,内部有一些孔洞,涂层间结合密实, 没有剥离,制备的陶瓷层厚度在 20~30 μm 之间。

2.2 XRD 分析

图 4 是焙烧后粉末的 XRD 图谱。分析结果表 明粉末经焙烧后形成了大量的 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 和少 许 NiCr₂O₄。Ni₂Cr(BO₃)O₂ 和 NiCr₂O₄ 晶体形状分 别为长条状和块状,这与图 2(b) 中的粉末表面 SEM 结果相吻合。但对比 Ni₂Cr(BO₃)O₂ (PDF 82-1025) 标准图谱,在焙烧后粉末 XRD 图谱中部分 衍射峰出现了轻微偏移,如实际衍射峰 35.78°和 标准衍射峰 35.47°的偏移。这是由于在焙烧形成 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 的过程中出现了少量的 Ni_xCr_yBO₅ 或 Ni_xCr_yBO₄ 杂相^[9]。这些杂相由于金属离子占位 不完全或者氧空位的出现造成了晶面间距变化, 使得衍射峰发生偏移。



Fig.4 XRD patterns of calcined powder

2.3 红外辐射性能分析

2.3.1 近红外波段光谱

图 5 为试样 A 在 0.76~2.5 μm 波段的红外吸收图谱。由基尔霍夫定律可知,物体的红外吸收

率等于其红外发射率,故图 5 的红外吸收图谱也就是涂层的红外发射图谱。Ni₂Cr(BO₃)O₂ 涂层的 发射率从 0.76 µm 附近的 0.94 逐渐降低至 2.5 µm 附近的 0.88,且这一波段发射率都在 0.88 以上, 通过 Origin 软件求得 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 涂层在 0.76~2.5 µm 波段的平均发射率为 0.894。因此 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 在近红外波段具有优异的红外发射 性能。



图 5 试片 A 在 0.76~2.5 µm 波段的红外吸收图谱

Fig.5 Infrared absorption spectrum of coating A in wave band from 0.76–2.5 μm

2.3.2 中远红外波段光谱

图 6 是同一涂层试样 A 在 2.5~14 μm 波段的 红外发射图谱。从图谱中可以看出该波段明显分 为两个阶段,即 2.5~8 μm 波段和 8~14 μm 波段。 2.5~8 μm 波段的发射率值在 0.88~0.90 之间波动, 而 8~14 μm 波段的发射率数值上升了一个台阶, 达到了 0.94~0.96,用 Origin 软件计算得到 2.5~14 μm 波段的平均发射率为 0.928。可见 Ni₂Cr(BO₃)O₂



图 6 试片 A 在 2.5~14 µm 波段的红外发射图谱 A function spectrum of coating A in wave ba

Fig.6 Infrared emission spectrum of coating A in wave band of 2.5–14 µm

在中远红外波段同样具有极其优异的红外发射 性能。

2.3.3 红外发射率结果分析

表 3 是 4 个喷涂试片在两个波段的发射率计 算结果。引言部分给出了 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 的晶体结 构,由于 Ni²⁺和 Cr³⁺半径不同,且各八面体中心 (即 M1、M2、M3 和 M4)的金属占位比例不同, 这将在 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 晶体中造成相当大的晶格畸 变、降低晶胞对称性,使得 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 对红外 辐射具有较强的声子吸收^[10-11]。在 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 中金属离子会出现价态变化, 2Me³⁺=Me²⁺+Me⁴⁺, 发生电子转移跃迁^[15];另一方面,平面基团 BO₃ 中硼原子外有 4 个电子,其中 3 个电子分别 与 3 个 O 原子形成共价键,游离的电子便很容易 发生电子转移跃迁^[16],这使得 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 对红 外辐射具有较强的电子吸收。因此,综合数据分 析,Ni₂Cr(BO₃)O₂ 是一种在 0.76~14 µm 波段优异 的高红外发射材料。

表 3 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 涂层的红外发射率

| Table 3 Infrared emissivity of Ni ₂ Cr(BO ₃)O ₂ coatings | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|---------------|
| Wave band / μm | А | В | С | D | Average value |
| 0.76–2.5 | 0.894 | 0.900 | 0.896 | 0.893 | 0.896 |
| 2.5-14 | 0.928 | 0.924 | 0.926 | 0.924 | 0.925 |

涂层的表面 SEM 形貌 (图 3(a))显示,涂层表 面有许多孔径为 1~10 μm 的孔洞,其大小与红外 辐射波长相匹配,可以被视为理想的黑体辐射 源,对涂层红外发射率的提高具有积极作用^[14,17]。 另外,涂层表面的无定形态 B₂O₃(图 3(a) 区域 1、 2)本身红外发射率较高,其覆盖于涂层表面,进 一步提升涂层的红外发射率^[14]。

由于条件的限制,只能测量 2.5~14 µm 波段 的高温红外发射率(表 4)。随着温度增加至 1000 ℃, 涂层在 2.5~14 µm 的发射率逐渐降低至 0.902,降 低了 2.49%。涂层在高温环境下依旧能保持较高

表 4 高温下 Ni2Cr(BO3)O2 涂层的红外发射率

Table 4 Infrared emissivity of $Ni_2Cr(BO_3)O_2$ coatings at high temperature

| Temperature / °C | Infrared emissivity (2.5-14 µm) |
|------------------|---------------------------------|
| Room temperature | 0.925 |
| 600 | 0.905 |
| 800 | 0.904 |
| 1 000 | 0.902 |

的发射性能。

2.4 热震性能

以涂层脱落面积达到 10% 所需次数对涂层热 震性能进行表征。将热震试片拍照后利用 Image J 软件计算脱落面积。热震试验结果见表 5。

表 5 Ni₂Cr(BO₃)O₂涂层热震试验结果

| Temperature / 10 °C | 10% of abscission | Infrared emissivity | | |
|------------------------|-------------------|---------------------|-----------|--|
| | area / times | 0.76–2.5 μm | 2.5–14 µm | |
| 900 | 37 | 0.878 | 0.898 | |
| 1 000 | 12 | 0.879 | 0.897 | |

热震后涂层分散脱落呈斑点状,斑点直径一般不超过 0.5 mm。脱落斑点最开始出现在试片 4 个角落,随后逐渐向中间扩散。直到脱落面积 达到总面积的 10%,900 ℃ 和 1 000 ℃ 热震试片 中间脱落部分占全部脱落的平均比例为 14.22% 和 17.71%,表明涂层即使脱落,其中间主体部分 依旧能保证较好的完整性。

涂层能承受 37 次 "900 ℃~水冷"热震试验, 远大于 11 次 "1 000 ℃~水冷"热震试验。测量红外 发射率, "900 ℃~水冷"热震后涂层在 0.76~2.5 µm 波段和 2.5~14 µm 波段的常温平均发射率为 0.878 和 0.898,相对于热震前发射率分别只降低 了 2.01% 和 2.92%。

3 结 论

(1) 喷雾造粒制备的 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 粉末流动 性良好,高温焙烧后由于粘结剂分解在粉末表面 留下许多孔洞,粉末表面变得更加粗糙,流动性 降低,但依旧能够满足等离子喷涂的要求,不会 阻塞设备。焙烧后粉末的组成主要是 Ni₂Cr(BO₃)O₂, 制备的涂层与基体结合较为紧密、无脱落。

(2) Ni₂Cr(BO₃)O₂ 涂层在 0.76~2.5 µm 波段的 发射率为 0.896,在 2.5~14 µm 波段的发射率 为 0.925,且 1000 ℃ 的环境下发射率仅下降 2.49%,是一种极其优秀的高红外发射材料。由于 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 晶胞内较为严重的晶格畸变以及活 跃的电子跃迁造成 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 这一材料对红外 辐射产生强烈的声子吸收和电子吸收,使其具有 较高的红外发射率。涂层表面大量的孔径为 1~10 µm 的孔洞可以被看作理想的黑体辐射源以及覆盖于 涂层表面发射率较高的无定形态 B₂O₃ 对涂层的红 外发射率都具有积极影响。

(3) Ni₂Cr(BO₃)O₂ 涂层能在 "900℃~水冷"热震 循环 37 次,抗热震性能良好。热震后在 0.76~ 2.5 µm 波段和 2.5~14 µm 波段的常温平均发射率 为 0.878 和 0.898。结合其高红外发射性能和优秀 的热震性能,认为 Ni₂Cr(BO₃)O₂ 涂层具备较高的 实用价值。

参考文献

- [1] 布丛郝, 贺刚, 李江涛. (Ca, Cr) 共掺 YAG 陶瓷的红外辐射性能研究[J]. 无机材料学报, 2016, 31(10): 1094-1098.
 BU C H, HE G, LI J T. Infrared emission property of (Ca, Cr) Co-doped YAG ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(10): 1094-1098 (in Chinese).
- [2] SHEN X M, LI L S, WU X R, et al. Infrared emissivity of Sr doped lanthanum manganites in coating form[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(31): 8116-8119.
- [3] 樊希安,张坚义,陆磊,等. 堇青石--铁氧体基复合节能涂层 的结构与红外辐射性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 7(42): 891-896.
 FAN X A, ZHANG J Y, LU L, et al. Microstructure and infrared radiation properties of cordierite-ferrite based energysaving composite coating[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 7(42): 891-896 (in Chinese).
- [4] CHENG X D, DUAN W, CHEN W, et al. Infrared radiation coatings fabricated by plasma spray[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 3(18): 448-450.
- [5] 程旭东,李丹虹,王晋春. NiCr 尖晶石型高温红外辐射涂 层材料的制备和研究[J]. 涂料工业, 2006, 36(1): 24-26. CHENG X D, LI D H, WANG J C. Preparation and study of NiCr spinel high temperature infrared radiation coating material[J]. Paint & Coatings Industry, 2006, 36(1): 24-26 (in Chinese).
- [6] CHENG X D, MIN J, ZHU Z Q, et al. Preparation of high emissivity NiCr₂O₄ powders with a spinel structure by spray drying[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2012, 19(2): 173-178.
- $\left[\ 7 \ \right] \ ZHU \ Z \ Q, \ CHENG \ X \ D, \ YE \ W \ P. \ Synthesis of \ NiCr_2O_4$

spinel coatings with high emissivity by plasma spraying[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2012, 19(3): 266-270.

- [8] KNYAZEV Y V, IVANOVA N B, KAZAK N V, et al. Crystal structure and magnetic properties of Mn substituted ludwigite Co₃O₂BO₃[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324(6): 923-927.
- [9] 李航空. MgO-In₂O₃-B₂O₃ 体系的相关系、新相结构及其性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
 LI H K. Crystal structure and properties of new compounds and phase relations in MgO-In₂O₃-B₂O₃ system[D]. Changsha: Central South University, 2014 (in Chinese).
- [10] LI H K, WANG L, CAI G M, et al. Synthesis and crystal structure of a novel ludwigite borate: Mg2InBO5[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 575: 104-108.
- [11] HAN Z, LIU J, LI X, et al. Ca²⁺-doped LaCrO3: A novel ener-gy-saving material with high infrared emissivity[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(9): 2705-2708.
- ZHANG S Y, CAO Q X, MA X H, et al. Effects of sintering temperatures on the infrared emissivity of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃[J].
 Applied Surface Science, 2012, 258(18): 7036-7038.
- [13] HUANG J P, FAN C L, SONG G P, et al. Enhanced infrared emissivity of CeO₂ coatings by La doping[J]. Applied Surface Science, 2013, 280: 605-609.
- [14] HE X D, LI Y B, WANG L D, et al. High emissivity coatings for high temperature application: Progress and prospect[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 5120-5129.
- [15] MENG S H, CHEN H B, HU J H, et al. Radiative properties characterization of ZrB₂-SiC-based ultrahigh temperature ceramic at high temperature[J]. Materials and Design, 2011, 32(1): 377-381.
- [16] MOSHKINA E, SOFRONOVA S, VELIGZHANIN A, et al. Magnetism and structure of Ni₂MnBO₅ ludwigite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 402: 69-75.
- [17] YUAN H P, LI J G, SHEN Q, et al. Preparation and microstructure of porous ZrB₂ ceramics using reactive spark plasma sintering method[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2015, 30(3): 512-515.

(责任编辑:王文宇)