

# 高发射率节能涂料及其应用

屠平亮 陈建康 周建初

(南京航空航天大学材料系, 江苏, 南京, 210016)

**摘要:** 讨论了高发射率涂料节能的条件. 制备了一种在1000°C仍保持高发射率的优质涂料, 并解决了涂料与金属基体的粘结工艺, 用此涂料制成增强辐射电阻带和复合炉衬, 得到的新炉比旧炉节能20~40%.

**关键词:** 发射率, 涂料, 节能.

## 引言

高发射率涂料是指在特定温度下, 发射与吸收电磁波强的涂料. 是否节能, 国内外都有争议, 有人认为涂料在低温下节能, 在中温(800~1000°C)无效<sup>[1]</sup>, 涂料节能的关键问题是: (1)要有高的热发射率, 并在中温区维持不变. (2)要有适当的使用方法, 扬长发射率高之长, 避吸收率高之短, 即应涂在发热元件及隔热性好的材料上, 如硅酸铝陶瓷纤维上. (3)要解决涂料与金属基体粘接的牢固度, 我们就上述关键问题进行了试验研究.

## 1 优质涂料的研制

文献[2-5]报道了国外几种高发射率涂料. 骨料(粉料)多用氧化物, 但氧化物本身发射率不高. 日本曾透露可用多种氧化物烧结提高其发射率, 但其工艺及机理未见报道. 国外对粘结剂未予报道. 我们以价廉易得的工业用 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为基本原料, 加入20~30%的 $\text{MnO}_2$ , 5~10%的 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}$ , 以及其它少量添加剂, 在1260~1280°C下烧结2~3h, 获得优质的涂料骨料. 由图1可见, 它在500~650°C各个波段的光谱发射率, 除比HfB稍低外, 优于其它涂料, 但HfB甚贵且有毒, 无实用可能.

几种材料的法向全发射率 $\epsilon_n$ 随温度的变化如图2所示, 可见本文涂料, 自650~1000°C均居高不下(1000°C以上限于设备条件未做试验). 试验表明, 加粘结剂固化后, 发射率基本不变. 我们也做过1100°C长期加热的抗老化试验, 发射率基本稳定.

在 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中加 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}$ 是必要的, 它们可促使 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在烧结中改变结构, 成为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; Mn、Co和Cu等原子起了掺杂作用. 另外加入一些添加剂, 可进一

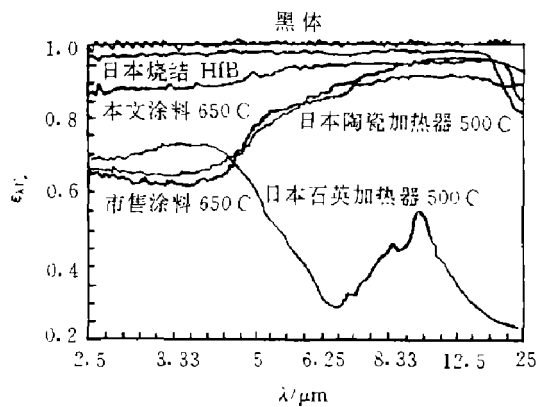


图 1 几种涂料及加热器的光谱发射率  
Fig. 1 Spectral emissivities of some coatings and heating apparatus

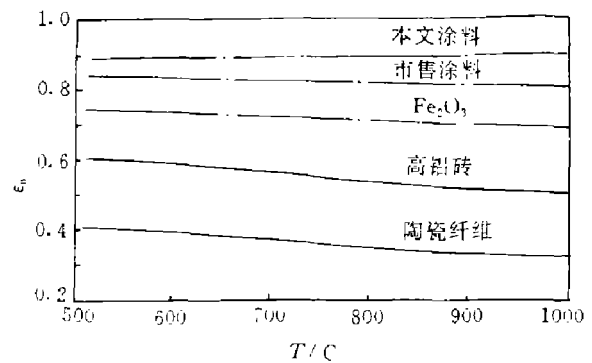


图 2 几种材料的  $\epsilon_n$  随温度的变化  
Fig. 2 Temperature dependence of emissivity  $\epsilon_n$  for some materials

步提高其发射率. 烧结温度的影响十分显著, 几种氧化物的混合物, 烧结前发射率甚低, 在空气中分别在 950°C、1150°C 和 1265°C 烧结 2 h, 其发射率依次明显提高. 随着烧结温度的上升, 烧结产物的硬度和线收缩率也依次提高, 说明温度越高, 反应越完全, X-光衍射结构分析结果也说明了这一点.

上述多种氧化物的混合物, 烧结后颜色由棕红变为深黑, 并出现强磁性. 用旋靶 X 光衍射仪测试, 1265°C 烧结 2 h 后产物的衍射谱如图 3 所示, 可见没有原来的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuO}$  晶相, 而出现了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 还出现了多种元素的复杂氧化物, 如  $\text{CuFeMnO}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  等新相. 1095°C 烧结的结果与此类似, 但有部份  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 说明反应不完全.

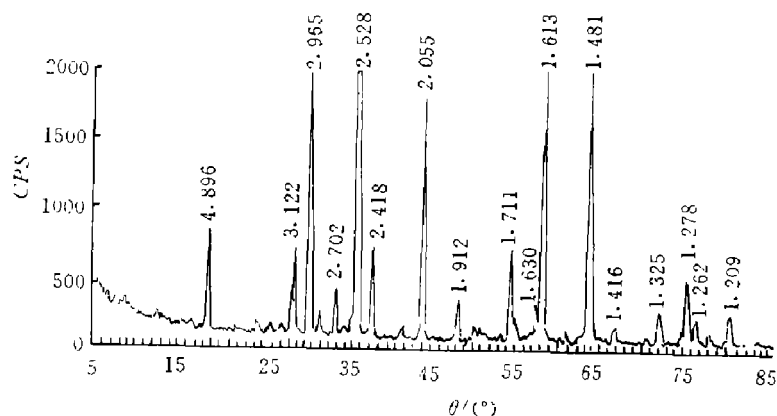


图 3 1265°C 烧结时试样的 X 射线衍射谱  
(D/MAX- $\Gamma$ A X 射线衍射仪 Cu/石墨 40 kV 150 ma)  
Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of sample sintered at 1265°C

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  属于反型尖晶石结构,  $\text{O}^{2-}$  离子作面心立方紧密堆积, 每个晶胞含有 32 个  $\text{O}^{2-}$  离子, 可以表示为  $\text{Fe}_8^{2+}\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{32}^{2-}$ . 在它的晶胞中, 8 个  $\text{Fe}^{2+}$  离子进入八面体空隙, 而  $\text{Fe}^{3+}$  除 8 个进入八面体空隙, 还有八个进入四面体空隙. 尖晶石型化合物的通式为

$AB_2O_4$ , 其中 A 可以是  $Mg^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  等二价阳离子, B 可以是  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$  等三价阳离子. 在我们的试验情况下, 显然是八面体空隙中的  $Fe^{2+}$ , 部份为  $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  所取代. 八面体空隙的配位数为 6, 当配位数为 6 时,  $Fe^{2+}$  的离子半径为  $0.78 \times 10^{-4} \mu m$ ,  $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  的离子半径分别为  $0.83 \times 10^{-4} \mu m$ 、 $0.745 \times 10^{-4} \mu m$  和  $0.73 \times 10^{-4} \mu m$ , 后三者的离子半径与  $Fe^{2+}$  的离子半径相近, 但不相等, 它们取代  $Fe^{2+}$  进入八面体空隙, 起了掺杂作用, 必然引起晶格畸变, 并导致分子振动和转动状态的改变, 在局部地区形成杂质能级, 增加了电子从满带跃迁到导带的可能性. 本征能级与杂质能级的跃迁, 产生的光吸收波长总是比基本波长长, 杂质吸收有可能使基本吸收的波长向近红外波段方向扩展, 从而使低波段区吸收系数增加, 提高这一波段的光谱发射率. 杂质还可能产生比热激发更多的载流子, 增加自由载流子的吸收, 这便是多种氧化物反应烧结后, 发射率大幅度提高的原因.

由于烧结温度高于使用温度, 涂料的晶格组织比较稳定, 所以使用中不会老化.

## 2 涂层与金属基体的粘结

陶瓷涂层的晶体结构与金属发热元件不同, 彼此很难互溶, 所以它们之间的粘接是个难题. 采用有机粘结剂不能耐受高温, 市售无机粘结剂粘结不牢. 本文采用的热化学反应法<sup>[6]</sup>是一项新技术, 我们将含有  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$  胶粒 (尺寸为 nm 级) 的水基悬浮液, 涂在经过净化活化的金属表面上, 经室温阴干, 并在  $90 \sim 100^\circ C$  下烘干, 然后在  $700 \sim 750^\circ C$  下固化 1 h 即可. 这样涂层与金属基体不仅形成机械结合, 而且形成了化学结合.

涂层的结合力通常用试片的冷弯角度及抗热震击性能来表征. 试验表明, 我们的涂层试片可冷弯  $120^\circ$ , 在  $1100^\circ C$  下淬水 5 次不掉. 其结合力远高于 HB5341-86, 也比国外几种涂层好. 从 1989 年开始, 我们用此方法制备的涂层电阻带, 在使用中从未脱落.

在 1Cr18Ni9Ti 试片上用此方法涂了高发射率涂料, 其界面的电子探针微区成份分析如图 4 所示. 值得注意的是: (1) 界面成份是阶梯过渡而非突变; (2) Si 的分布集中在涂层与金属基体的界面上. 这表明界面已出现了某些富 Si 的复合氧化物相, 它一面与涂层的氧化物相连, 一面又与金属表面自然形成的氧化物 (氧化铬、氧化镍、氧化铁) 结合良好, 这便是用此法制备涂层结合力强的原因.

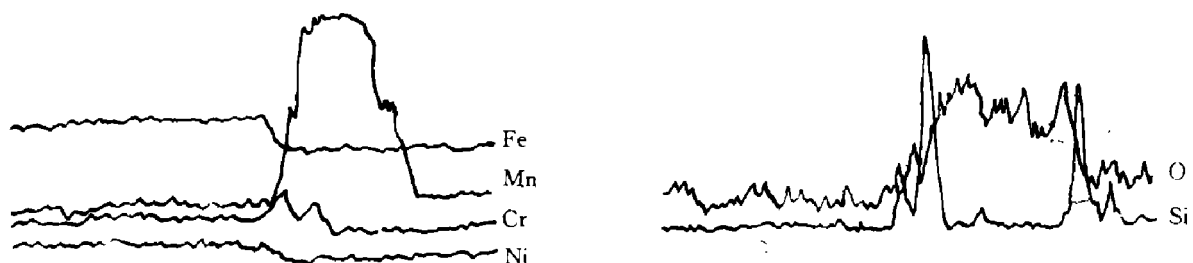


图 4 涂层基体及界面的电子探针分析

Fig. 4 SEM morphology and profiles of elements in coating matrix and at interface

### 3 在工业炉上的应用及节能效果

我们将涂料用于生产性电阻炉上, 主要采取两项措施: (1) 加热元件采用经过扭转的电阻带, 在面向炉膛工件的一侧涂上涂料, 使加热元件发出热量的定向辐射得到加强。(2) 炉衬采用复合结构, 以轻质砖为骨架, 内侧贴上 20 mm 的硅酸铝陶瓷纤维毡, 毡的表面涂上涂料, 从而提高陶瓷纤维毡的强度和发射率, 低导热性的陶瓷纤维毡可以抑制涂料吸收率高的缺点, 两者结合可相得益彰<sup>[7]</sup>。用此方法新造和改造了电阻炉数百台, 都收到高效节能效果。两台样机经国家电炉质量监督中心实测, 其性能指标见表 1, 空炉升温到 950°C 所需时间以及空炉能耗都远低于国家标准。新旧炉子对比, 实际节能效果大于 20~40% (见表 2)。此项技术获得能源部推广, 还被国务院、国家科委列入新技术推广项目。

表 1 样机主要指标实测值

Table 1 Measured main performances of sample furnaces

试验项目	JB4311.5-91	RJ2-60-9 型	GB10966.1-89	RX3-45-9 型
	要求	样机实测	要求	样机实测
空炉升温时间 (h)	≤ 3.0	0.379	≤ 2.5	0.925
空炉损失 (kW)	≤ 11	6.82	≤ 9	7.82
炉温稳定度 (°C)	±10	±1.7	±10	±0.55
空炉能耗 (kW·h)	≤ 450	193.6	≤ 320	196.4

表 2 用户实际节电效果

Table 2 The actual energy-saving effects reported by users

使用单位	炉型	节电效果
株州南方动力公司	RX3-75-9	升温节电 45.2%, 总节电 37.78%
山东博山锻压厂	RX3-75-9	升温节电 55.6%, 保温节电 21%
浙江安吉机动车辆厂	RX3-75-9	升温节电 70%, 总节电 57%
南京晨光机器厂	RT2-75-9	热效率由 24.5% 提高到 45%
苏州车升电炉厂	RJ2-60-9	造炉 20 余台, 节电 30~50%
江汉油田	3×3×12m <sup>3</sup> 大退火炉	上海交通大学设计, 比常规设计降低功耗 30%

此涂料也可在低温场合应用, 长春远红外设备元件厂、安徽无为工矿电器厂用此涂料解决了与金属发热元件的粘结问题, 并提高了烘道的发射率。涂料在燃料炉窑上, 也有广阔应用前景, 炉壁涂上了涂料, 除提高发射率, 加强辐射传热外, 还改变了燃烧产物 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 的发射波谱, 使其由断续波谱变为连续波谱, 炉壁发射的热量能较好地被钢件吸收。

### 4 结语

(1) 使用高发射率涂料可以节能, 但必须在使用温度下有高发射率, 并且采取合适的

工艺措施.

(2) 以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为基料, 加  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  等添加剂, 烧结后形成反型尖晶石结构的  $\text{Fe}_8^{2+}\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{32}^{2-}$ , 其中部份 Fe 离子为 Mn、Co、Cu 离子取代, 起了掺杂作用, 提高了发射率.

(3) 以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的水悬浮液作粘结剂, 用热化学反应法制备的涂层, 与金属基体粘结牢固.

(4) 在电阻炉上采用有涂料的电阻带和复合炉衬, 可以做到高效节能, 涂料在燃料炉窑上也有良好的应用前景.

**致谢:** 感谢上海交通大学潘健夫教授, 中国科学院上海技术物理研究所糜正瑜副研究员, 国家电炉质量监督测试中心孙贺一高工, 江苏机电研究所研究员级高工徐安达等同志的支持与指导.

#### 参考文献

- 1 周建初等. 电炉, 1990;(5):32-35
- 2 H Beven Co. *Ceramic Industrial J.*, 1988;97(6):26-27
- 3 Clement G. *Heat Treatment of Metals*, 1986;13(3):76-79
- 4 Hellander J. *Industrial Heating*, 1990;57(7):22-25
- 5 高岛广夫. セラシッフス, 1989;24(4):754-863
- 6 石井乔. 东芝レビエー, 1989;44(11):875-877
- 7 周建初等. 金属热处理, 1992;(3):19-23

## HIGH EMISSIVITY COATING AND ITS APPLICATION FOR ENERGY-SAVING

TU PINGLIANG, CHEN JIANKANG, ZHOU JIANCHU

(*Department of Materials, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China*)

**Abstract:** The conditions for energy saving of high emissivity coating are discussed. A kind of high-quality coating with high emissivity up to  $1000^\circ\text{C}$  was prepared. The technology of adhesion of coating to metallic substrate was solved. Using the coating, the emissivity-enhanced resistance tapes and complex furnace linings were manufactured. New furnaces obtained by using the coating provide 20~40% energy saving as compared with the old furnaces.

**Key words:** emissivity, coating, energy-saving.