

SiO₂ 包覆对稀土磷光粉在涂层中发光性能的影响

李文生¹, 唐丽芳¹, 何玲¹, 胡春霞^{1,2}, 赵文杰¹, 闫旺¹

(1. 兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州工业学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 为了防止稀土磷光粉在复合涂层中的发光猝灭, 利用溶胶-凝胶法对稀土磷光粉 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 进行表面包覆, 制备 SiO₂-SrAl₂O₄ 包覆粉体, 再用冷喷涂技术在 45# 钢基体上制备 Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ (未包覆/包覆) 复合涂层, 通过发光现象实现对涂层摩擦磨损状况的监测。采用 SEM、激光粒度分析等技术对包覆粉体进行表征, 再结合 SEM、F97 Pro 荧光分光光度计等研究和检测复合涂层微观组织、微区成分及其发光性能, 探究冷喷涂过程中磷光粉的发光猝灭机理及 SiO₂ 包覆防猝灭工艺效果。结果表明, 稀土磷光粉与 Fe、Mn、Ni 等金属元素接触以及喷涂粒子相互高速撞击是造成冷喷涂层发光性猝灭的主要原因。溶胶-凝胶法能够制备具有核-壳结构 SiO₂-SrAl₂O₄ 包覆粉体, 形成的 SiO₂ 壳层结构较好地改善了粉体表面形貌, 使得包覆粉体表面较为平整圆润, 硬度明显增大, 涂层组织过渡良好, 发光性能更优。

关键词: 冷喷涂; 磷光复合涂层; 猝灭; SiO₂ 包覆; 发光性能

中图分类号: TQ422

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2330-08

稀土长余辉发光材料属于近代高科技功能材料, 而 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 发光材料与传统的硫化物为基底的长余辉材料(如: ZnS:Cu, Co)相比, 由于其拥有余辉时间长、余辉亮度高、化学稳定性好、不含放射性物质、可重复使用等优点^[1,2], 并充分利用周围自然光源吸光蓄光, 这种吸收光-储存光-发光-再吸收光的过程可无限循环, 因此是一种“绿色”的光源材料^[3-5], 符合环保要求的新型长余辉发光材料。李文生^[6]采用真空热压烧结将高铝青铜减摩耐磨合金粉末与稀土磷光粉体 (SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 和 BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺) 复合, 制备了新型耐磨复合发光涂层, 涂层黄绿光发射主峰位于 510 nm。实现了经紫外灯激发照射, 磨损后磨损部位能否发光以快速检测涂层是否存在的目的。但复合涂层发光性能与发光粉末相比大幅度降低, He^[7]将初始电子浓度和能级结构引入磷光复合涂层中 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 发光猝灭机理模型, 认为接触猝灭是影响热压烧结涂层发光性能的主要因素。闫旺^[8]利用溶胶-凝胶法将 SiO₂ 包覆到磷光粉 SrAl₂O₄ 表面, 研究了包覆工艺与包覆效果的对比关系, 证实了包覆比为 10% 时包覆磷光粉的发光性能最佳。

冷喷涂与火焰、电弧、等离子、爆炸等热喷涂相

比, 最大的工艺特点在于其较低的喷涂温度(100~600 °C)。这一特征赋予冷喷涂如下优势: 喷涂粒子不熔化, 发生相变、氧化、分解甚至晶粒长大的驱动力都较小, 适合于制备 Cu、Ti、Al 等金属涂层以及纳米和非晶特种涂层; 对基体热影响小, 界面热应力相对较低, 有利于提高界面结合及获得超厚涂层^[9-11]。稀土磷光粉在冷喷涂过程中因受机械外力和同金属接触可能发生机械猝灭^[12-14]和金属接触猝灭^[15,16]。本研究尝试采用溶胶-凝胶技术^[17], 在磷光粉颗粒表面包覆 SiO₂ 薄膜, 并结合冷喷涂设备制备磷光复合涂层, 研究了包覆前后复合涂层发光性能, 以期对稀土磷光粉在冷喷涂过程中的猝灭机理提供理论指导。

1 实验

高铝青铜 (Cu-14Al-X) 合金粉末由兰州理工大学合金粉末责任有限公司采用气雾化法制备, 粒径 35~50 μm, 其成分如表 1 所示。发光材料磷光粉 (SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺) 选择商用长余辉发光粉, 粉末平均粒径约 20 μm。

以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体, 无水乙醇 (EtOH)、蒸馏水、稀硝酸为包覆材料, 采用溶胶-

收稿日期: 2018-07-15

基金项目: 国家国际科技合作项目(2015DRF51090); 国家自然科学基金项目(51674130); 甘肃省支撑计划项目(1504JKCA023, 1604WKCA008)

作者简介: 李文生, 男, 1973 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973567, E-mail: liws@lut.edu.cn

表 1 高铝青铜合金粉末成分

Table 1 Composition of Cu-14Al-X alloy powder

Ingredient	Content, ω/%
Cu	70~80
Al	12.0~14.0
Fe	2~4
Mn	0.8~2.0
Ni	0.5~2.0
Co	0.5~2.5
Others	0.5~2.0

凝胶法制备 SiO₂-SrAl₂O₄ 包覆粉体。按 10% 的包覆比将正硅酸乙酯、无水乙醇、蒸馏水按 1:3:5 比例混合均匀, 并滴加一定量的稀硝酸调节混合溶液的 pH 为 4, 然后用磁力搅拌器搅拌 25 min, 使得溶液混合充分, 陈化 2 h 形成透明溶胶。再将磷光粉加入该溶胶中继续搅拌, 在温度 70 °C 下发生反应, 时间控制在 40 min, 在磷光粉颗粒表面形成适当厚度的凝胶包覆层。包覆实验完成后将凝胶包覆颗粒在 300 °C 煅烧 5 h 脱水去碳, 获得纯 SiO₂ 包覆磷光粉作为包覆后磷光粉待用。

将高铝青铜粉末与包覆前/后 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 粉末按体积比 7:3 称量^[18], 用 TD-2 型三维涡旋混料机混合 4 h 后, 为喷涂待用。

喷涂基材选用 45# 钢, 喷涂前用乙醇清洗去除油污, 随后对其表面进行喷砂处理以除去表面的氧化膜来提高表面活性, 并增大表面的粗糙度。

采用白俄罗斯国立技术大学“科技园区”独立发明的 GDU-3-15 型冷气体动力喷涂设备, 通过调节喷涂距离 (10~50 mm), 制备不同喷涂距离时的磷光复合涂层。喷涂工艺参数如表 2 所示。

用附带 EDS 能谱仪的 JSM-6700F 型场发射扫描

表 2 冷喷涂工艺参数

Table 2 Main parameters of cold spray process

Parameter	Value
Powder ratio	7:3
Powder feeding rate/r·min ⁻¹	0.5
Spraying temperature range/°C	493~510
Spray distance/mm	10/20/30/40/50
Pressure/MPa	1.2
Moving speed of spray gun/mm·min ⁻¹	400

电子显微镜 (SEM) 对包覆前后磷光粉、复合涂层表面及界面结合处进行表面形貌观察、显微组织及微区成分分析。用 F97 Pro 荧光分光光度计测定包覆前/后 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 粉末和磷光复合涂层发射光谱。用 CFC-900E 型荧光显微镜观察涂层荧光显微组织。采用 Image Pro 6.0 软件定量金相法分析磷光粉包覆前后复合涂层中磷光粒子的沉积分布。利用 MasterSizer2000 激光粒度分析仪测定包覆前后磷光粉 SrAl₂O₄ 平均粒度。用 HBRVU-187.5 型布洛维光学硬度计测量基体及喷涂粉末宏观硬度。

2 实验结果

2.1 SiO₂-SrAl₂O₄ 包覆粉体

图 1 为包覆前后磷光粉 SEM 形貌。可以看出包覆前磷光粉呈浅灰色, 粉体表面比较粗糙, 边缘呈不规则状 (如图 1a)。经溶胶-凝胶法包覆的包覆后磷光粉表面出现深灰黑色二氧化硅包覆膜层 (如图 1b)。图 1c 为 SiO₂-SrAl₂O₄ 包覆粉体能谱分析照片, 位于白框内部的点 13 位置处的 SiO₂-SrAl₂O₄ 粒子中 Si 元素较多, Sr 元素较少 (如表 3 所示)。可见, SiO₂-SrAl₂O₄ 粒子表面元素以 Si 为主, 少量 Sr 的出现是由于 SiO₂ 包覆层的不完全壳状结构和包覆薄层的存在, 光电子通过孔隙或包覆薄层作用于 SrAl₂O₄ 表面所致。

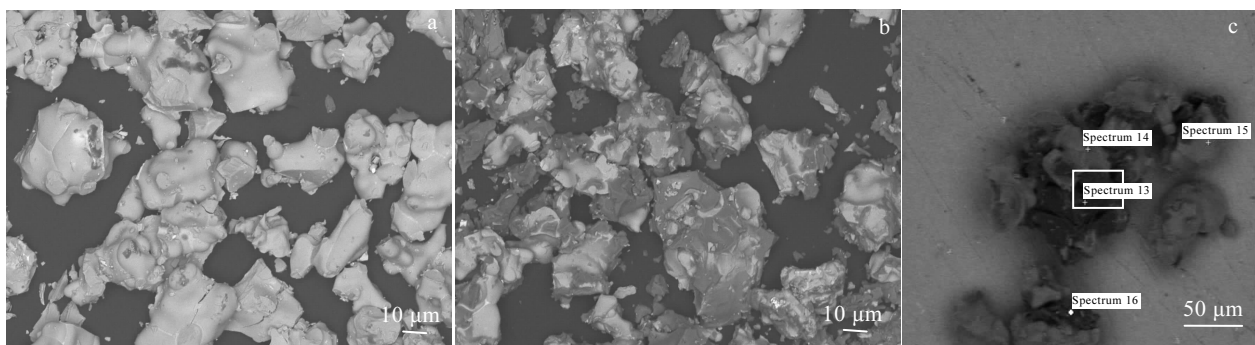


图 1 包覆前后磷光粉 SEM 形貌及 EDS 能谱分析位置

Fig.1 SEM images (a, b) and EDS analysis position (c) of powders: (a) uncoated SrAl₂O₄, (b) coated SrAl₂O₄, and (c) SiO₂-SrAl₂O₄

表 3 图1c中位置13包覆后涂层表面EDS微区元素分析

Table 3 EDS element analysis of coated Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ composite coating of spectrum 13 in Fig.1c

Element	Content	
	ω/%	at%
Si	65.6	2.9
O	30.0	2.2
Al	3.9	0.6
Sr	0.5	3.3

图 2 为包覆前后磷光粉 SrAl₂O₄ 的激光粒度分析, 未包覆 SrAl₂O₄ 粉末平均粒径 $d_{0.5}=21.300 \mu\text{m}$, 而包覆后磷光粉 $d_{0.5}=24.518 \mu\text{m}$ 。这是由于磷光粉表面包覆了一层 SiO₂ 的缘故, 说明包覆效果良好。

图 3 为包覆前后磷光粉 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 的 XRD 图谱。包覆后磷光粉衍射峰形状和宽度未发生太大变化。物相主相仍是 SrAl₂O₄, 与 JCPDS(NO.74-794) 标准卡片吻合, 属于六方晶系, 这说明包覆后不影响晶体结构。在包覆粉体的 XRD 图谱中未发现 SiO₂ 相, 说明包覆后形成 SiO₂ 在 SrAl₂O₄ 表面只有范德华力的物理作用, 没有新的化学键和结构生成, 包覆的 SiO₂ 为无定型态^[19]。

表 4 为 45# 钢基体、Cu-14Al-X 粉末、包覆前后稀土磷光粉 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 粉末硬度值, 包覆后的 SiO₂-SrAl₂O₄ 包覆粉体硬度大于未包覆 SrAl₂O₄ 粉体, 可知生成的 SiO₂ 包覆层为硬质壳层。

2.2 磷光复合涂层组织及形貌

图 4 为磷光复合涂层表面形貌。由图 4a、4b 可以明显看出未包覆涂层表面存在少量孔隙与凹坑(见图 4b 中局部放大区域)。图 4c、4d 是包覆后涂层表面形貌。可以观察到包覆后涂层中未出现明显的孔隙与凹坑, 粉末颗粒因发生强塑性变形而以层状堆叠的形式形成涂层, 涂层表面平整、致密。

图 5 为包覆前后复合涂层表面形貌及包覆后涂层局部放大区域 EDS 能谱分析结果(如表 5 所示)。如图 5a 所示未包覆涂层表面形貌, 灰白区域为 Cu-14Al-X, 浅灰色区域为磷光粉 SrAl₂O₄。图 5b、5c

为包覆后涂层表面形貌, 对比图 5a 和 5b, 图 5b 中多出深灰黑色区域, 该区域为 SiO₂ 包覆层。结合图 5b、5c 可知, 生成了较均匀的不完全壳状 SiO₂ 包覆膜层。

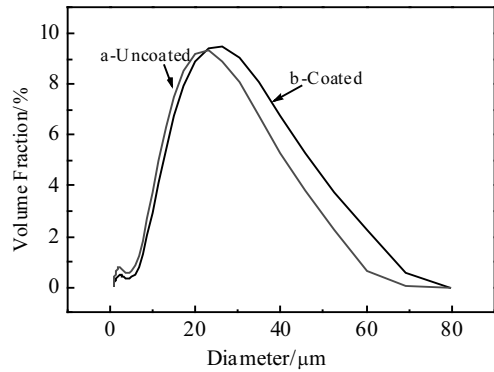


图 2 包覆前后 SrAl₂O₄ 粉末粒度分布

Fig.2 Particle size distribution of SrAl₂O₄ powder

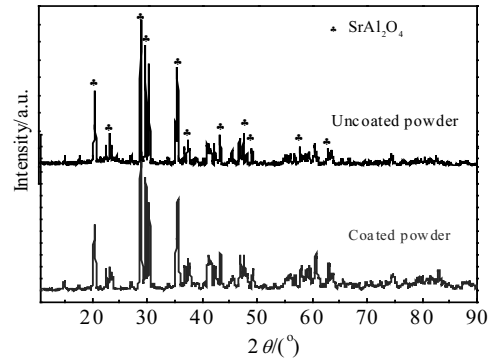


图 3 包覆前后磷光粉 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of uncoated and coated SrAl₂O₄ powder

表 4 复合材料显微硬度值

Table 4 Microhardness test of composite materials

Sample (region)	Microhardness, HV/MPa
45# steel substrate	1800~2300
Cu-14Al-X particle	2350~2400
Uncoated SrAl ₂ O ₄ particle	3800~4100
Coated SrAl ₂ O ₄ particle	5600~5900

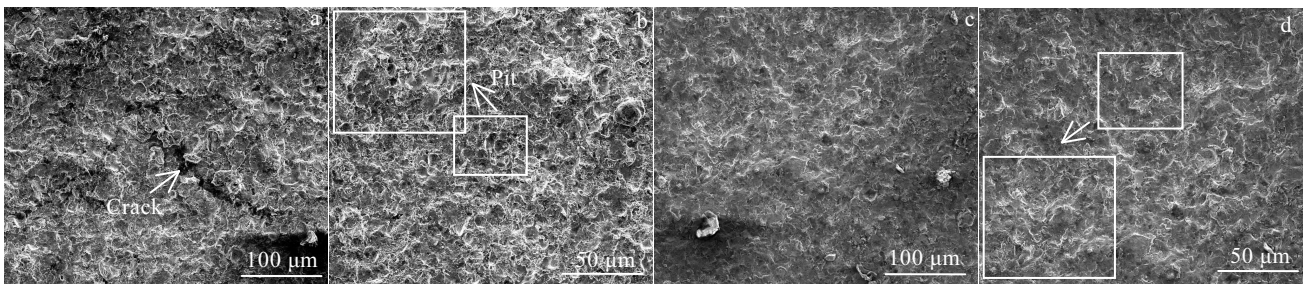


图 4 磷光复合涂层表面形貌

Fig.4 SEM images of Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ composite coating: (a, b) uncoated coating and (c, d) coated coating

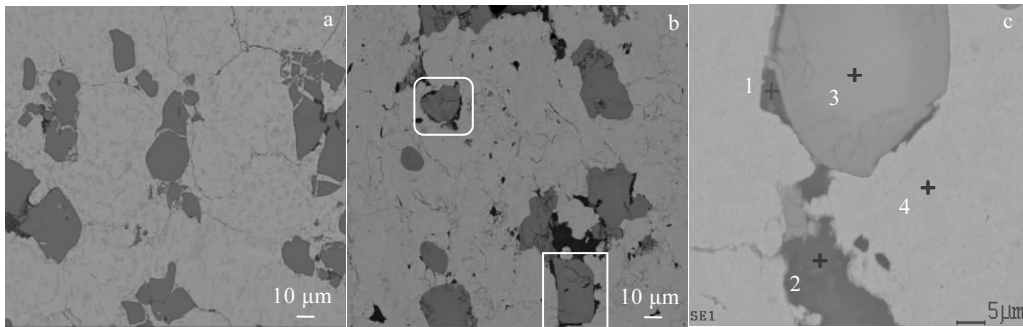
图5 磷光复合涂层Cu-14Al-X/SrAl₂O₄表面形貌Fig.5 Surface micrographs of Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ composite coating: (a) uncoated coating and (b, c) coated coating

表5 图5c中包覆后涂层表面EDS微区元素分析

Table 5 EDS element analysis of coated Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ composite coating in Fig.5c

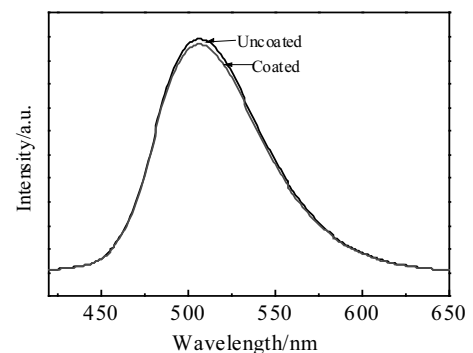
Element	Zone 1		Zone 2		Zone 3		Zone 4	
	ω/%	at%	ω/%	at%	ω/%	at%	ω/%	at%
O K	47.63	61.38	51.59	65.17	25.62	50.52	-	-
Al K	5.9	4.51	-	-	28.04	32.79	15.26	29.77
Si K	46.47	34.11	48.41	34.83	-	-	-	-
Sr L	-	-	-	-	46.34	16.69	-	-
Cu K	-	-	-	-	-	-	84.74	70.23

2.3 包覆前后磷光粉及复合涂层发光性能

图6为包覆前后磷光粉发射光谱。从图中可以看出包覆前后粉末的发射光谱曲线峰型基本相同, 显示为宽带发射, 发射主峰位置均在507 nm附近, 包覆的SiO₂膜层并没有使发射主峰位置发生变化, 属于典型的稀土元素Eu²⁺离子4f⁶5d¹→4f⁷跃迁^[20,21], 且包膜后的磷光粉晶体结构并未改变, 稀土元素Eu²⁺的晶格结构与包膜前相同, 包覆前后的发射中心都是Eu离子^[22,23], 只是包覆后磷光粉发射光谱的峰值高度相对降低。因为包覆层对光的遮挡作用, 所以包覆后粉末的亮度略低于未包覆粉末^[8,24]。

图7为包覆前后磷光复合涂层宏观照片。图7a、7c分别为包覆前后复合涂层在自然光照条件下照片。图7b、7d分别为包覆前后涂层在暗室环境经紫外灯激发照射1 min后的宏观发光照片。可较直观地观察到包覆改性后的复合涂层发光强度更高、发出的黄绿色光更亮。

图8为包覆前后磷光复合涂层发射光谱。包覆前后涂层拥有相同的发射光谱, 发射主峰位置并未发生移动。且包覆磷光粉复合涂层发光强度有了明显提高, 这与图7b、7d所示复合涂层宏观发光拥有相同的规律, 包覆后磷光粉复合涂层发光性能更优, 但与图6中包覆前后SrAl₂O₄粉末发光强度规律相反。说明包覆工艺在冷喷涂过程中的防猝灭效果较大幅度地弥补了包覆层对光的遮挡作用所引起的发光略微降低的不足。

图6 包覆前后SrAl₂O₄粉末发射光谱Fig.6 Emission spectra of uncoated and coated SrAl₂O₄ powder

3 分析与讨论

3.1 SiO₂ 包覆对涂层组织及结构的影响

如图4所示涂层表面形貌, 包覆后磷光粉复合涂层中未出现明显的孔隙与凹坑, 涂层表面平整、致密。包覆前磷光粉复合涂层中孔隙和凹坑的出现是由于高速运动的粉末颗粒在发生相互碰撞过程中有一些颗粒被撞击碎裂, 部分碎渣飞溅出去无法沉积在涂层表面, 同时还有一部分粉末颗粒尽管没有发生破碎现象, 但与已沉积涂层表面高速撞击后, 由于撞击速度过大而发生反弹, 从而在涂层表面以孔隙和凹坑的形式显现

出来^[25,26]。而包覆后涂层表面形貌得到较大程度改善, 涂层表面平整、致密, 未出现明显的孔隙与凹坑(见图 4c、4d)。主要因为包覆上的 SiO₂ 硬质壳层具有增强作用, 赋予包覆后涂层抗冲蚀和抗冲击的优良性能^[27], 所以包覆后铝酸锶颗粒与已沉积涂层结合良好, 表面更加平整致密。

如图 9a、9b 所示包覆前后磷光复合涂层横截面形貌, 包覆前后涂层均呈层状结构。表 4 为各材料显微硬度, 45# 钢基板、高铝青铜颗粒、未包覆铝酸锶颗粒、包覆后铝酸锶颗粒的硬度依次增大, 喷涂粉末与 45# 钢基板之间均属于硬颗粒/软基板关系。周香林等^[28]认为相同基板时, 喷涂粉末颗粒硬度越大, 沉积层与基板界面明显更粗糙, 弹坑深度更大(如图 9b 所示), 颗粒的变形程度依次减小, 所以包有 SiO₂ 膜层的铝酸锶颗粒变形程度减小, 颗粒不易发生碎裂, 从而保持良好的发光性能。同时未包覆铝酸锶颗粒变形程度不充分或部分在变形过程中发生破碎而飞溅, 所以铝

酸锶颗粒/基板的交界处容易形成孔洞, 如图 9a 中箭头所示, 从而涂层致密性下降, 而包覆后的铝酸锶颗粒硬度增大, 在冷喷涂过程中与 45# 钢基板接触发生高速碰撞, 基板发生严重形变, 界面粗糙度增大, 涂层与基板相互接触的面积增大, 两者更容易形成机械咬合和互锁(如图 9b 白框内所示), 涂层界面结合更好, 即包覆后涂层致密性优于未包覆涂层。此外, 如图 10a、10b 所示包覆前后磷光复合涂层荧光显微照片, 经采用 Image Pro Plus 6.0 软件定量金相法计算得包覆前后涂层中磷光粒子分别占涂层表面积的 6.8% 和 8.6%, 得到如图 10c、10d 所示磷光粒子沉积分布图, 计算得到包覆后的涂层中磷光粒子分布数目及面积大于未包涂层。证明了在冷喷涂过程中, 因为 SiO₂-SrAl₂O₄ 包覆粉体的存在, 使得包覆后涂层界面结合更好, 涂层表面更加致密, 且稀土磷光粉 SrAl₂O₄ 沉积率增大。同时, 在 SrAl₂O₄ 颗粒表面包覆的 SiO₂ 膜层可有效保护磷光粒子, 防止发生猝灭现象。

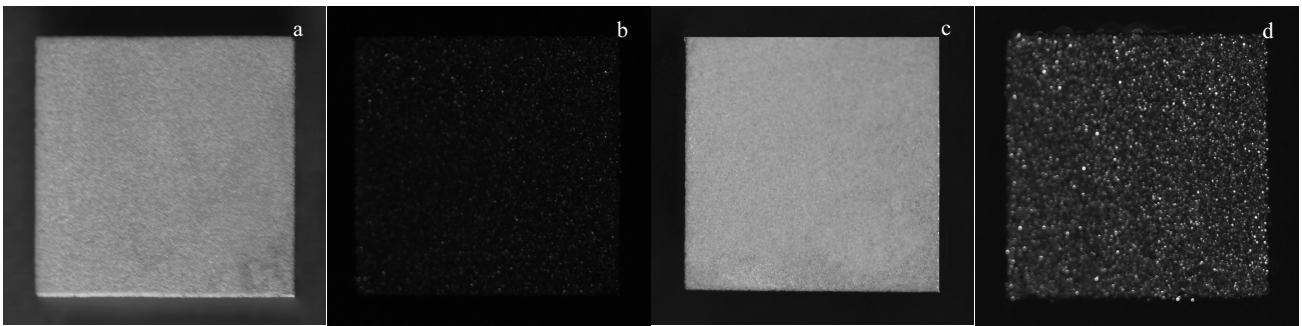


图 7 磷光复合涂层 Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ 宏观发光照片

Fig.7 Macroscopic luminescence photo of Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ composite coating: (a) uncoated in natural light; (b) uncoated excited by UV light; (c) coated in natural light; (d) coated excited by UV light

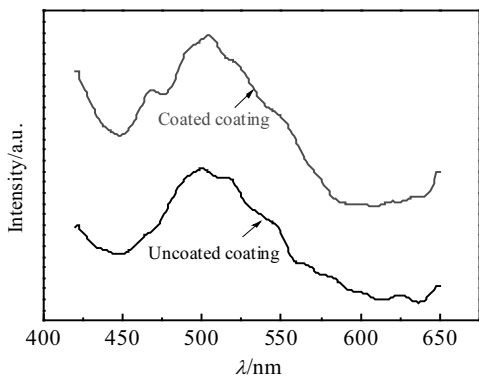
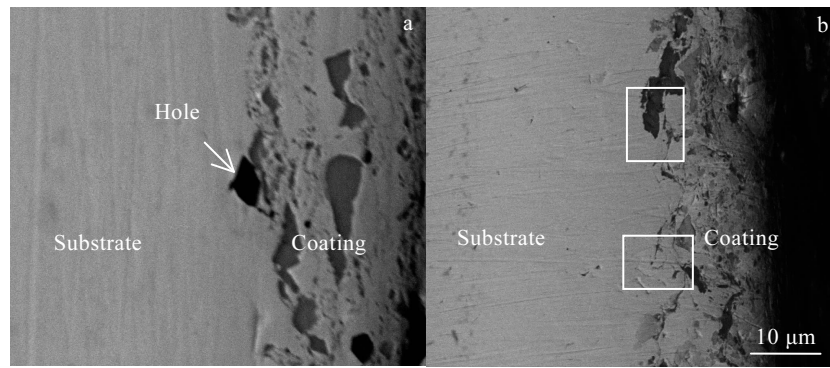
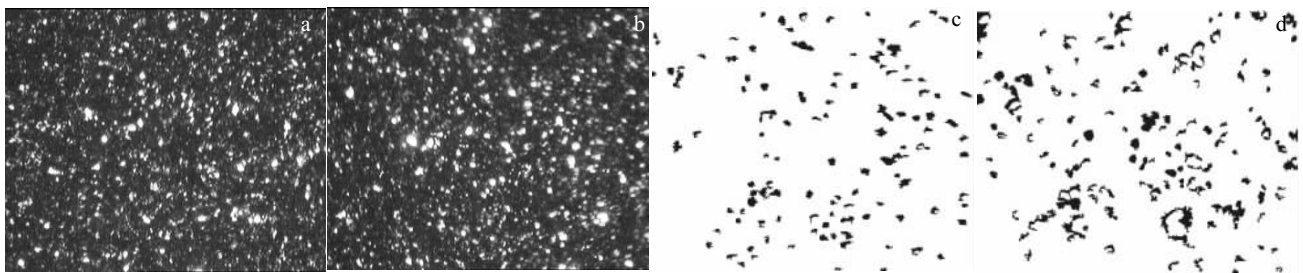


图 8 磷光复合涂层 Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ 发射光谱

Fig.8 Emission spectrum of Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ composite coating

3.2 SiO₂ 包覆稀土磷光粉对复合涂层发光性能的影响

如图 7b、7d 所示涂层宏观发光, 包覆后复合涂层发光强度更高、发出的黄绿色光更亮。图 8 所示包覆前后磷光复合涂层发射光谱, 包覆后复合涂层发光强度更高。说明在冷喷涂过程中, 由于喷涂工艺的原因, 稀土磷光粉 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 发光性发生猝灭。首先, 因为冷喷涂过程机械外力较大, 从而喷涂临界速度较大, 使得磷光复合涂层可能发生机械猝灭。如图 11 所示, 调节不同喷涂距离, 随着喷涂距离的增大, 涂层发光强度拥有先增大后减小的趋势。喷涂距离为 10 mm 时磷光复合涂层发光强度最小, 喷距为 30 mm 时涂层发光强度具有最大值。在冷喷涂过程中, 喷涂粉末在通过缩放型 Laval 喷管时因压缩空气的推动作用而获得较大速度, 而临界速度与喷涂距离又有直接

图 9 磷光复合涂层Cu-14Al-X/SrAl₂O₄横截面形貌Fig.9 Interface topography of Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ composite coating: (a) uncoated coating and (b) coated coating图 10 磷光复合涂层Cu-14Al-X/SrAl₂O₄微观发光及磷光粒子分布Fig.10 Microluminescence of Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ composite coating (a, b) and distribution of phosphorescent particles (c, d)

关系,喷涂距离越大,则临界速度越大^[29]、颗粒撞击时的动能越大、喷涂粉末在飞行过程中撞击行为越剧烈,导致磷光颗粒形貌发生严重变形(粉体破碎),粉体晶格破坏更严重,造成机械荧光猝灭和余辉猝灭^[7]的程度加深。荧光猝灭和余辉猝灭分别与晶格中的点缺陷 Eu^x_{Sr} 以及点缺陷 Dy_{Sr} 、 V^n_{Sr} 有关。点缺陷 Dy_{Sr} 、 V^n_{Sr} 处的晶体结构较不稳定,易于点缺陷 Eu^x_{Sr} 遭到外力破坏,因而余辉猝灭易于发生。包覆改性后的复合涂层发光强度有了明显提高,是因为 SiO_2 包覆弥补了表面缺陷和发光猝灭中心,较好地保护了磷光体晶格中的点缺陷 Eu^x_{Sr} 、 Dy_{Sr} 和 V^n_{Sr} 免受外力冲击,减小机械猝灭,使磷光体保持较好的发光性能。最后,当喷涂距离为 10 mm 时,撞击速度及机械外力虽然最小,却获得了发光强度最小的涂层,其原因是喷涂距离过短时,粉末粒子加速不充分,磷光粒子沉积率较小所致^[29,30]。以上说明机械猝灭是导致冷喷涂磷光复合涂层发光猝灭的重要影响因素。

另外,因为 SiO_2 包覆层的不完全壳状结构和包覆薄层的存在(如图 1c 所示包覆后 SrAl_2O_4 颗粒能谱分析),使得光电子能够通过孔隙或包覆薄层作用于 SrAl_2O_4 表面,所以能谱分析结果中会有少量 Sr 出现,而 Sr 元素存在于磷光粉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 中,说明会有 Eu^{2+} 裸露

在外面,这些 Eu^{2+} 会与高铝青铜中的金属粉末接触而使得磷光粉发生接触性猝灭。同理,未包覆的稀土磷光粉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 完全暴露在外面,与高铝青铜中的金属粉末完全接触,接触面积更大,金属接触猝灭现象更严重。金属接触猝灭机理^[7,31] 主要在于高铝青铜合金中的 Fe、Mn、Ni 等在磷光粒子电子跃迁时,充当了陷阱能级和耗散中心,减少了电子复合的几率,且由于它们的功函数不同,不同金属基复合涂层猝灭大小不一样,铝基具有最大的发射强度,锰基发光强度最小。当金属与 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 接触后,因为它们的功函数不同而形成接触电势差(功函数大小依次为 $\text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Cu-14Al-X} > \text{Mn}$),电势差不同,故形成的接触势垒不一样。 $\text{Mn/SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 涂层中,金属 Mn 和铝酸锶之间势垒小, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 中的电子容易跨过势垒填充到金属能级,减少了电子复合的几率。而 $\text{Ni/SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 涂层中,金属 Ni 和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 接触势垒较大,电子跨越势垒的几率小,则不会被金属缺陷能级捕获。所以 Fe、Mn、Ni 等金属在能级结构中充当体外陷阱能级和耗散中心,削弱了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 电子复合的几率,导致不同金属基复合涂层猝灭大小不同^[7]。包覆后的复合涂层发光强度明显大于包覆前涂层(如图

11 所示), 因为包覆层 SiO_2 是绝缘体(共价材料)并非金属材料, 绝缘体的禁带宽度最大^[32], 两者接触会增加接触的势垒宽度, SiO_2 接触势垒最大, SiO_2 包覆层将 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 很好的包裹起来, 从而较好地起到阻碍作用, 使得 SrAl_2O_4 中电子很难跨过势垒填充到金属能级, 减少了被金属陷阱能级俘获的几率。所以包覆后涂层拥有更优的发光性能^[33]。

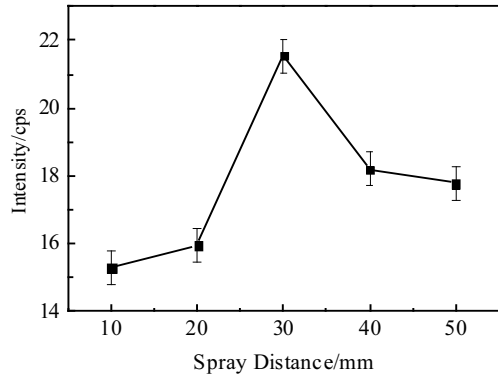


图 11 不同喷涂距离磷光复合涂层 $\text{Cu-14Al-X/SrAl}_2\text{O}_4$ 发光强度
Fig.11 Luminescence intensity of $\text{Cu-14Al-X/SrAl}_2\text{O}_4$ composite coating with different distances

4 结 论

1) 采用溶胶-凝胶法在稀土磷光粉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 表面包覆一层无定型 SiO_2 膜层材料, 较好地改善了粉体表面形貌, 使得包覆粉体表面较为平整圆润, 硬度明显增大, 冷喷涂涂层组织过渡良好, 包覆后涂层界面结合处更加平整致密。

2) 包覆的 SiO_2 膜层较好地保护了稀土磷光粉, 使其有效避免了因相互撞击发生机械猝灭的现象和与金属粒子接触发生接触猝灭现象的问题。包覆后的稀土磷光复合涂层发光强度明显增大, 发光性能更优。

参考文献 Reference

[1] Blasse G, Grabmaier B C. *Luminescent Materials*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2016

[2] Poort S H M, Krevell J W H V, Stomphorst R et al. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 1996, 122: 432

[3] Jia Weiyi, Yuan Huabiao, Lu Lizhu et al. *Journal of Luminescence*[J], 1998, 76(97): 424

[4] Aitasalo T, Dereň P, Hölsä J et al. *Radiation Measurements*[J], 2004, 38(4-6): 515

[5] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N et al. *Cheminform*[J], 1996, 143 (8): 2670

[6] Li Wensheng(李文生), Zhang Mina(张咪娜), He Ling(何玲) et al. *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2016, 37(4): 73

[7] He Ling, Wu Xueyan, Li Wensheng et al. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*[J], 2017, 28(19): 14 483

[8] Yan Wang(闫旺), Li Wensheng(李文生), He Ling(何玲) et al. *Materials Review* (材料导报)[J], 2016, 30(22): 26

[9] Xi Yulin(郗雨林), Chen Paiming(陈派明), Zhang Xinjie(张新杰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 464

[10] Li Wenya(李文亚), Coddet C. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S3): 260

[11] Che Hanqing, Chu Xin, Vo Phuong et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 27(1-2): 169

[12] Bahareh M, Hamid J, Ehsan T et al. *Materials & Design*[J], 2017, 138(15): 90

[13] Tu D, Xu C N, Fujio Y et al. *Light Science & Applications*[J], 2015, 4(11): e356

[14] Tu Dong, Xu Chaonan. *Journal-Ceramic Society Japan*[J], 2017, 125(6): 438

[15] Wu Y, Wu H R, Wang M L et al. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(15): 913

[16] Stux A M, Meyer G J. *Journal of Fluorescence*[J], 2002, 12(3-4): 419

[17] Ma Yalu(马亚鲁), Zhu Honglong(朱洪龙), Wang Ying(王英). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(S1): 174

[18] Simons E L, Browning G V. *Corrosion-Houston Tx* [J], 1955(12): 329

[19] Zhuang J, Xia Z, Liu H et al. *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(9): 4350

[20] Lv Ye(吕叶), Li Wensheng(李文生), He Ling(何玲) et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2016, 47(1): 1122

[21] Ma L, Xia Z, Liu Q. *Optical Engineering*[J], 2015, 54(6): 067 105

[22] Hoelsae J, Jungner H, Lastusaari M et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2001, s323-324(42): 326

[23] Ma J, Fan D, Niu B et al. *Functional Materials Letters*[J], 2017, 10(3): 4

[24] Qu Xiaoyue(瞿晓岳), Zhu Hongwei(朱宏伟), Xie Hui(谢辉) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(6): 1241

[25] Yin S, Suo X, Su J et al. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2014, 23(1-2): 76

- [26] Chen Xiao(陈 泉), Wang Hongtao(王洪涛), Ji Gangchang(纪岗昌) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(10): 187
- [27] Zhou Tonghui(周彤辉), Ruan Wenhong(阮文红), Wang Yuelin(王跃林) *et al.* *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2007, 24(3): 45
- [28] Wu Xiangkun(巫湘坤), Zhou Xianglin(周香林), Cui Hua(崔华) *et al.* *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2012, 34(12): 1391
- [29] Zhang Jianfeng(张建锋), Chen Zhijun(陈智君), Yao Jianhua(姚建华) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2014(6): 88
- [30] Bo Hengyong(卜恒勇), Lu Chen(卢 晨). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2011, 44(4): 46
- [31] Yang Xuefeng(杨雪峰), Ning Guiling(宁桂玲), Liu Jie(刘杰) *et al.* *Journal of Rare Earths*(稀土)[J], 2007, 25(S1): 326
- [32] Ke Bing(科 兵). *Micronanoelectronic Technology*(微纳电子技术)[J], 1971(11): 72
- [33] Monch W. *Applied Physics Letters*[J], 2006, 88(11): 112 116

Enhanced Luminescence of Phosphorescent Composite with SiO₂ Encapsulation

Li Wensheng¹, Tang Lifang¹, He Ling¹, Hu Chunxia^{1,2}, Zhao Wenjie¹, Yan Wang¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Lanzhou Institute of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: In order to prevent the luminescence quenching phenomenon of the rare earth phosphors in the Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ composite coating, the rare earth phosphors SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ were surface-coated by a sol-gel method to prepare SiO₂-SrAl₂O₄ coated powders, and then the uncoated powders and the coated powders were sprayed on the 45 steel substrate by cold spraying technique. The friction and wear of the coatings were monitored by luminescence. To explore the cold spray process of the luminescence quenching mechanism of the phosphors and quenching process effect of the SiO₂, the coated powders were characterized by SEM and laser particle size analysis, and the microstructure, micro-composition and luminescence properties of the composite coatings were also investigated by SEM, laser particle analyzer, fluorospectro photometer. The results indicate that the contact of rare earth phosphor with Fe, Mn, Ni elements, and the high-speed impact of spray particles on each other are the main reasons of the luminescence quenching of the cold spray coating. It is also found that the SiO₂ shell structure prepared by the sol-gel method could optimize the surface morphology of the SiO₂-SrAl₂O₄ coating powder to be smoother and rounder, which leads to the increased hardness and a better microstructure transition of the composite coating, thus resulting in a better luminescence property.

Key words: cold spray; Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ composite coating; quenching; SiO₂ encapsulation; luminescent properties

Corresponding author: Li Wensheng, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973567, E-mail: liws@lut.edu.cn