

高性能红外辐射材料研制途径探讨

潘儒宗 邓尉林 钱进夫

(武汉工业大学材料科学系, 湖北, 武汉, 430070)

根据电磁理论和量子力学原理, 分析了材料的微观结构和红外辐射之间的关系。在实验基础上, 得出研制高性能红外辐射材料的有效途径。

关键词: 红外辐射材料, 红外发射率。

我们采用宏观性能测试与微观结构分析相结合的方法对红外辐射材料进行研究, 即在宏观上测试材料的红外发射率、热膨胀系数、抗热震性等, 而在微观上则利用X射线分析、红外光谱分析、扫描电镜等手段探索材料的组成、结构和性能之间的关系, 从而改进配方及制备工艺, 制得了一批红外发射率高、热稳定性好、价格低廉的材料, 并总结出研制高性能红外辐射材料的行之有效的途径。

1 实 验

1.1 在堇青石、莫来石基质中固溶入外加剂

以苏州土、滑石、铝矾土等为原料, 经粉磨后, 分别按堇青石($2\text{MgO}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)及莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)的主要组成配方, 并加入少量过渡元素氧化物, 成型后在 $1220\sim 1320^\circ\text{C}$ 间按常规固相烧结法烧成。两种配方的试样的X射线衍射曲线见图1(a)和(b)。

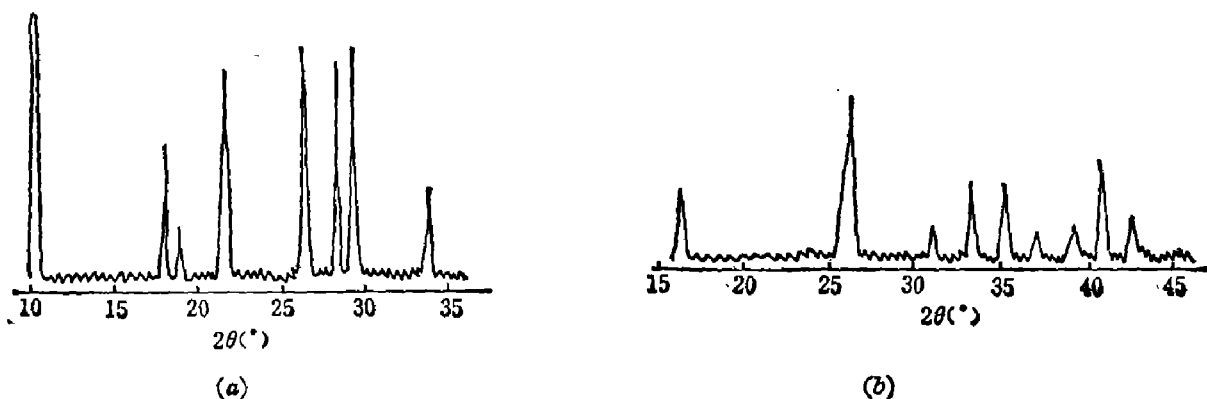


图1 试样的X射线衍射谱
(a) 堇青石试样 (b) 莫来石试样

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of the samples

分析结果表明,图 1(a)形成的是堇青石固溶体,图 1(b)形成的是莫来石固溶体。

图 2 为材料的红外透过率曲线,曲线 a 和 b 分别表示堇青石中未加和加入外加剂的情况。由图可见,加入外加剂后其红外辐射率会提高。

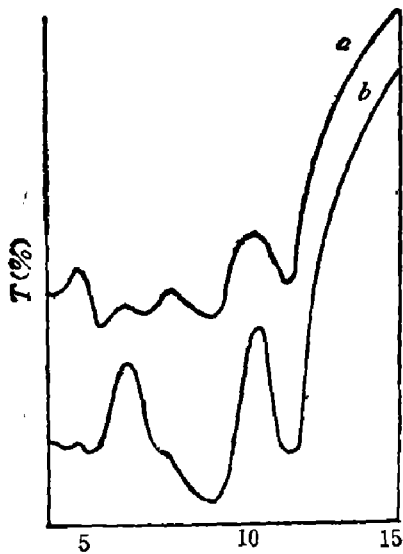


图 2 未加入和加入过渡元素氧化物的堇青石材料的红外透过率曲线

Fig. 2 Infrared transmission spectra of cordierite undoped and doped with transition metal oxides

表 1 部分试样的法向全发射率
Table 1 The normal total emissivity of the samples

| 试样编号 | $T(K)$ | ϵ |
|------|--------|------------|
| 1 | 728 | 0.921 |
| 2 | 728 | 0.935 |
| 3 | 728 | 0.923 |
| 4 | 728 | 0.946 |
| 5 | 728 | 0.930 |
| 6 | 728 | 0.913 |
| 7 | 728 | 0.916 |
| 8 | 728 | 0.931 |

部分掺有外加剂的堇青石质和莫来石质材料的法向全发射率,经国家红外产品质量监督检测中心测定,其数据列于表 1。

测试结果表明,这两种材料的热膨胀系数较低,这对于制备热稳定性良好的红外辐射材

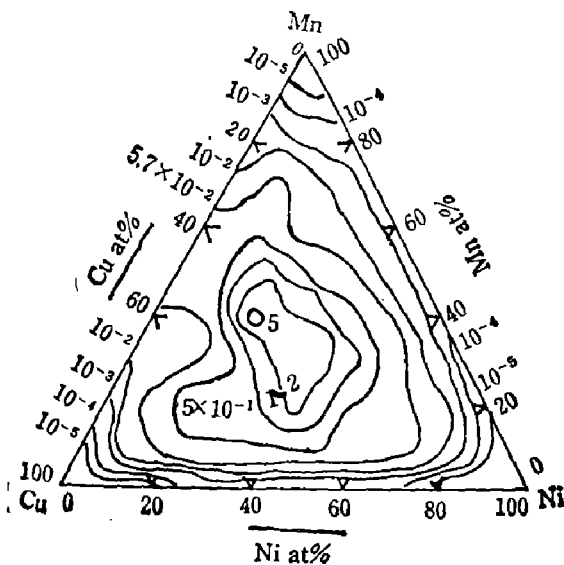


图 3 Mn-Cu-Ni 三元系氧化物的 ϵ_{20} 与组成的关系

Fig. 3 The relationship between ϵ_{20} and composition in the MnO-CuO-NiO system

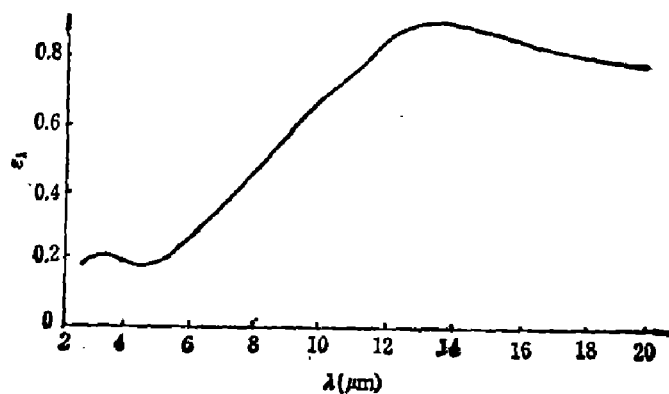


图 4 ZrO_2 固溶体的光谱发射率曲线

Fig. 4 The spectral emissivity of ZrO_2 solid solutions

料极为有利。

1.2 提高由过渡元素氧化物形成的半导体的电导率

我们对 MnO-CuO-NiO 、 MnO-CuO-CoO 等三元体系进行了一系列实验, 其中 MnO-CuO-NiO 体系在 20°C 时的等电导率曲线族如图 3 所示^[5]。

在电导率 σ_{20} 分别为 $1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $5 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 的四条曲线上, 各取三个组成点, 在 $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ 范围内烧结, 测出其平均法向全发射率分别为 $\varepsilon = 0.841$, $\varepsilon = 0.882$, $\varepsilon = 0.914$, $\varepsilon = 0.935$ 。说明随着半导体电导率的提高, 其红外发射率也提高。

1.3 增加离子晶体中的缺陷

在 ZrO_2 中加入 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 等稀土元素氧化物, 可使 $6 \mu\text{m}$ 以下红外波段的辐射能量仅占 30%, 而 $8 \mu\text{m}$ 以上红外波段的辐射能量占 70%^[3]。我们将固溶有 3Wt% Y_2O_3 的 ZrO_2 材料制成涂料, 测得其光谱发射率曲线(见图 4)。发现材料的发射率在短波段较小, 而在 $8 \mu\text{m}$ 以上则较大, 这是由于形成置换固溶体使离子晶体中的缺陷增加之故。

2 讨论及结论

电磁理论表明, 对固体材料来说, 只有在粒子振动引起偶极矩变化的情况, 才能发射和吸收红外辐射, 若振动粒子的电荷越多, 振幅越大, 其辐射或吸收的能量也越大。量子力学告诉我们, 物质对红外辐射的发射或吸收, 实质上是分子体系的跃迁偶极矩和光的振荡电场相互作用的结果。据此可分析材料的组成、微观结构和红外辐射之间的关系, 从而找出研制高性能红外辐射材料的规律。

2.1 过渡元素氧化物能提高堇青石、莫来石材料红外发射率

振动对称性选择定则指出, 离子振动时的对称性越低, 偶极矩的变化就越大, 其红外辐射也越强。

堇青石和莫来石晶体都属离子晶体。堇青石是环状结构的硅酸盐, 其基本结构单元是 5 个(或 4 个) $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 1 个(或 2 个) $[\text{AlO}_4]$ 四面体所形成的六元环, 六元环之间由 $[\text{MgO}_6]$ 八面体和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体相连接。因此, 晶胞中在平行于 O 轴方向有一个由六元环围成的空腔, 其大小足可容纳水分子。莫来石是岛状结构的铝硅酸盐, 它的晶体结构中有沿 O 轴发展的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体所组成的链, 链与链间由 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 相连接。在每对双节链 $[(\text{AlSi})_2\text{O}_7]$ 中, 常失去公共顶点 O^{2-} , 形成八面体空穴^[4]。因此, 堇青石和莫来石都属结构不紧密晶体, 过渡元素氧化物可固溶于其中并引起晶格畸变, 这便降低了离子振动时的对称性, 从而提高了材料的红外发射率。

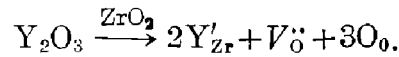
2.2 过渡元素氧化物半导体的电导率和红外辐射率关系^[5]

在 MnO-CuO-NiO 体系中, 可形成 CuMn_2O_4 半反型尖晶石和 NiMn_2O_4 反型尖晶石, 两者对材料的电导率都有贡献。以 CuMn_2O_4 为例, 根据温差电动势的测量可以确定其为电子空穴导电, 这表明其中有阳离子空位 $V_{\text{Mn}^{3+}}'''$ 存在, 为了保持电中性, 在一个 $V_{\text{Mn}^{3+}}'''$ 附近就会形成 3 个 Mn^{4+} 。目前公认 CuMn_2O_4 是按 $\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+}$ 方式进行导电的。材料电导率的提高, 说明主要载流子电子空穴的浓度增加。一般介质晶体材料的红外

辐射特性在短波范围主要与电子或电子空穴的跃迁有关, 在长波范围主要与晶格的非对称振动有关。所以, 电子空穴浓度的增加, 会使材料的红外辐射增强, 也使其峰值向短波方向移动。

2.3 在 ZrO_2 中固溶 Y_2O_3 等稀土元素氧化物能提高长波段红外辐射率

当 ZrO_2 中固溶入低价的稀土元素氧化物 Y_2O_3 时, 其缺陷反应方程为:



氧离子空位可作为离子电导的载流子并大大降低材料中离子振动的对称性, 从而在长波范围产生较强的红外辐射。同时, Y^{3+} 与 Zr^{4+} 的电价及半径均不等, 当其形成固溶体时会引起晶格畸变, 这对提高材料的红外发射率也有贡献。

综上所述, 研制高性能红外辐射材料的有效途径可归纳如下:

(1) 以热膨胀系数较低、高耐火、结构不紧密的堇青石、莫来石为基质, 加入适量过渡元素氧化物, 可制得一系列性能优良的高发射率材料。

(2) 在过渡元素氧化物形成的半导体中, 适当提高其电导性, 可制得在短波范围辐射能量较大的高发射率材料。

(3) 对材料的组成进行不等价置换, 形成有离子缺陷的固溶体, 可提高材料在长波范围的发射率。

(4) 通过控制材料中形成的各种缺陷的比例, 可以调整材料在各个波段的红外发射率。

参 考 文 献

- 1 Touloukian Y S, Dewitt D P. *Thermophysical Properties of mater*, Vol. 8, Thermal Radiative properties nonmetallic solids, [F]/Plenum. New York-Washington, 1972, 680~691
- 2 EVans D L et al. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1980; **63**(11~12): 630
- 3 特许公极セラシツクス, 昭 57~67078(1982)
- 4 桥本谦 et al. セラシツクスの基础, 陶瓷基础, 北京: 轻工业出版社, (1986), 72
- 5 莫以豪 et al. 半导体陶瓷及其敏感元件. 上海: 上海科学技术出版社 1983; 192, 203
- 6 高南 et al. 特种涂料, 上海: 上海科学技术出版社, 1984; 316

DISCUSSION ON THE APPROACHES FOR DEVELOPING HIGH QUALITY INFRARED RADIATION MATERIALS

PAN RUZHONG, DENG WEILIN, QIAN JINFU

(Department of material sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

Based on the electromagnetic theory and quantum mechanics, this paper analyzes the relationship between microstructure of materials and infrared radiation. Some effective approaches to develop high quality infrared radiation materials have been obtained experimentally.

Key words: infrared radiation materials, infrared emissivity.