

文章编号: 1672-8785(2008)08-0001-05

热处理对氧化铋在 $8\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ 波段内的发射率的影响

胡 晨 徐国跃 左永平 程传伟 蔡 刚

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏南京 210016)

摘要: 本文通过设计正交实验, 采用不同的热处理工艺对着色颜料氧化铋粉末进行热处理, 随后测量样品在 $8\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ 波段的平均法向发射率, 并得出优化的热处理工艺路线; 对各个影响因素进行的分析表明, 温度是热处理过程中影响样品发射率变化的主要因素, 并通过 XRD、SEM、EDS 等多种表征手段, 分析了红外发射率变化的内在机理。结果表明, 晶格畸变是引起发射率变化的主要因素, 而由气体分子吸附引起的表面成分变化对发射率也有一定的影响。

关键词: 红外发射率; 正交实验; 氧化铋; 热处理

中图分类号: TN976 **文献标识码:** A

Effect of Heat Treatment Process on $8\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ Infrared Emissivity of Bismuth Oxide

HU Chen, XU Guo-yue, ZUO Yong-ping, CHENG Chuan-wei, CAI Gang

(The Institute of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: In an orthogonal experiment designed, different heat treatment technics were used to treat the bismuth oxide powder. Then, the average normal emissivity of the samples in the $8\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ waveband were measured and the optimized heat treatment process was obtained. The analysis of the influence factors showed that temperature was the main factor that had influence on the emissivity of the sample in the heat treatment process. The variation mechanism of infrared emissivity was analyzed by means of XRD, SEM and EDS. The analysis result showed that the lattice distortion of crystal was the main factor resulting in emissivity variation and the change of surface composition caused by surface gas adsorption had certain influence on emissivity too.

Key words: infrared emissivity; orthogonal experimentation; bismuth oxide; heat treatment

1 引言

20世纪70年代以来, 随着红外探测器的广泛应用, 红外隐身技术无论在飞行器、地面设备还是战略突防等方面都引起了世界各强国的高度重视^[1-4]。实现红外隐身的一种重要途径是

在目标表面涂覆一层红外低发射率涂层。红外涂层一般由颜料和粘合剂两部分组成^[5,6], 其中颜料作为涂层的主要成分, 是影响涂层红外性能的关键因素之一^[7], 因此研究探索低发射率颜料及影响因素将具有重要意义。

收稿日期: 2008-04-25

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划(90505008)

作者简介: 胡晨(1984—), 男, 浙江丽水人, 在读硕士研究生, 从事红外隐身材料研究。

颜料一般包括金属颜料、着色颜料和半导体颜料三种^[8]。选用着色颜料主要是为了满足与可见光伪装兼容的要求，也就是说，为了实现视频隐身。其中着色颜料主要用来满足涂层与可见光兼容的要求，一般不能降低涂层的红外发射率，因此着色颜料的筛选一直是红外低发射率涂层研制中的难点。金属氧化物颜料是常用的一种着色颜料，大多数具有较高的红外发射率，因此在使用上受到了限制^[9]。现在的情况是，比较容易得到发射率极低的白色或灰色涂料样品，可一旦加入彩色颜料，涂层的发射率会急剧升高。经过大量的文献调查以及样品测试，发现氧化物的发射率一般都不低，大多都在0.8~0.9^[5]，其中以两种氧化物最为特殊，其中一种是氧化铋，在普通状态下其发射率约为0.75。

本文用不同的热处理工艺(温度、时间、气氛、升温速率、冷却方式等均不同)对氧化铋粉末进行热处理，并用IR-2型发射率测试仪分别测试粉末的发射率，以挑选出最合适的热处理工艺条件，并且对选出的粉末进行性能测试和表征，以此讨论在不同的热处理工艺下氧化铋发射率的变化规律及其内在机理。

2 实验

2.1 试样制备

本实验的主要原料为某市售Bi₂O₃。考虑了热处理过程中温度、气氛、升温速率、保温时间、降温方式五个方面的影响因素，影响因素的变量列于试验因素水平表(见表1)。所有的热处理工艺路线和8μm~14μm波段(ε_{8-14})的红外发射率测试结果均见试验工艺正交表(见表2)。

表1 试验因素水平表

	温度 (℃)	气氛	升温速率 (℃/min)	保温 时间(h)	降温 方式
水平1	1(500)	1(空气)	1(10)	1(1)	1(炉冷)
水平2	2(550)	2(氩气)	2(2)	2(2)	2(空冷)
水平3	3(600)			3(3)	
水平4	4(650)			4(4)	
水平5	5(700)				
水平6	6(750)				

2.2 粉体表征及红外发射率测试

采用BRUKER D8 Advanced型X射线衍射仪对粉体进行物相定性和结构分析；采用X射线能谱仪对样品进行成分分析；采用荷兰Quanta 200扫描电子显微镜对样品表面的形貌进行表征；用傅里叶红外光谱仪测试样品的红外吸收光谱并分析红外吸收光谱。红外发射率测试采用中科院上海技术物理研究所研制的IR-2型双波段发射率测量仪，测量样品在8μm~14μm波段的法向平均发射率(ε_{8-14})，测试温度为15℃~25℃，空气湿度为20%~50%。该发射率测量仪采用反射率法的测试原理，即通过采用主动黑体辐射源测定待测物表面的法向发射率，进而计算出待测物表面在特定红外波段的吸收率 σ 。根据基尔霍夫定律，物体吸收率在数值上与其发射率相等，即 $\sigma = \varepsilon$ ，从而测出被测物体在红外波段内的法向发射率。

3 结果与讨论

3.1 红外发射率测试

采用正交设计研究热处理工艺对Bi₂O₃发射率的影响。8μm~14μm波段内的发射率测试结果如表2所示。

表2 试验工艺正交表

实验序号	温度A	气氛B	升温速率C	保温时间D	降温方式E	发射率
1	1	1	1	1	2	0.720
2	1	2	1	2	1	0.715
3	1	2	2	3	2	—
4	1	1	2	4	1	0.703
5	2	2	2	1	1	0.704
6	2	1	2	2	2	0.690
7	2	1	1	3	1	0.705
8	2	2	1	4	2	—
9	3	1	1	1	1	0.714
10	3	2	1	2	2	—
11	3	2	2	3	1	0.715
12	3	1	2	4	2	0.724
13	4	2	2	1	2	—
14	4	1	2	2	1	0.718
15	4	1	1	3	2	0.721
16	4	2	1	4	1	0.728
17	5	1	1	1	1	0.780
18	5	2	1	2	2	—
19	5	2	2	3	1	0.779
20	5	1	2	4	2	0.774
21	6	2	2	1	2	—
22	6	1	2	2	1	0.778
23	6	1	1	3	2	0.779
24	6	2	1	4	1	0.775

表 2 发射率栏中的无数据单元格是在氩气气氛的处理方式中, 因此不能在空气中快速冷却。

表 3 不同工艺对 ε_{8-14} 的影响

水平	红外发射率				
	A	B	C	D	E
K1	2.137	5.698	4.302	2.137	5.702
K2	2.103	2.862	4.258	2.127	2.858
K3	2.153			2.141	
K4	2.167			2.155	
K5					总和 =
K6					13.006
k1	0.713	0.712	0.717	0.712	0.712
k2	0.701	0.717	0.709	0.709	0.715
k3	0.718			0.714	
k4	0.722			0.718	
k5					
k6					
R	0.0213	0.0042	0.0073	0.0093	0.0017

表 3 中的数据已经过正交方法处理, 其中 K5、K6、k5、k6 无数据是因为在温度为 700 °C、750 °C 时, 粉末烧结成块, 必须研磨后才能得到粉末状样品, 所以将 K5、K6、k5、k6 的数据舍去。

从表 3 中可看出, 把五个因素的最好水平组合起来, 就得到一个优化的热处理工艺 A₂B₁C₂D₂E₁, 经这种工艺处理后的氧化铋在 8 μm ~ 14 μm 波段内的发射率为 0.69 左右。R 为各因素极差值, 极差的大小反映了因素变化时实验指标的变化幅度, 所以因素的极差越大, 就是该因素对指标的影响越大, 它就越重要。从表 3 中可知, 极差的大小为: A > D > C > B > E, 因此温度的影响最大, 其次为保温时间, 接下来是升温速率和气氛, 而冷却方式的影响最小。

3.2 XRD 图谱及分析

图 1 和图 2 分别是未经过热处理和经过 550 °C 热处理后的氧化铋样品的 XRD 图。通过图 1 和图 2 的对比, 可以发现两试样均以单斜晶系为主, 但经过 550 °C 热处理后的试样只有单斜晶系的结构。图 1 中的衍射峰较宽且有少量位移, 证明粉体粒径较小且晶粒存在一定程度的晶格畸变; 而经过 550 °C 热处理后, 粒径增大, 晶格畸变减小, 因此导致了发射率的变化。

此外, 由图 1 可以看出, 未处理过的试样

中还有其它多种晶体结构, 具有明显的 Bi₂O₂CO₃ 的特征衍射峰 (2θ=30°), 这是因为 Bi₂O₃ 在空气中会与 CO₂ 和 H₂O 发生反应, 生成 Bi₂O₂CO₃^[10]。多种组分的混合致使试样晶体结构不均一, 其中存在着部分亚稳定的 Bi₂O₃ 晶型及 Bi₂O₂CO₃ 等物质, 它们可能会引起发射率的变化。

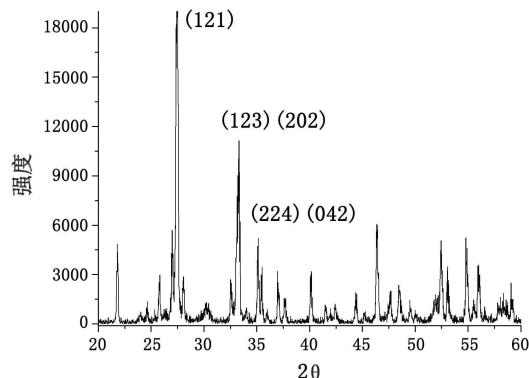


图 1 未处理过的试样

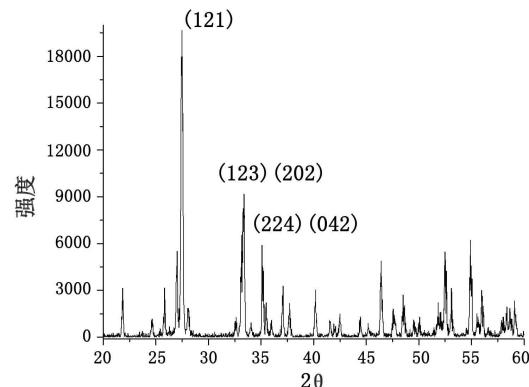


图 2 经过 550 °C 热处理后的试样

3.3 SEM 图分析

图 3 和图 4 分别是未经过热处理和经过 550 °C 热处理后的氧化铋样品的 SEM 图。由图 3 可看出, 未处理过的样品粒度大小不均, 粉体颗粒表面不平整, 所以有较大的比表面积和较高的表面能。

由图 4 可以看出, 经过 550 °C 热处理后的样品处于烧结中期阶段, 此阶段中颗粒相互粘结变形, 粒界开始移动, 颗粒正常长大, 且形状多为多面体^[11]。通过比较 SEM 图可知, 经过 550 °C 热处理的样品 (图 3) 的表面更加光洁平整, 有规则的几何外形且比表面积降低, 因此必定会使样品的晶格畸变和缺陷浓度减小。

3.4 EDS 分析

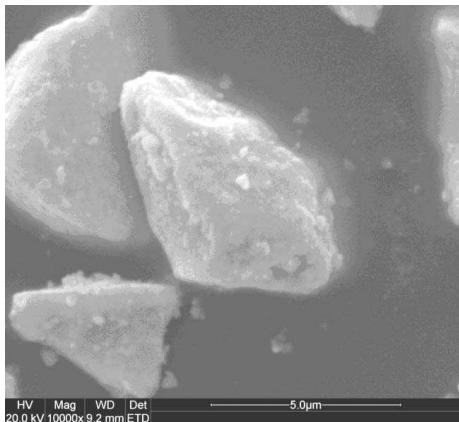


图3 未处理过的样品 (10000×)



图4 经过 550 °C 热处理后的样品 (5000×)

表4 未经过处理的样品

元素	Wt (%)	At (%)
CK	08.94	43.10
OK	09.48	34.31
BiL	81.58	22.60
矩阵	校正	ZAF

表5 经过 550 °C 热处理的样品

元素	Wt (%)	At (%)
CK	04.44	39.90
OK	01.73	11.66
BiL	93.83	48.44
矩阵	校正	ZAF

图5和图6分别是未经过热处理和经过 550 °C 热处理后的氧化铋样品的 EDS 图。由 EDS 图以及表4和表5可知，未处理过的样品中的碳、氧元素含量明显比经过 550 °C 热处理后的样品高。当加热到 300 °C 附近时，Bi₂O₃ 样品由黄

色变成红棕色，这是由于样品的初步晶化，而 Bi₂O₂CO₃ 则在 580 °C 附近分解^[10]。在降温过程中，在 459 °C 处左右时亚稳定的 β -Bi₂O₃ 转变为 α -Bi₂O₃^[10]。晶型趋向于稳定型，温度的变化会使样品的单色热发射率发生显著的变化，因为随着温度的升高，样品表面原来吸附着的有明显选择性辐射和吸收作用的气体分子部分或全部消失，使样品表面失去了这种选择性吸收和辐射的特性^[12]。可以认为，在经过热处理的样品中，原来吸附的 CO₂ 和 H₂O 脱附，而 Bi₂O₂CO₃ 分解后含量减少，这种由表面吸附引起的表面成分变化，必定会引起发射率的改变。

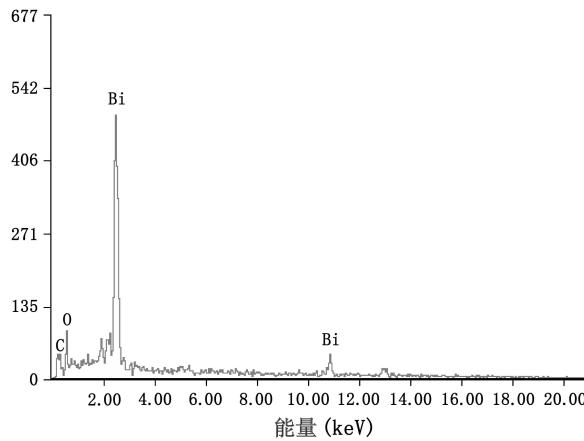


图5 未处理过的样品

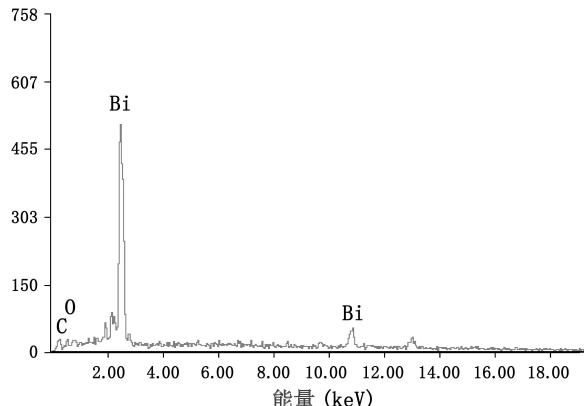


图6 经过 550 °C 热处理的样品

3.5 FTIR 红外吸收光谱分析

图7和图8分别是未经过热处理和经过 550 °C 热处理后的氧化铋样品的 FTIR 红外吸收光谱图。由图可知，Bi₂O₃ 的吸收峰的位置基本处于 8μm ~ 14μm 波段 (即 714 ~ 1250cm⁻¹)，经过热

处理后, 其红外发射率在 0.69 左右。若在此基础上采用掺杂等其它处理方式, 使其吸收峰产生红移或蓝移, 应该可以使该波段的红外发射率进一步降低。这反映了 Bi_2O_3 在着色颜料的体系中有进一步研究的价值。

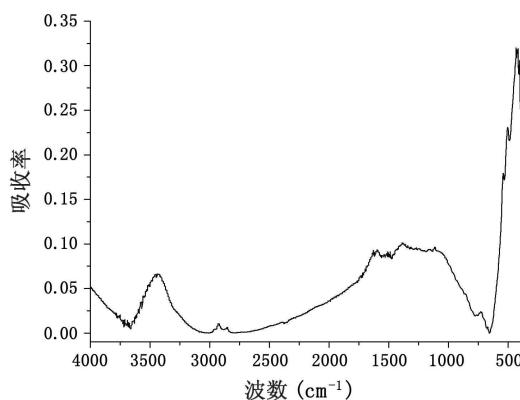


图 7 未处理过的样品

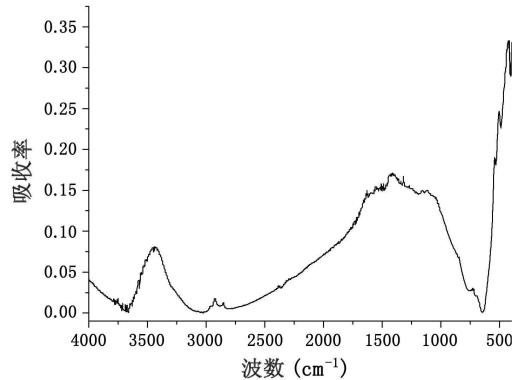


图 8 经过 550 °C 热处理的样品

4 结论

采用正交实验分析了不同热处理工艺对氧化铋粉体在 $8\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ 波段内的红外发射率的

影响, 认为在热处理过程中各个因素对发射率变化有着不同程度的影响, 其中温度是主要因素。通过 XRD、SEM、EDS 等多种表征方法, 对发射率的变化原因进行了分析, 认为在热处理过程中, 晶格畸变是引起发射率变化的主要因素; 而气体分子的选择性吸附对发射率也有很大的影响。

参考文献

- [1] 谢国华, 吴瑞彬, 吴伶芝. 红外隐身材料的现状与展望 [J]. 宇航材料工艺, 2001, 4: 5–10.
- [2] 李新华, 等. 国外涂料型红外隐身材料研制现状和发展方向分析 [J]. 红外技术, 1994, 16(1): 5–11.
- [3] 王博, 孙晓泉, 王自荣. 涂层光电隐身效果评估方法研究 [J]. 量子电子学报, 2004, 21(4): 538–541.
- [4] 张冬梅, 朱春婷, 等. 涡轮风扇发动机在飞机红外隐身技术中的应用研究 [J]. 红外, 2006, 27(11): 5–8.
- [5] 王庭慰, 程从亮, 张其土. 低红外发射率涂料的研究 [J]. 光学技术, 2005, 31(4): 598–600.
- [6] 张宏元, 郭俊杰. 红外隐身材料的性能特征述评 [J]. 化工新型材料, 2003, 131(1): 30–33.
- [7] 王自荣, 等. 红外隐身涂料颜料发射率研究 [J]. 上海航天, 2000, (1): 24–26.
- [8] 费逸伟, 黄之杰, 唐卫红, 等. 料对低发射率涂料红外辐射特性的影响 [J]. 材料科学与工程, 2002, 20(3): 449–453.
- [9] Kleisner R J, Kock B H, Phillips M R, et al. Thin Solid Films [J]. 2001, 381: 10–14.
- [10] 李榕, 颉强, 郭曙强, 等. 纳米氧化铋基材料高温相变的研究 [J]. 功能材料, 2006, 37(11): 1828–1831.
- [11] 宋晓岚, 黄学辉. 无机材料科学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 155–164.
- [12] 奚同庚. 无机材料热物性学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981: 325–340.

简讯

红外摄像机

Cedip 红外系统公司生产的“银色 660M”是一种把致冷型锑化铟凝视焦平面列阵探测器同读出集成电路结合起来的红外摄像机。当以全帧模式工作时, 这种具有 640×512 像素的摄像机的工作频率在 $1\text{Hz} \sim 100\text{Hz}$

范围内可由程序控制; 当以子列阵开窗模式工作时, 其积分时间可以 $1\mu\text{s}$ 的增量调节。被封装在铝壳内之后, 摄像机仅靠传导散热, 其温度灵敏度为 15mK , 并能与标准的计算机以及帧采样器和图像处理软件兼容。通过摄像机链路或者 USB 接口, 该摄像机能以 14bit 的动态范围和 40MHz 的像素速率传递视频图像或者传送指令。

□ 顾聚兴