

# 影响氧化铁涂层红外辐射特性的因素

夏继余 王正深 胡仲寅

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

**摘要**——本文通过实验找出了影响氧化铁-水玻璃型涂层的热辐射效率(又称热发射率)的一些因素。讨论了原料预处理引起的比值  $Fe^{++}/Fe^{+++}$  和晶体缺陷的变化。结果表明:  $Fe_2O_3$  原料的预处理工艺是重要的。涂层在  $400^{\circ}C$  时的热辐射效率可能由 0.63 变为 0.94。

## 一、试样制备和测试

我们在不同条件下制备了试样,然后分别在中温法向热辐射效率测试装置<sup>[1]</sup>或半球向热辐射效率测试装置上测试不同试样的热辐射效率。从中观察不同条件对涂层辐射特性的影响。

本文所用试样的制备方法如下:将经过不同处理的氧化铁、中性钠水玻璃和水按一定重量比混和成浆状,用底纹笔均匀地涂刷在经喷砂和去油处理过的不锈钢基体上,阴干后,经  $120\sim 150^{\circ}C$  保温固化一小时制成。涂层厚度一般约为 0.1 mm。

## 二、实验结果

### 1. 水玻璃含量对涂层热辐射效率的影响

我们对不同粘结剂(水玻璃)含量的涂层作了热辐射效率的测量,数据见表 1。实验表明,当水玻璃的重量比增加时,涂层的热辐射效率增加。

表 1 水玻璃含量对涂层热辐射效率的影响

涂 料 配 方 (氧化铁:水玻璃:水)	400°C 时 法 向 热 辐 射 效 率			
	全 波 段	1~14 $\mu m$	1~8 $\mu m$	1~4 $\mu m$
100:100:0	0.88	0.89	0.86	0.79
100:75:0	0.83	0.82	0.80	0.67
100:50:20	0.80	0.77	0.74	0.59
100:25:45	0.76	0.72	0.69	0.47

本文 1981 年 11 月 9 日收到。修改稿 1982 年 6 月 15 日收到。

## 2. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 原料预处理条件对涂层热辐射效率的影响

为便于比较,所有涂料的配方都统一为氧化铁:水玻璃:水=100:50:20。预处理所用的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为同一批料。

### (1) 在空气气氛中作预处理(常规预处理)

经空气气氛中不同温度预处理的氧化铁,被配成涂料后,加涂于不锈钢基体上,测得涂层的热辐射效率如表 2 所示。可见,涂层的热辐射效率随原料预处理温度提高而下降,其中  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  代表两种铁离子所占的比例(重量比),系由化学分析法分析后换算得到(下同)。

表 2 空气气氛预处理工艺对涂层热辐射效率的影响

预 处 理 条 件		400°C 时 的 法 向 热 辐 射 效 率				$\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ (%)
温度(°C)	时 间 (h)	全 波 段	1~14 $\mu\text{m}$	1~8 $\mu\text{m}$	1~4 $\mu\text{m}$	
1100	2	0.63	0.62	0.55	0.42	—
1000	6.5	0.64	0.62	0.59	0.42	0.1
1000	2	0.64	0.62	0.57	0.38	—
920	2	0.68	0.67	0.64	0.41	—
750	2	0.69	0.67	0.62	0.47	—
—	0	0.73	0.71	0.68	0.51	0.38

### (2) 在煤气气氛中作预处理

经煤气气氛中热处理后制成的涂层的热辐射效率列于表 3。可见,其热辐射效率均大于经空气气氛热处理后制成的涂层的热辐射效率。

表 3 煤气气氛预处理工艺对涂层热辐射效率的影响

预 处 理 条 件		400°C 时 的 法 向 热 辐 射 效 率				$\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ (%)
温度(°C)	时 间 (h)	全 波 段	1~14 $\mu\text{m}$	1~8 $\mu\text{m}$	1~4 $\mu\text{m}$	
1400	2	0.91	0.88	0.90	0.86	11.4
1200	2	0.85	0.84	0.82	0.78	2.7
1000(样品 I)	2	0.89	0.87	0.87	0.82	3.0
1000(样品 II)	2	0.78	0.78	0.74	0.65	0.7
1000(样品 III)	2	0.93	0.93	0.92	0.86	2.6

### (3) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 掺杂后再经煤气气氛预处理

掺杂对涂层热辐射效率的影响列于表 4,在所列举的两种编号的掺杂中,以第一种为好。

表 4 掺杂对氧化铁涂层热辐射效率的影响

掺 杂 元 素		预 处 理 条 件		400°C 时 的 法 向 热 辐 射 效 率			
		温度(°C)	时间(h)	全 波 段	1~14 $\mu\text{m}$	1~8 $\mu\text{m}$	1~4 $\mu\text{m}$
第一号 <sup>1)</sup>	Si、Na 等	1000	2	0.94	0.95	0.95	0.93
第二号	Ni 等	1000	2	0.76	0.75	0.74	0.67

<sup>1)</sup> 化学成分:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  73.15%,  $\text{FeO}$  16.52%,  $\text{SiO}_2$  6.17%,  $\text{Na}_2\text{O}$  1.74%

### 3. 涂层厚度与热辐射效率的关系

测试表明,当涂层厚度介于 $26\sim 303\mu\text{m}$ 之间时, $400^{\circ}\text{C}$ 时的法向热辐射效率波动于 $0.84\sim 0.86$ 之间,可见,厚度对热辐射效率的影响不大。这可能与喷砂的不锈钢基体本身已具有 $0.54$ 这样高的热辐射效率有关。

### 4. 涂层温度与热辐射效率的关系

我们在本所自制的半球向热辐射效率测试装置上测定了加涂于铌管上的氧化铁涂层的热辐射效率,其值随温度升高而升高(见表5)。

### 5. 涂层的老化性能

在空气中,随着工作时间增长,涂层的热辐射效率开始时下降,然后逐渐趋于稳定(见图1)。工作温度提高后,涂层的热辐射效率下降得更快(见表6)。

我们对涂层进行了化学成分的分析,数据见表7。可以看到,涂层老化时化学成分有所变化。

影响涂层热辐射效率的因素很多<sup>[2~8]</sup>,从上述实验结果可知,对氧化铁涂层来说,其中以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 原料预处理工艺的影响为最大。

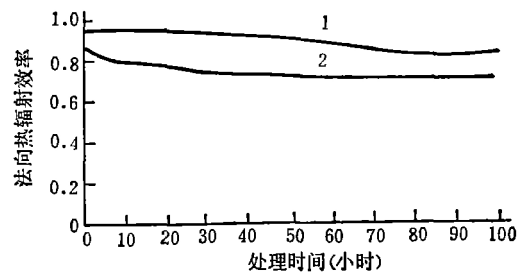


图1 氧化铁涂层的老化性能

试样热处理温度:  $500^{\circ}\text{C}$ , 试样测试温度:  $400^{\circ}\text{C}$

1—第一号配方处理工艺;

2—煤气气氛热处理( $1200^{\circ}\text{C}$ )工艺

表5 温度对氧化铁涂层的热辐射效率的影响

温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	849	920	969	1003
热辐射效率( $\epsilon$ )	0.80	0.84	0.86	0.88

表6 工作温度对氧化铁涂层老化性能的影响

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的预处理工艺	工 作 条 件		400 $^{\circ}\text{C}$ 时的法向热辐射效率			
	温度( $^{\circ}\text{C}$ )	时间(h)	全 波 段	1~14 $\mu\text{m}$	1~8 $\mu\text{m}$	1~4 $\mu\text{m}$
煤气气氛热处理( $1200^{\circ}\text{C}$ )工艺	常 温	—	0.85	0.84	0.82	0.78
	500	10	0.79	0.75	0.73	0.71
第一号配方处理工艺	常 温	—	0.94	0.95	0.95	0.93
	500	10	0.95	0.94	0.93	0.92
	600	10	0.82	0.81	0.78	0.71
	700	10	0.70	0.67	0.64	0.51

表7 氧化铁化学成分随加热时间的改变

氧 化 铁	工 作 条 件		化 学 分 析 成 分
	温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	时 间 (h)	
第一号配方处理工艺	常 温	0	$\text{FeO}$ 16.52% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 73.15% $\text{SiO}_2$ 6.17% $\text{Na}_2\text{O}$ 1.74%
	500	41	$\text{FeO}$ 1.03% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 89.52% $\text{SiO}_2$ 6.14% $\text{Na}_2\text{O}$ 1.58%
煤气气氛热处理( $1200^{\circ}\text{C}$ )工艺	常 温	0	$\text{FeO}$ 2.3% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 97.08%
	500	41	$\text{FeO}$ 0.37% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 99.33%

### 三、讨 论

我们着重讨论  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  原料预处理工艺对涂层热辐射效率的影响。

1. 材料发射辐射是由其原子、分子或离子体系在不同能量状态间跃迁引起的。一般说, 辐射的发射, 在短波段主要取决于电子跃迁, 在长波段则与晶格的振动特性有关。所以, 材料的化学成分, 晶体的结构型式, 化学键特性以及晶格中存在的缺陷和杂质等, 都会对其热辐射效率产生影响。不言而喻, 在缺位等晶格缺陷处, 晶体点阵会发生畸变, 引起极化并使晶体结构变得较为松散, 造成晶格中质点间的振动和旋转状况(能量状态)复杂化。这些必然会在其热辐射性能上反映出来<sup>[9]</sup>。

2. 我们把表 2、表 3 上  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  与热辐射效率的关系画成图 2, 显见:

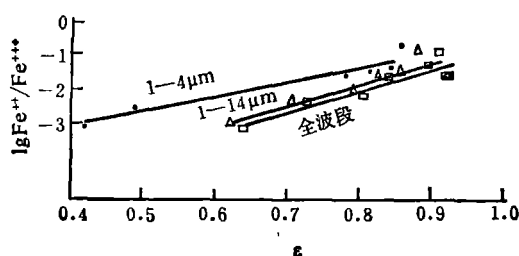


图 2 氧化铁涂层的热辐射效率与  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  的关系

(1) 氧化铁涂层的热辐射效率近似地与  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  值成指数关系(当比值很小或很大时不符)。

(2)  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  值对涂层的短波段热辐射效率和长波段热辐射效率的影响程度不一样, 在短波段影响更显著。

其原因, 一个是预处理使  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的化学组成发生了变化, 这当然会引起涂层热辐射效率的改变。另外, 我们认为, 热辐射效率的

变化可能与氧化铁晶体结构的变化有关。我们对氧化铁的 X 射线粉末照相(图 3)进行了分析, 结果表明,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  原料的晶相组分是  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 而经煤气气氛高温处理后, 晶相中的主要组分虽然依旧是  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 但却同时包含了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的组分。图 3 中部分谱线随热处理温度升高而弥散, 并出现新的谱线, 表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在高温煤气气氛中被还原。

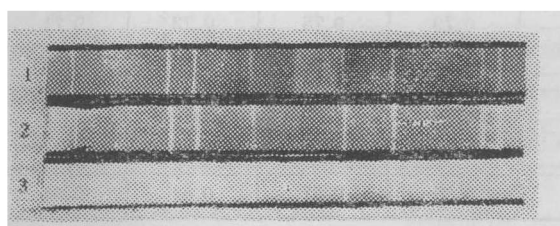


图 3 氧化铁的 X 射线粉末照相

- 1— $\text{Fe}_2\text{O}_3$  原料,  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}=0.38$ ;
- 2—煤气气氛热处理( $1200^\circ\text{C}$ ),  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}=2.7$ ;
- 3—煤气气氛热处理( $1400^\circ\text{C}$ ),  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}=11.4$

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  经不同气氛预处理后, 首先可能因失氧而出现缺位, 然后再转变成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。随着缺陷浓度增加,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  局部晶格扭曲, 导致能量状态改变, 从而引起热辐射效率的改变。因此, 在氧化铁晶体结构中, 有意识地引入适当数量的缺位等缺陷将大大有利于提高其发射辐射的本领。若能用某些工艺途径使这种结构长期稳定下来, 那么将可能得到热辐射效率高, 性

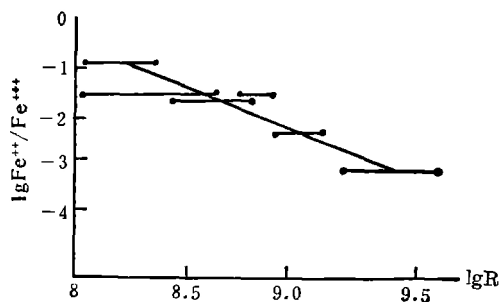


图 4 氧化铁涂层的表面电阻  $R$  与  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  的关系

(测试温度:  $26^\circ\text{C}$ )

能长期稳定的辐射材料。我们掺杂 Si、Na 等元素的试验正是出于这样的考虑。

3. 一些文献指出<sup>[10~12]</sup>: 材料发射辐射的特性与其电学性能之间有着密切的联系。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  是一种电解质材料;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是一种电子导电型半导体材料。当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  逐步向  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  还原转变过程中, 其电性能必然会有变化。我们在 ZO36 型  $10^{17}\Omega$  超高阻  $10^{-14}\text{A}$  微电流测试仪上测定了氧化铁涂层在  $26^\circ\text{C}$  时的表面电阻值。结果表明: 比值  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  与表面电阻  $R$  之间近似成直线关系(见图 4)。 $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  值大时, 表面电阻减小。联系图 2 与图 4 可见, 该涂层的热辐射效率与其电阻率之间必能近似成指数关系变化, 且与短波段热辐射效率的关系尤大。

关于涂层老化性能的分析与上类似。显然, 工作温度高, 氧化的速度就快, 热辐射效率的变化也更明显。

## 四、结 论

1. 在所有影响氧化铁涂层热辐射效率的诸因素中,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  原料预处理工艺最为重要。本工作表明: 将掺 Si、Na 等元素的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在  $1000^\circ\text{C}$  煤气气氛中处理两小时, 用这样的氧化铁配成的辐射涂料, 具有很高的热辐射效率和较好的老化性能。

2.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  预处理工艺通过两个综合因素来影响涂层的热辐射效率: (1) 使化学成分 ( $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  比值) 发生变化。(2) 使失氧引起的晶体缺位等缺陷结构发生变化。这些也是影响该涂层老化性能的主要原因。

## 参 考 文 献

- [1] 许进堂、邵阶荪、何延才, 红外技术, (1980), 1, 14~26.
- [2] 中国科学院上海硅酸盐研究所远红外辐射涂层组, 红外技术, (1980), 1, 1~13.
- [3] 夏继余等, 新型无机材料, (1980), 2, 99~100.
- [4] Richmond Joseph C., Stewart. James E, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **42** (1959), 12, 633~40.
- [5] Свет Д. Я., *Температурное излучение металлов и некоторых веществ*, Изд. «Металлургия», Москва, 1964.
- [6] Richmond Joseph C., *J. Opt. Soc. Amer.*, **56** (1966), 2, 253~54.
- [7] Schatz Elihu A., *J. Opt. Soc. Amer.*, **56** (1966), 4, 465~69.
- [8] Blau Henry H., Jasperse John R., *Appl. Opt.*, **3** (1964), 2, 281~85.
- [9] Arnett G. M. and Kroes R. L., *NASA-TM-X-53820*, 1969.
- [10] Жоров Г. А., *Теплофизика Высоких Температур*, (1972), 3, 663~65.
- [11] Verret D. P., Ramanathan K. G., *J. Opt. Soc. Amer.*, **68** (1978), 9, 1167~72.
- [12] Ramanathan K. G., Yen S. H., *J. Opt. Soc. Amer.*, **67** (1977), 1, 32~38.

## **SOME FACTORS INFLUENCING EMITTANCE OF IRON OXIDE COATINGS**

XIA JIYU, WANG ZHENGSHEN, HU ZHONGYIN  
*(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)*

### **ABSTRACT**

Some important factors influencing emittance of iron oxide-sodium silicate coatings are found experimentally. The variation of  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  and crystal defects created by the raw material pretreatment is discussed. The result shows that the process of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pretreatment is the predominant factor, and  $\epsilon$  of the coating at  $400^\circ\text{C}$  can vary from 0.63 to 0.94.