

影响涂料红外辐射特性的几个重要因素

汤 大 新

(吉林大学原子与分子物理研究所)

摘要——本文总结了涂层厚度、涂料的光谱特性、衬底、使用温度、颗粒度等因素对涂料红外辐射特性的影响。

一、引 言

目前,我国的远红外辐射涂料研究尽管取得了一定的成绩,但仍然有若干问题急待解决。其一是比辐射率 ϵ_λ 的测量;迄今为止,物质的比辐射率 ϵ_λ 的数据不但仍比较少,而且没有达到实用^[1],这是因为材料的比辐射率不但取决于材料本身的内禀性质,而且取决于其表现的物理状态;后一点,往往为人们所忽视。再就是在选择红外辐射涂料的研究中,还存在着片面性,即把红外吸收光谱作为选择红外辐射涂料的唯一依据。实际上,作为涂料,它的辐射特性不但与其吸收特性有关,而且也与其反射特性、颗粒度、所处温度、材料附着于其上的衬底等表现因素有关。在某些情况下,这些因素甚至会起决定性的影响。

二、涂层厚度的影响

G. Fabbri 和 P. Barala^[2] 指出,涂层厚度对辐射带的强度和谱带的分辨率影响极大。他们测量了不同厚度的硫酸铜涂层的红外辐射光谱。发现随着涂层厚度的增加,光谱质量明显降低(见图 1)。

不仅如此,在有些情况下,受涂层厚度的影响,强的基频带会变得很弱,而那些本来较弱的泛频带及和频带反倒变得很强。P. G. Griffiths^[3] 曾测量了以铝为衬底的润滑油涂层的辐射光谱,发现当涂层很薄时所得到的光谱结构均匀,与吸收光谱很类似,但当涂层较厚时,其辐射特性却变得类似于黑体了(见图 2)。从图 2 中可以发现,曲线 *a* 在 1000 cm^{-1} 附近的强辐射带,在曲线 *b* 中消失了,而曲线 *a* 中那些强度较弱的泛频带及和频带在曲线 *b* 中却成了强辐射带,这种现象是由涂层的自吸收效应造成的。当涂层较厚时,下表面和衬底(热源)直接接触,故温度较高;上表面与空气接触,故温度较低。温度较高的下表面涂料产生的强辐射(即基频振动带),在穿透上表面层之前,要经过低温层的大量基频振动的强吸收,所以,其能量被大大削弱了;倒是那些泛频带及和频带产生的辐射更容易顺利地穿过涂层,在表面形成较强的辐射。

本文 1985 年 1 月 24 日收到。

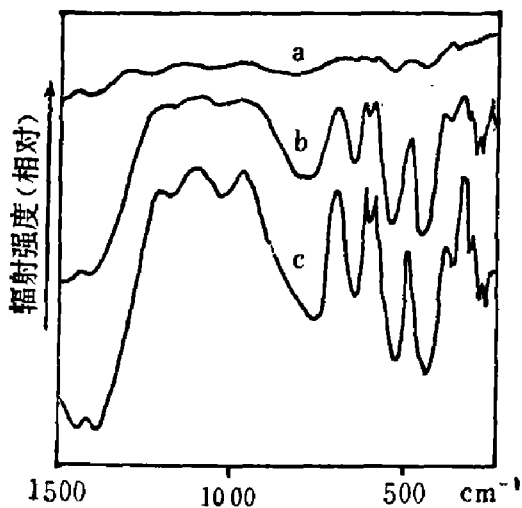


图1 不同厚度的硫酸铜涂层的辐射光谱

Fig. 1 Emission spectra of copper sulfate for different layer thickness
(a) 100 μm (b) 25 μm (c) 10 μm

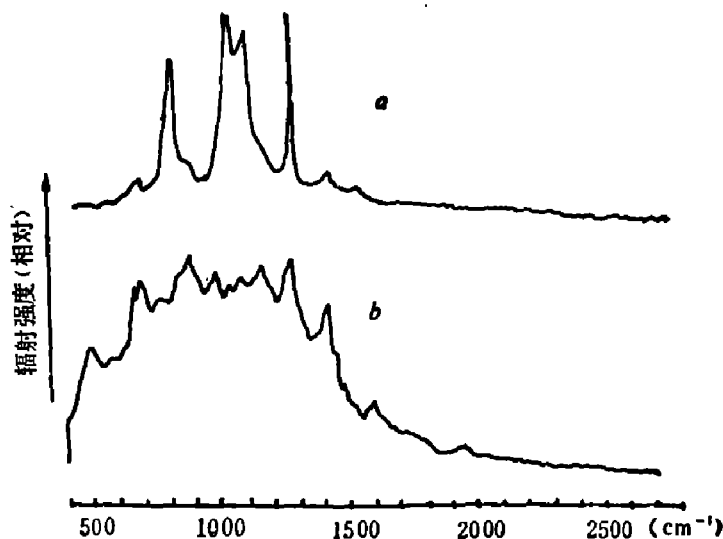


图2 涂敷在铝箔表面上的润滑油的辐射光谱
(a) 薄涂层光谱 (b) 厚涂层光谱

Fig. 2 The emission spectra of (a) a thin and (b) a thick layer of silicone grease on heated aluminum foil

王宝明等^[4]总结了若干红外材料的辐射光谱特性,也发现这些材料的强辐射带并非对应于基频振动的强吸收带,而是对应于中等吸收强度的二声子组合吸收带(有的还包括三、四等声子组合吸收带)。

因此,在涂料研究中,不能简单地认为强吸收带一定能产生强的辐射,不能把物质的吸收光谱当作选择辐射涂料的唯一依据。

三、选择性反射带的影响

材料的选择性反射带也对辐射光谱有严重的影响, D. Kember 和 N. Sheppard^[5]曾测量了熔石英在 118°C 的辐射光谱(见图 3)。发现在熔石英的 1125 cm^{-1} 选择性反射带位置附近,出现一个“负带”,即在该处比辐射率明显下降。为了证实这是选择性反射带而不是自吸收的影响,他们重复了这一实验,用热气流从石英上表面加热,而不是从它的下表面加热,仍然得到如图 3(a) 的结果。这个事实说明选择性反射带的存在,造成了辐射光谱不同于吸收光谱,这正是材料比辐射率下降的原因。选择性反射对辐射的影响,可以从基尔霍夫定律得到解释。

四、衬底的影响

通常,红外辐射涂料不能单独使用,它总要被涂敷在某一衬底(或载体)上。为了准确地研究各种红外辐射涂料的辐射特性,不能不考虑衬底辐射对涂料辐射特性的影响,以及这两者间的相互联系。

G. Fabbri 和 P. Baraidi^[6]以能斯脱灯为参考,测量了铜、铝、铁、白金、溴化钾和玻璃在 300°C 下的辐射光谱(见图 4)。图中 W_0 和 W_1 分别为被测金属材料 and 能斯脱灯的辐出

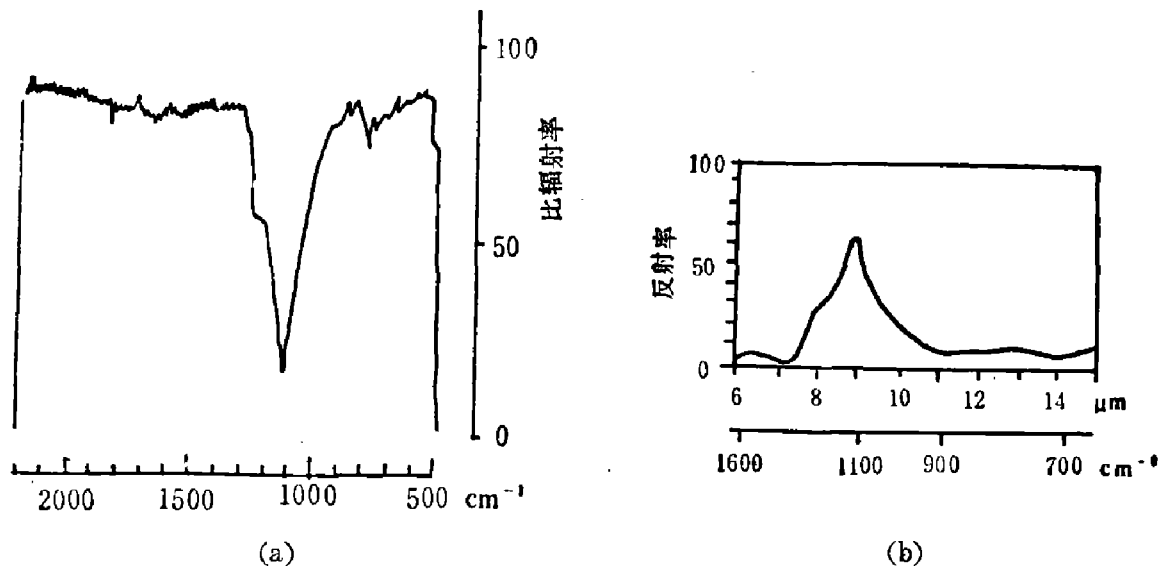


图 3

(a) 3 mm 厚的熔石英在 118°C 下的辐射光谱 (b) 熔石英的反射光谱

Fig. 3 (a) the emission spectra of a 3-mm thick disc of fused silica, at 118°C; (b) the reflectance spectra of fused silica [Reinkober O., Ann. Phys., Lpz. 34, 343(1911)]

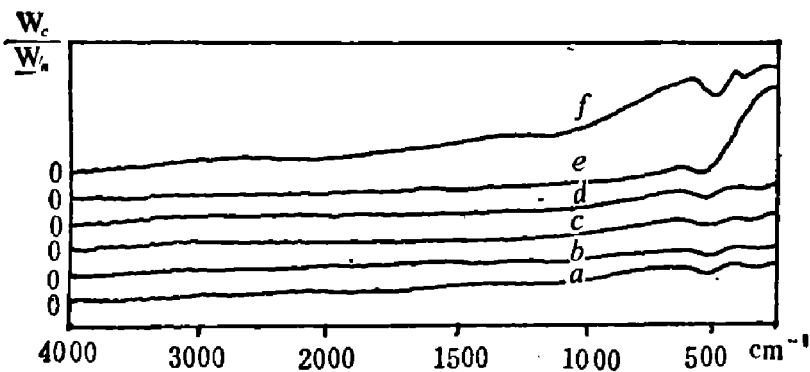


图 4

铜(a)、铝(b)、铁(c)、白金(d)、溴化钾(e)、玻璃(f)在 300°C 下的辐射光谱, W_c 和 W_n 分别为被测材料和能斯特灯的辐射通量

Fig. 4 Emission spectra at 300°C of: (a) brass; (b) aluminum; (c) iron; (d) platinum; (e) potassium bromide; and (f) glass, under the same conditions, with the Nernst glower as reference

度。为了便于比较,把六种材料的测值绘在同一个图中,分别注上其零点值。由图可见,所有的金属都有几乎同样低的比辐射率,而溴化钾和玻璃在低波数区有较高的比辐射率。因此,对涂料来讲,金属是非常好的载体,尤其是白金,即使在很高的温度下,也有极低的反应活性。

在选择性辐射涂料的研究与应用中,为了能和被加热烘烤物质的吸收带实现最好的匹配,最大限度地发挥涂料的选择性辐射特性,应尽量减小衬底辐射的影响,使所产生的辐射最大限度地集中在所要求的波段上,从而达到节能的目的。

五、使用温度的影响

温度对衬底和涂料的辐射特性影响极大。D. Kember 和 N. Sheppard^[7] 曾作过一个

实验。他们把一块铜板按顺序分别在 150°C、200°C、250°C、300°C 下加热一小时，然后在 135°C 下测量其辐射光谱，结果如图 5 所示。我们看到，这些光谱很不相同。这说明对于铜板这类载体，由于热处理历史不同，会产生不同的辐射光谱。进一步研究表明，620 cm^{-1} 附近的强辐射带可归属于氧化亚铜，500 cm^{-1} 附近的辐射带可归属于氧化铜。尤其值得注意的是有些涂料对温度极其敏感。由于这些材料在高温下要发生相变，因而高温与低温下的辐射光谱很不相同，比如， V_2O_3 和 V_2O_4 在 200°C 以下，它们的辐射带与吸收带是精确对应的，但当温度升高至 200°C 以上时，这两种氧化物在结构上发生不可逆变化，特别是在 400°C 以上，这种变化则更为迅速^[8]。图 6 给出了这两种化合物的红外辐射光谱随温度的变化。

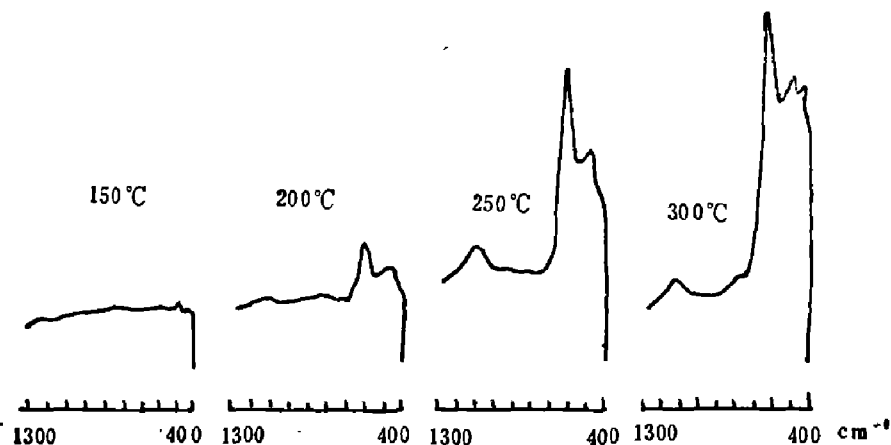


图 5 铜板在所示温度下加热一小时后，在 135°C 下测得的辐射光谱
Fig. 5 The emission spectra at 135°C of the copper plates obtained from a plate heated for 1h, at the temperatures indicated

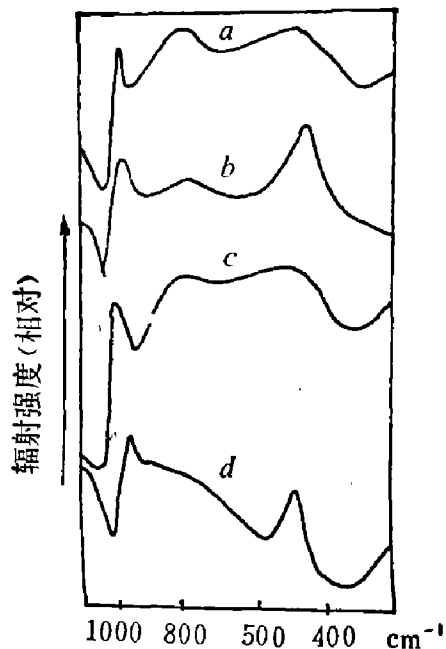


图 6 V_2O_3 在 200°C (a) 和在 400°C (b) 下的辐射光谱； V_2O_4 在 200°C (c) 和在 400°C (d) 下的辐射光谱

Fig. 6 Emission spectra of V_2O_3 at 200°C (a) and 400°C (b); Emission spectra of V_2O_4 at 200°C (c) and 400°C (d)

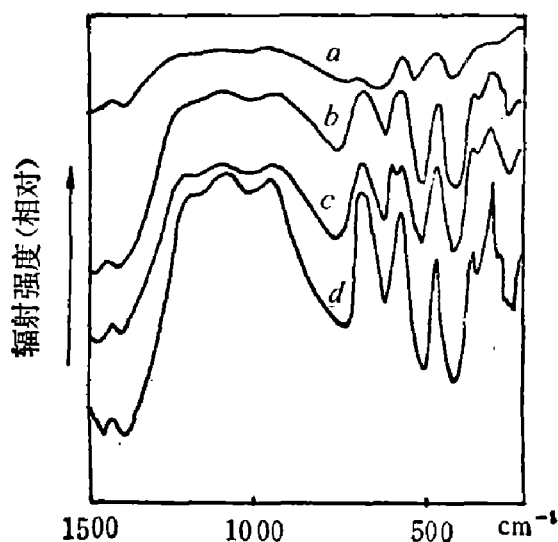


图 7 不同颗粒度的硫酸铜的辐射光谱

Fig. 7 Emission spectra of copper sulfate of different mean crystal sizes (a) 200 μm (b) 100 μm (c) 30 μm (d) 10 μm

六、颗粒度等影响

图7表明了涂料颗粒度对辐射特性的影响^[7]。这一组辐射光谱虽然是由相同厚度的硫酸铜在相同的温度条件下获得,但由于颗粒度不同,它们的光谱性质很不相同。从图中可以看到,涂料愈是精细,其选择性辐射愈是明显;从光谱角度来说,所得到的光谱质量就愈高。反之,涂料愈是粗糙,辐射谱带变得愈宽,以至于不能分辨。

Vincent和Hunt^[9]曾分析解释了颗粒度和反射光谱质量间的关系。但颗粒度对辐射光谱的影响的深入的理论解释,却迄今未见报道。总之,颗粒度问题不仅在吸收光谱和反射光谱中是影响光谱质量的一个重要因素,在辐射光谱中也是一个不容忽视的问题。

近年来,这个问题也引起了我国科技工作者的重视。赵玉之等^[10]研究了硫化铅涂层厚度、颗粒度对涂层光学性能的影响,发现硫化铅颗粒分布峰值位于 $2\mu\text{m}$ 附近时,可获得较好的光学性能,即使其涂层的太阳能吸收率达到 $0.91\sim 0.94$,而使其红外比辐射率达到 $0.34\sim 0.58$ 。

除上述种种因素对红外辐射产生不可忽视的影响外,王宝明等^[4]详细地比较研究了 SiC 、 NiO 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 的宽带辐射,发现了影响红外辐射的自由载流子和杂质效应。自由载流子、杂质辐射带可以与二声子组合辐射带连在一起,从零点几微米直到十微米左右形成一片很宽的强辐射带。

七、结 论

一般来讲,近红外和中红外辐射主要是由电子跃迁和组成分子的原子的振动产生的,远红外辐射则主要产生于分子和晶格振动。因此,对物质结构的深入了解,是研究红外辐射特性的基础。

红外辐射光谱和红外吸收光谱都是研究物质结构,特别是研究化学键性质的重要手段。但对于红外辐射涂料来说,利用红外辐射光谱进行研究要比单纯利用红外吸收光谱进行研究更加接近于实际情况。因为涂料的红外辐射特性与其吸收特性并不总是一致的。所以利用光谱法来研究红外涂料的性质,实际上是材料的辐射光谱、吸收光谱,反射光谱的综合研究。此外,对涂料的厚度、颗粒度、使用温度、所用衬底材料、杂质及自由载流子浓度等因素都必须予以充分的重视。在报道一种材料的比辐射率时,应该详细地报道该材料的物理状态(如厚度、温度、颗粒度等),否则,数据将降低其使用和参考价值。

总之,材料的红外辐射特性既受其本身固有分子结构的影响,同时又受其表观状态和所处物理条件的限制。在红外辐射涂料研究中,必须兼顾到这两个方面。

致谢——李铁津教授审阅了全文,并提出很好的意见,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Ph. Pigéat and Paulmier, D. 红外, (1984), 8:19.
- [2] Fabbri G. and Baraldi P., *Applied Spectroscopy*, **26** (1972), 596.

- [3] Griffiths P. G., *Applied Spectroscopy*, **26** (1972), 74.
- [4] 王宝明、苏大昭、张光寅, *红外研究*, **2**(1983), 1:55~62.
- [5] Kember D. and Sheppard N., *Applied Spectroscopy*, **29** (1975), 499.
- [6] Fabbri G. and Baraldi P., *Applied Spectroscopy*, **26** (1972), 595.
- [7] Kember D. and Sheppard N., *Applied Spectroscopy*, **29** (1975), 498.
- [8] Fabbri G. and Baraldi P., *Applied Spectroscopy*, **26** (1972) 596~597.
- [9] Vincent R. K. and Hont G. R., *Appl. Opt.*, **7** (1968), 53.
- [10] 赵玉文等, *太阳能学报*, **3** (1982), 61.

SOME FACTORS EFFECTING EMISSION FEATURES OF INFRARED COATING MATERIALS

TANG DAXIN

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University)

ABSTRACT

The effects of layer thickness, spectral characteristics, sample fineness, supports and operating temperature on emission features of infrared coating materials are summarized.