

MnO₂-CoO-CuO 高温红外辐射材料的研究

张长瑞 谢 凯 陈伟明

(国防科学技术大学五系)

摘要——研究了热处理温度对 MnO₂-CoO-CuO 材料辐射特性的影响。热处理温度不同,产物中晶相 (Co_xMn_{1-x})(Co_yMn_{1-y})₂O₄ 中 x 和 y 的变化及晶相生成量的变化相当于杂质效应,使其在 3 μ m 左右的辐射带发生变化,并与极性振动的非谐效应共同作用,使全发射率提高。实验结果表明,在 1145 $^{\circ}$ C 下进行热处理可使样品的发射率达 0.9 以上。

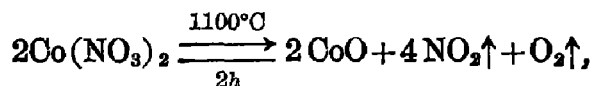
一、前 言

我国目前使用的绝大多数红外辐射材料的辐射机制是极性振动的非谐效应的二声子和多声子的辐射^[1],其辐射带位于 5 μ m 以远的光谱区,这对于低、中温应用较适用。而在高温下黑体的辐射峰移到 3 μ m 左右,常用的红外辐射材料在高温下发射率不高,需要寻求在 3 μ m 附近具有较强辐射的高温辐射材料。

本文以 MnO₂-CoO-CuO 系作为高温红外辐射材料,对热处理影响发射率的因素和辐射机制进行了初步探讨,以利于制备高发射率的高温辐射材料。

二、实 验

用 MnO₂ 为主要原料,CoO 和 CuO 为辅助添加剂。MnO₂ 和 CuO 为化学纯,CoO 由 Co(NO₃)₂·6H₂O 在 1100 $^{\circ}$ C 热分解两小时得到,即



X-衍射分析证明,生成物是 CoO。

将 MnO₂, CoO, CuO 分别用 QM-1 型球磨机磨细,过 320 目筛,按一定比例混合。每次称取 10g 混料用高铅瓷坩埚松装,盖以高铅瓷片,放入 SRJX-4-13 箱式电阻炉中,在 1130~1340 $^{\circ}$ C 的温度范围内选点热处理(大气中)两小时,即得烧结试样。

取一部分烧结样品磨细过 320 目筛,用水调匀后涂于白铁片上厚约 0.2mm,用 HFY

型红外辐射仪在 300°C 测其红外辐出度与波长的关系, 并与 300°C 黑体炉的辐出度进行比较^[2]。试样辐射曲线(从 0.66~15 μm)和基线围成的面积与其黑体炉辐射所对应的面积比即为涂层的发射率 ϵ 。同一波长上, 试样辐出度与其黑体炉的辐出度比即为涂层在该波长的单色发射率 ϵ_λ 。

用日产 270-30 红外光谱仪测量涂层的红外透射光谱。用 JF-IX-衍射仪德拜法做试样的定性相分析。用 TSM 扫描电镜观察烧结试样的显微结构, 并用电子探针做微区的元素能谱定量分析。用 CRY-2 差热分析仪做混料的差热分析, 以研究混料在热处理时的变化, 升温速度为 10°C/min。

三、实验结果和分析

图 1 是不同温度下样品的发射率 ϵ 与热处理温度 T 的关系曲线。从图 1 可知热处理

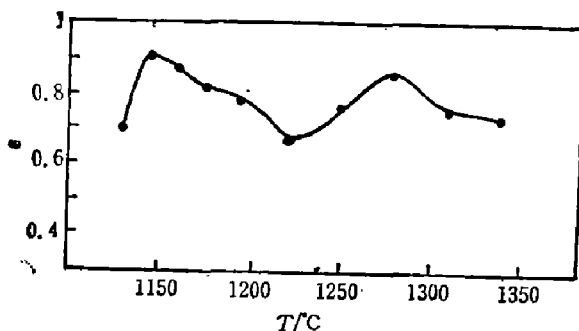


图 1 热处理温度与发射率的关系曲线
Fig. 1 Dependence of emissivity on thermal treatment temperature.

温度 T 从 1130°C 上升到 1145°C 时, 发射率 ϵ 从 0.69 提高到最大值 0.9, 然后随 T 的增加而下降, 在 1220°C 出现最小值 0.67, 比混料的 0.70 还小, 之后 ϵ 又上升, T 为 280°C 时达到 0.86, 再随 T 的增加而下降, 这说明 T 对 ϵ 的影响极大。 T 选择不当, 不但不能提高混料的 ϵ , 相反会使其下降。 ϵ 在 T 为 1130~1145°C 范围内提高得相当快, 说明合适的热处理温度范围很窄, 应特别注意控制。

热处理温度不同, 试样的显微结构也不同。

当结构中气孔的大小与涂料吸收红外辐射的波长比较相近时, 会产生散射, 使透射率降低、吸收率增加, 相当于提高发射率 ϵ ; 同时, 颗粒大小对 ϵ 也有影响^[3]。图 2 是经不同温度热处理的烧结样品的电子显微照片, 随着热处理温度的增加, 样品的致密程度增加, 颗粒逐渐长大, 开通气孔逐渐变为封闭气孔。1130°C 热处理的样品未完全烧结, 而 1340°C 热处理的样品出现了熔融。比较分析发射率与显微结构, 看不出热处理后的显微结构对发射率 ϵ 有明显影响。这是因为涂料已破坏了原烧结样品的显微结构, 另外显微结构与其它重要因素相比其影响是微不足道的。

不同化合物分子的振动、转动能级和特性是不相同的, 因而对辐射特性影响很大。为研究温度对发射率的影响, 我们对 1130~1340°C 热处理样品全部进行了 X-衍射相分析, 发现所有的样品均具有相同的 X-衍射线条, 说明这些样品含有完全相同的化学生成物。经分析, 其组成为 $(Co_xMn_{1-x})(Co_yMn_{1-y})_2O_4$ 、 γ - MnO_2 、 Mn_3O_4 、 $CuMn_2O_4$ 。生成的化合物完全相同, 但发射率变化很大, 这说明在我们的实验中, 生成物并非是影响发射率 ϵ 的主要因素。我们认为, 杂质效应^[4]对 ϵ 的影响起着重要的作用。虽然在添加剂一定的条件下, 其杂质的总量不会变化, 但杂质在产物中的存在形式是很重要的。从化学组份来看, Cu 仅以 Cu^{+2} 的形式存在于 $CuMn_2O_4$ 中, 其生成量和浓度都不会变化, 这样 Cu 对发射率变化的影响不大。而 Co 的存在形式和 Cu 不同, 它以变价态的形式存在于固溶体 $(Co_xMn_{1-x})(Co_yMn_{1-y})_2O_4$ 中, x 和 y 的相对变化会改变 Co 的存在价态, 使其分子的振动和转动能级发生变化。固溶

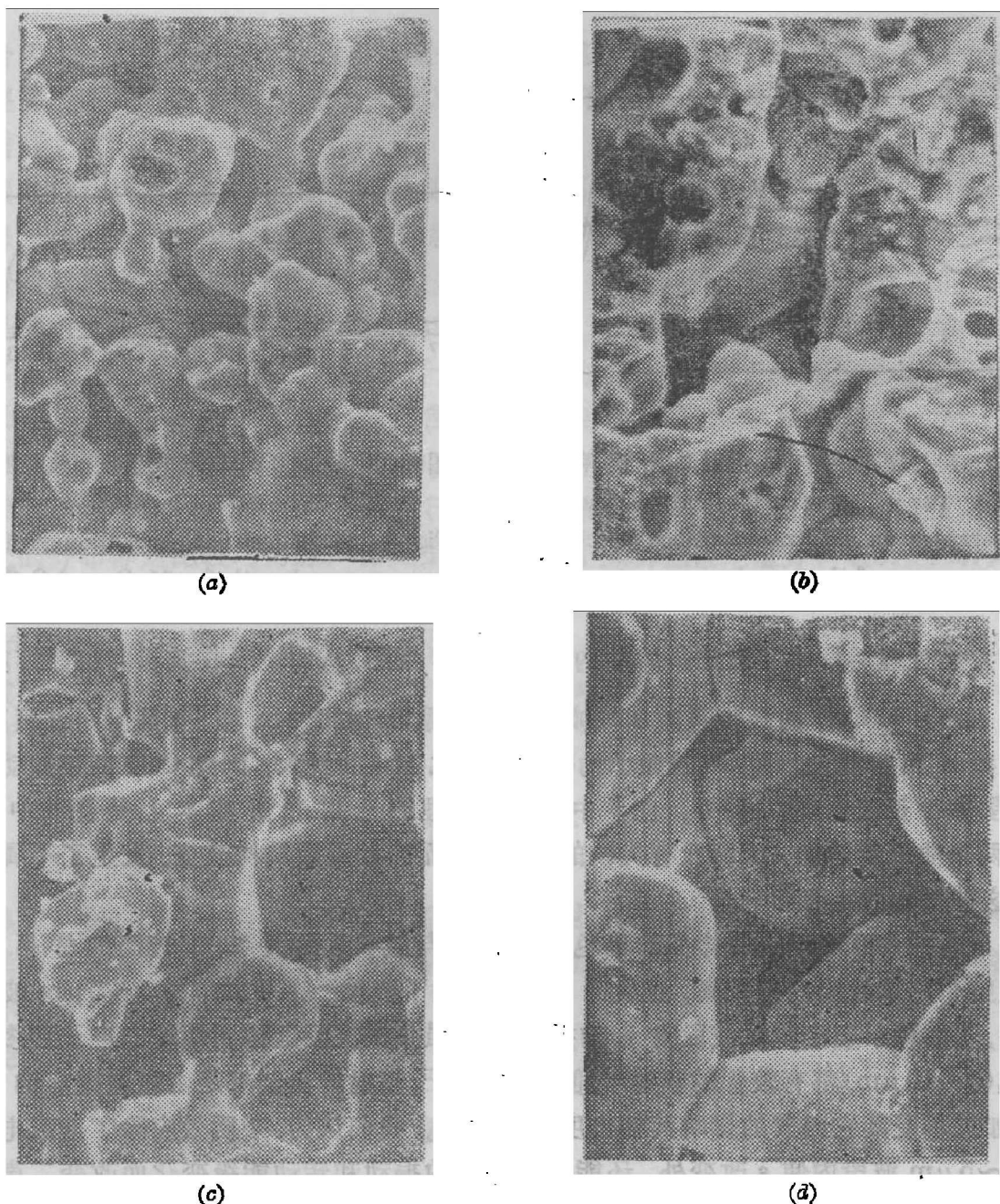


图2 不同温度热处理烧结样品的电子显微照片(2000×)

(a) 1130°C; (b) 1250°C; (c) 1280°C; (d) 1310°C.

Fig. 2 EM of the samples heated at different temperatures(2000×).

体中 Co 相对于 Mn 含量的变化使生成物中化合物的比例发生变化, 而对发射率产生影响。Atsuo^[4] 在研究 N 型 α -SiC 的杂质效应时认为从施主带跃迁到导带的电子在 $1\sim 5\mu\text{m}$ 波段内产生较强的吸收带。我们对部分样品做了定量透射光谱分析(参看图 3)。从图 3 可知, 经 1280°C 热处理 ϵ 为 0.86 的样品在 $3\mu\text{m}$ 附近有较强的吸收; 经 1250°C 热处理 ϵ 为 0.76 的样品在该波段的吸收较弱; 而未经热处理 ϵ 为 0.70 的混料的这一吸收微弱(图中 λ 为波长, γ 为波数, τ 为透过率)。这是因为杂质效应越强, 在 $3\mu\text{m}$ 附近产生的吸收就越强, ϵ 亦越大。另外, 随着 ϵ 增大, 样品的透射光谱曲线整体下降, 说明吸收率大的样品发射率也大。比较热处理样品与未经热处理样品在 $13\sim 15\mu\text{m}$ 的基频振动吸收, 可看出前者比后者的吸收稍偏于长波方向。这是因为晶格振动的吸收波长正比于 $\sqrt{\frac{m}{F}}$ (m 为振子约化质量, F 为

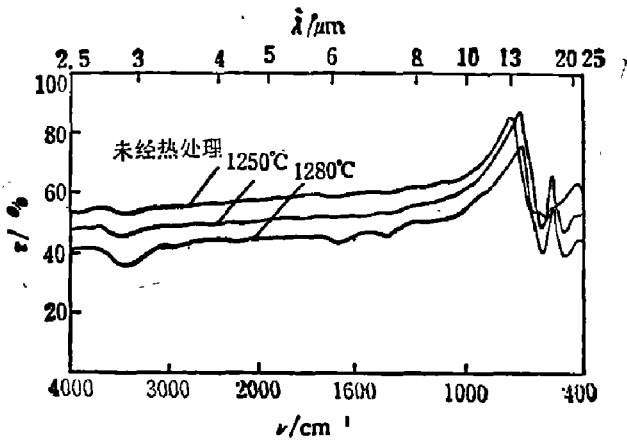


图3 热处理温度对样品透射光谱的影响
Fig. 3 The influence of thermal treatment temperature on IR transmittance spectra of the samples.

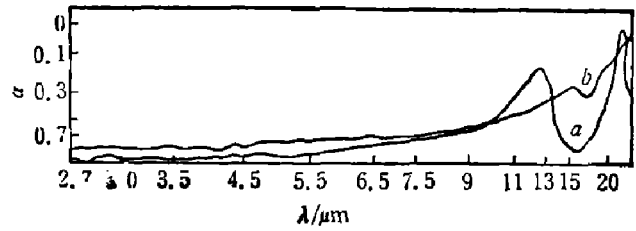


图4 MnO₂和CoO的吸收系数与波长的关系
a—MnO₂, b—CoO.
Fig. 4 Dependence of absorption coefficient on wavelength for MnO₂ and CoO.

力常数), 热处理后形成了新的晶体结构, 导致 $\sqrt{\frac{m}{F}}$ 增加, 从而使吸收波长向长波方向移动。图4是MnO₂和CoO的吸收系数 α 与波长 λ 的关系^[5], 由于Mn和Co是同一过渡系元素, 其力常数 F 相差不大, 而Co的振子约化质量 m 比Mn的要大, 因此CoO基频振动吸收比MnO₂要偏于长波方向。另外, 图3中未经热处理的透射光谱基本上是图4中CoO和MnO₂两条曲线的迭加, 因而没有尖锐的吸收峰; 而热处理后结构改变, 发生了不属迭加的变化, 这种变化对 ϵ 有影响。

图5是在300°C测得的样品的单色发射率 ϵ_λ 与波长 λ 的关系。 ϵ 较高的样品其 ϵ_λ 基本上在整个测试波段内都较高, 这说明 ϵ 的提高除了依赖于杂质效应使1~5 μm 波段的 ϵ_λ 提高外, 还依赖于整个测试波段内 ϵ_λ 的提高。从强共振波段延伸到短波二声子和多声子组合区域(5~10 μm)都有较强的辐射^[4], 但是这些声子辐射的机制都是由材料固有的结构决定的, 如果不受其它因素的影响其辐射度不会改变。我们认为, 杂质效应除了造成电子的跃迁在1~5 μm 波段内使 ϵ 改变外, 还能导致分子的振动和转动能级变化而改变二声子和多声子的辐射。热处理样品在基频振动的吸收朝长波方向移动(参见图3), 加宽了这些声子

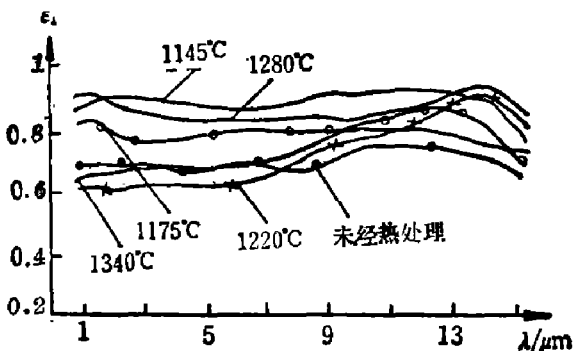


图5 不同温度热处理样品的单色发射率 ϵ_λ 与波长 λ 的关系

Fig. 5 Dependence of emissivity on wavelength of samples heated at different temperatures.

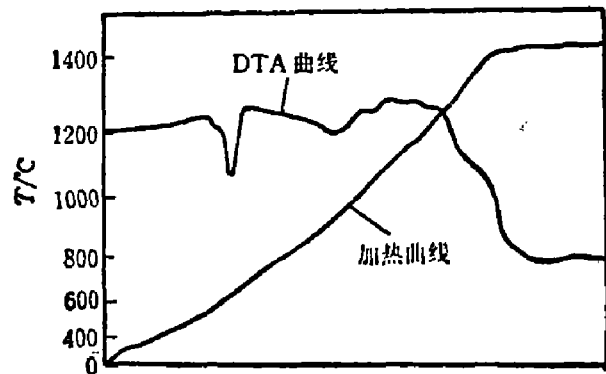


图6 混料的DTA曲线
Fig. 6 DTA curve of the mixture.

的组合区,同时也可能存在着自由载流子效应。这些因素的共同作用使 ϵ 在整个被测波段内都提高。图5还表明 ϵ_1 在波长大于 $18\mu\text{m}$ 后略有下降,这可能是基频振动伴随有强的剩余反射带之故^[1]。

图6是混料的差热分析(DTA)曲线,从图中可知,加热至 540°C 时开始出现一较强的吸热峰,表明发生了 MnO_2 的四方晶系朝立方晶系的相变。紧接着相变,在 $720\sim 1100^\circ\text{C}$ 有一很宽的吸热峰,这是由于化学反应造成的。由于此吸热峰平缓而宽,延续时间长,我们认为这是固相反应。 $1100\sim 1220^\circ\text{C}$ 的曲线比较平缓,这一过程是烧结过程。在烧结过程中,不会发生明显的热变化,但是原子之间能相互换位,这时,生成物中晶相 $(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_4$ 的 x 和 y 发生变化,其含量也发生变化,从而改变了材料的发射率。温度高于 1220°C 的热吸收是由于融熔引起的。

我们还对Mn、Co、Cu三种元素进行了面扫描和线扫描,发现三种元素在整个扫描的面和线上的分布都是比较均匀的。多处选点进行电子探针能谱定量分析表明,三种元素的相对含量与原配方的比例很接近,且与选择点的位置无关。与相分析和显微结构分析的结果比较,可推知各晶体的尺寸应小于电子探针的微区范围,这些小的晶粒均匀地分布于由小晶粒组成的大颗粒之中,随着热处理温度的增加,颗粒渐渐长大,而晶粒的大小不会增大到电子针所能探测的范围。

四、结 论

热处理温度对 $\text{MnO}_2\text{-CoO-CuO}$ 高温红外辐射材料的辐射特性影响很大,这种影响可由杂质效应和极性振动的非谐效应来解释。而热处理后的显微结构和化学产物在我们实验中并不是改变发射率的主要因素。

经 1145°C 热处理样品的发射率可达0.9以上。

参 考 文 献

- [1] 王宝明、苏大昭、张光寅,红外研究,2(1983),1:55.
- [2] 许进堂、邵阶芬、何廷才,红外技术,2(1980),1:14.
- [3] 徐蓉正,红外技术,6(1984),1:14.
- [4] Atsuo Imai, *J. Phys. Soc. Jap.*, 21(1966), 12: 2610.
- [5] 卢为开、李铁津、张泽青,远红外辐射加热技术,上海科技出版社,1983, p.186.

STUDY OF HIGH-TEMPERATURE INFRARED RADIATION MATERIALS OF $\text{MnO}_2\text{-CoO-CuO}$

ZHANG CHANGRUI, XIE KAI, CHEN WEIMING

(National University of Defence Technology)

ABSTRACT

The effects of thermal treatment temperature on the emissivity of high-temperature infrared radiation materials of $\text{MnO}_2\text{-CoO-CuO}$ are studied in this paper. With different thermal treatment temperatures, the changes of x and y in $(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_4$ and of the content are found to be equivalent to the effect of impurities, making the radiation band change around $3\mu\text{m}$. This effect and the anharmonicity of polarization vibration can enhance the emissivity in 1 to $15\mu\text{m}$. The experimental results show that under the thermal treatment temperature of 1145°C the emissivity of the sample can reach 0.9.