

含微粒子的半无机高聚物复合陶瓷膜的红外辐射特性*

汤大新 杨 钧

(吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林, 长春, 130023)

摘要——研究了 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基上的一种含微粒子的半无机高聚物复合陶瓷膜的红外辐射特性。实验发现, 在 Mn-Fe-Co-Cu 和 Zr-Ti-Si-Ni 陶瓷表面上制成含有微粒子的半无机高聚物复合陶瓷膜后, 比辐射率在 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 和 $3000\sim 4600\text{ cm}^{-1}$ 区间分别得到提高。还讨论了在介质膜中微粒子的无序散射、吸收和辐射效应对基底辐射特性的影响。利用红外光谱和扫描电镜研究了不同温度下这种复合陶瓷膜的汽化和固化过程。

关键词——微粒子, 陶瓷膜, 红外辐射。

1. 引 言

在现代材料科学中, 微粒子和超微粒子已受到广泛的重视和研究^[1]。用直径为 $1\mu\text{m}$ 以下的超微粒制成的高级精密陶瓷具有缺陷少、韧性好、特别是耐热冲击性能好等优良性质^[2]。微粒子还具有优越的红外性质, 这种性质是通过在红外波段微粒子的散射吸收, 以及辐射效应体现的^[3]。同一种材料, 其固溶体和粉末虽然在微观结构上差别不大, 但其宏观性质大不相同。从光学上看, 其折射、吸收、反射和辐射以至散射等都有显著差异^[4]。我们利用这种差异和各自的优点来设计新型材料。陶瓷材料由于界面反射在长波区出现低辐射, 利用微粒子的散射吸收、辐射效应可以使这种低辐射转化成高辐射。本工作在 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基底上涂以含有 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷微粉的半无机高聚物介质膜, 对这种膜的红外辐射特性, 和固化前后微粒子的附着情况进行了研究、并同纯半无机高聚物介质膜作了比较。

2. 实验和讨论

本实验装置和样品同文献[5]、不同的是在陶瓷基底上涂以含有微粒子(直径小于 $5\mu\text{m}$

本文 1988 年 10 月收到。

* 国家自然科学基金资助项目。

的 Mn-Fe-Co-Cu 和 Fe_2O_3 等微粉)的端羟基硅油,在一定温度下预烧,使有机物质挥发,无机部分沉积到基底表面上,形成新的网格复盖在陶瓷基底表面上。

2.1 陶瓷基含微粒子介质膜的红外辐射光谱特性

图 1 为 675 K 测得的样品比辐射率谱。作为基底的 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷在 $650\sim 4600\text{ cm}^{-1}$ 区间的比辐射率均在 0.93 以上,而在 $400\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 区间,比辐射率偏低。在涂以一层半无机高聚物介质膜以后,这种情况有所改观^[5]。在涂以含微粒子的复合介质膜后,比辐射率的改变相当显著。尤其是 $400\sim 1280\text{ cm}^{-1}$ 区间,涂有含微粒子的复合膜的样品同陶瓷基底和涂有纯半无机高聚物的样品相比,比辐射率的改善较大。

图 2 是以 Zr, Ti, Si 和 Ni 氧化物陶瓷为基底,涂以纯硅油膜和含微粒子的复合膜前后的红外比辐射率光谱对照。从图 2 中看出: $400\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 区间的比辐射率变化趋势与 Mn-Fe-Co-Cu 基大致相同。在 $650\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 区间无明显变化,而 $1600\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 区间变化显著,在 $2500\sim 4600\text{ cm}^{-1}$ 区间变化更为显著。 $400\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 区间陶瓷基比辐射率低的原因是辐射光子同格波相互耦合,在 $n(\omega)$ 为负值的频率范围内产生强反射,导致这一区间辐射出射度降低^[6,7]。为了说明这种低辐射的起因,我们做了 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基同涂纯硅油膜和含微粒子的复合膜的红外镜反射光谱(见图 3)。由图 3 看出,陶瓷体自身界面反射较强,而涂纯硅油膜后反射下降,最高的反射峰降低了 70% 左右。而涂以含微粒子的

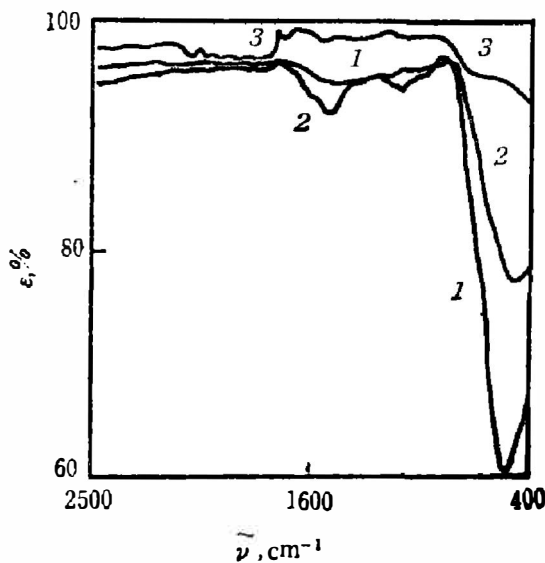


图 1 在 675K 下红外比辐射率光谱比较

- 1—陶瓷基体(Mn-Fe-Co-Cu);
- 2—该陶瓷基表面涂有纯半无机高聚物介质膜;
- 3—该陶瓷基表面涂有含微粒子的复合膜

Fig. 1 Comparison of the IR emissivity spectra of the medium film on Mn-Fe-Co-Cu ceramic substrate at 675K.

- 1—ceramic substrate.
- 2—half-inorganic polymer film on the ceramic substrate.
- 3—composite ceramic film with micro-particles.

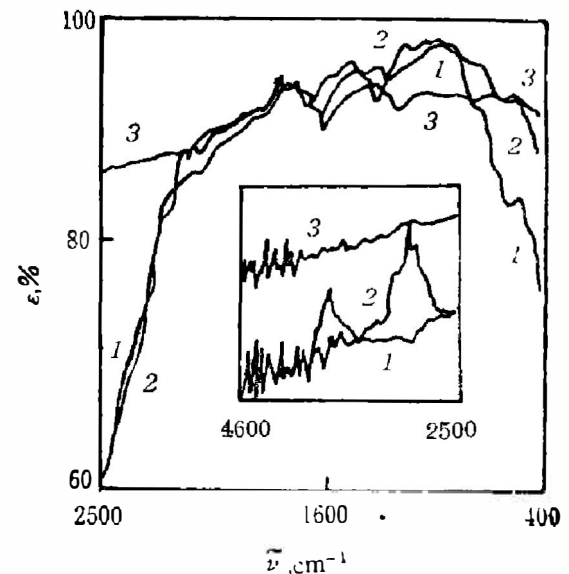


图 2 在 675K 下红外比辐射率光谱比较

- 1—陶瓷基体(Zr-Ti-Si-Ni);
- 2—该陶瓷基表面涂有纯半无机高聚物介质膜;
- 3—该陶瓷基表面涂有含微粒子的复合膜

Fig. 2 Comparison of the IR emissivity spectra of the medium film on Zr-Ti-Si-Ni ceramic substrate at 675K.

- 1—ceramic substrate.
- 2—half-inorganic polymer film on the substrate.
- 3—composite ceramic film with micro-particles.

复合介质膜后, 反射已趋于消失. 半无机介质产生的减反射是由于其折射率介于空气和基底之间, 膜起了一个增辐射(增透)作用. 而含微粒子的复合膜的减反射部分原因同前, 另一主要原因是均匀分布在膜中的微粒子的直径在 $5\mu\text{m}$ 到 $0.1\mu\text{m}$ 间不等, 这些微粒子对入射的红外光子有强烈的散射作用, 这种散射引起的吸收致使反射进一步降低. 另外由于微粒子粉的折射率低于固溶体, 但高于纯硅油介质, 削弱了界面对陶瓷基体内部产生辐射的反射的效果. 因此, 从辐射光谱上反映出 $400\sim 650\text{cm}^{-1}$ 区间的低辐射得到进一步改善.

对于不同基底, 这一区间的反射略有不同. 实验发现, 致密度越高, 界面反射越强. 对图 2 中的近红外辐射略低材料, 含微粒子的复合膜的作用就相当显著了. 图 2 中 $1600\sim 4600\text{cm}^{-1}$ 区间内的辐射率的增高完全是由于微粒子自身有较高的比辐射率. 从这一点看, 对于一些热稳定相当好但比辐射率略低的陶瓷材料(一般发生在 $>1000\text{cm}^{-1}$ 区间), 这种含高比辐射率微粒子的复合介质膜将使其在保持原有特点的基础上较大幅度地提高基底的比辐射率.

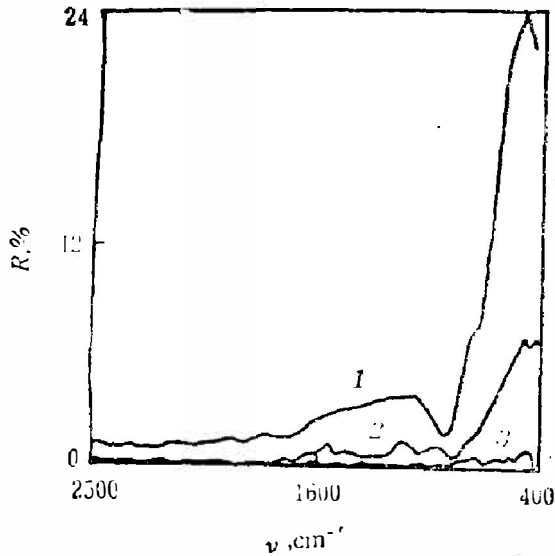


图 3 在 675K 加热后反射比光谱比较

- 1—Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基;
- 2—Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基涂有纯硅油介质膜;
- 3—Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基涂有含微粒子的复合介质膜

Fig. 3 IR reflectance spectra after heating at 675K.

- 1—Mn-Fe-Co-Cu ceramic substrate.
- 2—pure silicon oil film on the Mn-Fe-Co-Cu ceramic substrate.
- 3—composite ceramic film with micro-particles on the Mn-Fe-Co-Cu ceramic substrate.

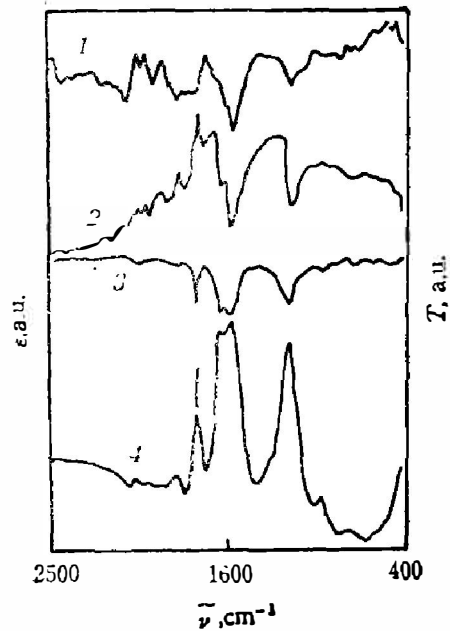


图 4 KBr 基透射比和比辐射率光谱比较

- 1—涂含微粒子的复合介质膜的透射比光谱;
- 2—涂含微粒子的复合介质膜的比辐射率光谱;
- 3—涂纯硅油介质膜的透射比光谱;
- 4—涂纯硅油介质膜的比辐射率光谱

Fig. 4 Comparison of the IR transmittance and emissivity spectra of the film on the KBr substrate at 675K.

- 1—transmittance spectra of the composite ceramic film with micro-particles.
- 2—emissivity spectra of the composite ceramic film with micro-particles.
- 3—transmittance spectra of the pure silicon oil film.
- 4—emissivity spectra of the pure silicon oil film.

2.2 吸收和辐射光谱的比较

图4为纯硅油膜和含微粒子的复合膜在675K下的吸收和辐射光谱的比较。为了获得这类膜自身的吸收和辐射光谱,我们利用KBr的低发射和无特征吸收的特点^[7],将KBr压片作为涂膜的基底。

从图4中可以看出,纯端羟基硅油膜的吸收和辐射特征基本一致。这些特征峰的分析 and 讨论见文献[5]。而含微粒子的复合介质膜的吸收和辐射光谱同纯膜相比,差别很大。纯硅油膜辐射峰向上,而且明显尖锐。而混以微粒子以后,对应的几个辐射峰如 1050 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} 和 797 cm^{-1} 恰好向相反方向凹进,成了低辐射。另一方面,图4显示的有微粒子与无微粒子膜的吸收光谱在上述三个波数处结果相同。在 1260 cm^{-1} 处,两个膜的辐射光谱基本一致,而吸收光谱则有一定差别。纯硅油膜的吸收峰尖锐而明显,而含微粒子的复合膜的吸收峰基本上看不到。

上述几个现象说明,纯硅油膜混以微粒子以后,原有的Si—O, Si—OH₃振动辐射被微粒子产生的辐射掩盖了,同时这些无机骨架产生一定程度的反射,这就是辐射谱中的低辐射的原因。而 1260 cm^{-1} 处Si—OH₃⁻¹对称变形振动受到微粒子的作用后,辐射增强了。这种

现象的原因是这个波段附近复合膜的吸收低,而且微粒子的作用使之产生了强辐射。

可见,微粒子在复合膜的增辐射过程中起了至关重要的作用。

2.3 含微粒子介质膜的汽化和固化过程

图5是Mn—Fe—Co—Cu陶瓷基底涂以含微粒子复合介质膜的汽化和固化过程的红外辐射光谱。从图中看出,随温度的升高, 797 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , 1059 cm^{-1} 处的低辐射逐渐升高,到800K左右时已趋于消失。在 1265 cm^{-1} 处和 1250 cm^{-1} 处出现的辐射增强随温度变化减弱,在800K下还没消失。在 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 区间,比辐射率随温度的升高略有降低。从此过程看,硅油中的有机成份随温度升高基本挥发了,只剩下Si—O骨架和少量的Si—O^[5]。微粒子被这骨架束缚住了。为了能直观地了解这种骨架的情况,我们做了这种无机物骨架和微粒子构成的新的复合介质膜表面的电镜和表面成份分析。

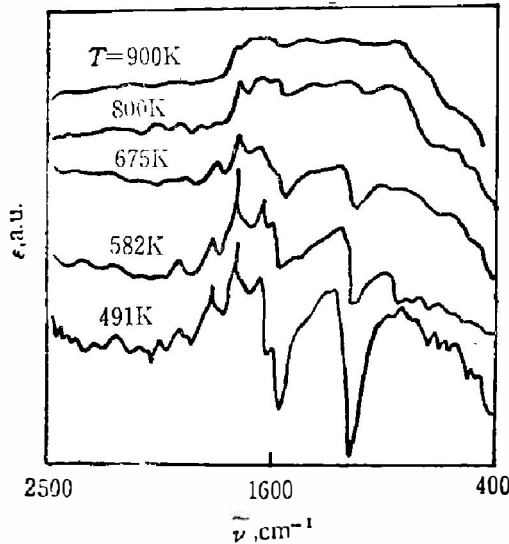


图5 陶瓷基(Mn—Fe—Co—Cu)含微粒子的复合介质膜汽化和固化过程中的红外比辐射率光谱

Fig. 5 IR emissivity spectra in the processes of the vaporization and solidification of composite ceramic film with micro-particles on the Mn—Fe—Co—Cu ceramic substrate.

图6是含微粒子的这种膜在混以微粒子前后,及汽化和固化前后的电镜照片比较。照片显示,涂有纯硅油膜的样品可以透过膜看到结晶良好的陶瓷基底。而混以微粒子以后,看到微粒子均匀地分布在膜中,基底被掩盖了。在582K左右,有机物开始部分消失。微粒子逐渐显露出来。在900K时,有机物已全部消失,只留下固化后无机物骨架,从图6(d)看到这种骨架象一张网扣在基底上,而微粒子则镶嵌在这些网格中形成了一种新的陶瓷介质膜。

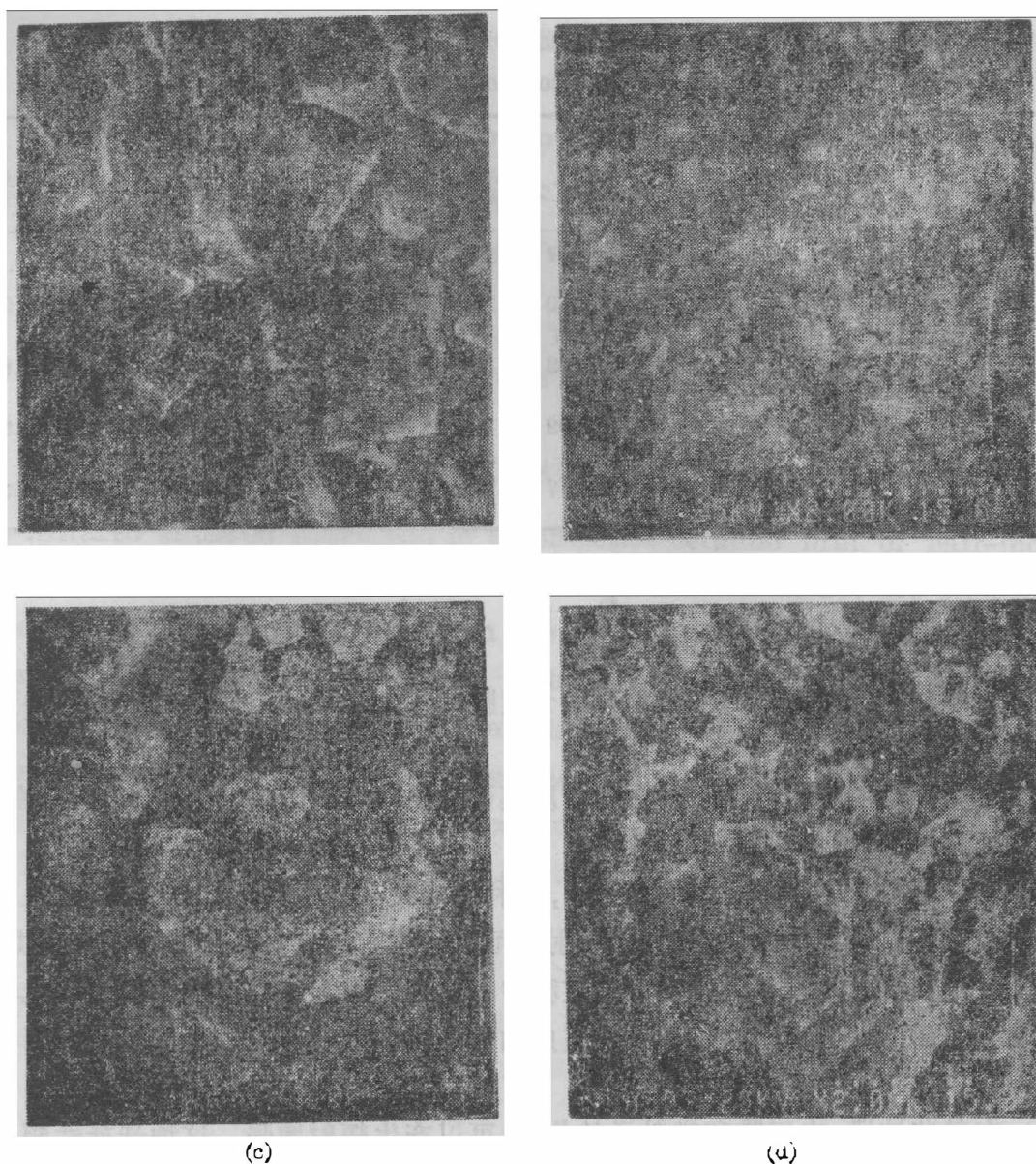


图6 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基含微粒子的复合介质膜的电镜照片

- (a) Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基底
- (b) 涂含微粒子的复合膜后
- (c) 涂膜在 582K 加热后
- (d) 涂膜在 923K 加热后

Fig. 6 The electron microscope photographs of the composite ceramic film with micro-particles on the Mn-Fe-Co-Cu ceramic substrate.

- (a) Mn-Fe-Co-Cu ceramic substrate.
- (b) composite film unheated.
- (c) composite film heated at 582K.
- (d) composite film heated at 923K.

表1是表面电子能谱成份分析的数据。表1中WT为重量,AT为原子量,由表1可以发现,表面除Mn,Fe,Co,Cu含量外,还含有一定比例的Si。这说明硅骨架确实存在。总之,结合电子能谱的表面成份分析和电镜照片及红外光谱,基本上可以证明我们关于含微粒子复合膜对陶瓷基底表面状态的影响及界面反射和无规则散射吸收辐射效应的论述和推测。同时对汽化和固化过程中无机物骨架的形成和微粒子的分布状态给出了直观的证据。

表 1 表面成份分析结果
Table 1 Surface composition analysis.

	Mn		Fe		Co		Cu		Si	
	WT. (%)	AT. (%)	WT. (%)	AT. (%)	WT. (%)	AT. (%)	WT. (%)	AT. (%)	WT. (%)	AT. (%)
陶 瓷 基	40.21	37.55	23.26	21.37	11.09	9.65	14.77	11.93	0	0
纯硅油膜 (未加热)	40.30	37.65	23.35	21.90	11.10	9.70	14.80	11.80	10.67	19.50
含微粒子膜 (未加热)	40.31	37.80	23.40	21.92	11.05	9.60	15.80	12.80	10.30	19.60
含微粒子膜 (573K)	40.31	37.80	23.40	21.92	11.06	9.70	15.90	12.80	8.20	13.50
含微粒子膜 (923K)	40.50	38.01	24.00	21.47	11.06	9.80	15.80	12.70	7.52	13.19

3. 结 论

通过对陶瓷基含微粒子的半无机高聚介质膜的红外光谱和电镜研究, 我们得到如下结论:

(1) 含高比辐射率的微粒子的复合介质膜可以明显地提高陶瓷基底自身在红外区间的比辐射率, 致使总比辐射率提高。

(2) 由于微粒子的比辐射率可以很高, 有利于提高热稳定性, 但比辐射不是很高的陶瓷材料在不改变其热稳定性的同时, 其比辐射率可以因涂有这种复合介质膜而大大提高。

(3) 汽化和沉积过程及固化动力学过程中的红外辐射光谱和电镜分析表明无机物骨架附着在陶瓷表面, 同镶嵌在由这种骨架组成的网格中的微粒子一起形成了一种新的复合陶瓷膜。

(4) 在某些波段, 由于膜和微粒子的作用, 可以产生辐射增强。这种选择性辐射增强是表面无机性骨架网同基底的相互作用产生的。

致谢——本工作得到了潘守浦教授的关心和支持, 在样品制备中董玺娟, 王卉和窦方亮等同志作了大量工作, 在此谨致由衷的感谢!

参 考 文 献

- [1] Rossetti R., Nakahara S., and Brus L. E., *J. Chem. Phys.*, **79**(2) (1983), 15: 1036.
- [2] 汤大新, 杨钧, 王淑华, *物理* **17**(1988), 11: 666.
- [3] Cox R. L., *NASA*, sp-55 (1965), 2W.
- [4] Emslie A. G., *NASA*, sp-55(1965), 3.
- [5] 汤大新, 杨钧, *红外研究*, **8**(1989), 5:
- [6] 方俊鑫, 陆栋, *固体物理学(下)*, 上海: 上海科学出版社, (1983), 202.
- [7] Chase, D. B., *Appl. Spectrosc.*, **4**(1986), 649.

INFRARED EMISSION PROPERTIES OF COMPOSITE CERAMIC FILM OF HALF-INORGANIC POLYMER WITH MICROPARTICLES*

TANG DAXIN, YANG JUN

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, 130023, Changchun, Jilin, China)

ABSTRACT

The infrared emission properties of a composite ceramic film of half-inorganic polymer with micro-particles of Mn-Fe-Co-Cu ceramic substrate are studied. It is found that the emissivity is increased in the ranges $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ and $3000\sim 4600\text{ cm}^{-1}$ after the particles have been mixed with half-inorganic polymer on Mn-Fe-Co-Cu or Zr-Ti-Si-Ni ceramics. The effects of scattering absorption and emission of the particles on emissivity of ceramic surface are discussed. The vaporization and solidification processes of the composite ceramic film at different temperatures are analyzed by IR spectroscopy and scanning electron microscope.

* Project supported by the Fund of the Natural Sciences of China.