

碳化钛—堇青石复相导电型陶瓷结构与 红外辐射特性的研究

崔万秋 朱小英 金德江 周 辉

(武汉工业大学材料科学系, 湖北, 武汉, 430070)

摘要 在高温炉内还原条件下根据固相化学反应理论制备了碳化钛—堇青石导电红外陶瓷样品, 其电导率 σ 为 $1 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$, 红外发射率 $\epsilon \geq 86\%$. 对样品进行了 XRD、TEM、EPR 等结构分析, 显示了样品的结构与性能的相关性. 研究表明碳化钛—堇青石复相导电型陶瓷材料在红外全波段内有均匀的红外发射率.

关键词 碳化钛—堇青石, 电导率, 红外辐射陶瓷, 发射率.

引言

20 世纪 80 年代中期以来, 日本学者高桥研, 吉田均和铃木博文等人首先制备了一系列导电型的红外辐射陶瓷材料, 使传统的绝缘陶瓷材料成为自身导电发热的红外辐射陶瓷发热体. 近年来报道了一批有关导电型红外辐射陶瓷的专利^[1~3]; Atsuo^[4]、王宝明^[5]和张长瑞^[6]等人对高发射率的高温红外辐射材料进行了研制与开发.

本文选用碳化钛—堇青石两相复合制备了多晶多相导电型红外辐射陶瓷材料, 对该体系陶瓷微观结构进行了分析和探讨, 并指出了碳化钛在提高陶瓷体系近红外发射率中的作用.

1 材料制备

选用纯 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 和 TiC 作为原料, 并用万分之一光电天平进行精确配料, 在玛瑙球磨机内混研适当的时间后, 经过造粒和成型, 然后放置在高温炉中在还原条件下烧结制备出多晶多相陶瓷材料.

2 材料的性能与结构分析

2.1 材料的性能测试

本文 1993 年 2 月 22 日收到, 修改稿 1993 年 6 月 23 日收到

在最佳工艺条作下制备出一组系列样品, 并进行电性能和辐射性能的测试. 系列样品中的 TiC 以 10% 含量递增.

2.1.1 电性能

样品在烧渗银胶上电极后, 进行直流电导率测试, 其结果见表 1. 由表 1 可见, 陶瓷样品具有良好的电学性能, 其电阻的大小随样品 TiC 含量的变化有较宽的变化区, 材料可调范围广, 为材料不同的应用提供了方便.

表 1 同一工艺下不同样品的电导率

Table 1 Conductivity of some samples fabricated with the same technology

编号	1#	2#	3#	4#	5#
电导率 (s/cm)	8.05×10^{-8}	0.22×10^{-3}	26×10^{-3}	0.18	3.67

2.1.2 辐射性能的测试

将 $\Phi 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的园片状陶瓷样品进行表面抛光处理后, 用 IRE-I 型红外辐射测量仪对其进行辐射特性测量.

图 1 为 1# 和 3# 样品 400°C 的光谱发射率. 表 2 给出系列样品 150°C 分波段发射率的测量结果. 表 2 中 F_1 为全波长积分发射率, F_2 为 $8 \mu\text{m}$ 前截止的发射率, F_3 、 F_4 、 F_5 、 F_6 和 F_7 分别为对应于 $8.55 \mu\text{m}$ 、 $9.50 \mu\text{m}$ 、 $10.60 \mu\text{m}$ 、 $12.0 \mu\text{m}$ 和 $13.50 \mu\text{m}$ 的发射率, F_8 为 $14 \mu\text{m}$ 之前截止的发射率.

从表 2 和图 1 可见随 TiC 含量增加, 该多晶多相陶瓷在整个测试范围内表现出一种平台状的较高红外辐射率.

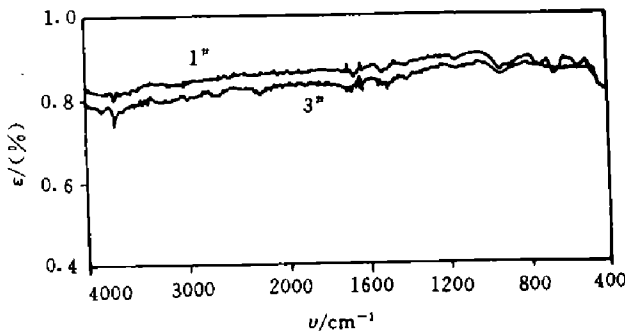


图 1 样品的光谱发射率

Fig. 1 The spectral emissivity of the sample

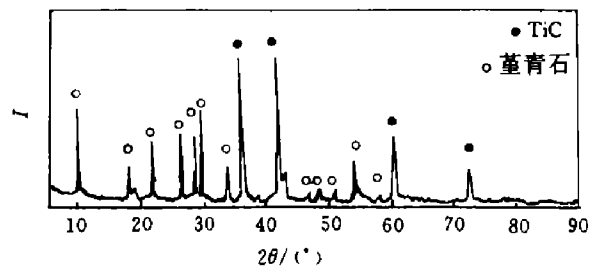


图 2 3# 样品的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD of the sample 3#

表 2 系列样品发射率 ϵ 测试结果

Table 2 Measured emissivity ϵ of the series of the samples

编号	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6	F_7	F_8
1	85	87	88	90	84	89	88	88
2	85	86	87	89	82	87	84	83
3	83	84	85	85	85	85	81	80
4	82	83	84	86	80	85	82	82
5	82	83	84	86	81	85	83	82

2.2 结构测试与分析

为了解碳化钛-堇青石多晶多相陶瓷体系的微观结构形态，并说明其辐射性能与结构的相关性，我们进行了 X 射线衍射分析，透射电镜与电子能谱研究，紫外-可见-近红外光谱及磁共振的研究。

2.2.1 XRD 和 TEM 研究

烧结好的 3[#] 陶瓷样品在德国的 HZG4/B X 射线衍射仪上进行测试，其结果如图 2 所示。从图 2 可见，该陶瓷样品是多晶复相体系，主晶相为堇青石和 TiC 两相。为了解其相结构的更多信息，对 3[#] 样品进行了离子减薄处理后，用日立公司 H-600 型透射电镜和 PV9100X 射线能谱仪进行透射电镜观察和电子能谱分析，其结果见图 3 和图 4。

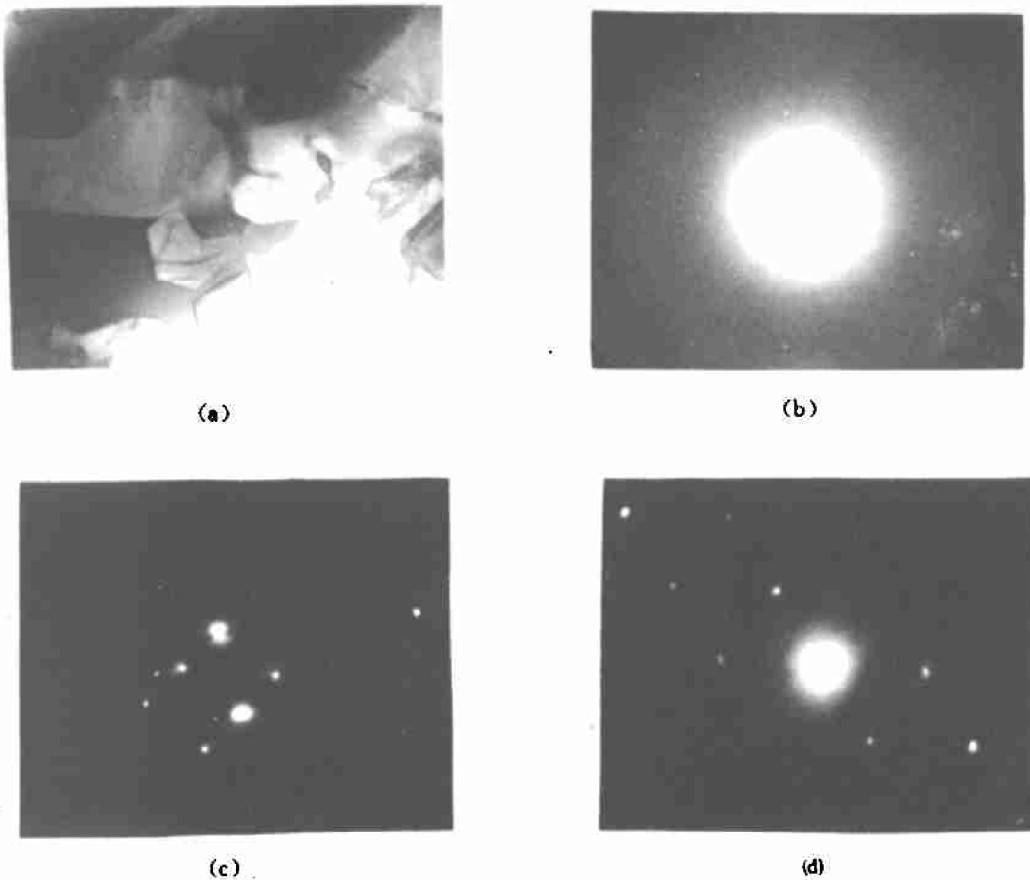


图 3 3[#] 样品 TEM 照片和电子衍射照片

Fig. 3 Photographs of TEM and electron diffraction of the sample 3[#]

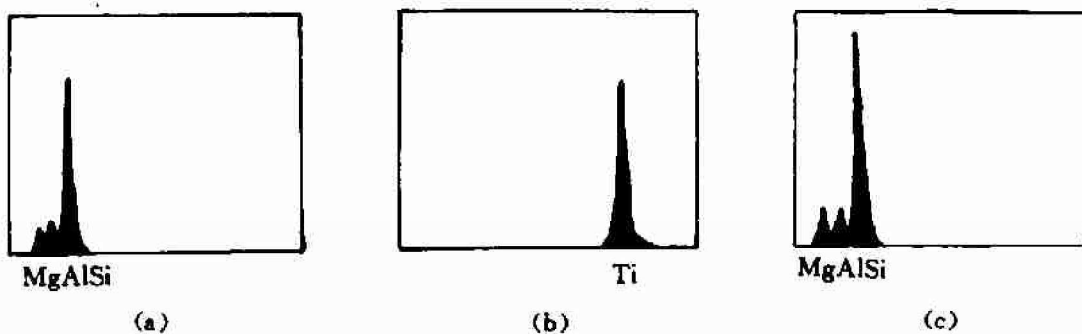


图 4 电子能谱分析结果

Fig. 4 EPMA of the sample

从图 3 和图 4 的综合分析中可知, 该陶瓷体系为三相共存. 一种为六方形晶体, 对应堇青石相 (见图 3(c) 和图 4(c)); 一种为光滑的球形颗粒, 对应 TiC 相 (见图 3(d) 和图 4(b)); 另一种则是晶界过渡区, 对应玻璃相 (见图 3(b) 和图 4(a)). 图 4 的结果还告诉我们, 在烧结过程中有部分 Ti 已固溶于堇青石相和进入玻璃相网络中.

2.2.2 UV-Vis-Nir 光谱研究和 EPR 研究

光谱研究是在 Varian CARY2390 型 UV-Vis-Nir 光谱仪上进行的. 由于样品不透明, 因而采用反射光谱测量方法测量, 根据吸收与反射互补原理就可推断其吸收谱. 测试结果见图 5.

图 5 中 1# 和 2# 样品的光谱与文献 [7] 硅酸盐玻璃 Ti^{3+} 的光谱 (见图 6) 很相似, 这说明样品中有 Ti^{3+} 存在. 我们认为这是由于在还原气氛下部分 TiC 中的 Ti^{4+} 离子被还原成 Ti^{3+} 离子, 且被固溶于堇青石结构中的结果.

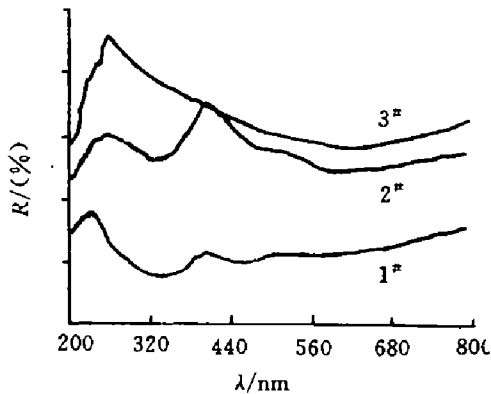


图 5 样品的 UV-Vis-Nir 反射光谱
Fig. 5 The spectrum of UV-Vis-Nir reflection of the sample

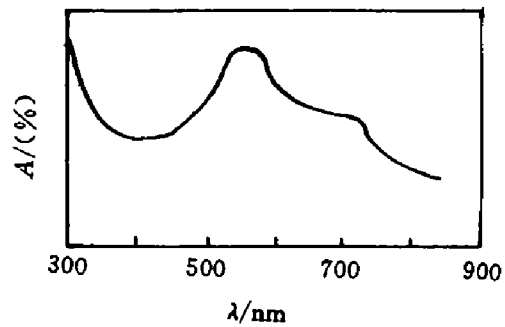


图 6 硅酸盐玻璃中 Ti^{3+} 的吸收光谱
Fig. 6 The absorption spectrum of Ti^{3+} ion in glass of silicate

EPR 波谱研究是在美国 Varian 公司产 E-109 型顺磁共振波谱仪上进行的, 测试结果表明: 1# 样品有 $g_{\text{eff}} = 1.931$ 的共振峰, 3# 样品有 $g_{\text{eff}} = 1.927$ 的共振峰. 根据文献 [7] 报道, 在几种硅酸盐玻璃中 Ti^{3+} 的 g 因子都在 1.925 左右, 我们的测试结果也有与此对应的峰, 因此, 可以认为该峰对应于本体系中的 Ti^{3+} 离子.

3 讨论

TiC 是一种金属间化合物, 通常情况下表现出较好的化学稳定性, 不会出现价态上的变化. 本体系是在高温还原条件下制备的样品, 部分钛离子有变价现象出现, 这点已从可见光谱和顺磁共振谱中得到证明. 其原因是由于部分 Ti^{4+} 离子被还原成为 Ti^{3+} 或 Ti^{2+} 离子, 而且变了价态的 Ti 离子又固溶入堇青石结构中. 堇青石具有假六环结构, 环之间以 Al^{3+} 与 Mg^{2+} 两种离子连结, Al^{3+} 为 4 配位, Mg^{2+} 为 6 配位, 4 配位 Al^{3+} 离子半径 $r_{Al} = 53$ pm, 6 配位 Mg^{2+} 离子的半径 $r_{Mg} = 86$ pm, 而 6 配位的 Ti^{3+} 离子的半径 $r_{Ti} = 81$ pm, 这与 6 配位 Mg^{2+} 的半径很接近 (仅相差 6%), 6 配位的 Ti^{2+} 离子的半径 $r_{Ti} = 109$ pm, 与 Mg^{2+} 的半径也相差不多 (相差为 14%); 因此, Ti^{3+} 或 Ti^{2+} 完

全可以以 6 配位形式进入堇青石的结构中占据 Mg^{2+} 的结构位置。这种结构上的变化，使材料的辐射性能与单相相比在 $3\mu m$ 附近的发射率有明显的改善，这有利于高温领域中的应用。

从红外辐射机制看，目前使用的绝大多数红外辐射材料的辐射特性主要归因于二声子辐射机制，红外辐射带均位于 $5\mu m$ 以远的光谱区（除个别外），而高温条件下使用时；由于黑体（或灰体）发射率已移至 $2\times 5\mu m$ 的区域，因而特别要求辐射材料在这个区域有较高的光谱热辐射效率。

Makino^[8]和高富满夫^[9]曾对 TiC 和堇青石的辐射特性进行过研究，它们的结果表明，纯 TiC 在 $2\mu m$ 以前有较高的发射率，在 $3\mu m$ 左右迅速下降；而纯堇青石在 $5\mu m$ 以后有很高的发射率，在 $3\mu m$ 附近有极小的发射率。显然，TiC 和堇青石单独作为辐射材料都不适合高温下使用，而碳化钛-堇青石多晶多相陶瓷材料在辐射特性上较单相有了很大的改善（见图 1），这种材料在 $2\sim 5\mu m$ 范围内都有较高的发射率。这种辐射性能的改善主要是由于钛离子固溶入堇青石结构中所引起的。

另外，从图 1 可见，该多相陶瓷体系在大于 $5\mu m$ 以后的波段仍有较高的发射率，这是由于在大于 $5\sim 6\mu m$ 的波长，主要是二声子组合吸收，由堇青石结构中的晶格振动所决定，对自由载流子和杂质浓度不敏感。而 $2\mu m$ 以下的短波方向的辐射特性由 TiC 相内部的电子跃迁引起。这样，自由载流子，杂质辐射带与二声子组合辐射带连在一起，可形成从零点几 μm 到 $25\mu m$ 左右很宽的强辐射带。

本文讨论的复相陶瓷体系中 TiC 不仅被作为导电相而引入，而且本身又是优良的近红外辐射特性材料。

4 结语

(1) 本文用常规固相反应法制备了导电红外辐射陶瓷材料，其电导率 σ 为 $1\times 10^{-1}\sim 2\times 10^{-4}s/cm$ ，红外发射率 $\varepsilon\geq 86\%$ ，且材料在很宽范围内表现有一平台状的辐射特性。

(2) 在高温还原气氛作用下，TiC 中的部分钛离子被还原成 Ti^{3+} 或 Ti^{2+} 离子，且进入堇青石的结构中占据了 6 配位 Mg^{2+} 镁离子的位置。

参考文献

- 1 高桥研，等。公开特评公报。(JP)1985.33249
- 2 吉田均，等。公开特评公报。(JP)1985.60990
- 3 铃木博文，等。公开特评公报。(JP)1985.60983
- 4 Atuso Imai. *J. Phys. Soc. Jap.*, 1966,21(12):2610
- 5 王宝明，等。红外研究，1983,2(1):55-62
- 6 张长瑞。红外研究，1987,6(4):303-308
- 7 千福熹主编。现代玻璃科学技术(上册)。上海：科技出版社，1988.272
- 8 Makino, Toshiro. In: *Heat Transfer Science and Technology, Proc. of the International Symposium, Beijing, China.* 1985, Oct. 15-18
- 9 高富满夫。昭明学会志，1985,69(1):33-36

STUDY ON STRUCTURE AND IR-RADIATIVE PROPERTIES OF TiC-CORDIERITE MATRIX CONDUCTING CERAMIC

Cui Wanqiu Zhu Xiaoyin Jin Dejiang Zhou Hui

(Department of Material Science, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract TiC-cordierite matrix ceramic samples were prepared by normal solid phase sintering in furnace. The measurement of properties of ceramic samples indicates that the conductivity is $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ s/cm and emissivity is $\varepsilon \geq 86\%$. By XRD, IR and EPR analyses, the correlation between the structure and properties of the samples is explained in this paper. The result of the study shows that the emissivity of the sample of conducting IR-radiative ceramic of TiC-cordierite phase is uniform in the entire IR range.

Key words TiC-cordierite, conductivity, IR-radiative ceramic, emissivity.