

Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基半无机高聚物 介质膜的 FT-IR 辐射光谱*

汤大新 杨 钧

(吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林, 长春)

摘要——研究了 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基半无机高聚物介质膜的红外辐射光谱特性。在高温汽化和固化后, Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基上形成一种新的类陶瓷膜。由于这种膜的折射率介于空气和基底之间, 出现在陶瓷基表面的全反射现象被有效地控制, 总比辐射率得到了改善。另外, 在 1260 cm^{-1} 处发现了一个新的选择性辐射峰。文中还讨论了膜与基底的相互作用。

关键词——红外辐射光谱, 陶瓷膜。

1. 引 言

在宇航和热工程中, 具有优越的辐射特性和良好的热稳定性的陶瓷红外辐射材料可以作为一种良好的传热介质^[1]。在军事、医疗和红外节能等领域的广泛应用使陶瓷红外辐射材料的研究非常活跃^[2,3,4]。材料的辐射性能在很大程度上受表面状态, 微观结构和光学性质的影响^[5]。一般陶瓷红外辐射材料的折射率都很大, 如 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷 ($n > 2.5$)。由于界面反射和全反射, 界面作为整体产生的光学作用使材料在一定波段上出现低辐射^[6]。含 Si、B 的半无机高聚物介质膜的折射率介于空气和陶瓷基底之间, 可以在一定程度上避免全反射, 从而提高材料的比辐射率, 展宽陶瓷基的高辐射光谱区间。这种高聚物涂敷在陶瓷体表面在加热后完全或部分固化成 Si、B 等无机物骨架。这种骨架可以在一定程度上抑制全反射, 而且在某些波段还可出现辐射增强。本文以 Mn-Fe-Co-Cu 高效红外辐射陶瓷材料作为基底, 涂以适当厚度的端羟基硅油作为介质膜, 利用红外辐射光谱研究了这种介质膜的红外辐射特性及汽化和固化过程。

2. 理 论

固体在红外波段具有一个由于光子和晶格振动相互作用引起的吸收区。长光学横波声

本文 1988 年 10 月 4 日收到。

* 自然科学基金资助项目。

子(TO)可以和红外光子发生耦合. 这时的耦合场色散方程为^[7]

$$\left(\frac{cq}{\omega}\right)^2 = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_D^2}{\omega_D^2 - \omega^2}; \quad (1)$$

式(1)中, c 为真空中的光速; ε_s 为晶体的静电介电系数; ε_∞ 为晶体的高频介电系数.

$$n(\omega) = \frac{q}{\omega}; \quad (2)$$

$$n^2(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_D^2}{\omega_D^2 - \omega^2}; \quad (3)$$

当 $\omega/\omega_D = (\varepsilon_s/\varepsilon_\infty)^{1/2}$ 时,

$$\omega_{LO}/\omega_{TO} = (\varepsilon_s/\varepsilon_\infty)^{1/2}; \quad (4)$$

此时, 得

$$n = 0. \quad (5)$$

而 ω 介于 ω_{LO} 和 ω_{TO} 之间时, $n^2(\omega)$ 为负值, $n(\omega)$ 为虚值. 这表示在 ω_{LO} 和 ω_{TO} 之间不能有光波在晶体内部传播, 在此波段晶体的反射就是子晶的剩余辐射带^[7,8]. 对于非晶态材料, 透射波段也可以做类似分析^[9]. 而对于多元多晶陶瓷体, 一般是非完整晶体, 包括一定比例的玻璃态和无定形结构, 在热平衡条件下, 基尔霍夫定律为:

$$\varepsilon(\nu, T) = \alpha(\nu, T) \quad (6)$$

及

$$\varepsilon(\nu, T) = W_s(\nu, T)/W_B(\nu, T); \quad (7)$$

在式(6、7)中, $\varepsilon(\nu, T)$ 为光谱比辐射率; $\alpha(\nu, T)$ 为光谱比吸收率; $W_s(\nu, T)/W_B(\nu, T)$ 分别为样品和黑体在温度 T 时和波数 ν 处的辐出度. 所以对这种材料的光谱研究可以借助于 $\varepsilon(\nu, T)$ 的测试. 而这时已变为自身红外辐射场同晶格振动的耦合. 根据上面的理论, 产生强反射的剩余辐射在 $\varepsilon(\nu, T)$ 光谱上反映的是低辐射. 一般看来, 这也是界面反射造成的. 在这一波段, 要抑制这种耦合作用产生的强反射引起的低发射, 最直接的办法就是减反射. 一般陶瓷体的比辐射率可写成^[10]:

$$\varepsilon(\nu, T) = \frac{[1 - \rho(\nu, T)][1 - e^{-\beta d}]}{1 - \rho(\nu, T)e^{-\beta d}}; \quad (8)$$

这里 $\rho(\nu, T)$ 为表面反射率, β 是吸收系数, d 是辐射层厚. 显然, 对特定波长、温度、 β 及 d , $\rho(\nu, T)$ 越小, $\varepsilon(\nu, T)$ 越大.

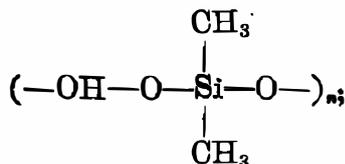
3. 实验装置和样品制备

本工作是在经过改装的 Nicolet 5-DX FT-IR 光谱仪上进行的, 使用了自行设计的黑体与样品加热池进行了红外辐射光谱测试^[11], 同时进行了吸收光谱测试. 并利用 Nicolet 公司的 5-DX FT-IR 光谱仪的附件进行了反射光谱测试. 其中红外比辐射率光谱测试中样品衬底采用辐射率较低的铝或金箔.

样品采用 Mn、Fe、Co 和 Cu 氧化物作为原料, 按一定比例混合均匀, 并研细至 $5\mu\text{m}$ 以下, 在 1400 K 下空气中预烧 1 小时后取出再粉碎得到 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷粉末. 然后以 20% 的粘土或长石和堇青石混入陶瓷粉末. 在 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下压成直径为 1 cm, 厚为

0.15 cm 的片。在 1250 K 大气中烧结 2 小时, 得到陶瓷片。

在这种陶瓷片上涂以端羟基硅油, 其分子式为



再进行加热, 使有机成份挥发并使其余半无机成份固化。

4. 结果与讨论

4.1 涂介质膜前后红外比辐射率光谱的比较

Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷是一种高比辐射率的红外辐射材料, 总比辐射率可达 0.93 以上。在 4600~600 cm^{-1} 区间可达 0.94 以上, 但在 600~400 cm^{-1} 区间比辐射率偏低。图 1 给出了 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷材料和以它为基底涂以端羟基硅油介质膜红外辐射光谱的比较。光谱测试是在 402°C 下进行的。在 2500~600 cm^{-1} 区间光谱比辐射率无大的变化。在 600~400 cm^{-1} 区间涂了介质膜以后光谱比辐射率显著提高; 因而总比辐射率提高了, 这一区间的辐射增强是由于涂敷半无机介质膜后, 改变了陶瓷表面的折射率差, 从而抑制了界面对陶瓷体内部产生的辐射的全反射。为了证明这一点, 我们做了涂膜前后的镜反射光谱。涂敷后在 675 K 下烧结 1 h, 然后在室温下测量, 由图 2 可见, 在 600~400 cm^{-1} 区间的特征反射趋于消失。这一点同图 1 中这一区域的低发射相对应, 反射因涂膜而被大大降低了。虽然出现了几个特征反射峰, 但强度不同, 而且在 900 K 时这几个特征反射也变得相当弱, 上述情况说明有无介质膜对于陶瓷体表面的光学性质影响相当大。

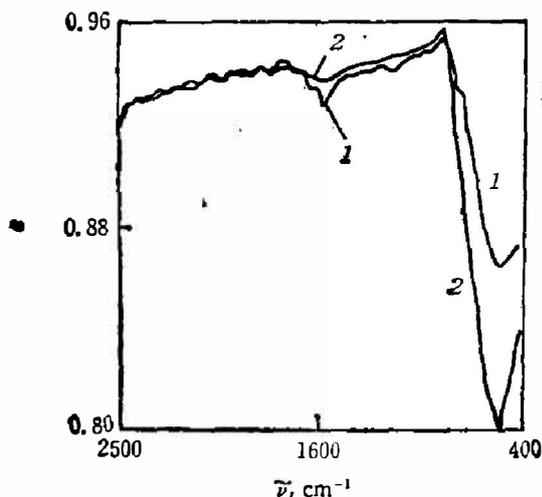


图 1 陶瓷涂介质膜前后红外比辐射率光谱

1—未涂介质膜; 2—涂介质膜

Fig. 1 Infrared emissivity spectra of the composite film, substrate and that of the substrate with the medium film.

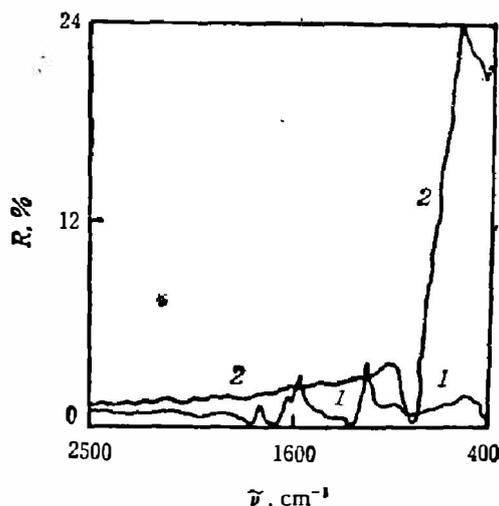


图 2 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷涂介质膜前后的镜反射光谱

1—未涂介质膜; 2—涂介质膜

Fig. 2 IR reflectance spectra of the medium film on Mn-Fe-Co-Cu ceramic substrate.

4.2 介质膜的汽化和固化过程

图 3 是 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基涂以端羟基硅油介质膜后汽化和固化过程中的辐射光谱。可以看出,随着温度的升高,在 491 K 时 797 cm^{-1} 处的低辐射在 800 K 时基本消失,在 900 K 时则完全消失。 1059 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} 处的低辐射在 800~900 K 时也趋于平滑,而 1260 cm^{-1} 处在 491 K 时有一个微弱的低辐射,同时伴有一个强的辐射增强。随温度的升高,这个辐射峰渐弱,但并没有消失。为了进一步搞清介质膜对陶瓷基比辐射率的影响,我们对端羟基硅油介质膜自身的汽化和固化过程做了测试。图 4 是介质膜汽化和固化过程的红外比辐射率光谱。这里选用有低比辐射率的 KBr 作为衬底材料。在图 4 中 1260 cm^{-1} 处的强辐射带是与 Si 相连的 CH_3^- 对称变形振动产生的。而 1059 cm^{-1} 及 1090 cm^{-1} 辐射带则分别是三键和四键 Si-O 伸展振动辐射引起的。 797 cm^{-1} 处的强辐射带是 Si-C 键的伸展振动辐射加上与 Si 相连的 CH_3^- 平面摇摆振动辐射的合成产生的^[12]。从图中看到,在 800 K 下 Si-O 键的振动辐射除带形有一定变化外(这与有机成份汽化有关),依然显著,而 Si-C 伸展振动加上 CH_3^- 平面摇摆振动辐射和与 Si 相连的 CH_3^- 对称变形振动变得很弱,其它辐射带基本消失了,只有 Si-O 键还存在。

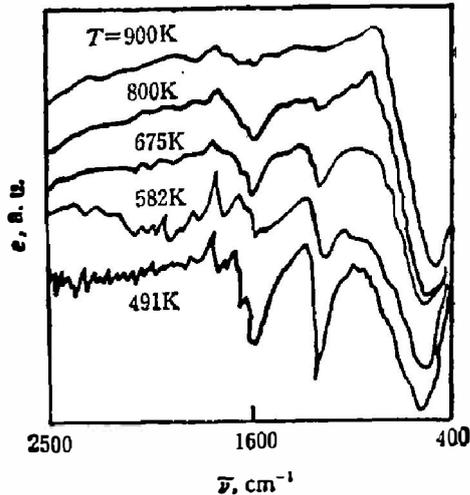


图 3 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基介质汽化和固化过程的红外比辐射率光谱

Fig. 3 IR emissivity spectra of the medium film on Mn-Fe-Co-Cu ceramic substrate in vaporization and solidification processes.

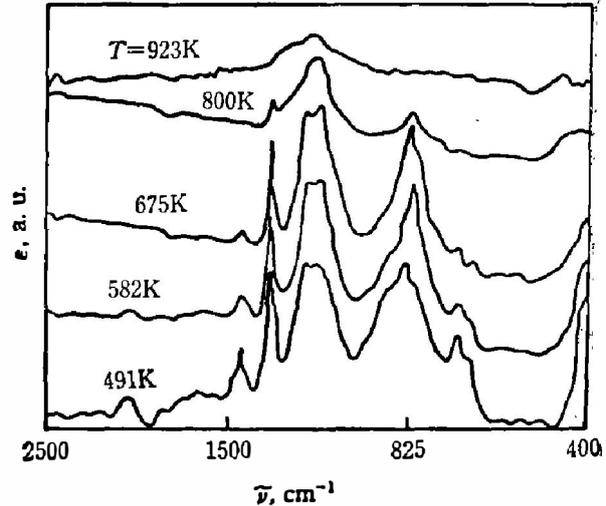


图 4 KBr 基介质膜汽化和固化过程的红外比辐射率光谱

Fig. 4 IR emissivity spectra of the medium film on KBr substrate in vaporization and solidification processes.

图 5 积分值 S 随温度的变化关系显示了汽化与固化过程中有机物不断挥发使与有机物有关的带 S 始终呈下降趋势,而 Si-O 振动带则呈上升趋势。另外,带宽随温度的变化关系则可对汽化和固化过程给以补充(见图 6)。这种带宽和带位的变化充分反映了介质膜固化过程中各振动辐射的频率特性。其总的趋势是与 Si 相连的 CH_3^- 对称变形振动辐射带随温度的升高辐射带变窄,强度变弱并渐趋消失,而 Si-O 振动辐射带则随温度升高带形变宽,而且强度增强,即从半无机向无机转变,而后再向陶瓷化方向转变。最后在 923 K Si-O 振动辐射带短波边已扩展到 1260 cm^{-1} 处,这时的 Si-O 振动已完全变成了无机非本征无定形二氧化硅和氧化硅振动。固化前后的两类 Si-O 振动带宽有较大差异,中心峰位也不尽相同。

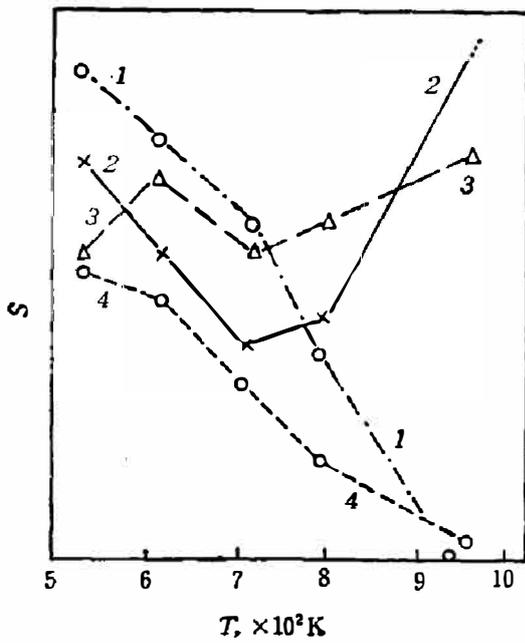


图 5 KBr 基介质膜四个主要辐射带积分强度 S 随温度的变化规律

- 1—Si-C 加 CH_3 平摆振动 797 cm^{-1} 左右;
- 2—Si-O 振动 1059 cm^{-1} 左右;
- 3—Si-O 振动 1100 cm^{-1} 左右;
- 4—Si- CH_3 振动(对称变形) 1260 cm^{-1} 附近

Fig. 5 Integrated intensities (S) of the four major emission bands of the medium film on KBr substrate as a function of temperature.

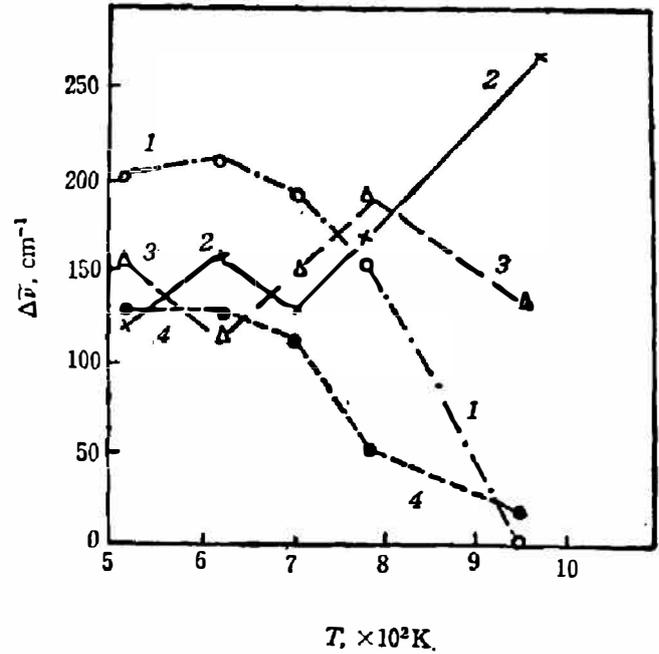


图 6 KBr 基介质膜四个主要辐射带带宽随温度的变化关系

- 1— 797 cm^{-1} 左右;
- 2— 1100 cm^{-1} 左右;
- 3— 1059 cm^{-1} 左右;
- 4— 1260 cm^{-1} 左右

Fig. 6 Bandwidth of the four major emission bands of the medium film on KBr substrate as a function of temperature.

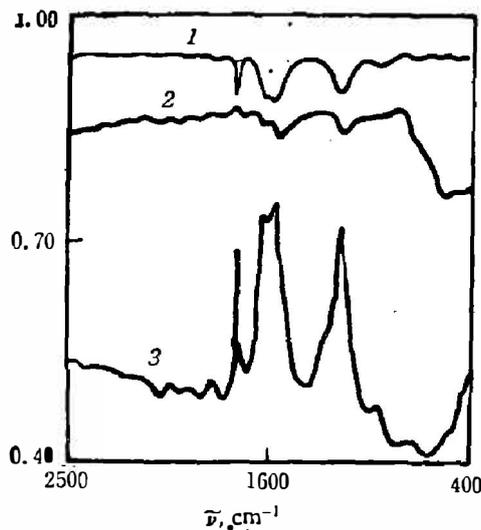


图 7 KBr 基介质膜在 675K 下的比辐射率和透射率光谱与陶瓷基介质膜红外比辐射率光谱的对照

- 1—KBr 基介质膜透射率光谱;
- 2—Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基介质膜的比辐射率光谱;
- 3—KBr 基介质膜的比辐射率光谱

Fig. 7 Comparison of emissivity and transmittance spectra of the medium films on KBr and ceramic substrates at 675K.

从汽化和固化动力学过程看,端羟基硅油介质膜随温度的升高,在表面逐渐生成了一种无机物耐热介质膜。它是以无机非本征无定形二氧化硅为主体的一种骨架。这种骨架使陶瓷体某些波段的辐射增强了。

另外,由于膜厚在 0.01 cm 以下,根据文献[13]中 ϵ 和辐射厚度的关系,膜的厚度在汽化和固化过程中的变化对其比辐射率的影响在测量误差范围内。

4.3 介质膜同基底的相互作用

在图 3 中,从介质膜自身的固化过程看,中间三个峰在 675 K 时都呈现强辐射特点。三个辐射峰表现了不同的倾向,在 800 K 下 1260cm^{-1} 处的辐射峰依然存在,而另两个自身强辐射带变成向相反方向凹陷的低辐射。这是由于介质膜在 797cm^{-1} , 1059cm^{-1} 和 1090cm^{-1} 处对陶瓷基的辐射产生较强的吸收和反射而产生的。虽然在加热的同时,这几个波段也产生强辐射,但 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基在此区间的比辐射率膜质,高于介要所以介质膜的辐射被掩盖了。而吸收和反射则不可避免。图 7 给出了吸收与辐射以及 KBr 基与 Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷基膜的辐射光谱比较。陶瓷基底与膜间的界面反射见图 2。

尽管如此,在 800 K 左右,这种对辐射的抑制作用已变得很小。剩余的 Si-O 振动产生的辐射光谱凹陷同 $650\sim 400\text{cm}^{-1}$ 区间的辐射增强相比是很小的。

陶瓷基辐射经介质膜吸收产生的抑制辐射的现象与 1260cm^{-1} 处的辐射增强不相符。(见图 7 中曲线 2)。从光谱上看,419 K 时,陶瓷基底产生的辐射经介质膜时, 1260cm^{-1} 处也有辐射光谱凹陷,甚至在 582 K 和 675 K 时也有这种倾向,但从 419 K 开始 1267cm^{-1} 处就有一个辐射增强。随温度的升高,这个辐射带变宽,逐渐掩盖了 1260cm^{-1} 处的低辐射。如图 7 中 1260cm^{-1} 处的吸收峰窄而尖,而相应的辐射增强却略宽。我们认为这种辐射增强的原因可能是陶瓷表面同端羟基硅油分子相互作用,致使此波段的光学性质发生了变化。这种相互作用有可能产生新的化学键,在特定的波段出现辐射峰。这方面 Carter 等^[14]做过详细探讨。另外对一些常用的辐射材料,它们的比辐射率不很高,但有其它优点。对这种材料涂上这种膜可以在不改变其原有特点的情况下提高比辐射率。

5. 结 论

根据上述实验结果和分析,可以得到以下几点结论

(1) Mn-Fe-Co-Cu 陶瓷在涂上半无机高聚物介质膜后, $650\sim 400\text{cm}^{-1}$ 区间的低辐射特性得到改善。

(2) 长波区的低辐射是由于陶瓷基折射率过高产生的界面反射所引起的,其反射光谱已经证实了这一点。

(3) 汽化和沉积过程及固化过程中,随着温度的升高,无机物骨架逐渐形成,这种骨架不但使长波区的低辐射特性得到改善,而且在其它波段还有辐射增强出现。

(4) 膜自身和在陶瓷基上的固化过程显示膜与基底的相互作用,这种相互作用对表面的辐射特性有直接的影响。

致谢——本工作得到了潘守甫教授的关心和支持,在样品制备中王卉、董玺娟,窦方亮等同志做了大量的工作。在此谨致由衷的感谢!

参 考 文 献

- [1] Guido E. G., *Appl. Spectrosc.*, **26**(1972),60.
- [2] 汤大新,杨钧,王淑华,物理, **17**(1988), 11: 666.
- [3] 高嶋广夫,赤外線技术, **7**(1982), 2
- [4] 山本博孝,二宮秀明,窑业协会志, **3**(1984),163.
- [5] Cox R. L., *NASA, SP-55* (1965),83.
- [6] Emslie A.G. *NASA, SP-55*(1965), 3.
- [7] 方俊鑫,陆栋,固体物理学(下),上海:上海科技出版社,(1983), 202.
- [8] Cabannes F. and Billard D. *Inte. J. of Therm.* **1** (1987), 97.
- [9] 陈衡,红外物理,北京:国防工业出版社,(1985), 312.
- [10] MecMahon H. O., *J. Opt. Soc. Amer.*, **40** (1950), 376.
- [11] 汤大新等,吉林大学自然科学学报, **2**(1987), 61.
- [12] 董庆年,红外光谱法,北京:化学工业出版社,(1979), 188.
- [13] 王宝明,苏大昭,张光寅,红外研究, **2**(1983), 1:55 ~62.
- [14] Carter R. O., etal, *Appl. Spectrosc.* **40** (1986), 649.

FT-IR EMISSION SPECTRA OF HALF-INORGANIC POLYMER FILM ON Mn-Fe-Co-Cu CERAMIC SUBSTRATE

TANG DAXIN, YANG JUN

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

ABSTRACT

IR emission spectra of half-inorganic polymer film on Mn-Fe-Co-Cu ceramic substrate are studied. After vaporization and solidification at high temperature, a new ceramic-like medium film has been formed on Mn-Fe-Co-Cu ceramic substrate. Because the refractive index of the new film is between those of the air and substrate, the total reflection in the surface of the ceramic substrate is effectively controlled, and its total emissivity is improved. Moreover, a new selective emission peak of the medium film is found at 1260 cm^{-1} . The interaction between the film and ceramic substrate is discussed.