

文章编号:1000-2278(2011)03-0437-06

高辐射红外陶瓷材料的研究进展及应用

王黔平¹ 郭相雄¹ 王若鑫² 张家生³ 吴卫华³

(1.河北联合大学材料科学与工程学院河北省无机非金属材料重点实验室 河北 唐山 063009 2.河北联合大学冶金与能源学院 河北 唐山 063009 3.河北联合大学图书馆 河北 唐山 063009)

摘要

陶瓷材料有着优良的红外辐射性能,是一种绿色环保型材料,有着广阔的应用前景,越来越受到人们的广泛关注。综述了国内外高辐射红外陶瓷材料的研究概况,同时较深入的探讨了红外辐射产生机理,分别介绍了高辐射陶瓷材料在加热节能、医疗保健、航天航空、建筑、抗菌、红外导电导热等方面的应用情况,最后对高辐射红外陶瓷材料未来研究发展的趋势作出展望。

关键词 红外辐射 陶瓷材料 应用

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

0 引言

红外辐射(也叫热辐射)和人们的生产和生活密切相关,一切高于绝对零度的物体都会发生红外辐射,辐射是物体的固有属性,在人类所生存的环境中红外辐射无处不在。1800年,英国天文学家威廉·赫舍尔(W.Herschel)发现通过玻璃棱镜折射的可见光谱的红色谱带外存在一种不可见的“具有最大加热能力的射线”,随后法国物理学家布拉克把这种辐射称之为红外辐射^[1]。红外辐射是波长在 $0.75\sim 1000\mu\text{m}$ 电磁光谱,既具有波动性又具有粒子性,既遵循波动规律(例如反射、折射、干涉等定律),也遵循量子规律。这种电磁光谱可被红外辐射材料吸收和发射,从而为人们的生活和生产发挥作用。

红外辐射材料是随着红外辐射技术的发展而产生的新型材料,世界各国研制的高辐射红外材料大多为陶瓷材料,红外辐射陶瓷材料是指在红外波段具有高发射率或特征发射的无机材料。目前,有关加热领域高辐射红外陶瓷材料的研究比较多,在注重红外辐射材料加热干燥应用的同时,随着红外辐射材料广泛深入的研究开发,红外陶瓷材料的应用从过去的加热节能领域逐步扩展到医疗保健、航天航空、食品制备、

净化环境、水果蔬菜保鲜等非加热应用领域,而且人们对常温远红外辐射产品的需求量越来越大,成为红外陶瓷材料发展的新方向。红外辐射材料作为一种绿色环保新材料,越来越受到人们的广泛重视,高辐射红外陶瓷材料的研究与应用有巨大的现实意义和广阔的前景。

1 高辐射红外陶瓷材料的研究进展

红外辐射材料的大规模研究始于战后,日本最先发起红外辐射材料的研制。上世纪80年代,欧美国家相继研制出一系列性能优异的高辐射红外材料,同时我国的学者们在能源战略发展和相关产业政策的支持下,也开始了对红外辐射材料的研究,随着“能源危机”的出现和环境问题的产生,近年来各国对红外辐射材料的研制尤为重视。

1.1 国外高辐射陶瓷材料的研究概况

上世纪80年代高辐射红外材料在国外得到了蓬勃发展。日本CRC公司推出了CRC1100、CRC1500等产品,其中红外辐射材料的主要组成为 CoO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Mo_2O_3 、 SiO_2 等^[2],值得注意的是日本高岛广夫、高田弘一等人采用 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 CoO 等过渡金属氧化物为原料,制成法向全波段辐射率大于0.90

收稿日期:2011-03-02

基金项目:河北省科技项目(编号20071956)

通讯联系人:王黔平, E-mail: wqp123111@sohu.com

©1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的高辐射红外材料,该材料在全波段均存在极高的光谱发射率,红外辐射特性接近黑体,有“黑陶瓷”之称^[3],将此高辐射材料加入堇青石再次烧结,发现加入50~60%的堇青石对发射率并没有产生很大影响,同时又降低了成本,耐热冲击性也得到了改善^[4]。日本サン-ホ认为^[5]:以50~55%SiO₂、3~7%Al₂O₃为主原料,在1200~1400℃的高温炉中烧结1~3h后急冷,经粉碎再添加1~5%的磷矿石,可制得在5~12μm波长范围内发射率达0.94的高辐射材料,红外辐射性能良好的原因是磷矿石的加入。日本学者赤泽敏之等人^[6]采用Al₂O₃、MgO、SiO₂、MnO₂为原料研制出Mg_(1-x)Mn_{2x}Al₄Si₅O₁₈(x≤0.6)固溶堇青石体系高辐射红外材料,并对其红外辐射性能作了研究。英国Herbert Beven公司与欧澳多国联营推出的Enecoat红外辐射涂料产品,其辐射基料部分主要由SiC和化学添加剂组成,在预烧结过程中,添加剂在SiC表面形成SiO₂保护膜,可有效防止SiC的高温氧化,延长其使用寿命。英国CRC公司的红外辐射涂料的辐射基料主要成分为ZrSiO₄和ZrO₂,其中ET-4红外辐射涂料^[7]的主要成分是ZrO₂、SiO₂、Al₂O₃,在800℃时其辐射率为0.85,1000℃时仍可达0.84,粘结剂是一种超显微的胶体悬浮液,这种独特的底层使涂料与金属基体长期粘结牢固。Koseoglu et al对Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄(x=0.2, 0.4; 0.8)尖晶石型氧化物进行了XRD和傅里叶红外光谱测试,发现在600~500cm⁻¹和430~385cm⁻¹范围的强吸收带分别对应于四面体位的金属-氧键和八面体位的金属-氧键的伸缩振动特征峰^[8]。美国Parker Holding公司在2000年申请的红外辐射内墙涂料专利文献中称,采用了AB₂O₄型无机化合物作为红外辐射材料组成,其中A主要由Mg、Zn、Mn、Ni、Co等构成,B主要为Al、Cr、Mn、Fe等^[9]。

1.2 国内高辐射陶瓷材料的研究现状

上世纪80年代红外技术传入我国,从那时起我国的学者们开始发起红外辐射材料的研究和开发,尤其是最近几年取得了重大突破。2002年刘维良^[10]采用液相共沉淀法在MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-ZrO₂体系中添加少量稀土氧化物Y₂O₃和Pd₂O₃制得以富金红石矿物、钛酸锆、堇青石、莫来石为主晶相的纳米远红外陶瓷粉,并且在反应和干燥前分别加入分散剂和表面活性剂来防止粉体颗粒的二次团聚和硬团聚,其

法向全发射率高达0.93。2006年武汉钢铁(集团)公司的朱小平等人研制成一种能牢固烧结在耐热金属表面的高温红外辐射搪瓷釉料,其主要成分为搪瓷粉、鳞片玻璃料、普通玻璃料、Cr₂O₃、下引粉、堇青石、高发射率材料(Fe₂O₃、MnO₂、CuO、Co₂O₃、CeO₂),此釉料最高使用温度可达1050℃,在2.5~20μm红外波段法向全发射率超过0.87^[11]。2007年景德镇陶瓷学院的罗婷^[12]以过渡金属氧化物(Fe₂O₃、MnO₂和CuO)、工业废料、铜尾砂、天然角闪石等为原料制备出常温下最高发射率达0.936的远红外建筑陶瓷玻化砖,经分析几种高发射率尖晶石矿物的共存、晶格畸变大是使其具有高发射率的主要原因。2009年江苏省陶瓷研究有限公司的焦永峰^[13]等人按重量百分比42~47%SiO₂、33~38%Al₂O₃、10~15%Mg(OH)₂、1~8%ZnO为主要原料制成的固溶体型堇青石高辐射率陶瓷基片在8~14μm波段内红外发射率高达0.95以上,然后在基片的一侧复合一层电热膜,并在电热膜两端制作金属电极,制得高红外辐射率电热复合陶瓷发热片。2009年武汉理工大学的吴稼琪、周静等采用气氛埋烧法用少量(5%)Fe₂O₃-MnO₂-CuO体系尖晶石铁氧体对电气石进行掺杂改性可全面提高电气石的红外辐射率,其法向全波段红外发射率高达0.92,3~5μm低波段可达0.85,此复合红外辐射材料可以作为一种廉价燃油活化材料而应用^[14]。2010年华南理工大学蔡洪兵对以过渡金属氧化物Fe₂O₃和MnO₂为主要原料,并以少量的CuO和CoO为辅料制备的高辐射涂料进行了堇青石和粘结剂的掺杂改性,使其全红外波段的光谱发射率均在0.85以上,尤其在2.5~5μm的近红外波段范围内其光谱发射率高达0.98,用此材料制备的高辐射率涂层有良好的抗热震性能。2010年苏州大学的张英和闻荻江^[15,16]以Co₂O₃、NiO、ZnO和Fe₂O₃为原料采用高温固相反应法在1250℃下合成Co_{0.6}Zn_{0.4}Ni_xFe_{2-x}O₄(x=0.7, 0.8, 0.9)尖晶石型铁氧体,当x=0.8时其在8~14μm波段的红外发射率高达0.920;如果进行Gd³⁺、Ni²⁺共同掺杂,发现Ni²⁺取代Fe³⁺占据八面体空位,Gd³⁺倾向于在间隙位置和晶界处存在,促进红外辐射性能的改善,当Gd³⁺/Ni²⁺比例为0.2时,8~14μm红外发射率可提高到0.938。

2 红外辐射的产生机理

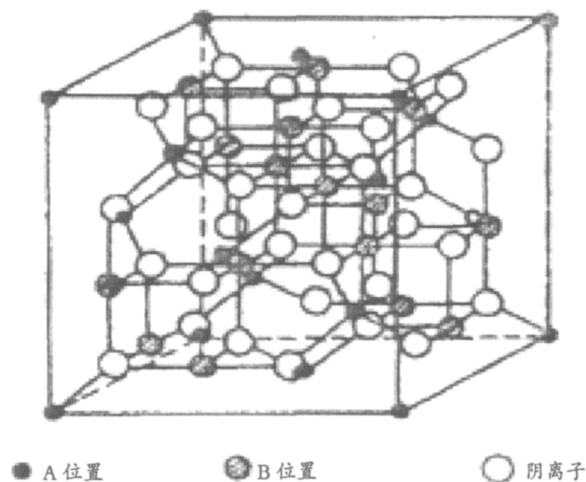


图 1 尖晶石结构图体空隙分布

Fig.1 Structure of spinel

红外辐射源于组成材料的分子、原子或离子体系内部运动状态的变化,量子理论研究表明,物质吸收和发射红外光的实质是分子偶极矩的变化与光的振荡电场相互作用的结果^[17]。有研究表明,电子的跃迁主要促进短波区红外线的吸收,而在长波区则与晶格振动特性有关。物体的红外辐射特性与晶体结构类型以及晶格中存在的缺陷、杂质的状况密切相关。

大多数红外陶瓷材料是由多原子组成的大分子物质,多离子体系在振动过程中容易改变分子的对称性而使偶极距发生变化,促进红外线的吸收和发射。目前研究最为广泛的是过渡金属氧化物高温熔烧形成的尖晶石结构,其结构如图 1^[18]所示。尖晶石结构属于立方晶系,面心立方点阵, $Fd3m$ 空间群,其化学分子式为 AB_2O_4 , 其中 A 代表二价金属阳离子,如 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等;而 B 为三价金属阳离子,如 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 等。每个晶胞内有 32 个 O^{2-} 紧密堆积形成 64 个四面体空隙和 32 个八面体空隙(如图 2^[18]所示),16 个 B^{3+} 和 8 个 A^{2+} 分别形成 $[AO_4]$ 四面体和 $[BO_6]$ 八面体两种配位结构。尖晶石晶格振动所引起的格波的光学支频率与红外线频率相近,当物质受到红外线照射时,红外辐射可与晶体内部偶极子发生共振,促进红外吸收和发射。当晶体结构中掺入杂质时,特别是当四面体空隙或八面体空隙被不同的金属离子占据时,在杂质格点上造成电荷失衡,同时离子之间会产生电子交换行为,引起电子在不同的能级之间跃迁,增强红外波段的吸收^[19],同时在杂质或缺陷处

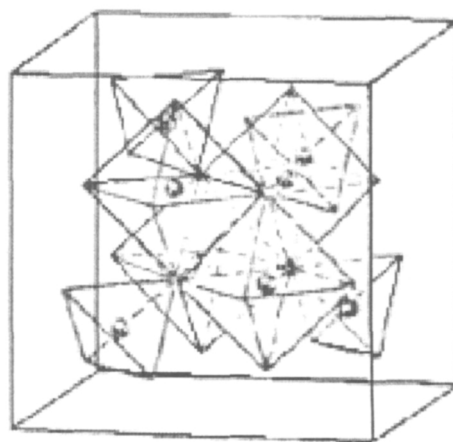


图 2 尖晶石结构中四面体与八面

Fig.2 Distribution of tetrahedrons and octahedrons in spinel structure

会引起晶格畸变,降低晶格振动的对称性,偶极距变化增大,促进材料的本征吸收。

对于固体材料而言,晶格振动频率调整、晶格畸变和化学掺杂是改善材料红外辐射性能的三个重要方面。调整晶格振动固有频率可促进材料对不同波长的红外吸收。当晶体中存在杂质或缺陷时,导致晶格畸变,势必降低晶格振动的对称性,使偶极距变化增大,有利于红外线吸收和发射;另外,在这些有杂质的局部地区,电子的能态同晶体中其他部位的电子能态有所不同,从而在电子禁带能隙中出现杂质能级,为价带中的电子与空穴跃迁提供了便利的条件,使晶体中的自由载流子浓度得到提高,进而使晶体中与红外吸收有关的自由载流子红外吸收得到改善,提高了晶体的红外吸收性能^[20]。

3 高辐射红外陶瓷材料的应用

随着红外技术的快速发展,红外陶瓷材料在国民经济中的应用日益广泛,从传统的干燥加热领域逐渐向医疗保健、环保建材、航天航空、导电导热材料等领域拓展。

3.1 节能低碳材料

3.1.1 改造加热设备

高辐射红外陶瓷材料在加热节能领域中的应用是其发展的主导方向之一。在 800°C 以上的高温阶段,热量传递主要以辐射传热为主。在工业加热设备

内壁上涂刷高辐射红外涂料,将有效地改善传热过程,提高加热设备的传热效率,有效提高能量利用率,是行之有效的节能方法之一。陶瓷材料还具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀等优点,同时可达到保护设备的目的,延长设备使用寿命。

3.1.2 制造红外烘烤和干燥设备

红外线是电磁波的一部分,在空气或真空中都能有效地传递热量,红外烘烤和干燥热传递效率高而且无污染,在一定程度上可以实现物料内外同时加热,加快烘烤和干燥速度,而且能量耗散少。用高辐射红外陶瓷材料制造或者是由金属粉末与高辐射陶瓷粉末混合制成金属红外烘烤干燥设备投入可带来可观的经济效益和良好的社会价值。

3.1.3 车用节油材料

最近几年来,各国纷纷出台相关政策强烈要求加强对工业废气和汽车尾气的净化处理。研究表明,将燃油放到具有高辐射红外陶瓷的环境中时,燃油分子吸收红外辐射能量后被活化,提高燃油分子的内能,增加动力性能,从而达到节油目的^[21],并减少尾气中 CO、H₂S 等有毒气体的排放量,净化了空气。例如,美国 Corning 公司将系列堇青石多孔陶瓷应用于汽车尾气净化方面,有着显著的效果。

3.2 医疗保健和抗菌材料

波长为 8~14 μm 的远红外线是生物生存和生长必不可少的“生命光波”,远红外辐射可促进血液循环,增强血液的物质交换,同时促进人体需要的酵素生成,增强机体免疫力和体细胞组织再生能力。红外辐射能直接穿透细胞壁,细菌体分泌的毒素在此环境下容易受到破坏,可有效破坏菌体的新陈代谢和抑制其生长繁殖。因此,高辐射远红外陶瓷材料常常添加到织物中制成红外保健抗菌内衣、红外瘦身衣等;含有高辐射红外陶瓷微粒的医疗器械可促进机体对红外辐射的吸收,增强肌体细胞的活力,获得理疗或治疗疾病的效果;用含远红外陶瓷材料的包装或容器盛放食品、蔬菜、水果等能起到抑菌保鲜作用。

3.3 建筑涂层材料

高辐射红外陶瓷材料进行室内装潢,能有效活化室内空气,是一种具有红外辐射、抑菌、净化环境等多功能的生态建筑材料。景德镇陶瓷学院研制的在常温下具有高红外辐射率的建筑陶瓷玻化砖不仅具有良

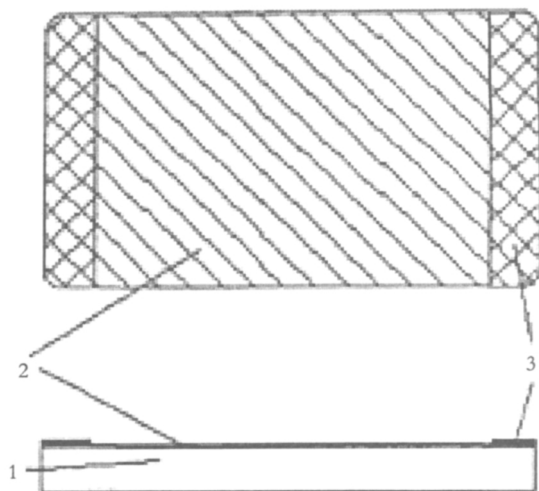


图 3 高红外辐射率电热复合陶瓷发热片

Fig.3. Electric heating ceramic elements of high infrared radiation

好的装饰效果,同时还能净化人类居住生活环境,对人体起到抗菌保健作用,是一种优良的环境友好型建筑材料。

3.4 散热材料

在航天航空领域,航天器从天空穿越大气层升降时,其外表温度有时高达 1000℃ 以上,在其外表面上制备耐高温高辐射率涂层,可将外表面热量辐射到大气中,达到散热目的。据近些年报道,欧洲将耐高温高发射率涂料已应用于某些航天设备上(如可折叠太阳帆板),其目的是提高设备表面的散热性,使其在操作温度范围能正常工作^[22]。

3.5 红外辐射电热复合材料

红外辐射电热复合材料是由红外辐射与导电发热材料复合而成,通过改变红外材料的电学性质,使材料自身可以导电发热,并通过其中的红外辐射材料将能量以红外线形式向外辐射,堇青石具有优良的热稳定性,被广泛应用于此类材料。图 3 为江苏省陶瓷研究所有限公司研制的高红外辐射率电热复合陶瓷发热片示意图^[13],其中 1 表示高红外辐射率堇青石陶瓷基片,2 表示在基片一侧表面制备一层金属复合电热膜,3 表示复合电热膜两端制作的金属电极。

4 结 语

红外陶瓷材料具有优良的红外辐射性能,同时还

具有耐高温、抗氧化、耐酸碱腐蚀等多种性能,是一种绿色环保新材料,在建设环境友好型社会倡导低碳发展的今天,无疑是开发和研究的重点材料之一。高辐射红外陶瓷材料所涉及的体系日益广泛,人们对红外陶瓷材料的红外性能和其它综合性能的要求也越来越高,这必将推动高辐射红外陶瓷材料的研究及制备技术向更高水平发展。

高辐射红外陶瓷材料未来的发展主要集中在以下几个方面。(1)材料纳米化。纳米材料显示出极高的活性,而且纳米颗粒具有高强度、高弹性、高熔点和低膨胀等多种特性,对红外辐射性能产生重要影响,研究和制备具有优异综合性能的高辐射纳米红外陶瓷是未来的重要趋势。(2)材料复合及功能多样化。研发具有复合功能的红外辐射材料或将高辐射陶瓷材料与其它功能材料复合,使产品具有多种特殊的功能,在不同的环境中发挥作用,是未来研究的重点方向之一。(3)研制高辐射功能梯度材料。高辐射功能梯度材料可有效解决涂层与基体间因热膨胀系数和弹性模量不匹配而引起的脱落问题,研制与基材匹配的高辐射功能梯度材料对改善涂层或薄膜的粘结性能是一个良好的选择。(4)深入研究红外辐射机理。红外陶瓷材料与受辐照材料的辐射作用机理及光谱特性的匹配研究是未来理论研究的侧重点,红外辐射材料和周围环境的辐射热交换机理和传热机理有待进一步深入研究。(5)大力开发日用新材料。在 21 世纪,绿色健康型的常温远红外陶瓷材料将会成为革命性的日用新材料,有着巨大的市场和广阔的发展前景。(6)发展新的制备技术。先进的制备技术对材料的红外辐射性能及其它综合性能产生很大影响,是使红外陶瓷材料实现功能多样化的重要前提,加快发展先进的制备技术是未来红外陶瓷材料发展的热点。

参考文献

- 1 任卫.红外陶瓷.武汉:武汉工业大学出版社,1998
- 2 TAKASHIMA H, SUCLYAMA T. Fundamental of far infrared with ceramic radiant. Bulletin of Ceramic Society of Japan, 1999, 23(4): 287~293
- 3 TAKADA K. Far-infrared radiant ceramics and its application. Bulletin of Ceramic Society of Japan, 2007, 23(4): 310~315
- 4 TAKASHIMA T. High efficiency infrared radiant using
- transitional element oxide. Yigyo- Kyokai Shi, 2002, 90 (7): 39~45
- 5 サン- ホ. 远红外线放射体及びその製造方法. 日本专利,JP 127349.2003- 7- 29
- 6 AKAZAWA T, MATSUBARA H, TAKAHASHI J, et al. Sintering and infrared radiation property of Mn^{2+} substituted cordierite solid solution. Journal of the Ceramics Society of Japan, 2009, 101(9): 991~995
- 7 STEFANIDIS G D, VAN GEEM K M, MARIN G B. Evaluation of high- emissivity coatings in steam cracking furnaces using a non- grey gas radiation model. Chemical Engineering Journal, 2008, 137: 411~421
- 8 WANG Shuming, KANG Fenghua. Sol- gel preparation and infrared radiation property of boron- substituted cordierite glass- ceramics. Mater.Sci.Technol., 2010, 26(5): 445~448
- 9 WU C, SHIAU Y. Antimicrobial Composition Supported on a Honeycomb- Shaped Substrate.US Patent, 6051246. 2000- 04- 18
- 10 刘维良,陈云霞.纳米远红外陶瓷粉体的制备工艺与性能研究.中国陶瓷,2002,38(1):10~14
- 11 朱小平,陈建康,欧阳德刚等.一种高温抗渗碳耐腐蚀红外辐射釉料及其制备方法.中国专利,2006100118783.2006- 9- 27
- 12 罗婷.常温高远红外辐射建筑陶瓷玻化砖的研制[硕士学位论文].景德镇:景德镇陶瓷学院,2007
- 13 焦永峰,狄义达,陆蝉娟.高红外辐射率堇青石陶瓷基片及制备工艺和高红外辐射率电热复合陶瓷发热片.中国专利 200910030628.2009- 4- 17
- 14 吴稼琪,周静,陈文等.尖晶石 / 电气石复合红外辐射材料制备与研究.武汉理工大学学报,2009,31(4):22~24
- 15 ZHANG Ying, WEN Dijiang. Structure, infrared radiation properties and mossbauer spectroscopic investigations of $Co_{0.6}Zn_{0.4}Ni_xFe_{2-x}O_4$ ceramics. Mater.Sci.Technol., 2010, 26(8): 687~692
- 16 ZHANG Ying, WEN Dijiang. Effect of RE/Ni (RE=Sm, Gd, Eu) addition on the infrared emission properties of Co- Zn ferrites with high emissivity. Materials Science and Engineering B, 2010, 172: 331~335
- 17 KRIEBLE K. Mossbauer spectroscopy investigation of Mn- Substituted Co- ferrite. Journal of Applied Physics, 2005, 97(10): 101~103
- 18 陆佩文.无机材料科学基础.武汉:武汉理工大学出版社,1996
- 19 GRUMING U, LEHMANN V. Two- dimensional infrared photonic crystal based on macroporous silicon. Thin Solid Film, 2006, 276: 151~154

- 20 WANG Shuming, LIANG Kaiming. Crystallization behavior and infrared radiation property of nickel- magnesium cordierite based glass- ceramics. Solid State Science, 2008, 354: 1522~1524
- 21 高小琴.高发射率红外辐射陶瓷制备与性能研究[硕士学位论文]

- 论文].西安:西安科技大学,2005
- 22 张建贤,邹永军,徐 蕾,顾新伟,卿凤翎.高发射率涂料的研究及应用现状.红外技术,2007,29(8),491~494

Research Progress and Application of High Radiation Infrared Ceramics

WANG Qianping¹ GUO Xiangxiong¹ WANG Ruoxin² ZHANG Jiasheng³ WU Weihua³

(1.Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials of Hebei Province, College of Material Science and Engineering, Hebei United University, Tangshan Hebei 063009, China; 2.Library, Hebei United University, Tangshan Hebei 063009, China)

Abstract

With excellent infrared radiation property, the green environment-friendly high radiation ceramics have a bright future and have been attracting increasing public attention. The research progress of the high radiation infrared ceramics at home and abroad was summarized and the radiant mechanism discussed in detail. Its application to heating and energy saving, spaceflight, health care, building, antibacterial, infrared thermal conductive materials and so forth was introduced. Finally, the research and development of high radiation infrared ceramics were prospected.

Key words infrared radiation; ceramic material; application