

# 日本红外辐射陶瓷材料的最新进展

汤大新 杨 钧 王淑华

(吉林大学原子与分子物理研究所) (武汉国家红外检测中心)

## 摘 要

随着红外节能技术的发展,近年来对红外辐射陶瓷材料的研究工作取得迅速进展,其中尤以日本的工作为世人瞩目。本文按复合型红外辐射陶瓷和导电型红外辐射陶瓷两大类,详细地总结了近年来红外辐射陶瓷材料的发展特点,分析了这些材料的物理性质,工艺技术及辐射效果的优劣情况。最后对我国此方面工作的发展作了简要的建议。

红外辐射材料以其优越的辐射特性和节能效果愈来愈为世人瞩目。以红外辐射材料的发展为背景的远红外辐射加热技术已应用到相当多的领域。目前,国内外大量使用的红外辐射材料多为涂料型,如在碳化硅板、氧化镁电热管及电阻带等表面敷上涂料。这类涂料往往耐久性差,易于脱落,结果使被辐射的物品遭到污染,节电效果当然也下降了。这使红外辐射技术的应用受到限制。红外辐射本领较高的陶瓷红外辐射体的比辐射率比以前使用的辐射体的要高出 15% 左右,不但热稳定性能好,而且也不存在脱落问题。在食品烤炉、汽车车身漆烘烤室及腐蚀性严重的场合,使用陶瓷辐射体更为合适。此外,在宇航和热工程中也需要高效红外辐射体作为传热介质。近年来红外辐射在水果、蔬菜保鲜,家禽饲养,乳腺癌治疗等领域都显示了广泛的应用前景。因此,近年来日本、美国、苏联、法国等国家纷纷开展红外辐射陶瓷材料的研究工作。从资料看,这方面的工作日本开展得最好。

## 一、复合型红外辐射陶瓷

### 1. 氧化物与无机物共混复合陶瓷膜

通常的红外辐射体有两种:金属辐射体和陶瓷辐射体。陶瓷辐射体包括在基材上熔射  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  等形成的陶瓷膜辐射体。这两种红

外辐射体存在如下缺陷:(1)用金属作辐射体,比辐射率低;(2)陶瓷涂层用于燃烧炉时,火焰往往遮断了陶瓷体的红外辐射;(3)在金属基材上熔射陶瓷膜时,由于熔射层厚度达到  $100\mu\text{m}$  以上,承受热冲击力弱。

福田明雄和牧正雄<sup>[1]</sup>提出了以金属、陶瓷或玻璃作为基材,以  $\text{SiC}$  和  $\text{TiO}_2$  作为被膜,被膜中含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  等一种以上的氧化物作为掺杂的红外辐射材料。图 1 为  $15\mu\text{m}$  左右厚的  $\text{SiC}$  膜中掺以平均直径为  $0.25\text{--}0.30\mu\text{m}$  的  $\text{TiO}_2$  粒子构成的辐射材料,其中  $\text{TiO}_2$  粒子在整个被膜中的体积保持在 70% 以下。

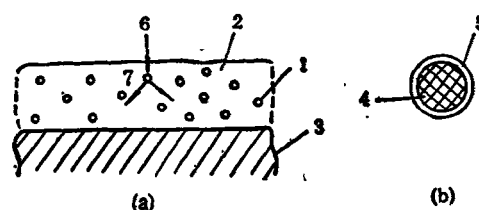


图 1 (a) 辐射体断面  
(1— $\text{TiO}_2$  粒子, 2— $\text{SiC}$ , 3—基材);  
(b) 双层结构粒子断面  
(4— $\text{ZrO}_2$  粒子, 5— $\text{TiO}_2$  层)

通常金属基材的比辐射率为 0.1—0.2, 但  $\text{SiC}/\text{TiO}_2$  粒子被膜的比辐射率可达 0.8—0.9, 特别是  $7\mu\text{m}$  以上波段可达 0.9 左右。这是因为此种被膜减小了对入射光线的反射。如图 1(a) 所示, 入射光 6 被被膜中的  $\text{TiO}_2$  粒子表面反

射,而反射光又再次被其他  $\text{TiO}_2$  粒子反射,在整个被膜层中呈多重杂乱散射现象,从而使入射光被被膜充分吸收。

这种结构的特点是:(1)由于在金属基材上有了—层被膜,所以减缓了基材的氧化速度;(2)由于被膜与基材的热膨胀系数相近,所以抗热冲击性强。(3)把它用来暖房时,辐射效率高,温感好;用到烹调器上时,可以使烹调时间大为缩短。

## 2. $\text{SiC}$ 与双层结构粒子共混辐射体<sup>[2]</sup>

此种辐射体同样是为克服上一节中所提到的缺陷而设计的。其结构如图 1(b) 所示。此种辐射体的结构同图 1(a) 一样,只是  $\text{TiO}_2$  粒子变为  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  双层粒子。这个复合层是这种双层粒子和  $\text{SiC}$  形成的。双层结构颗粒平均直径为  $0.25-0.30\mu\text{m}$ ,覆盖层厚度约为  $15\mu\text{m}$  左右。双层结构颗粒  $\text{ZrO}_2$  被厚度不超过  $0.001\mu\text{m}$  的  $\text{TiO}_2$  层覆盖。

在  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  中,  $\text{TiO}_2$  的折射率大,故把  $\text{TiO}_2$  覆于  $\text{ZrO}_2$  外侧,这样可以产生双层反射,比单层反射好。进入覆盖层的入射光,在双层结构颗粒的  $\text{TiO}_2$  表面和  $\text{ZrO}_2$  颗粒与  $\text{TiO}_2$  之间的界面上被反射之后,又被其它双层结构颗粒反射,产生所谓多重光散射现象,使入射光以很高的比例被吸收于覆盖层内。

在整个覆盖层中,双层结构粒子所占比例最好低于 10%。若比例很高,则覆盖层近于  $\text{TiO}_2$  层,入射光在覆盖层表面大部分被反射,而无法进入覆盖层内。此种辐射体的比辐射率可达 0.8—0.9,且有较好的耐热冲击性。

## 3. 含 $\text{SiO}_2$ 的复合氧化物与玻璃质层双层复合辐射体

渡边善博<sup>[3]</sup>提出一种新的复合层辐射体,即在金属表面上形成玻璃质层。在玻璃质上,用等离子喷涂法形成含有  $\text{SiO}_2$  的复合氧化物熔射层(图 2)。

在金属基材上形成玻璃质层主要原因是由于熔射层的气孔率达 0.5—30%。如果在金属基材上直接熔射,则  $\text{SO}_2$  一类腐蚀性气体,  $\text{NaCl}$  一类腐蚀性液体会通过熔射层气孔腐蚀

金属基材,熔射层就会发生剥离。

熔射层必须是由红外比辐射率高的材料构成的。考虑到与玻璃质基材的附着,由  $\text{SiO}_2$  作为必须成分组成的复合氧化物材料是最理想的,其中  $\text{SiO}_2$  含量应占 20% 以上,氧化物混合物中以含  $\text{ZrSiO}_4$  为最佳。当  $\text{ZrSiO}_4$  等离子

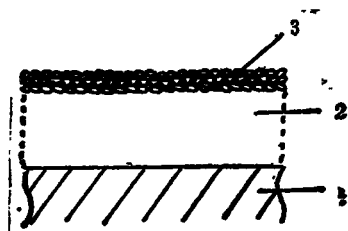


图 2 双层复合辐射体

1——金属基材; 2——玻璃质层; 3——熔射层

体熔射时,立方型氧化锆约占 40—60%,其余由  $\text{SiO}_2$  玻璃相组成。这样的材料不仅比辐射率高,而且有利与玻璃基材间的附着,提高了热稳定性。

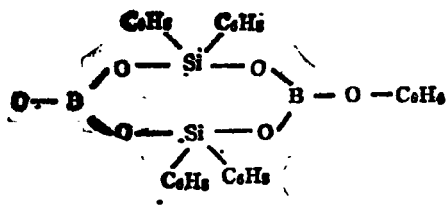
与上述熔射层相配合的玻璃基材,以含  $\text{SiO}_2$  在 50—70%,  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  重量比在 3—6 之间最为适宜,即能具有较理想的物理性质(软化点、热膨胀率高)和化学性质(耐水性、耐酸性好等)。

## 4. 氧化物与半无机性高聚物共混陶瓷辐射膜

这是近年来一个极其活跃的研究方向。福田明雄和牧正雄连续不断地研制一系列这类红外辐射体。

已经发现  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  等金属氧化物具有较高的红外比辐射率,因此常把它们喷涂在金属基上作辐射涂层。但是,由于它们的折光率高(如  $\text{TiO}_2$  为 2.8),因此会发生全反射,使比辐射率降低。特别是在  $5\mu\text{m}$  以远的波段范围内,  $\text{TiO}_2$  层的比辐射率不超过 0.75[图 3(a) 和图 4]。

为解决上述问题,牧正雄和福田明雄<sup>[4]</sup>在含重量占 50% 以上的  $\text{TiO}_2$  红外辐射面上做一层薄被膜,以便防止表面全反射,提高比辐射率。这种被膜是把  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$  氧化物分散到聚丙烯硅氧烷中得到的。聚丙烯硅氧烷是一种半无机聚合物,分子式为



在室温下,该高聚物显示出有机性质,但经过加热,其有机成分便分解,剩下 Si, C, B, O 构成的骨架,在 600℃ 时,它们完全陶瓷化。

这种新型的陶瓷被膜的折射率为 1.5 左右,与空气折射率接近,因此当它覆盖在 TiO<sub>2</sub> 表面上时会有效地防止全反射[图 3(b)]. 另外,在这个被膜内,聚丙烯树脂受热分解,生成空隙,起到光散射和光吸收作用。由于以上原因,可以把 5μm 以外的红外辐射效率提高 15—20%。

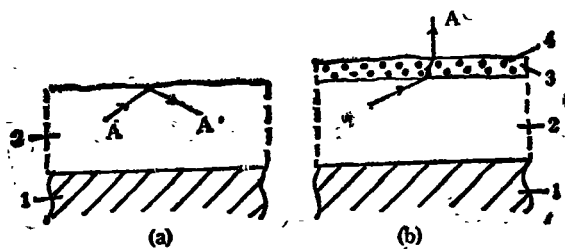


图 3

- (a) TiO<sub>2</sub> 辐射层中的全反射示意图 (1—基材, 2—TiO<sub>2</sub> 重量比在 50% 以上的辐射层);  
 (b) 复合层中光折射示意图 (1—基材, 2—TiO<sub>2</sub> 重量比在 50% 以上的辐射层, 3—聚丙烯硅氧烷, 4—SiO<sub>2</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

这种复合层状辐射体具有如下特点:

- (1) 基材适应性广, 珐琅面、陶瓷面、等离子体熔射面、涂膜面等均可;
- (2) 具有高的耐热性, 可承受 1000℃ 高温;
- (3) 容易热处理, 便于生产;
- (4) 因薄膜附着, 热冲击性好;
- (5) 外观光亮。

根据与上述基本相同的理由, 尚有如下红外辐射制品:

- (1) 把 ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> 中的任何一种氧化物粒子和 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中的任何一种粒子混合, 混入聚丙烯硅氧烷树脂中, 涂

于金属或陶瓷基体上烧结成为陶瓷红外辐射被膜<sup>[5]</sup>(见图 4)。

(2) 从 Ti, Ba, Ni, Sb, Fe, Zn, Co, Al, Cu, Mn 等氧化物中任选一种或一种以上, 与云母粉混合, 分散到聚丙烯树脂中, 涂在基材上烧结。此种材料除上述优点外, 由于不同氧化物吸收不同波段的光, 因此可呈现出不同的颜色<sup>[6]</sup>。

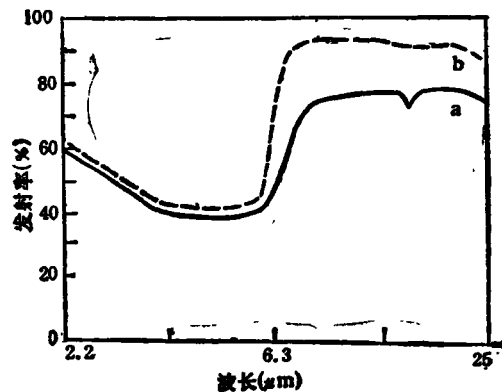


图 4 红外比辐射率光谱

- a—只有 TiO<sub>2</sub> 辐射层; b—在 TiO<sub>2</sub> 辐射层上加聚丙烯硅氧烷与 SiO<sub>2</sub> 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层

在非粘着薄板上, 涂上含有金属氧化物和有机硅聚合物的混合涂料, 在被涂面上配置上通气性构造体如金属网等, 在通气性构造体上再涂一层上述涂料, 把获得的复合体通过烧结成型<sup>[7,8]</sup>。这样制成的红外辐射材料, 可承受 1000℃ 高温, 机械强度高, 若对原料构成仔细选择, 则还可使其透过部分可见光, 故可做成二次辐射体。

上條正泰<sup>[9]</sup>等人还提出一种和造纸类似的方法来生产红外辐射材料的方法, 即把陶瓷粉末和纤维状物质作为主要成分放入水中加工, 形成片状物, 经干燥烧结, 作成红外辐射片材。这样获得的材料, 对加热基体没有限制。若加热体为平板, 可把它贴到平板上; 若加热体为圆筒, 则可把它包在圆筒表面。

## 二、导电型红外辐射陶瓷

前十年发展起来的红外辐射体多为金属表

面涂上  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  等氧化物构成。尽管提高了辐射效率,但热惰性大,耐热冲击性大。涂层易剥落。为克服这些缺点,近年发展起来一批自身导电发热的红外辐射体。

### 1. HfB (或 TaN)- $Fe_2O_3$ , $MnO_2$ 系

高桥研等人<sup>[10]</sup>提出的材料是以红外辐射材料和导电材料混合为特征的。其中红外辐射材料以  $Fe_2O_3$  和  $MnO_2$  为主体,以  $CoO$  和  $CuO$  为辅助添加剂。由于过渡族金属氧化物陶瓷热膨胀率大,故又添加堇青石等作为添加剂。导电材料则是以金属、碳化物、氮化物、硅化物、高熔点硼化物、半导体材料等为主体。

将 20% 的  $Fe_2O_3$ , 60% 的  $MnO_2$ , 10% 的  $CoO$ , 10% 的  $CuO$  混合物在  $1100^\circ C$  下预烧后粉碎,和堇青石按 3:1 比例混合制得红外辐射材料 g。再将 50% 的 HfB 和 50% 的组成物 g 粉碎混合,在  $1000 kg/cm^2$  压力下成形后,在  $1200^\circ C$  下在氩气中烧一小时。这时便可得到  $10 cm \times 5 cm \times 3 cm$  的红外辐射体 b,其纵向电阻值为  $40 \Omega$  (见图 5)。

将 45% 的 TaN 和 55% 组成物 g 压制成型,再在其表面压结上 100% 的混合物 g,在  $1200^\circ C$  下在氮气中烧结一小时,即可得到  $10 cm \times 5 cm \times 5 cm$  的复合型红外辐射体 c,其纵向电阻值约为  $100 \Omega$ 。

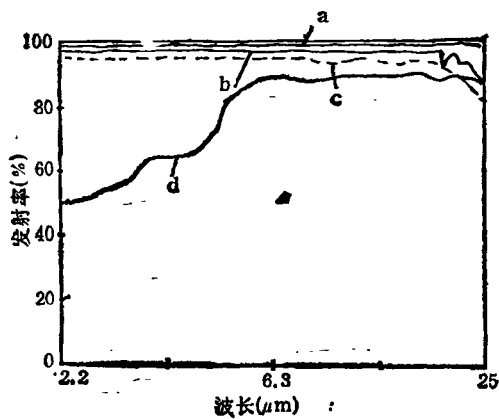


图 5 红外比辐射率光谱

a——黑体; b——烧结后的辐射体 (HfB); c——  
烧结后的辐射体 (TaN); d—— $TiC-Al_2O_3-TiO_2$   
材料

### 2. $TiC-Al_2O_3-TiO_2$ 系

吉田均等人<sup>[11]</sup>提出  $TiC-Al_2O_3-TiO_2$  导电红外辐射陶瓷材料。绝缘性陶瓷  $Al_2O_3$  是为提高导电材料的耐热性、耐热冲击性、或者为调整电阻率而加入的。 $TiO_2$  红外辐射层烧结在导电体外表面,厚度控制在  $10 \mu m-1 mm$  间,过薄不能发挥远红外层的热辐射特性,过厚影响发热层与导电体间的结合能力。

由于  $TiC-Al_2O_3$  陶瓷的热膨胀系数为  $8 \times 10^{-6} cm^{-1}$ ,  $TiO_2$  红外辐射陶瓷的热膨胀系数为  $7 \times 10^{-6} cm^{-1}$ , 两者的热膨胀系数极为接近,因此它们的结合几乎不发生脱皮现象。但以往使用的  $TiO_2$  红外辐射陶瓷因康镍合金 600 型的热膨胀系数为  $17 \times 10^{-6} cm^{-1}$ , 和  $TiO_2$  的热膨胀系数相差很大,因此  $TiO_2$  层必然被剥落。在图 6 中,1 为由 28% 重量比的  $TiC$  和 72% 重量比的  $Al_2O_3$  形成的复合导电陶瓷发热体,呈管状。2 为在导电发热体 1 表面等离子喷涂的  $TiO_2$  远红外辐射层。在发热体两端分别接有金属电极 3。4 为固定电极 3 用的套管。 $TiC-Al_2O_3-TiO_2$  辐射材料在  $500^\circ C$  下、在  $4 \mu m$  以上的比辐射率很高[图 5(d)]。

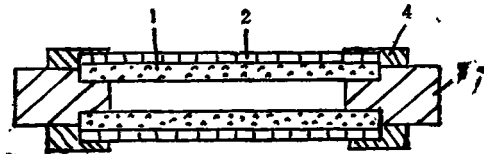


图 6  $TiC-Al_2O_3-TiO_2$  红外辐射器

为了比较抗热冲击性能,分别用喷涂  $TiO_2$  的因康镍合金 600 和  $TiC-Al_2O_3-TiO_2$  导电红外陶瓷作了 500 次急冷急热实验。结果如图 7 所示,图中  $M_0$  表示初期辐射层量, $M$  表示残留辐射层量。可见喷涂  $TiO_2$  的因康镍合金在 10 次重复实验时,即产生脱皮现象。当实验进行到 500 次时,脱皮率已过 50%。

### 3. $TiC$ (或 $TiN$ )- $Si_3N_4$ 系

铃木博文等人<sup>[12]</sup>提出以  $Si_3N_4$  为主体的红外辐射材料,其中以  $TiC$  和  $TiN$  为导电介质。

因  $TiC$  和  $TiN$  易氧化,故如含量高,则烧

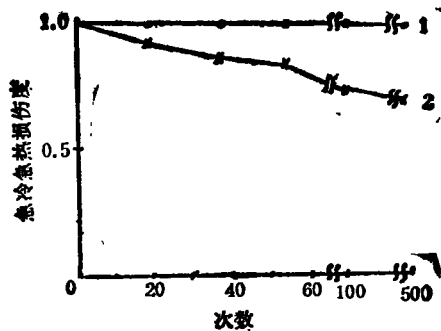


图7 急冷急热损伤度 ( $M/M_0$ ) 比较  
1—TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>; 2—TiC-因康镍 600

结体容易氧化。反之,若含量过少,则发热体电阻又过大。因此,TiN 和 TiC 含量保持在 10—80% mol 范围内。

在烧结体中加入氧化钇等助烧剂,可以增加烧结体密度,使烧结体致密化,以防止 TiN 或 TiC 氧化。一般把烧结助剂的含量控制在 3.5—15% mol 范围。图 8 给出烧结体略图。图 8 中 1 是 SiN 粒子,粒子直径在 10—15 $\mu$ m。SiN 粒子内含有 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,在 SiN 粒子间隙,TiN 和 TiC 混合致密粒子 2,以相互连接方式存在。粒

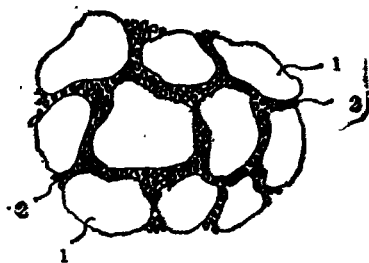


图8 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiC(TiN) 烧结体略图  
1—Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粒子; 2—TiC(TiN) 粒子

子 2 的直径以 0.1—4 $\mu$ m 为宜,易于得到低电阻的发热体。

总结以上情况,可得以下几点结论:

(1) 加强红外材料的辐射机理研究,是发展新型红外辐射材料的基础。如文中提到的某些复合型材料就是发明者考虑了折射率、微粒子对红外线的杂乱散射效果等现象而设计出来的。

(2) 加强实用性研究,不断提高产品质量,是使红外节能工作稳步发展的保证。红外涂料的研究工作在我国起步较早,但一直未能进一步提高,未能解决抗热冲击性差。易脱落等问题。从文献上看,日本也遇到了同样的问题,但他们提出了解决办法。近年的专刊报道多半是关于这方面的工作。

- [1] 福田明雄,牧正雄,公开特許公報,(Jp) 昭 60-215591,(1985).
- [2] 福田明雄,牧正雄,公开特許公報,(Jp) 昭 60-232436,(1985).
- [3] 渡边善博,公开特許公報,(Jp) 昭 58-148319,(1983).
- [4] 福田明雄,牧正雄,公开特許公報,(Jp) 昭 60-213743,(1985).
- [5] 福田明雄,牧正雄,公开特許公報,(Jp) 昭 60-251185,(1985).
- [6] 牧正雄,公开特許公報,(Jp) 昭 59-218844,(1984).
- [7] 牧正雄,公开特許公報,(Jp) 昭 59-226492,(1984).
- [8] 牧正雄,公开特許公報,(Jp) 昭 59-226491,(1984).
- [9] 上條正泰,胜田信一郎,丰田匡,公开特許公報,(Jp) 昭 60-30075,(1985).
- [10] 高橋研,神保龍太郎,松下安男,山田誠一,公开特許公報,(Jp) 昭 60-33249,(1985).
- [11] 吉田均,葛岡馨,山口俊三,山本憲,公开特許公報,(Jp) 昭 60-60990,(1985).
- [12] 铃本博文,吉田均,山口俊三,公开特許公報,(Jp) 昭 60-60983,(1985).

(上接第 678 页)

- [1] H. Sakaki *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19** (1980), L735.
- [2] 黄汉尧等,半导体器件工艺原理,上海科学技术出版社,(1985),82.
- [3] 德光永輔等,日本結晶学会誌,**28**(1986),124.
- [4] 桥爪信郎,電子材料,**26**(1987),64.
- [5] 森芳文,应用物理,**51**(1982),925.
- [6] S. J. Jeng et al., *J. Crystal Growth*, **73** (1985), 425.
- [7] N. Pütz. et al., *J. Crystal Growth*, **68** (1984), 194.

- [8] N. Pütz et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3**(1985), 671.
- [9] W. T. Tsang, *J. Crystal. Growth*, **81** (1987),261.
- [10] 高橋清,应用物理,**54**(1984),115.
- [11] 西澤潤一,应用物理,**54**(1984),516.
- [12] 西澤潤一等,日本結晶学会誌,**28**(1986),133.
- [13] 岩田倫典,電子,**25**(1985),47.
- [14] 東実,電子材料,**26**(1987),71
- [15] 付滿妃,固体电子学研究与发展,**6**(1986),363.
- [16] 黄文裕,固体电子学研究与发展,**6**(1986),365