

红外低发射率颜料制备及其可见光/红外特性研究

吴护林^{1,2}, 朱敏¹

(1.华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640; 2.西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 目的 制备 Al/Cr₂O₃ 红外低发射率颜料, 维持红外波段高反射的同时, 降低可见光波段的反射特性, 以满足可见光/红外兼容伪装材料的要求。方法 采用液相沉积表面包覆技术对片状铝粉进行改性, 制得 Al/Cr₂O₃ 颜料粉体, 对 Al/Cr₂O₃ 颜料粉体的微观形貌、成分进行表征, 并对添加 Al/Cr₂O₃ 的涂层在可见光近红外波段的光谱反射率、在 8~14 μm 波段的红外发射率、辐射温度及热像图进行表征与分析。结果 Cr₂O₃ 成功包覆于铝粉表面, 且包覆基本完整。含 Al/Cr₂O₃ 的涂层光谱反射曲线与背景绿色植被相似, 可以较好地模拟自然背景中的绿色植物。涂层的红外发射率与低发射率功能填料 Al/Cr₂O₃ 的含量密切相关, 随 Al/Cr₂O₃ 颜料含量增加, 涂层的发射率由 0.91 降到 0.43, 平均辐射温度由 27.9 °C 降低到 22.7 °C。结论 制备的颜料应用于涂层后, 可实现有效的红外热图像分割效果, 能够满足可见光/红外兼容伪装材料对红外低发射率功能填料的要求。

关键词: 改性铝粉; Al/Cr₂O₃ 颜料; 红外发射率; 光谱反射率; 兼容伪装涂层

中图分类号: TQ628 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)06-0147-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.022

Preparation and Visible & IR Light Properties of Low IR Emissivity Pigments

WU Hu-lin^{1,2}, ZHU Min¹

(1. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. The Institute of Southwest Technology and Engineering, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: **Objective** Low infrared(IR) emissivity Al/Cr₂O₃ pigment was prepared from flake aluminum powder which was modified by surface coating technology. The pigment satisfied the requirement of compatibility and camouflage of visible and IR light through maintaining high reflective property in IR region and decreasing reflective property in visible region at the same time. **Methods** The composition and surface structure of Al/Cr₂O₃ powder were analyzed by SEM and EDS. The reflective property in visible and NIR region, IR emissivity between 8~14 μm, radiation temperature and IR thermal image were characterized by spectrophotometer, IR emissivity tester and IR thermal imager. **Results** Al powder was successfully and fully clad by Cr₂O₃. The reflective curve of Al/Cr₂O₃ coating was demonstrated similar to green plants in background, so Al/Cr₂O₃ coating could simulate natural background favorably. IR emissivity and thermal image test showed that the IR emissivity of the coatings had a close relationship to the content of Al/Cr₂O₃ pigments. As the content of Al/Cr₂O₃ increased, the IR emissivity of the coating decreased from 0.91 to 0.43 and the radiation temperature decreased from 27.9 °C to 22.7 °C. **Conclusion** Effective IR

收稿日期: 2016-05-10; 修订日期: 2016-06-02

Received: 2016-05-10; Revised: 2016-06-02

作者简介: 吴护林(1964—), 男, 在职博士, 研究员级高工, 主要研究方向为光电信息材料。

Biography: WU Hu-lin (1964—), Male, On-job doctorate, Professor, Research focus: photoelectric information material.

image segmentation was achieved to satisfy the needs of compatible visible and IR camouflage materials.

KEY WORDS: modified aluminum powder; Al/Cr₂O₃ pigments; IR emissivity; spectral emissivity; compatible camouflage coatings

红外探测系统具有全天候性、隐蔽性、被动性以及作用距离远、精度高、抗电磁干扰能力强等特点,被广泛用于侦察和制导领域,对军事设施和武器装备构成巨大的威胁^[1-2]。红外探测系统主要根据目标与所处背景的红外辐射强度差来对目标进行探测识别,因此采用红外低发射率材料控制目标的红外辐射特性,使其与背景一致,是提高目标战场生存能力和增强作战能力的有效技术手段^[3]。

片状铝粉具有较低的发射率和较高的反射率,用于涂层可以屏蔽物体内部的红外辐射,是低发射率材料常用的金属功能填料。国内外多家机构已经系统研究了铝粉形貌、尺寸、用量等因素与涂层发射率的关系,并研制出了一系列低发射率涂层^[4-6]。片状铝粉存在的最大问题是在对红外高反射的同时,对可见光也具有很强的反射,难以实现与可见光伪装的兼容,这限制了其在多波段兼容伪装材料中的应用^[7-8]。采用表面包覆技术对铝粉进行改性,维持红外波段高反射的同时,降低可见光波段的反射特性,是金属低发射率材料研究的热点。有研究人员对铝粉表面沉积 Fe₃O₄、TiO₂ 等进行了研究,制得了黄色、白色等各色中低发射率颜料^[9-12]。文中采用液相沉积法,在片状铝粉表面包覆一层 Cr(OH)₃,然后在马弗炉中煅烧,制得 Al/Cr₂O₃ 绿色低发射率颜料,并对该颜料及其涂层的性能进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

铝粉浆:工业级,市售。硅酸钠、碳酸钠、十二烷基苯磺酸钠、六水氯化铬、聚乙烯吡咯烷酮:均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂。丙烯酸树脂:工业级,美国 JOHNSON 公司。其余试剂均为国产。

在包覆实验前对铝粉浆进行脱脂处理。先将 3 g 硅酸钠、2 g 碳酸钠、2 g 十二烷基苯磺酸钠加入到 800 g 无水乙醇中,制得清洗溶液,然后将 80 g 铝粉浆加入清洗溶液中,用超声波清洗机清洗 30

min,再经抽滤、无水乙醇清洗、干燥,制得脱脂铝粉。

1.2 Al/Cr₂O₃ 复合颜料及涂层制备

将 60 g 六水氯化铬溶解于去离子水中,配制六水氯化铬溶液。称取 26 g 脱脂铝粉、23 g AMP-95、5 g 聚乙烯吡咯烷酮,溶解于去离子水中,配制混合溶液。将六水氯化铬溶液滴加到混合溶液中,在 (40~45) °C 恒温反应 3~4 h,经抽滤、去离子水清洗、干燥后,制得 Al/Cr₂O₃ 复合颜料的前驱物 Al/Cr(OH)₃ 复合粒子。

将 Al/Cr(OH)₃ 复合粒子置于马弗炉中煅烧,在氮气保护气氛下,于 400 °C 煅烧 4 h,最终制得 Al/Cr₂O₃ 绿色复合粉体颜料。

取适量的 Al/Cr₂O₃ 粉体颜料与丙烯酸树脂,添加适量的分散剂、消泡剂和流平剂等助剂,混合均匀后,用稀释剂调整黏度至 13~15 s,在马口铁板上均匀喷涂厚度约 23~27 μm 的涂层,固化后制得 Al/Cr₂O₃ 涂层。铝粉涂层、Cr₂O₃ 涂层的制备方法同上。

1.3 性能测试

粉体材料的成分、微观形貌分别采用英国 OXFORD 公司的 INCA 能谱仪和荷兰 FEI 仪器公司的 QUANTA200 扫描电镜进行分析;涂层光谱反射率采用铂金埃尔默仪器公司的 Lambda750 紫外/可见分光光度计进行分析;涂层红外发射率采用上海技术物理研究所的 IR-2 型红外辐射率测试仪进行分析,测试频段为 3~5 μm 和 8~14 μm;涂层红外热像采用武汉高德公司生产的 ThermoProTP8 热像仪进行分析,工作波段为 8~14 μm。

2 结果与讨论

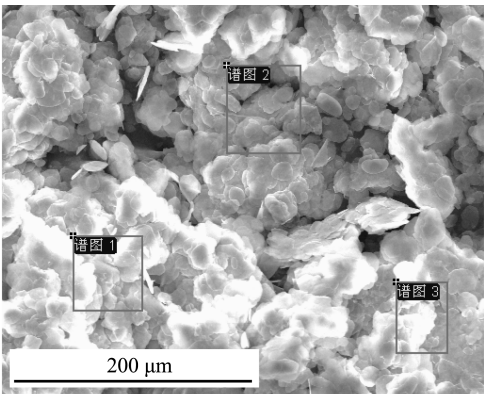
2.1 Al/Cr₂O₃ 复合颜料的微观形貌与组成

采用能谱仪分析脱脂铝粉和 Al/Cr₂O₃ 复合粉

体的表面元素。由于能谱分析中电子束入射深度很浅（约 1 μm），因此可以将表面元素视为粉体材料的表层成分组成。每个样品选 3 个部位测试，脱脂铝粉和 Al/Cr₂O₃ 复合粉体样品的选取部位及元素测试结果分别见图 1 和图 2。由图 1 可知，脱脂铝粉表面主要以 Al 元素为主，附有少量的 O、P 等杂质元素。由图 2 可知，Al/Cr₂O₃ 复合粉体表面主要以 Al、Cr、O 元素为主，说明铝粉经过表面包覆处理后，Cr₂O₃ 已经附着在铝粉表面。这种结构既屏蔽了可见光波段的高反射，又削弱了表面包覆层对铝粉红外发射率的影响。

为进一步表征 Cr₂O₃ 在片状铝粉表面的包覆状态，采用 SEM（二次电子像）分析脱脂铝粉和 Al/Cr₂O₃ 粉体颜料的微观形貌。图 3 为脱脂铝粉的电镜照片。从图 3a 可以看出，脱脂铝粉为不规则片状结构，尺寸大小不一，粒径基本在 10~25 μm 之间。放大后（图 3b）发现，铝粉表面平整光洁，无杂质附着，片状形态保持完好，无破损。

图 4 为 Al/Cr₂O₃ 粉体颜料的电镜照片。从图 4a 可以看出，铝粉表面包覆 Cr₂O₃ 后，粒径变化不



a 测试部位

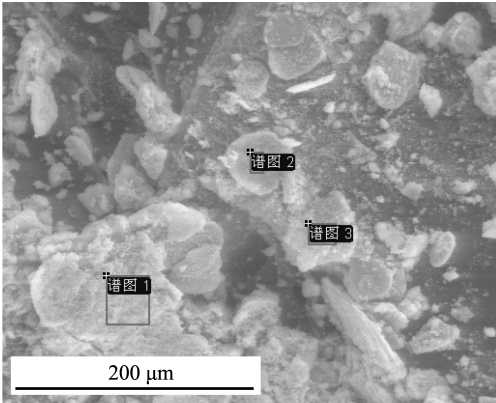
处理选项：已分析所有元素(已归一化)

谱图	在状态	O	Al	P	总的
谱图1	是	6.12	93.00	0.89	100.00
谱图2	是	5.78	93.62	0.60	100.00
谱图3	是	6.03	93.09	0.88	100.00
平均		5.98	93.23	0.79	100.00
标准偏差		0.17	0.33	0.16	
最大		6.12	93.62	0.89	
最小		5.78	93.00	0.60	

按质量百分比显示所有结果

b 测试结果

图 1 脱脂铝粉能谱测试结果
Fig.1 The EDS results of skimmed aluminum powder



a 测试部位

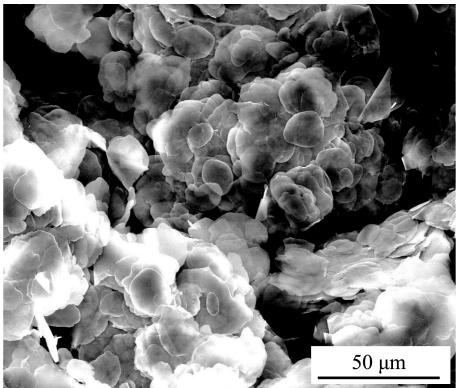
处理选项：已分析所有元素(已归一化)

谱图	在状态	O	Al	Cl	Cr	总的
谱图1	是	31.20	6.04	0.68	62.09	100.00
谱图2	是	30.88	37.24	1.04	30.84	100.00
谱图3	是	36.04	40.98	1.00	21.98	100.00
平均		32.70	28.09	0.91	38.30	100.00
标准偏差		2.89	19.19	0.20	21.07	
最大		36.04	40.98	1.04	62.09	
最小		30.88	6.04	0.68	21.98	

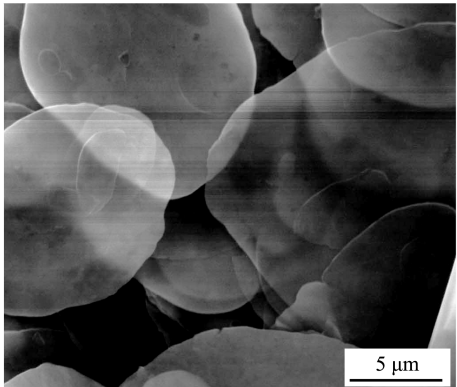
按质量百分比显示所有结果

b 测试结果

图 2 Al/Cr₂O₃ 复合粉体能谱测试结果
Fig.2 The EDS results of Al/Cr₂O₃ compound

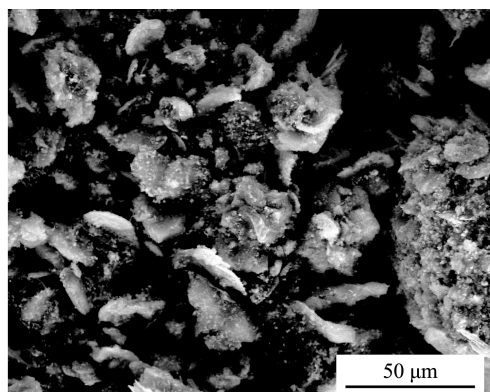


a 800×

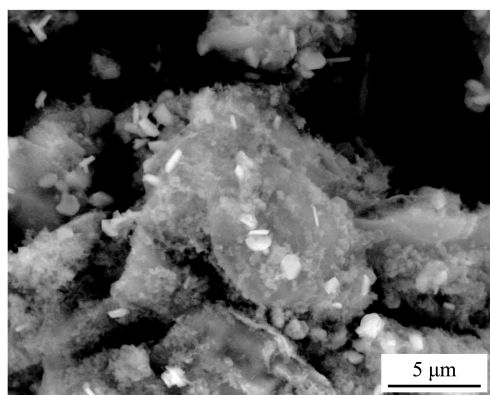


b 6000×

图 3 脱脂铝粉 SEM 照片
Fig.3 The SEM pictures of skimmed aluminum powder



a 800×



b 6000×

图4 Al/Cr₂O₃粉体SEM图片Fig.4 The SEM pictures of Al/Cr₂O₃ powder

大,外形仍维持片状结构,但表面变为不光滑状态。放大后(图4b)也可以看出,包覆后的铝粉表面由原来的光滑状态变为粗糙结构,表面附有一层包覆基本完整的絮状物质,粉体的能谱分析表明该絮状物质为Cr₂O₃。另外,在铝粉表面及铝粉之间还分散存在许多小颗粒。这可能是在Cr(OH)₃沉淀过程中异相成核,煅烧后形成的Cr₂O₃颗粒附着于粉体表面及粉体之间。

2.2 包覆处理对涂层可见光和近红外特性的影响

为分析铝粉包覆Cr₂O₃前后对涂层可见光、近红外反射特性的影响,分别测试了铝粉涂层、Cr₂O₃涂层及Al/Cr₂O₃涂层在400~2000 nm可见光/近红外波段的光谱反射曲线,如图5所示。

绿色伪装材料一般要求其在可见光/近红外波段的光谱反射曲线与自然背景植被一致,而自然背景中的树叶等绿色植物因含叶绿素、叶黄素等多种色素,其光谱反射曲线在540 nm附近有一个反射峰,称为“绿色反射峰”;在670~800 nm之间是一个陡坡,反射率急剧升高,称为“红边”;在800 nm以后反射率

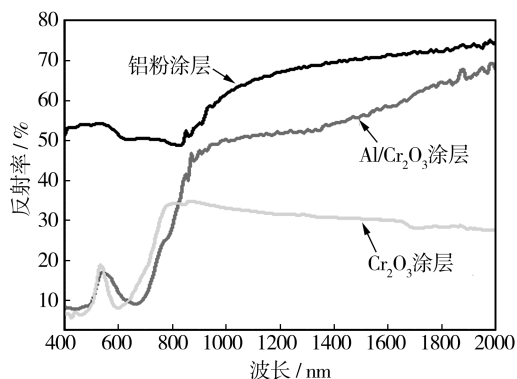


图5 三种涂层的可见光/近红外反射光谱曲线

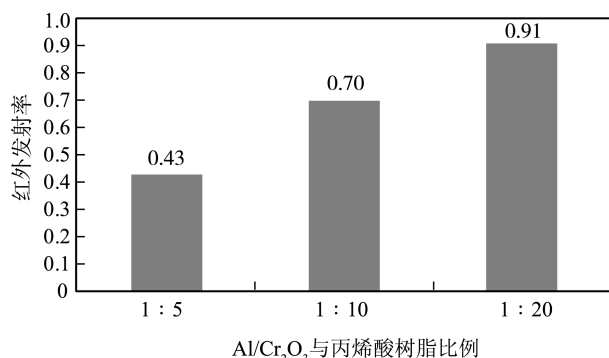
Fig.5 The visible /NIR reflective spectra of the three coating

变化不大,形成了一个“近红外反射高原”^[13]。

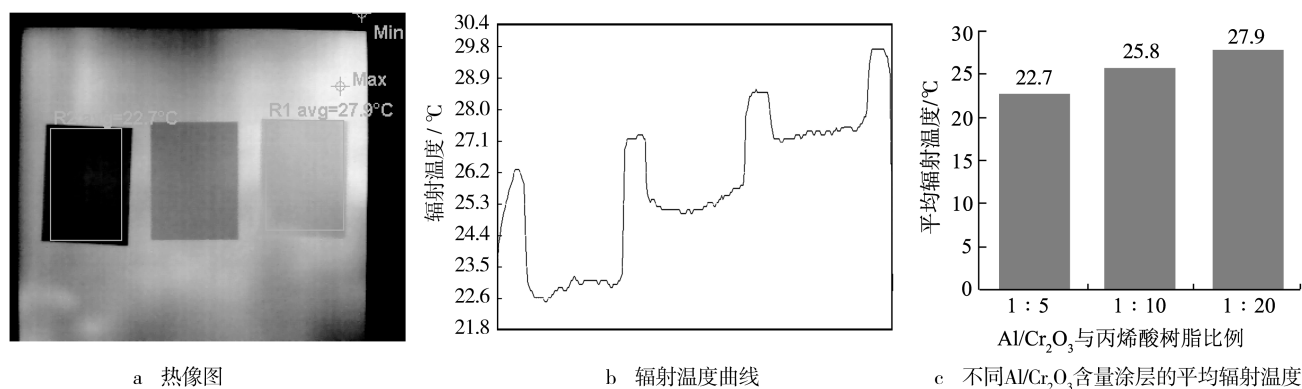
由图5可知,铝粉涂层在可见光、近红外波段的反射率均较高,可作为红外低发射率颜料,但难以满足可见光伪装要求。Cr₂O₃涂层在540 nm左右出现一个反射峰,在近红外波段反射率急剧上升,可较好模拟自然绿色植被的可见光/近红外光谱反射特性,但近红外反射率较低,红外发射率较高。Al/Cr₂O₃涂层的光谱曲线综合了铝粉涂层与Cr₂O₃涂层的光谱反射曲线特点,整体趋势与Cr₂O₃涂层基本一致,在540 nm左右也出现一个反射峰,到近红外波段后反射率急剧上升,与铝粉涂层接近,说明制备的Al/Cr₂O₃涂层在可见光与近红外波段可较好模拟自然背景绿色植被的光谱反射特征,同时,在近红外波段反射率较高,可实现红外低发射率。

2.3 Al/Cr₂O₃涂层热红外特性调控

自然背景一般由树木、草地、砂土等植被和裸露的地表组成,由于地表各类材料的物性差异,在红外热像下呈现明暗不同的斑块分割,因而在背景中实现红外伪装的有效措施之一就是通过不同红外发射率材料的组合应用,形成与背景红外辐射分布特征相近的斑块分割效果。涂层的红外发射率与低发射率功能填料的含量密切相关,按照Al/Cr₂O₃颜料与丙烯酸树脂质量比为1:5、1:10和1:20制备不同Al/Cr₂O₃含量的涂层,测试涂层在8~14 μm波段的红外发射率,结果见图6。可以看出,Al/Cr₂O₃颜料含量对涂层红外发射率影响显著,随Al/Cr₂O₃颜料含量增加,涂层的发射率降低。可见通过调节涂层中Al/Cr₂O₃颜料的含量,能够获得不同红外发射率的涂层材料。

图 6 不同 Al/Cr₂O₃ 含量涂层的红外发射率Fig.6 The IR emissivity of different Al/Cr₂O₃ content coating

将 Al/Cr₂O₃ 涂层试板放置在玻璃钢复合材料板上, 置于户外阳光下曝晒 30 min 后, 采集涂层的红外热像, 如图 7a 所示。利用与热像仪配套的红外图像分析系统分析热像图, 得到涂层试板的辐射温度曲线和平均辐射温度, 结果见图 7b、c。

图 7 Al/Cr₂O₃ 涂层样板红外热像及辐射温度Fig.7 The IR thermal image and radiation temperature of Al/Cr₂O₃ coating: a) the IR thermal image, b) the curve of radiation temperature of coating with different Al/Cr₂O₃ content, c) the average radiation temperature of Al/Cr₂O₃ coating

3 结论

1) 采用液相沉积法及煅烧工艺制备出了 Al/Cr₂O₃ 红外低发射率颜料。测试结果表明, Cr₂O₃ 在铝粉表面包覆基本完整, 包覆后的铝粉粒径变化不大, 外形仍维持片状结构, 有利于实现红外低发射率。

2) 含 Al/Cr₂O₃ 的涂层在可见光、近红外波段的光谱反射曲线与背景绿色植被相似, 可以较好地模拟自然背景中的绿色植物, 具有良好的可见光/近红外伪装性能, 满足可见光/近红外伪装的要求。

3) 涂层的红外发射率与低发射率功能填料 Al/Cr₂O₃ 的含量密切相关, 通过调节涂层中 Al/Cr₂O₃

由图 7a 可见, 随着涂层中 Al/Cr₂O₃ 颜料含量的增加, 发射率降低, 相应地, 涂层红外热像变暗。当涂层中 Al/Cr₂O₃ 颜料与丙烯酸树脂的比例为 1:5 和 1:10 时, 涂层的红外辐射特征明显低于玻璃钢复合材料背板, 表明低发射率材料可明显抑制物体内部向外辐射能量, 降低物体的红外辐射强度, 具有较好的红外伪装效果。图 7b 的涂层辐射温度曲线和图 7c 的涂层平均辐射温度统计也证明了这点, 随着涂层中 Al/Cr₂O₃ 颜料含量增加, 涂层的平均辐射温度由 27.9 ℃降低到 22.7 ℃。可见, 不同发射率涂层的辐射温度有较大差别, 可以通过控制涂层中 Al/Cr₂O₃ 颜料的含量, 获得不同发射率梯度差的涂层, 应用于目标能够改变表面辐射温度分布特征, 从而实现有效的热图像分割效果及与背景红外辐射特性的融合。

颜料的含量, 能够获得红外发射率不同的涂层。不同发射率涂层的辐射温度差较大, 可以实现红外热像图的有效分割和与背景红外辐射特征的融合。

参考文献

- [1] 钟华. 隐身技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
ZHONG Hua. Stealth Technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1999.
- [2] 翁小龙, 张捷, 刘孝会. 热红外低辐射率涂料的研制[J]. 表面技术, 2001, 30(4): 36—38.
WENG Xiao-Long, ZHANG Jie, LIU Xiao-hui. Low Emissivity Coating in the Wave Band of 8~14 μm[J]. Surface Technology, 2001, 30(4): 36—38.
- [3] 施冬梅, 游毓聪, 鲁彦玲, 等. 低发射率红外隐身涂料的研究[J]. 军械工程学院学报, 2008, 20(3): 76—78
SHI Dong-mei, YOU Yu-cong, LU Yan-ling, et al. A Study

- on Low Infrared Emissivity of Coating[J]. Journal of Ordnance Engineering College, 2008, 20(3): 76—78.
- [4] 徐文兰, 沈学础. 含片状粒子涂层的热辐射[J]. 红外与毫米波学报, 1996, 15(2): 151—155.
- XU Wen-lan, SHEN Xue-chu. The Thermal Radiation of the Coating Layer with Sheet-shaped Particles[J]. Journal of Infrared Millimeter Waves, 1996, 15(2): 151—155.
- [5] 崔锦峰, 马永强, 杨保平, 等. 红外隐身材料的研究现状及发展趋势[J]. 表面技术, 2010, 39(6): 71—74.
- CUI Jin-feng, MA Yong-qiang, YANG Bao-ping, et al. Research Situation and Development Trend of Infrared Stealth Materials[J]. Surface Technology, 2010, 39(6): 71—74.
- [6] 黄芸, 沐磊, 张其士. 红外低辐射率涂料研究进展及其发展趋势[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(5): 820—823.
- HUANG Yun, MU Lei, ZHANG Qi-tu. Research Progress and Developing Trend of Low Infrared Emissivity Coatings[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2008, 26(5): 820—823.
- [7] 王自荣, 孙小泉. 铝粉涂层的红外发射率研究[J]. 功能材料, 2004, 35(增刊): 338—340.
- WANG Zi-rong, SUN Xiao-quan. Research on Infrared Emissivity of Aluminum Powder Coating[J]. Functional Materials, 2004, 35(suppl): 338—340.
- [8] 张朝阳, 程海峰, 陈朝辉, 等. 热红外伪装涂料研究进展及发展趋势[J]. 新技术新工艺, 2007(12): 88—91.
- ZHANG Chao-yang, CHENG Hai-feng, CHEN Zhao-hui, et al. The Present Research and Developing Trend of Thermal Infrared Camouflage Coating[J]. New Technology & New Craft, 2007(12): 88—91.
- [9] 陈娇, 黄啸谷, 王丽熙, 等. 多波段兼容隐身功能填料的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(10): 1842—1848.
- CHEN Jiao, HUANG Xiao-gu, WANG Li-xi, et al. Preparation and Properties of Multiple-band Stealth Functional Filler[J]. Functional Materials, 2010, 41(10): 1842—1848.
- [10] 吴秋芳, 李福清, 马新胜, 等. 一种红外低发射率棕褐色片状颜料及其制备: 中国, CN 1884394A[P]. 2006-12-27.
- WU Qiu-fang, LI Fu-qing, MA Xin-sheng. Low Infrared Emittance Chocolate Brown Sheet-like Pigment and Method for Preparing Same: China, CN 1884394A[P]. 2006-12-27.
- [11] 韩爱军, 叶明泉, 马明, 等. Al/TiO₂ 超细复合粒子制备研究[J]. 化学世界, 2006(11): 650—652.
- HAN Ai-jun, YE Ming-quan, MA Ming, et al. Study on Preparation of Al/TiO₂ Superfine Composite Particles[J]. Chemical World, 2006(11): 650—652.
- [12] 张瑞刚, 苏青林. Al/Cds 粒子的制备及雷达波吸收性能分析[J]. 科技与创新, 2014(13): 123—124.
- ZHANG Rui-gang, SU Qing-lin. Analysis of Al/Preparation and Radar Absorbing Properties Cds Particles[J]. Science and Technology & Innovation, 2014(13): 123—124.
- [13] 刘志明, 胡碧茹, 吴文健, 等. 高光谱探测绿色涂料伪装的光谱成像研究[J]. 光子学报, 2009, 38(4): 886—890.
- LIU Zhi-ming, HU Bi-ru, WU Wen-jian, et al. Spectral Imaging of Green Coating Camouflage under Hyperspectral Detection[J]. Acta Photonica Sinica, 2009, 38(4): 886—890.