

전이원소 산화물의 온도변화에 따른 원적외선 방사특성

Far Infrared radiation characteristics by temperature conversion of transition element oxides

이종민 · 박종옥 · 최태섭
Lee-chong min · Park-jong ok · Choi-tae seob

국립공업시험원 도자기시험소
Institute of Ceramics Research, NIRI

ABSTRACT

Far Infrared radiators should have functionality to convert thermal energy into electron wave. In order to apply the Far Infrared to the substance, the absorption characteristics of the substance should be considered. In this paper, interrelation of emissivity with emission energy according to temperature in the range of 2.5 μm to 25 μm after the transition element oxides (MnO₂, Fe₂O₃, CuO, Co₃O₄) of first grade reagent were molded in press, then they were calcinated in 1050°C, and they were used as samples.

1. 서 론

적외선은 1800년 영국의 천문학자 F.W. Hershel이 태양광선을 유리의 Prism을 통해 빛을 분산시키고 자색에서 적색에 이르는 각색으로 분광한뒤 각색마다 온도계를 두고 어느색이 가장 온도가 높어가를 조사하였다. 그 결과 가시광선에서 적색의 가장자리보다 장파장측에 열효과가 큰 부분이 있다는 것을 발견하였고 이것이 적외선의 능장이며 열선으로 불리워지고 있다. 실제로 산업분야에 주로 이용되는 영역은 2-30 μm사이이며 5 μm 근방에서는 사람이 온점을 느끼는 것으로 알려져 있다.

원적외선 방사체를 이용한 열처리 및 건조에 있어서는 종래의건조방식에 비해 에너지를 30-50% 절감할 수 있어서 그 효율이 월등히 높으며 효율적인 열처리와 공해방지도 기대할 수 있는 잇점을 가지고 있다. 이러한 방사체 재료로서 일반적으로 갖추어야할

요건들이 있는데 가열하여 사용하기 때문에 내열성과 열충격성이 우수하고 기계적강도, 내식성, 내구성이 우수하고 분광방사율이 높은 파장영역과 상대물질의 흡수율이 높은 파장영역과 일치하여야 하며 단위

면적당 에너지 방사량이 커야하고 방사체 자체의 가열효과가 높고 용도에 적합한 형태를 만들기 쉬어야 하고 양산이 가능토록 가격이 저렴해야 하는등 여러가지 조건을 충족시켜야만 한다. 세라믹스 원료를 소결시키거나 전이원소산화물과 혼합하여 소결시킨 세라믹스등의 원적외선 방사율이 타재료에 비하여 우수하고 내열 및 내구성이 양호한것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 원적외선영역 (파장 4-25 μm의 범위) 에 있어서 방사율이 비교적 높은 전이원소산화물을 대상으로 1050°C에서 소결한 응시켜 원적외선 방사율 및 방사에너지 특성을 온도변화에 따라 비교 검토하였다.

II. 이론적 배경

이상흑체는 Max planck의 에너지 방사의 법칙을 도입하여 그 단위면적에서 단위시간에 어느 일정영역에서의 피장을 갖는 방사선을 방사할 때의 방사에너지다. 방사식은

$$E_{\lambda b} = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp(C_2/\lambda T) - 1} \quad (W/cm^2 \cdot \mu m) \quad \dots (1)$$

E_b : 흑체의 분광방사 발산도(에너지 밀도)

λ : 파장 (μm)

T : 절대온도 (°K)

C_1 : $3.7415 \times 10^{-12} (W \cdot cm^2) = 2\pi^5 c^2 h$

C_2 : $1.4388 (cm \cdot K)$

Γ와 λ을 대입하여 $E_{\lambda b}$ 을 계산하면 Fig.1

과 길은 곡선을 얻을 수 있다.

$\lambda = 0$ 에서 ∞ 까지의 적분한 값 E_b 는 전 방사 에너지이다.

$$E_b = \int_0^{\infty} E_{\lambda} b d\lambda = \int_0^{\infty} \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp(C_2/\lambda T)-1} \dots (2)$$

각 파장에서의 분광방사율을 e_{λ} 라 하고 e_{λ} 을 전파장영역에서 평균한 것을 방사율 e_{λ} 로 하면 실제피사체의 방사에너지는

$$\begin{aligned} \epsilon_t &= E_R/E_b \\ \epsilon_{\lambda} &= E_{\lambda R}/E_{\lambda b} \\ E_R &= \epsilon_t E_b = \epsilon_t \sigma T^4 \end{aligned}$$

$E_{\lambda R} = \epsilon_{\lambda} E_{\lambda b}$
 $E_{\lambda b}$: 실제피사체의 분광방사에너지 밀도
 E_R : 실제피사체의 전방사에너지 밀도

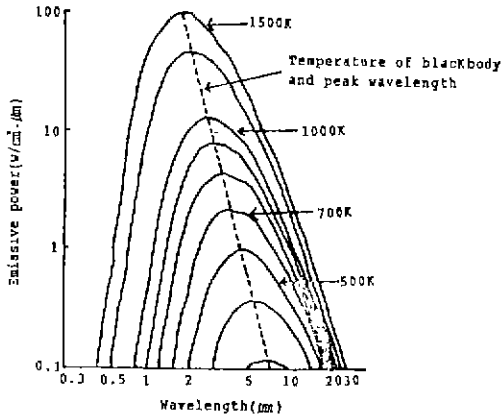


Fig. 1. Emissive power curve of black body

또 다른 관련법칙은 Wien의 법칙으로 흑체의 온도가 높아지면 방사파의 Peak파장이 단파장쪽으로 이동한다. Wien의 법칙은

$$T\lambda_{max} = \text{일정상수} \dots (3)$$

Stefan의 법칙으로 이상흑체의 전방사 에너지는 그 흑체의 절대온도의 4승에 비례한다.

$$\mu = \sigma T^4$$

Rayleigh-Jeans은 고전적인 관점에 따라 모든 가능한 빛의 진동수를하나 하나의 진동자로 보고 전자기장을 이러한 진동자들의 집합이라고 생각하여 고전물리학과 실험적 결과들 사이의 심각한 불일치를 강조하는 흑체복사의 에너지밀도를 계산하였다.

$$\begin{aligned} du(\lambda) &= \rho(\lambda) dx \dots (4) \\ \rho(\lambda) &= 8\pi kT/\lambda^4 \end{aligned}$$

ρ : 단위파장당 단위부피의 에너지로서 상대밀도

planck는 흑체방사에 관한 Wien의 법칙은 장파장 부근에서는 고온으로 됨에 따라 실험 사실과 현저하게 다르고 Rayleigh-Jeans의 분포식이 실험결과를 보다 잘 나타낸 것이 확인되었다.

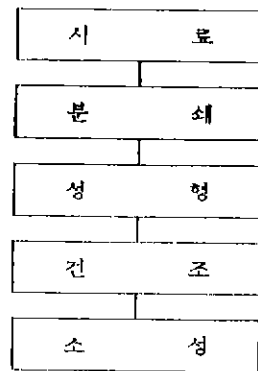
거기서 plank는 저온영역에서는 Rayleigh-Jeans의 분포식에 일치하도록 가설식을 제시했다. plank분포식 $du = \rho(\lambda) d\lambda \dots (5)$

$$\rho(\lambda) = \frac{(8\pi hc/\lambda^5) e^{-hc/\lambda KT}}{1 - e^{-hc/\lambda KT}} \text{ 이다.}$$

III. 실험방법

1. 출발물질 및 시편제조

본시험에서 사용한 원료는 1급시약을 (Junsei chemical 사) 사용하였으며 시편 제조 과정을 아래에 나타내었다. 원료와 물을 2:1의 비율로 투위, 약 24시간 분쇄하여 325mesh 표준체에 잔사 0.3% 정도로 입도를 조절하였으며 성형시에는 3%의 PVA를 소량첨가하여 직경 4cm의 mold로 100kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 그후 100°C 분위기의 건조기에서 10시간 건조후 산화분위기 전기로에서 100°C/hr의 승온속도로 1050°C에서 2시간 유지한후 실온까지 서서히 냉기시켜 시료로 사용하였다.



Flow diagram for experimental process

IV. 실험 결과 및 고찰

1. 방사특성

1.1 온도 의존성

Fig.2 은 각 전이원소 산화물 소결체의 500°C 에 있어서의 적외선 방사특성곡선을 보여주고 있다. 이 특성곡선으로부터 MnO₂의 경우에 단파장영역에서는 낮은 방사율을 나타내었지만 8μm이후에는 방사율 0.90정도의 고효율을 나타내었다. Co₃O₄의 경우는 전영역에 걸쳐서 높은 방사율을 나타내고 있으며 Fe₂O₃ 및 CuO는 15μm이후에서는 급격히 방사율이 낮아지고 있음을 알수있었다.

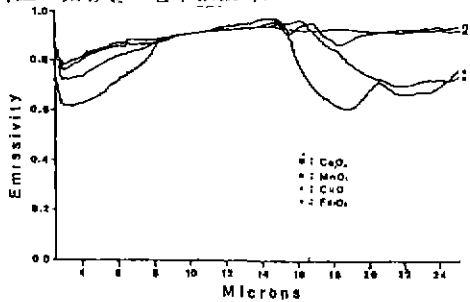


Fig. 2. IR emission spectra of the transition element oxides at various temperatures 500°C

Fig.3은 Co₃O₄의 온도별 방사특성을 나타내고 있다. 2.5μm-25μm 전영역에서 0.90 정도의 높은 방사 특성을 나타내고 있으며 특히 단파장에서 0.80 이상의 흑체에 가까운 고효율방사특성을 가지고 있음을 확인하였다. 200°C 에서의 방사특성과 300°C, 400°C, 500°C의 방사 특성에는 변화가 일어나지 않고 있는데 이것은 온도가 증가 하여도 상의변화나 조직 구조의 큰변화가 없는한 조성이 같을경우 적외선 방사특성의 변화도 많지않음을 알 수 있었다.

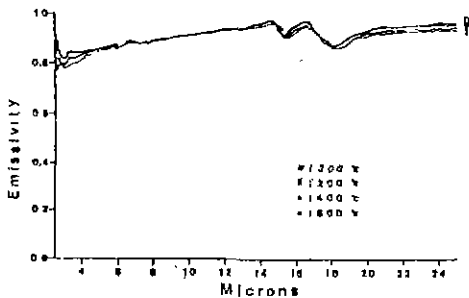


Fig. 3. IR emission spectra of specimen Co₃O₄ by temperature variations.

Fe₂O₃와 CuO의 온도별 방사특성을 Fig.4, 5 에 나타내었다. Fe₂O₃의 경우 7μm까지 온도가 상승될수록 약간의 특성변화를 보이다가 그 이후는 거의 온도에 의존치 않음을 확인할 수 있었다. 특히 14μm 전후에서는 흑체에 거의 가까운 방사특성을 보이다가 15μm 이후는 급격히 낮아지는 특성을 보이고 있다. 이러한 특성은 물질의 조직구조나 광학적 물리 현상이 미묘하게 영향되는것으로 생각된다. CuO는 2.5μm-15μm 영역까지 온도별 방사특성변화가 일어나지 않다가 15μm이후 방사율이 약간씩 낮아지는 특성을 보이고 있다.

Fig.6은 MnO₂의 경우인데 이것 역시 온도에 따른 변화를 거의 보이지 않았다. 방사

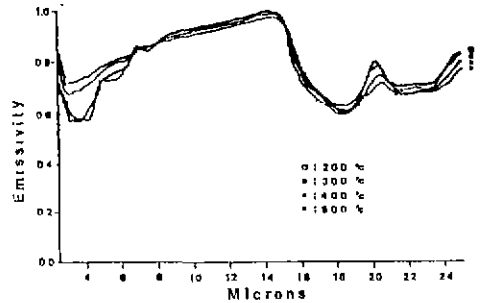


Fig. 4. IR emission spectra of specimen Fe₂O₃ by temperature variations.

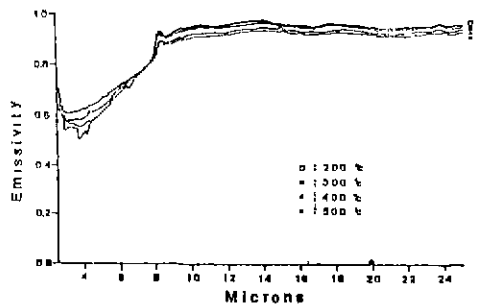


Fig. 5. IR emission spectra of specimen CuO by temperature variations.

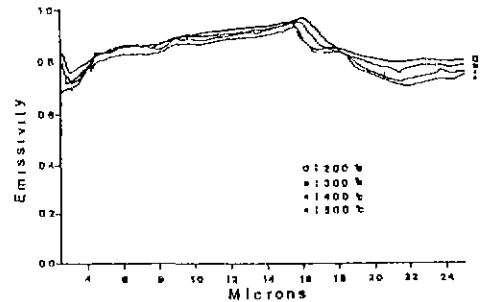


Fig. 6. IR emission spectra of specimen MnO₂ by temperature variations.

스펙트럼의 최대치가 각 측정 결과에 약간씩 다르고 있는것은 측정온도차에 의한 의존성이 아니고 측정오차라고 생각된다. 결국 방사율은 시료와 동온도 조건에 있는 표준 흑체의 방사 에너지에 대한 시차량 이고 시료의 그 온도 영역에 있어서 구조적변화 및 표면 변화가 없는한 온도 의존성은 없다고 보고되고 있다.

1.2 특정파장에 있어서의 방사에너지

어떤물체 표면의 온도와 방사되는 에너지의 파장과 에너지의 강도사이에는 Planck 방정식이 성립된다.

Fig. 7, 8, 9, 10는 각 전이원소 산화물 소결체의 온도별 방사에너지곡선이다. 온도, 파장으로 Plot하면 온도가 증가할수록 곡선의 중심 파장은 높아지고 좌측으로 이동되면서 단파장이 된다. 즉 온도가 높을수록 분광 방사 에너지 밀도는 높아져서 파장은 짧아진다. 또 온도가 낮을수록 분광 방사에너지 밀도는 적고 파장은 길어진다. 방사 에너지를 일효과로 연결시켜 잘 이용하려면 가시광의 방사는 될 수 있는 한 적게 적외영역에 방사의 중심이 있을만한 온도 즉 500°C 전후의 온도가 가장 적합하며 방사 특성과 피조사체의 흡수특성의 일치성을 고려해야만 한다.

흑체의 표면온도 각 중심파장에 있어서 각 전이원소 산화물 소결체의 특정파장에 있어서의 방사에너지를 Table 1에 나타내었다.

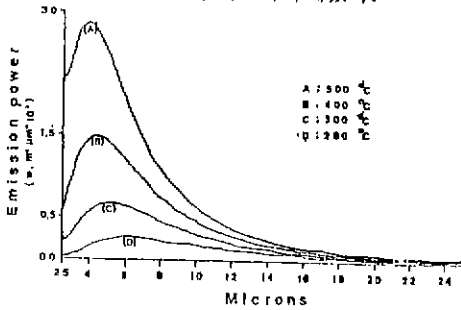


Fig. 7 IR spectral irradiance of specimen Co₂O₃ by temperature conversion

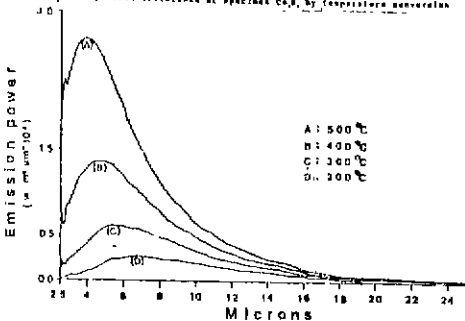


Fig. 8 IR spectral irradiance of specimen CuO by temperature conversion

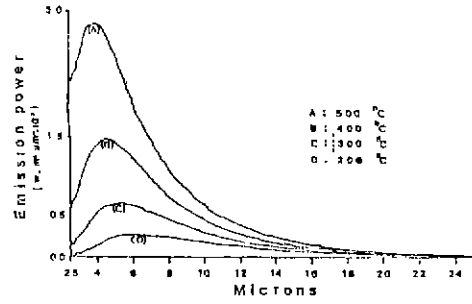


Fig. 9 IR spectral irradiance of specimen FeO by temperature conversion

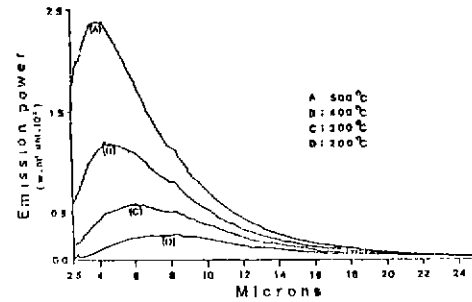


Fig. 10 IR spectral irradiance of specimen NiO by temperature conversion

흑체의 표면온도 500°C이고 3.748 μm일때의 방사에너지는 3.551×10³(W/m²·μm) 이었으며 각 소결체의 온도 및 방사율이 낮아질수록 에너지가 적어짐을 알 수 있었다.

이와같이 에너지는 그 보존의 법칙에 의해 전체로서의 그 증감은 있을수 없으므로 같은 표면 온도를 유지하는 경우 방사효율이 높으면 그 때문에 공급하는 에너지는 많게되고 낮게되면 적게됨을 알 수 있었다.

Table 1. Emission Power On Wavelength by temperature conversion

Sample Item	NiO ₂	CoO ₃	FeO ₃	CuO	흑체의 중심 파 장
500°C 방사량 (W/m ²)	2.201×10 ³	2.841×10 ³	2.592×10 ³	2.805×10 ³	3.748 μm
방사율	0.62	0.80	0.73	0.78	(3.551×10 ³)
400°C 방사량 (W/m ²)	1.137×10 ³	1.474×10 ³	1.332×10 ³	1.456×10 ³	4.305 μm
방사율	0.64	0.83	0.75	0.82	(1.776×10 ³)
300°C 방사량 (W/m ²)	5.325×10 ²	6.755×10 ²	6.278×10 ²	6.676×10 ²	5.056 μm
방사율	0.67	0.85	0.79	0.84	(7.547×10 ²)
200°C 방사량 (W/m ²)	2.193×10 ²	2.620×10 ²	2.498×10 ²	2.589×10 ²	6.126 μm
방사율	0.72	0.86	0.82	0.85	(3.046×10 ²)

V. 결 론

전이원소 산화물을 소결반응시켜 표면온도 변화에 따른 방사율의 특성을 검토하였으며 방사율이 방사에너지에 미치는 영향에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

1) 전이원소 산화물을 1050°C로 소결시킨 후의 구조는 manganeseoxide 는 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, cobalt oxide 는 CoO , Co_2O_3 , Ferric oxide 는 상변화가 일어나지 않았으며, Capper oxide 는 Cu_2O 로 상변화 하였으나

2) 같은 온도조건에 있어서 표준 흑체의 온도에 따른 방사율의변화는 시료의 그 온도영역에 있어서 구조 변화 및 표면 변화가 없는 한 온도의존성은 없었다.

3) 측정온도(500, 400, 300, 200°C)에 따라 소결체의 방사에너지를 파장에 대해 plot 한 결과 온도가 증가 될수록 방사 에너지는 증대되면서 단파장쪽으로 이동하였다.

4) 같은 표면 온도를 유지하는 경우 방사율이 높으면 방사에너지는 증대되었으며 방사에너지를 유효효과로 연결시켜 이용하려면 가시광의 방사는 될수있는한 적게 적외선 영역에 방사의 중심이 있을 만한 온도 즉 500°C 전후의 온도가 가장 양호하였다.

- 5) R.D.Hudson., "Infrared system Engineering", J.Wiley & sons, (1969)
- 6) 高嶋廣夫外, "遷移元素酸化物を主體とした 高效率放射材", 窯業 協會誌, 90(7), 373-379, (1982)
- 7) 川口將徳, "赤外放射素子", セラミックス, 23(4), 330-304.(1988)
- 8) 高田統一, "セラミックス遠赤外線放射とその應用", セラミックス, 23(4), 310-315, (1988)
- 9) SASAMORI, "赤外線 ヒーターの分光放射強度の測定", 東京都立工業技術センター研究報告, 16. 55-58, (1987)
- 10) 高嶋廣夫, "セラミックス材質の赤外線輻射に関する省エネルギー技術", 省エネルギー, 36(1), 30-34, (1984)

References

- 1) 大森豊明, "遠赤外線とは", セラミックス, 23(4), 294~298, (1988)
- 2) 芳賀幸明, New ceramics, No3, 79~83, (1989)
- 3) R.Siege, J.R.Howell, "Thermal Radiation Heat Transfer", McGraw Hill Book company, New York (1972)
- 4) G.J.Zissis., Optical Engineering, 15(6), 484, (1976)