

03

Изменение нормальной спектральной излучательной способности при плавлении элементов

© Д.В. Косенков, В.В. Сагадеев

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015 Казань, Татарстан, Россия
e-mail: Dmi-kosenkov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 7 июля 2021 г.

В окончательной редакции 20 сентября 2021 г.

Принято к публикации 1 декабря 2021 г.

Проведены экспериментальное и расчетное исследования нормальной спектральной излучательной способности при плавлении различных металлов, даны схема установки и методика проведения опытов. Дана оценка возможностей электромагнитной теории для описания зависимости поведения нормальной спектральной излучательной способности металлов и полуметаллов.

Ключевые слова: нормальная спектральная излучательная способность, длина волны, металл, электромагнитная теория.

DOI: 10.21883/JTF.2022.03.52129.207-21

Введение

В научной литературе имеется ограниченное количество опытных данных по нормальным спектральным степеням черноты жидких и твердых чистых веществ. Знание этих параметров необходимо для количественных и качественных расчетов теплообмена в высоконагруженном теплообменном оборудовании. Поэтому актуальность этой научной проблематики остается весьма высокой.

В настоящее время в публикациях различных авторов [1–5] рассмотрена как методика проведения спектральных измерений нормальной излучательной способности чистых металлов, так и непосредственно сами экспериментальные данные в широком температурном диапазоне, включая фазовый переход твердое тело–жидкость.

Ранее считалось (работы [6,7]), что монохроматические степени черноты металлов вблизи видимой области спектра при переходе из твердого состояния в жидкое не изменяются.

Авторы работы [8] на основе измерений спектральных степеней черноты при длине волны $0.65 \mu\text{m}$ жидких тугоплавких металлов — молибдена, ниобия, ванадия и титана — отмечали, что нельзя сделать однозначный вывод о том, как изменяется и изменяется ли вообще монохроматическая излучательная способность при плавлении.

Автор монографии [9] делает вывод, что вблизи точки плавления различных металлов в диапазоне длин волн от 0.4 до $2 \mu\text{m}$ отсутствует скачкообразное изменение нормальной спектральной излучательной способности. Численный рост степеней черноты металлов в жидком состоянии по сравнению с твердым сопоставим с изменением удельного электрического сопротивления при

тех же значениях температуры. В другой монографии этого же автора [10] рекомендуются спектральные степени черноты 24 металлов, рассчитанных по формуле Хагена–Рубенса [9], которая не содержит произвольных констант и позволяет определить спектральную излучательную способность как функцию проводимости.

Последние исследования в этой области [11–13] показывают изменение с уменьшением спектральной нормальной излучательной способности ряда металлов (титан, ванадий, молибден) от длины волны и согласие с полуэмпирической оценкой, основанной на модели Друде [14].

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование нормальной спектральной излучательной способности ряда металлов в области температур плавления в твердом и жидком состоянии с проведением анализа полученных результатов.

1. Описание эксперимента

Авторами настоящей работы произведено исследование нормальной спектральной излучательной способности свинца, олова, цинка, кадмия, висмута и сурьмы на экспериментальном стенде (рис. 1) с измененной оснасткой внутрикратерного пространства измерительной ячейки. В отличие от ячейки, представленной в [15], применялся радиометр со встроенным сменным узкополосным фильтром. Узкополосные инфракрасные дисперсионные фильтры изготовлены Центральным конструкторским бюро с опытным производством института физики АН Республики Беларусь (табл. 1).

В работе измерялось отношение нормальных спектральных степеней черноты расплава и полированного металла (полуметалла) при температуре опыта, включая точку плавления: $\varphi_\lambda = \varepsilon_{\lambda,liquid} / \varepsilon_{\lambda,solid}$ — где $\varepsilon_{\lambda,liquid}$,

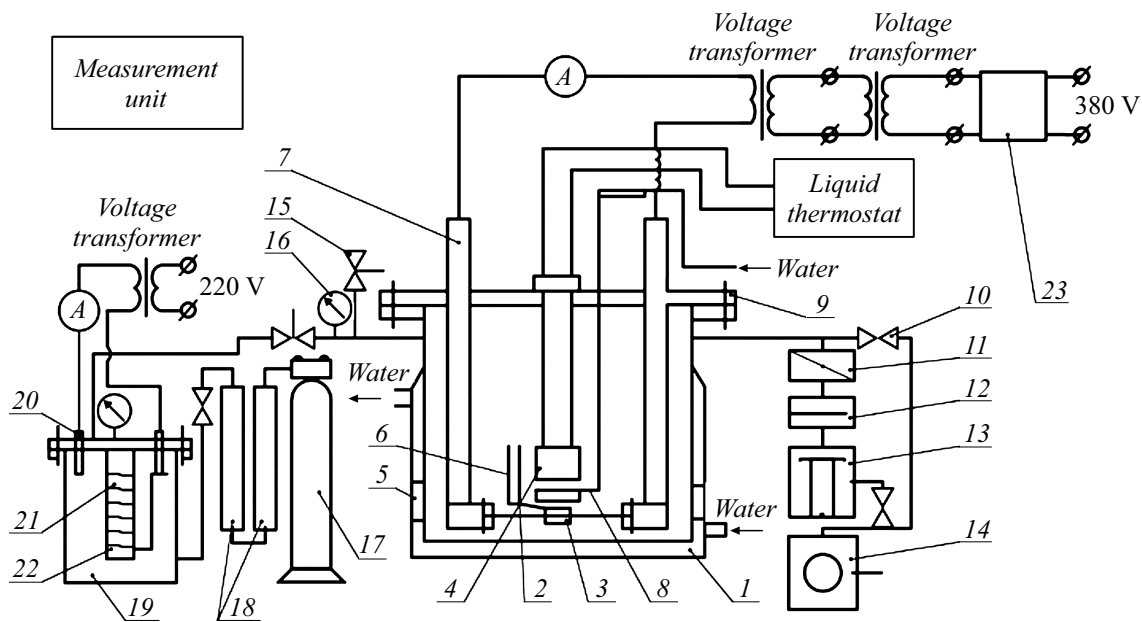


Рис. 1. Схема экспериментального стенда: 1 — корпус, 2 — лента-нагреватель, 3 — исследуемый металл, 4 — радиометр с встроенным сменным узкополосным фильтром, 5 — окно, 6 — термопары, 7 — охлаждаемые токовводы, 8 — водоохлаждаемая заслонка, 9 — крышка, 10 — вентили, 11 — затвор, 12 — ловушка, 13 — насос диффузионный, 14 — насос форвакуумный, 15 — система натекаелей, 16 — вакуумметр, 17 — баллон с инертным газом (аргон), 18 — механические фильтры, 19 — объем подготовки газа, 20 — водоохлаждаемые токовводы, 21 — фарфоровая труба, 22 — вольфрамовая спираль, 23 — стабилизаторы напряжения.

Таблица 1. Спектральные характеристики узкополосных фильтров

№ фильтра	1	2	3	4	5	6
Полоса пропускания фильтра, μm	0.69	1.63	1.97	4.2	7.3	10.6

$\epsilon_{\lambda, \text{solid}}$ — это нормальная спектральная степень черноты металла (полуметалла) соответственно в жидкой и твердой фазах.

Исследования проведены при длинах волн (λ) от 0.69 до 10.6 μm . Выбранный диапазон длин волн находится за красной границей фотоэффекта и он не может влиять на полученные результаты эксперимента. Фильтр в каждом экспериментальном замере устанавливался в радиометре между термоэлементом и термостатируемыми диафрагмами.

В экспериментальных исследованиях применялся абсолютный радиационный метод. Экспериментальный стенд вакууммировался до 10^{-2} Па и в последствии заполнялся специально осушенным и отожженным инертным газом — аргонем, до давления 10^5 Па. Термостат поддерживал постоянную температуру радиометра с узкополосным фильтром равной 293 ± 0.1 К. Охлаждающая жидкость — дистиллированная вода, подавалась как в рубашку рабочей камеры, так и в полости токовводов, к которым крепились модель абсолютно черного тела

или лента резистивного нагревателя с исследуемым веществом. Все экспериментальные замеры проводились при достижении стационарного режима. Нулевое значение термоЭДС приемника излучения говорило о его качественном термостатировании и готовности к работе. Радиометр со встроенным узкополосным фильтром градуировался по съемной цилиндрической формы модели абсолютно черного тела (АЧТ) при достижении равенства температур „доньшка“ модели и стенок.

Максимальные температуры металлов в опытах ограничивались скоростью испарения жидкого металла или его температурой кипения. Состояние поверхности металлического зеркала контролировалось визуально, в течение всего эксперимента. Поверхность расплава считалась оптически гладкой. При кристаллизации поверхность, как правило, получалась шероховатой с углублением в виде небольшого кратера в центре. Эти спектральные степени черноты образца с такой поверхностью оказывались завышенными. Поэтому поверхность застывшего образца, снятого с нагревателя, шлифовалась и полировалась до зеркального состояния с оценкой качества поверхности металла профилометром.

По существующей методике ГОСТ Р 8.736-2011 авторами произведена оценка погрешности эксперимента, состоящей из систематической и случайной ошибок. Максимальная относительная погрешность составляла $\pm 2\%$. С учетом градуировки применяемой образцовой платина-родиевой термопары максимальная погреш-

Таблица 2. Экспериментальные величины

Полоса пропускания, μm	Отношение нормальных спектральных излучательных способностей $\varphi_{\lambda \neq T_{\text{melting}}}$, К					
	Свинец 600	Олово 505	Цинк 693	Кадмий 594	Висмут 544	Сурьма 903
0.69	1.02	1.03	1.02	1.01	0.99	0.99
1.63	1.03	1.04	1.07	1.03	0.99	0.99
1.97	1.04	1.05	1.12	1.07	0.98	0.97
4.2	1.10	1.06	1.26	1.15	0.97	0.96
7.3	1.44	1.38	1.93	1.57	0.94	0.92
10.6	1.64	1.48	2.39	1.95	0.87	0.81

ность опыта была оценена от 5 до 8% в зависимости от температуры.

2. Результаты исследований

Полученные экспериментальные значения отношения φ_{λ} — нормальной спектральной излучательной способности металлов в жидком состоянии к такому же в твердом состоянии вблизи температур плавления — представлены в табл. 2.

Для исследуемых металлов в области $0.69 \mu\text{m}$ спектра φ_{λ} близка к единице (рис. 2), т.е. металл или полуметалл излучают одинаково, влияния фазового перехода не зафиксировано. Этот результат согласуется с имеющимися измерениями в видимой области спектра (от 0.4 до $0.7 \mu\text{m}$) [9,10]. С ростом длины волны зафиксировано, что величина φ_{λ} начинает отклоняться от единицы, достаточно резко уходя вверх для металлов и вниз для полуметаллов.

Наибольшие изменения значений φ_{λ} наблюдаются для цинка (в 2.4 раза) и кадмия (в 1.95 раз). Эти же металлы при плавлении имеют наибольшее увеличение интегральной нормальной полусферической степени черноты.

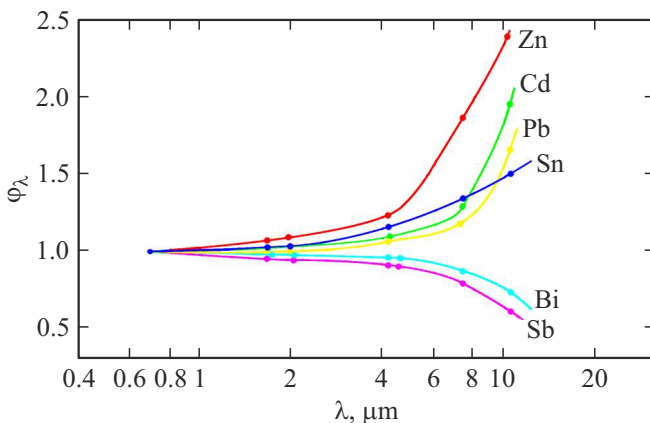


Рис. 2. Величина φ_{λ} для цинка, кадмия, олова, свинца, сурьмы и висмута — область плавления элементов.

3. Теоретические подходы

Рассмотрим возможность применения электромагнитной теории для расчета изменения спектральной степени черноты при плавлении шести исследованных элементов.

В соответствии с формулой Друде, считая ее справедливой и для жидкой фазы, имеем

$$\varphi_{\lambda 1} = \frac{\varepsilon_{\lambda, \text{liquid}}}{\varepsilon_{\lambda, \text{solid}}} = \sqrt{\frac{\rho_{\text{liquid}}}{\rho_{\text{solid}}}}, \quad (1)$$

$$\varphi_{\lambda 2} = \frac{\varepsilon_{\lambda, \text{liquid}}}{\varepsilon_{\lambda, \text{solid}}} = \sqrt{\frac{\rho_{\text{liquid}}}{\rho_{\text{solid}}}} \times \frac{1 - 0.188\sqrt{\rho_{\text{liquid}}/\lambda} + 0.0249\rho_{\text{liquid}}/\lambda}{1 - 0.188\sqrt{\rho_{\text{solid}}/\lambda} + 0.0249\rho_{\text{solid}}/\lambda}, \quad (2)$$

$$\varphi_{\lambda 3} = \frac{\varepsilon_{\lambda, \text{liquid}}}{\varepsilon_{\lambda, \text{solid}}} = \sqrt{\frac{\rho_{\text{liquid}}}{\rho_{\text{solid}}}} \times \frac{1 - 0.184\sqrt{\rho_{\text{liquid}}/\lambda} + 0.0329\rho_{\text{liquid}}/\lambda - 2\pi c\tau \times (0.5/\lambda - 0.184\sqrt{\rho_{\text{liquid}}/\lambda^{1.5}} + 0.049\rho_{\text{liquid}}/\lambda^2)}{1 - 0.184\sqrt{\rho_{\text{solid}}/\lambda} + 0.0329\rho_{\text{solid}}/\lambda - 2\pi c\tau \times (0.5/\lambda - 0.184\sqrt{\rho_{\text{solid}}/\lambda^{1.5}} + 0.049\rho_{\text{solid}}/\lambda^2)}, \quad (3)$$

где ρ_{solid} , ρ_{liquid} — удельное электрическое сопротивление металла при температуре опыта в твердой и жидкой фазах соответственно; c — скорость света; τ — время релаксации электрона; $\varphi_{\lambda 1}$, $\varphi_{\lambda 2}$, $\varphi_{\lambda 3}$ — отношение нормальной спектральной излучательной способности металлов в жидком состоянии к такому же в твердом состоянии вблизи температур плавления, рассчитанное по [14,16,17] соответственно.

Удельное электрическое сопротивление у металлов и полуметаллов имеет сильную зависимость от температуры [18,19]. При температурах фазового перехода наблюдается скачок изменения параметра ρ . Так, к примеру, в жидком олове [20] вблизи температуры 793 К наблюдаются скачкообразное изменение термоЭДС и излом зависимости электрического сопротивления от температуры (рис. 3).

Соотношение (1) дает не зависящий от длины волны скачок степеней черноты. Точно такие же величины

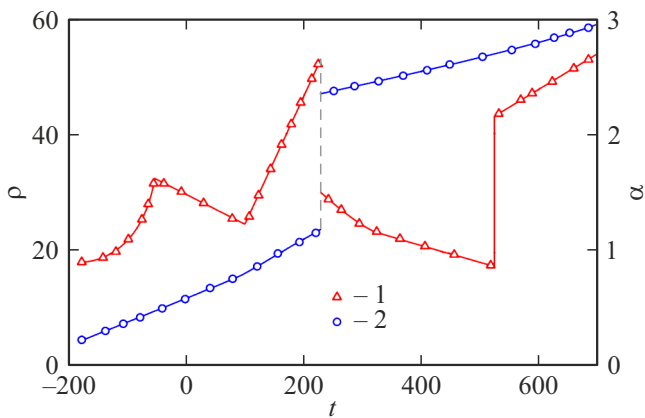


Рис. 3. Электрическое сопротивление и термоЭДС олова [20]: 1 — α , $\mu\text{V/K}$, 2 — ρ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

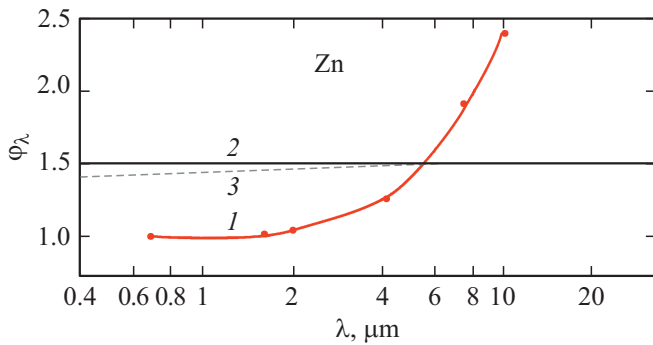


Рис. 4. Величины ϕ_λ для цинка: 1 — измерения авторов, 2 — расчеты по формуле (1), 3 — расчеты по формулам (2) и (3).

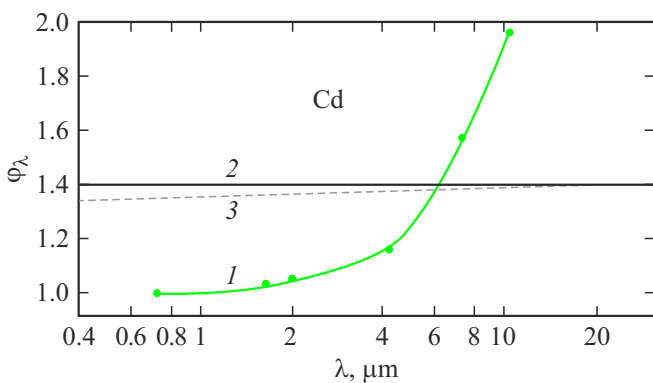


Рис. 5. Величины ϕ_λ для кадмия: 1 — измерения авторов, 2 — расчеты по формуле (1), 3 — расчеты по формулам (2) и (3).

скачка получаются по формуле Друде и для интегральных степеней черноты. Два других соотношения (2) и (3) содержат первый множитель, равный выражению (1). Вторым множителем в них являются дроби, численные значения которых близки к единице.

На рис. 4–7 показаны изменения спектральных нормальных степеней черноты в зависимости от длины волны и скачки интегральных степеней черноты при

плавлении цинка, кадмия, олова, свинца сурьмы и висмута. На этих же графиках представлены величины $\phi_{\lambda 1}$, $\phi_{\lambda 2}$ и $\phi_{\lambda 3}$, рассчитанные по формулам (1)–(3). Для сравнения проведена линия ϕ , соответствующая отношению экспериментальных интегральных степеней черноты твердой и жидкой фаз. Расчеты по соотношениям (1)–(3), основанным на формулах Друде, Хагена–Рубенса и усовершенствованному соотношению Хагена–Рубенса, для изменения спектральной степени черноты при плавлении дают близкие величины (табл. 3). Значения $\phi_{\lambda 2}$ и $\phi_{\lambda 3}$ по формулам (2) и (3) различаются между собой менее чем на 1%, поэтому на графиках они изображены одной линией.

Анализ рис. 3–6 показывает, что электромагнитная теория не только количественно, но и качественно не воспроизводит спектральный ход изменения степени черноты при плавлении. В коротковолновой части спектра до длин волн 2–3 μm скачек степени черноты

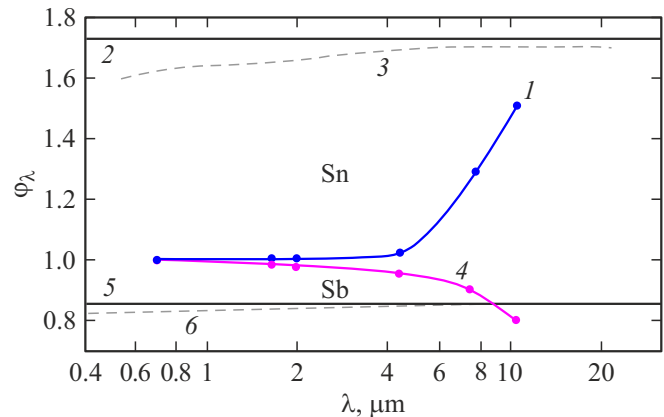


Рис. 6. Величины ϕ_λ для олова: 1 — измерения авторов, 2 — расчеты по формуле (1), 3 — расчеты по формулам (2) и (3), для сурьмы: 4 — измерения авторов, 5 — расчеты по формуле (1), 6 — расчеты по формулам (2) и (3).

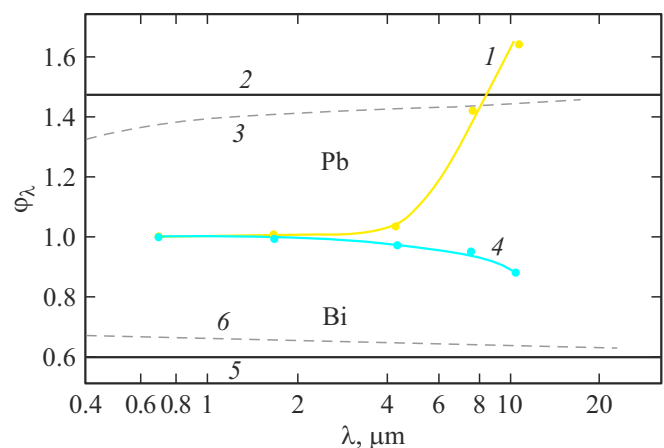


Рис. 7. Величины ϕ_λ для свинца: 1 — измерения авторов, 2 — расчеты по формуле (1), 3 — расчеты по формулам (2) и (3); для висмута: 4 — измерения авторов, 5 — расчеты по формуле (1), 6 — расчеты по формулам (2) и (3).

Таблица 3. Величины $\varphi_{\lambda 1}$, $\varphi_{\lambda 2}$ и $\varphi_{\lambda 3}$, найденные по формулам (1)–(3)

$\lambda, \mu\text{m}$	$\varphi_{\lambda 1}$	$\varphi_{\lambda 2}$	$\varphi_{\lambda 3}$	$\varphi_{\lambda 1}$	$\varphi_{\lambda 2}$	$\varphi_{\lambda 3}$
	Олово			Сурьма		
0.65	1.732	1.628	1.636	0.851	0.878	0.875
1	1.732	1.646	1.631	0.851	0.874	0.870
2	1.732	1.669	1.653	0.851	0.868	0.865
4	1.732	1.690	1.688	0.851	0.863	0.860
10	1.732	1.703	1.698	0.851	0.859	0.858
15	1.732	1.708	1.705	0.851	0.857	0.856
20	1.732	1.711	1.712	0.851	0.856	0.853
	Цинк			Висмут		
0.65	1.512	1.446	1.440	0.604	0.675	0.673
1	1.512	1.457	1.456	0.604	0.668	0.662
2	1.512	1.472	1.462	0.604	0.654	0.651
4	1.512	1.483	1.466	0.604	0.641	0.643
10	1.512	1.492	1.468	0.604	0.628	0.652
15	1.512	1.496	1.470	0.604	0.624	0.620
20	1.512	1.498	1.475	0.604	0.621	0.619
	Свинец			Кадмий		
0.65	1.460	1.369	1.364	1.400	1.353	1.349
1	1.460	1.383	1.381	1.400	1.361	1.358
2	1.460	1.403	1.401	1.400	1.372	1.369
4	1.460	1.418	1.416	1.400	1.380	1.377
10	1.460	1.433	1.431	1.400	1.387	1.386
15	1.460	1.438	1.436	1.400	1.389	1.388
20	1.460	1.441	1.440	1.400	1.391	1.399

отсутствует, тогда как по электромагнитной теории для цинка, кадмия, олова и свинца он достигает 40–70%, для сурьмы и висмута скачек отрицателен и равен — 15% (сурьма) и 40% (висмут). При больших длинах волн величины $\varphi_{\lambda 2}$ и $\varphi_{\lambda 3}$ практически становятся равными $\varphi_{\lambda 1}$ и не изменяются с длиной волны, тогда как экспериментальные значения φ_{λ} растут (цинк, кадмий, олово и свинец) или уменьшаются (сурьма и висмут).

Исходя из опытных величин φ_{λ} , можно предположить примерный характер зависимости $\varepsilon_{\lambda, liquid}$ расплавов от длины волны. В области коротких длин волн $\varepsilon_{\lambda, liquid}$, как и для твердых металлов, примерно пропорциональна $\sim \lambda^{-0.5}$. С увеличением λ зависимость $\varepsilon_{\lambda, liquid}$ от длины волны для жидких металлов ослабевает, величина $\varepsilon_{\lambda, liquid}$ может пройти через минимум и даже начать расти при больших λ .

У элементов, степень черноты которых при плавлении уменьшается, с увеличением λ зависимость от длины волны будет усиливаться, степень черноты $\varepsilon_{\lambda, liquid}$ будет падать более круто, чем в твердой фазе. В результате металлы и полуметаллы в жидкой фазе будут иметь качественно разную зависимость $\varepsilon_{\lambda, liquid}$ от длины волны.

Выводы

1. Экспериментально получены отношения нормальных спектральных излучательных способностей ряда металлов и полуметаллов абсолютным радиационным методом.

2. Установлен характер поведения отношения нормальных спектральных излучательных способностей свинца, олова, цинка, кадмия, висмута и сурьмы от длины волны.

3. Проведена оценка возможностей электромагнитной теории для описания зависимости поведения нормальной спектральной излучательной способности металлов и полуметаллов в точке фазового перехода. Показано, что рассмотренная теория в большинстве случаев не воспроизводит экспериментальные значения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Watanabe, M. Susa, K. Nagata. Metall. Mater. Transactions A, **28** (12), 2507 (1997). DOI: 10.1007/s11661-997-0008-7
- [2] L.S. Dubrovinsky, S.K. Saxena. High Temperatures-high Pressures — HIGH TEMP-HIGH PRESS, **31** (4), 393 (1999). ISSN 0018-1544
- [3] H. Watanabe, M. Susa, H. Fukuyama, K. Nagata. Intern. J. Thermophysics, **24**, 473–488. DOI: 10.1023/A:1022924105951.
- [4] H. Watanabe, M. Susa, Hiroyuki Fukuyama, K. Nagata. Intern. J. Thermophysics, **24**, 1105 (2003). DOI: 10.1023/A:1025013320127
- [5] T. Ishikawa, J. Okada, P.-F. Paradis, Y. Watanabe. J. Chem. Thermodynamics, **112** (6), 7 (2017). DOI: 10.1016/j.jct.2017.04.006
- [6] А.В. Соколов. *Оптические свойства металлов и некоторых веществ* (Физматлит, М., 1961), 464 с.
- [7] Д.Я. Свет. *Оптические методы измерения истинных температур* (Наука, М., 1982), 296 с.
- [8] И.Т. Иванов, В.Ф. Полоников. *Исследование интегральной степени черноты цветных металлов в твердом и расплавленном состояниях в вакууме* (Сб. науч. тр. Моск. ин-т инженер. железнодорож. тр-та, М., 1982), 102 с.
- [9] М.А. Брамсон. *Инфракрасное излучение нагретых тел* (Наука, М., 1964), 223 с.
- [10] М.А. Брамсон. *Справочные таблицы по инфракрасному излучению нагретых тел* (Наука, М., 1964), 310 с.
- [11] T. Ishikawa, Ch. Koyama, Y. Nakata, Y. Watanabe, P.-F. Paradis. J. Chem. Thermodynamics, **131**, 557 (2019). DOI: 10.1016/j.jct.2018.12.002
- [12] A. Eber, P. Pichler, G. Pottlacher. Intern. J. Thermophysics, **42** (2), 17 (2021). DOI: 10.1007/s10765-020-02769-7
- [13] T. Ishikawa, Ch. Koyama, Y. Nakata, Y. Watanabe, P.-F. Paradis. J. Chem. Thermodynamics, **163**, 106598 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106598>
- [14] R. Siegel, J.R. Howell. *Thermal Radiation Heat Transfer* (Taylor & Francis, NY., 2002)

- [15] Д.В. Косенков, В.В. Сагадеев. ЖТФ, **91** (12), 1909 (2021). DOI: 10.21883/ЖТФ.2021.12.51755.103-21
- [16] *Излучательные свойства твердых металлов*, справочник, под общ. ред. А.Е. Шейндлина (Энергия, М., 1974)
- [17] К.М. Шварев. Известия вуз, сер. физика, **1**, 7 (1978).
- [18] *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*, справочник под ред. В.Е. Зиновьева (Металлургия, М., 1989)
- [19] *Кинетические свойства металлов при высоких температурах*, справочник под ред. В.Е. Зиновьева (Металлургия, М., 1984)
- [20] А.М. Магомедов. ИФЖ, **37** (2), 336 (1979).