05 Нормальное спектральное излучение элементов XI группы периодической системы

© Д.В. Косенков, В.В. Сагадеев

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

Поступило в Редакцию 12 марта 2023 г. В окончательной редакции 21 июля 2023 г. Принято к публикации 22 августа 2023 г.

Представлены результаты экспериментального исследования нормальной спектральной излучательной способности $\varepsilon_{\lambda n}$ химически чистых меди, золота и серебра в твердой полированной и жидкой фазах вблизи точки плавления. Измерение $\varepsilon_{\lambda n}$ проведено по фиксированным полосам пропускания узкополосных фильтров. Получена зависимость $\varepsilon_{\lambda n}$ металлов от длины волны в диапазоне излучения 0.26–4.2 μ m. Проведено сравнение с литературными данными других авторов. Представлены результаты расчета $\varepsilon_{\lambda n}$ в заявленном экспериментальном волновом диапазоне по классической электромагнитной теории.

Ключевые слова: нормальная спектральная излучательная способность, длина волны, твердая полированная фаза, жидкая фаза, область точки плавления, медь, золото, серебро.

DOI: 10.61011/JTF.2023.10.56281.42-23

Введение

Знание теплофизических свойств твердых и жидких металлов в широком диапазоне температур и длин волн представляет большой научный интерес. Расчет лучистого теплообмена необходим при проектировании и эксплуатации современных промышленных установок [1], что и определяет актуальность создания и расширения существующих справочных баз данных по оптическим свойствам применяемых металлов [2–4], включая излучательную способность в широком диапазоне температур и длин волн.

Медь, золото и серебро, представляющие собой элементы XI группы периодической системы, нашли самое широкое применение в различных технических устройствах и оборудовании. Анализ современной периодической литературы [5–7] показал, что исследование оптических и теплофизических характеристик меди, серебра, золота, а также сплавов на их основе актуально в области проектирования элементов солнечных панелей, имеющих широкий спектр применения.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального определения нормальной спектральной излучательной способности $\varepsilon_{\lambda n}$ меди, золота и серебра.

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов металлов

Металл	Марка	Химическая чистота, %	$T_{\text{melt.}}, \mathbf{K}$
Медь	М 0к	99.97	1357.7
Серебро	Ср 99.99	99.99	1235.1
Золото	3л 99.99	99.99	1337.3

Химическая чистота и марки образцов исследуемых металлов представлены в табл. 1.

Нормальная спектральная излучательная способность этих металлов исследовалась радиационным методом [1]. Температуры плавления металлов в экспериментах были близки к рекомендуемым значениям Международной температурной шкалы [8].

1. Методика эксперимента

Измерения проводились в атмосфере специально подготовленного инертного газа — аргона. Нормальная спектральная излучательная способность вышеперечисленных металлов исследовалась на установке, конструкция которой подробно изложена авторами в [9]. Методика эксперимента аналогична методике, изложенной авторами в [10].

Градуировка применяемого радиометра осуществлялась по модели абсолютно черного тела (АЧТ). АЧТ имела форму цилиндрического стакана диаметром 30 mm с толщиной стенки 0.3 mm и длиной 100 mm. Модель выполнена из легированной стали. АЧТ служила источником равновесного излучения. Цилиндрическая полость АЧТ содержала пять закрепленных диафрагм, которые формировали заданный телесный угол излучения (рис. 1). Во внутреннем торце цилиндра АЧТ находились радиальные канавки глубиной 1 mm и углом при вершине 55°. Эти параметры АЧТ позволяли получить степень черноты, равную 0.99 согласно [11].

Стоит отметить, что при общем сходстве спектров излучения металлов с излучением АЧТ энергетический масштаб существенно различен. Излучательная способность металлов всегда меньше единицы и монотонно убывает с ростом длины волны.

При градуировочных замерах АЧТ юстировалась по оптической оси и углу видения радиометра. Контроль температуры вдоль поверхности цилиндра модели осуществлялся механически закрепленными образцовыми вольфрам-рениевыми термопарами. Концевые эффекты модели купировались радиальными экранами из молибденовой фольги (рис. 1), что позволяло получать равномерное распределение температуры. Градуировка по АЧТ производилась только при достижении равенства температур в заданных точках.

Равенство соотношения между виньстируемой и невиньстируемой площадками как с поверхности расплава, так из полости АЧТ обеспечивалось применением специально изготовленных цилиндрических проставок, которые использовались при сборе и настройке поля визирования оптической схемы радиометра.

Температура исследуемого металла (рис. 1) контролировалась двумя радиально расположенными термопарами в приповерхностном слое. В твердой фазе термопары механически вставлялись в рассверленные каналы приповерхностного слоя образца металла. Нагрев металла осуществлялся током промышленной частоты.



Рис. 1. Принцип замера излучения жидкого металла (*a*) или излучения АЧТ (*b*): *1* — танталовый ленточный нагреватель; *2* — исследуемый металл; *3* — приемник радиационного излучения; *4* — корпус АЧТ; *5* — радиальные экраны для компенсации концевых эффектов; *6* — диафрагмы угла видения радиометра; *7* — токовводы; *8* — экраны пяты АЧТ.

Номер фильтра	1	2	3	4	5	6	7
Полоса пропускания фильтра, μm	0.26	0.42	0.69	0.99	1.63	1.97	4.2

Известно, что состояние поверхности существенно влияет на излучательную способность металлов в твердой фазе [12,13], поэтому поверхность полировалась до зеркального состояния, когда высота микронеровностей на ней была много меньше, чем длина волны рассматриваемого излучения, и контролировалась бесконтактным профилометром. Среднеарифметическое отклонение профиля по поверхности металла составляло 0.01 µm.

Общая площадь поверхности металлического зеркала расплава составляла $\sim 7 \, {\rm cm}^2$. Площадка визирования с поверхности расплава радиометром по расчету оптической схемы составляла $\sim 3 \, {\rm cm}^2$. Получаемая в опытах горизонтальность площадки излучения обеспечивалась свойством жидкости растекаться под действием силы тяжести.

Погрешность эксперимента зависела от температуры и составила 5-8%.

Спектральное излучение металлов замерялось по реперным точкам — полосам пропускания применяемых сменных узкополосных фильтров (табл. 2).

Химическая чистота меди, золота и серебра исследовалась до и после проведения опытов с целью исключения диффузии материала резистивного нагревателя (танталовой ленты) в исследуемый образец. В каждом эксперименте проводились контрольные измерения физикохимических параметров образцов, определяющие как чистоту проведения опытов, так и аддитивность типизации экспериментальных замеров.

Полуширина пропускания применяемых дисперсионных фильтров определяется значением интерференционного порядка. Доверительный интервал применяемых фильтров по паспорту составлял 95% и определял добротность по пропусканию излучения.

2. Теоретический расчет и результаты измерений

Классическая электромагнитная теория позволяет осуществить ряд полезных расчетов интенсивности излучения для идеально плоских металлических поверхностей и дает простые соотношения между излучательной способностью и удельным электрическим сопротивлением металла [14,15]. Одним из таких соотношений



Рис. 2. Зависимость $\varepsilon_{\lambda n}$ меди (твердая полированная фаза) от длины волны: ▲ — [3] ($T_{exp} = 1326$ K); ◆ — [19] ($T_{exp} = 1357.7$ K); ■ — [20] ($T_{exp} = 1357.7$ K); • — [21] ($T_{exp} = 1357.7$ K); ◇ — [22] ($T_{exp} = 1353$ K); ∘ — измерения авторов ($T_{exp} = 1349$ K); штриховая линия — результат расчета по уравнению Хагена-Рубенса.

является уравнение Хагена-Рубенса:

$$(\varepsilon_{\lambda n})_T = 0.365 (r/\lambda)^{1/2} - 0.0667 (r/\lambda) + 0.0091 (r/\lambda)^{3/2}$$

где r — удельное электрическое сопротивление металла при температуре опыта, $[\Omega \cdot m]; \lambda$ — длина волны, $[\mu m]$.

Это уравнение, основанное на модели свободных электронов кристаллической решетки, позволяет теоретически рассчитать излучательную способность поверхностного слоя металла и дает связь зависимости излучательной способности от длины волны в инфракрасном диапазоне [16,17], однако расхождение результатов опытных данных с расчетом по классической теории может достигать сотен процентов [14].

При расчете $\varepsilon_{\lambda n}$ были использованы рекомендуемые работой [18] значения удельного электрического сопротивления. В этой работе *r* приведены в широком интервале температур, включая область плавления меди, золота и серебра.

Результаты теоретического расчета $\varepsilon_{\lambda n}$ рассмотренных металлов графически иллюстрированы и обсуждаются далее.

Данные экспериментов авторов статьи, графически представленные ниже на рисунках, даны в виде значений интенсивности излучения, соответствующих заявленным волновым числам (табл. 2).

При исследовании $\varepsilon_{\lambda n}$ меди в твердой полированной фазе получена полого-ниспадающая кривая зависимости $\varepsilon_{\lambda n}$ от длины волны (рис. 2).

Температура образца составляла 1349 К. Сопоставление результата эксперимента с работами [19–22] показало удовлетворительное согласие в интервале длин волн $0.6-0.8\,\mu\text{m}$. Исследования в диапазоне $1.5-4.2\,\mu\text{m}$ выявило дальнейшее уменьшение дисперсии интенсивности $\varepsilon_{\lambda n}$ от длины волны. Произведенный расчет по уравнению Хагена-Рубенса показал завышенный до 70% результат в области коротких длин волн.

Исследование жидкой фазы меди проводилось при температуре 1362 К в атмосфере подготовленного аргона, используемого в хроматографии. Интенсивность $\varepsilon_{\lambda n}$ уменышается с длинной волны (рис. 3). Надежные литературные данные [19–24] имеются в ограниченном волновом диапазоне 0.4–0.8 μ m. Сравнение результатов эксперимента с данными этих авторов коррелирует в коридоре доверительной вероятности в пределах погрешности опыта. Дисперсия интенсивности $\varepsilon_{\lambda n}$ изменяется от длины волны, что объясняется наличием механизма изменения внутризонного перехода коллективизированных электронов кристаллической решетки меди с одного энергетического уровня на другой [25]. Расчет по уравнению Хагена–Рубенса также показал завышенное до 50% значение интенсивности, что объясняется несостоятельностью тории в области коротких длин волн [14].

Интенсивность $\varepsilon_{\lambda n}$ твердого полированного золота исследовалась при температуре 1331 К. Излучательная способность золота аналогично уменьшается с длинной волны (рис. 4) и удовлетворительно совпадает со значениями [3,19,21] в волновом диапазоне $0.5-1.5\,\mu$ m. Дальнейшее исследование по спектру излучения показало устойчивую регрессию интенсивности $\varepsilon_{\lambda n}$ вплоть до $4.2\,\mu$ m. Проведенный теоретический расчет показал неудовлетворительную корреляцию с экспериментом. Расхождение составило до 50% по интенсивности.



Рис. 3. Зависимость $\varepsilon_{\lambda n}$ меди (жидкая фаза) от длины волны: ← [19] ($T_{exp} = 1357.7 \text{ K}$); — [20] ($T_{exp} = 1357.7 \text{ K}$); • — [21] ($T_{exp} = 1357.7 \text{ K}$); \diamond — [22] ($T_{exp} = 1364 \text{ K}$); — [23] ($T_{exp} = 1357.7 \text{ K}$); \diamond — [24] ($T_{exp} = 1400 \text{ K}$); • — измерения авторов ($T_{exp} = 1362 \text{ K}$); штриховая линия 000 результат расчета по уравнению Хагена-Рубенса.



Рис. 4. Зависимость $\varepsilon_{\lambda n}$ золота (твердая полированная фаза) от длины волны: $\blacktriangle - [3] (T_{exp} = 1334 \text{ K}); \blacklozenge - [19] (T_{exp} = 1337.3 \text{ K}); \bullet - [21] (T_{exp} = 1337.3 \text{ K}); \circ - измерения авторов (<math>T_{exp} = 1331 \text{ K}$); штриховая линия — результат расчета по уравнению Хагена-Рубенса.



Рис. 5. Зависимость $\varepsilon_{\lambda n}$ золота (жидкая фаза) от длины волны: \blacklozenge — [19] ($T_{exp} = 1337.3$ K); \blacklozenge — [21] ($T_{exp} = 1337.3$ K); \bigtriangleup — [24] ($T_{exp} = 1400$ K); \circ — измерения авторов ($T_{exp} = 1342$ K); штриховая линия — результат расчета по уравнению Хагена-Рубенса.



Рис. 6. Зависимость $\varepsilon_{\lambda n}$ серебра (твердая полированная фаза) от длины волны: $\blacklozenge - [19]$ ($T_{exp} = 1235 \text{ K}$); $\bullet - [21]$ ($T_{exp} = 1235 \text{ K}$); $\circ -$ измерения авторов ($T_{exp} = 1228 \text{ K}$); штриховая линия — результат расчета по уравнению Хагена-Рубенса.

Исследование жидкой фазы золота в области точки плавления проводилось при температуре 1342 К. Проведенное сопоставление со значениями [19,21,24] показало удовлетворительное воспроизведение в волновом коридоре $0.6-1.5\,\mu$ m (рис. 5). Понижение дисперсии интенсивности $\varepsilon_{\lambda n}$ золота в дальней инфракрасной области наблюдалось практически без изменений вплоть до $4.2\,\mu$ m. Теоретический расчет интенсивности $\varepsilon_{\lambda n}$ в этом случае завышен на 70% по отношению к экспериментальному результату.

Интенсивность $\varepsilon_{\lambda n}$ серебра в твердой полированной фазе была исследована в аналогичных меди и золоту условиях. Температура эксперимента составляла 1228 К. Изменение $\varepsilon_{\lambda n}$ серебра в спектральном интервале 0.26–0.69 μ m удовлетворительно совпало с данными [19,21] (рис. 6). Изменение интенсивности $\varepsilon_{\lambda n}$ серебра наблюдается на всем интервале спектральных возможностей используемого радиометра вплоть до 4.2 μ m.

Интенсивность спектрального излучения для твердого металлического зеркала серебра мало отличается от излучения зеркального расплава, что объясняется тем, что в металлической жидкости состояние "ближнего порядка" сохраняется вплоть до температур кипения и испарения [14]. Жидкое серебро исследовалось при температуре эксперимента 1241 К. Спектральное излучение серебра (рис. 7) изменяется с длинной волны, что характерно для металлов этой группы периодической системы. Согласие экспериментальных данных с литературными источниками [19,21,26,27] в интервале $0.4-0.7 \mu$ m достаточно приемлемо, лишь данные по работе [27] показали значительное различие интенсивности излучения, что может быть объяснено или химической чистотой металла, или методикой, примененной в эксперименте. Изменение $\epsilon_{\lambda n}$ серебра также может быть объяснено наличием механизма внутризонного перехода электронов металла.

Применение электромагнитной теории к расчету интенсивности $\varepsilon_{\lambda n}$ как для твердой, так и для жидкой фазы состояния серебра показывает общую несостоятельность теории в области малых длин волн. Авторы объясняют эту несостоятельность наличием максимального числа свободных электронов в атоме серебра [28,29] в сравнении с медью и золотом — элементами этой же подгруппы периодической системы.

При обсуждении результатов сопоставления экспериментальных значений, полученных авторами статьи, с данными различных литературных источников в УФ диапазоне длин волн наблюдается незначительное системное расхождение значений $\varepsilon_{\lambda n}$ металлов как в твердой полированной фазе, так и в жидком состоянии. Авторы связывают эти расхождения с различием в условиях проведения экспериментов представленных исследователей, а именно степень шероховатости поверхности твердой фазы образцов, возможное наличие окисных пленок на поверхности жидкой фазы, процентное содержание основного элемента, методики исследований как по способу нагрева образцов, так и по приборному оформлению фиксации теплового излучения с поверхности металлов.

В табл. 3 нами частично сведены обсуждаемые параметры экспериментов различных международных научных школ.

В заключение отметим, что появление теплового возбуждения свободных электронов кристаллической решетки металлов связано с изменение температуры. Благодаря такому возбуждению часть электронов, рас-



Рис. 7. Зависимость $\varepsilon_{\lambda n}$ серебра (жидкая фаза) от длины волны: $\blacklozenge - [19]$ ($T_{exp} = 1235$ K); $\bullet - [21]$ ($T_{exp} = 1235$ K); $\times - [26]$ ($T_{exp} = 1236$ K); + - [27] ($T_{exp} = 1235$ K); $\circ -$ измерения авторов ($T_{exp} = 1241$ K); штриховая линия — результат расчета по уравнению Хагена-Рубенса.

Ссылка на источник	Металл	Химическая чистота образца	Погрешность измерений, %	Метод нагрева	
[19]	Cu	99.994	3.9-4.5		
	Au	00.00	3.4-4.1	Электромагнитной левитации	
	Ag	33.33	10-11		
[20]	Cu	99.99	10	Индукционный	
[21]	Cu	99.996			
	Au	00.00	1.5-3	Импульсный	
	Ag	39.99			
[22]	Cu	99.0	6	Индукционный	
[23]	Cu	99.9	4-5	Индукционный	
[24]	Cu	00.000	5 (Ď*	
	Au	99.999	5-0	электромагнитной левитации	
[26]	Ag	99.9	9	Резистивный	
[27]	Ag	99.95	3-4	Импульсный	

Таблица 3. Сравнительные параметры исследований $\varepsilon_{\lambda n}$

положенных на наиболее высоких заполняемых энергетических уровнях, переходит на пустые уровни, лежащие выше уровня Ферми [30]. Таким образом, происходит "размытие" границы Ферми, и, как следствие, снижается общая передача энергии. Данное обстоятельство может служить объяснением снижения спектральной интенсивности металлов с увеличением длины волны не только XI группы периодической системы [31].

Выводы

Проведено экспериментальное исследование нормальной спектральной излучательной способности образцов меди, золота и серебра в твердой полированной и жидкой фазах вблизи точек плавления. Измерения проведены в диапазоне длин волн 0.26–4.2 µm по реперным точкам — полосам пропускания применяемых узкополосных фильтров.

1. Полученные характерные ниспадающие зависимости интенсивности спектрального излучения $\varepsilon_{\lambda n}$ металлов в области изменения агрегатного состояния от длины волны, что объясняется увеличением энергии внутризонного перехода электронов. Это приводит к компенсационному уменьшению межзонного излучения, вызванного уширением края поглощения металла и соответствующим "размытием" уровня Ферми.

2. Полученные авторами результаты по $\varepsilon_{\lambda n}$ исследованных металлов в сравнении с литературными данными имеют системное расхождение в УФ диапазоне, что объясняется различием методик проведения эксперимента, химической чистотой изученных образцов и приведенной оценкой погрешности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Siegel, J.R. Howell. *Thermal Radiation Heat Transfer* (Taylor & Francis, NY., 2002)
- [2] А.Е. Шейндлин (общ. ред.). Излучательные свойства твердых металлов. Справочник (Энергия, М., 1974)
- [3] Y.S. Touloukian, D.P. DeWitt. Thermal Radiative Poperties: Metallic Elements and Alloys. Vol. 7. Thermophysical Properties of Matter, ed. by Y.S. Touloukian, C.Y. Ho (IFI/Plenum, NY, 1970)
- [4] E.D. Palik (ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids* (San Diego: Academic, 1985), v. 1.
- [5] S. Farooq, C. Vital, L.A. Gómez-Malagón, R.E. de Araujo, D. Rativa. Solar Energy, 208, 1181 (2020).
 DOI: 10.1016/j.solener.2020.08.068
- [6] E. Barrera, F. González, C. Velásquez, M.L. Ojeda, M. Sánchez, V. Rentería-Tapia. Plasmonics, 13, 2099 (2018). DOI: 10.1007/s11468-018-0726-2
- K. Gawlińska-Nęcek, P. Panek, Z. Starowicz, R. Socha,
 G. Putynkowski, M. Stodolny, B. Van Aken. Conference: EU PVSECAt: Lisbon (2021).
 DOI: 10.4229/EUPVSEC20202020-1AO.3.1
- [8] H. Preston-Thomas. Metrologia, 27, 3 (1990).
- [9] D.V. Kosenkov, V.V. Sagadeev, V.A. Alyaev. Thermophys. Aeromechan., 28, 907(2021).
 DOI: 10.1134/S0869864321060147
- [10] Д.В. Косенков, В.В. Сагадеев, В.А. Аляев. ЖТФ, 91 (7), 1090 (2021). [D.V. Kosenkov, V.V. Sagadeev, V.A. Alyaev. Tech. Phys., 66 (12), 1338 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221070069]

- [11] Т. Бураковский, Е. Гизиньский, А. Саля. Инфракрасные излучатели (пер. с польского) (Энергия. ЛО, Л., 1978)
- [12] С.Г. Агабабов. ТВТ, **13** (2), 314 (1975).
- [13] K. Yu, Y. Liu, D. Liu, Y. Liu. Appl. Thermal Eng., 159, 113957 (2019). DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2019.113957
- [14] Д.Я. Свет. Оптические методы измерения истинных температур (Наука, М., 1982)
- [15] M.F. Modest. *Radiative Heat Transfer, second ed.* (Academic Press, San Diego, 2003)
- [16] M.A. Ordal, R.J. Bell, R.W. Alexander Jr., L.L. Long, M.R. Querry. Appl. Opt., 24, 4493 (1985).
- [17] A.D. Rakic, A.B. Djurisic, J.M. Elazar, M.L. Majewski. Appl. Opt., 37, 5271(1998).
- [18] R.A. Matula. J. Phys. Chem. Reference Data, 8 (4), 1147 (1979).
- [19] H. Watanabe, M. Susa, H. Fukuyama, K. Nagata. Intern. J. Thermophys., 24, 223 (2003).
 DOI: 10.1023/A:1022374501754
- [20] K. Nagata, T. Nagane, M. Susa. Isij International, **37** (4), 399 (1997). DOI: 10.2355/isijinternational.37.399
- [21] G. Pottlacher, K. Boboridis, C. Cagran, T. Hupf, A. Seifter,
 B. Wilthan. AIP Conf. Proceed., 1552, 704 (2013).
 DOI: 10.1063/1.4819628
- [22] В.Э. Пелецкий. ТВТ, **38** (3), 424 (2000). [V.E. Peletskii. High Temp. **38** (3), 400 (2000). DOI: 10.1007/BF02755999]
- [23] H. Watanabe, M. Susa, K. Nagata. Metallurg. Mater. Trans.
 A., 28, 2507 (1997). DOI: 10.1007/s11661-997-0008-7
- [24] S. Krishnan, G.P. Hansen, R.H. Hauge, J.L. Margrave. *Materials Chemistry at High Temperatures* (Humana Press, Totowa, NJ, 1990), v. 1. DOI: 10.1007/978-1-4612-0481-7_11
- [25] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. Solid State Physics (Saunders Collage Publishing, 1976)
- [26] J.C. Miller. The Philosophical Magazine: A.J. Theor. Experiment. Appl. Phys., 20 (168), 1115 (1969).
 DOI: 10.1080/14786436908228198
- [27] K. Boboridis, A. Seifter, A.W. Obst. Intern. J. Thermophys., 25, 1187 (2004). DOI: 10.1023/B:IJOT.0000038509.38360.8e
- [28] Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия (Высшая школа, М., 2001)
- [29] В.К. Григорович. Металлическая связь (Наука, М., 1988)
- [30] N. Medvedev, I. Milov. Eur. Phys. J. D., 75, 212 (2021).
 DOI: 10.1140/epjd/s10053-021-00200-w
- [31] Д.В. Косенков, В.В. Сагадеев. ЖТФ, 93 (2), 198 (2023).
 [D.V. Kosenkov, V.V. Sagadeev. Tech. Phys., 68 (2), 186 (2023). DOI: 10.21883/TP.2023.02.55543.150-22]