

纯钨红外光谱发射率特性研究

于坤¹, 石瑞涛¹, 张会燕¹, 王文宝², 刘玉芳¹

1. 河南师范大学物理与材料科学学院, 河南 新乡 453007

2. 兴义民族师范学院物理与工程技术学院, 贵州 兴义 562400

摘要 光谱发射率是一个重要的热物性参数, 在辐射测温、热传输计算等领域有着广泛的应用。钨作为一种重要的金属, 关于其光谱发射率的研究报道较少。利用黑体炉、傅里叶红外光谱仪、加热装置和光学系统搭建了一套能量对比法光谱发射率测量装置, 该装置能够测量 3~20 μm 的光谱发射率, 测量装置的整体不确定度优于 5%。利用该装置测量了纯钨在 4 个温度点(573, 673, 773 和 873 K)的法向光谱发射率, 重点探讨了氧化、温度、波长和加热时间对纯钨光谱发射率的影响。研究结果表明: 纯钨在表面未氧化的情况下, 光谱发射率在几个温度点的变化规律基本一致, 且数值相差较小, 而当其表面发生氧化后光谱发射率迅速增加, 在某些波长处出现了强烈的振荡。表面未氧化时纯钨的光谱发射率受温度的影响较小, 随着温度的增加仅出现微小的增加, 但是当表面发生氧化后, 随温度的升高而迅速增大。纯钨的光谱发射率整体上随着波长的增加而减小, 但是当表面发生氧化后, 由于表面氧化膜与钨金属基底发生干涉效应, 在 4, 9, 12.5 和 16.5 μm 处均出现了峰值。在 573 和 673 K, 纯钨的光谱发射率随着加热时间的增加无明显变化。然而, 随着温度的升高, 在 773 和 873 K 时, 光谱发射率随着加热时间增加而增大, 在 773 K 时光谱发射率随加热时间的增加增幅较大, 因为在该温度点, 纯钨表面刚开始发生氧化, 氧化速率较大, 在 873 K 时光谱发射率随加热时间的增加增幅较为平缓, 并且随着加热时间的增长呈现稳定的趋势。综上, 纯钨的光谱发射率在温度较低和表面未氧化时较为稳定。随着温度的升高, 当表面发生氧化后, 光谱发射率迅速增大, 并且在多个波长位置出现了强烈的振荡。由此可见, 纯钨光谱发射率受温度、波长、加热时间的影响较大, 在实际应用过程中, 特别是在辐射测温过程中, 如果把纯钨的光谱发射率看做常数将会带来较大的测量误差。该研究将进一步丰富钨的光谱发射率数据, 并为其在科学研究和应用中提供数据支持。

关键词 纯钨; 光谱发射率; 氧化; 温度; 波长; 加热时间

中图分类号: O432.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0107-06

引言

钨是一种重要的稀有金属, 由于其高熔点、高密度、高强度等优点, 广泛应用于国防、航空航天、汽车、电子等诸多工业领域, 是不可再生的重要战略资源。中国钨储量居世界首位, 同时也是最大的消费国。如何合理有效的利用钨资源, 发挥其在国际上的重大经济影响力, 成为中国钨工业亟需解决的问题。

在纯钨的冶炼和实际应用过程中, 温度的实时控制与精确测量直接决定了纯钨的品质和工作寿命。目前工业上常用的测温方式主要有两种: 接触式测温和非接触式测温。接触式测温常用热电偶进行测温, 测温稳定且精度相对较高, 但

是必须要与被测物体接触, 且测温范围有限, 对于钨、钼等熔点较高的材料热电偶无法用于长期测量。非接触式测温目前以辐射测温为主, 该方法主要通过测量待测目标发出的红外辐射实现温度测量, 具有不破坏温度场, 响应速度快, 测温范围宽等优点^[1-2], 是目前工业上广泛使用的一种测温方法。辐射测温能够实时测量物体表面的亮温, 但是要得到物体表面的真实温度必须首先知道其精确的光谱发射率数值^[3-5]。光谱发射率是表征物体表面红外辐射特性的一个重要参数, 与材料的氧化、组份、温度以及表面形貌等因素有关^[6-9]。光谱发射率是影响辐射测温精度的一个重要因素, 因此研究材料的红外光谱发射率具有非常重要的实际意义。

近年来, 有关纯钨发射率已有一些研究报道。Brodu 等研究了在温度 1 000~2 500 K, 材料表面粗糙度和化学组成

收稿日期: 2018-11-16, 修订日期: 2019-03-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(61675065 和 61627818), 兴义民族师范学院教授基金项目(17XYJS15)资助

作者简介: 于坤, 1980年生, 河南师范大学物理与材料科学学院副教授 e-mail: yukun@htu.edu.cn

对纯钨的全发射率的影响^[10]；Cagran 等研究了在 684.5, 902 和 1 570 μm 三个不同波长下纯钨的光谱发射率, 并得出纯钨的 X 点在波长 1.41 μm 处; Li 等研究了从室温到熔融状态下, 纯钨在 633 nm 处光谱发射率的变化情况。上述研究为纯钨的高温辐射测量提供了一些光谱发射率数据, 但是受测量仪器限制, 已有研究的波长范围较窄, 难以得到钨在宽波段范围内光谱发射率随波长的变化关系, 此外上述研究未涉及到纯钨氧化后的光谱发射率变化情况。鉴于此, 利用自主搭建的光谱发射率测量装置, 在氧化和未氧化两种情况下, 对纯钨的法向光谱发射率进行了系统的研究, 并详细分析了氧化、温度、波长(3~20 μm)、加热时间对纯钨光谱发射率的影响。

1 实验部分

1.1 装置

实验室自主搭建的光谱发射率测量装置原理如图 1 所示, 具体工作原理详见参考文献[11], 该装置主要由 4 个部分组成: 样品炉, 标准参考黑体, 光学系统, 傅里叶红外光谱仪(Bruker 70V)。样品炉利用电阻丝加热, 用 K 型热电偶测量样品表面温度, 测量温度范围为 323~1 073 K, 控温精度为 0.1 K。标准黑体(ISDC IR-563)经过美国国家标准与技术研究院校准(校准编号: 282410), 确保有效发射率大于 0.99, 控温精度为 0.2 K。光学系统由两个镀金平面镜(M2 和 M4)和两个 90° 焦距的镀金离轴抛物面镜(M1 和 M3)组成。镀金平面镜 M2 安装在一个电动位移平台上, 可以在位置 1 和位置 2 之间交替移动。当镀金平面镜 M2 在位置 1 时, 傅里叶红外光谱仪直接接收来自黑体的辐射信号, 当镀金平面镜 M2 在位置 2 时, 黑体的辐射信号被其阻挡, 这时光谱仪接收来自样品的辐射信号。测量装置的整体不确定度优于 5%。

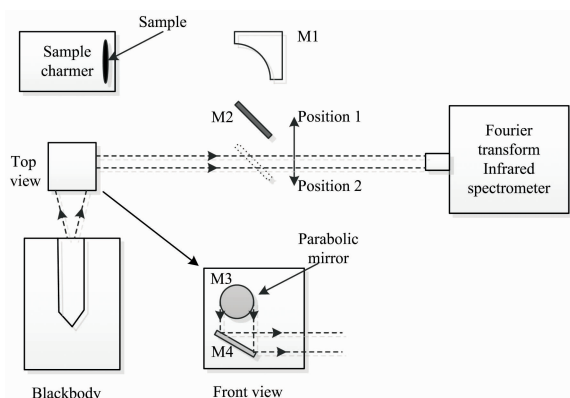


图 1 光谱发射率测量装置原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the spectral emissivity measurement apparatus

1.2 方法

待测样品为 4 个直径 13 mm, 厚度 1 mm 的圆形钨片。所有样品均在磨抛机上进行抛光, 并用粗糙度仪测量了样品表面的粗糙度, 以确保 4 个样品表面形貌和粗糙度基本一

致。测量过程如下:

(1)待测样品经过仔细的清洗后, 将第 1 个样品放入样品炉中, 首先通入氩气 10 min, 待炉内空气排空后将样品加热至 573 K, 保持样品温度和黑体温度分别稳定 30 min 后, 分别测量样品表面和黑体的光谱辐射能, 根据公式计算出光谱发射率值^[11], 此时测量的值为未氧化时的光谱发射率。

(2)关闭气阀, 停止充氩气, 使样品暴露在空气中, 并开始计时, 分别测量样品在 573 K, 加热 10, 20, 30, 40, 50 和 60 min 时的样品辐射, 并计算出光谱发射率。

(3)冷却样品至室温, 更换第 2 个样品加热至 673 K, 重复前述测量过程, 测量出 673 K 未氧化和氧化时的光谱发射率值以及在不同氧化时间下的光谱发射率。

(4)按照上述实验步骤, 将第 3 和第 4 个样品分别加热至 773 和 873 K, 重复上述测量过程, 测得氧化前后 4 个样品在不同温度和加热时间下的光谱发射率。

2 结果与讨论

2.1 氧化的影响

图 2 所示为纯钨在 4 个温度点未氧化和氧化 60 min 后的光谱发射率随波长的变化关系。从图 2(a)中可以看出, 纯钨在未氧化情况下光谱发射率较低, 最大值约为 0.24, 随着温度的增加光谱发射率只出现了微小的增长, 在 873 K, 纯钨的光谱发射率在整个测量波段都大于其他 3 个温度点的发射率。从图 2(b)中可以看出, 钨氧化 60 min 后, 在 573 和 673 K, 钨的光谱发射率基本未发生变化, 其值与未氧化时的发射率值基本一致, 而在 773 和 873 K, 钨的光谱发射率出现了明显的增大, 发射率最大值达到了 0.8。钨是一种高熔点金属, 在 573 和 673 K 时, 因为温度相对较低, 其表面基本未发生氧化, 因此光谱发射率较为稳定。当温度升高至 773 K 时, 样品表面开始氧化, 并形成了一定厚度的氧化膜, 这时纯钨表面氧化膜的辐射吸收机制类似于绝缘体, 导致其光谱发射率出现了较大的增长, 并且随着温度的升高而增大。由此可见, 当温度大于 773 K 时, 纯钨的表面光谱发射率受氧化因素的影响较大。

2.2 温度的影响

图 3 所示为纯钨在相同加热时间下光谱发射率随温度的变化关系。从图中可以看出纯钨的光谱发射率随着温度的升高而增大。在 573 和 673 K, 钨的光谱发射率相差较小, 在很多位置出现了重合, 上面的分析表明, 在 573 和 673 K 时纯钨表面基本未发生氧化, 因此光谱发射率非常稳定。当温度升高到 773 K 时, 钨的光谱发射率开始增加, 在波长 3~9 μm 增幅较大, 而在波长 9~20 μm 增幅较小, 当温度达到 873 K 时, 纯钨光谱发射率在整个波长范围内都急剧增加, 并出现了明显的振荡现象。由此可见, 温度对钨的光谱发射率有着很大的影响。在 773 K, 纯钨表面开始发生氧化, 随着温度和氧化时间的不断增加, 样品表面的氧化膜厚度也在增加, 从图中可以看出, 氧化钨的光谱发射率远远大于纯钨的光谱发射率。在 873 K, 钨的光谱发射率出现了强烈振荡, 这可能是由于钨基底表面发射的红外光谱和氧化膜表面发射

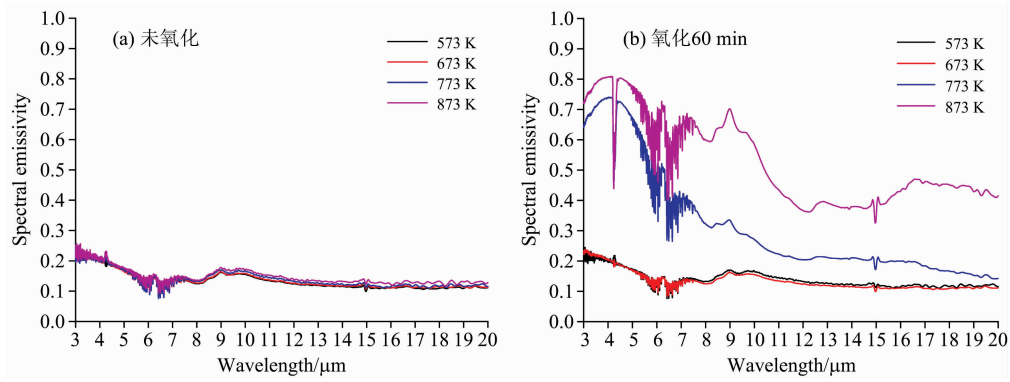


图 2 氧化对纯钨光谱发射率的影响

(a): 未氧化; (b): 氧化 60 min

Fig. 2 The effect of oxidation on spectral emissivity of pure tungsten

(a): Unoxidized; (b): Oxidation for 60 minutes

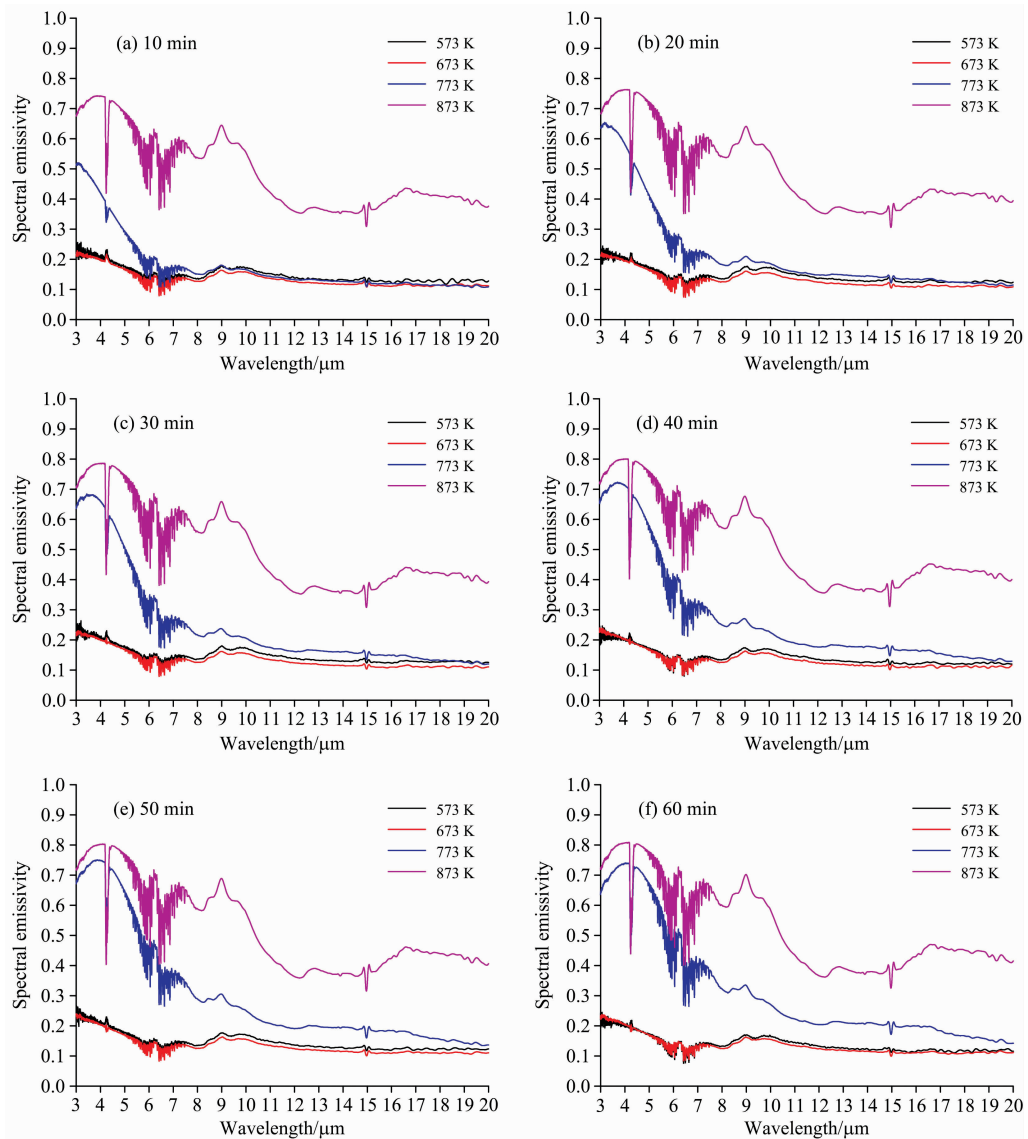


图 3 温度对纯钨光谱发射率的影响

Fig. 3 The effect of temperature on spectral emissivity of pure tungsten

的红外光谱在一定条件下发生了干涉效应。

2.3 波长的影响

图 4 为纯钨的光谱发射率在不同温度下随波长的变化关系。从图中可以看出,整体上纯钨的光谱发射率随着波长的增加而减小,但在不同温度下,纯钨的光谱发射率随波长变化的趋势不同。在 573 K 和 673 K,光谱发射率随波长的变化整体较为稳定,在 6~7 μm 之间的噪声主要是由于空气中水蒸气的吸收所造成的,整体上光谱发射率随波长的增加而减小。在 773 K 和 873 K,纯钨的光谱发射率在 3~7 μm 之间都发生了强烈的振荡,特别是在 4.2 和 6.3 μm 出现了两个明显的波峰,这可能是由于辐射信号沿光路进入探测器时受到

大气中二氧化碳和水蒸气的吸收所造成的。从图中可以看出,在 773 K 时,最大值出现在 4 μm 附近,而且该处的发射率值远远大于 573 和 673 K 时的值,在 9 μm 附近出现了一个小的峰值,由此可以推断,该现象为纯钨氧化后钨基底和表面氧化膜发生干涉后呈现的效果。在 873 K 时,纯钨的光谱发射率明显大于 773 K 时的值,在实验过程中我们也观察到纯钨的表面颜色发生了明显的变化,在 4, 9, 12.5 和 16.5 μm 附近均出现了峰值,由此可见,在温度较高时,氧化更为严重,干涉现象更为明显。在之前的研究中,我们对发生干涉的原理已经进行了详细的分析^[11]。

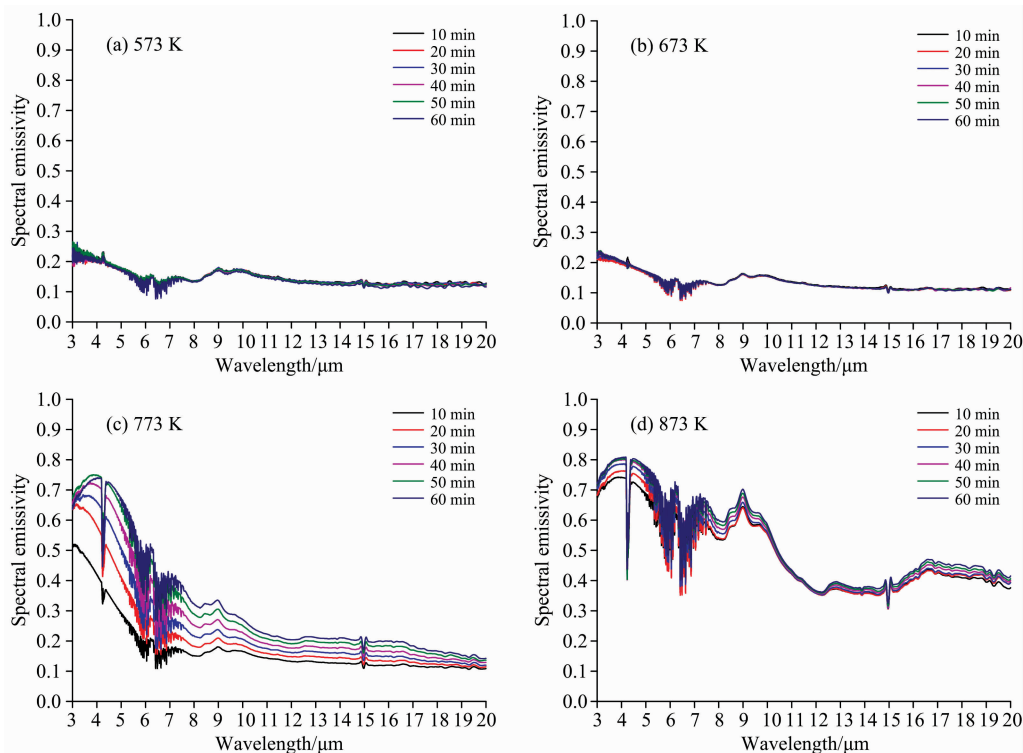


图 4 波长对纯钨光谱发射率的影响

Fig. 4 The effect of wavelength on spectral emissivity of pure tungsten

2.4 加热时间的影响

图 5 为纯钨光谱发射率在 5 个特定波长下随加热时间的变化。研究发现,纯钨在 573 和 673 K 时,光谱发射率随着加热时间的增加基本不发生改变,由此可见,纯钨表面未发生氧化,光谱发射率不随加热时间变化。当纯钨加热到 773 K 和 873 K 时,随着加热时间的增加,其光谱发射率在 5 个特定波长下逐步增加,只是在两个温度下增加的快慢不同。纯钨在 773 K 时,光谱发射率随加热时间变化的比例关系近似一条直线,并且随着波长的增大直线斜率变小,这说明纯钨在较小波长下其光谱发射率随加热时间的增加比较大波长下增加的更快。纯钨在 873 K 时,在 5 个特定波长下光谱发射率的变化近似于 773 K 时,只是其斜率值更小,并且随着加热时间的增加变化的比较缓慢。上述现象是由于纯钨在 773 K 才开始发生氧化,其表面随着加热时间的增加,出现氧化膜并且厚度逐渐增加,这时光谱发射率以较快的速度增加,

在 873 K 时,纯钨表面形成稳定的氧化膜,其氧化膜厚度增加变缓,纯钨光谱发射率的增加速度变缓。由此可见,当温度达到一定值时,氧化时间对光谱发射率也有很大的影响,而且遵循一定的规律。

3 结论

通过纯钨的光谱发射率的测量,分别研究了氧化,温度,波长和加热时间对其光谱发射率的影响。研究结果表明:未氧化的纯钨的光谱发射率受温度的影响较小,随温度的增加仅出现微小的增大。在大气环境中,纯钨的光谱发射率在 573 和 673 K 时非常稳定,当温度增加至 773 和 873 K 时,光谱发射率急剧增加,并且在几个波长位置观察到了干涉现象。在所研究的波长范围内,纯钨发生氧化后,其光谱发射率随温度升高增加迅速,并且随着加热时间的增加而增

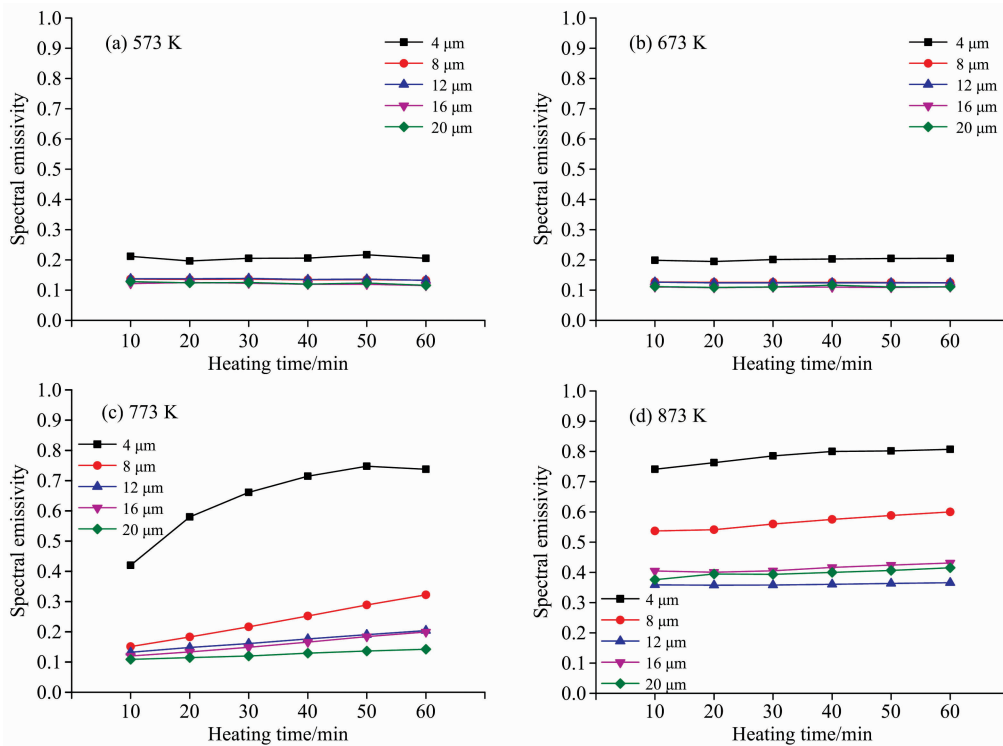


图 5 加热时间对纯钨光谱发射率的影响

Fig. 5 The effect of heating time on spectral emissivity of pure tungsten

加, 氧化初始阶段光谱发射率增加更为明显。这几个现象可以从以下几个方面解释: 当温度较低时, 纯钨表面未发生氧化, 此时光谱发射率比较稳定。当温度升高到 773 K 时, 纯钨开始发生氧化, 样品表面形成氧化膜, 钨基底与氧化膜向

外辐射时发生了辐射干涉, 钨的光谱发射率发生振荡。综上所述, 纯钨氧化后的光谱发射率将发生巨大的改变, 在实际应用中, 应充分考虑光谱发射率变化对测温、辐射热传输计算等造成的影响。

References

- [1] ZHU Ze-zhong, SHEN Hua, WANG Nian, et al(朱泽忠, 沈 华, 王 念, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(3): 685.
- [2] Purpura C, Trifoni E, Musto M, et al. Measurement, 2016, 82(3): 403.
- [3] Wang P, Xie Z, Hu Z W. International Journal of Thermophysics, 2016, 37(12): 129.
- [4] Iuchi T, Gogami A. Measurement, 2010, 43(5): 645.
- [5] Hagqvist P, Sikström F, Christiansson A K. Measurement, 2013, 46(2): 871.
- [6] Kong Bo, Li Ting, Eri Q. Applied Thermal Engineering, 2017, 113(11): 20.
- [7] Li L, Yu K, Zhang K, et al. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2016, 101: 699.
- [8] Kong B, Li T, Eri Q. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 703: 125.
- [9] Zhao S, Li X, Cheng K, et al. Applied Thermal Engineering, 2016, 109(10): 214.
- [10] Brodu E, Balat-Pichelin M, Sans J L, et al. Acta Materialia, 2015, 84: 305.
- [11] Yu K, Zhang H Y, Liu Y, et al. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2019, 129: 1066.

Experimental Investigation of Infrared Spectral Emissivity of Pure Tungsten

YU Kun¹, SHI Rui-tao¹, ZHANG Hui-yan¹, WANG Wen-bao², LIU Yu-fang¹

1. College of Physics & Materials Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

2. College of Physics & Engineering, Xingyi Normal University for Nationalities, Xingyi 562400, China

Abstract Spectral emissivity can be considered as a surface thermal physical property of materials, which is widely applied in radiation thermometry, heat transfer calculation and so on. Tungsten is a significant metal, but its spectral emissivity is rarely reported. Based on energy contrast method, a device measuring spectral emissivity is built, which is composed of four parts: standard reference blackbody, a Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer, sample heating chamber, and optical system. This device can measure the spectral emissivity of samples in the wavelength range of 3~20 μm , and the overall uncertainty of this apparatus is better than 5%. The normal spectral emissivity of pure tungsten is measured by this device at four temperatures (573, 673, 773, 873 K), and the effects of oxidation, temperature, wavelength and heating time on the normal spectral emissivity of pure tungsten are analyzed in detail. The results showed that the variations of the spectral emissivity of unoxidized pure tungsten at four different temperatures were basically similar, and the difference of these values was relatively small, however, the spectral emissivity rapidly increased when the sample was oxidized and the strong oscillations were found at some wavelengths. The effect of temperature on the spectral emissivity of pure tungsten was slight when the sample wasn't oxidized, while the spectral emissivity rapidly increased with increasing temperature when the samples was oxidized. The spectral emissivity of pure tungsten decreased with increasing wavelength. When the surface of the sample was oxidized, four peaks appeared at 4, 9, 12.5 and 16.5 μm due to the interference effect between the oxide layer and the metal substrate. At 573 and 673 K, the spectral emissivity of pure tungsten does not change significantly with increasing heating time. However, as the temperature increased, the spectral emissivity increased with increasing heating time at 773 and 873 K. At 773 K, the rate of the spectral emissivity increasing with increasing heating is relatively fast, and the surface of pure tungsten begins to be oxidized with large oxidation rate. At 873 K, the increase of spectral emissivity with increasing heating time is relatively flat, and remains stable. In summary, the variation of spectral emissivity of pure tungsten is relatively stable at lower temperature and unoxidized state. As the temperature increases, the spectral emissivity increases rapidly and strong oscillation occurs at multiple wavelengths when the surface is oxidized. It can be seen that the spectral emissivity of pure tungsten is greatly affected by the heating time, temperature and wavelength. In practice, especially in radiation thermometry, if the spectral emissivity of pure tungsten is regarded as a constant, the measurement error will be large. This study will further enrich the data of spectral emissivity of pure tungsten, and provide reference for scientific research and applications.

Keywords Pure tungsten; Spectral emissivity; Oxidation; Temperature; Wavelength; Heating time

(Received Nov. 16, 2018; accepted Mar. 29, 2019)