白铜热氧化过程中光谱发射率特性研究

徐艳粉1,张凯华1*,刘彦磊1,于 坤1,刘玉芳1,2*

河南师范大学物理学院,河南新乡 453007
北京理工大学光电学院,北京 100081

摘 要随着科技的发展,工业领域对白铜产品质量的要求日益提升;利用辐射测温技术对白铜在冶炼和加工时的温度进行精确测量,是决定产品质量的重要手段,因此研究白铜的光谱发射率特性就显得尤为重要。基于傅里叶红外光谱仪搭建的光谱发射率测量装置,测量了白铜在四个温度点(673,773,873和973K),波长范围 2~22 μm内的光谱发射率,分别研究了波长、温度、加热时间和氧化对白铜光谱发射率的影响。研究发现,在氮气环境下白铜的光谱发射率迅速增加。673 K时,白铜表面生成一层细微的氧化物颗粒,阻止白铜进一步氧化,这些氧化物颗粒的光谱发射率迅速增加。673 K时,白铜表面生成一层细微的氧化物颗粒,阻止白铜进一步氧化,这些氧化物颗粒的光谱发射率大于白铜基底,所以此温度下短波处的光谱发射率略微增加。773 K时,白铜表面氧化物的主要成分是 Cu₂O,在实验过程中也观察到白铜表面逐渐变红的现象,这也是白铜在 773 K温度下其光谱发射率迅速增加的原因。873 K时,白铜表面氧化物的种类和含量明显增多,氧化膜的厚度满足干涉效应条件,在白铜的光谱发射率曲线中可以明显地观察到干涉极值的演变,随着加热时间的增加,干涉极值逐渐向长波移动。随着温度的升高,白铜的抗氧化能力下降。973 K时,白铜表面的氧化程度最深,在 XRD 图中氧化物的峰值也最大,因此氧化 1 h 后由于干涉效应产生的干涉极值数最多。综上所述,波长、温度和氧化对白铜的光谱发射率有重要的影响,在运用辐射测温技术测量白铜温度时应充分考虑上述因素的影响。该研究丰富了白铜的光谱发射率数据,为辐射测温提供了真实可靠的数据支撑。

关键词 白铜;光谱发射率;氧化;温度;加热时间 中图分类号:O432.1 文献标识码:A DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2969-06

引 言

白铜是一种铜镍合金,因其硬度高、延展性好和耐腐蚀 等优势,被广泛用于舰艇、机器制造和电气等领域。目前, 少数工业发达国家生产的白铜质量处于领先水平,我国所需 的高品质白铜产品主要依赖进口,提高产品质量是我国白铜 加工产业急需解决的问题。在白铜冶炼和加工过程中,温度 的实时监控是决定产品质量的一个重要因素。目前,在实际 应用中主要有两种测温方式:热电偶测温和辐射测温^[1]。热 电偶测温必须将测温元件与待测物体直接接触,且测温元件 不能长期工作在高温环境下,对于高熔点白铜产品的冶炼和 加工不适用^[2]。辐射测温因具有无接触、实时测量、无损和 无污染等优点,是金属冶炼的最佳测温方式^[3]。辐射测温 中,物体的光谱发射率是计算其真实温度必不可少的参 数^[4]。白铜的冶炼和加工多在空气环境中进行,其光谱发射 率因表面氧化产生明显变化,进而干扰辐射测温精度^[5]。因 此,研究白铜在热氧化过程的光谱发射率特性,对提高辐射 测温精确度有重要的实际意义。

近年来,有关铜及其合金发射率的实验和理论研究均有 报道。Nunak等^[6]测量了铜和黄铜在温度 323~473 K,波段 8~14 μm内的发射率,研究了粗糙度对发射率的影响。Yu 等^[7]研究了纯铜在热氧化过程中法向光谱发射率的影响。Yu 等^[7]研究了纯铜在热氧化过程中法向光谱发射率的影响。Yu 第,分析了氧化过程中光谱发射率振荡的原因,以及表面形 貌和成分对发射率的影响。Shi等^[8-10]测量了铜、紫铜 T2 和 黄铜 H62 在高温氧化过程中的法向光谱发射率,讨论了氧 化膜生长过程中干涉效应对光谱发射率的影响,基于多项式 函数建立了光谱发射率随加热时间的数学模型。Lanc等^[11] 测量了黄铜合金 C27200 在中低温下的光谱发射率,应用多 元回归模型验证了温度和粗糙度与光谱发射率之间的强相关

作者简介: 徐艳粉, 1995 年生, 河南师范大学物理学院硕士研究生 e-mail: xuyanfen527@163.com

* 通讯作者 e-mail: yf-liu@htu.edu.cn; zhangkaihua@htu.edu.cn

收稿日期: 2020-08-28,修订日期: 2021-01-14

基金项目:国家自然科学基金项目(61627818,U1804261,61675065,61905068)资助

性。Setién-Fernández等^[12]测量了铜在温度 523~1 173 K, 波段 3~21 μm内的方向光谱发射率,分析了温度、波长和 角度对方向光谱发射率的影响。上述研究中材料均为铜和黄 铜,对白铜在红外波段的热辐射特性研究还有待展开。

本文详细研究了不同温度和加热时间下白铜在热氧化过 程中的光谱发射率,测量温度为 673,773,873 和 973 K,波 长范围为 2~22 µm。系统地分析了波长、温度、加热时间和 氧化对白铜光谱发射率的影响,为辐射测温提供了可靠的实 验数据。

1 实验部分

1.1 装置

光谱发射率测量装置主要包括四部分:样品加热炉、参考黑体、傅里叶红外光谱仪和光路系统,装置示意图如图 1 所示^[13]。样品加热炉采用电阻加热方式对样品进行升温,并 利用高精度 PID 温度控制器调控样品温度,该加热炉工作温 度范围为 300~1 200 K。样品表面温度通过嵌在样品侧面沉 孔中的 K 型热电偶测量,由于白铜具有良好的热导率,可认 为热电偶测得温度与样品表面温度相等。参考黑体(ISO-TECH R970)的工作温度范围为 423~1 473 K,其有效发射 率优于0.995。样品表面和黑体发出的辐射由配备高灵敏度 DLaTGS 检测器的傅里叶红外光谱仪(Bruker Optics, Vertex 70 V)探测。光学系统由两个离轴抛物面镜(M1, M3)和一个平面镜(M2)组成。为提高辐射信号传输效率,降低信号损失,光路系统所用到的反射镜均采用镀保护金膜镜片。样品表面或黑体发出的辐射由安装在电动旋转台上的抛物面镜M1 转换成平行光后,再经 M2 和 M3 反射进入 FTIR 光谱仪入射窗口。光路系统采集辐射信号的最大立体角为 0.126 6 sr(投影角 7.15°)。



Fig. 1 The schematic of spectral emissivity measuring setup



(a): 673 K; (b): 773 K; (c): 873 K; (d): 973 K

Fig. 2 The spectral emissivity curves of copper-nickel alloy during oxidation process at different temperatures (a): 673 K; (b): 773 K; (c): 873 K; (d): 973 K

1.2 方法

选择 4 个直径 50 mm,厚度 4 mm 的白铜样品,每个样 品用 500 和 1 500 目的砂纸依次在抛光机(EcoMet 30)上打 磨,并用酒精去除样品表面杂质。选取一块待测样品放入加 热炉中,打开气阀,充入氮气 5 min 后开始加热样品。待样 品表面温度达到 673 K后,测量氮气环境下样品表面的辐射 信号,然后关闭气阀,使样品表面暴露在空气中,并每隔 5 min 记录一次氧化样品表面的辐射信号。重复上述步骤,测 量其他三个温度下样品的辐射信号并根据公式计算可得白铜 在 673,773,873 和 973 K 四个温度点、不同加热时间下的 光谱发射率数据^[13]。

2 结果与讨论

2.1 波长的影响

图 2 所示为白铜在不同温度和加热时间下的光谱发射 率。在 673 K 时,可以观察到白铜的光谱发射率随波长的增 加而减少,但在波长 4.3,14.7 μm 和波段 5~7 μm 附近的 光谱发射率出现明显的振荡,这是由大气环境中二氧化碳和 水的特征吸收引起。在 773 K时,白铜的光谱发射率在短波 处随加热时间的增加明显升高,是因为白铜表面发生了轻微 氧化。在 873 和 973 K,可以观察到氧化白铜的光谱发射率 与波长呈现不规则的变化趋势,但整体上都随波长的增大而 减小。与未氧化白铜的光谱发射率相比,氧化白铜的光谱发 射率在短波均出现剧烈振荡,这是因为空气/氧化膜界面产 生的干涉效应引起,详细讨论见 2.4 节。

2.2 温度的影响

图 3 为白铜在氮气环境和不同加热时间下温度对光谱发 射率的影响。如图 3 所示,氮气和氧化环境下,白铜的光谱 发射率整体上都随温度的升高而增加,氧化环境下的光谱发 射率增量明显比氮气环境下的增量大。在 673 和 773 K,白 铜的光谱发射率随波长的增加而减小,符合金属的一般辐射 特性。在 873 和 973 K,明显地观察到光谱发射率振荡现象, 温度越高,由振荡产生的极值数越多,随着加热时间的增 加,同一极值逐渐向长波移动。为进一步研究温度对白铜光 谱发射率的影响,利用金相显微镜(Carl Zeiss 37081)和 X 射 线衍射仪(Bruker D8 Discover)分别分析了白铜的表面形貌 和成分。







(a): Nitrogen environment; (b): 10 min; (c): 20 min; (d): 30 min; (e): 40 min; (f): 50 min; (g): 60 min

图 4 为 500 倍金相显微镜下观察氧化 1 h 后的白铜表面 形貌图。从图 4(a)中可以发现,在 673 K 时白铜表面有一层 微小的颗粒,阻止样品的进一步氧化。这些氧化颗粒只在氧 化初期产生,其光谱发射率大于白铜基底,所以在 673 K 时 白铜光谱发射率在短波处略微增加。从图 4(b)中观察到一层 红色氧化物,此温度下生成的氧化膜较薄,在探测波段不满 足干涉条件,所以图 2(b)只有短波处观察到光谱发射率增 加。随着温度的升高,金属抗氧化能力逐渐下降,氧化物增 长速度加快。在图4(c)中不仅观察到红色氧化物,还发现一些点状氧化物,这是氧化加深后氧化物增多的明显表现,图2(c)中光谱发射率开始出现振荡现象。当样品温度为973 K时,在图4(d)中发现片状氧化物,此时样品的氧化程度进一步加深。从图2(d)中可清晰地观察到5个干涉极值,与873 K时干涉极值数相比明显增多。

2972

图 5 为白铜在四个温度下氧化 1 h 后 X 射线衍射仪 (XRD)分析图,发现在673 K时,只有少量 CuO 和 ZnO 生成,且峰值较小。在773 K时发现Cu₂ O峰值,与图4(b)观



图 4 不同温度下氧化 1 h 白铜表面形貌图 (a): 673 K; (b): 773 K; (c): 873 K; (d): 973 K

Fig. 4 Surface morphologies of copper-nickel alloy after oxidation for 60 min at different temperatures

(a): 673 K; (b): 773 K; (c): 873 K; (d): 973 K



图 6 不同温度下加热时间对白铜光谱发射率的影响 (a): 673 K; (b): 773 K; (c): 873 K; (d): 973 K

Fig. 6 The effect of heating time on the spectral emissivity of copper-nickel alloy at different temperatures (a): 673 K; (b): 773 K; (c): 873 K; (d): 973 K

察到红色氧化物相符合。当温度达到 873 K 时,氧化物峰值 增加,同时 Ni开始氧化生成 NiO。在 973 K 时氧化物峰值最 大,氧化程度最深。通过对 XRD 图像中氧化物的种类和峰 值分析,白铜表面成分的变化对其光谱发射率有重要影响, 与显微镜下样品表面形貌的分析相符。



a: 673 K; b: 773 K; c: 873 K; d: 973 K

2.3 加热时间的影响

为详细分析加热时间对光谱发射率的影响,在不同温度 下选取 8 个波长,讨论了光谱发射率随加热时间的关系,结 果 如图6所示。由图可知,白铜的光谱发射率在673 K时只

60

60

有短波处略微增加,从图 5(a)可知白铜在此温度下没有发生 明显氧化,样品表面红外辐射相对稳定,不随加热时间增加 而变化。在 773 K时,白铜的光谱发射率只有在 3,5 和 8 µm 处增加,其他波长基本不变。从图 4(b)和图 5(b)可知,白铜 表面只有少量氧化物生成,且峰值较小,只能在短波处观察 到氧化对白铜光谱发射率的影响。在 873 和 973 K时,短波 处均能观察到白铜光谱发射率随加热时间发生振荡,且不同 波长下白铜的光谱发射率存在交叉。从图 4 中观察到白铜表 面在 873 和 973 K时存在明显的氧化斑点,XRD分析图中氧 化物的相对强度明显增大,表明生成的氧化物增多。上述因 素的共同作用,直接影响了白铜在 873 和 973 K 时的光谱发 射率随加热时间的变化关系。在 973 K 时,白铜的氧化程度 最深,其光谱发射率振荡最明显,在不同波长下的光谱发射 率曲线交叉点也最多。

2.4 氧化膜厚度的影响

从图 2 可观察到,在短波处白铜的光谱发射率剧烈振荡,这种现象可由薄膜的干涉效应解释,且随氧化膜厚度的增加,可观察到干涉极大值和极小值之间的演变。图 7 是基底生成氧化膜时,基底发出的辐射在空气/氧化膜界面的反射和折射模型,n₁,n₂,n₃分别是空气、氧化膜和基底的折射率。根据基底和氧化膜的光学常数,由几何光学知识可得氧化膜的厚度。在法向入射的情况下,发生相长干涉和相消干涉时氧化膜厚度 d 的表达式为

$$d_{\text{#K}} = \frac{2m-1}{4} \frac{\lambda}{n_2} \tag{1}$$

$$d_{\text{H}\parallel} = \frac{m}{2} \frac{\lambda}{n_2} \tag{2}$$

式中: m 表示干涉级, 是一个整数。只有当 n₃ 大于 n₂ 时, 式 (1)和式(2)才是成立的。式(1)是发生相消干涉时氧化膜厚



图 7 基底辐射在空气/氧化膜界面的反射和折射模型 Fig. 7 Reflection and refraction model of substrate radiation at the air/oxidation film interface

References

度表达式,式(2)是发生相长干涉时氧化膜厚度表达式。当 式(1)和式(2)同时满足时,光谱发射率曲线中可观察到极值 现象。在初始加热阶段,样品表面氧化膜较薄,干涉条件较 易满足,可观察到光谱发射率的强振荡。随着氧化膜厚度增 加,曲线极值向更大波长移动。当氧化膜达到一定厚度时, 基底辐射全部被氧化膜吸收,此时不满足干涉条件,因此, 光谱发射率振荡现象逐渐消失,其数值趋于稳定。

从图 2(a)发现白铜的光谱发射率只有在短波处略微增加。此时样品表面只有少量微小氧化物颗粒形成的一层抗氧化性较强的氧化膜,阻止表面进一步氧化,因此白铜光谱发射率变化不大。图 2(b)中发现白铜的光谱发射率在短波处明显增加,白铜在 773 K 时发生氧化,氧化膜成分主要是Cu₂O。氧化初始阶段,生成的氧化膜较薄,干涉效应出现在较短波长处,在测量波段观察不到干涉效应引起的峰值变化,但随着氧化膜厚度的增加,干涉峰向长波移动,因此在测量波段短波处出现光谱发射率随加热时间的增加而升高的趋势。在 873 和 973 K 时,样品表面的氧化膜厚度增加,在图 2(c)和(d)中可以明显地观察到干涉效应引起的极值演变。此外,样品氧化会增加样品表面的粗糙度,使辐射信号在样品表面反射和吸收次数增多,最终导致样品表面光谱发射率的增加^[14]。以上分析可知,白铜的氧化过程十分复杂,氧化白铜的光谱发射率增加也是多种因素共同影响的结果。

3 结 论

研究了白铜在氧化过程中的光谱发射率,讨论了波长、 温度、加热时间和氧化对光谱发射率的影响。白铜的光谱发 射率在氮气环境和氧化状态下都随温度的升高而增加,随波 长的增加而减少。氧化过程中,白铜的光谱发射率在 873 和 973 K时均出现由干涉效应引起的光谱发射率振荡现象,光 谱发射率极值随着氧化膜的增长向长波移动。白铜发生氧化 后,其光谱发射率随加热时间的增加迅速增加,温度越高, 增加速率越快。白铜的表面形貌和成分随着温度的升高发生 变化,对白铜的光谱发射率均有重要影响。综上所述,白铜 的光谱发射率在热氧化过程中的变化十分复杂,因此在辐射 测温时应充分考虑氧化对白铜光谱发射率的影响,从而提高 辐射测温精度。

- [1] Zhao Shunan, Li Xunfeng, Zhou Xiaoming, et al. Infrared Physical & Technology, 2016, 78(9): 214.
- [2] Zhao Shunan, Li Xunfeng, Huai Xiulan, et al. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 128: 378.
- [3] Wen C D. Journal of Materials Engineering & Performance, 2011, 20(2): 289.
- [4] Hagqvist P, Sikström F, Christiansson A K. Measurement, 2013, 46(2): 871.
- [5] de Arrieta I G, Echániz T, Olmos J M, et al. Infrared Physics & Technology, 2019, 97: 270.
- [6] Nunak N, Roonprasang K, Suesut T, et al. Advanced Materials Research, 2013, 811: 380.
- [7] Yu Kun, Zhang Huiyan, Liu Yufang, et al. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 129: 1066.
- [8] Shi Deheng, Liu Qionglan, Zhu Zunlue, et al. Infrared Physics & Technology, 2014, 64: 119.
- [9] Shi Deheng, Zou Fenghui, Zhu Zunlue, et al. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2015, 68(4): 601.
- [10] Shi Deheng, Zou Fenghui, Zhu Zunlue, et al. Heat Transfer Research, 2018, 49(15): 1445.

[11] Lanc Z, Zeljkovic M, Živkovic A, et al. Materials and Geoenvironment, 2018, 65(3): 115.

[12] Setién-Fernández I, Echániz T, González-Fernández L, et al. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 71(4): 549.

[13] Zhang Kaihua, Yu Kun, Liu Yufang, et al. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 114: 1037.

[14] Kong B, Li T, Eri Q. Applied Thermal Engineering, 2017, 113(2): 20.

Experimental Investigation of Spectral Emissivity of Copper-Nickel Alloy During Thermal Oxidation Process

XU Yan-fen¹, ZHANG Kai-hua^{1*}, LIU Yan-lei¹, YU Kun¹, LIU Yu-fang^{1, 2*}

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

2. School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract With the development of science and technology, the requirements for the quality of copper-nickel alloy products rise rapidly in the industrial field. During smelting and processing of copper-nickel alloy, the quality of products depends on the accurate surface temperature measured by radiation thermometry. Therefore, it is particularly important to study the spectral emissivity characteristics of copper-nickel alloy. In this paper, the spectral emissivity of the copper-nickel alloy is measured by the apparatus based on a Fourier transform infrared spectrometer at four temperatures (673, 773, 873 and 973 K) over the spectral range from 2 to 22 µm. The effects of wavelength, temperature, heating time and oxidation on the spectral emissivity of copper-nickel alloy are studied. It was found that the spectral emissivity of the copper-nickel alloy increased with increasing temperature and decreased with increasing wavelength in a nitrogen environment. When copper-nickel alloy was exposed to an air environment, its spectral emissivity increased rapidly with temperature. At 673 K, a layer of tinoxide particles was formed on the surface, which prevented further oxidation of copper-nickel alloy. The spectral emissivity of oxide particles is higher than that of copper-nickel alloy, so the spectral emissivity at a short wavelength increases slightly. At 773 K, the phenomenon of copper-nickel alloy's surface gradually turned red was observed during the experiment. It is found that Cu₂O is the main component of the surface oxide, which is the reason why the spectral emissivity of the copper-nickel alloy increases rapidly. At 873 K, the type and content of oxide increase obviously, and oxide film thickness satisfies the condition of interference effect. The evolution of the interference extremum can be obviously observed in the spectral emissivity curves of copper-nickel alloy, and the interference extremum gradually moves to long-wavelength with the increasing of heating time. The oxidationresistanceof copper-nickel alloy decreases with increasing temperature. At 973 K, the oxidation degree on the surface of copper-nickel alloy is the deepest, and the peak value of oxide in the XRD pattern is the largest. Therefore, the number of interference extremum is most due to interference effect after 1 h. In conclusion, the spectral emissivity of the copper-nickel alloy is significantly influenced by wavelength, temperature and oxidation, which should be considered in the application of radiation thermometry. This study enriches the spectral emissivity of copper-nickel alloy and provides reliable data support for radiation thermometry.

Keywords Copper-nickel alloy; Spectral emissivity; Oxidation; Temperature; Heating time

(Received Aug. 28, 2020; accepted Jan. 14, 2021)

* Corresponding authors