

СПЕКТРАЛЬНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЛЕНКИ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ДЛИН ВОЛН 650 И 530 НМ. МЕТОД И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

© Чеховской В., Тарасов В., Григорьева Н., 2003

Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН,
Москва, Россия

Методом пирометра досліджена спектральна випромінювальна здатність оксидної плівки йодидного цирконію нестехіометричного складу в інтервалі температур 1450–1750 К для довжин хвиль 530 і 650 нм. На підставі одержаних даних розрахована кольорова температура. Результати стосуються тетрагональної структури оксиду цирконію в інтервалі 1450–1730 К (до тетрагональної + кубічної – при 1745 К). Досліджуваний зразок нагрівали у високочастотному полі багатовиткового циліндричного індуктора в суміші повітря-аргон в герметичному об'ємі при об'ємній концентрації повітря 6.2 %. Товщина оксидної плівки оцінювалась за приростом маси зразка і дорівнювала 160–600 мкм. Похибка вимірювання коефіцієнтів спектральної випромінювальної можливості оцінена в 5–10 %.

Методом пирометра исследована спектральная излучательная способность оксидной пленки йодидного циркония нестехиометрического состава в интервале температур 1450 – 1750 К для длин волн 530 нм и 650 нм. На основании полученных данных рассчитана цветовая температура. Результаты относятся к тетрагональной структуре оксида циркония в интервале 1450 – 1730 К (к тетрагональной + кубической при 1745 К). Исследуемый образец нагревали в высокочастотном поле многовиткового цилиндрического индуктора в смеси воздух – аргон в герметичном объеме при объемной концентрации воздуха 6.2 %. Толщина оксидной пленки оценивалась по приросту массы образца и была равна 160 – 600 мкм. Погрешность измерения коэффициентов спектральной излучательной способности оценена в 5 – 10 %.

The spectral emissivity of a nonstoichiometric oxide film of iodine zirconium for the tetragonal structure in the temperature interval from 1450 to 17 50 K and the tetragonal + cubic phase relationship at temperature 1745 K for the lengths of waves 530 nm and 650 nm was investigated by the method of the pyrometer. The findings were used for calculation of the color temperature. The sample was heated by radio -frequency field of the multiple-turn cylindrical inductor in air – argon mixture into hermetic chamber with air concentration equaled 6.2 %. The oxide film thickness was valued by increase of the sample mass and it was equaled 160 –600 мкм. The measurement accuracy of the spectral emissivity factor is evaluated by 5–10 %.

В ядерных реакторах оболочки твэлов, изготовленные из сплавов циркония, во время аварий могут подвергаться сильному, разрушительному окислению. Для реализации модельных расчетов аварийных ситуаций на реакторах атомных электростанций и для измерения температуры оболочек твэлов необходимо знать температурные зависимости излучательных способностей образующейся оксидной пленки.

Однако излучательные характеристики оксидных пленок имеют специфику и могут существенно отличаться от свойств керамических оксидов, так как зависят от многих факторов: газовой среды, состояния поверхности, толщины, химического состава, дефектности структуры и т. д. В [1] показано, что

интегральные излучательные способности оксидной пленки циркония и керамических образцов оксида циркония при 1225 К расходятся почти на 80 %. Влияние уровня вакуума, дефектности структуры и других условий эксперимента на излучательные свойства оксидов отмечено в [2]. Теплофизические свойства тонких (до 10 мкм) оксидных пленок, полученных на цирконии и сплавах Zr–0.01Nb, изучались в интервале 900 – 2100 К методом субсекундного импульсного нагрева [3, 4]. В этих исследованиях в атмосфере аргона было установлено, что спектральная излучательная способность ($\lambda = 650$ нм) при первом нагревании образца имеет более высокие значения, чем при последующих. Авторы полагают, что причиной

этого является образование оксидной пленки вследствие наличия остаточного кислорода при первом нагревании. При последующих нагреваниях пленка исчезает, что приводит к уменьшению ϵ_λ .

Поэтому использование в тепловых расчетах данных, полученных на керамических образцах оксидов металлов, неправомерно для оксидной пленки и может привести к ошибкам. Для исследования спектральной излучательной способности оксидных пленок, образующихся на металлах и сплавах при температурах 1300 – 2000 К в различных газовых средах была создана экспериментальная установка [5], в которой предусмотрено измерение прироста массы исследуемого образца вследствие его окисления. Изменение массы металла позволяет оценить толщину образующейся оксидной пленки. Ниже приводят результаты измерения спектральной излучательной способности оксидной пленки циркония в интервале температур 1450 – 1750 К для длин волн 650 и 530 нм.

Излучательную способность оксидной пленки циркония исследовали методом пирометра [6]. Монохроматическим пирометром измеряли истинную T_n и яркостную T_y температуры образца для известной длины волны λ . На основании измерений по формуле Вина рассчитывали коэффициент спектральной излучательной способности ϵ_λ

$$\ln \epsilon_\lambda = (c_2/\lambda)(T_n^{-1} - T_y^{-1}). \quad (1)$$

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Исследуемый образец 9, выточенный из прутка иодидного циркония, содержал 99.72 мас. % основного металла, имел форму цилиндра высотой 18 мм и диаметром 7 мм, его поверхность полировалась пастой ГОИ. Цилиндрическая полость 10 в образце (глубина 16 мм, диаметр 1.2 мм) использовали в качестве модели абсолютно черного тела при измерении истинной температуры пирометром 11 через призму полного внутреннего отражения 12. При отношении глубины полости к ее диаметру, равному 13, несовершенством модели черного тела можно пренебречь [6]. Образец нагревали до требуемой температуры в многovitковом, охлаждаемом водой цилиндрическом индукторе 7, который питался от высокочастотного генератора мощностью 60 кВт с частотой 66 кГц.

Постоянство температуры образца на изотермах поддерживалось регулировкой электрического напряжения на индукторе. Образец подвешивался на платиновой проволоке 5 к пружинным цилиндрическим

весам 2, на которых непрерывно измерялось изменение массы образца по перемещению метки 3. Перемещение метки фиксировалось катетометром КМ-6 4. Пружинные весы размещались в прозрачной кварцевой трубке 1. Погрешность измерения массы образца равна 1 мг. Чтобы электромагнитное поле индуктора не влияло на измерение массы образца, между ними установили концентратор 8, который представлял собою трубку из нержавеющей стали, разрезанную по образующей.

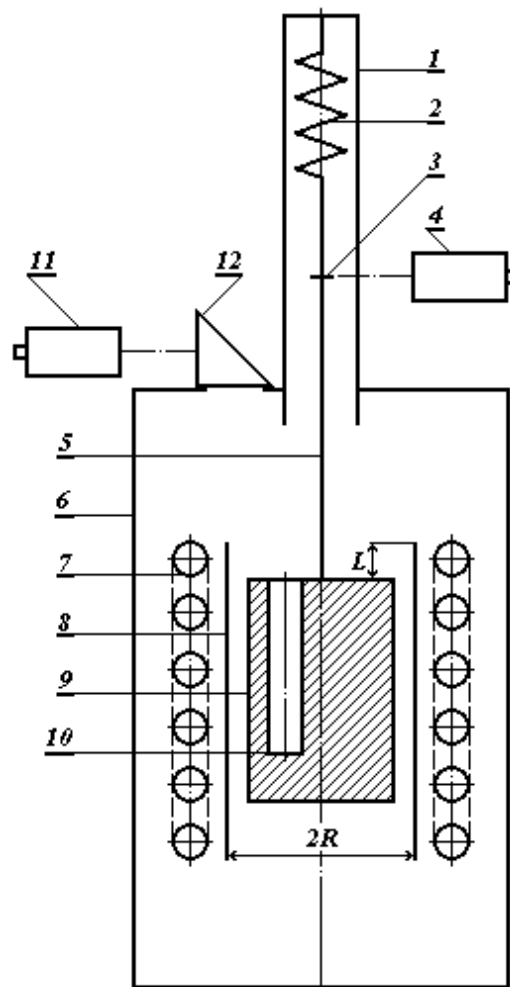


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – кварцевая трубка; 2 – пружинные весы цилиндрические; 3 – метка; 4 – катетометр КМ-6; 5 – подвеска платиновая; 6 – корпус герметичной камеры; 7 – индуктор цилиндрический; 8 – концентратор; 9 – исследуемый образец; 10 – модель черного тела; 11 – пирометр ЭОП-66; 12 – призма полного внутреннего отражения; L – расстояние от торца образца до верхней кромки концентратора; R – радиус концентратора

Таблиця 1

Результаты измерения спектральной излучательной способности ϵ_{λ_1} (длина волны $\lambda = 650$ нм)
пленки оксида циркония, образованной при окислении в смеси воздух – аргон

№ опыта	$T_{\text{н}}$, К	$T_{\text{я}_1}^{\circ}$, К	L , мм	$l=L/R$	$\epsilon_{\text{эфф}}$	$T_{\text{я}_1}$, К	ϵ_{λ_1}	δ , мкм
2	1444	1396	6.0	0.63	0.800	1377	0.474	162
1	1474	1424	6.5	0.68	0.835	1407	0.489	124
3	1547	1488	7.2	0.76	0.850	1472	0.482	280
4	1629	1572	9.2	0.97	0.860	1555	0.524	452
6	1678	1622	10.5	1.11	0.875	1606	0.554	559
5	1719	1655	9.9	1.04	0.865	1637	0.525	526
7	1745	1644	11.0	1.16	0.890	1630	0.409	613

Условные обозначения: $T_{\text{н}}$ – истинная температура; $T_{\text{я}_1}^{\circ}$ – измеренная яркостная температура; L – расстояние между торцом образца и краем цилиндрического концентратора; $R = 9.5$ мм – внутренний радиус концентратора; $\epsilon_{\text{эфф}}$ – эффективная излучательная способность цилиндрической полости при опускании образца на высоту L ; $T_{\text{я}_1}$ – яркостная температура, исправленная на переизлучение в цилиндрической полости; δ – толщина оксидной пленки; нумерация опытов дается в хронологической последовательности.

Все устройство находилось в герметичной камере, корпус 6 которой был изготовлен из нержавеющей стали и охлаждался проточной водой. Камеру установки можно откачивать вакуумной системой, состоявшей из форвакуумного и паромасляного насосов, до 10^{-5} Па и заполнять смесью газов требуемой концентрации.

Температуру образца измеряли монохроматическим пирометром ЭОП-66, который градуировали на длине волны $\lambda_1 = 650$ нм в интервале 1300–2300 К по копии рабочего эталона, воспроизведенного на лампах СИ-10–300. Погрешность измерения температуры пирометром равна 0.2 %. В пирометре имелся зеленый светофильтр марки ЗС-2 с эффективной длиной волны $\lambda_2 = 530$ нм [7].

Рабочую камеру емкостью 35 л заполняли смесью воздух – аргон (при объемной концентрации воздуха 6.2 %) при давлении, несколько превышающем атмосферное. Образец нагревали ступеньками примерно через 100 К с выдержкой на изотермах по 7 – 30 мин. На каждой изотерме измеряли прирост массы образца и многократно силу тока лампочки пирометра при равенстве яркости ее нити и яркостей модели черного тела и поверхности образца для длин $\lambda_1 = 650$ и $\lambda_2 = 530$ нм, по которым определяли среднеарифметические значения $T_{\text{н}}$ и $T_{\text{я}_1}^{\circ}$ (табл. 1). Так

как торец образца находился ниже верхней кромки концентратора на L (рис. 1), то переизлучение внутренней цилиндрической полости увеличивало измеряемую яркостную температуру $T_{\text{я}_1}^{\circ}$. Кроме того, во время нагревания образца из-за увеличения его массы и растяжения пружины весов расстояние L увеличивалось. В табл. 1 приведены значения L и $l = L/R$ (R – радиус концентратора), использованные для оценки эффективной излучательной способности цилиндрической полости $\epsilon_{\text{эфф}}$ по методикам, рассмотренным в [6]. В расчетах излучательная способность поверхности полости $\epsilon = 0.75$ [6] и относительное расстояние места измерения $T_{\text{я}_1}^{\circ}$ от оси образца $r = r_{\text{н}}/R = 0.25$. По (1), используя $T_{\text{я}_1}^{\circ}$ и оцененную $\epsilon_{\text{эфф}}$ (табл. 1), рассчитывали действительную яркостную температуру $T_{\text{я}_1}$, не искаженную переизлучением в цилиндрической полости. Коэффициент спектральной излучательной способности ϵ_{λ_1} оксидной пленки циркония для длины волны $\lambda_1 = 650$ нм рассчитывали по (1) для $T_{\text{н}}$ и $T_{\text{я}_1}$ (табл. 1). Там же приведены оценки толщин δ оксидных пленок, рассчитанные по приросту массы образца. Экспериментально установлено [1], что оксидные пленки циркония толщиной $\delta \geq 10$ мкм непрозрачны для теплового излучения.

Опытные данные температурной зависимости $\epsilon_{\lambda_1} = f(T)$ в интервале температур 1450–1730 К аппроксимировали методом наименьших квадратов уравнением (рис. 2, кривая 2)

$$\epsilon_{\lambda_1} = 0.1807 + 2.067 \times 10^{-4} T. \quad (2)$$

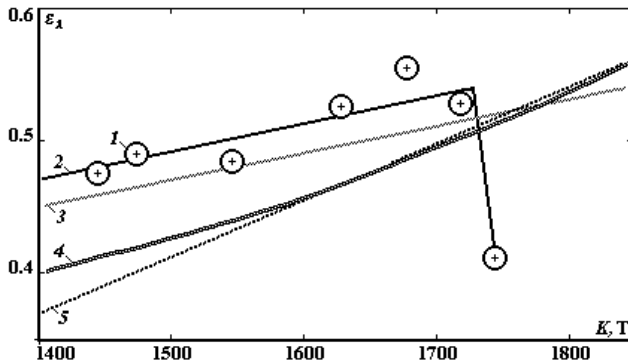


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента спектральной излучательной способности ($\lambda = 650$ нм) оксидной пленки иодидного циркония нестехиометрического состава при окислении в смеси воздух – аргон: 1 – результаты эксперимента; 2 – кривая, рассчитанная по (2); 3 – [12] для керамического спрессованного и стабилизированного СаО оксида циркония; 4 – [12] для керамического спрессованного и стабилизированного MgO оксида циркония; 5 – [11] для оплавленного керамического образца ZrO_2

Погрешность расчета ϵ_{λ_1} по уравнению (2) оценивается в $\pm 5\%$, кроме последней экспериментальной точки при температуре 1745 К, которая расположена существенно ниже. При более высоких температурах на поверхности образца появлялись трещины, и модель абсолютно черного тела заполнялась образующимся оксидом. Измеряли только яркостную температуру $T_{я_1}$ оксидной пленки до 1850 К. Истинная максимальная температура пленки, рассчитанная по (1) в предположении, что выше 1745 К коэффициент спектральной излучательной способности является постоянным ($\epsilon_{\lambda_1} = 0.409$), составила 2000 К.

Так как пирометр ЭОП-66 не градуировали на длине волны $\lambda_2 = 530$ нм, то для определения температур для этой длины волны были использованы результаты одновременного измерения на изотермах действительной температуры образца T_n по модели черного тела на длине волны $\lambda_1 = 650$ нм и сила тока в

пирометрической лампочке для $\lambda_2 = 530$ нм при равенстве яркостей нити лампочки пирометра и модели черного тела. Полученная зависимость силы тока в пирометрической лампочке от температуры $i = f(T)$ представлена на рис. 3 кривой 2, которая усредняет опытные данные 1 в интервале температур 1450 – 1650 К.

Одновременно на изотермах для $\lambda_2 = 530$ нм измерялась сила тока в пирометрической лампочке, если равны яркости нити лампочки и поверхности образца. Полученные значения 3 и сглаживающая кривая 4 $i = f(T_{я_2}^{\circ})$ представлены на рис. 3. По кривым 2 и 4 (рис. 3) найдены истинные T_n и яркостные $T_{я_2}^{\circ}$ температуры поверхности для $\lambda_2 = 530$ нм, приведенных в табл. 2. Используя значения высоты опускания образца относительно кромки концентратора L и ее относительной величины l и схему расчетов поправки на переизлучение в цилиндрической полости, приведенную выше, рассчитали $\epsilon_{эфф}$, $T_{я_2}$, ϵ_{λ_2} и толщины оксидной пленки δ (табл. 2). Температурная зависимость $\epsilon_{\lambda_2} = f(T)$ показана на рис. 4 (кривая 2). Погрешность коэффициента спектральной излучательной способности ϵ_{λ_2} пленки оксида циркония оценивается в 5 – 10 %.

Таблица 2

Результаты измерения спектральной излучательной способности ϵ_{λ_2} (длина волны $\lambda = 520$ нм) оксидной пленки циркония, образованной при окислении в смеси воздух – аргон

T , К	$T_{я_1}^{\circ}$, К	L , мм	$l = L/R$	$\epsilon_{эфф}$	$T_{я_2}$, К	ϵ_{λ_2}	δ , мкм
1450	1400	6.5	0.68	0.83	1387	0.421	150
1500	1447	7.0	0.74	0.84	1434	0.428	205
1550	1493	7.4	0.78	0.85	1480	0.430	280
1600	1542	8.0	0.84	0.86	1529	0.448	360
1650	1593	8.6	0.91	0.87	1580	0.476	490

Условные обозначения даны в табл. 1

Сглаженные значения коэффициентов спектральной излучательной способности ϵ_{λ_1} и ϵ_{λ_2} и соответствующие яркостные температуры $T_{я_1}$ и $T_{я_2}$ для интервала температур 1450 – 1700 К представлены в табл. 3. По этим данным рассчитали цветовую температуру T_c оксидной пленки циркония по (3) в [6],

$$1/T_c = [1/(\lambda_1 T_{я_1}) - 1/(\lambda_2 T_{я_2})] / (1/\lambda_1 - 1/\lambda_2). \quad (3)$$

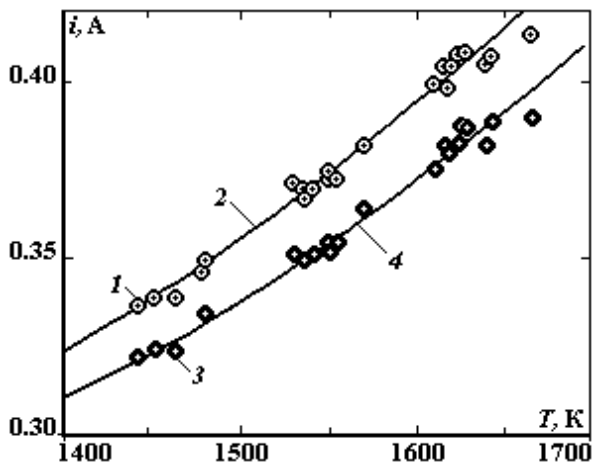


Рис. 3. Результаты градуировки пирометра для светофильтра с $\lambda = 530$ нм: 1 – опытные данные; 2 – сглаживающая кривая; зависимость силы тока в пирометрической лампочке от истинной температуры оксидной пленки для $\lambda = 530$ нм: 3 – опытные данные; 4 – сглаживающая кривая

Таблица 3

Температурные зависимости коэффициентов спектральной излучательной способности, яркостных ($\lambda_1 = 650$ нм и $\lambda_2 = 530$ нм) и цветовой для оксидной пленки циркония нестехиометрического состава

T , К	ϵ_{λ_1}	$T_{я1}$, К	ϵ_{λ_2}	$T_{я2}$, К	T_c , К
1450	0.480	1383	0.421	1387	1405
1500	0.491	1429	0.424	1434	1442
1550	0.501	1478	0.432	1480	1489
1600	0.511	1526	0.448	1529	1542
1650	0.522	1574	0.474	1580	1607
1700	0.532	1621	0.510	1632	1682
1745	0.409	1630			

После эксперимента обнаружили, что поверхность образца покрылась темной, прочно сцепленной с металлом и очень твердой пленкой оксида циркония нестехиометрического состава, что обусловлено недостатком кислорода в смеси воздух – аргон в герметичном объеме. При температурах выше 1750 К на поверхности образца появились трещины. Больше всего их было на стыках цилиндрической и торцевых (плоских) поверхностей образца. На некоторых участках в трещинах имелись тонкие серые нитевидные кристаллические образования, вероятно, кубической модификации ZrO_2 . На полированных срезах образца, сделанных под углом 45° относительно

его оси, обнаружено, что оксидная пленка толщиной 0.5 – 0.7 мм имеет два почти одинаковые слоя: темно-серый поверхностный – нестехиометрический оксид, и под ним черный – твердый раствор кислорода в цирконии. Под оксидной пленкой находились крупные кристаллические зерна циркония, имевшие металлический блеск. Трещины оксидной пленки, нитевидные кристаллы в них, зарастание полости модели черного тела оксидом, а также излом при температуре около 1750 К на кривой зависимости логарифма константы скорости окисления от обратной температуры (кривая получена в результате непрерывного измерения увеличения массы образца в опыте) – все это связано с фазовым превращением оксида циркония из тетрагональной модификации в тетрагональную + кубическую при температуре 1750 К. По данным [8, 9, 10] это превращение начинается при температурах 1675, 1763 и 1798 К соответственно. Существенное уменьшение ϵ_{λ_1} при температуре выше 1745 К можно объяснить переходом тетрагональной структуры в тетрагональную + кубическую. Результаты измерений в интервале температур 1450 – 1730 К касаются свойств тетрагональной структуры оксидной пленки циркония.

На рис. 2 приведены данные [11, 12] температурной зависимости коэффициентов спектральной излучательной способности, полученной в воздухе на керамических образцах ZrO_2 , изготовленных сухим прессованием порошка диоксида. Поверхность образцов в [11] перед измерениями была оплавлена на глубину 1 – 3 мм, ϵ_λ измерена на длине волны $\lambda = 676$ нм в области температур 1800 – 3000 К и проэкстраполирована от 1800 К до 1400 К (кривая 4). Исследования ϵ_λ Олсеном и Морисом [12] на образцах, стабилизированных СаО (кривая 2) и MgO (кривая 3), выполнены в интервале 1050 – 1900 К для $\lambda = 665$ нм. Расхождение между кривыми 2 и 3 до 25 % возможно связано с различием стабилизирующих добавок. Полученные результаты (кривая 1) расположены выше данных [11, 12] на 5 – 20 %.

Результаты расчета T_c приведены в табл. 3. Цветовая температура отличается от истинной в пределах 1.1 – 3.9 %.

На рис. 4 показаны сглаженные значения полученных коэффициентов спектральной излучательной способности для $\lambda_1 = 650$ нм (кривая 1) и $\lambda_2 = 530$ нм (кривая 2), а также данные [11] для длин волн 605 нм, 575 нм, 539 нм и 488 нм. Расхождение данных между кривыми 6 ($\lambda = 539$ нм) и 2 ($\lambda_2 = 530$ нм) составляет около 70 %.

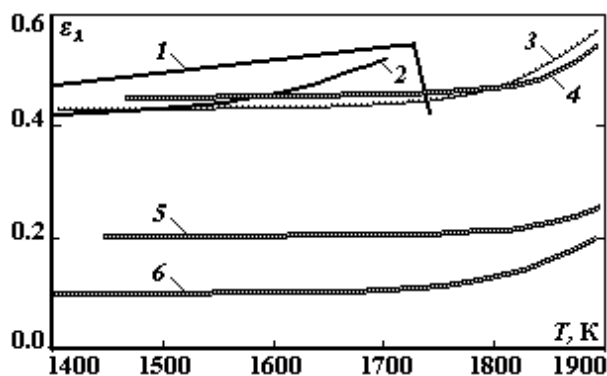


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента спектральной излучательной способности для оксидной пленки циркония: 1 – ε_{λ_1} ($\lambda_1 = 650$ нм); 2 – ε_{λ_2} ($\lambda_2 = 530$ нм); данные для керамического образца ZrO_2 [11]: 3 – $\lambda = 605$ нм; 4 – $\lambda = 575$ нм, 5 – $\lambda = 488$ нм и 6 – $\lambda = 539$ нм

Сравнение полученных результатов с данными [11, 12] не совсем удачно:

– во-первых, технология изготовления образцов оксида циркония, от которой зависят состав, структура и шероховатость поверхностного слоя, может существенно влиять на излучательные свойства вещества. В [12] из-за стабилизации ZrO_2 оксидами CaO и MgO определяли свойства кубической структуры исследованного материала. Оплавленные поверхности образцов в [11] дополнительно могли иметь закаленную кубическую структуру ZrO_2 . Это подтверждается тем, что на кривых ε_{λ} [11, 12] не обнаружено влияния фазовых переходов. Кроме того, в видимой области спектра следует учитывать влияние прозрачности оплавленного слоя оксида. В свою очередь, образование оксидной пленки циркония имеет специфику: излучательная способность пленки зависит от ее толщины, состав пленки изменяется по толщине и зависит от концентрации кислорода в газовой среде и продолжительности окисления, шероховатость пленки может изменяться во время окисления;

– во-вторых, результаты измерений зависят от условий исследований (например, влияния газовой среды и уровня вакуума [2]). В выполненных опытах оксидная пленка увеличивалась в смеси воздух – аргон при недостатке кислорода, что привело к ее нестехиометрическому составу тетрагональной структуры. В

[11, 12] исследования осуществлялись в воздухе, и образцы имели стехиометрический состав кубической структуры.

Надо полагать, что вследствие отмеченных причин излучательные свойства керамических оксидов должны отличаться от таковых для оксидных пленок, поэтому неадекватное их использование может привести к существенным ошибкам. Между тем, излучательные свойства оксидных пленок изучены мало, и это определяет актуальность экспериментальных исследований всей гаммы оптических свойств оксидных пленок, учитывая кинетику их роста особенно в области высоких температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-17271а).

1. Жоров Г.А. Излучательная способность металлов при нагревании в воздухе // ТВТ. 1967. – Т. 5. – № 3. – С. 450–457.
2. Жоров Г.А., Захаров Б.М. Излучательная способность напыленных слоев окиси иттрия и твердых растворов окиси циркония // ТВТ. 1980. – Т. 18. – № 4. – С. 741–751.
3. Петрова И. И., Пелецкий В. Э., Самсонов Б. Н. Исследование тепловых свойств циркония методом субсекундного импульсного нагрева // ТВТ. 2000. – Т. 38. – № 4. – С. 584–589.
4. Petrova I. I., Peletskiy V. E., Samconov B. N. Thermophysical properties of the Zr-0.01Nb alloy of various heating rates and repeated cycles of heating – cooling // International J. Thermophys. 1999. – V. 20. – No. 4. – P. 1117–1127.
5. Чеховской В. Я., Тарасов В. Д. Установка для исследования кинетики реакций металлов с газами при высоких температурах // Приборы и техника эксперимента. 2002. – № 6. – С. 128–132.
6. Латышев Л.Н., Петров В.А., Чеховской В.Я., Шестаков Е.Н. Излучательные свойства твердых материалов / Под общ. ред. А. Е. Шейндлина. – М., 1974.
7. Стекло цветное оптическое / ГОСТ 9411–66. – М., 1972.
8. Cordfunke E.H.R., Ronings R.J.M. Thermophysical data for reactor materials and fission products. – North-Holland, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1990.
9. Run R., Garret H.J. Nonstoichiometry of ZrO_2 and its relation to tetragonal-cubic inversion in ZrO_2 . // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. – V. 50. – № 5. – P. 257–261.
10. Ablata J.P., Garces J., Versaci R. The O – Zr (oxygen – zirconium) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1986. – V. 7. – № 2. – P. 116.
11. Mc Manon W.R., Wilder D.R. Hemispherical spectral emittance of selected rare earth oxides // J. Amer. Ceram. Soc. 1968. – V. 51. – № 4. – P. 187.
12. Goldsmith A., Waterman T.E., Hirschhorn H.J. Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials. – N. Y. Pergamon Press, 1961. V. 3.