РУБРИКА РУБРИКА

УДК 669.154: 536.3

ТЕПЛОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ОЛОВА, СВИНЦА И ВИСМУТА

© 2004 г. К. Б. Панфилович, В. В. Сагадеев, И. Л. Голубева

Казанский государственный технологический университет Поступила в редакцию 04.12.2003г.

Абсолютным радиационным методом измерены нормальные интегральные степени черноты жидких сплавов висмут–свинец, висмут–олово и олово–свинец при различных температурах и концентрациях металлов. Погрешность измерений составила от ±5% до ±8%. Данные получены впервые.

введение

В литературе имеются многочисленные данные по радиационным характеристикам металлов и сплавов в твердой фазе [1]. Тепловое излучение жидких сплавов металлов практически не исследовано. Известно несколько опубликованных работ, где приводятся измерения степеней черноты для сплавов никель–алюминий, железо– алюминий, кремния с железом, кобальтом и никелем [2–4].

Методы теоретических расчетов радиационных свойств жидких сплавов не разработаны. Не изучено влияние на тепловое излучение температуры, состава, структуры и строения сплавов, эффектов послеплавления.

В этой работе представлены результаты измерений нормальных интегральных степеней черноты бинарных сплавов висмут–свинец, висмут– олово и олово–свинец.

Техника эксперимента. Измерение теплового излучения сплавов проведено абсолютным радиационным методом. Основными элементами экспериментальной установки являлись радиометр, резистивный нагреватель с исследуемым веществом и модель черного тела (рис. 1), помещенные в вакуумную камеру размерами $250 \times 450 \times 350$ мм, изготовленную из нержавеющей стали Х18Н10Т. В боковых стенках камеры имелись три окна диаметром 50 мм, выполненные из термостойкого стекла. Через окна производилась подсветка и осуществлялся визуальный контроль состояния поверхности исследуемого расплава. Радиометр, токовводы, заслонка, вводы проводов радиометра и термопар монтировались на крышке корпуса. Резистивный нагреватель изготовлялся из танталовой (вольфрамовой, молибденовой) ленты. В центре ее в небольшом углублении помещался исследуемый сплав (рис. 2а). Нагреватель крепился на охлаждаемых водой медных токовводах, которые были изолированы от крышки корпуса фторопластовыми кольцами. Резистивный нагреватель питался от сварочного трансформатора током промышленной частоты. Плавное регулирование напряжения, подаваемого на сварочный трансформатор, производилось лабораторным автотрансформатором.

Источником равновесного излучения служила цилиндрическая модель черного тела (рис. 2б), толщина стенки которой равнялась 0.3 мм. Характерные размеры модели: длина – 100 мм, диаметр – 30 мм. Внутри цилиндрической полости было установлено пять диафрагм. Диаметр наружной диафрагмы равен 10 мм. На донышке модели имелись концентрические канавки глубиной 1 мм с углом при вершине 55°. Степень черноты модели абсолютно черного тела по этим параметрам согласно [5, 6] составляла $\varepsilon_0 = 0.99$. Модель



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* – корпус, 2 – нагреватель, *3* – исследуемый металл, *4* – радиометр, *5* – окно, *6* – термопара, *7* – охлаждаемые токовводы, *8* – подвижная заслонка, *9* – крышка.



Рис. 2. Схема основных (а) и градуировочных (б) измерений: *1* – лента резистивного нагревателя, *2* – расплавленный металл, *3* – термоэлемент радиометра, *4* – модель черного тела, *5* – экраны, *6* – термопара.

при снятом резистивном нагревателе крепилась на тех же токовводах, нагрев ее осуществлялся электрическим током от того же сварочного трансформатора.

Поток инфракрасного излучения от модели черного тела и исследуемого сплава регистрировался радиометром прямого видения без фокусирующей оптики (рис. 2). В качестве чувствительного элемента использовался термостолбик, собранный из десяти хромель-копелевых термопар, соединенных последовательно. Приемная площадка термостолбика была выполнена в виде звездочки и покрыта платиновой чернью. Холодные спаи термостолбика радиометра были прижаты к корпусу и изолированы от него кольцами из слюды. Корпус радиометра и диафрагмы термостатировались водой из ультратермостата U-10. Температура радиометра поддерживалась равной 293 К и контролировалась термометром Бекмана. ЭДС, развиваемая термостолбиком, регистрировалась универсальным цифровым вольтметром В7-21 класса точности 0.05. Размер образца был примерно в полтора раза больше участка металла, с которого излучение попадало в радиометр. Поэтому при разных температурах и небольших неточностях настройки радиометр всегда "видел" образец.

Подвижная заслонка, установленная между радиометром и исследуемым расплавом, предназначалась для перекрытия "зрачка" радиометра между измерениями.

Экспериментальная ячейка вакуумировалась высоковакуумным диффузионным и форвакуумным механическим насосами. Возможный обратный поток паров рабочей жидкости из диффузионного насоса отсекался ловушкой. Измерение давления проводилось тепловым и ионизационным преобразователями.

При измерениях ячейка была заполнена аргоном с процентным содержанием не менее 99.99%. Аргон из баллона подавался в фильтры для очистки от возможных механических включений, влаги и масла. Фильтры заполнялись силикагелем или цеолитом с прокладками из фетра. В ходе работы фильтры периодически заменялись. Многократная откачка камеры и прогон инертного газа через нее перед началом плавления образцов способствовали очищению камеры от посторонних примесей. Давление газа в камере контролировалось по деформационному мановакуумметру класса точности 0.1. При градуировке и основных измерениях оно было одинаковым.

Температуры исследуемого сплава и модели черного тела в опытах измерялись термопарами. В зависимости от условий опыта могли использоваться хромель-копелевые (диаметр проводов 0.1 мм), хромель-алюмелевые (диаметр проводов 0.3 мм) или вольфрам-рениевые (диаметр проводов 0.3 мм) термопары. ЭДС, развиваемая термопарами, регистрировалась универсальным цифровым вольтметром В7-21 класса точности 0.05. Термопары закладывались в массу исследуемого сплава вблизи поверхности. Температура черного тела измерялась тремя термопарами. Две из них закреплялись на внешней стенке вдоль образующей цилиндра, третья термопара устанавливалась в пяте черного тела. Устранение градиента температур вдоль стенки модели осуществлялось экранированием обоих ее концов. В качестве температуры нагретого тела брались показания термопары, находящейся в пяте наведения.

Методика измерений. Сплавы необходимого состава готовились из чистых элементов, содержание основного компонента в которых составляло 99.99%. Излучение каждого сплава измерялось после его переплавки в вакууме и прогрева до максимальной температуры опыта. Этим достигалось обезгаживание образцов.

Каждое значение степени черноты рассчитывалось по результатам двух измерений теплообмена излучением между радиометром и моделью черного тела (градуировочный замер), а также исследуемым расплавом при одинаковых темпе-

ратурах расплава и черного тела. Совместное решение уравнений теплообмена для этих измерений дает

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 \psi \frac{\alpha}{\alpha_0}, \text{ где } \psi = \frac{1 - \left(\frac{T_p}{T}\right)^4}{1 - \frac{a_n}{\varepsilon_n} \left(\frac{T_p}{T}\right)^4}.$$

Здесь ε_n – нормальная интегральная степень черноты расплава; a_n – его интегральная поглощательная способность для излучения радиометра; T – температура расплава и модели черного тела; T_p – температура радиометра; ε_0 – степень черноты модели черного тела; α и α_0 – ЭДС, развиваемая термоприемником радиометра при первом и втором измерениях соответственно.

Формула для расчета интегральной нормальной степени черноты содержит поглощательную способность излучения радиометра при температуре T_p жидким металлом. При одинаковых температурах радиометра и металла в соответствии с законом Кирхгофа $\varepsilon_n = a_n$ и $\psi = 1$. При температурах выше 1000 К параметр ψ также стремится к единице, так как резко уменьшается отношение $(T_p/T)^4$.

Данные для жидких металлов по поглощению излучения черного тела отсутствуют. Поскольку температурные зависимости теплового излучения жидких и твердых металлов близки, оценку параметра у проведем на примере чистой полированной меди. Ее тепловое излучение нами измерено для твердой (поверхность полирована Ra = 0.01) и жидкой фаз. Результаты измерений для твердой меди практически совпадают с рекомендуемыми в справочнике [1]. Поглощательную способность a_n для полированной меди найдем по приближенной формуле Эккерта [7], согласно которой поглощательная способность излучения черного тела (температура T_p) металлом (температура T) равна степени черноты металла при температуре $\sqrt{T_{p}T}$. Эти значения $a_{n}(T) = \varepsilon_{n}(\sqrt{T_{p}T})$ использовались для расчета параметра ψ (табл. 1).

При температурах выше 500 К множитель ψ дает вклад в ε_n меньше 1%. Более точная оценка параметра ψ возможна, если будут известны величины a_n . В расчетах интегральной нормальной степени черноты жидких металлов и сплавов принималось $\psi = 1$.

Погрешность измерений ε_n составляла от $\pm 5\%$ до $\pm 8\%$ в зависимости от температуры опыта.

Результаты измерений и обсуждение. Интегральные нормальные степени черноты сплавов (доли атомные) приведены в табл. 2–4.

Характер поведения степеней черноты и электрического сопротивления рассматриваемых в работе сплавов в зависимости от температуры и

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 42 № 5

Таблица 1. Параметр $\psi(T)$ для меди

<i>Т</i> , К	ϵ_n	a_n	ψ	
300	0.0218	0.0218	1	
400	0.0233	0.0230	0.9950	
500	0.0248	0.0232	0.9904	
600	0.0283	0.0234	0.9889	
700	0.0322	0.0238	0.9910	
800	0.0354	0.0244	0.9938	
900	0.0383	0.0256	0.9959	
1000	0.0457	0.0263	0.9966	

Таблица 2. Нормальные интегральные степени черноты сплава Bi–Pb

<i>Т</i> , К	ε _n	Т, К	ε _n
0.801Bi		600	0.185
465.5	0.155	634	0.198
462.5	0.157	650	0.203
495.5	0.166	700	0.220
530	0.180	754	0.230
555	0.190	0.395Bi	
590	0.206	440	0.110
634	0.220	462.5	0.120
700	0.243	494.5	0.130
737	0.254	530	0.145
0.595Bi		579	0.160
396.1	0.127	600	0.175
444.8	0.140	634	0.187
488.3	0.152	700	0.210
530	0.163	737	0.220
562	0.180	760	0.225
590	0.190	0.195Bi	
634	0.206	515.6	0.125
700	0.223	550	0.137
746	0.240	579	0.150
0.510Bi		587	0.153
405.2	0.122	600	0.160
450	0.131	634	0.173
500	0.148	650	0.180
530	0.156	700	0.198
570	0.170	737	0.207
		770	0.213

состава качественно одинаков (рис. 3). При плавлении как ε_n , так и электросопротивление ρ висмута уменьшаются, а у свинца и олова растут. Их изменения отражают происходящую при плавле-

2004

3

Т, К	ϵ_n	Т, К	ε _n	<i>Т</i> , К	ε _n	Т, К	
0.69	90Bi	614	0.146	0.69	0Pb	0.2	78Pb
554	0.170	637	0.152	572	0.133	501	
574	0.175	657	0.157	582	0.136	520	
574	0.175	037	0.157	590	0.141	580	
596	0.182	679	0.161	629	0.145	594	
613	0.186	701	0.166	640	0.150	617	
629	0.191	714	0.169	654	0.158	637	
640	0.194	747	0.179	677	0.166	659	
654	0.199	791	0.190	697	0.171	681	
677	0.206	0.26	 58Bi	719	0.177	694	
677	0.200	510		741	0.182	731	
697	0.214	510	0.115	754	0.186	785	
719	0.220	530	0.118	769	0.189	0.2	55Pb
741	0.227	554	0.124	773	0.190	456	
754	0.231	580	0.131	0.46 522	4Pb	475	
769	0.235	594	0.134	555	0.125	529	
782	0.240	617	0.139	593	0.127	574	
0.44	(1D;	627	0.145	609	0.141	648	
0.40		037	0.145	620	0.144	662	
529	0.112	659	0.150	634	0.148	685	
574	0.120	681	0.156	657	0.155	705	
648	0.135	694	0.158	677	0.159	727	
662	0.138	734	0.166	699	0.165	749	
685	0.143	791	0.176	721	0.170	762	
705	0.145	0.12)3Bi	734	0.174	777	
705	0.171	506		/6/	0.181	700	
121	0.151	506	0.109	0.36	8Ph	01	 25Ph
749	0.153	540	0.111	519	0.119	472	
762	0.157	560	0.119	525	0.120	498	
777	0.158	574	0.121	561	0.126	521	
790	0.159	597	0.125	589	0.132	560	
799	0.160	617	0.129	600	0.134	574	
0.36		630	0.134	614	0.138	597	
0.50		039	0.134	637	0.143	617	
519	0.123	661	0.138	657	0.148	639	
528	0.124	674	0.141	679	0.155	661	
561	0.133	689	0.144	701 714	0.159	680	
589	0.140	741	0.154	745	0.102	741	
600	0.143	798	0.161	791	0.179	798	

Таблица 3. Нормальные интегральные степени черноты сплава Bi–Sn

Таблица 4.	Нормальные интегральные степени черно-
ты сплава S	Sn–Pb

 ϵ_n

0.111 0.116 0.129 0.129 0.135 0.139 0.144 0.148 0.152 0.159 0.170

0.099 0.101 0.104 0.120 0.135 0.135 0.143 0.145 0.151 0.153 0.157 0.158 0.159 0.160

0.103 0.107 0.111 0.121 0.125 0.129 0.134 0.138 0.141 0.144 0.154 0.161



Рис. 3. Сплав Bi–Sn. (а) – степень черноты: *1* – Bi, 2 – 0.690Bi, *3* – 0.461Bi, *4* – 0.360Bi, *5* – 0.268Bi, *6* – 0.123Bi, 7 – Sn (доли атомные). Расчет по формуле Ашкинаса-Фута для Bi – 8 и Sn – 9. (б) – электросопротивление [8]: *1* – Bi, 2 – 0.850Bi, *3* – 0.695Bi, *4* – 0.460Bi, *5* – 0.120Bi, *6* – 0.060Bi, 7 – Sn (доли атомные).

нии перестройку структуры. Степени черноты элементов, плавящихся по типу металл-металл, увеличиваются (Sn, Pb). Висмут в твердой фазе является полуметаллом, в жидкой – металлом. При его плавлении происходит существенная перестройка структуры. Разрушаются ковалентные связи, растет число свободных электронов, значительно меняется координационное число.

Таблица 5. Экспериментальные и рассчитанные по [14] степени черноты жидких металлов при температуре плавления

металл	<i>Т</i> _{пл} , К	$\varepsilon_n^{\mathfrak{skcm}}$	ε _n ^{расчет} по [14]	$\varepsilon_n^{_{\mathfrak{SKCII}}}/\varepsilon_n^{_{\mathfrak{PacYet}}}$
магний	923	0.094	0.026	3.62
медь	1357	0.130	0.058	2.24
цинк	693	0.107	0.190	0.56
кадмий	594	0.095	0.090	1.06
алюминий	932	0.070	0.080	0.87
индий	429	0.082	0.050	1.64



Рис. 4. Степени черноты сплавов. (а): Bi–Pb – l и Bi– Sn – 2 при T = 650 K. (б) – экспериментальные l и рассчитанные по формуле Ашкинаса–Фута 2 для сплава Sn–Pb при T = 673 K.

Наличие эвтектики для исследуемых бинарных сплавов Pb, Sn, Bi неоднозначно влияет на тепловое излучение. Изотермы степеней черноты сплавов олово–висмут и олово–свинец вблизи концентраций, соответствующих эвтектике, имеют минимумы (рис. 4). Однако отклонение от аддитивной прямой для этих сплавов различно: у сплава олово–висмут степени черноты ниже аддитивной величины, тогда как у сплава олово– свинец – выше. Аналогично ведут себя изотермы электрического сопротивления [8, 9] и вязкости [10] этих сплавов.

Эвтектика на тепловом излучении сплава свинец–висмут не отражается. Изотерма степени черноты имеет плавный характер и близка к аддитивной (рис. 4). Подобным же образом изменяются в зависимости от состава электрическое сопротивление [11] и поверхностное натяжение [12].

Электромагнитная теория, разработанная для расчета теплового излучения полированных металлов, воспроизводит опытные данные по нормальным интегральным степеням черноты при умеренных температурах до 600–800 К [13]. Авторы работы [14] усовершенствовали электро-

магнитную теорию путем учета времени релаксации. Ими для ε_n получена формула

$$\varepsilon_n = 5.76(\rho T)^{1/2} - 17.9\rho T + 58.6(\rho T)^{3/2} - 2\pi c \tau (870\rho^{1/2}T^{3/2} - 5900\rho T^2 + 3250\rho^{3/2}T^{5/2})$$

Здесь $\tau = m/\rho N e^2$ – параметр релаксации, где *m* и *e* – масса и заряд электрона; *N* – число свободных электронов в единице объема (рекомендуется находить по валентности элементов); ρ – электрическое сопротивление; *c* – скорость света.

Авторы [14] отмечают, что их уравнение применимо для жидких металлов, кинетические характеристики электронов которых хорошо соответствуют модели свободных электронов. Проверка результатов расчетов не была проведена, как отмечают авторы [14], из-за отсутствия опытных данных по тепловому излучению жидких металлов. Авторы работы [14] приводят рассчитанную ими величину нормальной интегральной степени черноты для ряда жидких металлов при температуре плавления. Рассчитанные степени черноты более чем значительно отличаются от результатов наших измерений (табл. 5) для чистых металлов. Расчеты ε_n по электромагнитной теории (формула Ашкинаса-Фута) также плохо воспроизводят опытные данные для чистых металлов (рис. 3).

Рассмотрена возможность применения электромагнитной теории к жидким сплавам. По опытным данным для электрического сопротивления по формуле Ашкинаса-Фута определены степени черноты сплавов Sn-Bi, Sn-Pb и Pb-Bi. На рис. 4 воспроизведена одна из найденных изотерм для сплава Sn-Pb (электрическое сопротивление принято по работе [9]). Рассчитанные величины оказались заниженными на 25-60%, хотя характер их изменения в зависимости от состава соответствует поведению экспериментальных степеней черноты. Методика расчета [14] не воспроизводит степени черноты чистых металлов. Поэтому она не применялась для оценки теплового излучения сплавов. Кроме того, авторы работы [14] не приводят рекомендаций для оценки параметра релаксации τ в зависимости от состава сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты измерений теплового излучения сплавов висмут-свинец, висмутолово и олово-свинец. Проанализирована зависимость изотерм нормальных интегральных степеней черноты этих сплавов от состава. Изотермы степеней черноты сплавов Bi-Sn и Sn-Pb отклоняются от аддитивной закономерности и имеют минимум в точке эвтектики. Для сплава Bi-Pb изотерма степеней черноты является практически аддитивной. Рассмотрена возможность применения электромагнитной теории к расчету излучения жидких сплавов металлов. Оценки показали, что эта теория только качественно воспроизводит изменение степеней черноты жидких сплавов металлов. Количественное совпадение отсутствует. Все рассчитанные величины занижены на 50 и более процентов по сравнению с нашими экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Излучательные свойства твердых материалов: Спр. / Под ред. Шейндлина А.Е. М.: Энергия, 1974. 472 с.
- Шварев К.М., Байтураев С.Х., Баум Б.А. Интегральная излучательная способность сплавов системы Ni–Al в твердом и жидком состояниях // ИФЖ. 1983. Т. 44. № 2. С. 322.
- 3. Шварев К.М., Байтураев С.Х., Баум Б.А. Интегральная излучательная способность сплавов системы железо–алюминий при высоких температурах // ИФЖ. 1984. Т. 46. № 2. С. 823.
- 4. Шварев К.М., Баум Б.А., Гельд П.В. Интегральная излучательная способность сплавов кремния с железом, кобальтом и никелем в области температур от 900 до 1750°С // ТВТ. 1973. Т. 11. № 1. С. 78.
- 5. Бураковский Т., Газинский Е., Саля А. Инфракрасные излучатели. Л.: Энергия, 1978. 408 с.
- 6. *Брамсон М.А.* Инфракрасное излучение нагретых тел. М.: Наука, 1964. 223 с.
- 7. Блох А.Г. Основы теплообмена излучением. М.: Госэнергоиздат, 1962. 332 с.
- Кржижановский Р.Е., Сидорова Н.П., Богданова И.А. Экспериментальное исследование электросопротивления некоторых расплавленных бинарных сплавов висмут–олово и теплопроводности висмута, олова и эвтектики висмут–олово // ИФЖ. 1974. Т. 26. № 1. С. 46.
- 9. Попель П.С., Демина Е.Л., Архангельский Е.Л. и др. Плотность и удельное электросопротивление расплавов Sn-Pb в гомогенном и микрорасслоенном состояниях // Металлы. 1987. № 3. С. 52.
- 10. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. 247 с.
- Кржижановский Р.Е., Сидорова Н.П., Богданова И.А. Экспериментальное исследование теплопроводности и электросопротивления некоторых бинарных сплавов системы Рb–Bi в жидком состоянии // ИФЖ. 1975. Т. 29. № 2. С. 322.
- 12. Чочаева А.М. Поверхностное натяжение сплавов металлических систем с участием свинца, лития и алюминия: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Кабардино–Балкарский государственный университет, 2003. 24 с.
- 13. *Siegel R., Howell J.R.* Thermal Radiation Heat Transfer. N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1972. 934 p.
- 14. Шварев К.М., Баум Б.А. К оценке излучательных характеристик металлов в рамках классической электронной теории // Изв. вузов. Сер. Физика. 1978. № 1. С. 7.