

01;05;07;12

©1993 г.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТРАЖЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ

Т.П.Сализов, В.В.Кан

Для проверки гипотезы о фотонной природе фазовых переходов была создана оригинальная методика для измерения спектральных коэффициентов отражения. Применение данной методики позволило провести одновременные измерения термических и оптических характеристик в зоне фазовых превращений оксида самария и установить, что высокотемпературные фазовые переходы I рода сопровождаются вспышкой "белого" полихроматического света, длительность которой составляла несколько мс.

Постановка задачи

Несмотря на огромный интерес к фазовым переходам, современная физическая теория еще далека от полного понимания природы и механизма фазовых переходов. В связи с этим нас заинтересовала работа [1], в которой выдвигается гипотеза о "фотонной" природе фазовых переходов. Суть гипотезы сводится к тому, что в основе фазовых переходов лежит взаимодействие светового излучения с веществом. Это означает, что оптические процессы и явления управляют механизмом фазовых превращений. Для того чтобы проверить эту гипотезу мы решили провести измерения спектрально-оптических и термических свойств тел в окрестности их высокотемпературных фазовых переходов, поскольку при высоких температурах, на наш взгляд, оптические и термические эффекты должны быть соизмеримы. Данная задача сводилась к решению ряда проблем, в результате разрешения которых была создана оригинальная методика, представленная ниже.

Методические проблемы

Основная сложность исследований спектральных коэффициентов отражения в зоне высокотемпературных фазовых превращений тугоплавких материалов связана с резким изменением характера отражения в точке

перехода. Так, при плавлении оксидов преимущественно диффузный характер отражения меняется на преимущественно зеркальный [2]. Изменение индикатрисы отражения при фазовых переходах усложняет проблему сбора отраженного в полусферу излучения, поскольку в большинстве случаев экспериментатор решает эту задачу с помощью интегрирующей сферы. Если при определении спектральных коэффициентов отражения в области фазовых переходов используется направленное освещение поверхности образца [3-5], то становится проблематичным определение направленно-полусферического коэффициента отражения, так как изменение характера отражения при фазовых превращениях приводит к нарушению равномерности освещения стенок интегрирующей сферы. А поскольку при прямом измерении направленно-полусферического коэффициента отражения с помощью интегрирующей сферы [3,4] условие равномерности освещенности стенок сферы является основным, а сама освещенность входит в расчетную формулу определения коэффициента отражения, то метод становится некорректным и неприменимым для измерения коэффициентов отражения в окрестности фазовых превращений.

Поэтому для исключения влияния резкого изменения индикатрисы отражения при фазовых переходах мы решили использовать диффузное освещение образца и измерять полусферически направленный коэффициент отражения.

Методика и экспериментальная установка

Индикатриса отражения характеризует угловое распределение излучения, отраженного от исследуемой поверхности в полусферу, при заданном угле падения. Если вместо измерения освещенности полусферы при направленном падении луча на образец применить обратный принцип, а именно полусферическое диффузное освещение образца и измерение отраженного от образца лучистого потока в данном направлении, то мы можем получить равномерное отражение света от образца и исключить влияние резкого изменения индикатрисы отражения при фазовых переходах.

Теоретическим основанием метода измерения направленно-полусферического коэффициента отражения в этом случае служит свойство взаимности Гельмгольца, согласно которому [6]

$$\rho_{\lambda}(\theta, \psi, 2\pi T) = \rho_{\lambda}(2\pi, \theta_r, \psi_r, T). \quad (1)$$

Это означает, что коэффициент отражения вещества, облучаемого под углом (θ, ψ) и равномерно отражающего в полусферу, равен коэффициенту отражения диффузно освещенного вещества, отраженная энергия которого регистрируется в направлении (θ_r, ψ_r) , причем углы (θ_r, ψ_r) и (θ, ψ) одинаковы.

Экспериментальная установка состоит из следующих основных частей: система нагрева образца, схема организации диффузной подсветки образца, система быстрого гашения источника греющего излучения, системы регистрации и управления экспериментом.

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Образец 1 размещается в фокусе двоярной оптической печи 2, нагревая его выше температуры плавления. Затем поверхность образца быстро, в течение 20 мс, накрывается интегрирующей сферой 3, срабатывает система

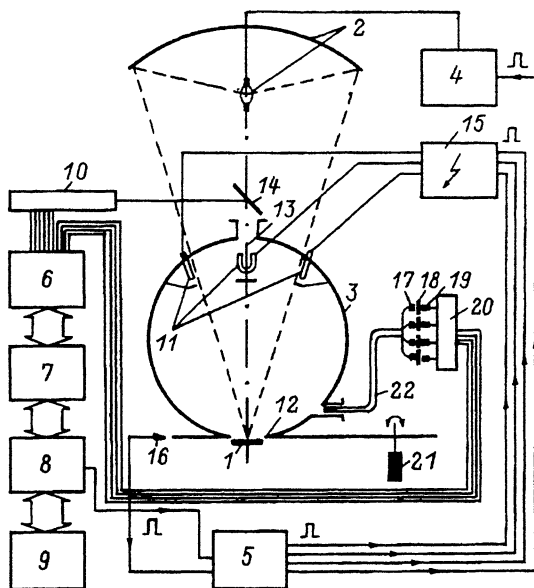


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — образец; 2 — оптическая печь; 3 — интегрирующая сфера; 4 — система синхронного гашения печей; 5 — многоканальный коммутатор; 6 — аналогоцифровой преобразователь; 7 — память; 8 — процессор; 9 — печать; 10 — девятиволновой пирометр, 11 — лампы-вспышки; 12 — отверстие сферы, сопряженное с образцом; 13 — отверстие сферы для визирования пирометра; 14 — поворотное зеркало, 15 — блок питания ламп-вспышек; 16 — датчик положения; 17 — опорные каналы; 18 — широкополосные фильтры; 19 — фотоприемники; 20 — усилители; 21 — электродвигатель; 22 — световод.

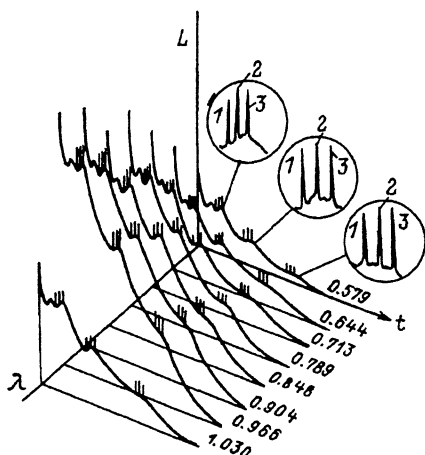


Рис. 2. Трехмерная развертка термограмм в координатах (L, λ, t) , где L — сигналы от пирометра, пропорциональные яркости объекта, в отн. ед.

Цифры у кривых — λ — эффективная длина волны канала (мкм); t — время с момента выключения оптической печи (мс); 1-3 — номера последовательно включаемых ламп-вспышек.

синхронного гашения оптических печей 4 и образец охлаждается с первоначальной скоростью 2500 К/с. Многоканальный коммутатор 5 запускает систему управления и регистрации, состоящую из аналогоцифрового преобразователя 6, блока памяти 7, процессора 8 и печати 9, с помощью десятиволнового пирометра 10 регистрируются термограммы охлаждения образца в спектральном интервале 0.4–1.1 мкм. Исследуемая область фазового перехода образца, регистрируемая на термограммах охлаждения, обстреливается светом трех ламп-вспышек 11, расположенных в интегрирующей сфере, обеспечивающей диффузное освещение образца через выходное отверстие в сфере 12. Отраженные от поверхности образца световые импульсы через отверстие в сфере 13 и поворотное зеркало 14 попадают в оптическую систему пирометра.

Интервал времени между вспышками задается с помощью многоканального коммутатора и может регулироваться в широких пределах.

Диаметр площадки, визируемой пирометром на поверхности образца, составляет 1 мм при расстоянии от образца до объектива 1 м. Быстродействие пирометра < 150 мкс, диапазон исследуемых температур 1300–3000 К. Калибровка пирометра была проведена по эталонным температурным лампам на длине волны 0.65 мкм. На рис. 2 показаны трехмерные развертки термограмм для 8 каналов в координатах (L, λ, t) , где L — сигналы от пирометра, пропорциональные яркости объекта; λ — эффективная длина волны канала, t — время с момента выключения нагревателя.

Определение коэффициентов отражения

При измерении спектральных направленно-полусферических коэффициентов отражения используется свойство взаимности (1) и относительный метод, согласно которому

$$\rho_{\lambda}(2\pi, \theta_r, \psi_r, T) = \frac{u_{\lambda}^i}{u_{B\lambda}^i} \rho_{\lambda}(2\pi, \theta_r, \psi_r), \quad (2)$$

где $U_{\lambda}^i, U_{B\lambda}^i$ — соответственно сигналы с i -го фотоприемника для образца и эталона; $\rho_{B\lambda}$ — спектральный коэффициент отражения белого эталона.

В качестве эталона используются молочное стекло (видимый диапазон) и фторопласт (ближний ИК диапазон).

Диффузное освещение образца обеспечивалось оптимальным расположением импульсных ламп в интегрирующей сфере, покрытой спрессованным порошком фторопласта толщиной в 6 мм. Использование фторопласта в качестве покрытия обусловлено тем, что спрессованный порошок фторопласта имеет по данным НБС США [7,8] прекрасные отражающие и рассеивающие свойства. По коэффициенту диффузного отражения в интервале длин волн 0.2–2.5 мкм он превышает все известные хорошо отражающие покрытия. Для предотвращения прямого попадания зондирующего излучения на образец применялись заслонки.

Особенности метода

При переходе к истинной температуре и определении спектральной направленной степени черноты использовались закон Кирхгофа, условие непрозрачности поверхности образца и свойство взаимности

$$\varepsilon(\theta, \psi, T) = 1 - \rho_{\lambda}(\theta, \psi, 2\pi, T),$$

$$\rho(\theta, \psi, 2\pi, T) = \rho_\lambda(2\pi, \theta_r, \psi_r, T),$$

$$T^{-1} - T_A^{-1} = C_2^{-1} \cdot \lambda \cdot \ln[1 - \rho_\lambda(2\pi, \theta_r, \psi_r, T)]. \quad (3)$$

Представленные соотношения ограничены а) гипотезой о локальном термодинамическом равновесии и принятием условия непрозрачности для выполнения первого и третьего соотношений; б) необходимостью диффузного освещения поверхности для выполнения второго соотношения.

Дополнительная проверка указанных условий позволила сделать следующие выводы.

1) Гипотеза о локальном термодинамическом равновесии вполне разумна при исследуемых скоростях охлаждения образцов (2500 К/с).

2) Степень диффузности освещения образцов в представленном методе достаточно высока и имеющиеся отклонения от диффузности дают значительно меньший вклад в суммарную ошибку, чем другие источники погрешностей метода. Это было подтверждено при измерении спектральных коэффициентов отражения материалов с различным характером отражения исследуемой поверхности (полированные алюминий и медь — зеркальное отражение; свеженапыленный оксид магнезия, фторопласт, покрытие из сернистого бария — диффузное отражение; молочные стекла — смешанное зеркально-диффузное отражение) и их совпадением с имеющимися данными по этим материалам в пределах заявленных погрешностей.

3) Наиболее опасным допущением является условие непрозрачности диагностируемой поверхности, поскольку его невыполнение может приводить к значительным ошибкам определения истинной температуры образца. Например, оказалось, что условие непрозрачности в видимом диапазоне выполняется не для всех тугоплавких оксидов, особенно когда используется охлаждение из расплава. Несмотря на это, во многих известных работах пирометрии открытой поверхности используется данный прием, особенно на длине волны 0.65 мкм [3-5]. В нашем же методе применение полихроматической подсветки позволяет выбрать те длины волн, на которых прозрачность образцов незначительна. Например, для цветных редкоземельных оксидов условие непрозрачности желательно использовать на тех длинах волн, которые характеризуют цвет исследуемого оксида.

Погрешность метода

Основными источниками погрешностей измерений спектрального направленно-полусферического коэффициента отражения данным методом являются вариации размеров воздушного зазора между выходным отверстием фотометрической сферы и поверхностью образца, дающими основной вклад в случайную составляющую погрешности метода, а также неопределенность в знании спектрального коэффициента отражения белого эталона, ошибка, связанная с наличием отверстий в фотометрической сфере, отклонение зондирующего излучения от совершенно диффузного, которые дают основной вклад в систематическую составляющую погрешности метода. Помимо этого, при расчете погрешности метода следует учесть дополнительные источники погрешности, связанные с точностью соотнесения коэффициентов отражения с температурой и длиной волны.

Проведенная нами оценка перечисленных вкладов показала, что общая погрешность метода при измерении спектрального направленно-полусферического коэффициента отражения в исследуемом спектральном (0.4–1.1 мкм) и температурном (1300–2800 К) интервалах не превышает 2% при доверительной вероятности $P = 0.95$.

Подготовка образцов

В качестве объекта исследования был выбран оксид самария Sm_2O_3 . Содержание основного компонента в исследуемом материале было не менее 99.9 вес%. Из порошка методом холодного прессования при давлении $2 \cdot 10^8$ Па были изготовлены плоские таблетки диаметром 10 мм и толщиной 4 мм. Затем образцы проплавливались в фокусе оптической печи для получения воспроизводимой поверхности. После чего система калибровалась и проводилась серия из десяти контрольных экспериментов, в которых оценивалась воспроизводимость эксперимента, определялись участки на термограммах, где реализуются фазовые переходы, исходя из которых закладывались параметры управления экспериментом. Здесь следует отметить, что в предлагаемом методе необходимо работать с образцами высокой степени чистоты (содержание посторонних примесей должно быть не более 0.5%), поскольку примеси при направленной кристаллизации могут скапливаться в центре образца, куда обычно визируется пирометр, и приводят к ошибкам в измерениях температур фазовых превращений. Однако при работе с чистыми образцами этот источник погрешности можно исключить.

Результаты и обсуждение

Согласно литературным данным [9–12], оксид самария при температурах выше 2000 К имеет четыре кристаллические модификации: A — гексагональная, B — моноклинная, H — гексагональная, X — объемноцентрированная. Последовательность фазовых превращений Sm_2O_3 при возрастании температуры, начиная с 2000 К до температуры плавления, представлена в таблице.

Температуры фазовых переходов (К) в оксиде самария выше 2000 К

Источник	$B \rightleftharpoons A$	$A \rightleftharpoons H$	$H \rightleftharpoons X$	$X \rightleftharpoons \text{расплав}$
[11]	2103	2373	2523	2588
Наст. работа	2190	2275	2385	—

Примечание. A — гексагональная модификация, B — моноклинная модификация, H — высокотемпературная гексагональная модификация, X — объемноцентрированная кубическая модификация.

На кривых охлаждения для яркостных температур Sm_2O_3 на всех исследованных длинах волн были выявлены одна аномалия, связанная с кристаллизацией оксида самария, и три аномалии, связанные с высокотемпературными твердофазными переходами (рис. 3). Однако величина температурного размаха аномалий достигает в некоторых случаях (например, переходы $\text{расплав} \rightleftharpoons X$, $X \rightleftharpoons H$ на длине волны 0.644 мкм)

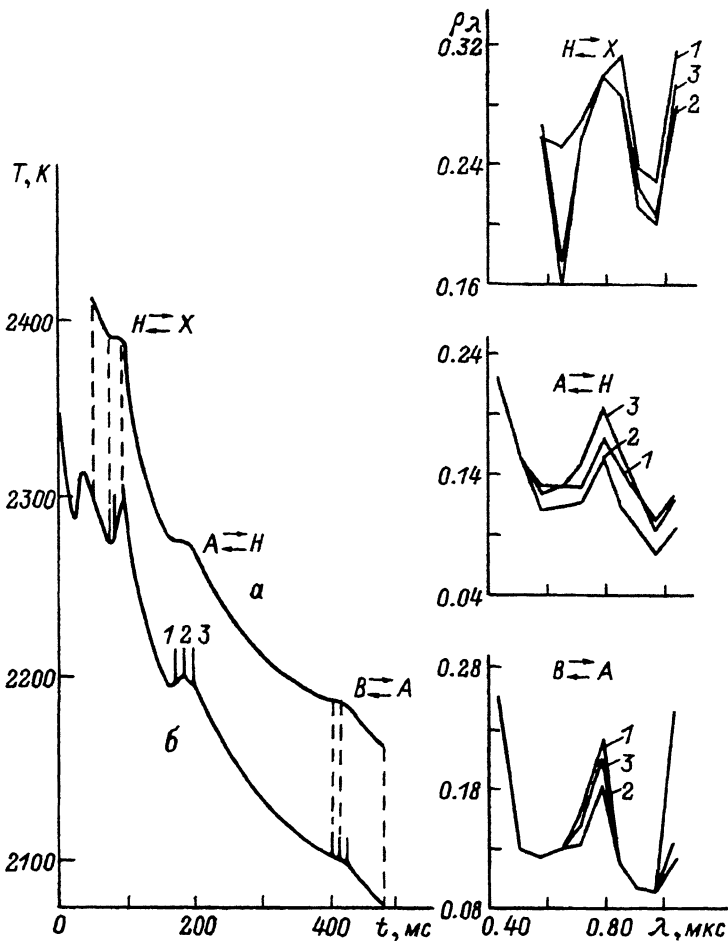


Рис. 3. Термограммы для истинной (а) и яркостной (б) температур и спектральная зависимость полусферически направленных коэффициентов отражения Sm_2O_3 в области фазовых переходов $H \rightleftharpoons X$, $A \rightleftharpoons H$, $B \rightleftharpoons A$.

λ , мкм: 1-3 — последовательность включения вспышек.

50–70 К. Это в свою очередь вызывает ряд вопросов, связанных с температурой соотношения, отличием равновесных и неравновесных фазовых переходов, выяснением природы подобных вспышек яркости и т.п. Ответить на эти вопросы можно лишь помня, что яркостная температура несет в себе информацию как об оптических, так и о термических процессах, происходящих в нагретом теле. Для того чтобы разделить суммарную “оптикотермическую” информацию на оптическую и термическую, мы измерили спектральные коэффициенты отражения вблизи и в точках указанных фазовых превращений. Результаты измерений представлены на рис. 3.

Используя полученные данные по спектральным коэффициентам отражения вблизи фазовых переходов, по формуле (4) мы рассчитали истинные температуры фазовых превращений для оксида самария в области выше 2000 К.

На основании рассчитанных значений истинных температур фазовых превращений Sm_2O_3 была построена термограмма для истинной температуры образца (рис. 3). Для сравнения здесь же представлена "яркостная" термограмма на длине волны 0.644 мкм. Полученный результат, на наш взгляд, достаточно интересен. Из рис. 3 видно, что кривая охлаждения для истинной температуры, как и следовало ожидать, имеет плоские изотермические участки, соответствующие рассматриваемым фазовым переходам. Что касается яркостной температуры, то на тех же переходах кривая имеет "пики" с крутым подъемом и пологим спадом. Следовательно, нам удалось разделить "оптотермическую информацию" в окрестности фазового перехода на чисто термическую и чисто оптическую. Поэтому можно сделать вывод о том, что "пики" на кривой яркостной температуры имеют чисто оптическую природу и связаны со вспышками яркости света, происходящими при полиморфных превращениях в оксиде самария. Аналогичная процедура разделения суммарного энергетического эффекта при фазовых переходах на термическую и оптическую части на других длинах волн показала следующее. Во-первых, световые вспышки при фазовых переходах носят полихроматический характер, во-вторых, длительность световых вспышек несколько мс, что соответствует времени жизни возбужденных атомов. Полученные результаты подтверждают гипотезу о "фотонной природе" фазовых переходов [1].

Список литературы

- [1] Жук И.П. // ИФЖ. 1988. Т. 55. № 3. С. 476-480.
- [2] *Noguchi T., Kozuka T.* // Solar Energy. 1966. Vol. 10. P. 125-131.
- [3] *Bober M., Karow H.V., Müller K.* // High Temp.-High Press. 1980. Vol. 12. P. 161-168.
- [4] *Bober M.* // High Temp.-High Press. 1980. Vol. 12. P. 297-306.
- [5] *Азимов С.А., Кан В.В., Руми Р.Ф., Сигалов Л.М.* // Гелиотехника. 1983. № 5. С. 46-48.
- [6] *Зигель Р., Хауэлл.* Теплообмен излучением. М.: Мир, 1975. 934 с.
- [7] *Eckerle K.L., Venable W.H., Weidner V.R.* // Appl. Opt. 1976. Vol. 15. P. 703-707.
- [8] *Weidner V.R., Hsia I.I.* // JOSA. 1981. Vol. 71. P. 856-861.
- [9] *Маураг М.А., Митин Б.С.* // Жидкие тугоплавкие окислы. М., 1979. 288 с.
- [10] Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В.Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
- [11] *Foex M., Traverse J.P.* // Rev. Intern. Nantes Temper. Refract. 1966. Vol. 3. P. 429-433.
- [12] *Лопато Л.М., Шевченко А.В., Куцевский А.Е., Тресвятский С.Г.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. С. 1481-1487.

Научно-производственное объединение
"Физика-Солнце"
Физико-технический институт
им.С.В.Стародубцева
Ташкент

Поступило в Редакцию
20 октября 1992 г.