

06

Исследование излучательной способности циркония и гафния в широком диапазоне температур

© Д.В. Косенков, В.В. Сагадеев

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015 Казань, Россия
e-mail: dmi-kosenkov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 10 ноября 2023 г.
В окончательной редакции 27 мая 2024 г.
Принято к публикации 31 мая 2024 г.

Измерены температурные и волновые зависимости излучательной способности металлических циркония и гафния. Метод измерения — радиационный, в атмосфере аргона. Метод нагрева — резистивный. Температурный интервал охватывал фазовый переход твердое тело—жидкость. Спектральная излучательная способность исследована в интервале длин волн 0.69–10.6 μm . Представлены численные значения экспериментальных результатов. Проведен сравнительный анализ с литературными данными и результатами расчета в приближении Друде.

Ключевые слова: излучательная способность, твердая и жидкая фазы, температурная и волновая зависимости, цирконий, гафний.

DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58564.278-23

Введение

В последнее время уникальные физико-химические и теплофизические свойства металлических циркония и гафния нашли широкое применение при проектировании, производстве и эксплуатации элементов оборудования атомных электростанций различной мощности [1,2]. Возникает необходимость знания не только теплоемкости, плотности, теплопроводности используемых материалов, но и излучательной способности (ИС) в широком температурном и волновом диапазонах. Проведенный поиск показал наличие немногочисленных работ по исследованию ИС металлических циркония и гафния в твердой и жидкой фазах. Работы имеют значительный разброс по годам исследования с отсутствием взаимно перекликающихся результатов. При обсуждении сопоставления экспериментальных значений авторов настоящей работы с данными различных источников наблюдается расхождение значений ИС металлов. Авторы связывают эти расхождения с различием методов и условий проведения экспериментов. Краткие сведения о методических особенностях измерений ИС другими авторами представлены ниже по тексту в виде табличных сопоставлений.

В настоящей работе авторы представляют собственные результаты экспериментального исследования интегральной ИС — ε_t и спектральной ИС — ε_λ металлических циркония и гафния в широком температурном и волновом диапазонах. Полученные результаты являются попыткой дополнения и расширения имеющихся на современном этапе исследований.

1. Условия проведения эксперимента

Экспериментальная установка, методика проведения исследований, конструкция применяемого приемника теплового излучения подробно изложена авторами в работах [3,4]. Метод исследования — радиационный. Этот метод считается универсальным и применим практически для всех веществ при любых температурах [5]. Суть метода заключается в чередовании визирования приемником излучения теплового потока с поверхности исследуемого образца и с модели абсолютно черного тела (АЧТ, ИВВ (Ideal Black Body)) при одинаковых температурах. Измеренные термоэлектродвижущие силы (ТЭДС) позволяют рассчитать ИС образца металла по выражению вида

$$\varepsilon_t = \varepsilon_{IBV} \frac{\alpha_2}{\alpha_1}, \quad (1)$$

где ε_{IBV} — ИС модели АЧТ (в соответствии с [6] принимается 0.96); α_1 — ТЭДС, развиваемая термоэлементом приемника излучения при замере модели АЧТ; α_2 — ТЭДС, развиваемая термоэлементом приемника излучения при замере образца металла.

Образцы циркония и гафния представляли собой массовые навески из прутков. Химический состав образцов по данным поставщика представлен в табл. 1, 2.

В качестве модели АЧТ применялся цилиндрический стакан из тантала. Температура модели АЧТ измерялась вдоль цилиндра в фиксированных трех точках по внешней поверхности, четвертая термомпара устанавливалась в отверстие доньшка модели. Для устранения концевых эффектов в креплениях модели АЧТ к тоководам применялись экраны из молибденовой фольги. Калибровка

Таблица 1. Состав исследованного циркония

Элемент	Zr+Hf	Al	Be	B	Hf	Fe	Ca	Cd	Si	Mn
Состав, mass.%	99.8	0.005	0.001	0.00005	0.05	0.03	0.02	0.00005	0.008	0.001
	Cu	Ni	Pb	Ti	Cr	N	O	C	Li	Mo
	0.003	0.01	0.005	0.005	0.02	0.005	0.05	0.008	0.0002	0.005

Таблица 2. Состав исследованного гафния

Элемент	Hf+Zr	Zr	N	Fe	Si	Ni	Ti	Al	Ca	Mg	Mn	C	Cr
Состав, mass.%	99.8	1	0.005	0.04	0.005	0.05	0.005	0.005	0.01	0.004	0.0005	0.01	0.003

приемника излучения по модели АЧТ производилась до температуры ~ 2800 К.

Опыты проводились в вакуумной камере с зачерненными стенками. Нагрев образцов осуществлялся непосредственным пропусканием через танталовую пластину (резистивный нагреватель) стабилизируемого регулируемого тока промышленной частоты. Перед экспериментом образцы отжигались в вакууме в течение 1 h при температуре ~ 1500 К. Серия измерений ИС проводилась как при увеличении температуры, так и при уменьшении с обязательной изотермической выдержкой перед каждым замером. Температура образцов измерялась вольфрам-рениевыми термопарами, установленными в заранее засверленные отверстия в приповерхностном слое. Измерения ИС образцов твердой фазы проводились в вакууме не выше 10^{-3} Ра. Измерения ИС образцов в жидкой фазе проводились в атмосфере подготовленного аргона. В экспериментах осуществлялся постоянный визуальный контроль состояния поверхности образцов. После проведения серии экспериментов проводилась оценка содержания основного химического элемента в образцах рентгенофлуоресцентным анализом с целью выявления возможной диффузии материала подложки в образец. Эти исследования показали, что изменение в химической чистоте образцов не произошло.

Погрешность полученных экспериментальных данных оценивалась по методике, изложенной в [7]. Расчет систематических погрешностей определения ИС металлов производился в соответствии с выражением (1). Случайные погрешности оценивались по разбросу полученных экспериментальных данных. Суммарная погрешность определения ИС составляла $\pm(5-8)\%$ и зависела от температуры эксперимента.

2. Результаты измерений

При исследовании циркония ($T_{melt} = 2133$ К [8]) авторами была получена температурная зависимость ε_t в диапазоне температур 410–2327 К (рис. 1). Данные ε_t сопоставлялись с литературными значениями в твердой и жидкой фазах [9,10].

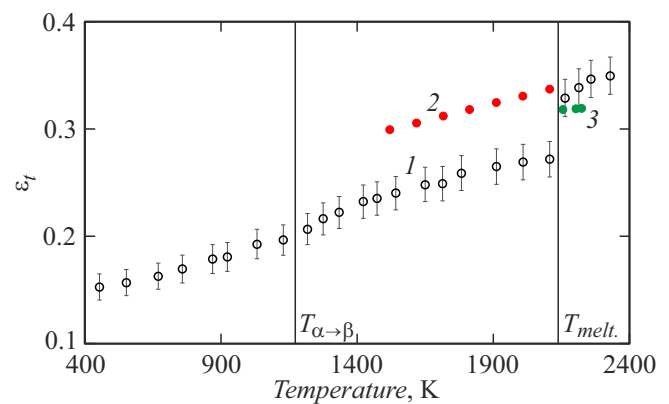


Рис. 1. Температурная зависимость ε_t циркония: 1 — результаты авторов; 2 — [9]; 3 — [10].

Данные из [9] получены путем линейной аппроксимации массива экспериментальных данных выражением вида

$$\varepsilon_t = 0.1842027 + 7.142254 \cdot 10^{-5} T, \quad (2)$$

где T — температура образца.

Данные из [10] получены путем линейной аппроксимации ряда экспериментальных точек выражением вида

$$\varepsilon_t = 0.317 + 1.77 \cdot 10^{-5} (T - T_{melt}), \quad (3)$$

где значение T_{melt} циркония принималось равным 2128 К; T — температура образца.

Полиморфный $\alpha \rightarrow \beta$ -переход циркония при температуре 1147 К [11] авторами не зафиксирован в связи с ограниченными техническими возможностями экспериментальной установки. Зафиксировано скачкообразное увеличение ε_t циркония на $\sim 21\%$ при фазовом переходе твердое тело–жидкость. Численные значения экспериментальных результатов сведены в табл. 3.

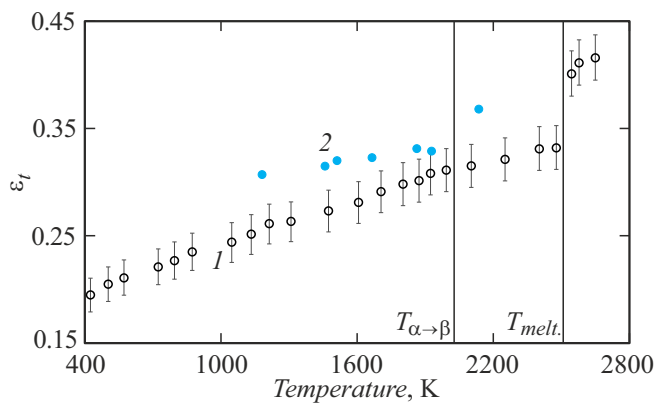
При исследовании гафния ($T_{melt} = 2506$ К [8]) была получена температурная зависимость ε_t в диапазоне температур 420–2648 К (рис. 2). Имеется удовлетворительное согласие с данными [12]. Начиная с 420 К, ε_t плавно увеличивается с ростом температуры. Полиморфный

Таблица 3. Значения ε_t циркония

T, K	ε_t	T, K	ε_t	T, K	ε_t	T, K	ε_t	T, K	ε_t	T, K	ε_t
410	0.151	835	0.177	1190	0.205	1451	0.234	1769	0.258	2158	0.328
510	0.155	890	0.179	1250	0.215	1522	0.239	1900	0.264	2210	0.338
630	0.161	1000	0.191	1310	0.221	1633	0.247	2000	0.268	2256	0.346
720	0.168	1100	0.195	1399	0.231	1698	0.248	2100	0.271	2327	0.349

Таблица 4. Значения ε_t гафния

T, K	ε_t	T, K	ε_t	T, K	ε_t	T, K	ε_t	T, K	ε_t	T, K	ε_t
420	0.195	790	0.227	1210	0.261	1702	0.291	1990	0.31	2475	0.332
500	0.205	870	0.235	1305	0.263	1800	0.298	2100	0.315	2542	0.401
570	0.211	1044	0.244	1472	0.273	1870	0.301	2250	0.321	2575	0.411
720	0.221	1130	0.251	1603	0.281	1920	0.308	2400	0.331	2648	0.416

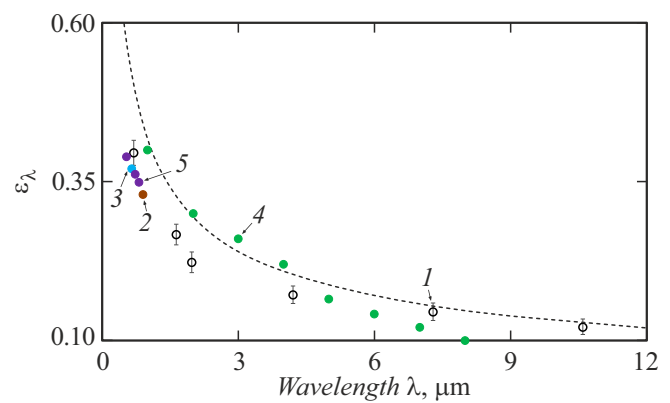
Рис. 2. Температурная зависимость ε_t гафния: 1 — результаты авторов; 2 — [12].

$\alpha \rightarrow \beta$ -переход гафния при температуре 2023 К [13] авторами также не зафиксирован по причине, указанной выше. Получено скачкообразное увеличение ε_t гафния на $\sim 20\%$ относительно твердой фазы при переходе в жидкое состояние. Численные значения экспериментальных результатов сведены в табл. 4.

Скачкообразное изменение ε_t в области фазового перехода первого рода объясняется разрушением кристаллической решетки при плавлении и переходом дальнего порядка металла в ближний [14].

Приведенный выше иллюстративный материал показывает наличие качественных совпадений с данными литературных источников по картине поведения ε_t в определенных температурных интервалах. Однако количественные значения ε_t по интенсивности имеют значительный разброс (до $\sim 24\%$ в твердой фазе по цирконию), что объясняется отличием в технических и методологических подходах в исследованиях (табл. 5).

При спектральных исследованиях ИС металлов применялись съемные узкополосные инфракрасные дисперсионные фильтры. Каждый фильтр имеет эффективную

Рис. 3. Волновая зависимость ε_λ циркония (твердая фаза): 1 — результаты авторов; 2 — [9]; 3 — [11]; 4 — [15]; 5 — [16]; штриховая линия — приближение Друде

длину волны [4]. Спектральные характеристики фильтров после серии опытов подтверждались проверкой на соответствующих спектрофотометрах.

При исследовании циркония в твердой фазе получена монотонно убывающая кривая ε_t в зависимости от длины волны (рис. 3). Сопоставление полученных значений ε_λ удовлетворительно коррелирует в коридоре доверительной вероятности с результатами других исследований [9,11,15,16].

Также на рис. 3 представлен результат теоретического расчета ε_λ по классической электромагнитной теории — приближение Друде [17]:

$$\varepsilon(\lambda, T) = 0.365 \left(\frac{\rho_0}{\lambda} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где ρ_0 — удельное электрическое сопротивление металла при заданной температуре эксперимента; λ — длина волны.

В расчетах использовались экспериментальные данные по ρ_0 циркония из [18].

Таблица 5. Экспериментальные разновидности исследования ϵ_r циркония и гафния

Авторы	Метод	Температура, К	Химическая чистота, %	Среда	Погрешность, %
[9]	Импульсный	1400–2000	99.9	Вакуум	2.5–3
[10]	Левитационный	1850–2220	99.9		3.6–7.2
[12]	Импульсный	1177–2174	99.3		2.4–5.6

Исследования жидкой фазы циркония в области плавления, представленные на рис. 4, наглядно иллюстрируют классическое изменение ϵ_λ от длины волны. Значения по ϵ_λ сопоставлены с результатами расчетов свойств циркония в области плавления на основе квантово-молекулярной теории [19]. Результаты теоретического расчета по приближению Друде показывают удовлетворительное совпадение с экспериментом авторов. Данные по ρ_0 взяты из рекомендаций [20].

Значения спектральной ИС гафния в твердой фазе плавно уменьшаются с увеличением длины волны (рис. 5).

Авторы [13] отмечают, что основной массив имеющихся экспериментальных данных по ϵ_λ гафния в твердой фазе исследовался в основном в узком спектральном диапазоне. Проведенный расчет в приближении Друде показал хорошее согласие с экспериментальными значениями. Данные по ρ_0 для расчета взяты из [18].

Авторами была получена плавно убывающая кривая ϵ_λ жидкого гафния от длины волны в диапазоне 0.69–10.2 μm (рис. 6). Проведенный поиск показал наличие единичного измерения [23] при $\lambda = 0.69 \mu\text{m}$. При расчете ϵ_λ в приближении Друде использовались данные по ρ_0 из [18]. Теоретический расчет показывает хорошее совпадение зависимости ϵ_λ от длины волны с экспериментальными результатами.

В табл. 6 сведены численные значения ϵ_λ циркония и гафния в области плавления.

Все расхождения по результатам ϵ_λ авторов с имеющимися на сегодняшний момент значениями других

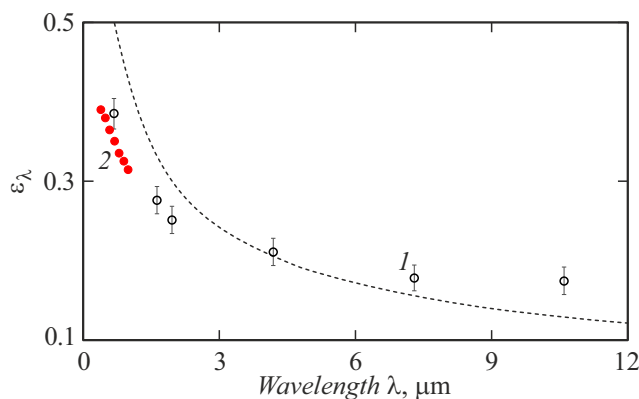


Рис. 4. Волновая зависимость ϵ_λ циркония (жидкая фаза): 1 — результаты авторов; 2 — [19]; штриховая линия — приближение Друде

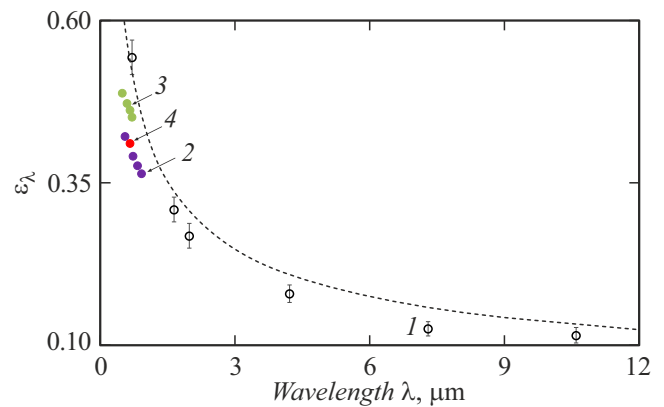


Рис. 5. Волновая зависимость ϵ_λ гафния (твердая фаза): \circ — результаты авторов; 1 — [16]; 2 — [21]; 3 — [22]; штриховая линия — приближение Друде

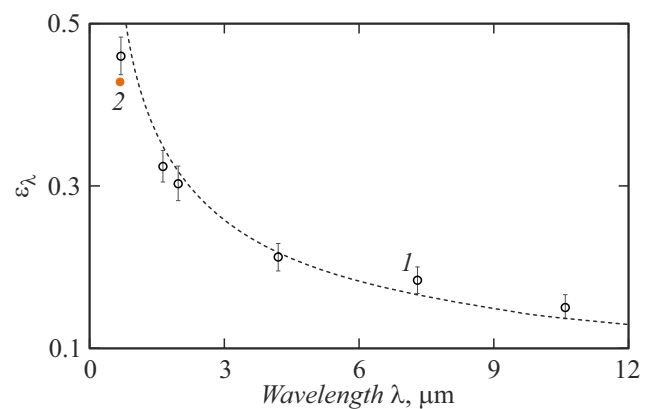


Рис. 6. Волновая зависимость ϵ_λ гафния (жидкая фаза): 1 — результаты авторов; 2 — [23]; штриховая линия — приближение Друде

работ могут быть объяснены как разновидностью применяемых методик эксперимента, так и химической чистотой образцов (табл. 7).

Заключение

Проведено комплексное исследование ИС металлических циркония и гафния в широком диапазоне температур. Полученные температурные зависимости ϵ_r металлов монотонно растут и скачкообразно изменяются в области точки плавления. Поведение ϵ_λ металлов в диа-

Таблица 6. Значения ϵ_λ циркония и гафния в области плавления

$\lambda, \mu\text{m}$	0.69	1.63	1.97	4.2	7.3	10.6
Цирконий ($T_{\text{exper.}} = 2090 \text{ K}$)						
ϵ_λ	0.395	0.267	0.223	0.172	0.145	0.121
Цирконий ($T_{\text{exper.}} = 2150 \text{ K}$)						
ϵ_λ	0.385	0.276	0.251	0.211	0.178	0.174
Гафний ($T_{\text{exper.}} = 2480 \text{ K}$)						
ϵ_λ	0.542	0.308	0.268	0.179	0.125	0.1154
Гафний ($T_{\text{exper.}} = 2530 \text{ K}$)						
ϵ_λ	0.462	0.325	0.304	0.213	0.184	0.151

Таблица 7. Экспериментальные разновидности исследования ϵ_λ циркония и гафния

Авторы	Метод	Температура, К	Химическая чистота, %	Среда	Погрешность, %
[11]	Импульсный	2100	99.8	Аргон	± 3.5
[15]	Индукционный	1678	99.99	Вакуум	± 4
[16]	Импульсный	1856–1981 2134–2292	Zr–99.8 Hf–96.9	Аргон	± 2
[22]	Левитационный	2471	99.7	Гелий	± 5
[23]	Импульсный	2510	99.95	Аргон	1.5–3

пазоне 0.69–10.6 μm показывает падение интенсивности с ростом длины волны. Прослеживается необходимость в дальнейшем подробном исследовании ИС циркония и гафния.

Список литературы

- [1] Е.О. Адамов, Ю.Г. Драгунов, В.В. Орлов, Л.П. Абаган. *Машиностроение. Машиностроение ядерной техники* (Машиностроение, М., 2005), т. 4. кн. 1.
- [2] V.P. Bobkov, L.R. Fokin, E.E. Petrov, V.V. Popov, V.N. Rumiantsev, A.I. Savvatimsky. *Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: a Tutorial and Collection of Data* (IAEA, Vienna, 2008)
- [3] Д.В. Косенков, В.В. Сагадеев, В.А. Аляев. *Теплофизика и аэромеханика*, **28** (6), 951 (2021). DOI: 10.1134/S0869864321060147
- [4] Д.В. Косенков, В.В. Сагадеев. *ЖТФ*, **92** (5), 715 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.05.52375.323-21
- [5] А.Е. Шейндлин (общ. ред.). *Излучательные свойства твердых металлов. Справочник* (Энергия, М., 1974)
- [6] Т. Бураковский, Е. Гизинский, А. Сая. *Инфракрасные излучатели* (Энергия, Л., 1978)
- [7] П.В. Новицкий, И.А. Зограф. *Оценка погрешностей результатов измерений* (Энергоатомиздат, Л., 1991)
- [8] Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев, Г.А. Хачкурузов, В.С. Юнгман, Г.А. Бергман, В.Ф. Байбуз, В.С. Иориш, Г.Н. Юрков, С.И. Горбов, Л.Ф. Куратова, Н.П. Ртищева, И.Н. Пржевальский, В.Ю. Зицерман, В.Я. Леонидов, Ю.С. Ежов, С.Э. Томберг, И.И. Назаренко, А.Л. Рогачкий, О.В. Дорофеева, М.С. Демидова. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание* (Наука, М., 1982), т. IV. кн. 1.
- [9] N. Milošević, K. Maglić. *Intern. J. Thermophys.*, **27** (4), 1140 (2006). DOI: 10.1007/s10765-006-0080-z
- [10] T. Ishikawa, Y. Ito, J. Okada, P.-F. Paradis, Yu. Watanabe, T. Masaki. *Measurement Sci. Technol.*, **23** (12), 125602 (2012). DOI: 10.1088/0957-0233/23/12/125602
- [11] И.И. Петрова, В.Э. Пелецкий, Б.Н. Самсонов. *ТВТ*, **38** (4), 584 (2000). DOI: 10.1007/BF02755802
- [12] N. Milošević, K. Maglić. *Intern. J. Thermophys.*, **27** (4), 530 (2006). DOI: 10.1007/s10765-006-0045-2
- [13] С.В. Онуфриев, В.А. Петухов, В.Р. Песочин, В.Д. Тарасов. *ТВТ*, **46** (2), 230 (2008). DOI: 10.1134/s10740-008-2008-8
- [14] В.К. Григорович. *Металлическая связь и структура металлов* (Наука, М., 1988)
- [15] G. Teodorescu, P. Jones, R. Overfelt, B. Guo. In: *Proceedings of the Sixteenth Symposium on Thermophysical Properties* (2006)
- [16] A. Cezairliyan, J. McClure, A. Miiller. *Intern. J. Thermophys.*, **15** (5), 993 (1994). DOI: 10.1007/BF01447109
- [17] R. Siegel, J.R. Howell. *Thermal Radiation Heat Transfer* (Taylor & Francis, NY., 2002)
- [18] T. Hüpf, C. Cagran, G. Pottlacher. *High Temperatures-High Pressures*, **51** (1), 1 (2022). DOI: 10.32908/hthp.v51.220711
- [19] M.A. Paramonov, D.V. Minakov, V.B. Fokin, D.V. Knyazev, G.S. Demyanov, P.R. Levashov. *J. Appl. Phys.*, **132** (6), 065102 (2022). DOI: 10.1063/5.0088504

- [20] В.Н. Коробенко. ТВТ, **39** (4), 566 (2001).
DOI: 10.1023/A:1017932122529
- [21] C. Tingwaldt, U. Schley, J. Verch, S. Takata. Optik, **22** (1), 48 (1965).
- [22] M. Rösner-Kuhn, K. Drewes, H. Franz, M.G. Frohberg. Mater. Sci. Eng., **A308** (1), 60 (2001).
DOI: 10.1016/S0921-5093(00)02044-X
- [23] G. Pottlacher, K. Boboridis, C. Cagran, T. Hüpf, A. Seifter, B. Wilthan. AIP Conf. Proc., **1552**, 704 (2013).
DOI: 10.1063/1.4819628