

УДК 538.953

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИХ КАДМИЯ И ЦИНКА

© 2024 Д. В. Косенков*, В. В. Сагадеев

ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия

E-mail: dmi-kosenkov@yandex.ru

Поступило в редакцию: 10.07.2024

После доработки 17.08.2024

Принята к публикации 26.08.2024

Представлены результаты экспериментального исследования нормальной интегральной и нормальной спектральной излучательной способности технических кадмия и цинка. Выбор объектов исследования был обусловлен отсутствием литературных данных по излучательной способности этих металлов в открытой печати. Измерения проведены абсолютным радиационным способом в атмосфере инертного газа. Получены результаты изменения интенсивности нормальной интегральной излучательной способности в зависимости от температуры с фиксацией броска в области фазового перехода. Нормальная спектральная излучательная способность твердых полированных металлов в области плавления исследована от 0.26 до 10.6 μm . Проведен вычислительный эксперимент по приближениям Фута и Друде.

Ключевые слова: излучательная способность, кадмий, цинк, твердая полированная фаза, жидкая фаза, область фазового перехода

DOI: 10.31857/S0235010624050057

ВВЕДЕНИЕ

В металлургической практике для теплотехнических расчетов часто необходимо знание свойств теплового излучения металлов и сплавов в широком диапазоне температур и длин волн [1–4]. В бесконтактной радиационной пирометрии также необходимы знания этих параметров. Любое тепловое излучение несет важную информацию об электронном строении твердого и жидкого состояния кристаллической решетки.

Достоверно и детально тепловое излучение металлов исследовано не достаточно. Имеющиеся сведения об излучательной способности технических металлов немногочисленны или выполнены в узких тепловых коридорах [3, 5, 6].

В настоящей статье представляются экспериментальные результаты исследования нормальной интегральной излучательной способности – ϵ_m и нормальной спектральной излучательной способности – $\epsilon_{\lambda n}$ технических образцов металлических кадмия и цинка (табл. 1). Цинк и кадмий относятся к побочным полуметаллам второй группы пятого периода.

Все эксперименты проведены на установке, технические характеристики которой достаточно подробно опубликованы ранее [7, 8]. Оценка погрешности эксперимента, проведенная авторами, по методике, изложенной в [9], составила $\pm 3 \div 5\%$.

Таблица 1. Химический состав исследованных образцов

Металл	Марка	Массовая доля, не менее	Массовая доля примесей, не более						
			Zn	Pb	Fe	Cu	Tl		
Кадмий	Кд1	99.93	0.005	0.03	0.003	0.01	0.01		
			Cd	Pb	Fe	Cu	Sn	As	Al
Цинк	Ц1	99.95	0.01	0.02	0.01	0.002	0.001	$5 \cdot 10^{-4}$	0.005

Кадмий широко используется в качестве конструкционного материала органов регулирования ядерных реакторов на тепловых нейтронах [10]. В последнее время цинк используют в качестве добавки к теплоносителю первых контуров энергоблоков в процессе эксплуатации [10, 11].

Так как металлурги редко работают с большим перегревом жидких фаз и они более заинтересованы в выявлении свойств жидких металлов в области температур близких к области плавления или чуть выше нее, все проведенные исследования были ограничены по температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исследованиях твердой полированной фазы кадмия (рис. 1) получена монотонно возрастающая кривая ϵ_m с броском при температуре плавления ($T_{пл.} = 594$ К [12]). В жидкой фазе исследования наблюдается полого-возрастающая кривая интенсивности, ограниченная температурой 870 К. Сопоставление результатов ϵ_m жидкой фазы к твердой показало рост порядка 113%.

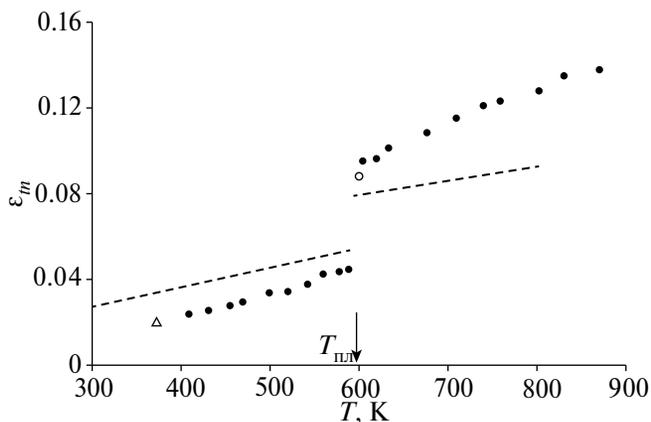


Рис. 1. Зависимость ϵ_m кадмия от температуры: • – результаты авторов; ○ – [13]; Δ – [14]; штриховая линия – расчет по приближению Фуга.

Литературный поиск выявил наличие единичных данных ϵ_m по твердой полированной и жидкой фазам [13, 14].

Проведенный авторами вычислительный эксперимент по приближению Фута [3] дал завышенные значения интенсивности ϵ_m на 15% в твердой фазе и заниженные значения порядка 30% в жидком состоянии. При этом в расчетах использовались справочные данные по удельному электрическому сопротивлению кадмия [12, 15].

Поведение ϵ_m кадмия с повышением температуры объясняется наличием гексагональной кристаллической решетки, которая в твердом состоянии имеет ковалентную или смещающуюся ковалентно-металлическую связь. При плавлении у кадмия направленные связи частично переходят в металлические, а окончательный переход происходит при температурах заметно выше точки плавления металла. У этого металла характер связи не меняется при плавлении и переход валентных электронов в электронный газ происходит постепенно при дальнейшем повышении температуры расплава. При плавлении кадмия происходит перестройка ближнего порядка кристаллической решетки. Часть электронов при плавлении переходит в электронный газ, образуя переходную структуру от гексагональной кристаллической к плотноупакованной системе с частичным разрушением ковалентных связей. Изменение физических величин при плавлении свидетельствует о соответствии структур твердого и жидкого состояния металла вблизи точки плавления [16].

В исследованиях твердой полированной фазы цинка (рис. 2) зафиксирована возрастающая кривая ϵ_m с броском при температуре плавления ($T_{пл.} = 693$ К [12]). В жидкой фазе наблюдается продолжение роста интенсивности до температуры 943 К. Сопоставление результатов ϵ_m жидкой фазы к твердой показало рост порядка 150%. Такое поведение ϵ_m цинка происходит в следствии полного отделения валентных электронов с их переходом в свободное состояние. Но плотность электронного газа недостаточна для перекрытия внешних электронных d – оболочек ионов. В результате в жидком состоянии вблизи точки плавления структура ближнего порядка соответствует плотнейшей упаковке сферических ионов. Увеличение объема металла при

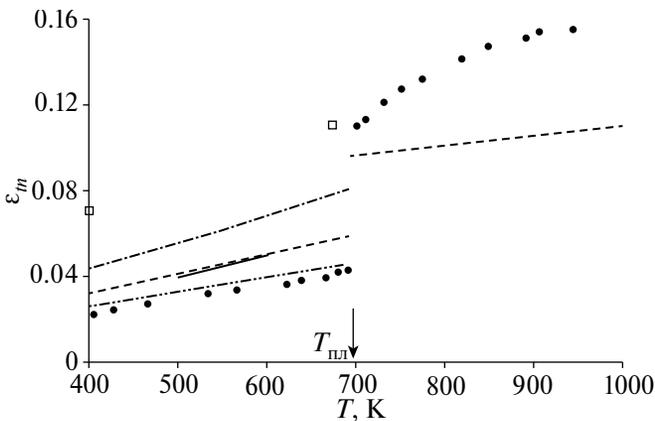


Рис. 2. Зависимость ϵ_m цинка от температуры: • – результаты авторов; □ – [6]; штрих-двойная пунктирная линия – [14]; штрих-пунктирная линия – расчет по методике [17]; сплошная линия – [18]; штриховая линия – расчет по приближению Фута.

плавлении составляет приблизительно 4% и объясняется образованием вакансий. Изменение величин электросопротивления (жидкость/твердое = 2.11), что характерно для металлов, не меняющих ближний порядок при плавлении с сохранением плотно упакованной структуры направленных связей. В жидком состоянии структура цинка соответствует структуре кристалла. Плотно упакованные слои в решетке цинка слабо связаны друг с другом, вследствие очень низкой концентрации электронного газа, образующегося в результате спорадического отделения некоторых электронов. Свободные электроны появляются при кратковременном разрушении отдельных направленных связей, являющихся сравнительно непрочными, на что указывает большие межатомные расстояния [16].

Проведенный авторами вычислительный эксперимент по приближению Фуга показал завышенные значения интенсивности ϵ_m цинка на 40% в твердой фазе и заниженные значения порядка 34% в жидком состоянии. При этом в расчетах использовались справочные данные по удельному электрическому сопротивлению [15, 19].

Авторами так же был использован подход расчета ϵ_m по методике [17], где сопоставление показало удовлетворительную сходимость, как с экспериментом, так и с классической электромагнитной теорией.

В таблицы 2 и 3 сведены численные экспериментальные значения ϵ_m исследованных металлов в зависимости от температуры.

При спектральных исследованиях $\epsilon_{\lambda n}$ твердых полированных кадмия и цинка применялись съемные узкополосные инфракрасные дисперсионные фильтры. Каждый фильтр имеет эффективную длину волны. Всего было использовано 9 фильтров, перекрывающих диапазон длин волн от 0.26 до 10.6 μm .

Численные экспериментальные значения $\epsilon_{\lambda n}$ исследованных металлов представлены в таблице 4.

Таблица 2. Значения ϵ_m кадмия

T, K	ϵ_m								
410	0.023	500	0.033	578	0.043	633	0.101	761	0.123
432	0.025	520	0.034	589	0.044	677	0.108	791	0.128
456	0.027	543	0.037	605	0.095	710	0.115	823	0.135
470	0.029	560	0.042	620	0.096	740	0.121	860	0.138

Таблица 3. Значения ϵ_m цинка

T, K	ϵ_m								
405	0.022	565	0.033	680	0.042	730	0.121	847	0.147
427	0.024	621	0.036	690	0.043	751	0.127	890	0.151
465	0.027	638	0.038	700	0.110	774	0.132	905	0.154
533	0.032	665	0.039	710	0.113	818	0.141	943	0.155

Таблица 4. Значения $\varepsilon_{\lambda n}$ кадмия и цинка

$\lambda, \mu\text{m}$	кадмий	цинк
	$T_{\text{эксп.}} = 582 \text{ K}$	$T_{\text{эксп.}} = 685 \text{ K}$
	$\varepsilon_{\lambda n}$	
0.26	0.224	0.236
0.42	0.192	0.212
0.69	0.151	0.156
0.99	0.134	0.141
1.63	0.105	0.107
1.97	0.091	0.096
4.2	0.065	0.069
7.3	0.047	0.058
10.6	0.042	0.048

Исследование твердой полированной фазы кадмия было проведено при температуре 582 К. Получена полого убывающая кривая $\varepsilon_{\lambda n}$ в зависимости от длины волны (рис. 3). Также на рис. 3 представлен результат теоретического расчета $\varepsilon_{\lambda n}$ по классической электромагнитной теории – приближение Друде [20]. Приближение связывает два свойства – излучательную способность и удельное электрическое сопротивление по спектру. В расчетах использовались справочные данные по удельному электрическому сопротивлению кадмия [15]. Полученная картина распределения монохроматических изотерм с температурным шагом в 100 К (рис. 3) показывает наличие подобия в поведении излучения.

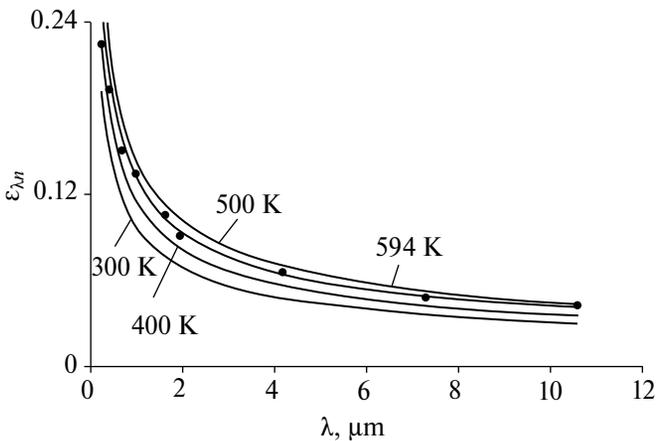


Рис. 3. Волновая зависимость $\varepsilon_{\lambda n}$ кадмия (твердая полированная фаза): • – результаты авторов; сплошные линии – расчет по приближению Друде

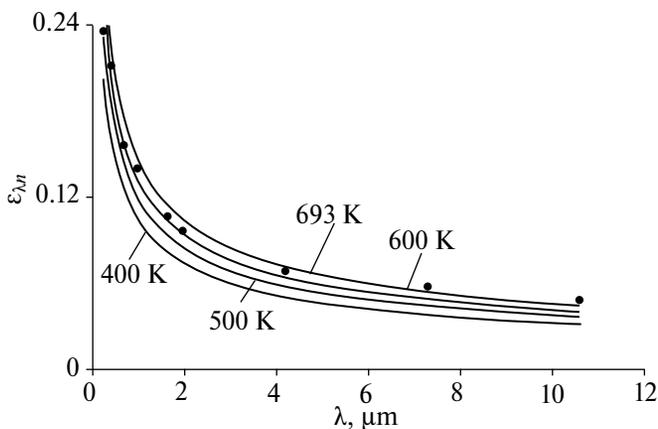


Рис. 4. Волновая зависимость $\epsilon_{\lambda n}$ цинка (твердая полированная фаза): • – результаты авторов; сплошные линии – расчет по приближению Друде.

Экспериментальные значения $\epsilon_{\lambda n}$ цинка в твердой полированной фазе при температуре эксперимента 685 К плавно уменьшаются с увеличением длины волны (рис. 4).

По аналогии с кадмием на рис. 4 представлен результат теоретического расчета $\epsilon_{\lambda n}$ цинка по приближению Друде. В расчетах использовались справочные данные по удельному электрическому сопротивлению [15]. Получены также подобные изотермы $\epsilon_{\lambda n}$ с температурным шагом в 100 К.

Возможность сопоставления полученных экспериментальных значений $\epsilon_{\lambda n}$ кадмия и цинка с результатами других авторов невозможна в связи с их отсутствием в открытой печати.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Излучательная способность кадмия и цинка в твердой полированной фазе монотонно возрастает и скачкообразно увеличивается в области плавления. В жидкой фазе рост ϵ_m продолжается до температуры приостановки опыта. Величина скачка излучательной способности у металлов различна и зависит от индивидуальных свойств. Выявленный характер зависимости $\epsilon_m = f(T)$ объясняется структурными изменениями кристаллической решетки металлов при плавлении.

Сделана попытка исследования $\epsilon_{\lambda n}$ кадмия и цинка в интервале длин волн от 0.26 до 10.6 μm твердой полированной фазы в области плавления. Излучательная способность уменьшается с увеличением длины волны.

Получены удовлетворительные корреляции вычислительных экспериментов по приближениям Фута и Друде, связывающие удельное электрическое сопротивление с излучательной способностью.

Сделан вывод о необходимости создания массива экспериментальных значений излучательной способности металлов для полного понимания природы теплового излучения веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением. М.: Мир. 1975.
2. Блох А.Г., Журавлев Ю.А., Рыжков Л.Н. Теплообмен излучением: Справочник. М.: Энергоатомиздат. 1991.
3. Излучательные свойства твердых материалов: Справочник / Под ред. А.Е. Шейндлина. М.: Энергия. 1974.
4. Michael F. Modest. Radiative Heat Transfer. NY.: Elsevier. 2012.
5. Сагадеев В.В. Тепловое излучение жидких бинарных металлических систем // Расплавы. 2010. 2. № 7. С. 54–60.
6. Touloukian Y.S., DeWitt. D.P. Thermal radiative properties: metallic elements and alloys. Vol. 7. Thermophysical properties of matter. IFI/Plenum. NY., 1970.
7. Косенков Д.В., Сагадеев В.В., Аляев В.А. Степень черноты ряда металлов VIII группы периодической системы // Теплофизика и аэромеханика. 2021. 28. № 6. С. 951–956.
8. Косенков Д.В., Сагадеев В.В., Аляев В.А. Исследование теплового излучения элементов подгруппы титана с учетом фазовых переходов // Журнал технической физики. 2021. 91. № 7. С. 1090–1092.
9. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат. 1991.
10. Адамов Е.О., Драгунов Ю.Г., Орлов В.В. и др. Машиностроение. Машиностроение ядерной техники. Том 4. Кн. 1. М.: Машиностроение. 2005.
11. Weiqiang S., Hu X., Shuran M. and etc. Research on the effects of corrosion resistant zinc injection in primary circuit of large-scale PWR plants on core crud amount // AIP Advances. 2022. № 12. P. 055221.
12. Takamichi I., Roderick I.L. Guthrie the thermophysical properties of metallic liquids. Vol. 2: Predictive models. Oxford University Press. Oxford. 2015.
13. Шварев К.М., Баум Б.А. К оценке излучательных характеристики металлов в рамках классической электронной теории // Изв. Вузов. Сер. Физика. 1978. № 1. С. 7–10.
14. Siegel R., Howell J.R. Thermal Radiation Heat Transfer. NY.: Taylor & Francis. 2010.
15. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия. 1989.
16. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука. 1988.
17. Ancona E., Kezerashvili R. Temperature restrictions for materials used in aerospace industry for the near-Sun orbits // 67th International Astronautical Congress (IAC). Acta Astronautica. 2016. P. 1–6.
18. Jones J. M., Mason P. E., Williams A. A compilation of data on the radiant emissivity of some materials at high temperatures // Journal of the Energy Institute. 2019. 92. P. 523–524.
19. HüpfT., Cagran C., Pottlacher G. High temperature thermophysical properties of 22 pure metals / High Temperatures-High Pressures. 2022. 51. №1. P. 1–152.
20. Свет Д.Я. Оптические методы измерения истинных температур. М.: Наука. 1982.

EMISSIVENESS OF TECHNICAL CADMIUM AND ZINC

D. V. Kosenkov*, V. V. Sagadeev

*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "KNITU", Kazan, Russia***E-mail: dmi-kosenkov@yandex.ru*

The results of an experimental study of the normal integral and normal spectral emissivity of technical cadmium and zinc are presented. The choice of the objects of study was due to the lack of literature data on the emissivity of these metals in the open press. The measurements were carried out by the absolute radiation method in an inert gas atmosphere. The results of the change in the intensity of the normal integral emissivity depending on the temperature with the fixation of the surge in the phase transition region are obtained. The normal spectral emissivity of solid polished metals in the melting region was investigated from 0.26 to 10.6 μm . A computational experiment was conducted using the Foote and Drude approximations.

Keywords: emissivity, cadmium, zinc, solid polished phase, liquid phase, phase transition region

REFERENCES

1. Zigel' R., Khauell Dzh. Teploobmen izlucheniym [Radiation heat transfer]. M.: Mir. 1975. [In Russian].
2. Blokh A.G., Zhuravlev Yu.A., Ryzhkov L.N. Teploobmen izlucheniym [Radiation Heat Transfer]: Handbook. M.: Energoatomizdat. 1991. [In Russian].
3. Izluchatel'nyye svoystva tverdykh materialov [Radiative properties of solid materials]: Handbook / Ed. by A.E. Sheindlin. M.: Energiya. 1974. [In Russian].
4. Michael F. Modest. Radiative Heat Transfer. NY.: Elsevier. 2012.
5. Sagadeev V.V. Teplovoye izlucheniye zhidkikh binarnykh metallicheskiykh sistem [Thermal radiation of liquid binary metallic systems] // Rasplavy. 2010. 2. № 7. P. 54–60. [In Russian].
6. Touloukian Y.S., DeWitt. D.P. Thermal radiative properties: metallic elements and alloys. Vol. 7. Thermophysical properties of matter. IFI/Plenum. NY. 1970.
7. Kosenkov D.V., Sagadeev V.V., Alyayev V.A. Stepen' chernoty ryada metallov VIII gruppy periodicheskoy sistemy [The degree of emissivity of a number of metals of group VIII of the periodic table] // Teplofizika i aeromekhanika. 2021. 28. № 6. P. 951–956. [In Russian].
8. Kosenkov D.V., Sagadeev V.V., Alyayev V.A. Issledovaniye teplovogo izlucheniya elementov podgruppy titana s uchetom fazovykh perekhodov [Study of thermal radiation of elements of the titanium subgroup taking into account phase transitions] // Zhurnal tekhnicheskoy fiziki. 2021. 91. № 7. P. 1090–1092. [In Russian].
9. Novitskiy P.V., Zograf I.A. Otsenka pogreshnostey rezul'tatov izmereniy [Estimation of errors in measurement results]. L.: Energoatomizdat. 1991. [In Russian].
10. Adamov Ye.O., Dragunov Yu.G., Orlov V.V. Mashinostroyeniye. Mashinostroyeniye yadernoy tekhniki [Mechanical engineering. Mechanical engineering of nuclear technology]. Vol. 4. Book 1. M.: Mashinostroyeniye. 2005. [In Russian].
11. Weiqiang S., Hu X., Shuran M. and etc. Research on the effects of corrosion resistant zinc injection in primary circuit of large-scale PWR plants on core crud amount // AIP Advances. 2022. № 12. P. 055221.
12. Takamichi I., Roderick I.L. Guthrie the thermophysical properties of metallic liquids. Vol. 2: Predictive models. Oxford University Press. Oxford. 2015.

13. Shvarev K.M., Baum B.A. K otsenke izluchatel'nykh kharakteristiki metallov v ramkakh klassicheskoy elektronnoy teorii [On the assessment of the radiative characteristics of metals within the framework of classical electron theory] // *Izv. Vuzov. Fizika*. 1978. № 1. P. 7–10. [In Russian].
14. Siegel R., Howell J.R. *Thermal Radiation Heat Transfer*. NY.: Taylor & Francis. 2010.
15. Zinov'yev V.Ye. *Teplofizicheskiye svoystva metallov pri vysokikh temperaturakh*. [Thermophysical properties of metals at high temperatures] M.: Metallurgiya. 1989. [In Russian].
16. Grigorovich V.K. *Metallicheskaya svyaz' i struktura metallov* [Metallic bond and structure of metals]. M.: Nauka. 1988. [In Russian].
17. Ancona E., Kezerashvili R. Temperature restrictions for materials used in aerospace industry for the near-Sun orbits // 67th International Astronautical Congress (IAC). *Acta Astronautica*. 2016. P. 1–6.
18. Jones J. M., Mason P. E., Williams A. A compilation of data on the radiant emissivity of some materials at high temperatures // *Journal of the Energy Institute*. 2019. **92**. P. 523–524.
19. Hüpf T., Cagran C., Pottlacher G. High temperature thermophysical properties of 22 pure metals / *High Temperatures-High Pressures*. 2022. **51**. №1. P. 1–152.
20. Svet D.Ya. *Opticheskiye metody izmereniya istinnykh temperature* [Optical methods for measuring true temperatures]. M.: Nauka. 1982. [In Russian].