

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ И ПОКРЫТИЙ ДЛЯ НИХ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

О. Е. Авдошина, Е. Н. Макейкин, К. Р. Мансуров, С. В. Маркин

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» ИЛФИ, г. Саров Нижегородской обл.

Проблема определения оптических характеристик конструкционных материалов, таких как излучательная способность и коэффициент отражения является актуальной и нерешенной до конца. Излучательная способность является одним из ключевых физических параметров, который во многом определяет лучистый теплообмен [1–3].

В работе представлены результаты измерения нормально-полусферической излучательной способности (степени черноты) по методике, разработанной в ИЛФИ РФЯЦ-ВНИИЭФ, образцов из жаропрочных сплавов 12X18H10T, ВЖ159-ИД, ПХ26Ю6, Pt+Rh и покрытий из углерода, Al_2O_3 , ZrO_2 , Ir, YSZr, Ir+YSZr и NTi в диапазоне длин волн 1–15 мкм как в процессе быстрого нагрева в воздухе излучением иттербиевого волоконного лазера до температур ~ 1200 °С, так и в процессе последующего охлаждения после отключения греющего излучения. В программной среде LabVIEW создана программа «Эпсилон-М», позволяющая проводить расчетное моделирование зависимости излучательной способности от температуры на примере образца из нержавеющей стали с учетом ее окисления на воздухе. В ходе проведенного численного моделирования получено удовлетворительное согласие расчета с полученными экспериментальными результатами и имеющимися литературными данными.

По результатам проведенных экспериментов определены температурные диапазоны применимости исследованных материалов.

Теоретическая часть

Спектральная (монохроматическая) излучательная способность $\varepsilon(\lambda, T)$ определяется как отношение плотности потока излучения реального и абсолютно черного тел, имеющих одинаковую температуру. Используя понятие яркостной температуры, то есть такой температуры АЧТ $T_{\text{я}}$, при которой плотность потока (яркость) его монохроматического излучения равна плотности потока монохроматического излучения реального тела, из формулы Планка расчетное соотношение для определения спектральной степени черноты имеет вид [3]:

$$\varepsilon(\lambda, T) = \frac{e(\lambda, T)}{e_b(\lambda, T)} = \frac{\frac{C_1}{\lambda^5 (\exp(C_2/\lambda T_{\text{я}}) - 1)}}{\frac{C_1}{\lambda^5 (\exp(C_2/\lambda T) - 1)}}. \quad (1)$$

С помощью используемого промышленного пирометра «Кельвин Компакт 1300» яркостная температура измеряется в широком диапазоне длин волн от $\lambda_1 = 1$ до $\lambda_2 = 15$ мкм, т. е. среднеинтегральная степень черноты в этом широком спектральном диапазоне $\varepsilon(T)_{\lambda_1}^{\lambda_2}$ определяется по формуле:

$$\varepsilon(T)_{\lambda_1}^{\lambda_2} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{C_1}{\lambda^5 (\exp(C_2/\lambda T_{\text{я}}) - 1)} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{C_1}{\lambda^5 (\exp(C_2/\lambda T) - 1)} d\lambda}. \quad (2)$$

Естественно, при этом необходимо независимым способом измерить истинную температуру излучаемой поверхности тела, например, с помощью термопары.

Модель излучательной способности при окислении металла

Взаимодействие кислорода воздуха с нагретым металлом или сплавом вызывает образование на его поверхности окисной пленки [4]. Закон, определяющий кинетику коррозии металла с учетом постоянной температуры T , при которой эта реакция протекает, имеет вид:

$$x^{\gamma} = K_0 \exp(-E_0/RT) \tau, \quad (3)$$

При переменной температуре реакции $T(t)$ закон роста окисной пленки имеет вид:

$$x^{\gamma} = \int_0^{t=\tau} K_0 \exp(-E_0/RT(t)) dt, \quad (4)$$

где K_0 – константа Аррениуса; E_0 – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Реальный процесс коррозии металлов и сплавов, характеризуется одновременным протеканием нескольких реакций образования различных соединений, поэтому в химической кинетике применяется упрощенный способ, когда все эти реакции заменяются одной формальной брутто-реакцией $Me + 0,5O_2 = MeO$. Кинетические параметры такой реакции E_0 и K_0 подбираются по экспериментальным данным [4]. При расчетном моделировании температурной зависимости излучательной способности применяется именно такой подход.

Оптические свойства (излучательная способность и коэффициент отражения) металлических поверхностей, покрытых слоем окислов, в значительной степени определяются толщиной этого слоя окислов [1, 5]. Из теории отражения падающей электромагнитной волны на поверхность, покрытой пленкой получена расчетная формула для определения коэффициента отражения [5]:

$$\rho = 1 - \varepsilon = \frac{\rho_2^2 e^{\alpha} + 2\rho_2\rho_1 \cos(\beta_2 - \beta_1 + \xi) + \rho_1^2 e^{-\alpha}}{e^{\alpha} + 2\rho_2\rho_1 \cos(\beta_2 + \beta_1 - \xi) + \rho_2^2\rho_1^2 e^{-\alpha}}. \quad (5)$$

Практическая реализация методики

Схема проведения экспериментов по определению степени черноты образцов, нагреваемых при воздействии непрерывного ЛИ, приведена на рис. 1. Подробное описание изложено в работе [6].

Волоконный лазер генерировал непрерывное излучение длиной волны 1,07 мкм мощностью до 1,5 кВт. ЛИ расширялось до необходимых размеров плосковыпуклой линзой с фокусным расстоянием $f = 21$ см, попадало на графитовый конвертер и нагревало его. В свою очередь конвертер нагревал образец, который был вплотную прижат к нему. Температура образца измерялась пирометром «Кельвин» и хромель-алюмелевой термопарой, приваренной точечной конденсаторной сваркой в центре рабочей поверхности образца. Подробное описание методики изложено в работе [6].

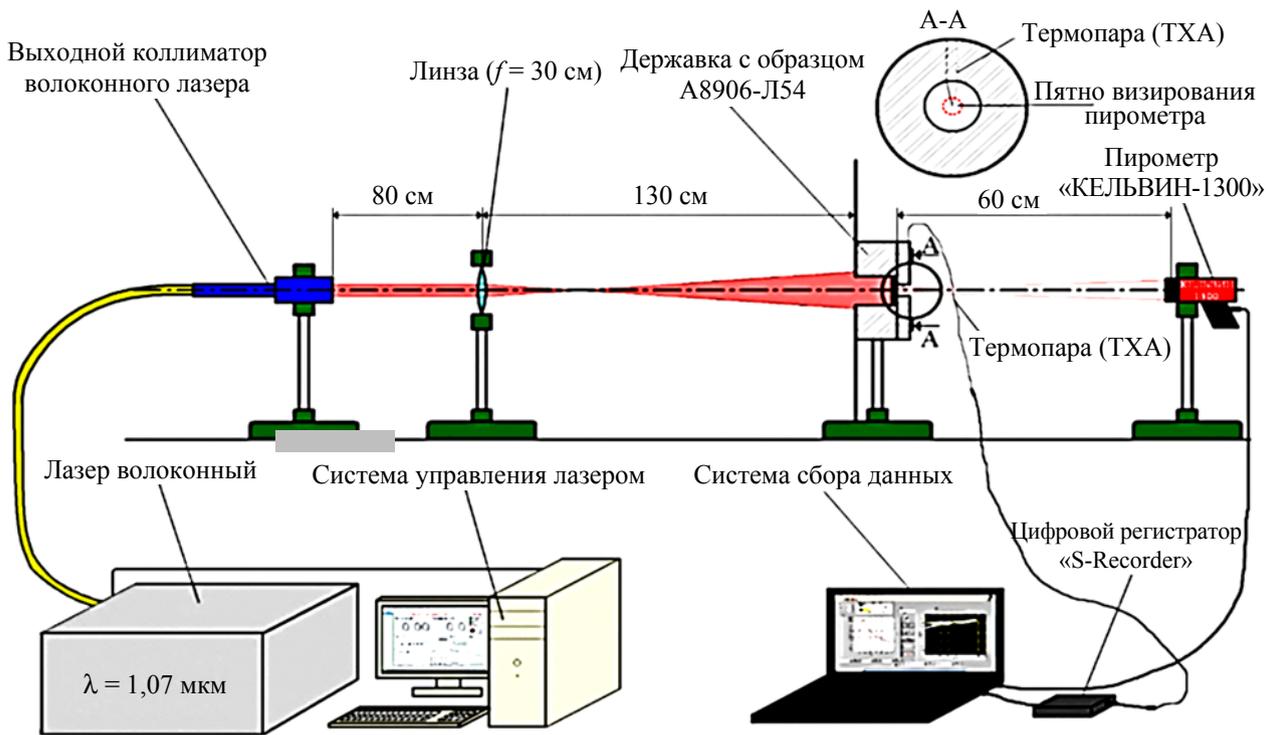


Рис. 1. Схема проведения экспериментов

Результаты экспериментов и численного моделирования

Проведены измерения излучательной способности образцов из жаропрочных конструкционных материалов, широко применяемых в промышленности: 12Х18Н10Т, ВЖ159-ИД, ЭП912, ПХ26Ю6, Pt+Rh, а также покрытий из углерода, Al_2O_3 , ZrO_2 , Ir, YSZr, YSZr+Ir и NTi, в диапазоне длин волн 1–15 мкм как в процессе быстрого нагрева в воздухе излучением иттербиевого волоконного лазера до температур ~ 1200 °С, так и в процессе последующего охлаждения после отключения греющего излучения.

Излучательная способность образцов из жаропрочных сплавов 12Х18Н10Т, ВЖ159-ИД, ЭП912, ПХ26Ю6, Pt+Rh

Были получены зависимости излучательной способности жаропрочных сплавов от температуры. Из рис. 2 видно, что с ростом температуры можно выделить две группы. К первой группе относятся сплавы 12Х18Н10Т, ВЖ159-ИД и ЭП912 – это сплавы, поверхность которых деградирует, т. е. степень черноты необратимо возрастает. Интенсивный рост начинается при температуре 700 °С и связан с образованием окисной пленки на поверхности образцов. Ко второй группе относятся ПХ26Ю6 и Pt+Rh (20 %Rh). Их поверхность не изменяется с ростом температуры, а незначительный рост излучательной способности носит обратимый характер. Этот факт согласуется с имеющимися литературными данными [7].

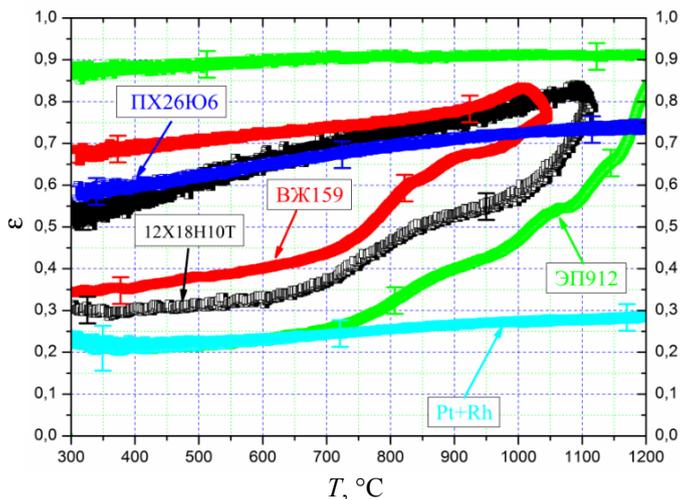


Рис. 2. Зависимость излучательной способности образцов различных сплавов от температуры в цикле «нагрев – охлаждение»

Влияние предварительной обработки на начальное значение степени черноты

Исследования по влиянию предварительной обработки на начальное значение излучательной способности проводились при следующих начальных условиях:

- в состоянии поставки (без механической и термической обработки);
- полировка (Ra 0,32–0,63);
- термообработка при 900 °С в течение 45 ч;
- химическая пассивация;
- «зачернение».

Из полученных данных видно, что образцы с полировкой и химической пассивацией имеют низкое начальное значение степени черноты по сравнению с исходным состоянием поверхности ВЖ159 (см. рис. 3). Интенсивный рост окисной пленки также смещается в сторону более высоких температур (950–1000 °С). Образец с термообработкой при 900 °С напротив, имеет высокое начальное значение степени черноты, незначительно возрастающее в соответствии с законом Хагена–Рубенса при нагреве в отсутствие интенсивного роста окисной пленки.

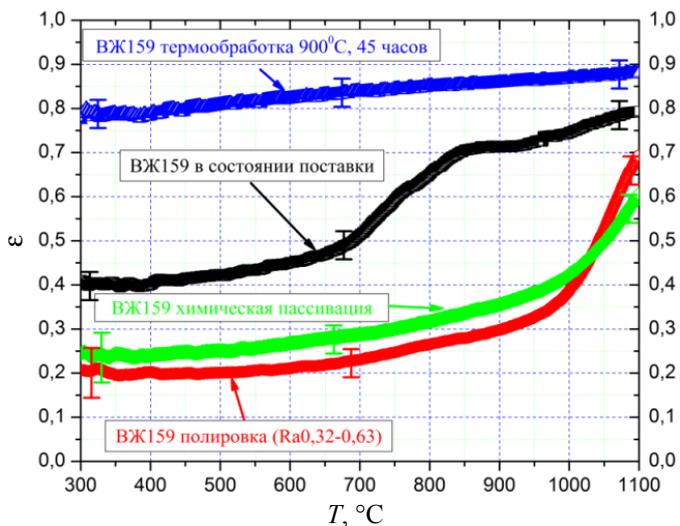


Рис. 3. Зависимости излучательной способности ВЖ159 с различными начальными условиями от температуры на стадии «нагрев»

Интересно поведение степени черноты образца из нержавеющей стали, предварительно «зачерненного» слоем сажи. Как видно из рис. 4, в первом цикле нагрева при температуре высокая исходная степень черноты образца уменьшается до 0,35 при температуре 800 °С и спадает до 0,25 при последующем охлаждении до начальной температуры. После остывания образца до начальной температуры проведен второй цикл «нагрев – охлаждение». При последующем нагреве до 1000 °С излучательная способность монотонно возрастает до 0,45, после чего происходит резкое увеличение $\varepsilon(T)$ до 0,8 при росте температуры до 1250 °С. При дальнейшем охлаждении до $T = 300$ °С степень черноты спадает до $\sim 0,6$.

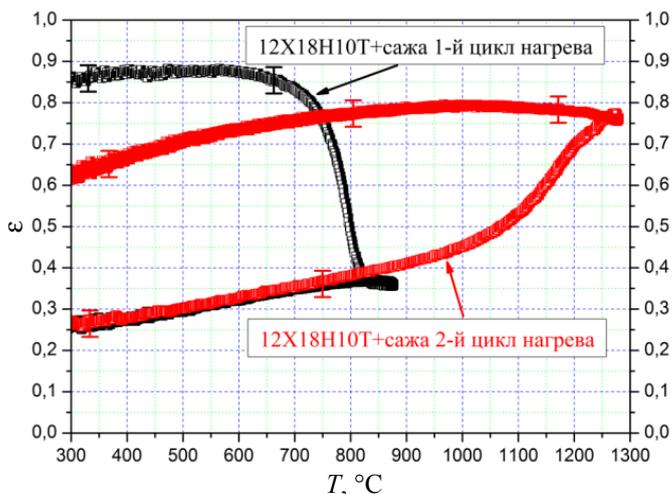


Рис. 4. Зависимость степени черноты покрытий из углерода на образце из стали 12X18H10T от температуры в двух циклах «нагрев – охлаждение»

Такое поведение можно объяснить тем, что углерод, входящий в состав слоя сажи, при взаимодействии с кислородом воздуха образует летучий оксид, который «облетает» при дальнейшем нагреве. Второй цикл нагрева является характерным для 12X18H10T с образованием окисной пленки и соответствующем росте излучательной способности.

Излучательная способность покрытий из углерода, Al_2O_3 , ZrO_2 , NTi, Ir, YSZr и YSZr+Ir

На рис. 5 приведена зависимость степени черноты образцов из нержавеющей стали 12X18H10T с покрытием из оксида алюминия различной толщины от температуры. Для образцов с покрытием из оксида алюминия толщиной ~ 500 мкм степень черноты с увеличением температуры монотонно уменьшается от 0,8 до 0,5 с последующим возрастанием до начальных значений на стадии охлаждения. С уменьшением толщины ~ 150 мкм степень черноты защитного покрытия плавно возрастает от 0,7 до 0,8, и при остывании достигает значения $\varepsilon = 0,85$. При увеличении толщины слоя покрытия необратимый прирост излучательной способности уменьшается. Это означает, что образование новой оксидной пленки на границе раздела «покрытие – основа» в этом случае практически не происходит и защитное покрытие выполняет свое назначение.

На рис. 6 приведена зависимость степени черноты образцов из сплава ВЖ159 с покрытием из оксида циркония различной толщины от температуры. В ходе испытаний также выявлена зависимость степени черноты от эффективной толщины покрытия. Можно видеть, что для образцов из сплава ВЖ 159 с покрытием из оксида циркония толщиной ~ 500 мкм степень черноты рабочей поверхности линейно уменьшается от 0,6 до 0,3 при нагревании образца от $T = 300$ °С до $T = 1150$ °С. У образцов с малой толщиной покрытия (~ 50 мкм) происходит монотонное уменьшение степени черноты от 0,85 до 0,8 при нагревании образца и при охлаждении возвращается в исходное значение. Полученные результаты совпадают с литературными данными [7, 8].

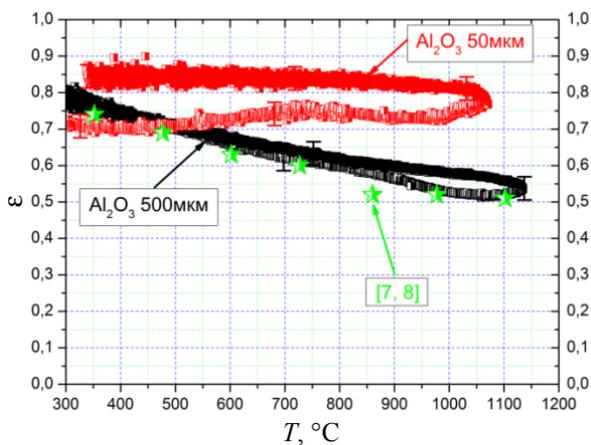


Рис. 5. Зависимость степени черноты покрытий из оксида алюминия на образце из нержавеющей стали 12X18H10T от температуры в цикле «нагрев – охлаждение»

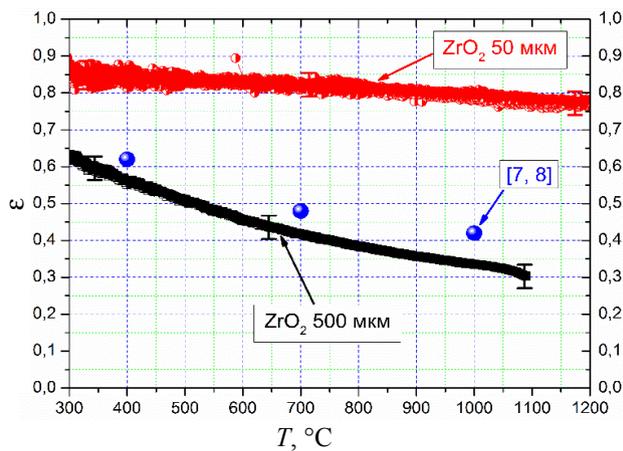


Рис. 6. Зависимость степени черноты покрытий из оксида циркония на образце из сплава ВЖ159 от температуры в цикле «нагрев – охлаждение»

Такая «обратная» зависимость излучательной способности от температуры для оксидов алюминия и циркония связана с тем, что их спектральная степень черноты падает при уменьшении длины волны, либо имеет сложную форму с несколькими экстремумами, и при нагреве таких материалов излучение смещается в коротковолновую область спектра и интегральная излучательная способность соответственно уменьшается.

У исследованных образцов из сплава ВЖ159 с покрытием из нитрида титана при температуре $T = 300$ °C степень черноты составляет небольшую величину 0,25. Как видно из рис. 7, с увеличением температуры наблюдается возрастание степени черноты. Резкое увеличение степени черноты в диапазоне температуры 800–900 °C может свидетельствовать о потере нитрид – титанового покрытия своих защитных свойств.

Образец из ВЖ159 с покрытием из Ir, как видно из рис. 8, демонстрирует низкую степень черноты при умеренных температурах в диапазоне от 300 до 700–750 °C. В диапазоне температур 800–1000 °C протекают необратимые химические превращения, вследствие которых степень черноты образца заметно увеличивается. Возможно, эти изменения происходят вследствие малой толщины покрытия (2 мкм).

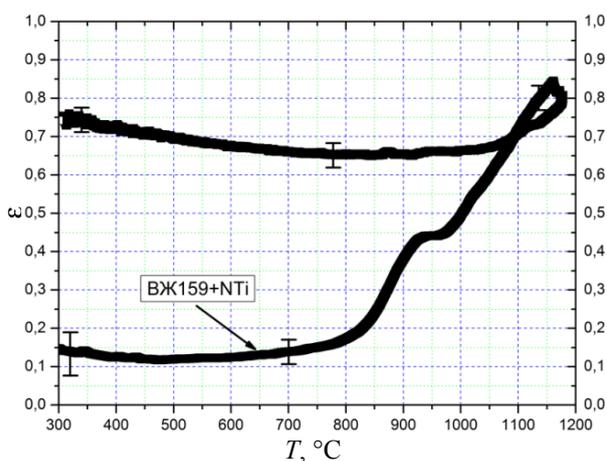


Рис. 7. Зависимость степени черноты покрытий из нитрида титана на образце из сплава ВЖ159 от температуры в цикле «нагрев – охлаждение»

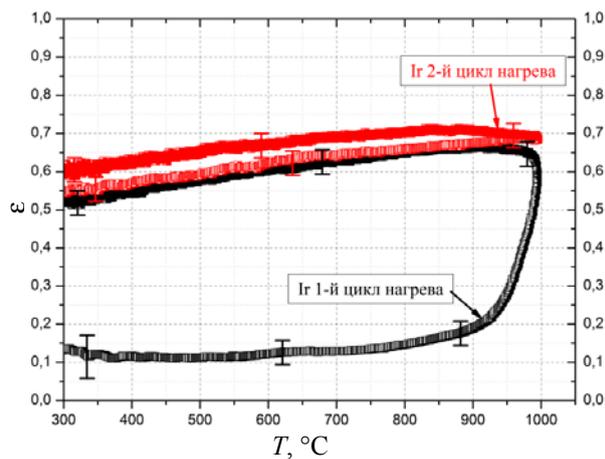


Рис. 8. Зависимость степени черноты покрытий из иридия на образце из сплава ВЖ159 от температуры в цикле «нагрев – охлаждение»

Образец из ВЖ159 с покрытием из YSZr обладает слабо меняющейся зависимостью излучательной способности от температуры (см. рис. 9). После двух циклов измерений значение степени черноты покрытия YSZr толщиной 5–6 мкм обратимо меняется с ростом температуры от 0,55 до 0,6.

Результаты измерения образца из ВЖ159 с покрытием YSZr+Ir представлены на рис. 10. На стадии нагрева наблюдается стабильное значение излучательной способности, незначительно растущее в соответствии с законом Хагена–Рубенса [1, 2]. На стадии охлаждения во всех трех циклах наблюдается резкий необратимый прирост ϵ при температуре 850–950 °С. Во втором и третьем циклах наблюдается характерная «петля» сразу после прекращения нагрева.

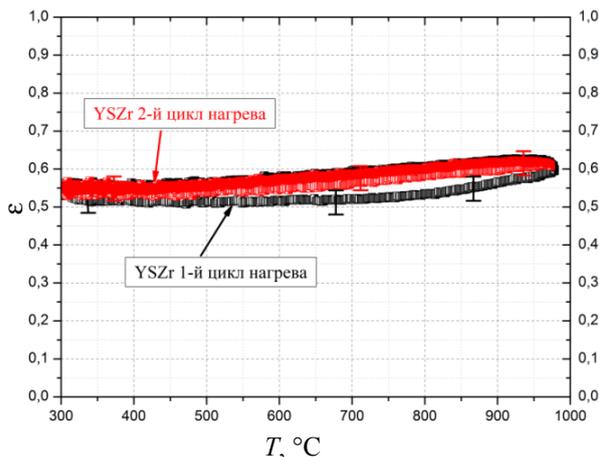


Рис. 9. Зависимость степени черноты покрытий из YSZr на образце из сплава ВЖ159 от температуры в цикле «нагрев – охлаждение»

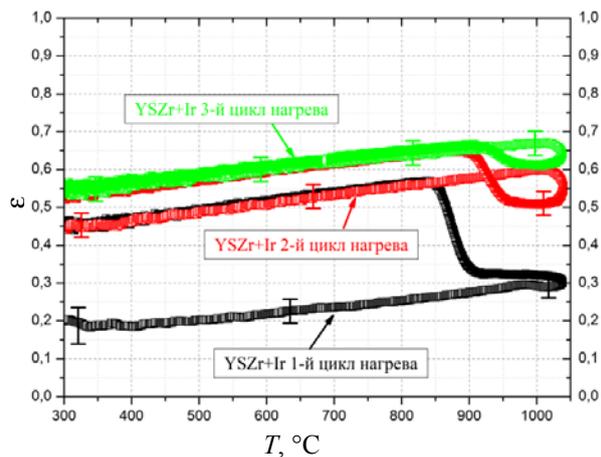


Рис. 10. Зависимость степени черноты покрытий из YSZr+Ir на образце из сплава ВЖ159 от температуры в трех циклах «нагрев – охлаждение»

В процессе испытаний при высокотемпературном нагреве все типы покрытий, кроме нитрида титана не разрушились и не отслоились от подложки. Поверхность образцов под покрытиями в ходе испытаний не окислилась. По итогам проведенных экспериментов составлена сравнительная таблица, в которой указаны значения степени черноты образцов в начальный момент, в конце нагрева и после остывания, максимальная температура, а также температурный предел применимости каждого материала.

Результаты измерений излучательной способности.

№	Сплав/покрытие	ϵ_0	$\epsilon_{\text{в конце нагрева}}$	$\epsilon_{\text{в конце остывания}}$	$T_{\text{max}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{применения}}, \text{ }^\circ\text{C}$ ($\epsilon < 0,5$)
1.	12X18H10T	0,40	0,66	0,55	1000	Не более 700
2.	ВЖ159	0,35	0,75	0,70	1050	Не более 750
3.	ЭП912	0,20	0,90	0,87	1200	Не более 700
4.	ПХ26Ю6	0,58	0,74	0,58	1200	–
5.	Pt+Rh	0,21	0,28	0,21	1300	Не более 1300
6.	12X18H10T + Al ₂ O ₃ • 500 мкм • 50 мкм	0,78	0,55	0,78	1150	Более 1200
		0,7	0,8	0,85	1050	–
7.	ВЖ159+ZrO ₂ • 500 мкм • 50 мкм	0,63	0,3	0,63	1100	Более 600
		0,85	0,76	0,85	1200	–
8.	ВЖ159+NTi	0,11	0,85	0,75	1200	Не более 800
9.	ВЖ159+Ir	0,10	0,70	0,60	1000	Не более 900
10.	ВЖ159+YSZr	0,55	0,61	0,55	1000	–

Численное моделирование процесса окисления металла и определение излучательной способности

При создании расчетной модели определения излучательной способности использовались формулы и соотношения по химической кинетике окисления металлов кислородом воздуха и по отражению излучения от металла, покрытого слоем пленки. Полное описание представлено в [6]. Рабочее окно программы «Эпсилон-М» изображено на рис. 11. Пользователь имеет возможность изменять начальные данные в окнах 1, в зависимости от которых все параметры, а вместе с тем и степень черноты, могут быть пересчитаны. Для сравнения расчетных данных с экспериментальными результатами в программе предусмотрена возможность записи зависимости излучательной способности от температуры, полученной в опыте по методике определения степени черноты, описанной ранее. В процессе численного моделирования имеется возможность в режиме реального времени («online») подбирать оптические параметры n_0, n_1, n_2 и k_0, k_1 , и задавать значения кинетических параметров E_0, K_0 и γ таким образом, чтобы получающаяся расчетная температурная зависимость излучательной способности наиболее близко совпадала с экспериментальной.

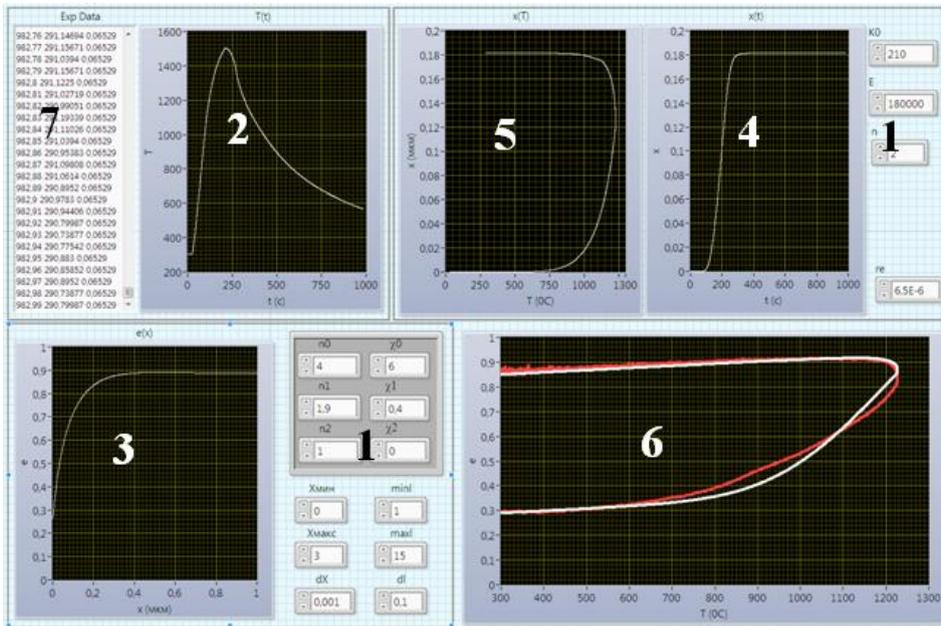


Рис. 11. Полное рабочее окно программы «Эпсилон-М»: 1 – рабочие окна для ввода начальных параметров; 2 – экспериментальная зависимость $T(t)$; 3 – зависимость $\epsilon(x)$; 4 – зависимость $x(t)$; 5 – зависимость $x(T)$; 6 – сравнение расчетной и экспериментальной $\epsilon(T)$; 7 – экспериментальные данные

Заключение

1. Разработана методика измерения степени черноты конструкционных материалов при их нагревании лазерным излучением в широком диапазоне температур.
2. Создан экспериментальный стенд на базе иттербиевого волоконного лазера.
3. Проведены эксперименты с образцами жаропрочных конструкционных материалов, широко применяемых промышленностью: сталей 12X18H10T и ЭП912, жаропрочного сплава ВЖ159-ИД, порошкового сплава ПХ25Ю6, сплава Pt+Rh и покрытий для них из углерода, Al_2O_3 , ZrO_2 , Ir, YSZr, Ir+YSZr и NTi.
4. В среде LabVIEW создана программа «Эпсилон М» для расчетного моделирования излучательной способности металлов и сплавов в условиях переменной температуры с учетом роста толщины окисной пленки. Расчетные данные проведенного моделирования удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами.

5. По результатам испытаний определены температурные диапазоны применимости исследованных материалов.

Список литературы

1. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением. – М.: Мир, 1975.
2. Оцисик М. Н. Сложный теплообмен. – М.: Мир, 1976, 616 с.
3. Брамсон М. А. Инфракрасное излучение нагретых тел. – М.: Наука, 1964, 223 с.
4. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988, 496 с.
5. Хасс Г., Тун Р. Э. Физика тонких пленок. 1967. Т. 2. – М.: Мир, 369 с.
6. Кокшаров В. В., Мазанов В. А., Макейкин Е. Н., Маркин С. В., Павлунина О. Е., Сиренко А. В. Определение излучательной способности нержавеющей стали 12Х18Н10Т в широком диапазоне температур // XIII Научно-техническая конференция «Молодежь в науке». 2014. Саров.
7. Rozenbaum O., Meneses D., Echegut P. Texture and Porosity Effects on the Thermal Radiative Behavior of Alumina Ceramics // International Journal of Thermophysics, 2009. Vol. 30. P. 580–590.
8. Liebert C. H. Emittance and Absorptance of NASA Ceramic Thermal Barrier Coating System // NASA Technical Paper 1190, JUNE 1978.