

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. С. Моисеев, В. А. Петров, С. В. Степанов, Оптические свойства высокопористой керамики из фторида лития, *ТВТ*, 2008, том 46, выпуск 2, 246–250

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.89

26 марта 2025 г., 10:23:42



УДК 536.2.022;535.3

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ФТОРИДА ЛИТИЯ

© 2008 г. С. С. Моисеев, В. А. Петров, С. В. Степанов

Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН, Москва

Поступила в редакцию 15.08.2006 г.

Определены эффективный коэффициент поглощения и коэффициент диффузии излучения высокопористой керамики из фторида лития. Для измерения нормально-полусферической пропускательной способности цилиндрических образцов различной толщины использовался лазерный фотометр, предназначенный для измерений малых пропусканий. Представлены результаты для длин волн 0.63, 1.15, 3.39, 5.25 и 5.95 мкм. На основании полученных данных рассчитана зависимость двухполусферической отражательной способности плоского слоя от толщины.

Pacs: 42.25.Dd; 78.30.-j

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением цикла исследований оптических свойств высокоотражающих керамик, результаты которых уже представлены в [1–5]. Высокое отражение достигается за счет сильного рассеяния при малой величине эффективного коэффициента поглощения k . Спектральная область низких значений k определяется прежде всего свойствами материала, из которого изготавливается керамика. В некоторых случаях важную роль играют примеси и технологические добавки, а также загрязнения, образующиеся в результате взаимодействия керамики с окружающей средой. Рассеяние определяется неоднородной структурой керамики. Сильное рассеяние может быть создано за счет большого количества неоднородностей (пор и частиц) в структуре керамики, соизмеримых по размерам с длиной волны рассматриваемого излучения. Для создания материала с высоким коэффициентом отражения в широкой области спектра, например от видимой области до 6–7 мкм, необходимо, чтобы неоднородности структуры были полидисперсными.

В литературе имеется очень мало работ, специально посвященных оптическим свойствам высокоотражающих (малоизлучающих) керамик. В [6] рассматриваются керамики, изготовленные из тугоплавких оксидов титана, гафния, алюминия и иттрия. Эти материалы важны для применения при высоких температурах. Однако тугоплавкие оксиды имеют меньший спектральный интервал малого поглощения по сравнению с фторидами щелочных и щелочноземельных металлов, к тому же у оксидов наблюдается гораздо больший рост коэффициента поглощения с увеличением температуры, чем у фторидов. В настоящей работе исследовалась керамика из фторида лития.

Спектральный диапазон высокой прозрачности кристалла LiF, в котором значение коэффициента поглощения меньше 10 см^{-1} , при комнатной температуре простирается от длин волн вакуумного ультрафиолета до примерно 8 мкм, что существенно шире, чем у тугоплавких оксидов. Спектральная и температурная зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления кристалла LiF изучены достаточно хорошо. Имеются данные и по свойствам его расплава. Однако каких-либо данных по оптическим свойствам керамик из фторида лития нам найти не удалось.

Теоретические основы использованного в нашей работе метода определения оптических свойств базируются на модели диффузии излучения и подробно изложены в [7–9]. Целью работы является определение эффективного коэффициента поглощения k и коэффициента диффузии излучения D .

ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

Материалом для изготовления высокопористой керамики из фторида лития послужил порошок LiF марки ОСЧ. При изготовлении керамики в качестве связки использовали раствор поливинилового спирта. Из полученных блоков вырезались образцы в виде дисков диаметром 30 мм с толщиной около 2, 4, 6 и 10 мм.

Изображение структуры керамики, показанное на рис. 1, было получено с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S405A по стандартной методике. Для смягчения эффекта зарядки электронным зондом на подготовленные пробы перед анализом наносилось углеродное покрытие в вакуумной напылительной установке

ВУП-4. Фрагменты (а) и (в) показывают основную характерную структуру с различным увеличением, фрагмент (б) показывает, что в материале относительно редко встречаются крупные поры диаметром до 600 мкм, причем поверхность этих пор сформирована типичной структурой с более мелкими порами. Основная масса рассеивающих частиц и пор имеет диаметр от десяти до нескольких десятков микрометров. Общая пористость П керамики была определена методом взвешивания и составляла 46.3%.

Перед измерениями образцы керамики подвергались отжигу примерно при 1200 К в течение часа. У образцов толщиной 6 мм, которая соответствовала режиму оптически толстого относительно затухания слоя и при которой достигалось практически максимальное отражение, нормально-полусферическая отражательная способность составляла 0.85, 0.87, 0.85 и 0.79 при длинах волн, соответственно равных 0.63, 1.15, 3.39 и 5.25 мкм.

МЕТОДИКА И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В связи с тем что методика измерений была подробно описана в [2], здесь лишь отметим, что измерение нормально-полусферической пропускательной способности осуществлялось на стенде, состоящем из основной и вспомогательной интегрирующих сфер, снабженных сменными вставками с различными диффузно отражающими покрытиями (сульфат бария, золото), лазерных источников излучения, сменных интерференционных фильтров, светоделительных пластин, линз и различных приемников излучения. В качестве источников зондирующего коллимированного излучения в настоящей работе использовались многоволновый гелий-неоновый (длины волн 0.63, 1.15 и 3.39 мкм) лазер и СО-лазер (из его излучения с помощью интерференционных фильтров выделялись длины волн 5.25 и 5.95 мкм). В основной сфере в стенке переднего полушария располагался образец, в центр которого попадало модулированное лазерное излучение в виде пучка диаметром 4 мм, что много больше, чем указанные выше характерные неоднородности макроструктуры. В стенке заднего полушария основной сферы напротив образца помещались эталоны отражения. Их отражательная способность была измерена в ГОИ им. С.И. Вавилова на прецизионной установке с зеркальной полусферой. Погрешность данных по отражательной способности эталонов оценивается в 1–2%.

Вспомогательная (малая) интегрирующая сфера, в которую с помощью светоделительной пластины направлялась часть лазерного излучения,

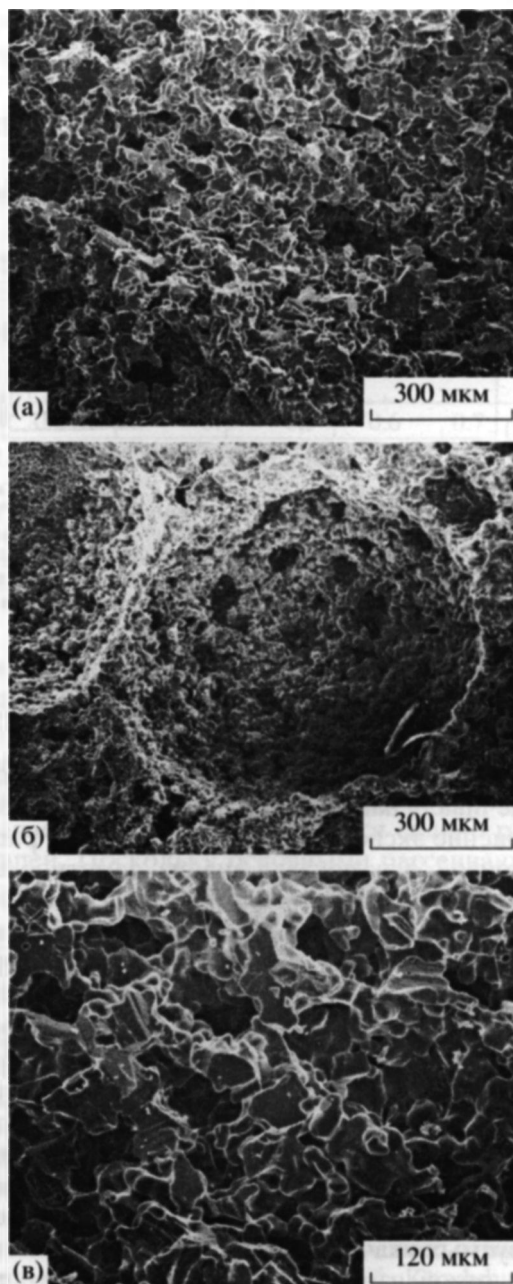


Рис. 1. Структура скола керамики из фторида лития: (а) и (б) – размер метки 300 мкм, (в) – размер метки 120 мкм.

служила для определения поправки, учитывающей практически всегда имевшиеся небольшие изменения мощности излучения зондирующих лазеров за время между измерениями пропускания образца и отражения эталона, а также иногда и во время самих измерений.

Полученные экспериментальные данные по нормально-полусферической пропускательной способности P_n набора цилиндрических образцов керамики из фторида лития различной толщины L пред-

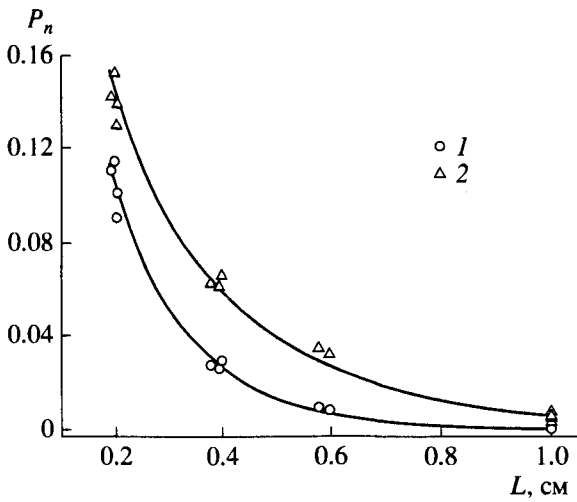


Рис. 2. Зависимость нормально-полусферической пропускательной способности P_n образцов керамики от толщины L : 1 – $\lambda = 0.63$, 2 – $\lambda = 1.15$ мкм. Точки – опытные данные, кривые – расчет.

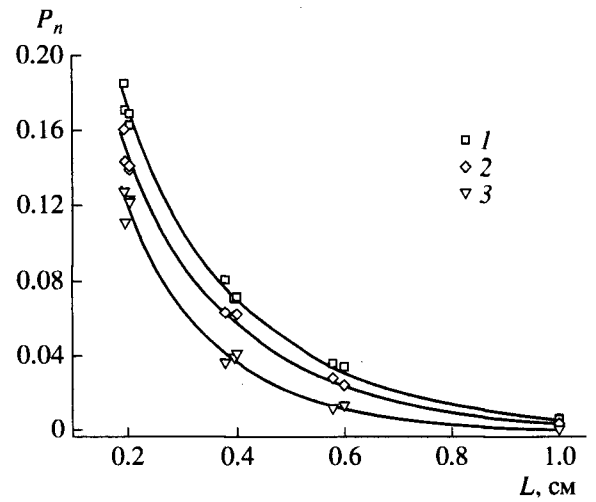


Рис. 3. Зависимость нормально-полусферической пропускательной способности P_n образцов керамики от толщины L : 1 – $\lambda = 3.39$, 2 – $\lambda = 5.25$, 3 – $\lambda = 5.95$ мкм. Точки – опытные данные, кривые – расчет.

ставлены на рис. 2 и 3. Здесь же кривыми представлены результаты расчета $P_n(k, D, L)$. При расчете использовались значения k и D , которые обеспечивали наименьшее среднеквадратическое отклонение экспериментальных точек от расчетной кривой. Как показал анализ, заметное влияние на рассчитанные величины k и D оказывает выбор весовых коэффициентов результатов измерений, полученных на отдельных образцах, которые должны быть обратно пропорциональны дисперсии величины P_n . В свою очередь из экспериментальных данных следует, что наиболее сильное влияние на случайную погрешность измерений оказывает макроструктурная неоднородность образцов, в частности наличие крупных (порядка сотен микрометров) пор. Случайная погрешность, обусловленная нестабильностью используемых в качестве источников излучения лазеров и самой измерительной схемы, имеет существенно меньшее значение. К тому же она снижалась за счет нескольких измерений P_n на каж-

дом образце. В этой связи принималось, что дисперсия P_n пропорциональна величине $\left(\frac{\partial P_n(k, D, L)}{\partial D}\right)^2$.

При расчете весовых коэффициентов использовался итерационный процесс. В нулевом приближении значения весовых коэффициентов всех результатов измерений считались одинаковыми. Полученные в этом приближении величины $k^{(0)}$ и $D^{(0)}$ использовались для определения $P_n(k^{(0)}, D^{(0)}, L)$ и последующего расчета новых весовых коэффициентов. Процесс заканчивался, когда невязка между текущими и предыдущими значениями k и D становилась меньше 0.05%. Как правило, для достижения указанной величины невязки требовалось не более трех итераций.

Разработанный метод определения оптических свойств [8] требует знания таких величин, как отношение u_n нормально-полусферической пропускательной способности к двуполусферической и показатель преломления вещества, из которого изготавливалась рассеивающая керамика. На основании проведенных ранее измерений в настоящей работе было принято, что величина u_n не зависит от длины волны и равна 1.26. Показатель преломления фторида лития рассчитывался по дисперсионной формуле, имеющейся в [10].

Полученные значения k и D керамики из фторида лития приведены в таблице.

Эти данные позволяют рассчитать двуполусферическую отражательную способность плоского слоя керамики R_h по следующему соотношению [8]:

Эффективный коэффициент поглощения k и коэффициент диффузии излучения D керамики из фторида лития

Длина волны, мкм	$k, \text{см}^{-1}$	$D, \text{см}$
0.63	1.98×10^{-1}	4.61×10^{-3}
1.15	7.32×10^{-2}	5.17×10^{-3}
3.39	1.00×10^{-1}	6.76×10^{-3}
5.25	1.03×10^{-1}	5.94×10^{-3}
5.95	1.64×10^{-1}	5.37×10^{-3}

$$R_h = 1 - \frac{4\bar{n}^2 D\zeta \left[1 + \frac{2D\zeta}{\eta} + \left(1 - \frac{2D\zeta}{\eta} \right) \exp(-2\zeta L) \right]}{\left(1 + \frac{2D\zeta}{\eta} \right)^2 - \left(1 - \frac{2D\zeta}{\eta} \right)^2 \exp(-2\zeta L)}$$

Здесь \bar{n} – эффективный показатель преломления керамики [11]

$$\bar{n} = [n^2(1 - \Pi) + \Pi]^{1/2},$$

n – показатель преломления кристалла фторида лития, Π – пористость, L – толщина слоя керамики, $\zeta = (k/D)^{1/2}$ – коэффициент затухания излучения, $\eta = (1 - r_h)/(1 + r_h)$, r_h – внутренняя (т.е. соответствующая падению излучения на границу слоя изнутри материала) полусферическая отражательная способность границы

$$r_h = \left[1 - \frac{2(2n + 1)}{3n^2(n + 1)^2} - \frac{2n(n^2 + 2n - 1)}{(n^2 + 1)(n^4 - 1)} + \frac{8n^2(n^4 + 1)}{(n^2 + 1)(n^4 - 1)^2} \ln(n) + \frac{(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 1)^3} \ln \frac{n - 1}{n + 1} \right] (1 - \Pi).$$

Зависимости R_h от толщины L плоского слоя приведены на рис. 4.

Значения нормально-полусферической отражательной способности R_n можно вычислить, используя приведенные выше значения u_n , с помощью следующего соотношения из [12]:

$$1 - R_n = u_n(1 - R_h).$$

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных результатов показывает, что если отбросить данные по эффективному коэффициенту поглощения при длинах волн 0.63 и 5.95 мкм, то остальные данные по k и D не сильно отличаются друг от друга. Поэтому и зависимости $P_n(L)$ для $\lambda = 1.15, 3.39$ и 5.25 мкм близки: для длин волн 1.15 и 5.25 мкм эта близость проявляется при малых, а для 1.15 и 3.39 мкм – при больших значениях толщины.

Полученные результаты также показывают, что в области высокой прозрачности керамики из фторида лития (куда относятся все пять длин волны 0.63, 1.15, 3.39, 5.25 и 5.95 мкм, на которых проводились измерения пропускания) величина k мала и имеет порядок 10^{-1} см^{-1} . Однако это на два порядка больше, чем у кристаллов LiF, что объясняется большим количеством примесей, которые или содержались в исходном сырье, или могли быть дополнительно внесены в процессе изготовления керамики. По-видимому, именно селективным характером поглощения примесей можно объяснить заметное различие в значениях эффек-

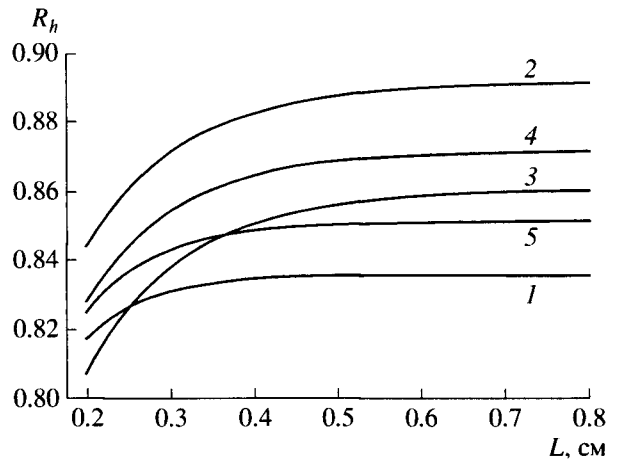


Рис. 4. Зависимость двуполусферической отражательной способности R_h плоского слоя керамики от толщины L : 1 – 0.63, 2 – 1.15, 3 – 3.39, 4 – 5.25, 5 – 5.95 мкм.

тивного коэффициента поглощения на длинах волн 0.63 и 1.15 мкм ($k = 0.198 \text{ см}^{-1}$ при $\lambda = 0.63$ мкм и $k = 0.0732 \text{ см}^{-1}$ при $\lambda = 1.15$ мкм).

Коэффициент диффузии излучения для всех пяти длин волн мал и имеет порядок 10^{-3} см. Это означает, что керамика является сильно рассеивающей. Поскольку основными рассеивающими элементами в структуре керамики являются мелкие немонодисперсные кристаллы и поры, имеющие размеры от нескольких мкм до десятков мкм (рис. 1), объяснить полученный характер изменения рассеяния с длиной волны затруднительно. Отмечаемая тенденция небольшого увеличения коэффициента диффузии излучения с увеличением длины волны от 0.63 до 3.39 мкм является типичной для керамик. Это легко объяснимо, поскольку на длинах волн, малых по сравнению с характерным размером неоднородностей, эффектами дифракции при рассеянии можно пренебречь. В этом случае рассеяние определяется только отражением на границах неоднородностей. Коэффициент отражения уменьшается с уменьшением показателя преломления фторида лития, а значит, и с увеличением длины волны, что приводит к ослаблению рассеяния и соответствующему увеличению коэффициента диффузии излучения. Для длин волн, соизмеримых с характерным размером неоднородностей, однозначные выводы о поведении функции $D(\lambda)$ делать уже нельзя.

Сильное рассеяние и, соответственно, малые значения коэффициентов диффузии излучения приводят к тому, что перенос энергии посредством собственного теплового излучения мал по сравнению с переносом теплопроводностью даже при наиболее высокой возможной температуре использования керамики, равной примерно 1100 К. Поэтому расчет полей температур и тепловых по-

токов в такой керамике можно проводить на основе коэффициентов теплопроводности, полученных обычными экспериментальными методами, применяемыми для непрозрачных материалов.

Сильное рассеяние даже при достаточно высоком поглощении керамики из LiF, обусловленном наличием поглощающих примесей, во всем исследованном спектральном диапазоне высокой прозрачности фторида лития от 0.63 до 5.95 мкм обеспечивает высокую отражательную и, соответственно, низкую излучательную способность керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных по эффективному коэффициенту поглощения исследованной высокопористой керамики из фторида лития показывает, что в спектральном диапазоне высокой прозрачности значение эффективного коэффициента поглощения при комнатной температуре достаточно велико и составляет $0.07\text{--}0.2\text{ см}^{-1}$. Это значительно превышает величину коэффициента поглощения кристалла фторида лития, что обусловлено наличием примесей в исходном сырье, использованном для изготовления керамики, и влиянием технологических добавок.

Коэффициент диффузии излучения для исследованного типа керамики мал, и его величина определяется главным образом рассеянием на мелких порах и неоднородностях структуры твердой матрицы.

Поскольку показатель преломления фторида лития, а также структурные параметры образцов слабо зависят от температуры, полученные данные по коэффициенту диффузии излучения могут быть использованы и при высоких температурах. Что касается эффективного коэффициента поглощения, то для определения его величины необходимы соответствующие температурные измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратенко А.В., Моисеев С.С., Петров В.А., Степанов С.В. Экспериментальное определение

- оптических свойств волокнистой кварцевой теплоизоляции // ТВТ. 1991. Т. 29. № 1. С. 134.
2. Моисеев С.С., Петров В.А., Степанов С.В. Метод определения эффективного коэффициента поглощения и коэффициента диффузии излучения в сильнорассеивающих материалах. Эксперимент // ТВТ. 1991. Т. 29. № 3. С. 461.
3. Моисеев С.С., Петров В.А., Степанов С.В. Оптические свойства теплоизоляционной керамики из микробаллонов оксида алюминия // ТВТ. 2004. Т. 42. № 1. С. 137.
4. Моисеев С.С., Петров В.А., Степанов С.В. Оптические свойства высокопористой кварцевой керамики // ТВТ. 2006. Т. 44. № 5. С. 764.
5. Моисеев С.С., Петров В.А., Степанов С.В. Оптические свойства высокопористой керамики из фторида кальция // ТВТ. 2007. Т. 45. № 5. С. 707.
6. Manara J., Reidinger M., Korder S. et al. Development and Characterization of Low Emitting Ceramics // 17th European Conference on Thermophysical Properties. Collection of Manuscripts/Ed. Vozar L., Medved' I., Kubicar L. September 5–8, 2005. Bratislava, Slovakia. Paper 44. 18 p.
7. Петров В.А., Степанов С.В. Обратные задачи переноса излучения в сильнорассеивающих слабопоглощающих твердых материалах // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. 1987. Вып. 2. С. 21.
8. Моисеев С.С., Петров В.А., Степанов С.В. Метод определения эффективного коэффициента поглощения и коэффициента диффузии излучения в сильнорассеивающих материалах. Теория // ТВТ. 1991. Т. 29. № 2. С. 331.
9. Моисеев С.С., Петров В.А., Степанов С.В. Метод определения эффективного коэффициента поглощения и коэффициента диффузии излучения в сильнорассеивающих материалах. Эксперимент // ТВТ. 1991. Т. 29. № 3. С. 461.
10. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 336 с.
11. Степанов С.В. Коэффициент поглощения многофазных материалов // ТВТ. 1988. Т. 26. № 1. С. 180.
12. Степанов С.В., Берковский М.А. Радиационные характеристики плоского слоя сильнорассеивающей слабопоглощающей среды с произвольным характером отражения на границах // ТВТ. 1985. Т. 23. № 2. С. 346.