

基于傅里叶光谱仪在高温环境下 材料光谱发射率测试技术

何小瓦¹ 戴景民² 辛春锁² 王宗伟² 徐辉¹

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 哈尔滨工业大学自动检测与过程控制系统研究所,哈尔滨 150001)

文 摘 在对傅里叶红外光谱仪与传统的色散型光谱分析仪进行比较的基础上,综述了基于该装置的高温红外光谱发射率测量技术的国内外发展现状。在详细介绍各具特色的装置结构、工作原理、测量温度范围和测量水平的同时,评述了这项技术的特点和局限性,并对其未来发展趋势进行了展望。

关键词 光谱发射率,发射率测量,高温环境,FT - R

Measurement of Spectral Emissivity Based on FT - R

He Xiaowa¹ Dai Jingmin² Xin Chunshuo² Wang Zongwei² Xu Hui¹

(1 Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Based on the comparison of FT - R and traditional dispersion spectrum analyzer, recent status in emissivity measurement with FT - R is reviewed. After description of different kinds of equipments' structure, operating principle, measurement temperature range and accuracy, the related comments about the technique's characteristics and limitations are stated. At the same time, the developing trend of the technique is also pointed out.

Key words Spectral emission, Emissivity measurement, High temperature, FT - R

1 引言

为了能够清楚地看出发射率与波长的关系,高温状态下的光谱发射率的测试,对研究光谱选择性辐射表面的材料和涂层尤为重要。因此连续光谱发射率的准确测量,一直是世界各国普遍关注的焦点。

目前世界各国的同行所测得的物体发射率只能进行相互对比,原因是发射率取决于被测物体的外部性质及在测量理论上的不完善和测量技术及设备方面的缺陷所致。本文针对目前国际上普遍采用的在高温环境下基于傅里叶红外光谱仪(FT - R)的材料光谱发射率测试技术的发展状况进行综述,并简单介绍航天材料及工艺研究所在这方面开展的一些研究工作。

2 FT - R与传统型光谱分析仪的比较

20世纪90年代以来,由于FT - R被广泛应用,建立了基于该装置的光谱发射率测量系统和设备^[1-2]。FT - R与传统的棱镜式、光栅式和渐变滤光片式等色散型光谱分析仪的区别在于:后者是先利

用棱镜或光栅将辐射体辐射的光进行色散后交替照射到检测器上,再通过分光元件转动的全过程得到红外谱图;而前者则是先将光源发出的光用迈克尔逊干涉仪变成干涉光,再把照射样品后的各种频率光信号经干涉作用调制为干涉图函数,由计算机进行傅里叶变换一次性得到宽波长范围内的光谱信息。FT - R主要具有如下优点^[3]:(1)扫描时间短,信噪比高;(2)入射辐射光通量大,灵敏度高;(3)具有很宽的光谱范围和较低的杂质辐射。

3 用 FT - R测量光谱发射率在国外的研究状况

3.1 德国

1992年,德国的Lindemeir等人^[4-5]利用FT - R设计了一套能够同时测量物体发射率和温度(500 K以下)的装置,测量的波长范围为1.3~5.4 μm,光谱仪的最大分辨率为0.5 cm⁻¹。

为提高光谱发射率的测量精度和光谱测量范围,1998年,Bauer等人^[3,6-9]在原有的棱镜式单色仪测量发射率装置的基础上又增加了利用FT - R测量

收稿日期:2007 - 06 - 13

作者简介:何小瓦,1963年出生,高级工程师,主要从事材料物理性能测试工作

宇航材料工艺 2007年 第5期

— 13 —

光谱发射率的部分,该装置的整体框图如图 1 所示。

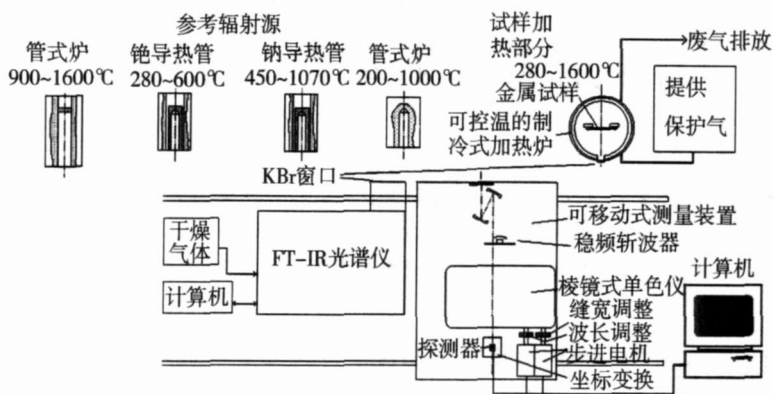


图 1 Bauer 等人设计的测量设备结构图

Fig 1 Schematic of measurement system designed by bauer

测试范围为 $0.4 \sim 25 \mu\text{m}$, 温度范围为 $100 \sim 1500$, 测量时间约 1 min, 分辨率优于 $0.2 \mu\text{m}$ 。对陶瓷的光谱测量范围为 $0.8 \sim 25 \mu\text{m}$, 温度范围为 $100 \sim 1200$, 相对不确定度是 5.8% 左右。为扩展测量波长范围, 提高各波段的分辨率, 光谱仪内装有三个不同的分光镜 (KBr, CaF_2 及 quartz) 和覆盖不同波段的传感器 (Si - diode, Ge - diode 及 DTGS - detector)。考虑到水蒸汽对 KBr 分光镜等光学器件会产生影响, 实验前需要利用干燥气体对光谱仪内部进行冲洗。覆盖不同温度范围的黑体炉和加热管被固定后呈“一字排开, FT - IR (或单色仪) 可以沿着黑体炉前面的固定轨道移动到需要测量辐射能量的黑体炉正前方, 保证测量时光谱仪和黑体炉间的距离保持不变, 在被测试样和覆盖不同温度范围的黑体炉间灵活转换。黑体炉的发射率优于 0.99, 电加热, 通过热电偶和 Pt100 对炉内的温度进行测量, 并利用 PD 进行控温。在密闭的加热炉内直接对试样通大电流, 利用试样的自身阻抗进行加热。试样温度的控制及测量方法同黑体炉。试样加热炉端面呈圆形, 利用水冷保持炉体处于恒温状态。炉体内表面涂有高发射率材料, 根据不同的要求, 炉体内充入氩气或氩气和氢气等混合气体, 加热炉设计为两个换气孔: 一个换气孔外接针孔阀排出废气, 另一个换气孔经扩展后接四个大流量控制器, 以利于不同成分的气体混合。为便于测量, 在加热炉上设计了一个测量窗口, 窗口材料选用 KBr 镜片。为防止水汽等对测量光路的影响, 在系统中增加了气体成分分析装置和结露点测量设备。由于测量在大气环境下进行, 需对在某些波长 (如水蒸汽、 CO_2 的吸收谱带) 下的测量数据进行修正后才能使用。

3.2 美国

美国 Markham 等人^[10]研制的半椭球反射镜反射计系统, 已获得专利 (专利号为 US 5239488), 其整体

结构示意图如图 2 所示。该系统可以同时测量材料的光谱发射率和温度, 温度测量范围为 $50 \sim 2000$ 、精度为 $\pm 5\%$, 光谱测量范围为 $0.8 \sim 20 \mu\text{m}$ 、精度为 $\pm 3\%$; 试样直径为 $10 \sim 40 \text{ mm}$ 、有效直径测量范围为 $1 \sim 3 \text{ mm}$ 、厚度为 $1 \sim 3 \text{ mm}$ 。在半椭球反射镜中有两个焦点: 一个是漫辐射黑体源的表面, 另一个是对被测试样进行能量汇聚。为了对被测表面的准确聚焦, 在光路系统中采用了三个砷化镓激光器进行光路校正。采用这种光路结构的优点是可以减少光学系统的畸变, 操作方便, 便于采用多种方式对试样加热。采用 FT - IR 结合选择器反射镜, 可以实现对试样前表面半球向光谱反射率的测量, 还可以对透射材料的半球向光谱透射率进行测量。

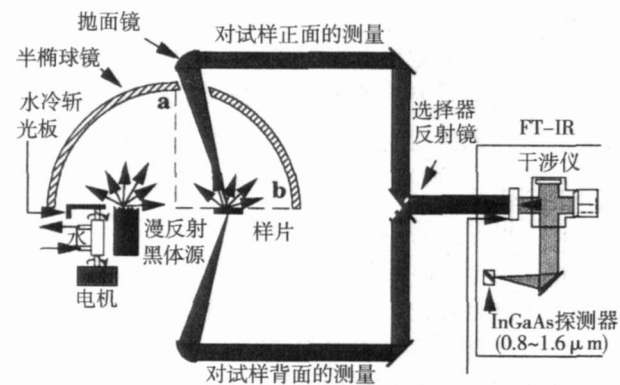


图 2 半椭球反射镜反射计测量系统结构框图

Fig 2 Schematic of measurement system based on hemi-ellipsoidal mirror

利用这种光路结构, Ravindra 等人^[11-12]对硅 ($17 \sim 800$) 及氧化硅 ($300 \sim 2000$) 的辐射特性随温度的变化规律进行了研究。测试的波长范围为 $0.8 \sim 20 \mu\text{m}$ 、试样直径为 $1.5 \sim 3.0 \text{ cm}$ 、有效直径测量范围 3 mm 左右。

宾夕法尼亚大学的 Modest 等人^[13]研制的基于 FT - IR 的发射率测量装置如图 3 所示, 光谱测量范围为 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 。测试系统的主体是一个内部中空的

垂直管式炉,炉筒由 SiC 制成,两端用黄铜密封,其等温区长度可达 300 mm,温度上限可达 1 550 ,炉腔做为样品室。在炉腔内再套一个同样材料的圆筒作为黑体空腔。一个可以移动的 SiC 棒固定在由氧化铝支撑的砖块上作为放样品的支撑装置,上部的黄铜密封处有个孔,以能让一个冷却的下降管进入到已经被加热的黑体腔内。一个凯装 S 型热电偶放在样品的底部,用来监测样品和黑体腔的温度。下降管和相应的机械装置都被密封在一个氧化铝腔体内,并正好位于上部黄铜密封处的顶部。下降管装置必须满足可以使下降管快速和重复的作自由落体运动,并准确的落到黑体腔中的某个位置,此处有减震气阀,以减小震动。为避免冷却的下落管对样品温度产生影响而造成发射率的测量误差,对下落管的快速移动有很高的要求。在测量过程中,首先要测量空腔黑体的热辐射信号,然后落下冷却的下落管以屏蔽掉黑体空腔侧壁的热辐射,此时测量的热辐射信号仅是样品的,这两个测量信号的比值就可以得到样品的光谱发射率。

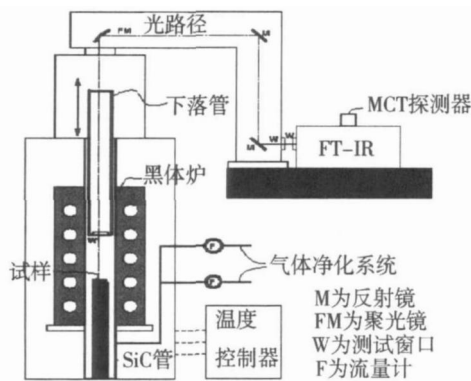


图 3 Modest 的高温发射率测量装置示意图

Fig 3 Schematic of high temperature spectral emittance characterization facility

美国 NIST 最近研制的集成式热辐射性能测试系统^[14-15]如图 4 所示。此套系统可以对各种黑体源和材料的光谱发射率进行测试评价,系统所覆盖的光谱范围为 1 ~ 20 μm 、测量温度范围为 600 ~ 1 400 K,主要对透明材料进行测量,今后将实现对半透明材料及具有镜面反射和漫反射特性在内的各种材料的测量,测量波长将进一步提高,测量温度下限也要达到 290 K,测量角度 0 ~ 75°。

此外,系统中还装有许多滤光片式辐射计,可以对黑体的温度稳定性、被测表面能量的均匀性等进行检测,还可与积分球相结合对试样进行测量。参考源系统由 6 个黑体组成:两个恒温黑体和 4 个变温黑体。辐射计 (FT - R 或滤光片式辐射计) 可通过在定向移动平台轨道上的移动实现对不同黑体辐射能

的测量。试样直径为 2.54 cm,当温度低于 500 K 时采用 PRT 进行接触式测量,当温度高于 500 K 时,采用可见/近红外波段的积分球技术与相应波段的光谱辐射相结合的热辐射测温法。旋转反射镜 1[#]用于黑体源的选择,旋转反射镜 2[#]用于探测装置的选择。通过旋转反射镜 2[#]和一个定向移动平台的配合,就可以使用 FT - R 或滤光片式辐射计进行热辐射的测量。采用一个积分球反射计和标准样品的配合,可以实现对样品温度的测量。NIST 今后的工作目标是通过对旋转反射镜 1[#]的选择,进行 290 ~ 600 K 的热辐射测量,其中所采用的黑体反射计中包含了一个液氮黑体和被测样品。

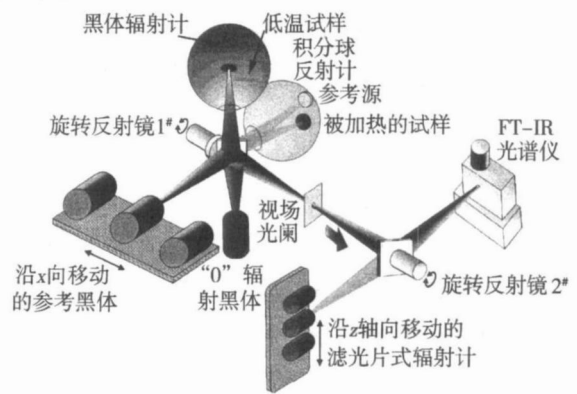


图 4 NIST 红外光谱发射率测试系统结构示意图

Fig 4 Schematic of NIST infrared spectral emittance characterization facility

3.3 日本

日本国家计量研究实验室 (NRLM) 研究了一种基于 FT - R 的光谱发射率高精度测量装置^[16-17]。装置主要包括:参考黑体和试样、抛物面镜和装有碲镉汞探测器的 FT - R。目标直径 > 20 mm (此时的尺寸效应可以忽略不计),测量视场直径为 5 mm,参考黑体表面所辐射的能量经离轴抛物面镜汇聚后入射到分光计,然后将调制过的信号利用探测器接收。光谱仪是特殊设计的,使用了直角反射镜和 KBr 分光镜。考虑探测器在红外波段的灵敏度以及非线性响应后,使用了新研制的光电型 MCT 探测器,该探测器使用了硒化锌作窗口,具有很高的灵敏度和线性响应,其光谱测量范围为 5 ~ 12 μm ,最高灵敏度为 0.5 / cm 。为了标定和补偿漂移,该分析仪安装了两个高质量参考黑体炉,一个是利用液氮制冷和控温的恒温黑体炉,炉体采用不锈钢制成,呈喇叭形状,1.5 mm 厚,开口直径 30 mm,长 150 mm。在空腔表面涂上光谱发射率优于 0.9 的涂层后,黑体空腔的有效发射率大于 0.999 4 (作了漫反射和恒温条件假设,利用蒙特卡洛法进行计算),作为“0 辐射参考源。另一个是可在 - 20 ~ 100 变温的黑体炉,炉体用铜制成,厚 0.5 mm,呈圆锥状 (顶角 120°),开口

直径为 48 mm、长 257 mm。空腔表面涂上光谱发射率优于 0.95 涂层后,其有效发射率 >0.9995 。试样和黑体都是利用恒温的水和乙二醇混合液体进行加热和控温,并利用 PRT 传感器对恒温槽的温度进行测量。考虑到试样表面温度测量的难度较大、试样的传热性能较好等因素,通过一维热传导平衡方程对试样表面的温度进行计算。此外,为避免空气对红外辐射能量的吸收,所有的光学设备及试样和黑体辐射源都在真空条件下工作。利用另一黑体对入射光谱辐射和测量值之间的线性度进行检验,结果证实在 100 时 $10\ \mu\text{m}$ 带宽内非线性误差小于 0.5%。在与 Lohrengel 所设计的同类仪器的测量结果比对后发现,在 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 一致性较好。对高发射率试样的测量相对不确定度要小于 1%,而对于低发射率试样的测量相对不确定度小于 3%。

Yajima 等人^[18]采用分离黑体法建立了一套高温下可同时测量全光谱发射率和光学常数的测试系统。

测试系统主要包括真空室、FT-IR 及相应的光学系统、偏振光椭圆率测量仪和热辐射温度计等装置。在半球形的真空腔上开有七个光学窗口,观察的角度分别是 0° 、 30° 、 55° 和 70° ;采用涡轮分子泵可以把真空腔内的真空度控制在 10^{-4} Pa 以内。样品尺寸为 $28\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}$,样品放置在黑体腔口的前面,通过黑体的热辐射对样品进行加热。利用两个反射镜分别将试样或黑体的热辐射信号传递到 FT-IR,FT-IR 测量 $2\sim 10\ \mu\text{m}$ 带宽内的光辐射强度。椭圆偏光系统包括一个波长为 $632.8\ \text{nm}$ 的氦氖激光器、两个偏光器、四分之一波片和光电倍增管。氦氖激光器的入射角是 55° 或 70° ;圆柱型黑体加热腔采用钼和氧化铝制成,长度为 $140\ \text{mm}$,空腔内径为 $28\ \text{mm}$,外径为 $36\ \text{mm}$,腔体内壁涂有发射率大于 0.9 的黑色涂料。利用绕在黑体腔外壁的盘管式钼发热体对黑体进行加热,并用两支安装在腔体内壁上的铂铑热电偶测量黑体的温度,温度的不均匀度在 $\pm 3\ \text{K}$ 以内。

对钼和氧化锆试样在 $2\sim 10\ \mu\text{m}$ 、 $900\sim 1400\ \text{K}$ 进行了试验,并测量光学系数。在 $2\sim 9\ \mu\text{m}$ 波长内,钼试样的法向光谱发射率随波长的增加而增加,这一结果与相关报道不一致。经分析是由于 CO_2 和水蒸汽的影响。在对氧化锆试验中,同样出现由于 CO_2 和水蒸汽的存在而使得氧化锆在短波下的法向发射率与反射率的测量值相加大于 1 的矛盾结论。

3.4 英国

B. Zhang 等人^[19-20]设计了一套基于 FT-IR 的测量装置。该套装置测量的波长范围为 $0.6\sim 9.6\ \mu\text{m}$,试样的温度范围为 $400\sim 1000\ \text{K}$ 。真空室内主要包括四部分:可移动的钼加热炉、试样放置管、高速

遮挡板及测试窗口。光谱仪内设计了两个分光镜(石英和锗、溴化钾)和三个探测器(硅二极管、液氮制冷的铋化铟及碲镉汞探测器),测量窗口选用氟化钙,试样直径为 $10\ \text{mm}$ 。测量时,先用白色卡片将测量窗口挡住,将光谱仪测量的当前值作为基值,然后记录卡片移开后数秒内遮挡板的信号,接着将加热炉下移,并快速将遮挡板移开,同时,对已加热到某一恒定温度的目标试样进行测量。测量结束后,再按照以上步骤对同温度下的黑体辐射能量进行测量。根据稳态条件下的发射率测量理论:当较厚的热试样在瞬间暴露到冷环境进行自然辐射时,材料表面的瞬间温度变化只与此时的半球全发射率有关。为了提高表面温度的不确定度,减少因遮挡板移动速度对测量结果的影响,建立相应的数学模型,并将测试结果与积分法测得的法向光谱发射率结果在 $2\sim 9\ \mu\text{m}$ 内进行比对,发现在 $2\sim 4.5\ \mu\text{m}$ 内有较好的一致性(相差 3%),但在波长大于 $5\ \mu\text{m}$ 范围内,由于较低的信噪比和背景辐射的影响而没有得到理想效果。

英国国家物理实验室(NPL)介绍了两套^[21] Em issometer No. 1 和 No. 2 装置。

Em issometer No. 1 的被测试样是固体,采用的发射率测量技术和理论方法基本上都与 B. Zhang 所有的方法相同,测试温度范围为 $150\sim 950$,测量波长为 2.26 、 3.18 、 3.43 、 3.79 和 $5.06\ \mu\text{m}$,最佳试样尺寸是直径为 $2\ \text{mm}$ 、厚 $2\ \text{mm}$ 的薄片,视场直径为 $15\ \text{mm}$,测试环境为大气环境。

Em issometer No. 2 采用了一种旋转试样的技术,其测试温度范围为 $800\sim 1800$,测量波长为 0.65 、 0.8 、 0.95 、 1.3 、 1.6 、 2.4 、 2.6 、 3.6 、 4.6 、 5.7 、 6.6 、 7.6 、 8.9 和 $9.6\ \mu\text{m}$ 。试样是带有实心尾杆的圆柱体。圆柱的直径为 $11.5\ \text{mm}$,高为 $10\ \text{mm}$;实心尾杆的直径为 $5.5\ \text{mm}$,高 $5\ \text{mm}$ 。

4 超高温光谱发射率测试系统

综上所述,FT-IR 分析技术是近年来光谱发射率测量的主要发展方向,本文作者^[22]设计了一套温度上限更高的发射率测量装置。整体主要由 FT-IR、试样加热炉、参考黑体炉、水浴冷屏等组成。测量波长范围为 $1.0\sim 20\ \mu\text{m}$,试样为圆片状,直径为 $20\sim 30\ \text{mm}$,厚度 $1\sim 10\ \text{mm}$ 。测量温度范围为室温至 2400 ,整体的测试误差小于 $\pm 3\%$,测量装置及辐射源均在密闭的真空系统中。

为在高低温 FT-IR 都能对被测目标辐射能进行测量,在装置中使用了两个反射镜和非球面反射聚光镜相结合的光路结构,利用步进电机控制的可旋转反射镜实现了在黑体炉和试样间进行选择测量,从而提高了测量操作的灵活性,而聚光镜的使用则避免

了因为光路长度增加而降低能量利用率低的弊端。试样采用电加热方式,并利用可控硅触发电路对加热电流进行闭环控制。在试样温度较低时利用热电偶进行接触式测温,而当温度超过 1 000 时则利用光学多波长高温计进行辐射式测温。黑体空腔采用圆筒—内凹锥形腔体结构,腔体采用高纯度的圆柱状石墨直接加工而成,采用电加热方式进行加热,并利用钨—铼热电偶进行接触式测温,空腔的有效发射率预计在 0.999 以上。考虑到整套装置要覆盖的温度区间很宽,为提高黑体炉的控温精度和实际的利用率,采用 2~3 套黑体覆盖室温~2 400 的温度区间,并设计成可方便拆装式。关于这套设备的调试及数据测量工作正在进行中,具体细节问题将在后续文章中再作详细阐述。

5 结语

随着 FT-IR 的应用和推广,基于装置的各具特色的光谱发射率测量系统也逐渐丰富起来。由于设备制造价高、去除背景热噪声等误差精度理论还不成熟等原因,这方面的研究人员不多,测量精度也无法进一步提高,国内在这方面的研究更是很少有人问津。今后,应该增加在这方面的资金和人才投入,多进行国际间的交流和合作,切实提高我国在这方面的研究水平。

参考文献

- 1 褚载祥等. 材料发射率测量技术. 红外研究, 1986; 5A: 231~239
- 2 王海燕, 吴坚业, 朱国荣. 红外发射材料光谱发射率的测量法. 红外技术, 2003; (6): 61~63
- 3 Wolfgang Bauer, Alexander Moldenhauer, Hansjochen Oertel Thermal radiation properties of different metals In: Proc of SPIE, 2006; 6 205: E-1~E-12
- 4 Lindemeir E, Tank V, Haschberger P. Contactless measurement of the spectral emissivity and temperature of surfaces with a Fourier transform infrared spectrometer In: Proc of SPIE The international society for optical engineering, 1992: 354~364
- 5 Tank V, Lindemeir E, Dietl H. Calibration of a fourier transform spectrometer using three black body sources In: 8th international conference on fourier transform spectroscopy, SPIE, 1991; 1 575: 241~243
- 6 Oertel H, Bauer W. Facility for the measurement of spectral emissivities of bright metals in the temperature range from 200 to 1 200 . High Temperatures-High Pressures, 1998; 30(5): 531~536
- 7 Bauer Wolfgang, Rink Matthias, Smit Kobus Determination of spectral and total emissivities of different new steel qualities In: Proc of SPIE, 2003; 5 073: 31~40
- 8 Bauer W, Oertel H, Rink M. Spectral emissivities of

- metal surfaces In: Proceedings TEMPMEKO, Berlin, 2001; (1): 301~306
- 9 Bauer Wolfgang, Rink Matthias Device for spectral emissivity measurements of ceramics using a FT-IR-spectrometer In: Proc of SPIE, 2004; 5 532: 340~351
- 10 Markham J R, Kinsella K, Carangelo R M et al A bench top FT-IR based instrument for simultaneously measuring surface spectral emittance and temperature Rev Sci Instrum, 1993; 64: 2 515~2 522
- 11 Ravindra N M, Abedrabbo S, Chen Wei et al Temperature-dependent emissivity of silicon-related materials and structures IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 1998; 11(1): 30~39
- 12 Ravindra N M, Abedrabbo Sufian, Gokce O H et al Radiative properties of SiO₂ IEEE transactions on components, packaging, and manufacturing technology-part A. SEPTEMBER, 1998; 21(3): 441~449
- 13 Bharadwaj S P, Modest M F, Riazzi R J. Medium resolution transmission measurements of water vapor at high temperature Transactions of the ASME, 2006; 128(4): 374~381
- 14 Hanssen L, Mekhontsev S, Khromchenko V. Infrared spectral emissivity characterization facility at NIST In: Proc SPIE, 2004; 5 405: 285~293
- 15 Hanssen L, Kaplan S Linearity characterization of NIST's infrared spectral regular transmittance and reflectance scales SPIE, 2003; 4 826: 21~26
- 16 Ishii J, Ono A. Fourier transform spectrometer for thermal-infrared emissivity measurements near room temperatures In: Proc of SPIE, 2000; 4 103: 126~132
- 17 Ishii J, Ono A. Uncertainty estimation for emissivity measurements near room temperature with a Fourier transform spectrometer Meas Sci Technol, 2001; 12: 2 103~2 112
- 18 Yajima D, Ohnishi A, Nagasaka Y. Simultaneous measurement method of normal spectral emissivity and optical constants at high temperatures Paper Presented at the Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties, 2003; (2): 22~27
- 19 Zhang B, Redgrove J, Clark J. A transient method for total emissivity determination International Journal of Thermophysics, 2004; 25(2): 423~438
- 20 Zhang B, Redgrove J, Clark J. A transient method for total emissivity estimation In: Presented on 15th symposium on thermophysical properties, 2003
- 21 <http://www.npl.co.uk/thermal/tpservices.html>
- 22 Dai Jingmin, Wang Xinbei, Yuan Guibin Fourier transform spectrometer for spectral emissivity measurement in the temperature range between 60 and 1500 . Journal of Physics: Conference Series, 2005; 13: 63~66

(编辑 李洪泉)