

800 ~ 1160 K 下钢的氧化特性对发射率的影响

潘亚文, 吴春法, 李宏华, 蒋紫韵
(闽南科技学院光电信息学院, 福建 泉州 362332)

摘 要:发射率是一项重要的表征物体表面辐射特性的热物性参数,与温度、测量波长、表面氧化、表面粗糙度等多种因素相关,研究其变化特征对红外测量有着重要意义。本文研究了在大气条件下,温度为800 ~ 1160 K范围内,测量波长为1.5 μm ,带宽20 nm,钢SPHC样品的氧化特性对光谱发射率的影响。实验中每隔40 K为一个温度测量点,样品达到测量温度,持续加热3 h以上,每隔5 min记录一次光谱发射率的值。实验结果表明:①在相对低温阶段800 K、840 K铁与氧气生成三氧化二铁,该温度下氧化膜的增长主要来自这一反应过程;②在960 K左右三氧化二铁与铁反应生成氧化亚铁,这一阶段在测量温度下缓慢进行,需要较长时间样品表面光谱发射率才趋于稳定;③在1120 K以上,光谱发射率基本保持不变,样品表面氧化亚铁氧化膜快速形成。另一方面,我们拟合了在相同的加热时间里,温度对光谱发射率的影响,得出不同加热时间下温度与发射率之间的关系模型与实际模型之间描述非常准确一致。最后,实际应用中,在测量钢铁的温度时,应充分考虑由于空气中表面氧化对光谱发射率带来的影响。

关键词:SPHC; 发射率; 表面氧化; 大气条件; 氧化特性

中图分类号:TN219 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2021.05.012

The influence of oxidation characteristics of steel on emissivity under 800 ~ 1160 K

PAN Ya-wen, WU Chun-fa, LI Hong-hua, JIANG Zi-yun

(Photoelectric Information Institute, Minnan Science and Technology University, Quanzhou 362332, China)

Abstract: Emissivity is an important thermophysical properties parameter of representing objects surface radiation characteristics, which is related to various factors, such as temperature, measurement wavelength, surface oxidization and surface roughness. The research on its change characteristics is of great significance for infrared measurement. In this paper, under the atmospheric conditions, with the temperature of 800 K to 1160 K, measurement wavelength of 1.5 μm and bandwidth 20 nm, the effect of oxidation characteristics on spectral emissivity of steel SPHC samples was studied. In the experiment, every 40 K is used as a temperature measurement point. When the sample reaches measurement temperature, it will be heated for over 3 h, and the spectral emissivity is recorded once for every 5 min. The experiment results show that: ① under a relatively low temperature of 800 K and 840 K, Fe and O_2 produce Fe_2O_3 . At this temperature, the increase of oxidation film mainly comes from this reaction; ② under the temperature of a bit lower than 960 K, Fe_2O_3 and Fe produce FeO, this process goes slowly, and it takes longer time for the sample surface spec-

基金项目:福建省教育厅中青年教师教育科研项目 (No. JA170871) 资助。

作者简介:潘亚文(1987 -), 男, 讲师, 硕士, 研究方向为红外测量及嵌入式系统应用。E-mail: 474568268@qq.com

收稿日期:2020-08-25

tral emissivity to be stable;③at the temperature of higher than 1120 K, the spectral emissivity basically remains unchanged, the oxidation film of FeO on the sample surface generates quickly. On the other hand, in the same heating time, by means of fitting, by analyzing the influence of temperature on spectral emissivity, we come to the conclusion that the relationship model between temperature and emissivity in different heating time is the same as the real model description. In the end, in the real application, when the temperature of steel is measured, the influence of surface oxidation on spectral emissivity must be taken fully consideration.

Keywords: SPHC; emissivity; surface oxidization; atmospheric conditions; oxidation characteristics

1 引言

现代生活中钢铁应用在建筑、机械、造船、汽车、铁路、化工、航空等各个领域,无处不在,缺它不可。在生产钢铁的工艺过程中(如锻造、连铸、热轧、冷轧等),对钢铁的实时温度控制与测量是影响钢铁质量的重要技术参数之一。

那么准确实时测量不同环境下钢铁的温度是一个重要的技术问题。目前测量温度的方法主要有接触式和非接触式两种^[1-2]。接触式测温要求探头与钢铁始终保持接触,其精度虽然较高,但实时性、可移动性、适应性都较差,妨碍着钢铁的制造工艺,给加工制造过程带来很多不便之处。而非接触式测温方法几乎拥有所有优点,测温响应时间短,几百毫秒范围内,可随时随地各个方向各个点测量,可适应炼铁的各种不同环境。因此在钢铁的制造工艺过程中常使用非接触式红外测温方法。

然而红外测温涉及到表征物体表面辐射能力的热物性参数发射率^[3]。其测量精度、变化特征控制深刻影响着物体表面温度的测量精度。对于单波长辐射测温计,需要事先给出当前测量条件下物体的发射率,这是不准确的。对于多波长测温计,虽然不需要实时发射率,但需要事先给出光谱发射率与波长的拟合方程,因此不管从那个角度测量,发射率都是绕不过去的问题。光谱发射率除了与被测物体温度和选取的测量波长有关,而且,即使在相同的测量波长和温度下还依赖于被测物体的表面条件,如表面粗糙度、表面氧化膜厚度、表面污染^[4-6]等。本文研究在室温环境中,给定的温度下,长时间持续加热使钢表面生长出的一层氧化膜对光谱发射率的影响。值得注意的是这种在高温下快速生成的氧化膜还会改变钢表面的粗糙度,在实验中可以观察到加热后的样品表面条件与加热前完全不一样。后面会详细分析到这一点。

为了准确地了解表面氧化对各种钢铁光谱发

射率的影响,近年十几年来相关领域研究人员在选定波长和选定温度下进行了大量实验工作。Pujana 等人^[7]在 2007 年使用精密辐射温度计分别测量了波长在 2.12 nm、4 nm 和 8 nm,温度在 959 K 和 1073 K 下表面氧化对钢的光谱发射率的影响。Reschab 等人^[8]在 2011 年,测量了钢 HS2-9-1-8 在熔化和液态时 684.5 nm 处的光谱发射率。Cao 等人^[9]在 2012 年利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)探究了不同波长下不同温度处钢的光谱发射率随加热时间的变化。Švantner 等人^[10]在 2013 年测量了钢 AISI1015 在 523K 不同波长下的光谱发射率,但是他们没有研究表面氧化对光谱发射率的影响。Wen 等人^[11-13]在 2010~2011 年用快速红外阵列光谱仪(FIAS)在 1.2~4.81 m 波长范围内测量了数种钢在 700 K、800 K 和 900 K 下的光谱发射率。利用这些光谱发射率数据,一方面研究了光谱发射率与波长、温度之间的解析模型,然后将这些模型应用到测温中,从而推断出钢的表面温度;另一方面,Wen^[12]研究了加热时间对光谱发射率的影响,但他没有探究加热时间与发射率之间的关系模型及其拟合精度。Shi 等人^[14-16]在 2014~2015 年分别测量了钢 201、钢 304、钢 316L 在 800~1100 K 下 1.5 μm 处数小时加热时间内表面氧化对法向光谱发射率的影响,并确定了法向光谱发射率和加热时间之间的关系模型。Zhu 等人^[17]在 2017 年探究了钢 309S 在给定温度下加热对氧化膜生长的影响,评估几种随波长和温度变化的钢发射率模型,并拟合了表面氧化对氧化层生长过程中发射率拟合精度的影响,得到了有价值的结果。Xing 等人^[18]在 2018 年探究了钢 430 加热时间对光谱发射率的影响,给出了 11 种发射率随加热时间变化的解析模型,并通过计算机处理给出了拟合参数,讨论了其精度。

综上所述,从这些研究结果中,可以清楚地看出

表面氧化对光谱发射率有很大的影响,近年来也有一些好的实验结果。然而,所有这些实验的探究,主要都在于探究发射率与测量波长及温度的解析模型,没有发现有价值的文献分析钢这种样品的在不同的温度下相同的加热时间里铁的氧化特性对发射率的影响不一致的化学原因,这也是本文工作的重要意义。

2 测量原理

在辐射测量中,相同温度相同测量波长下待测物体和黑体的单色辐出度的比为待测物体的单色发射率

$$\varepsilon_{\lambda} = L_{\lambda} / L_{\lambda,b} \quad (1)$$

其中,里 L_{λ} 为待测物体的单色辐出度; $L_{\lambda,b}$ 为同温度同波长下理想黑体的单色辐出度。显然只要测出 L_{λ} 和 $L_{\lambda,b}$ 就可以得到待测物体的单色发射率。

根据普朗克黑体辐射公式,温度为 T , 波长为 λ 处的单色辐出度为:

$$L_{\lambda,b} = 2\pi hc^2 \lambda^{-5} [\exp(hc/\lambda kT) - 1]^{-1} \quad (2)$$

其中, h 为普朗克常数; c 为光速; k 为玻尔兹曼常数; T 为黑体的温度。根据使用的实验装置其中一个光电传感器测量到黑体的辐射能为:

$$P_1 = \frac{\pi}{4} \left(\frac{D}{f'} \right)^2 \tau_0 A \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \tau_{\lambda} L_{\lambda,b} d\lambda \quad (3)$$

式中, f' 为光学系统的焦距; D 为镜头直径; τ_0 是大气透射系数; A 是光电传感器的探测面积; τ_{λ} 是光学系统在给定波长处的总透过率; λ_1 和 λ_2 分别为窄带滤波器的下限和上限波长。

同样的,测量系统中,另一个光电传感器测量的是相同温度相同波长下待测物体的辐射能为:

$$P_2 = \frac{\pi}{4} \left(\frac{D}{f'} \right)^2 \tau_0 A \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \tau_{\lambda} L_{\lambda} d\lambda \quad (4)$$

对比式(1)、式(3)和式(4),在极窄的波段内 $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = 20 \text{ nm}$, τ_{λ} 可以近似为常数, L_{λ} 也可以看成是一个定值,则待测物体的单色发射率 ε_{λ} 为:

$$\varepsilon_{\lambda} = P_2 / P_1 \quad (5)$$

因此,只要测出来自待测物体的单色辐射能 P_2 和来自黑体的单色辐射能 P_1 就可以测出待测物体的单色发射率,上式即为本系统测量待测物体光谱发射率的原理。

另外利用此装置还可以测出黑体的温度,由式

(2)和式(3)可以得到黑体的辐射能为:

$$P_1 = \frac{\pi}{4} \left(\frac{D}{f'} \right)^2 \tau_0 A \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 2\pi hc^2 \lambda^{-5} [\exp(hc/\lambda kT) - 1]^{-1} d\lambda \quad (6)$$

光电传感器的工作波长为 $1.5 \mu\text{m}$,在极窄的波段内 $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = 20 \text{ nm}$,式(6)可写为:

$$P_1 = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{D}{f'} \right)^2 \tau_0 A \tau_{\lambda} hc^2 \lambda^{-5} [\exp(hc/\lambda kT) - 1]^{-1} \Delta\lambda \quad (7)$$

$$T = \frac{hc}{\lambda k} \left\{ \ln \left[1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{D}{f'} \right)^2 \tau_0 A \tau_{\lambda} hc^2 \lambda^{-5} \Delta\lambda \frac{1}{P_1} \right] \right\}^{-1} \quad (8)$$

由于待测物体在黑体腔内,所以黑体的温度等于待测物体的温度。可以根据上式得出待测物体的温度。

3 结果和讨论

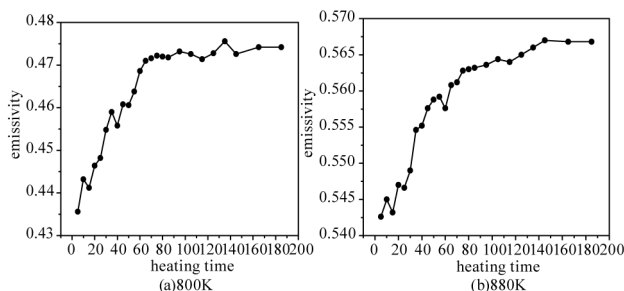
3.1 实验过程及测量结果

表1为选取样品钢 SPHC 的组份。将钢 SPHC 样品制作成长 5 cm 宽 3 cm 厚 2 mm 的中间开有小孔的长方形样品,并用酒精擦拭清洁样品表面。利用上述实验装置测量了钢在温度 800 K 、 840 K 、 880 K 、 920 K 、 960 K 、 1000 K 、 1040 K 、 1080 K 、 1120 K 、 1160 K 处加热时间对 $1.5 \mu\text{m}$ 处光谱发射率的影响。每个测量温度点,加热时间持续 3 h 以上,每 5 min 记录一次光谱发射率的值。根据实验结果,绘制了图1(800 K 、 840 K 、 880 K 、 920 K 、 960 K 、 1000 K 、 1040 K 、 1080 K 、 1120 K 、 1160 K)共10温度点处加热时间对钢的光谱发射率影响的关系图。

表1 钢 SPHC 的化学成分

Tab.1 Chemical constituents of steel SPHC

碳 C: ≤ 0.12	硅 Si: ≤ 0.30	锰 Mn: ≤ 0.50	磷 P: ≤ 0.035
硫 S: ≤ 0.040	铝 Al: ≥ 0.010	铁 Fe ≥ 99.0	



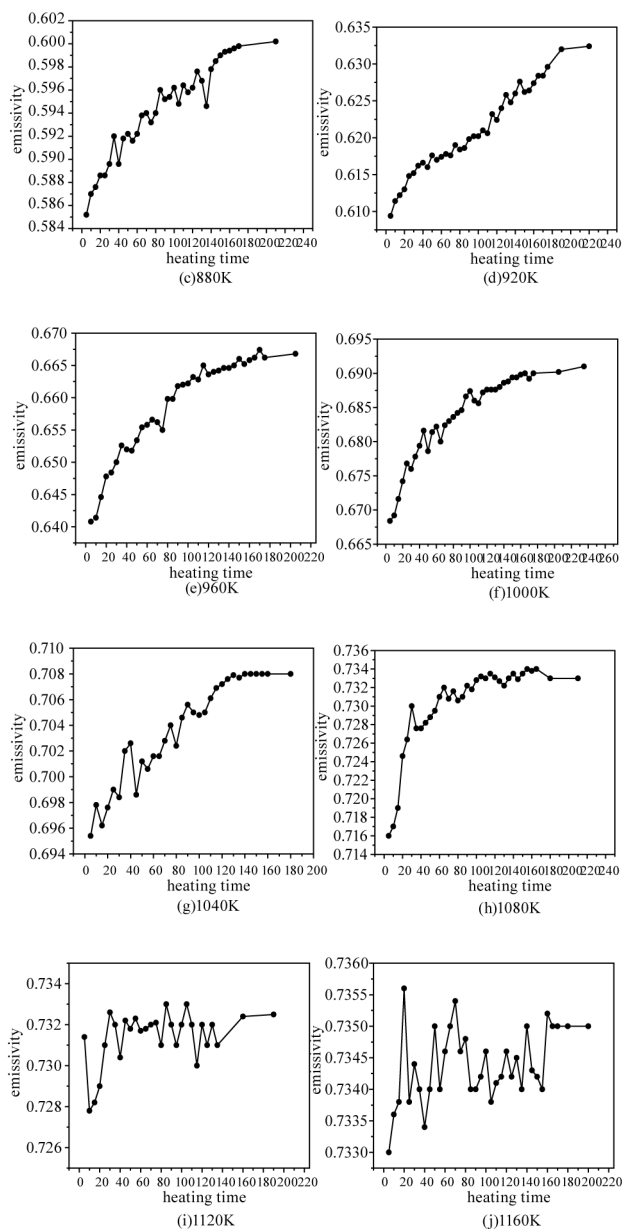


图 1 不同温度下加热时间对钢的光谱发射率的影响

Fig. 1 Effect of heating time at different temperatures on spectral emissivity of steel

3.2 温度和钢的氧化特性对发射率的影响

下面讨论温度和加热时间对发射率的影响。从图 1 纵向来比较,可看出在 800 ~ 1160 K 温度范围内,相同加热时间下钢样品的温度越高,其光谱发射率也越大。也就是说在本实验测量温度范围内 1.5 μm 处光谱发射率随温度的增加而增大。

从图 1 横向比较,可发现光谱发射率变化情况在测量时间内有着不同的表现,这表明观测温度点处钢的表面氧化有着不同的特征。在低温时 800 K、840 K、需要 60 ~ 90 min,光谱发射率才基本趋于稳

定;而随着测温点温度的升高 920 K、960 K、1000 K 似乎需要 150 ~ 210 min 发射率才基本趋于稳定;而在更高的温度处 1120 K、1160 K 时差不多刚到观测温度点发射率就趋于稳定。我们知道,光谱发射率的变化取决于氧化层的厚度及其化学成份。从化学反应上分析这种氧化特征。在 800 K、840 K、880 K 下,钢样品中的铁与空气中的氧气缓慢反应生成三氧化二铁,此时氧化膜在缓慢生成,该温度下氧化膜的增长主要来自于三氧化二铁的生成;随着测量点温度的升高 920 K、960 K 和 1000 K 下,氧化膜中三氧化二铁与钢样品中的铁也会缓慢反应生成氧化亚铁,这种反应只在高温下才会快速反应,而实验中所测量的温度 920 K 至 1000 K 相对温度较低,反应过程比较缓慢需要更长的加热时间氧化膜才趋于稳定;当温度达到 1120 K 以上,到达该温度点处,光谱发射率几乎维持不变,氧化膜很快稳定下来,这说明钢样品中的铁与氧气快速反应生成三氧化二铁,然后迅速生成氧化亚铁,氧化膜迅速稳定,此温度下只需要很短的时间氧化膜就趋于稳定。这一结论从反应后的实验样品也可以得到印证。通过表 1 知道样品 99 % 以上含量为铁,实验结束后,样品冷却到常温,发现在低温时(800 K),样品表面呈红棕色主要成份是三氧化二铁,而高温时(1160 K),可发现样品表面呈黑色主要成份是氧化亚铁。

从实验数据来看,加热三个小时发射率的变化幅度分别是 0.039、0.024、0.015、0.023、0.026、0.023、0.013、0.017、0.001、0.002,可以发现在高温阶段发射率变化幅度很小,但这并不能说明温度越高氧化膜增长的越薄,根据常理应该是温度越大,氧化膜越厚,光谱发射率变化应该越大。这个原因应该是到达高温测量温度点时需要一定的加热时间引起的。理想条件下应是即刻样品加热到所需的温度。但实验中即使把加热功率调到最大值,仍然需要十几分钟才能加热到所需的温度,这样的话,在高温时,在达到观测温度点前氧化膜已基本形成,所以观测到发射率的变化幅度很小。

3.3 曲线拟合

现在探究钢样品达到给定温度后,并达到给定的加热时间(30 min、60 min、90 min 和 120 min、150 min、180 min)时,温度与钢的光谱发射率之间

的解析关系。根据实验数据绘制图形如图 2 所示。可见每条曲线的趋势是相同的。

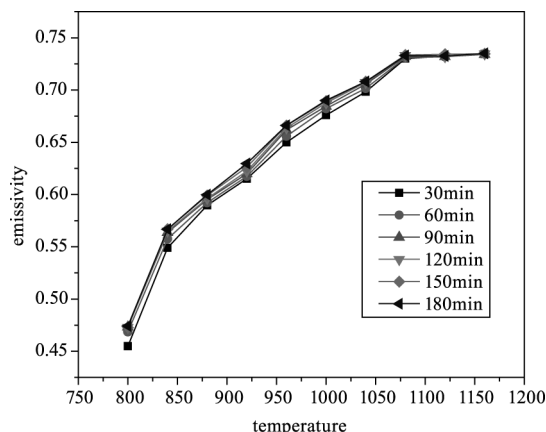


图 2 给定加热时间下温度与发射率的关系

Fig. 2 Relationship between temperature and emissivity under given heating time

用式(9)并用最小二乘法拟合图 2 的六条曲线,得到表 2 的拟合参数。

$$\varepsilon_{\lambda} = a + b \ln(T + c) \quad (9)$$

表 2 不同加热时间下温度与发射率模型拟合参数

Tab. 2 Fitting parameters of temperature and emissivity model under different heating time

	a	b	c	R
30min	-0.0464	0.13152	-753.97688	0.99054
60min	-0.03709	0.12992	-750.12462	0.98886
90min	0.00906	0.12385	-753.95122	0.98668
120min	0.02167	0.12068	-757.33984	0.98688
150min	0.05057	0.11615	-761.62799	0.988
180min	0.06154	0.11429	-762.61912	0.98997

表 2 给出了六条曲线的拟合系数,从表 2 可以看出,各系数大小非常接近,曲线的拟合相关系数 R 为 0.99,接近于 1,可见温度与发射率之间的关系模型与实际模型之间描述非常准确。

4 总 结

本文研究结果表明,在低温 800 K 阶段,氧化膜的增长主要来自前 90 min,这一阶段氧化膜的生成主要是钢样品中的铁与空气中的氧反应生成三氧化二铁,而当温度到达 960 K 左右,三氧化二铁与铁缓慢反应生成氧化亚铁,这一过程在该温度下进行的非常缓慢,因为当下温度还相对较低,氧化膜需要较

长时间才趋于稳定,而在 1120 K 以上,氧化膜很快稳定下来,说明三氧化二铁与铁反应生成氧化亚铁过程很快,发射率基本保持不变,值得说明的是在高温下观测到的发射率变化很小,原因可能是到达测温点需要十几分钟的加热时间,如此长的时间和温度,氧化膜已经形成。钢样品在大气环境中的这种氧化特性可以给钢的实时温度测量提供参考。最后拟合了相同的加热时间里光谱发射率与温度的关系模型。结果表明,给出的关系模型与实际模型非常吻合一致。

参考文献:

- [1] Zhu Zezhong, Shen Hua, Wang Nian, et al. Transient measurement technology of excitation temperature and radiation temperature based on multispectral method [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(2): 333 - 339. (in Chinese)
- [2] Purpura C, Trifoni E, Musto M, et al. Methodology for spectral emissivity measurement by means of single color pyrometer [J]. Measurement, 2016, 82(3): 403 - 409.
- [3] Liu Bo, Zheng Wei, Li Haiyang. Progress in measurement technology of surface emissivity of materials [J]. Infrared Technology, 2018, 40(8): 725 - 732. (in Chinese)
- [4] Kong Bo, Li Ting, Eri Q. Normal spectral emissivity of GH536 (HastelloyX) in three surface conditions [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 113(11): 20 - 26.
- [5] Zhao S, Li X, Cheng K, et al. Investigation of the effects of Ni-based alloy DZ125 on the normal spectral emissivity during oxidation [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 109(10): 663 - 671.
- [6] Lin Fang, Hu Jinkun, Xu Haitao, et al. Experimental design of emissivity for different surface roughness metals [J]. Experimental Technology and Management, 2018, 35(12): 43 - 47. (in Chinese)
- [7] J Pujana, L del Campo, R B Pérez-Sóez, et al. Radiation

- thermometry applied to temperature measurement in the cutting process[J]. *Measurement Science and Technology*, 2007, 18(11): 3409–3416.
- [8] H Reschab, C Cagran, M Hafok, et al. Normal spectral emissivity of steel HS2-9 – 1 – 8 at 684.5 nm[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2011, 32(10): 2735–2740.
- [9] G Cao, S J Weber, S O Martin, et al. Spectral emissivity measurements of candidate materials for very high temperature reactors[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2012, 251(10): 78–83.
- [10] M Švantner, P Vacikova, M Honner. Non-contact charge temperature measurement on industrial continuous furnaces and steel charge emissivity analysis[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2013, 61(11): 20–26.
- [11] C -D Wen. Investigation of steel emissivity behaviors: examination of multispectral radiation thermometry (MRT) emissivity models[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, 53(4): 2035–2043.
- [12] C -D Wen, C-T Lu. Suitability of multispectral radiation thermometry emissivity models for predicting steel surface temperature[J]. *Thermophysics and Heat Transfer*, 2010, 24(3): 662–665.
- [13] C -D Wen. Study of steel emissivity characteristics and application of multispectral radiation thermometry (MRT) [J]. *Materials Engineering and Performance*, 2011, 20(4): 289–297.
- [14] D H Shi, F H Zou, S Wang, et al. Effect of surface oxidation on the spectral emissivity of steel 304 at the elevated temperature in air[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2014, 66(5): 6–12.
- [15] D H Shi, F H Zou, S Wang, et al. Spectral emissivity modeling of 201 during the growth of oxidation film over the temperature range from 800 to 1100 K in air[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2014, 67(7): 42–48.
- [16] D H Shi, F H Zou, Z L Zhu, et al. Modeling the effect of surface oxidation on the normal spectral emissivity of steel 316L at 1.5 μm over the temperatures ranging from 800 to 1100 K in air[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2015, 71(7): 370–377.
- [17] Zhu W, Shi D, Zhu Z, et al. Spectral emissivity model of steel 309S during the growth of oxide layer at 800 – 1100K[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 109(6): 853–861.
- [18] Xing W, Shi D, Sun J, et al. Emissivity model of steel 430 during the growth of oxide layer at 800 – 1100 K and 1.5 μm [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2018, 88(1): 23–31.