

光谱发射率测量标准参考材料研究进展

于 坤^{1,2,3}, 刘玉芳^{1,3*}, 赵跃进³

1. 河南师范大学物理与信息工程学院, 河南 新乡 453007

2. 兴义民族师范学院物理系, 贵州 兴义 562400

3. 北京理工大学光电学院, 北京 100081

摘 要 光谱发射率标准参考材料作为光谱发射率量值传递的载体, 主要用于校准各种光谱发射率测量装置, 提高光谱发射率测量装置的准确度。介绍了美国国家标准与技术研究院最早提出的标准参考材料及其光谱发射率数据, 并详细分析了欧洲一些计量部门提出的潜在的标准参考材料的光谱发射率数据。针对近年来一些研究者提出的标准参考材料 Armco 铁和碳化硅(SiC), 探讨了其作为光谱发射率标准的优点与不足。最后总结了光谱发射率标准参考材料所应具备的特征, 并展望了光谱发射率测量标准未来的发展。

关键词 光谱发射率; 标准参考材料; Armco 铁; 碳化硅(SiC)

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)11-2911-05

引 言

材料的光谱发射率是表征材料表面红外辐射特性的物理量, 准确的光谱发射率数据在基础研究和工业生产及军事等领域有着重要的科学意义和应用价值。例如, 在辐射测温、遥测、制导等领域中, 准确的光谱发射率数据是实现精确测量的关键, 而在热传导、红外加热及热力学性质等领域同样具有重要的意义。

近年来, 随着红外探测技术和计算机技术的发展, 尤其是傅里叶红外光谱仪在光谱发射率测量中的广泛应用, 光谱发射率的测量精度得到了较大的提高。从目前所报道的光谱发射率测量装置可知, 光谱发射率测量的不确定度在 2%~10% 之间。虽然光谱发射率测量方法比较多^[1], 但是没有一种测量方法能够取得主导地位。在近几十年的发展历程中, 国际上也未能对光谱发射率测量标准及参考材料达成一致意见。此外, 因为光谱发射率的测量涉及到红外隐身材料、导弹蒙皮等军事领域, 从 20 世纪 80 年代开始西方各国对此领域的技术实施了严格的保密措施, 所以相关的研究报道较少, 在一定程度上限制了光谱发射率的标准化进程。总之, 由于缺乏相关的测量标准, 光谱发射率的测量大多仅局限于实验室研究, 其测量数据的可信度依然不高。

美国国家标准与技术研究院(NIST)、英国应用物理研究所(NPL)和意大利国家计量研究院(IMG)等单位先后提议通过国际间的对比测量来制定光谱发射率标准参考材料及其数据, 用于校准不同的光谱发射率测量装置。NIST 早在 1965 年就颁布了其制定的标准参考材料及其数据, 但由于缺乏相关的对比研究, 并未得到其他国家的认可。近几年, 随着光谱发射率测量技术的发展, 其他参考材料陆续被提出。本文分析并总结了各国所提出的光谱发射率测量标准参考材料及数据, 并展望其未来的发展。

1 NIST 光谱发射率测量标准参考材料

1963 年 NIST 的技术报告 WADC-TR-59-510 号文件的第四部分详细描述了 800~1 400 K 的法向光谱发射率测量装置, 并使用此装置测量铂(Pt)、氧化的铬镍铁合金(oxidized inconel)、氧化的铬铝钴耐热钢(oxidized kanthal)三种金属材料所得的光谱发射率数据^[2]。1965 年, NIST 颁布了 oxidized inconel 和 oxidized kanthal 两种标准参考材料及其光谱发射率数据(编号: SMS1420-1428, SMS1440-1447)。随后在 1966 年颁布了铂-13%铑(Pt-13% Rh)标准参考材料及其光谱发射率数据(编号: SMS1402-1409)。

NIST 所报道的光谱发射率测量装置的测量波长为 0.25

收稿日期: 2012-04-27, 修订日期: 2012-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(61127012, 60977063), 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2012]2325 号)和贵州省教育厅自然科学基金重点(黔教教 2010089)资助

作者简介: 于 坤, 1980 年生, 北京理工大学光电学院博士研究生

e-mail: hnxyk@126.com

* 通讯联系人 e-mail: yf-liu@henannu.edu.cn

~40 μm ; 样品加热系统采用导体自热的方式(仅适用于导体材料), 测量温度范围为 500~1 600 K; 样品形状为条状, 宽为 0.635 cm, 长为 20.32 cm, 厚度为 0.025~0.06 cm. oxidized inonel 和 oxidized kanthal 样品表面均做喷砂和氧化处理, Pt-13% Rh 样品表面抛光并做退火处理, 但未做粗糙度评定。

图 1—图 3 分别为在 800, 1 100 和 1 300 K 下三种材料的标准光谱发射率数据。测量波长为 1.09~15.2 μm , 共取 156 个波长点, 并分别对同种材料的 7 个标准样品进行测量,

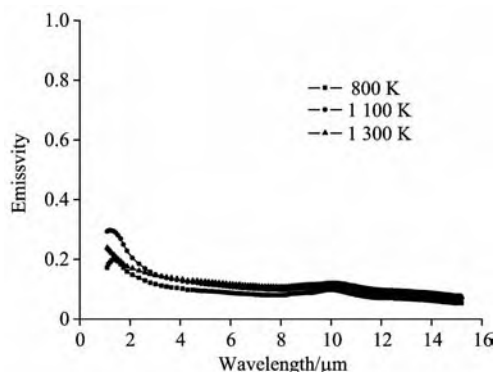


Fig. 1 Normal emissivity of Pt-13%Rh working standards

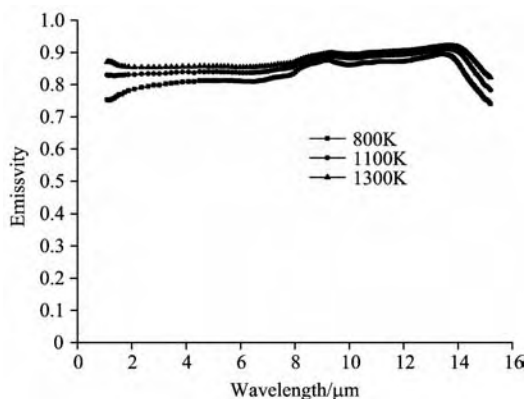


Fig. 2 Normal emissivity of oxidized inonel working standards

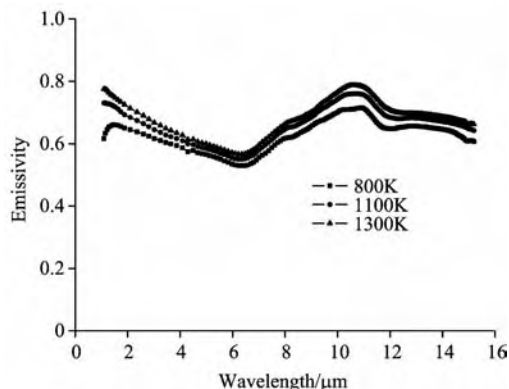


Fig. 3 Normal emissivity of oxidized kanthal working standards

每个样品测量 3 次, 取 21 个数据的平均值。由图 1—图 3 可知, 三种标准样品的光谱发射率随温度的升高而增大, 但随波长的变化关系较为复杂, 尤其是在短波段。Pt-13% Rh 的光谱发射率随波长的变化规律与其他金属的光谱发射率变化趋势基本一致^[3]; oxidized inonel 和 oxidized kanthal 的光谱发射率随波长的变化较为复杂, 这可能是由于氧化层所引起干涉的缘故^[4]。

2 NPL 和 IMGC 提议的光谱发射率测量标准参考材料

虽然 NIST 颁布了光谱发射率标准参考材料的相关标准和数据, 但是并没有得到其他国家的认可。主要原因是: NIST 给出的光谱发射率数据是基于其研制的辐射能量对比法测量装置得到的数据, 并没有与其他测量装置进行大量的对比研究, 除此之外, 表面粗糙度和氧化是影响光谱发射率的两个最重要因素^[5], 但 NIST 并未对测量样品做粗糙度评定, 在加热过程中也未对加热系统进行抽真空或者气体保护。

1985 年 NPL 的 Redgrove 报道了一种非常具有特色的光谱发射率测量装置^[6], 该装置利用外推法能够精确的确定待测样品的表面温度, 不仅适用于金属材料, 而且也适用于非金属材料。测量温度范围为 473~1 273 K, 波长范围为 2~5 μm , 并且可以测量从法向至 70°范围内的方向光谱发射率。1990 年 Redgrove 利用研制的测量装置在 5 个波长点下对美国提出的标准参考材料 Pt-13% Rh 和 oxidised inonel 进行了测量, 样品温度为 774 K^[7]。从图 4 和图 5 中可以看出, Redgrove 的测量值比 NIST 给出的标准参考值高出了 1%~2%, 而且随着波长的增加, 其结果与 NIST 数据误差也越来越小。这可能是由于随着波长的增大, 信噪比增大, 不确定度越来越小。

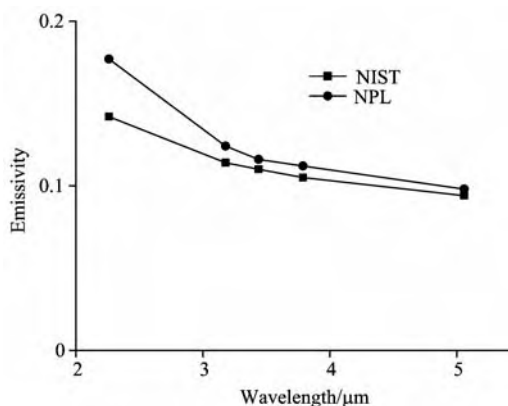


Fig. 4 Normal spectral emissivity of Pt-13%Ph at 774 K

IMGC 的测量装置也很有特点, 它利用积分球反射计在 0.9 μm 波长下精确测量表面的温度, 然后利用能量对比法来测量待测样品的光谱发射率^[8]。从 1989 年—1995 年 NPL, IMGC 等欧洲国家的一些研究单位先后开展了光谱发射率测量的对比研究。他们主要测量了 Pt、铁镍合金(fecral-

loy)、氮化硅(Si_3N_4)三种潜在的光谱发射率测量标准材料^[8]。在测量初期,对比测量误差非常大,通过对黑体炉的比对校准后,测量误差有所减小,但对比测量结果在某些波段仍然存在差异,所以最后未能对光谱发射率标准参考材料达成一致的意见。

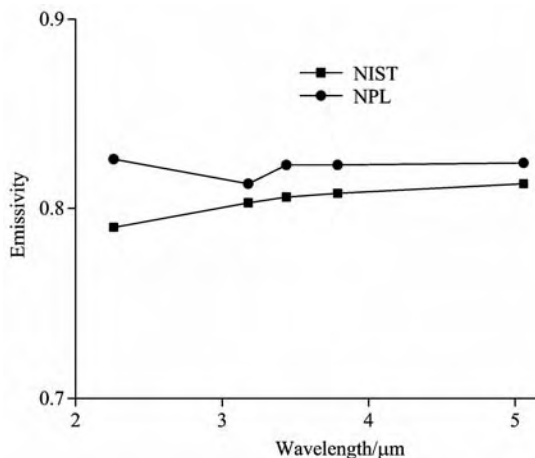


Fig. 5 Normal spectral emissivity of oxidized inconel at 774 K

1995年 Redgrove 报道了 NPL 与 IMGC 在 2.26, 3.79 和 5.06 μm 三个波长下对 Pt, fccralloy 和 Si_3N_4 对比测量的结果,样品温度为 773 K^[9]。由图 6 可知, Pt 的光谱发射率变化规律基本上与 Pt-13% Rh 一致, NPL 和 IMGC 对比测量值误差在 1% 之内。对于非金属 Si_3N_4 , 两者测量差值随着波长的增加而增大,误差在 2% 之内。对于 fccralloy, 在波长 3.79 和 5.06 μm , 两者测量值几乎重合,误差小于 0.05%; 而在更短的波长 2.26 μm , 测量差值有所增大,但误差仍然在 2% 以内。由此可见, NPL 和 IMGC 对比测量的结果是比较理想的。

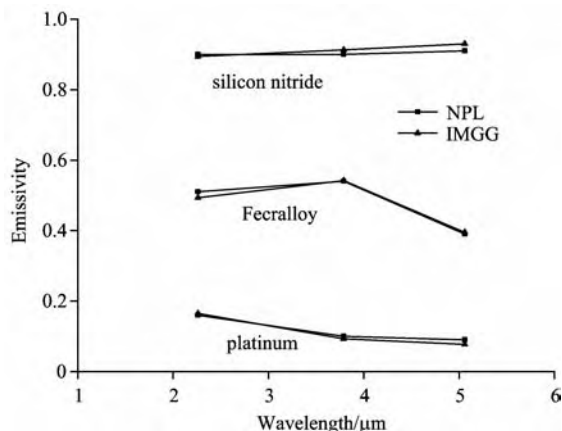


Fig. 6 Normal emissivity of silicon nitride, fccralloy and platinum at 773 K

值得注意的是, NPL 与 IMGC 的光谱发射率测量装置的测量原理并不相同,而且选择的三种材料也非常具有代表性,其中包含一种非金属,光谱发射率也涉及到了高、中、

低值。遗憾的是, NPL 和 IMGC 仅对三个波长和一个温度点的光谱发射率进行了对比测量,其测量结果并不具有很强的说服力。虽然他们不认同 NIST 提出的三种标准样品作为光谱发射率测量标准材料,但是也未对相关的测量标准达成共识。

Pt 具有优异的抗氧化、抗腐蚀、耐高温等特性,光谱发射率较为稳定^[10], NIST 在 1963 年报道了 Pt 的光谱发射率,但在随后发布的标准参考材料中,却改为了 Pt-13% Rh。2004 年 Bauer 指出,虽然 Pt 有许多优点,但是其价格昂贵,作为光谱发射率标准并不合适。这可能是 NIST 最初用 Pt-13% Rh 替代 Pt 的缘故。另外, Si_3N_4 是一种抗氧化、耐高温的超硬材料,光谱发射率随着波长的变化受温度和波长的影响相对较大^[11],并且不易加工,所以不太适合作为标准参考材料。fccralloy 是一种抗高温氧化的合金,光谱发射率非常稳定,随波长的变化几乎呈线性关系^[12],比较适合作为标准参考材料。

3 Armco 铁作为光谱发射率测量标准参考材料

在 2004 年第 9 届国际工业与科学中的温度和热测量学术会议上,德国的 Bauer 和 NIST 的 Rink 提议把 Armco 铁作为光谱发射率测量的标准参考材料,并报道了所得的测量数据^[13]。Bauer 设计的光谱发射率测量装置是基于辐射能量对比法,为防止在加热过程中待测样品表面氧化,加热系统处于真空或保护气体中,利用傅里叶红外光谱仪测量 1—24 μm 的光谱发射率。

Bauer 分别在 473, 673, 873, 1 073 和 1 273 K 下测量了三种不同粗糙度表面的样品。在测量之前,样品表面分别做喷砂、研磨、抛光处理,并用粗糙度轮廓仪标定样品表面的粗糙度。图 7 为在 1 273 K 下对三种不同粗糙度表面的样品所测量的结果^[13]。从图中可以看出,表面粗糙度对 Armco 铁的光谱发射率影响很大,Armco 铁的光谱发射率随波长的增大而减小。此外, Bauer 在不同的温度下分别对几种样品进行退火处理,并对其光谱发射率进行了测量。结果表明,在两次退火处理后,表面的光谱发射率有明显的变化,此后

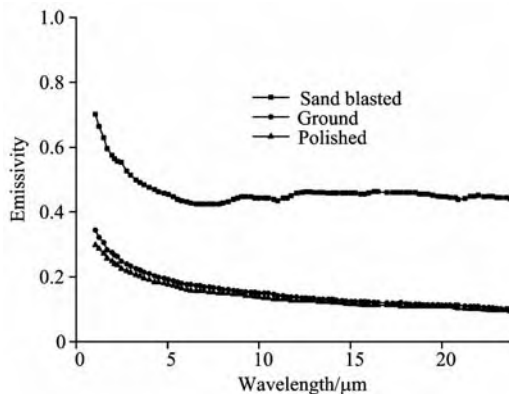


Fig. 7 Normal emissivity of three Armco specimens at 1 273 K

样品的光谱发射率基本趋于稳定。这可能是由于加工样品时,样品表面的晶格结构遭到了破坏,而经过高温退火后,表面结构趋于稳定。

2006 年西班牙的 Campo 博士报道了其研制的高精度光谱发射率测量装置^[14],并对两种不同粗糙度的 Armco 铁样品进行了多次测量,其变化趋势与 Bauer 的实验结果基本一致^[15]。但是,他们并没有对同种粗糙度的样品在同一温度下进行对比测量,也没有对 Armco 铁作为光谱发射率测量标准参考材料的具体数值给出任何有实质性的建议。

Armco 铁是一种 99.8% 的纯铁,作为一种商业产品,相对铂等材料具有价格便宜、易于加工等优点。然而,Armco 铁的光谱发射率受表面粗糙度、氧化等因素影响较大,在标准样品的标定、保存及实验过程中,如何保持样品表面基本不被氧化是一个非常关键的问题。因此,把 Armco 铁作为标准材料,将对样品的保存及光谱发射率测量装置提出更高的要求。

4 SiC 作为光谱发射率测量标准参考材料

SiC 是一种耐高温非金属材料,它具有硬度高、膨胀系数小、性脆、导热性好等特点,广泛应用于耐火材料、特种陶瓷、军事及航天等领域。

1948 年,约翰霍普金斯大学的 Silverman 提议把 SiC 作为辐射测量标准来代替标准黑体炉,并基于能量对比法测量装置测量了 1 648 K 下样品的光谱发射率,测量波长为 1.5 ~ 15 μm ^[16]。1961 年芝加哥大学的 Morris 分析了 SiC 表面温度梯度所造成的测量误差^[17]。他认为,能量对比法无法精确确定非金属表面的温度,所测得的数据误差较大,并建议用反射法进行测量。1962 年斯坦福大学的 Mitchell 把测量波长扩展到可见光区域,在 1 656 K 下对 SiC 的光谱发射率进行了测量,并采用误差修正的方法对测量数据进行了修正^[18]。1995 年—1998 年间,德国的 Neuer 对 SiC 及其复合材料和涂层的光谱发射率进行了大量的研究,并提议把 SiC 作为光谱发射率测量标准参考材料^[19-21]。2007 年 NIST 的 Cagran 再次提议把 SiC 作为 300 ~ 1 173 K 温度段的光谱发射率标准参考材料^[22]。虽然他们都对 SiC 随温度和波长的变化规律进行了大量的研究,得出了几乎一样的结论,但由于

缺乏对同温、同种表面形态的样品进行测量,并未获得公认的测量数据。

由上可知, SiC 是一种高发射率材料(近、中红外),相对于其他金属,受表面状态、退火、氧化等因素的影响较小,是一种非常适合作为标准的参考材料。但由于非金属材料的导热系数小,表面温度梯度过大,对于不同的测量装置,在测量过程中,如何准确测量样品表面的温度是一个难题。

5 总结与展望

除了上述研究以外,也有人提议把其他材料作为光谱发射率的测量标准,如石墨、Pt-10% Ph 合金、三氧化二铝、硅、钨等^[19, 22, 23]。但是都缺乏相关的对比研究。由于不同测量装置的测量方法、技术指标不尽相同,而材料的光谱发射率又受表面粗糙度、氧化、退火等因素的影响,给光谱发射率的对比测量带来了较大的困难,影响了权威数据库的建立。但无论使用什么材料作为光谱发射率测量仪器的标准参考材料,都应该符合以下基本特征:

(1)材料易于加工,使用过程中不易损坏,并易于保存。

(2)材料的光谱发射率值应尽可能的覆盖中、低、高三部分数值。如果一种材料不能满足要求,可以选取几种材料。

(3)材料的光谱发射率重复性好,在加热过程中应相对比较稳定。

(4)材料的光谱发射率受温度和波长的影响应相对较小。

(5)材料的熔点要符合测量装置的要求。对于不同的温度区间和波段,可以选取不同的标准材料。

近年来,我国在光谱发射率测量技术方面的研究也取得了丰硕的成绩,如,哈尔滨工业大学戴景民教授研制的超高温光谱发射率测量装置^[24],其技术指标均处于世界领先水平,我们也研制了相关的光谱发射率测量装置,等。但是,我国缺乏对材料光谱发射率的研究,对于 NIST、NPL 等提出的光谱发射率参考材料,很少见到我国研究单位的测量报道。因此,今后的研究重点,除了研制高精度的光谱发射率测量装置以外,应推进国际间相关研究部门进行对比测量,最终建立光谱发射率测量标准及参考材料数据库。

References

- [1] DAI Jing-min, SONG Yang, WANG Zong-wei(戴景民,宋 扬,王宗伟). Infrared and Laser Engineering(红外与激光工程), 2009, 38(4): 710.
- [2] Harrison W N, Joseph H M, Plyler E K, et al. National Bureau of Standards, 1963, WADC-TR-59-510, Part IV.
- [3] Bauer W, Moldenhauer A, Oertel H. Proc of SPIE, 2006, 6205: 62050E.
- [4] Del Campo L, Pérez-Sáez R B, Tello M J. Corrosion Science, 2008, 50(1): 194.
- [5] Wen Changda, Mudawar I. Int. J. Heat. Mass Transfer, 2006, 49(23-24): 4279.
- [6] Redgrove J S. High Temperatures-High Pressures, 1985, 17(2): 145.
- [7] Redgrove J S. Measurement, 1990, 8(2): 90.
- [8] Battuello M, Lanza F, Ricolfi T. 1989, 21(3): 303.
- [9] Redgrove J S, Battuello M. High Temperatures-High Pressures, 1995/1996, 27/28(2): 135.
- [10] Deemyad S, Silvera I F. Review of Scientific Instruments, 2008, 79(8): 086105.

- [11] Markham J R, Solomon P R, Best P E. *Review of Scientific Instruments*, 1990, 61(12): 3700.
- [12] Zhang B, Redgrove J, Clark J. *High Temperatures-High Pressures*, 2003/2004, 35/36(3): 289.
- [13] Bauer W, Rink M, Gräfen W. *Tempmeko*, 2004, 2: 1307.
- [14] Del Campo L, Pérez-Sáez R B, Esquisabel X, et al. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77(11): 113111.
- [15] Del Campo L, Pérez-Sáez R B, Tello M J, et al. *International of Thermophysics*, 2006, 27(4): 1160.
- [16] Silverman S. *Journal of the Optical Society of America*, 1948, 38(11): 989.
- [17] Morris J C. *Journal of the Optical Society of America*, 1961, 51(7): 798.
- [18] Mitchell C A. *Journal of the Optical Society of America*, 1962, 52(3): 341.
- [19] Neuer G. *International of Thermophysics*, 1995, 16(1): 257.
- [20] Neuer G, Kochendörfer R, Gern F. *High Temperatures-High Pressures*, 1995, 27(2): 183.
- [21] Neuer G, Jaroma-Weiland G. *International of Thermophysics*, 1998, 19(3): 917.
- [22] Cagran C P, Hanssen L M, Noorma M, et al. *International of Thermophysics*, 2007, 28(2): 581.
- [23] Tsai B K, DeWitt D P, Early E A, et al. *Tempmeko*, 2004, 2: 1179.
- [24] WANG Zong-wei, DAI Jing-min, HE Xiao-wa, et al(王宗伟, 戴景民, 何小瓦, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2012, 32(2): 313.

Review of Normal Spectral Emissivity Standard Reference Materials

YU Kun^{1, 2, 3}, LIU Yu-fang^{1, 3*}, ZHAO Yue-jin³

1. College of Physics & Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

2. Department of Physics, Xingyi Normal University for Nationalities, Xingyi 562400, China

3. School of Optoelectronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract In order to improve the accuracy of spectral emissivity measurement, standard reference materials of spectral emissivity as the dissemination of quantity in spectral emissivity measurement are used for the calibration of spectral emissivity measurement apparatus. In the present paper, firstly the standard reference materials data proposed by the American National Institute of Standards and Technology are introduced, and some underlying standard reference materials suggested by some metering departments in Europe are analyzed in detail. For the standard reference material Armco iron and SiC proposed by some researchers, the advantages and disadvantages were explored. Finally, the characteristics of standard reference materials are summarized, and the future development of spectral emissivity measurement standard is prospected.

Keywords Spectral emissivity; Standard reference materials; Armco iron; SiC

(Received Apr. 27, 2012; accepted Jul. 4, 2012)

* Corresponding author