

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2016.02.06

Pd-C 高温共晶点复现技术研究

吕国义, 刘裕盛, 杨永军, 赵楠

(中航工业北京长城计量测试技术研究所, 北京 100095)

摘要: 设计了 Pd-C 高温共晶点复现装置, 包括复现用高温均热炉炉体、温度控制系统、真空泵、充气保护装置、水冷系统、复现用的石墨坩埚、二等 B 型标准热电偶和 Pt-Pd 热电偶等。在此基础上进行了石墨坩埚的灌注和共晶点复现, 并对复现的试验数据进行了相应的分析。结果表明本装置温度复现性可以达到 0.2°C 以下。

关键词: Pd-C; 共晶点; 温坪; 高温固定点; 热电偶校准; 高温均热炉

中图分类号: TB942

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795(2016)02-0019-04

Study on Recurrence Technology for Pd-C High Temperature Eutectic Point

LYU Guoyi, LIU Yusheng, YANG Yongjun, ZHAO Nan

(Changcheng Institute of Metrology & Measurement, Beijing 100095, China)

Abstract: This paper designs a set for recurrence of the Pd-C high temperature eutectic point, which consists of a high temperature furnace, a temperature-controlling system, a pump, a gas protection system, a water-cooling system, a graphite crucible, a 2-class standard B-type thermocouple and a Pt/Pd thermocouple. The procedure of filling the crucible and reproducing the eutectic point are presented, and the experimental data are analyzed according to the recurrence results. It showed the reproducibility of temperature was less than 0.2°C .

Key words: Pd-C; eutectic point; temperature platform; high temperature fixed point; thermocouple calibration; high temperature furnace

0 引言

目前在 $1100 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 量值传递多数用 B 型标准热电偶进行。由于 B 型热电偶的量值溯源到光电高温计测量结果的不确定度约为 $2 \sim 3^{\circ}\text{C}$ 。在 1100°C 以上, 温度量值的传递和溯源采用辐射测量方法, 在高温温度量值传递和测量过程中辐射温度计以银固定点 (961.78°C)、金固定点 (1064.18°C)、铜固定点 (1084.62°C) 中的任意一个固定点为基准, 利用普朗克辐射定律外推得到更高的温度值, 由于温度量值是由公式外推计算得到的, 导致高温温区测量结果的不确定度随温度升高成平方关系迅速增大, 随着科学研究和工程实践不断发展, 越来越不能满足高温热电偶的溯源需求。

为了解决当前高温校准产生的不确定度大的问

题, CCT(国际温度咨询委员会)早在 1996 年就建议各国开展新的高温固定点的研究。1999 年日本国家计量院的 Yamada 发表了第一篇关于金属-碳高温共晶点的研究报告, 目前已经发现了 17 个高温共晶点^[1-4]; 中国国家计量院也逐步开展了一系列高温共晶点的研究工作^[5]。

本文针对 1100°C 以上高温段热电偶量传不确定度大的问题, 开展了 Pd-C(钯-碳, 约 1492°C) 高温共晶点复现装置研制, 以便缩短溯源链, 使铜点以上温度量值使用定点法传递, 将铜点到钯-碳(Pd-C)共晶点区间内的温度值采用内插的方法给出, 使得测量结果的不确定度从 3°C 左右减少到 1°C 左右, 大大提高了测量结果的准确性和可靠性。

1 固定点温度复现装置

Pd-C 高温共晶点复现装置主要由 1500°C 高温均热炉、抽真空系统、水冷系统、充气保护装置、石墨坩埚、数据采集系统(数字多用表、上位机软件和复现用热电偶), 具体装置总体示意图如图 1 所示。

收稿日期: 2015-12-09

基金项目: 国家“十二五”技术基础科研项目(JSJC2012205A003)

作者简介: 吕国义(1979-), 男, 辽宁庄河人, 高级工程师, 硕士, 主要从事温湿度专业的计量与科研工作。

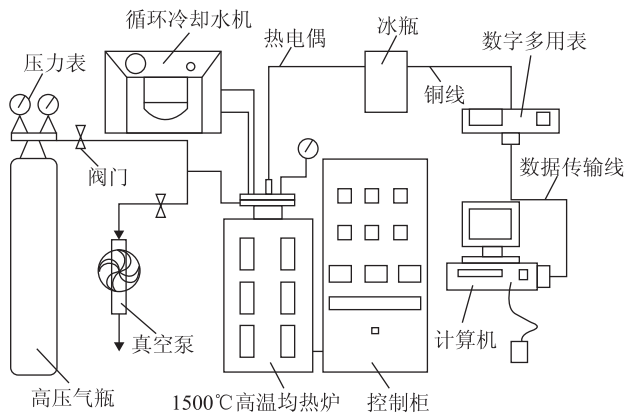


图1 总体实验装置示意图

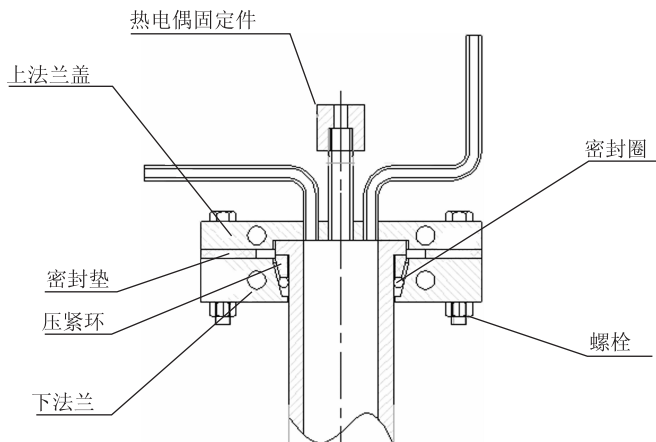


图2 铝制腔体密封法兰

1.1 高温均热炉

高温均热炉为立式结构，为了保证复现温场要求，采用三段加热和三段控制的方式，发热元件为金属陶瓷硅钼加热棒，最高使用上限温度可以达到 1550℃。采用 PID 智能温度控制器和对应的控温模块实现三段控温，通过温场测试反馈数据调节上、中、下设定温度。加热腔为刚玉管，管长 750 mm，外径 55 mm，内径 45 mm，一端为盲端，一端为开口。开口端采用金属法兰进行密封，保证实验过程中刚玉管内能形成一个与外界空气隔离的密闭环境，同时金属法兰内设置有水冷管路，保证上端的管路工作温度要求。

经对炉体测试，在 1492℃ 点其均温区长度为 100 mm，轴向温场梯度达到 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

1.2 抽真空系统

实验过程中，石墨坩埚被放置在刚玉管密闭环境中，在升温加热前，需要用真空泵抽除刚玉管内的空气。使用复合真空泵能将刚玉管内的真空度抽到 10 Pa 以内的水平，满足实验的要求。

1.3 水冷系统

水冷系统包含循环冷却水机和附带的管路、阀门以及金属密封法兰。在实验过程中，炉腔内的部分热量会持续沿着刚玉管向金属密封法兰传导，如果不采取冷却措施，法兰会因过热产生变形，导致密封功能失效。为了保证金属法兰在实验高温过程中能发挥应有的密封效果，法兰内部设计有冷却水管路，使用循环冷却水机为金属法兰提供水冷条件，及时带走金属法兰的热量，法兰盘的结构示意如图 2 所示。

考虑节能的要求，水冷系统采用循环冷却水机，其冷却水温度可控制在 5°C 左右，水流量最大可设定在 5 L/min，满足法兰的冷却要求。

1.4 充气保护装置

充气保护装置由高压气瓶和密封管路、阀门组成。高压气瓶内贮存高纯惰性气体(氩气)，气瓶通过管路与金属法兰相连，打开阀门时可以向刚玉管内充注惰性气体，在高温下起到保护石墨坩埚不被氧化的效果。

1.5 石墨坩埚

石墨坩埚用于存放金属与碳共晶物，并在坩埚中实现温度的复现，是本装置中一个极为关键的组件。坩埚为高纯石墨坩埚，其纯度达到 99.9999%，具有良好的机械强度，能承受 1600 $^\circ\text{C}$ 以上的高温。结构设计借鉴了国外高温共晶点石墨坩埚的结构^[6]，并进行改进。参考图 3。

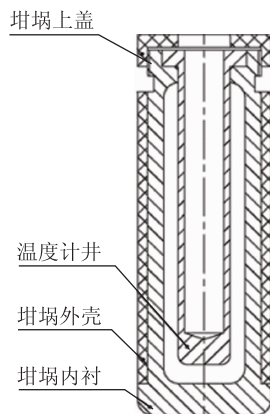


图3 坩埚结构图

1.6 数据采集系统

数据采集系统包含数字多用表、上位机软件以及复现用热电偶。采用 Agilent 3458A 数字多用表采集复现用热电偶的电动势，通过 GPIB 通讯线将热电势数据传输至计算机由上位机软件进行处理和存储，每秒采

集 1 次数据。

为了保证装置复现的数据稳定可靠,复现过程选用了 B 型二等标准热电偶和 Pt-Pd 热电偶两种类型。B 型二等标准热电偶长度 150 cm, Pt-Pd 热电偶长 180 cm。两种偶的正负极直径均为 0.5 mm, 偶丝上穿有外径 4 mm 的双孔氧化铝绝缘管,复现时热电偶外部有刚玉保护管,将套有刚玉管的热电偶插入到石墨坩埚温度计井内。

Pt-Pd 热电偶由于其自身存在两极偶丝材料的热膨胀率差异大的问题,复现过程中经常容易出现偶丝断裂现象。目前实验中 Pt-Pd 热电偶测量端采用对焊的方式,在这种情况下,有必要对焊接方式进行改进,增加偶丝一次焊接后的使用次数。

2 Pd-C 共晶点灌注

本文选用的 Pd 粉纯度为 99.99%, 碳粉纯度满足 99.9999%, 坩埚灌注之前首先对坩埚进行烘干处理。灌注前,根据灌注量要求和钯-碳混合粉末中含碳质量分数 2.5% 的要求,称取所需粉末,并混合均匀。然后将混合粉末加入到烘干后的坩埚中,粉末量少情况下可以一次加入到坩埚中然后灌注;粉末量多情况下则在第一次加入粉末灌注后进行再次加粉、灌注,直至达到灌注量的要求。坩埚装入混合粉末后,盖上盖子密封,放入刚玉管内,装好金属法兰形成密闭环境。

开启真空泵,抽除刚玉管内的空气,抽到刚玉管内真空度达到 10 Pa 以下即可。然后关闭抽气阀门,打开高压气瓶和相应的充气阀门,惰性气体就在压差作用下被充入到刚玉管内,这样就完成了 1 个抽真空-充气循环。为了最大限度地排除刚玉管内原有的空气,需要进行多个抽真空-充气循环。最后一次充入惰性气体,保持刚玉管内的表压力为 0.01 ~ 0.03 MPa。

开启温度控制柜,使高温均热炉开始工作。加热时,先设定高温均热炉内上、中、下三段加热温度为 1470 °C,当炉内温度达到 1470 °C 时稳定一段时间,之后再将其加热温度设为 1520 °C,当炉温达到 1520 °C 后维持 1 h。在此期间,升温导致压力升高,需要适时打开抽气阀门泄气维持刚玉管内表压力在 0.01 ~ 0.03 MPa 范围内。升温过程结束后,开始降温,先将温度回调至 1470 °C 并稳定一会,然后停止加热,让刚玉套和坩埚自然冷却,至此完成一次灌注过程。灌注后的情形如图 4 所示。



图 4 灌注 Pd-C 后的坩埚效果图

3 Pd-C 共晶点复现

将坩埚放入刚玉管内,将 1 支外径 6 mm, 长 760 mm 的热电偶保护套管插入到温度计井中,然后安装金属法兰。将 B 型热电偶或 Pt-Pd 热电偶测量端置于保护套管的底部,为测量共晶点做准备。升温前仍然进行多个抽真空-充气循环,将刚玉管内的空气排净,同时充满惰性气体。升温后,当炉温达到 1468 °C 时稳定一段时间使温场稳定均匀,然后再将炉温升至 1498 °C,用数据采集系统开始记录 B 型热电偶或 Pt-Pd 热电偶的电势值^[7],采集频率为 1 次/s。共晶物全部熔化后将炉温调至 1468 °C,共晶物开始凝固过程。当坩埚温度与炉温平衡时,凝固过程结束,完成了 1 次熔化凝固循环,其中熔化温坪时间在 12 min 左右。相应地,从记录的热电势变化曲线可以找到熔化温坪并提取熔点。目前,国际上通常以熔化温坪曲线的拐点作为共晶点温度。

4 校准结果分析

在温坪复现过程中,对升降温过程进行了记录。图 5 列出了全部熔化点温度的数据, Pt-Pd 偶复现最前 3 次结果为同一天数据,熔点逐次上升,最大与最小值偏离 0.19 °C,后面是每两次结果为同一天数据; B 偶复现结果从第 5 次至第 11 次趋于稳定,最大与最小值偏离 0.12 °C。

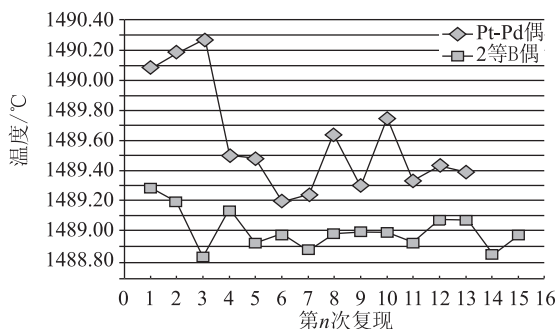


图 5 Pd-C 共晶物熔化固定点数据

表 1 列出了时间跨度为 1 个月的全部熔点实验数据,整体上看, Pt-Pd 偶测得的熔点温度更接近国际经典值 1492 °C^[8]。

表 1 Pd-C 共晶点复现数据汇总

复现用热电偶	熔点温度/℃	熔点电势/mV
Pt-Pd 偶	1490.08	22.647505
Pt-Pd 偶	1490.18	22.650097
Pt-Pd 偶	1490.27	22.652164
2 等标准 B 偶	1489.28	9.975270
2 等标准 B 偶	1489.19	9.974310
2 等标准 B 偶	1488.82	9.970033
2 等标准 B 偶	1489.13	9.973599
2 等标准 B 偶	1488.91	9.971056
2 等标准 B 偶	1488.97	9.971695
2 等标准 B 偶	1488.87	9.970542
2 等标准 B 偶	1488.98	9.971876
2 等标准 B 偶	1488.99	9.971983
2 等标准 B 偶	1488.98	9.971832
2 等标准 B 偶	1488.91	9.971086
2 等标准 B 偶	1489.07	9.972868
2 等标准 B 偶	1489.06	9.972765
2 等标准 B 偶	1488.84	9.970362
2 等标准 B 偶	1488.96	9.971595
Pt-Pd 偶	1489.50	22.633207
Pt-Pd 偶	1489.48	22.632639
Pt-Pd 偶	1489.19	22.625338
Pt-Pd 偶	1489.23	22.626548
Pt-Pd 偶	1489.63	22.636278
Pt-Pd 偶	1489.29	22.627934
Pt-Pd 偶	1489.74	22.639193
Pt-Pd 偶	1489.33	22.628977
Pt-Pd 偶	1489.43	22.631412
Pt-Pd 偶	1489.39	22.630473

图 6 列出了用 Pt-Pd 偶测试的两个完整的 Pd-C 共晶点熔化凝固过程温度曲线。图 7 则列出了用 B 型偶测试的两个完整的 Pd-C 共晶点熔化凝固过程温度曲线。从这两个图来看，4 个熔化凝固过程的曲线在形状上非常相似。

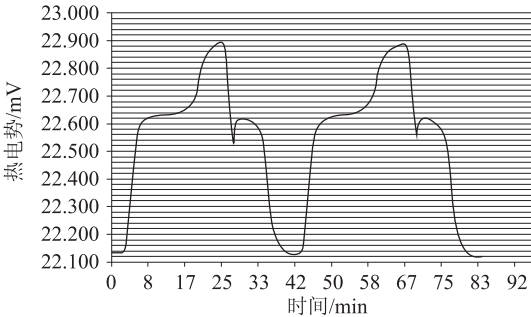


图 6 Pd-C 共晶物温坪(2015.7.9 用 Pt-Pd 偶测 Pd-C 坩埚)

从测试结果来看，共晶点在工作状态稳定后，其复现温度的重复性和稳定性还是很好的。在不同的时间得到的温度最大差值不超过 0.2℃，其稳定性能够满足未来使用要求。但是，其复现温度与国际上推荐值差异还比较大，分析其原因是采用的 Pd 粉纯度不够，因此下一步工作重点是采用高纯 Pd 粉进行灌注，研

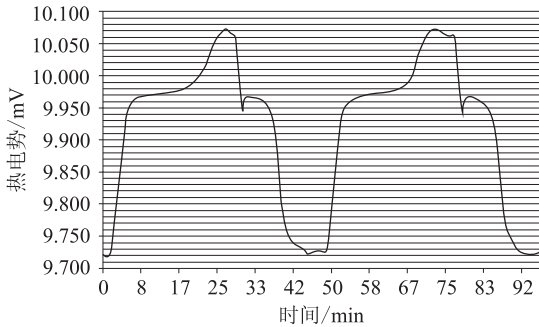


图 7 Pd-C 共晶物温坪(2015.6.10 用 B 偶测 Pd-C 坩埚)

究其温度复现的准确度。

5 小结

通过对 Pd-C 高温共晶点复现装置的组装搭建、石墨坩埚的设计制作、坩埚的灌注以及开展的复现实验完成了整个 Pd-C 共晶点复现的工作，复现过程中没有出现其他文献中提到的坩埚有裂痕现象。下一步将开展金属粉的纯度、复现过程中高温炉温场偏移、石墨坩埚融入其他杂质的影响研究，进一步完善高温共晶点复现方法，逐步实现用高温共晶点开展高温热电偶的校准工作。

参 考 文 献

[1] Yamad Y, Sasajima N, Sakuma F, et al. Realizing fixed point the copper point up to 2500℃ using metal-carbon eutectics [C] // Proceeding of TEMPECKO. 2001: 19-26.

[2] Yamada Y, Duan Y, Ballico M, et al. Measurement of Rh-C, Pt-C and Ru-C eutectic points by four national metrology institutes[J]. Metrologia, 2001, 38: 203-211.

[3] Machin G, Yamada Y, Lowe D. A comparison of high temperature fixed-points of Pt-C and Re-C constructed by BIPM, NMIJ and NPL[J]. TEMPMEKO, 2004, 1049-1055.

[4] Yamada Y, Sakate H, Sakuma F, et al. High-temperature fixed points in the range 1150℃ to 2500℃ using metal-carbon eutectics[J]. Metrologia, 2001.

[5] 王铁军, 柏成玉, 原遵东, 等. 高温共晶固定点的建立与复现[J]. 计量学报, 2007, 28(S1): 23-27.

[6] Yamada Y. Metal-carbon eutectic high-temperature standards [J]. SICE, 2003, 918-921.

[7] 郑玮, 向明东, 余登峰. 熔盐法在钯点分度热电偶的研究 [J]. 计量学报, 2010, 31(5): 400-405.

[8] Anhalt K, Hartmann J, Lowe D, et al. A comparison of Co-C, Pd-C, Pt-C, Ru-C and Re-C eutectic fixed points independently manufactured by three different institutes [C] // Proc. Newrad. Davos, Switzerland; PMOD/WRC, 2005: 289-290.