

РЕАЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕПЕРНОЙ ТОЧКИ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА «Pt-C»

Сильд Ю.А., Матвеев М.С., Походун А.И.

Всероссийский научно-исследовательский институт им. Д.И. Менделеева
(ВНИИМ), Санкт-Петербург

1. Введение

Повышение требований к точности измерений температуры, определяемое современным уровнем развития науки и техники, вызывает необходимость в совершенствовании методов и средств передачи размера единицы температуры в широком диапазоне температур [1].

Международная температурная шкала 1990 г. (МТШ-90) выше точки затвердевания серебра (961,78 °С) определена на основе закона излучения Планка для монохроматического излучения абсолютно черного тела с использованием принятых зафиксированных значений температур фазовых переходов чистых металлов (температурных реперных точек) [2] в соответствии со следующим выражением:

$$\frac{L_{\lambda}(T)}{L_{\lambda}(T(X))} = \frac{\exp(c_2[\lambda \cdot T(X)]^{-1}) - 1}{\exp(c_2[\lambda \cdot T]^{-1}) - 1} \quad (1),$$

где:

$T(X)$ – температура затвердевания одного из чистых металлов (серебра или золота, или меди);

$L_{\lambda}(T)$ и $L_{\lambda}(T(X))$ – спектральные плотности яркости излучения черного тела для длины волны λ при температурах T и $T(X)$ соответственно;

c_2 – вторая постоянная излучения закона Планка – 0,014388 м·К

Данный метод построения температурной шкалы не имеет ограничений по температурному или спектральному диапазону; ограничения возникают из-за применяемых носителей шкалы – источников излучения, совершенство которых зависит только от уровня развития знаний и техники.

Как было написано выше, в качестве основных реперных точек температурной шкалы МТШ-90 используются фазовые переходы чистых металлов – серебра (962,78 °С), золота (1064,18 °С) и меди (1084,62 °С). Кроме этих металлов в неконтактной термометрии, выше точки меди используются и, так называемые, вторичные реперные точки на фазовых переходах других металлах – палладий (1552 °С), платина (1769 °С) и др.

Рекомендуемые вторичные реперные точки МТШ-90 приведены в докладе 15 – ой сессии Консультативного комитета по термометрии Международного комитета мер и весов в 1984 году [3].

К сожалению, при практической реализации этих точек возникают определенные трудности, обусловленные тем, что в качестве тиглей (ампул) требуется применять не взаимодействующие материалы. Это необходимо для того, чтобы не возникало сплавов, в том числе и эвтектических. Поэтому, в качестве материала для конструкции тиглей применяют различные виды керамики, особенностью которых является то, что они, в большинстве своем, допускают механическую обработку только в «сыром» виде; после отжига происходит отверждение керамики и ее становится, практически, очень трудно обрабатывать. Из-за сложностей, описанных выше, вторичные точки не нашли широкого применения при реализации температурной шкалы. Применение же в качестве материала для тиглей графита приводит к образованию эвтектического сплава, и, соответственно, к изменению температуры фазовых переходов.

Поэтому, выше точки меди, практически, нет реперной точки, которая была бы удобна для применения, как практическое устройство воспроизведения и передачи МТШ-90. Высокотемпературные реперные точки, на основе эвтектик металл-углерод могут изменить эту ситуацию.

Эвтектические сплавы способны находиться в графитовых тиглях, что на практике вполне приемлемо для их использования при очень высоких температурах. Есть все предпосылки, что в дальнейшем источники излучения типа «абсолютно черное тело» (АЧТ) на основе сплавов «металл-углерод» смогут играть роль реперных точек для передачи размера единицы температуры. При этом возможно снижение погрешности реализации температурной шкалы за счет замены экстраполяции интерполяцией и уменьшения интервала интерполяции при увеличении числа реперных точек.

В связи с этим, в последнее время ведущие зарубежные метрологические организации (Национальные метрологические институты Англии, Франции, Японии, Кореи, США), Консультативный комитет по термометрии и его рабочие группы активно проводят работы по созданию и исследованию новых реперных точек на основе эвтектических сплавов чистых тугоплавких металлов и углерода.

Созданные на основе приведенных в таблице 1 эвтектик реперные точки могут способствовать улучшению передачи размера единицы температуры, в соответствии с определением МТШ-90 [2].

Очевидно, что для проведения исследований эвтектик данного типа требуется применение высокотемпературного излучателя. Требуемый излучатель был спроектирован, изготовлен и исследован совместно специалистами ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» и Омского НПП «Эталон».

Таблица 1 Температуры плавления эвтектических сплавов М-С.

Наименование эвтектики М-С	Температура, °С
Fe-C	1153
Co-C	1324
Ni-C	1329
Pd-C	1492
Rh-C	1657
Pt-C	1738
Ru-C	1953
Ir-C	2290
Re-C	2474
Os-C	2732

2. Исследования реперной точки на основе смеси Pt-C

После проведения всех исследований разработанного излучателя, позволивших установить соответствие полученных характеристик – заданным на стадии проектирования, была создана ампула с эвтектическим сплавом «платина-углерод» и проведены ее исследования.

Процедура заправки тигля была, практически, аналогичной описанной в [4, 5].

Специально очищенная платина в виде порошка была смешана с мелкодисперсным порошком графита высокой чистоты в весовой пропорции, содержащей 1.2 % углерода [6].

Платиновый порошок имел «губчатую» структуру, то есть, был пористым и состоял из крупинок различных размеров, образовавшихся в процессе очистки металла. Графитовый порошок имел однородную структуру с существенно меньшими размерами зерен.

Платиново-графитовая смесь помещалась в тигель, аналогичный применяемому для реализации реперной точки меди. Отличие состояло лишь в утолщенных стенках, как корпуса, так и пальца. На рис. 1. приведена фотография исходной порошкообразной смеси, помещенной в графитовый тигель.



Рис. 1. Исходная порошкообразная смесь для заправки эвтектики Pt-C

Тигель помещался в вертикальную высокотемпературную печь и нагревался до температуры 1685-1690 °С, что приблизительно на 50 °С ниже температуры фазового перехода эвтектической смеси Pt-C (1738 °С). При этой температуре в течении получаса поддерживался стационарный режим. Затем печь остужалась до комнатной температуры; это было необходимо для первоначального спекания компонентов эвтектики. На рис. 2 приведена фотография этой стадии создания эвтектики. Спекшаяся субстанция представляла собой пористую, массивную, твердую структуру.



Рис. 2. Первая стадия заправки эвтектики Pt-C

Затем, тигель нагревался до температуры 1765 – 1770 °С, т. е. приблизительно на 30 °С выше температуры фазового перехода эвтектики или, примерно, до температуры плавления чистой платины. Стационарный режим на этой температуре сохранялся в

течении 10 минут, после чего печь остужалась до комнатной температуры. На рис. 3 приведена фотография этой стадии создания эвтектики.



Рис. 3. Вторая стадия заправки эвтектики Pt-C

Как видно из рисунка, даже при том, что происходило частичное плавление, смесь порошков сохранила четкую цилиндрическую форму.

Процедура заполнения исходной смесью и последующей заправки тигля повторялась несколько раз. Заполнение тигля на последнем этапе осуществлялось с применением специального графитового переходника и трубки. Это позволило значительно сократить время заправки тигля.

После заправки тигля излучатель был возвращен в горизонтальное положение, и был начат подбор параметров регулирования для реализации фазового перехода эвтектики Pt-C.

Были получены площадки плавления и затвердевания эвтектики Pt-C. Но, при одной из реализаций площадок произошло разрушение внешней оболочки корпуса тигля, по-видимому, из-за «прилипания» платины к графитовым стенкам тигля. Внешняя оболочка оказалась втянутой вовнутрь. Скорее всего, это было обусловлено возникающими механическими напряжениями в процессе теплового расширения (сжатия) в процессе нагрева (охлаждения).

Была разработана конструкция нового тигля для реализации реперных точек на основе эвтектических сплавов. За основу этой разработки взята конструкция тигля, используемая в Национальном институте метрологии Франции (LNE-INM). Информация об опыте создания тиглей для реперных точек на основе эвтектических сплавов была получена в процессе участия в деятельности рабочей группы Консультативного комитета

по термометрии Международного комитета по мерам и весам на её заседаниях, при обсуждениях вопроса о перспективах развития температурной шкалы.

Эскиз нового тигля приведен на рис. 4. Конструкция тигля состоит из трех элементов. Корпус тигля жестко соединен с пальцем (1), при этом предусмотрено усиление крепления пальца к тиглю. Рассчитанный допуск между корпусом и крышкой тигля (2) позволяет плотно фиксировать последнюю. Для демпфирования сил, возникающих при тепловом расширении слитка и контакте его с графитовыми стенками корпуса, применяется внутренняя втулка (3).

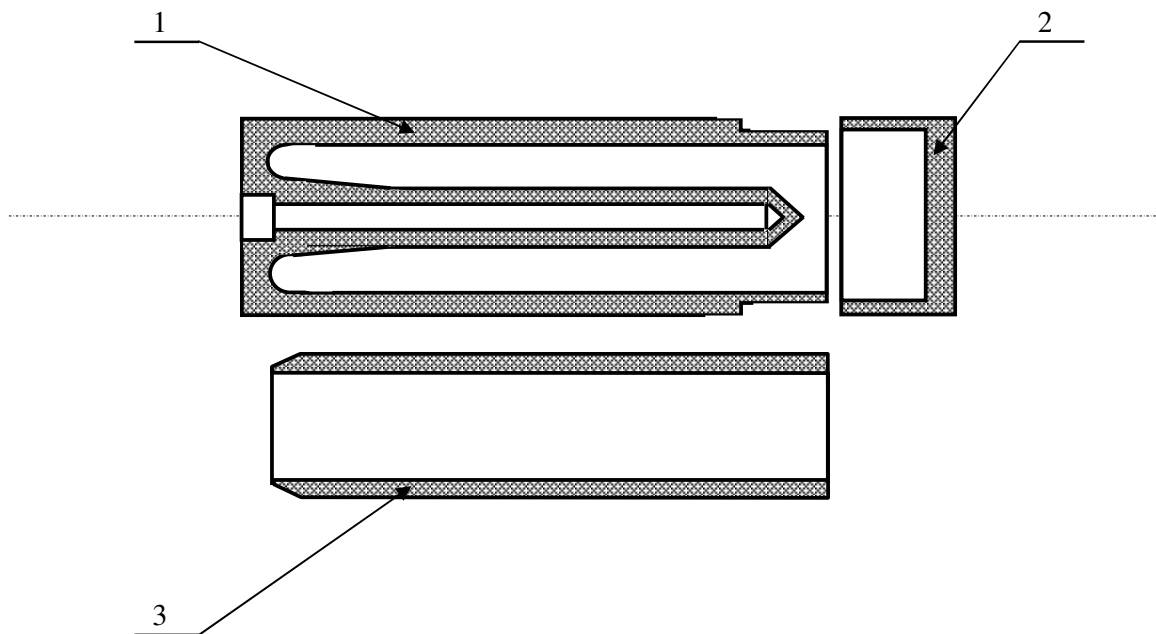


Рис. 4. Эскиз тигля для реализации реперных точек.

1- корпус с пальцем; 2- крышка; 3 - втулка внутренняя;

Материал для всех элементов – графит марки Изостат DE-24.

Тигли такой конструкции были изготовлены. Длина тигля в сборе составила 50 мм, наружный диаметр 25 мм, диаметр канала 4,8 мм. Предусмотрена возможность установки дополнительной диафрагмы, внешний диаметр которой составляет 9 мм, внутренний – 1,5 мм.

Из треснувшего тигля платиново-углеродный сплав был переплавлен в тигель новой конструкции (см. рис. 4).

После переплавки, вновь созданный тигель был помещен в горизонтально расположенную печь. С целью установления наличия фазового перехода эвтектики было проведена пробная плавка. К сожалению, она положительных результатов не дала, т.е. не наблюдалось площадок плавления и затвердевания эвтектики, как в старом тигле. По-

видимому, при переплавке тигля была разрушена структура эвтектического сплава. Для ее восстановления был предпринят ряд процедур, а именно:

Тигель помещался в печь и проводился нагрев до температуры на 20-25 °С выше точки эвтектики. Этот стационарный режим («отжиг») поддерживался в течение 4-5 часов. Затем печь выключалась, и происходило быстрое остывание тигля до температуры, ориентировочно, на 10 - 15 °С ниже температуры точки эвтектики. После чего печь переводилась в режим, обеспечивающий плавное снижение температуры до комнатной.

Данные процедуры повторялись несколько раз. И после того, как суммарное время «отжига» составило более 20 часов, было замечено появление требуемых площадок плавления и затвердевания.

Длительность этих площадок была мала и составляла около 30-40 секунд. Кроме того, имел место достаточно большой наклон кривых. По-видимому, это можно объяснить малым количеством объемных зон образовавшегося эвтектического сплава по отношению к общему объему.

В дальнейшем, по мере набирания часов «отжига», произошло восстановление эвтектики Pt-C.

Одновременно, с выполнением мероприятий по восстановлению эвтектики проводилась оптимизация параметров регулятора излучателя и конфигурации температурного поля в зоне расположения тигля. В частности, с целью улучшения условий образования эвтектического сплава в большей части объема слитка и повышения качества фазового перехода проводились эксперименты по нахождению количества и положения вспомогательных диафрагм, когда обеспечивается наилучшая равномерность температуры в указанной зоне. В результате – определены условия, при которых получались площадки с наилучшими характеристиками.

Дальнейшее исследование реперной точки эвтектики Pt-C проводилось с использованием аппаратуры ППЭ единицы температуры.

Сличение ампулы реперной точки с эвтектикой Pt-C проводилось с эталонной газонаполненной температурной лампой № 295, из состава эталона-копии единицы температуры. Регистрация площадок плавления и затвердевания проводилась, как и в случае исследования реперной точки меди, с помощью одноканального спектрокомпаратора ($\lambda_{эф} = 656,3$ нм, $\Delta\lambda = 4,5$ нм), с термостабилизированным кремниевым фотодиодом «Hamamatsu» S6204-01.

Для проведения сличений температура излучателя с исследуемой ампулой стабилизировалась, приблизительно, на 6 – 10 °С ниже температуры плавления эвтектики в течение 15 минут. Затем температура излучателя поднималась на 10 – 15 °С и с

помощью аппаратуры ГПЭ регистрировалась площадка плавления. После прохождения плавления, задавался перегрев, и в течение 15-20 минут проводилась стабилизация на стационарном уровне температуры, который был, приблизительно, на 15 °С выше температуры фазового перехода эвтектики.

Параллельно, при измеренном значении яркости, или, точнее, при измеренном сигнале фотодиода, определялось значение тока в цепи эталонной лампы. В соответствии с градуировочной характеристикой лампы, по известному значению тока, в дальнейшем, определялась температура.

После прохождения стабилизации в течение 15-20 минут, проводилось охлаждения излучателя и регистрировалась площадка затвердевания эвтектики Pt-C. После этого, температура излучателя стабилизировалась, примерно, на 7-10 °С ниже температуры плавления.

Также, одновременно со стабилизацией, проводилось определение значения тока в цепи эталонной лампы.

В результате проведенных экспериментов зарегистрирован ряд площадок плавления эвтектики Pt-C, некоторые из которых приведены на рисунке 5, где временная шкала была скорректирована так, чтобы возможно было провести сравнение полученных площадок. Температурный эквивалент изменения сигнала фотодиода на уровне 1750 °С составляет 0,3 К/мВ.

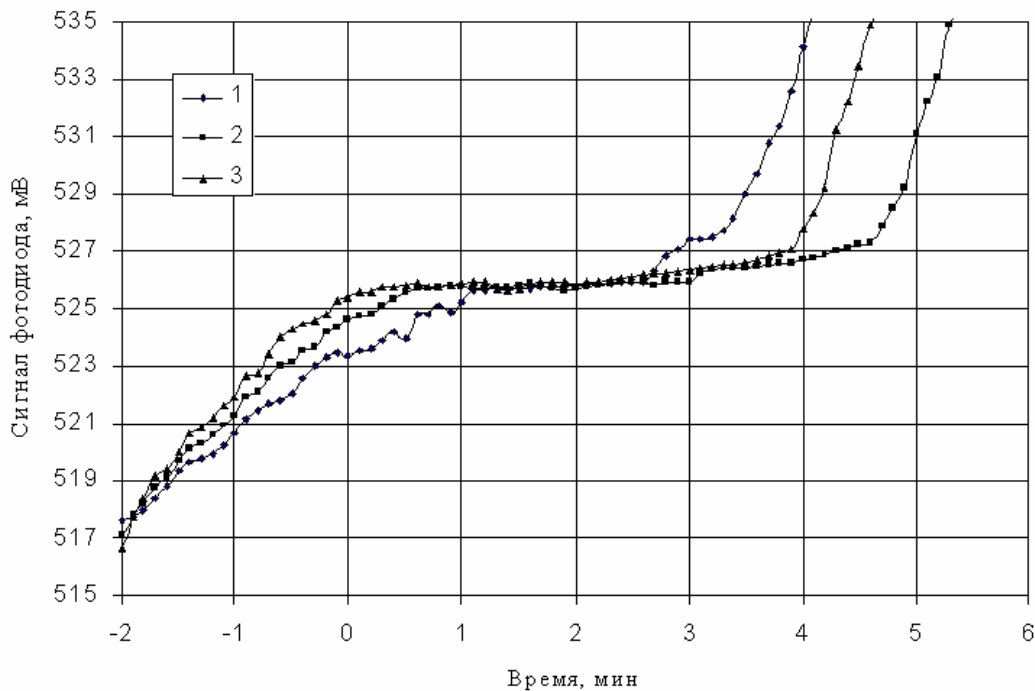


Рис. 5 Площадки плавления эвтектики Pt-C

Когда в полости нагревателя с расширенной зоной в высокотемпературной печи дополнительные диафрагмы перед тиглем эвтектики отсутствуют, полученная площадка плавления соответствует кривой 1; в случае оптимального расположения дополнительных диафрагм, но при слишком большом заданном перегреве – кривой 3. Форма кривой 2 соответствует оптимальному расположению диафрагм и требуемой скорости нагрева полости излучателя. Максимальный разброс измеренных площадок плавления невелик и составляет около 0,8 °С, максимальная длительность составила около 4,5 минут.

Было проведено 23 цикла измерений эвтектики Pt-C. Отклонение от среднего значения температуры плавления и затвердевания в течении 23 циклов измерений приведены на рисунке 6, где температура точки затвердевания была определена как максимум на кривой затвердевания, а температура точки плавления была определена как минимум значения производной температуры по времени (dT/dt) на кривой плавления (точка перегиба).

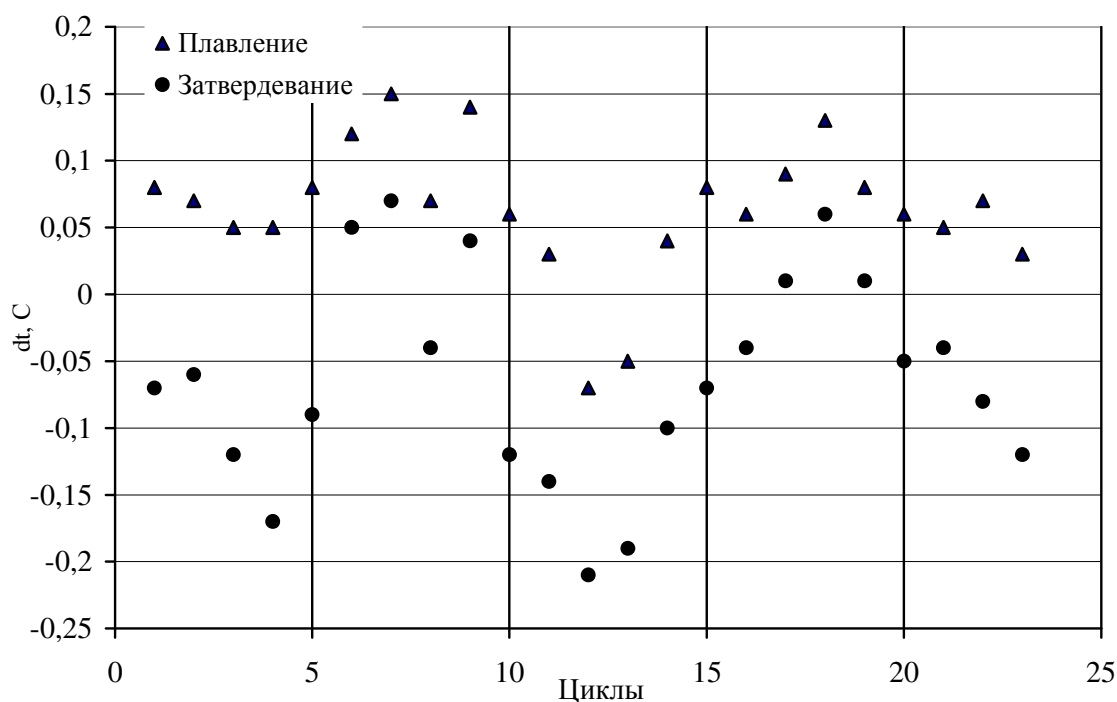


Рис. 6. Отклонение от среднего значения температуры плавления и затвердевания эвтектики Pt-C в течении 23 циклов измерений

Как видно из представленных результатов (см. рис. 6) средняя температура точки плавления на 127 мК выше температуры точки затвердевания. Максимальное отклонение составило 180 мК.

Среднее значение температуры точки плавления эвтектики Pt-C составило 1738,4 °C при СКО 0,32 °C, а среднее значение температуры точки затвердевания по результатам экспериментов составило 1738,2 °C при СКО 0,42 °C.

На рисунке 7 представлены типичные зарегистрированные площадки плавления и затвердевания исследуемой эвтектики Pt-C. Кривая плавления имеет практически монотонный рост, а кривая затвердевания фактически имеет монотонную убыль. Все кривые плавления в циклах измерений имели схожий градиент.

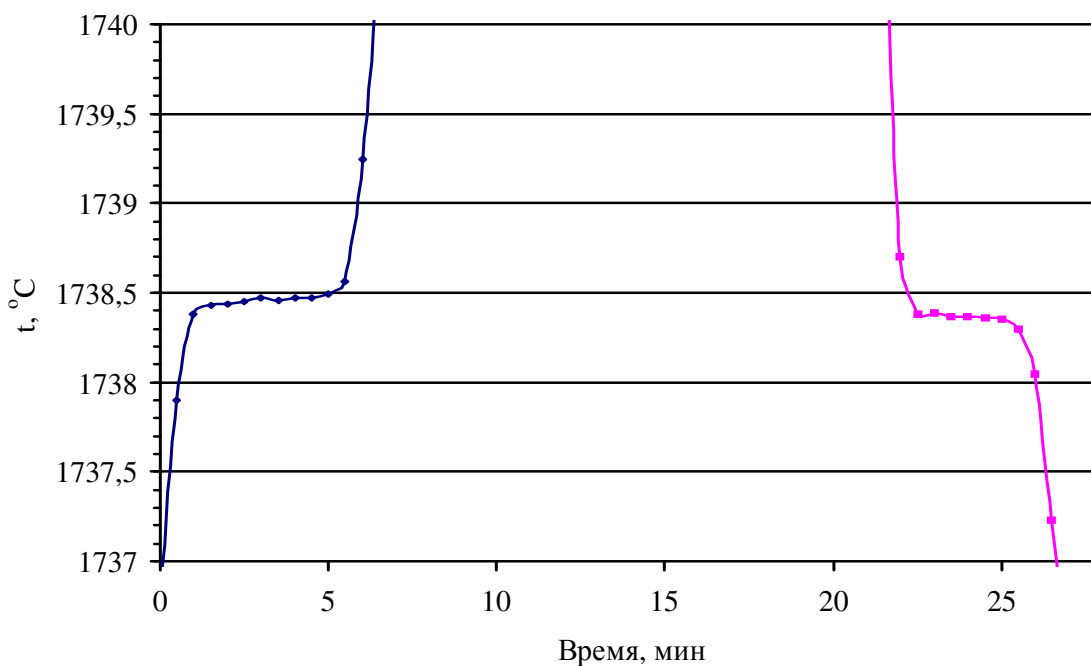


Рис. 7. Площадки плавления и затвердевания эвтектики Pt-C

Форма зарегистрированных кривых затвердевания была подобна кривой, приведенной на рисунке 7, при этом переохлаждение практически отсутствовало или было очень мало.

3. Оценка погрешности значения температуры плавления эвтектики Pt-C

После выполнения процедур по обработке экспериментальных данных были получены следующие результаты:

Среднее значение температуры плавления составило 1738,44°C

СКО результатов измерений S составило 0,32 °C

Оценка суммарной погрешности S_{Σ} , представленная в виде СКО суммы НСП и случайных погрешностей, определена путем учета составляющих погрешности, вызываемой различными факторами, оцениваемых, как из данных эксперимента, так и по известным данным из других источников [7, 8, 9] и вычислена по формуле:

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S^2 + \frac{1}{3} \cdot (\sum_{i=1}^{14} \theta_i^2)}, \quad (4.1)$$

где:

- $\theta_1 = 30$ мК – граница составляющей погрешности, вызванной наличием примесей в составе ингредиентов эвтектики;
- $\theta_2 = 45$ мК – граница составляющей погрешности, вызванной радиационными потерями через отверстие МЧТ;
- $\theta_3 = 100$ мК – граница составляющей погрешности определения уровня площадки плавления;
- $\theta_4 = 10$ мК – дрейф сигнала фотодиода между сличениями;
- $\theta_5 = 35$ мК – граница составляющей погрешности значения излучательной способности МЧТ;
- $\theta_6 = 80$ мК – граница составляющей погрешности, вызванной различием размеров источника при сличении (ЭРИ);
- $\theta_7 = 20$ мК – граница составляющей погрешности, вызванной нелинейностью фотодиода;
- $\theta_8 = 90$ мК – граница составляющей погрешности, вызванной изменением окружающих условий в процессе сличений;
- $\theta_9 = 80$ мК – граница составляющей погрешности определения отношения сигналов;
- $\theta_{10} = 130$ мК – граница составляющей погрешности значения температуры эталона (температурной лампы);
- $\theta_{11} = 60$ мК – граница составляющей погрешности измерения тока в цепи эталонной лампы
- $\theta_{12} = 80$ мК – граница составляющей погрешности, возникающей от изменения температуры цоколя эталонной лампы и температуры окружающей среды (у баллона эталонной лампы);
- $\theta_{13} = 80$ мК – граница составляющей погрешности, вызванной невоспроизводимостью элементов схемы при сличении (положение лампы, оптических зеркал, неточность наведения на отверстие МЧТ и т.п.);
- $\theta_{14} = 80$ мК – граница составляющей погрешности интерполяции температуры по току в цепи эталонной лампы.

С учетом приведенных значений составляющих рассчитанное значение $S_{\Sigma} = 0.36$ К

Таким образом, в результате проведенных исследований разработанного тигля с эвтектическим сплавом Pt-C получены параметры, которые позволяют в дальнейшем использовать данную эвтектику для повышения точности передачи размера единицы температуры.

4. Список использованных источников

1. «Основные направления деятельности Правительства Российской Федерации на период до 2008 года». Утверждены Председателем Правительства Российской Федерации М.Е.Фрадковым 28 июля 2004 года

2. «Международная температурная шкала МТШ-90», документ Международного комитета по мерам и весам, 1990 г.
3. Доклад 15-й сессии Консультативного Комитета по Термометрии Международного Бюро Мер и Весов, 1984
4. Yamada Y, Bloembergen P., «On the properties of hyper-eutectic metal-carbon fixed points», Proceedings TEMPMEKO, Dubrovnik-Cavtat, 2004
5. Yamada Y., Sakate H., Sakuma F. and Ono A. «Radiometric observation of melting and freezing plateaus for a series of metal-carbon eutectic points in the range 1330 °C to 1950 °C», Metrologia, 36, 207-209, 1999
6. «Binary Alloy Phase Diagrams», Vol. 1, Edited by T. B. Massalski, American Society for Metals, 1990
7. ГОСТ 8.558-93 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений температуры».
8. ГОСТ 8.381-80, «ГСИ. Эталоны. Способы выражения погрешностей», Госстандарт, 1980.
9. Fischer J., Battuello M., Sadli M., Ballico M., Park S.N., Saunders P., Zundong Y., Johnson B C., Van der Ham E., Li W., Sakuma F., Machin G., Fox N., Ugur S., Matveyev M. S., «Uncertainty budgets for realisation of scales by radiation thermometry», CCT document CCT/03-03, 2003