

减小铂铑热电偶丝不均匀热电动势^{*}

徐 华

(海军驻重庆地区舰船配套军事代表室,重庆 400000)

摘要:为了减小铂铑热电偶丝不均匀热电动势,研究了自然凝固和浇铸快速凝固两种凝固方式下重熔次数对高(中)频熔炼法制备的偶丝不均匀热电动势的影响。研究表明:两种凝固方式下,增加重熔次数均可以减小高(中)频熔炼法制备的偶丝不均匀热电动势;凝固方式、重熔次数条件相同时,高(中)频熔炼法制备的偶丝不均匀热电动势减小程度不同;采用浇铸快速凝固、中频熔炼法制备的偶丝,在适当的重熔次数下其不均匀热电动势明显减小。

关键词:铂铑热电偶丝;不均匀热电动势;重熔次数;凝固方式

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1006-0707(2009)05-0033-04

不均匀热电动势会使铂铑热电偶丝的热电特性发生变化,从而影响测温精度的一致性。因此,它是衡量铂铑热电偶丝产品质量的一个重要指标。造成铂铑热电偶丝产生不均匀热电动势的原因很多,其中最主要的是由于熔铸过程中铂、铑两种元素的熔点、密度不同,从而导致合金成份偏析所致。此外,偶丝加工制造过程中形成的物理缺陷、机械损伤、杂质污染等都可能产生不均匀热电动势。因此,铂铑热电偶丝不均匀热电动势的大小与熔铸工艺有极为密切的关系。目前,国产偶丝在不均匀热电动势指标上与国外同类产品相比仍有差距。我国在国标 GB/T 3772—1998、GB/T 1598—1998、GB/T 2902—1998 中仍保留不均匀热电动势指标(见表1)。而美、日等国则完全等效采用 IEC584 标准,在其国标中无此项指标,只是规定必须保证两对取样热电偶的热电势值在规定的允差范围内^[1-3]。

目前,国内普遍采用高频熔炼法和中频熔炼法两种工艺生产铂铑热电偶丝,偶丝不均匀热电动势较大。因此,有必要对上述两种工艺进行改进,并研究不同工艺条件对偶丝不均匀热电动势的影响。

表1 铂铑热电偶丝单极不均匀热电动势允差

偶丝型号	不均匀热电动势(μV)		
	标准级	级	级
PtRh10	9	9	18
PtRh13	10	10	20
Pt	3	3	6
PtRh30	10	10	20
PtRh6	12	13	25

1 实验

1.1 实验材料

采用纯度 99.995% 的铂(Pt)和纯度 99.95% 的铑(Rh)进行实验。

1.2 实验方法

将规定比例的铂和铑装入石英砂打结刚玉坩埚中(熔炼 PtRh 30 合金采用石英砂打结氧化锆坩埚),在高(中)频感应炉中加热,经反复多次升温熔化、断电自然凝固之后,将熔融合金断电使其在坩埚中自然凝固或浇铸于水冷铜模中快速凝固。凝固后的铂铑合金铸锭还需经反复中间退火,最后拉拔成直径为 0.5 mm 的丝材。

测试时,采用自制不均匀热电动势连续测试装置,在相同条件下(相同的退火温度、相同的测试炉沿丝材长度方向的温度梯度场),用同名极比较法测量整卷偶丝任意部位相对于标准同名极偶丝的热电动势值(EMF),每两个测量点间距 2 m。整卷偶丝的不均匀热电动势(EMF)即为最高相对热电动势值(EMF_{max})和最低相对热电动势值(EMF_{min})之差。实验工艺流程如图1、图2所示。

2 结果及讨论

2.1 自然凝固条件下重熔次数对偶丝不均匀热电动势的影响

采用图1所示工艺流程制备的铂铑热电偶丝不均匀热电动势数据如表2所示。从表2的数据可以看到,在自然凝固的条件下,随着重熔次数的增加,采用高(中)频熔炼制

* 收稿日期:2009-03-01

作者简介:徐华(1972—),男,辽宁葫芦岛人,主要从事机电专业研究。

备的偶丝不均匀热电动势逐渐减小,说明多次重熔有利于合金成份均匀.但当重熔次数增加到一定值后,偶丝不均匀热电动势下降并不明显,仍然较大,这主要是由于铂、铑

两种元素的熔炼、密度相差较大(见表3),熔融合金在坩埚中自然凝固时,冷却速度慢,有充分时间产生成分偏析所致.

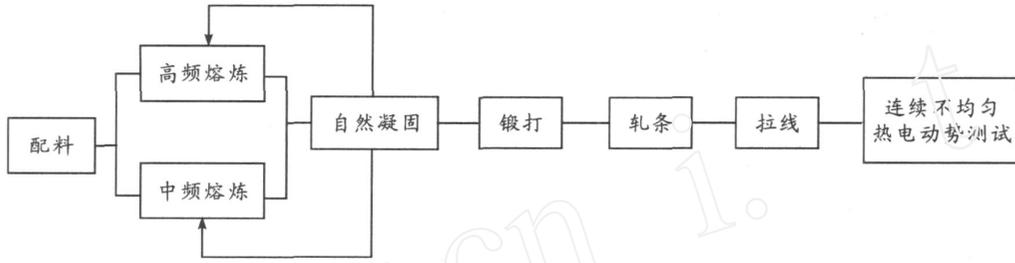


图1 自然凝固条件下的实验工艺流程

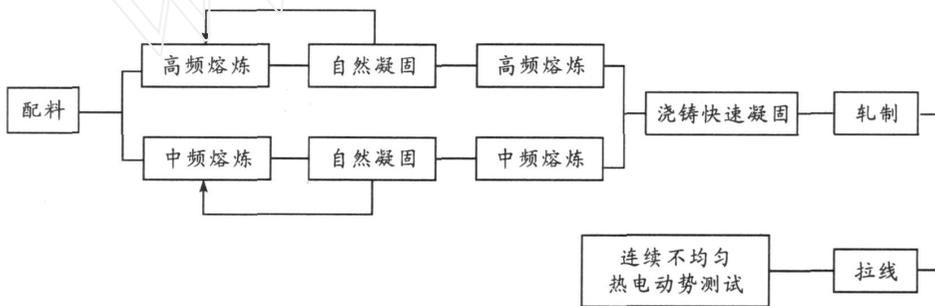


图2 浇铸快速凝固条件下的实验工艺流程

表2 自然凝固条件下重熔次数对偶丝不均匀热电动势的影响

重熔次数	不均匀热电动势(μV)							
	高频熔炼法				中频熔炼法			
	PtRh10	PtRh13	PtRh30	PtRh6	PtRh10	PtRh13	PtRh30	PtRh6
0	25	30	23	40	22	20	20	35
1	23	25	20	33	20	20	18	25
2	20	21	18	25	18	16	16	20
3	19	20	17	23	16	16	15	19

表3 铂、铑的熔点和密度

材料名称	熔点()	密度(20) (g/cm ³)
Pt	1 769	21.46
Rh	1 960	12.41

从表2的数据还可以看到,在重熔次数相同的条件下,采用中频熔炼法制备的偶丝其不均匀热电动势小于采用高频熔炼法制备的同种偶丝的不均匀热电动势.其原因可分析如下.

根据感应电流透入深度公式

$$= 5.095 \sqrt{\frac{\mu}{\rho f}} \text{ (cm)}$$

式中, f 为感应电流频率, μ 为被加热材料的导磁率, ρ 为被加热材料的电阻系数.

由于高频感应电流频率大于 10^5 Hz,因此透入深度小,

仅集中于表面层,从而产生集肤效应,电磁搅拌力极弱,不利于合金成份均匀;而中频感应电流频率为 10^3 Hz,其感应电流透入深度大,电磁搅拌力强,有利于合金成份均匀^[4].

高(中)频 N 次重熔、自然凝固条件下制备的整卷偶丝相对热电动势数据如表4、表5所示.

从表4、表5的数据可以看出,每种偶丝相邻两个检测点之间的相对热电势值跳跃明显,整卷偶丝相对热电动势值变化无规律可言,说明了高(中)频多次重熔虽然有助于合金成分均匀,但由于自然凝固过程中冷却速度慢,合金产生了成分偏析,从而造成偶丝不均匀热电动势较大.

2.2 浇铸快速凝固条件下重熔次数对偶丝不均匀热电动势的影响

为了提高冷却速度,减少成分偏析,设计了哈符式水冷铜模.高(中)频多次重熔铂铑合金,再将熔融合金浇铸入水冷铜模进行快速凝固.采用此工艺流程制备的铂铑热电偶丝不均匀热电动势数据如表6所示.

从表 6 的数据可以看出,在浇铸快速凝固条件下,随着重熔次数的增加,采用高(中)频熔炼法制备的偶丝不均匀热电动势逐渐减小.在重熔次数相同的条件下,采用中频熔炼法制备的偶丝的不均匀热电动势小于采用高频熔炼法制备的同种偶丝不均匀热电动势,特别是当重熔次数达到一定值后,中频熔炼法制备的偶丝不均匀热电动势明显减小,取得了理想的结果.这是由于中频多次重熔比高频多次重熔更有利于合金成分均匀,熔炼完毕浇铸入水冷铜模快速冷却,合金成分来不及偏析就凝固^[5].因此采用中

频多次重熔、浇铸快速凝固工艺制备的偶丝不均匀热电动势将明显减小.

高(中)频 N 次重熔、浇铸快速凝固条件下制备的整卷偶丝相对热电动数据如表 7、表 8 所示.

从表 7、表 8 的数据可以看到,每种偶丝相邻两个检测点之间的相对热电动势值跳跃明显减弱,整卷偶丝相对热电动势值变化平缓;尤其是中频 N 次重熔、浇铸快速凝固工艺制备的偶丝其相对热电动势值变化较小,说明浇铸快速凝固能使合金成分偏析得到有效控制.

表 4 高频 N 次重熔、自然凝固条件下制备的偶丝相对热电动势数据

检测点		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	13#	14#	15#	16#	17#	18#
相对 热电 动势 (μV)	PtRh10	15	4	10	-1	7	3	9	13	19	3	7	17	11	18	3	9	13	8
	PtRh13	7	-9	-3	0	8	2	9	-7	-2	8	0	11	-4	-7	0	3	8	5
	PtRh30	2	9	15	16	2	17	13	6	8	14	15	2	9	16	3	10	12	4
	PtRh6	13	2	10	-7	-2	10	6	-3	5	-8	8	2	-7	-10	2	10	0	5
检测点		19#	20#	21#	22#	23#	24#	25#	26#	27#	28#	29#	30#	31#	32#	33#	34#	35#	36#
相对 热电 动势 (μV)	PtRh10	3	17	8	12	3	9	17	10	5	9	15	3	10	17	2	19	10	7
	PtRh13	9	-7	-2	-9	-3	8	-2	7	2	-3	-7	4	-2	6	0	-5	9	2
	PtRh30	15	3	13	7	2	9	14	6	0	12	2	10	3	11	13	0	5	2
	PtRh6	6	-8	8	2	-7	8	-9	-1	8	10	0	-7	2	-8	8	-2	3	7

表 5 中频 N 次重熔、自然凝固条件下制备的偶丝相对热电动势数据

检测点		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	13#	14#	15#	16#	17#	18#
相对 热电 动势 (μV)	PtRh10	8	2	-3	-6	5	8	-3	8	3	-5	2	5	7	-2	4	-3	5	8
	PtRh13	5	14	6	2	-1	10	13	2	0	8	12	8	-2	10	10	14	2	5
	PtRh30	-7	-2	5	-6	0	4	5	0	-5	2	3	-3	-7	0	8	2	-3	0
	PtRh6	10	1	-7	6	-3	5	-8	7	2	-8	2	-7	-9	-7	2	-5	-5	8
检测点		19#	20#	21#	22#	23#	24#	25#	26#	27#	28#	29#	30#	31#	32#	33#	34#	35#	36#
相对 热电 动势 (μV)	PtRh10	-2	4	7	3	-8	3	6	0	-2	7	3	0	-5	6	2	5	0	-4
	PtRh13	9	3	7	13	0	4	10	7	3	2	11	3	10	6	1	8	7	2
	PtRh30	-7	4	0	3	-5	0	5	1	-6	-2	3	-4	0	4	8	5	-3	-5
	PtRh6	2	-4	7	2	-5	0	4	-3	-9	4	8	-1	6	0	-2	4	-3	8

表 6 浇铸快速凝固条件下重熔次数对偶丝不均匀热电动势的影响

重熔次数	不均匀热电动势(μV)							
	高频熔炼法				中频熔炼法			
	PtRh10	PtRh13	PtRh30	PtRh6	PtRh10	PtRh13	PtRh30	PtRh6
0	20	18	16	23	15	13	12	18
1	18	18	14	21	11	11	10	15
2	15	16	12	18	9	9	8	12
3	12	12	11	16	7	5	6	9

表7 高频 N 次重熔、浇铸快速凝固条件下制备的偶丝相对热电动势数据

检测点		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	13#	14#	15#	16#	17#	18#
相对	PtRh10	7	5	2	3	0	1	0	0	2	3	1	0	-1	-3	-2	-4	-2	-5
热电	PtRh13	3	3	21	3	1	0	1	2	0	-2	-4	-3	-5	-5	-4	-6	-8	
动势	PtRh30	-20	-18	-16	-15	-14	-15	-16	-15	-13	-11	-10	-9	-9	-11	-13	-12	-10	-11
(μ V)	PtRh6	-11	-10	-10	-8	-9	-7	-6	-6	-4	-3	-1	1	1	2	3	2	3	5
检测点		19#	20#	21#	22#	23#	24#	25#	26#	27#	28#	29#	30#	31#	32#	33#	34#	35#	36#
相对	PtRh10	-5	-2	-3	-1	-2	0	1	2	1	3	2	4	3	2	4	6	5	6
热电	PtRh13	-7	-6	-7	-9	-8	-9	-6	-5	-6	-4	-6	-4	-4	-3	-4	-5	-6	-5
动势	PtRh30	-12	-14	-13	-14	-14	-15	-16	-14	-15	-16	-14	-15	-16	-17	-17	-16	-17	-16
(μ V)	PtRh6	4	5	4	3	2	3	4	3	2	-1	-2	-4	-3	-5	-4	-6	-7	-8

表8 中频 N 次重熔、浇铸快速凝固条件下制备的偶丝相对热电动势数据

检测点		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	13#	14#	15#	16#	17#	18#
相对	PtRh10	3	3	2	3	2	1	2	1	0	0	1	-1	-1	0	-1	-2	0	-1
热电	PtRh13	-3	-2	-3	-2	-3	-2	-3	-3	-2	-3	-2	-1	-3	-2	-2	-1	-1	0
动势	PtRh30	-17	-18	-11	-19	-20	-19	-18	-20	-21	-21	-20	-19	-20	-22	-23	-22	-23	-21
(μ V)	PtRh6	-1	-3	-2	-3	-4	-5	-5	-4	-6	-6	-7	-6	-7	-8	-8	-7	-6	-6
检测点		19#	20#	21#	22#	23#	24#	25#	26#	27#	28#	29#	30#	31#	32#	33#	34#	35#	36#
相对	PtRh10	-1	-2	-3	-2	-3	-2	-3	-3	-4	-3	-4	-4	-3	-2	-2	-3	-3	-1
热电	PtRh13	0	1	0	-1	0	1	2	1	1	2	1	2	1	0	-1	0	-1	1
动势	PtRh6	-21	-20	-19	-20	-20	-21	-22	-20	-19	-19	-20	-21	-20	-20	-19	-18	-19	-20
(μ V)	PtRh6	-5	-6	-6	-5	-6	-6	-7	-8	-7	-8	-9	-9	-10	-10	-9	-8	-9	-7

3 结论

在自然凝固的条件下,增加重熔次数可使高(中)频熔炼法制备的铂铑热电偶丝不均匀热电动势减小;但当重熔次数增加至一定值后,采用高(中)中频熔炼法制备的偶丝不均匀热电动势减小并不明显;在重熔次数相同的条件下,采用中频熔炼法制备的偶丝不均匀热电动势小于高频熔炼法制备的偶丝不均匀热电动势。

在浇铸快速凝固的条件下,增加重熔次数同样可使高(中)频熔炼法制备的铂铑热电偶丝不均匀热电动势减小;但当重熔次数达到一定值后,采用中频熔炼法制备的偶丝不均匀热电动势明显减小,取得了令人满意的结果。

参考文献:

- [1] GB/T 3772—1998, Platinum-10% rhodium/Platinum thermocouple wires(铂铑10-铂热电偶丝)[S].
- [2] GB/T 1598—1998, Platinum-13% rhodium/Platinum thermocouple wires(铂铑13-铂热电偶丝)[S].
- [3] GB/T 2902—1998, Platinum-30% rhodium/Platinum-6% rhodium thermocouple wires(铂铑30-铂铑6热电偶丝)[S].
- [4] 黎鼎鑫,张永俐,袁弘鸣. 贵金属材料[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1991:12-18.