

ОЦІНКА ТЕМПЕРАТУРИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ РЕПЕРНОЇ ТОЧКИ КОРУНДУ ПІД ЧАС ПОВІРКИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

© Фединець В.О., 2007

На основі експериментальних досліджень здійснено оцінку температури фазового переходу корунду з метою застосування її під час повірки високотемпературних термоперетворювачів.

On the basis of experimental researches it is executed an estimation of temperature of phase transition of corundum with the purpose of its use at check of high-temperature converters.

Вступ. Перевірку термоперетворювачів залежно від необхідної точності можна здійснювати або абсолютним методом за допомогою системи постійних (реперних) точок – фазових переходів різних речовин, яким приписані певні числові значення температури, або порівнянням зі зразковими приладами. Враховуючи все більше зростаючі вимоги до точності, до відтворення і збіжності показів термоперетворювачів при температурах вище 1800 °С, вибір методики повірки зводиться лише до застосування методу реперних точок.

Високотемпературні вольфрамні термоперетворювачі (типу ТВР), що серійно випускають в Україні на температурний діапазон вище 1800 °С [1], мають межу основної допустимої похибки $\pm 0,005 t$, де t – значення вимірюваної температури. Тому єдиним матеріалом для визначення температури фазового переходу в діапазоні температур вище 1800 К є корунд (Al_2O_3). Цей матеріал слугує державним стандартним зразком складу і властивостей матеріалів та речовин, температура фазового переходу якого встановлюється при атестації [2]. Залежно від хімічного складу температура фазового переходу становить (2054 ± 4) °С. Для відтворення одиниці температури із вказаною похибкою повинні бути витримані правила збереження і застосування стандартного зразка, затверджені у встановленому порядку.

Згідно з умовами експлуатації реперна точка корунду повинна бути разового використання. Проте у зв'язку з високою вартістю державного стандартного зразка проведено дослідження зміни його хімічного складу і їх вплив на точність відтворення реперної точки у разі її повторного використання. Результати досліджень і відповідні висновки наводяться в статті.

Властивості корунду. Корунд зараховують високовогнетривких оксидів, тобто до таких, які мають температуру плавлення вищу за 2000 К. Завдяки високим значенням фізико-механічних і електрофізичних властивостей, відмінній хімічній стійкості корундову кераміку застосовують як реперну точку.

Застосовується тільки α - Al_2O_3 (мінерал корунду, рубіна, сапфіра). α - Al_2O_3 кристалізується в тригональній сингонії і належать до оптично одноосних двозаломлених речовин. Оптичний знак – мінус. Спайність в кристалах відсутня. Твердість корунду, за шкалою Роквелла – близько 90. Густина корунду залежно від наявності в ньому домішок коливається від 3,98 до 4,01 г/см³. Температура плавлення становить (2054 ± 4) °С, температура кипіння – (2707 ± 6) °С. Теплота випаровування корунду – 4484 кДж/моль, а теплота утворення оксиду алюмінію – 1,7 МДж/моль. Теплоємність: при 20 °С – 0,93; при 800 °С – 1,1; при 1400 °С – 1,2 кДж/моль. Енергія решітки – 15,4 МДж/моль.

У промисловості випускають білий корунд марки ГЕБ за допомогою плавлення в електричних дугових печах технічного глинозему. Вміст Al_2O_3 становить 98 % і більше. Як домішки може зустрічатися невелика кількість лужного β -глинозему, вміст якого залежить від чистоти матеріалу, що підлягає плавленню. Термічне розширення білого корунду в температурному інтервалі від 20 до 1000 °С становить $8-8,5 \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹. Завдяки відсутності високотемпературних полімерних перетворень з підвищенням

температури термічне розширення відбувається рівномірно. Температура початку деформації під навантаженням 0,2 МПа – 1900 °С. Теплопровідність спеченого з нульовою пористістю корунду при 20 °С становить 28 Вт/(м·К), з підвищенням температури його теплопровідність значно зменшується, що є характерним майже для всіх кристалічних матеріалів. Так, при підвищенні температури до 1000 °С теплопровідність знижується майже в п'ять разів і становлять 5,8 Вт/(м·К).

Випаровуваність корунду в вакуумі і в середовищі інертних газів є незначною. Так, при тривалому нагріванні до 1700 °С в вакуумі втрати становлять 0,4–0,5 %.

Низька випаровуваність корунду дозволяє її тривалу експлуатацію до 2000 °С. Але у разі підвищення температури до (2060 ± 10) °С випаровуваність корунду різко збільшується завдяки тому, що відбувається повне розплавлення матеріалу. Кристалічні зв'язки розриваються, внаслідок чого випаровування частинок Al_2O_3 з рідкого аморфного стану різко збільшується, особливо у вакуумі. Швидкість випаровування частинок Al_2O_3 з аморфного стану виміряти не вдалося. Проте необхідно констатувати той факт, що плавлення Al_2O_3 рекомендується проводити в інертному середовищі, в якому випаровування значно нижче і кількість температурних циклів підняття і зниження температури можна збільшити.

Експериментальні дослідження. Результати визначення хімічного складу досліджуваного стандартного зразка корунду в %: Al_2O_3 – 98,8; SiO_2 – 0,2; Fe_2O_3 – 0,05; Na_2O – сліди. Результати визначення фазового складу в %: кристалічний корунд 99; склоутворюючі добавки -1. Склоутворюючі добавки здебільшого являють собою лужноземельні алюмосилікатні стекла різного хімічного складу.

α - Al_2O_3 властива невелика швидкість утворення центрів кристалізації під час охолодження. У цьому разі реперний матеріал може залишатися в рідкому стані при температурах, нижчих, ніж температура затвердіння. На кривій охолодження перед площадкою затвердіння спостерігається характерна петля переохолодження (рис. 1), яка деякою мірою скорочує тривалість площадки затвердіння.

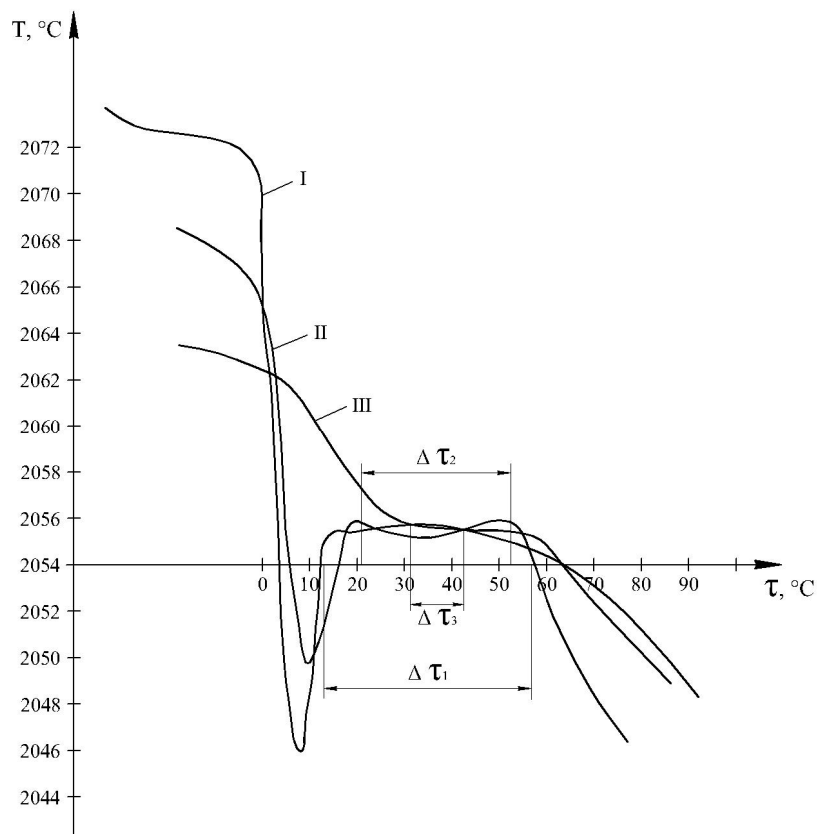


Рис. 1. Перебіг температурного процесу затвердіння реперної точки Al_2O_3 , визначеного за стандартним зразком терморепарного матеріалу типу ТВР: I – перше замірювання температури затвердіння; II – друге замірювання; III – третє замірювання; $\Delta\tau$, с – час плавлення

У зв'язку з тим, що температури плавлення домішок в Al_2O_3 незначно відмінні, то взаємодіючі складові можуть утворювати твердий розчин. У цьому разі під час охолодження розплаву з однорідної рідини спочатку випадають кристали, збагачені одним з компонентів (частіше більш тугоплавким – тим, додання якого підвищує точку ліквідуса). При цьому, внаслідок поглинання тепла кристалізації, процес охолодження сплаву сповільнюється. Далі відбувається випадання кристалів, які мають обидва компоненти сплаву. В останній стадії процесу випадають кристали, збагачені більш легкоплавким компонентом. У результаті процес затвердіння втрачає ізотермічність і його крива в координатах “температура – час” не має певно вираженої горизонтальної площадки, а приймає форму кривої III (рис. 1).

Якщо реперна точка містить домішки кількох компонентів, “розмивання” температурної площадки затвердіння відбувається ще сильніше.

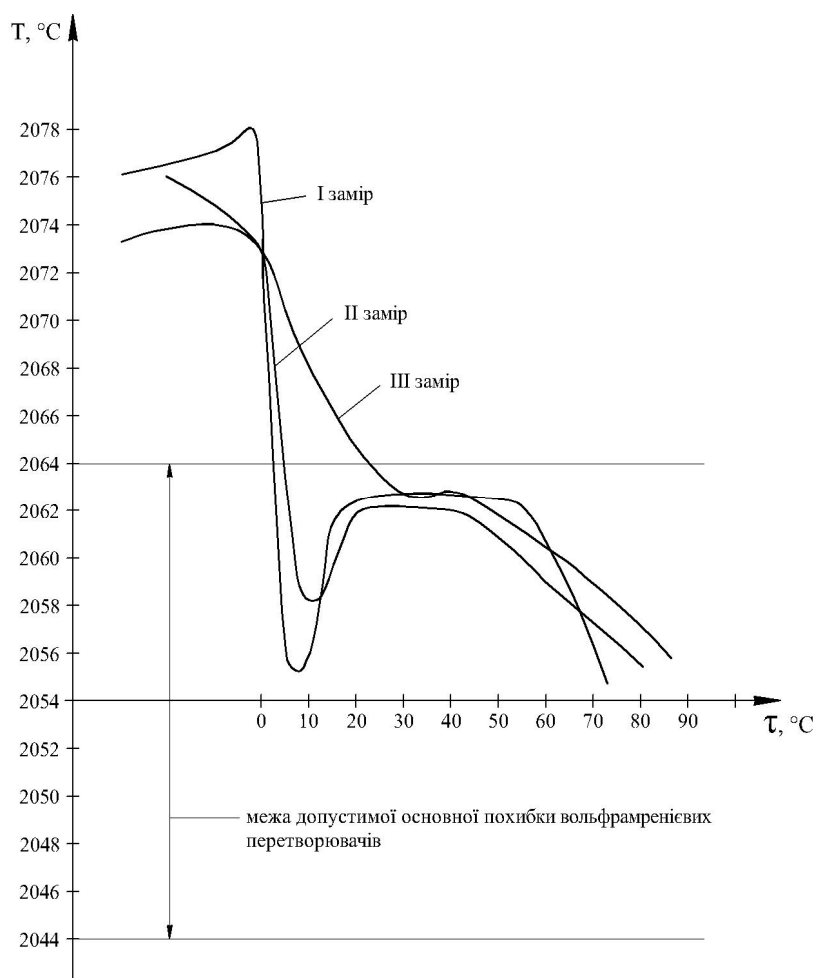


Рис. 2. Визначення основної похибки вольфрамівського термоперетворювача в реперній точці Al_2O_3

Визначали основну похибку термоперетворювачів в точці плавлення Al_2O_3 так. Температуру в пічці встановлювали на 15–20 °C нижче від температури плавлення Al_2O_3 і контролювали термоперетворювачем, що перевірявся. Після встановлення показів термоперетворювача встановлювалася така напруга живлення електричної печі, щоб швидкість зміни температури не перевищувала 5 °C/хв. Покази термоперетворювача знімалися через кожних 5 с і визначали площадку плавлення Al_2O_3 . У період плавлення зміни термо-ЕРС термоперетворювача не повинні перевищувати величини, еквівалентної 1 °C. Під час експериментальних досліджень тривалість площадки плавлення становила від 30 до 180 с залежно від швидкості збільшення температури в пічці. Після закінчення процесу плавлення проводилося ще три-чотири відліки і знижувалася температура в пічці.

Визначення основної похибки, повторювали не менше трьох разів. Результати експериментального визначення основної похибки вольфрамрениєвого термоперетворювача в реперній точці Al_2O_3 показані на рис. 2.

За результатами експериментальних досліджень можна зробити такі **висновки**:

1. Градування і перевірка високотемпературних термоперетворювачів і термопар описаним вище методом і з дотриманням цих рекомендацій є найточнішим методом зі всіх існуючих в теперішній час. Ретельне проведення такого градування може забезпечити середню квадратичну похибку результатів не більше $\pm 0,5$ °С. При градуванні в реперній точці термопар, які не мають високої термоелектричної однорідності електродів, відтворення результатів погіршується і похибка градування характеризується вищими значеннями.

1. Реперну точку можна використати в вакуумі не більше трьох разів, після чого спостерігається “розмивання” площадки затвердіння через наявність у ній домішок.

2. У вакуумі випаровування Al_2O_3 відбувається інтенсивніше, тому рекомендується проводити вимірювання в інертному середовищі очищеного аргону.

1. Луцик Я.Т., Гук О.П., Лах О.І., Стадник Б.І. Вимірювання температури: теорія та практика. – Львів, 2006. – 560 с. 2. Геращенко О.А., Гордов А.Н., Лах В.И., Стадник Б.И., Ярышев Н.А. Температурные измерения: Справочник. – К., 1984. – 496 с.