

Pd-C 和 Ru-C 固定点的热力学和 ITS-90 温度测量



卢小丰, 张婷婷, 董伟, 唐小洁, 原遵东, 王铁军

中国计量科学研究院, 北京 100029

【摘要】 报告了中国计量科学研究院在参与高温固定点热力学温度国际联合研究后对 Pd-C 和 Ru-C 两个新高温固定点的研究成果, 为 Pd-C(1492 °C) 和 Ru-C(1953 °C) 设计了两种类型坩埚, 可用于校准辐射温度计和高温热电偶。Pd-C 和 Ru-C 的国际温标值 (T_{90}) 是由固定点-基准高温计外推测量, 热力学温度 (T) 则利用精密光电高温计 LP4 测量获得, 其中 LP4 经过带有热力学温度值的 Co-C(1324 °C)、Pt-C(1738 °C) 和 Re-C(2474 °C) 内插分度。实验结果表明: Pd-C 和 Ru-C 的 T 与 T_{90} 之间的差值分别为 0.25 K 和 0.29 K; Pd-C 的 T 和 T_{90} 的不确定度分别为 0.32 K 和 0.45 K, Ru-C 分别为 0.49 K 和 0.50 K。研究成果不仅为高温固定点的校准推广应用, 也为传递热力学温度建立了重要基础。

【关键词】 计量学; 高温固定点; 辐射测温; 热力学温度; 不确定度; 坩埚

DOI: 10.12338/j.issn.2096-9015.2020.9034

【引用本文】 卢小丰, 张婷婷, 董伟, 等. Pd-C 和 Ru-C 固定点的热力学和 ITS-90 温度测量 [J]. 计量科学与技术, 2021, 65(5): 50-54.

Temperature Measurement of Pd-C and Ru-C Cells at NIM

LU Xiaofeng, ZHANG Tingting, DONG Wei, TANG Xiaojie, YUAN Zundong, WANG Tiejun

National Institute of Metrology, Beijing 100029, China

【Abstract】 The results of the research on two new eutectic fixed point cells, Palladium-Carbon (Pd-C) and Ruthenium-Carbon (Ru-C), conducted by the National Institute of Metrology (NIM) after participating in an international joint study on high-temperature fixed point cells thermodynamic temperatures are reported. Two types of crucibles were designed for Pd-C (1492 °C) and Ru-C (1953 °C), which can be used to calibrate radiation thermometers and high-temperature thermocouples. The International Temperature Scale of 1990 values (T_{90}) of Pd-C and Ru-C are measured extrapolated from a primary standard thermometer, and the thermodynamic temperature (T) is obtained using a precision photoelectric pyrometer LP4 measurement, where LP4 is interpolated and indexed by Co-C (1324 °C), Pt-C (1738 °C) and Re-C (2474 °C) with thermodynamic temperature values. The experimental results show that the differences between T and T_{90} of Pd-C and Ru-C are 0.25 K and 0.29 K, respectively; the uncertainties of T and T_{90} of Pd-C are 0.32 K and 0.45 K, and those of Ru-C are 0.49 K and 0.50 K. The results not only promote the application of calibration for high-temperature fixed points, but also establish an important basis for transferring thermodynamic temperature.

【Key words】 metrology, high temperature fixed point, radiation thermometry, thermodynamic temperature, uncertainty, crucibles

0 引言

近 20 年来, 钴碳 (Co-C)、铂碳 (Pt-C) 和铼碳 (Re-C) 等金属-碳共晶高温固定点 (HTFP) 一直是国

际温度计量实验室的研究热点^[1-3], 而钯碳 (Pd-C) 和钌碳 (Ru-C) 作为新的候选固定点也显示出良好的计量特性: 复现性好、熔化范围小, 熔化温度分

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFF0200101)。

作者简介: 卢小丰 (1979-), 中国计量科学研究院副研究员, 研究方向: 辐射温度计量, 邮箱: luxf@nim.ac.cn。

别接近 1500 °C 和 2000 °C, 正好处在不同类型高温热电偶使用的关键上限温度点。这些高温固定点的应用正在将辐射测温与热电偶的高温校准提高到一个前所未有的水平^[4-6]。

本文报告了中国计量科学研究院 (NIM) 在参与高温固定点热力学温度国际联合研究后对 Pd-C 和 Ru-C 两个新高温固定点的研究成果。设计了为校准辐射温度计和热电偶的两种石墨坩埚, 分别利用精密光电高温计 LP4 和基准高温计测量了两种类型坩埚灌注而成的 Pd-C 和 Ru-C 热力学温度 (T) 和国际温标 (T_{90}) 值, 其中 LP4 通过带热力学温度值的 Co-C、Pt-C 和 Re-C 内插分度, 基准高温计经过铜点外推校准。在这些固定点测得的 T 与 T_{90} 的差值与利用铜点 ($T-T_{90}$) 值外推计算的结果保持一致, 可为下一代国际温标提供修正数据参考。本文的研究成果, 不仅为高温固定点的校准推广应用, 也为我国未来实现直接传递热力学温度建立了重要基础。

1 Pd-C 和 Ru-C 石墨坩埚

本文设计了两种分别用于辐射测温 and 校准热电偶的石墨坩埚, 结构如图 1 所示。其中一个坩埚空腔内径为 3 mm, 主要用于校准光电高温计; 另一个空腔内径为 7 mm, 前端附加一个 3 mm 的可拆卸光阑, 此光阑为提高该固定点用辐射测温法赋值时的发射率。两种坩埚外径均为 25 mm, 长度为 44 mm。由于后者附加了一个 3 mm 的光阑, 所以使得其发射率与前者类似, 发射率计算估计值均为 0.9997。石墨坩埚的纯度为 99.999%, 灌注前需要在 2000 °C 的真空中烘烤一小时纯化。

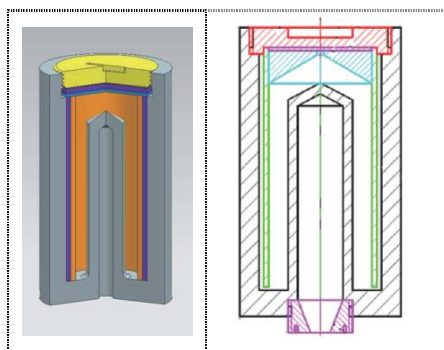


图 1 石墨坩埚示意图

Fig.1 Schematic diagram of graphite crucible

将纯度为 99.9999% 的石墨粉分别与纯度为 99.9999% 的钯粉、纯度为 99.99% 的钌粉按估算的比例充分混合以用于固定点的灌注。高温灌注炉在氮气的保护下, 最高温度可达 2200 °C, 作为高温固定点的灌注装置。表 1 为坩埚的具体参数。

采用日本 Chino IR-R80 高温黑体炉来实现 Pd-C 和 Ru-C 高温固定点的复现。将坩埚用石墨绳和石墨纸包裹装入已经优化的炉内位置, 坩埚和石墨环在炉内的位置布置如图 2 所示。

表 1 Pd-C 和 Ru-C 坩埚参数
Tab.1 Parameters of Pd-C and Ru-C crucibles

| HTFP | 编号 | 纯度 | 金属来源 | 质量/g | 空腔直径/mm |
|------|------|----------|------------|-------|---------|
| Pd-C | 0318 | 99.9999% | Alfa Aesar | 44.59 | 3 |
| | 0518 | 99.9999% | Alfa Aesar | 41.33 | 7 |
| Ru-C | 1601 | 99.99% | Tanaka | 39.30 | 3 |
| | 1602 | 99.99% | Tanaka | 41.04 | 7 |



图 2 坩埚和石墨环的分布示意图

Fig.2 Schematic diagram of the distribution of crucible and graphite rings

2 Pd-C 和 Ru-C 坩埚的测量结果

2.1 通过 PSP 外推法测量的 T_{90} 值

中国计量科学研究院通过基准光电高温计 (PSP, 编号: 93001) 复现高温温标并测量 Pd-C 和 Ru-C 的 T_{90} 值。PSP 名义波长为 660 nm, 带宽为 11 nm, 使用直径 0.33 mm 的视场光阑, 当目标距离为 0.7 m 时对应于测量目标直径约为 1 mm。当辐射源直径变化 5 ~ 50 mm, 辐射源尺寸效应 (size-of-source effect, SSE) 引起的亮度测量最大相对误差小于 1.5×10^{-4} , 从 960 °C 到 2900 °C 的非线性的影响几乎可以忽略, 文献 [7] 详细介绍了高温基准复现 T_{90} 的过程。

在高温固定点 T_{90} 实验过程中, 首先复现铜固定点黑体并修正基准高温计的参考光电流, 将其在铜点处的漂移量作为基准高温计的短期稳定性。结果表明, 基准高温计在铜点的稳定性优于 0.05 K。

Pd-C 和 Ru-C 坩埚的 T_{90} 值见表 2。从表中可以看出, Pd-C 两种类型坩埚的 T_{90} 值差异仅为 0.03 K, 而 Ru-C 的差异达到 0.19 K。由于两种类型坩埚的发射率相同, Ru-C 坩埚温度相差较大的因素推测为钌粉的纯度不够导致不同坩埚的一致性不佳。

表 3 为 Pd-C 和 Ru-C 固定点的 T_{90} 值的不确定度评估: 包括基准高温计复现 T_{90} 以及 Pd-C 和 Ru-C 的测量。Pd-C 固定点的不确定度为 0.42 K, Ru-C 固定点的不确定度为 0.50 K ($k=2$)。

表 2 Pd-C 和 Ru-C 固定点的 T_{90} 值
Tab.2 T_{90} values of Pd-C and Ru-C fixed point

| HTFP | 编号 | T_{90}/K |
|------|------|------------|
| Pd-C | 0318 | 1764.78 |
| | 0518 | 1764.81 |
| Ru-C | 1601 | 2226.59 |
| | 1602 | 2226.78 |

表 3 Pd-C 和 Ru-C 的 T_{90} 值不确定度评估/K
Tab.3 Uncertainty evaluation of T_{90} value of Pd-C and Ru-C

| 不确定度 | 不确定度来源 | Pd-C | Ru-C |
|------------------|-----------------|-------|-------|
| T_{90} 复现的不确定度 | 参考固定点的不确定度 | 0.034 | 0.052 |
| | 参考固定点的测量 | 0.051 | 0.032 |
| | 光谱响应度测量 | 0.024 | 0.067 |
| | SSE | 0.029 | 0.045 |
| | 非线性 | 0.014 | 0.032 |
| | 漂移 | 0.085 | 0.134 |
| | 环境条件 | 0.001 | 0.003 |
| | 增益 | 0.020 | 0.033 |
| | 信噪比 | 0.014 | 0.007 |
| | 重复性 | 0.095 | 0.112 |
| 高温固定点 | 空腔发射率 | 0.041 | 0.069 |
| | 瞄准法向 | 0.033 | 0.045 |
| | 拐点选取 | 0.075 | 0.020 |
| T_{90} 不确定度 | 重复性 | 0.050 | 0.040 |
| | 合成不确定度 | 0.21 | 0.25 |
| | 扩展不确定度($k=2$) | 0.42 | 0.50 |

2.2 LP4 内插的热力学温度

在欧盟联合研究项目“实施新开尔文”(InK)中,精密光电高温计(LP4, IKE, 编号: 80-60)曾用来测量 InK 项目高温固定点 (Co-C、Pt-C 和 Re-C) 与中国计量科学研究院自制同类型固定点的差值。InK 固定点的热力学温度值在 2015 年已公开发布[8], 通过对差值的修正, 可以推导出我院自制高温固定点的热力学温度值, 差值如图 3 所示。

LP4 装有两个干涉滤光片, 其中一个波长为 650 nm, 另一个波长为 800 nm。利用 Sakuma-Hattori 方程[9, 10]

的插值方法校准。

$$T = \frac{c_2}{A \cdot \ln\left(\frac{c}{I} + 1\right)} - \frac{B}{A} \quad (1)$$

式中: T 为温度; c_2 为第二辐射常数; I 为测量的光电流; A 、 B 、 C 为待定系数。

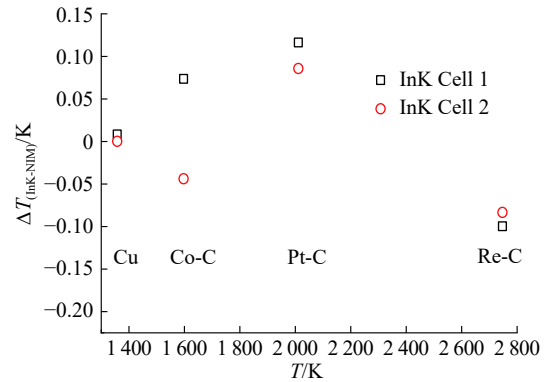


图 3 InK 和 NIM 固定点坩埚的温度差值
Fig.3 Temperature difference between InK and NIM fixed point crucibles

使用表 4 中 Co-C、Pt-C 和 Re-C 的热力学温度内插校准 LP4, 并求解 Sakuma-Hattori 方程, 可获得 650 nm 和 800 nm 两种滤光片下的待定系数。同样利用铜点监测 LP4 的稳定性, LP4 在 650 nm 波长的稳定性优于 20 mK, 在 800 nm 波长的稳定性优于 15 mK。使用 LP4 两个波长分别测量 Pd-C 和 Ru-C 固定点的熔凝过程, 通过对发射率的修正, 可得熔化拐点的 T 值, 如表 5 所示。在相同的可重复性水平下, 四个固定点在两个波长下的测量结果之间最大差异不超过 50 mK。利用两个波长获取 Pd-C 和 Ru-C 的热力学温度值具有良好的一致性。尽管本文 Pd-C 和 Ru-C 坩埚与参考文献 [11] 中来源不同, 但测量结果表明, 内插法与 PTB 等国家直接测量的热力学温度值相差不超过 0.1 ~ 0.2 K。

表 4 中国计量院自制高温固定点的 T 值与不确定度 /K
Tab.4 T value and uncertainty of high temperature fixed point made by NIM

| 固定点 | 编号 | $\Delta T_{(InK-NIM)}$ | T | $U(k=2)$ |
|------|----|------------------------|---------|----------|
| Co-C | 5 | 0.015 | 1597.38 | 0.29 |
| Pt-C | 5 | 0.101 | 2011.33 | 0.36 |
| Re-C | 3 | -0.092 | 2747.93 | 0.48 |

Pd-C 和 Ru-C 热力学温度值的不确定度分别为 0.32 K 和 0.49 K, 分析过程见表 6。

表 5 LP4 测量 Pd-C 和 Ru-C 的 T 值
Tab.5 T value of Pd-C and Ru-C measured by LP4

| HTFP | 编号 | 热力学温度值/K | |
|------|------|----------|---------|
| | | 650 nm | 800 nm |
| Pd-C | 0318 | 1764.98 | 1765.03 |
| | 0518 | 1765.06 | 1765.10 |
| Ru-C | 1601 | 2226.91 | 2226.92 |
| | 1602 | 2227.03 | 2227.07 |

表 6 Pd-C 和 Ru-C 的热力学温度不确定度评价/K
Tab.6 Evaluation of thermodynamic temperature uncertainty of Pd-C and Ru-C

| 不确定度 | 不确定度来源 | Pd-C | Ru-C |
|----------|-----------------|------|-------|
| LP4 不确定度 | Co-C 固定点 | 0.07 | 0.03 |
| | Pt-C 固定点 | 0.10 | 0.19 |
| | Re-C 固定点 | 0.01 | 0.04 |
| | SSE 测量与修正 | 0.03 | 0.04 |
| | 非线性 | 0.02 | 0.05 |
| | 漂移 | 0.05 | 0.08 |
| | 环境条件 | 0.01 | 0.01 |
| | 增益 | 0.03 | 0.04 |
| | 信噪比 | 0.01 | 0.01 |
| | 空腔发射率 | 0.04 | 0.07 |
| 高温固定点 | 瞄准法向 | 0.03 | 0.04 |
| | 拐点选取 | 0.02 | 0.03 |
| | 重复性 | 0.05 | 0.04 |
| T 不确定度 | 合成不确定度 | 0.16 | 0.245 |
| | 扩展不确定度($k=2$) | 0.32 | 0.49 |

2.3 $T-T_{90}$ 差异

根据上述测量结果,可计算出 Pd-C 和 Ru-C 固定点的 $T-T_{90}$ 差值。Cu、Co-C、Pt-C 和 Re-C 固定点的 T 值作为 InK 项目报告一部分已公开发表^[8], T_{90} 值可在文献 [12] 中获得。表 7 列出了我院自制固定点的 T 值、 T_{90} 值以及 $T-T_{90}$ 值。

固定点 T 与 T_{90} 之间的差值可以与以铜点 $T-T_{90}$ 外推值进行比较,如图 4 所示。很明显,除在 Re-C 点差异略大外 (0.3 K),两种方法的一致性在 0.1 K 以内,差值也小于国际公开的热力学温度最好不确定度。

表 7 中国计量院自制固定点 T 、 T_{90} 值以及 $T-T_{90}$ 值/K
Tab.7 The fixed point T , T_{90} value and $T-T_{90}$ of NIM

| HTFP | No. | T | T_{90} | $T-T_{90}$ |
|------|------|---------|----------|------------|
| Cu | 01 | 1357.80 | 1357.73 | 0.07 |
| Co-C | 5 | 1597.38 | 1597.19 | 0.19 |
| | 0318 | 1765.01 | 1764.78 | 0.23 |
| Pd-C | 0518 | 1765.08 | 1764.81 | 0.27 |
| | 5 | 2011.33 | 2011.12 | 0.21 |
| Ru-C | 1601 | 2226.92 | 2226.59 | 0.33 |
| | 1602 | 2227.05 | 2226.78 | 0.27 |
| Re-C | 3 | 2747.93 | 2747.32 | 0.61 |

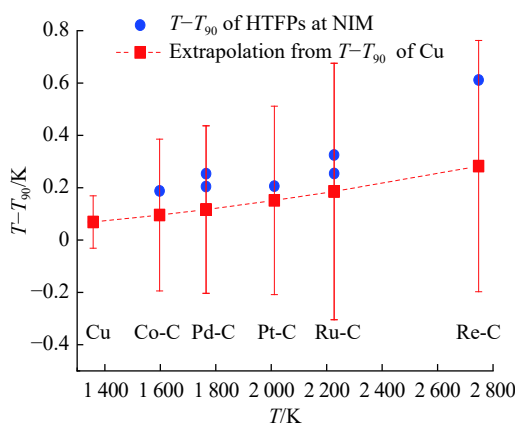


图 4 固定点 T 与 T_{90} 的测量差值及以铜点 $T-T_{90}$ 外推值

Fig.4 Measured discrepancy between T and T_{90} of fixed points, and extrapolated value from $T-T_{90}$ of Cu

3 结论

中国计量科学研究院设计了适用辐射温度计和热电偶校准的两种类型固定点坩埚,并比较测量了 Pd-C 和 Ru-C 高温固定点的 T 值和 T_{90} 值。Pd-C 的 T 与 T_{90} 值分别为 1765.05 K 和 1764.80 K,差值为 0.25 K; Ru-C 的 T 与 T_{90} 值分别为 2226.98 K 和 2226.69 K,差值为 0.29 K。高温固定点测量的 T 与 T_{90} 差值与以铜点 $T-T_{90}$ 差值外推得到的结果基本保持一致,可为未来新国际温标提供参考数据修正。本文的研究成果有望在 1500 ~ 2000 °C 将高温热电偶校准不确定度从过去的 3.2 °C 减小到 0.5 °C 以内,也为我国未来实现直接传递热力学温度建立了重要基础。

参考文献

- [1] YAMADA Y, SAKATE H, SAKUMA F, *et al.* Radiometric observation of melting and freezing plateaus for a series of metal-carbon eutectic points in the range 1330 °C to 1950 °C[J]. *Metrologia*, 1999, 36: 207-210.
- [2] WOOLLIAMS E R, MACHIN G, LOWE D H, *et al.* Metal (carbide)–carbon eutectics for thermometry and radiometry: a review of the first seven years[J]. *Metrologia*, 2006, 43: 11-25.
- [3] SADLI M, BLOEMBERGEN P, KHLEVNOY B, *et al.* An International Study of the Long-Term Stability of Metal–Carbon Eutectic Cells[J]. *Int. J. Thermophys*, 2011, 32: 1786-99.
- [4] PEARCE J V, OGURA H, IZUCHI M, *et al.* Evaluation of the Pd–C eutectic fixed point and the Pt/Pd thermocouple[J]. *Metrologia*, 2009, 46: 473-479.
- [5] OGURA H, IZUCHI M, ARAI M. Evaluation of cobalt–carbon and palladium–carbon eutectic point cells for thermocouple calibration[J]. *Int. J. Thermophys*, 2008, 29: 210-221.
- [6] Elliott C J, Large M J, Pearce J V. Compatibility of Materials for Use at High Temperatures with W–Re Thermocouples[J]. *Int J Thermophys*, 2014, 35: 1202-1214.
- [7] YUAN Z, LU X, WANG J, *et al.* Realization of ITS-90 Above the Silver Point at the NIM[J]. *Int. J. Thermophys*, 2011, 32: 1611-1621.
- [8] WOOLLIAMS E R, ANHALT K, M. BALLICO, *et al.* Thermodynamic temperature assignment to the point of inflection of the melting curve of high-temperature fixed points[J]. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2015, 374: 44.
- [9] SAKUMA F, HATTORI S. Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry[J]. New York: AIP, 1982, 15: 421 - 427.
- [10] 卢小丰, 原遵东, 董伟, 等. 应用高温固定点校准精密光电高温计 [J]. 计量学报, 2017, 38 (5): 584 – 588.
- [11] ANHALT K, HARTMANN J, LOWE D, *et al.* Thermodynamic temperature measurement of Co-C, Pd-C, Pt-C and Ru-C eutectic fixed-point cells[J]. *Metrologia*, 2006, 43: S78-S83.
- [12] YUAN Z, WANG T, LU X, *et al.* T90 Measurement of Co-C, Pt-C, and Re-C High-Temperature Fixed Points at the NIM[J]. *Int. J. Thermophys*, 2011, 32: 1744-1752.

本文编辑: 季杨

(上接第 119 页)

- [5] 国家质量监督检验检疫总局. 《测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1-2012. 北京: 中国质检出版社, 2013.
- [6] Trapet, E., Wäldele, F. The Virtual CMM Concept. Advanced Mathematical Tools in Metrology. World Scientific Publ. Comp., 1996: 238-247.
- [7] JCGM 101: 2008. Evaluation of measurement data -Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” Propagation of distributions using a Monte Carlo method.
- [8] 位恒政, 王为农, 裴丽梅, 等. 基于步距规的坐标测量机的误差补偿方法 [J]. 仪器仪表学报, 2010, 31(10): 2375-2380.
- [9] Schwenke H, Knapp W, Haitjema H. Geometric error measurement and compensation of machines - An update[J]. *Annals of the CIRP*, 2008, 57(2): 660-675.
- [10] Zhang G, Zang Y. A Method for Machine Calibration Using 1D Ball Array[J]. *Annals of the CIRP*, 1991, 40: 519-522.
- [11] Theodore H. Hopp, Mark S. Levenson. Performance Measures for Geometric Fitting in the NIST Algorithm Testing and Evaluation Program for Coordinate Measurement Systems[J]. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 1995, 100(5): 563-574.
- [12] <https://www.nist.gov/pml/sensor-science/dimensional-metrology/algorithm-testing>.
- [13] Xuwei CUI, Hengzheng WEI, Weinong WANG. Research and Evaluation of Geometric Element Data Fitting Software for Coordinate Measurement Machine[C]. ISPEMI2018, 2019, 11053: 1-10.

本文编辑: 李润芝