



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109406590 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 30

(21) 申请号 201811572831.0

(22) 申请日 2018.12.21

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109406590 A

(43) 申请公布日 2019.03.01

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 李和平 彭家卓 徐丽萍 林森

(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

专利代理师 商小川

(51) Int. Cl.

G01N 27/26 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102120697 A, 2011.07.13

CN 105004777 A, 2015.10.28

KR 20040067752 A, 2004.07.30

审查员 郝侦成

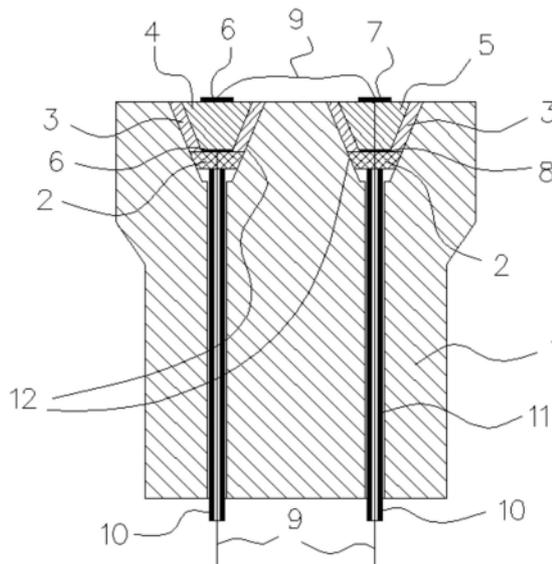
权利要求书3页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于高压水热体系的氢传感器及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于高压水热体系的氢传感器及其制作方法,它包括基座、锥垫、锥套、电解质陶瓷和绝缘陶瓷,所述基座为圆柱状结构,在基座上设有平行对称的圆柱孔和圆锥孔,所述圆锥孔上大小底端与圆柱孔相连,在圆锥孔的底端设有锥垫,在圆锥孔的上部设有锥套,锥套内分别设有电解质陶瓷组件和绝缘陶瓷组件,在圆柱孔中设有绝缘管,所述绝缘管与锥垫紧密接触,在电解质陶瓷组件和绝缘陶瓷组件顶面之间连接有电极引线,在电解质陶瓷组件和绝缘陶瓷组件的底面分别引出有电极引线,电极引线穿过锥垫和绝缘管连接至测量仪器上。本发明具有良好的密封性、抗腐蚀性和高温机械强度,结构简单、响应迅速、稳定可靠,取得了很好的效果。



1. 一种用于高压水热体系的氢传感器的制作方法,其特征在于:所述氢传感器包括基座(1)、锥垫(2)、锥套(3)、电解质陶瓷(4)和绝缘陶瓷(5),所述基座(1)为圆柱状结构,在基座(1)上设有平行对称的圆柱孔(11)和圆锥孔(12),所述圆锥孔(12)上大下小底端与圆柱孔(11)相连,在圆锥孔(12)的底端设有锥垫(2),在圆锥孔(12)的上部设有锥套(3),锥套(3)内分别设有电解质陶瓷组件和绝缘陶瓷组件,在圆柱孔(11)中设有绝缘管(10),所述绝缘管(10)与锥垫(2)紧密接触,在电解质陶瓷组件和绝缘陶瓷组件顶面之间连接有电极引线(9),在电解质陶瓷组件和绝缘陶瓷组件的底面分别引出有电极引线(9),电极引线(9)穿过锥垫(2)和绝缘管(10)连接至测量仪器上;所述制作方法包括:

步骤一、采用钛合金或不锈钢材料制作基座(1),基座(1)一端开设有两个圆柱孔(11),另一端开设有两个圆锥孔(12),且圆锥孔(12)的收敛端与圆柱孔(11)连通;

步骤二、采用叶蜡石或氮化硼制作圆台状耐高温绝缘锥垫(2)和耐高温绝缘锥套(3),采用高精度车床加工,圆台状耐高温绝缘锥垫(2)大圆面端外径等于或小于耐高温绝缘锥套(3)小圆面端外径,并且在圆台状耐高温绝缘锥垫(2)轴心方向钻直径等于或大于电极引线(9)直径的通孔,供电极引线(9)穿过用;

步骤三、分别采用钇掺杂锆酸钡陶瓷和铂浆制作电解质陶瓷组件;

步骤三包括:

按照摩尔比1:0.9:0.1称取 BaZrO_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 粉末,在硅钼棒高温炉中煅烧,合成钇掺杂锆酸钡粉体;

将合成好的钇掺杂锆酸钡粉体装入模具中,先后经压片机10MPa和冷等静压机200MPa制成圆柱状生坯;

将圆柱状生坯装入由立方体叶蜡石制作的传压样品架,然后在DS-6*1400t大腔体压机中于1GPa和1100℃下烧结1h;

将烧结得到的钇掺杂锆酸钡陶瓷用精密磨床打磨成上下端面平行、具有一定锥角的圆台,即制得圆台状钇掺杂锆酸钡陶瓷;

将圆台状钇掺杂锆酸钡陶瓷先后经去离子水和无水乙醇超声清洗并烘干,采用丝网印刷法在其大小圆面分别涂覆相同面积的铂浆,并且在大圆面沾上一根长度适当的铂丝;

将涂好铂浆、粘好铂丝的圆台状钇掺杂锆酸钡陶瓷在烘箱中烘干,然后在马弗炉中于850℃下烧结1h,即制得两端带有海绵状活性电极(6)、大圆面粘有电极引线(9)的圆台状固体电解质陶瓷组件;

步骤四、分别采用 Al_2O_3 陶瓷和银浆制作绝缘陶瓷组件;

步骤四包括:

选用高强度模型的石膏粉,制作一个含有内凹圆柱孔的石膏模具;

将 Al_2O_3 粉、去离子水和阿拉伯树胶按照重量比1:0.8:0.01配置成均匀的悬浮状浆料;

先将一根铂丝固定在石膏模具内凹圆柱孔的中心,然后往圆柱孔内注入配置好的悬浮状浆料,干燥脱模后得到轴心含有铂丝的 Al_2O_3 素坯;

将轴心含有铂丝的 Al_2O_3 素坯在硅钼棒高温炉烧结,得到轴心含有铂丝的 Al_2O_3 陶瓷;

将轴心含有铂丝的 Al_2O_3 陶瓷用精密磨床打磨成上下端面平行、具有一定锥角的圆台,即轴心含有铂丝的圆台状 Al_2O_3 陶瓷;

将轴心含有铂丝的圆台状 Al_2O_3 陶瓷先后经去离子水和无水乙醇超声清洗并烘干,采用

丝网印刷法在其大圆面涂上一定面积的导电银浆,并且沾上一根长度适当的铂丝;

将涂好银浆、粘好铂丝、轴心含有铂丝的圆台状 Al_2O_3 陶瓷在烘箱中烘干,然后在马弗炉中于 $650^{\circ}C$ 下烧结 $0.5h$,即制得大圆面带有海绵状惰性金属层(7)和电极引线(9)、轴心含有电极引线(9)的圆台状耐高温绝缘陶瓷组件;

步骤五、分别采用厚度为 $0.01\sim 0.05mm$ 厚的银箔和直径为 $0.01\sim 0.05mm$ 的铂丝制作惰性金属片(8)和电极引线(9);

步骤六、采用单孔或三孔刚玉管制作耐高温绝缘管(10),要求其内孔直径比电极引线(9)直径大,外径比基座(1)上的圆柱孔(11)内径小,长度比基座(1)上的圆柱孔(11)长,确保电极引线(9)与基座(1)间绝缘;

步骤七、将两根电极引线(9)分别沿两个圆台状耐高温绝缘锥垫(2)的轴心通孔穿出;

步骤八、将穿有电极引线(9)的两个圆台状耐高温绝缘锥垫(2)分别压入基座(1)上的两个圆锥孔(12)内,并且在两个圆台状耐高温绝缘锥垫(2)上各放置一个耐高温绝缘锥套(3);

步骤九、在其中一个圆锥孔(12)的耐高温绝缘锥套(3)里放置两端带有海绵状活性电极(6)的电解质陶瓷组件,然后用压片机在 $6\sim 10MPa$ 下将其压紧,各部件紧密接触后既能保证在高温高压下具有良好的密封性能,又能确保穿过圆台状耐高温绝缘锥垫(2)的电极引线(9)与圆台状固体电解质陶瓷(4)小圆面端的海绵状活性电极(6)电连通;

步骤十、在另一个圆锥孔(12)的耐高温绝缘锥套(3)里先后放置惰性金属片(8)和大圆面带有海绵状惰性金属层(7)、轴心含有电极引线(9)的圆台状耐高温绝缘陶瓷组件,然后用压片机在 $6\sim 10MPa$ 下将其压紧,各部件紧密接触后既能保证在高温高压下具有良好的密封性能,又能确保穿过圆台状耐高温绝缘锥垫(2)的电极引线(9)与圆台状耐高温绝缘陶瓷(5)大圆面端的海绵状惰性金属层(7)电连通;

步骤十一、连接圆台状固体电解质陶瓷(4)大圆面端海绵状活性电极(6)与圆台状耐高温绝缘陶瓷(5)上的海绵状惰性金属层(7)上的电极引线(9),使其保持电连通;

步骤十二、将两个圆台状耐高温绝缘锥垫(2)下方的电极引线(9)穿过两根绝缘管(10)并从基座(1)的通孔中引出,连接到测量仪器上,至此,氢传感器各零部件组装完成。

2. 根据权利要求1所述的一种用于高压水热体系的氢传感器的制作方法,其特征在于:所述锥垫(2)为圆锥台状结构的耐高温绝缘垫,锥垫(2)的中间有竖直的供电极引线(9)穿过的通孔,锥垫(2)的侧壁与基座(1)紧密贴合,锥垫(2)的顶面与锥套(3)和电解质陶瓷组件或绝缘陶瓷组件紧密贴合,锥垫(2)的材料为叶蜡石或氮化硼。

3. 根据权利要求1所述的一种用于高压水热体系的氢传感器的制作方法,其特征在于:所述锥套(3)为耐高温绝缘锥套,锥套(3)内外壁分别与电解质陶瓷组件或绝缘陶瓷组件和基座(1)紧密贴合,锥套(3)顶端面与基座(1)顶面平齐,锥套(3)的材料为叶蜡石或氮化硼。

4. 根据权利要求1所述的一种用于高压水热体系的氢传感器的制作方法,其特征在于:所述电解质陶瓷组件包括电解质陶瓷(4)和活性电极(6),所述电解质陶瓷(4)为圆锥台状结构,电解质陶瓷(4)的侧面与锥套(3)紧密贴合,在电解质陶瓷(4)的顶面和底面分别与海绵状的活性电极(6)紧密贴合,电极引线(9)分别与活性电极(6)连接,电解质陶瓷(4)的材料为钇掺杂锆酸钡陶瓷。

5. 根据权利要求1所述的一种用于高压水热体系的氢传感器的制作方法,其特征在于:

所述绝缘陶瓷组件包括绝缘陶瓷(5)、惰性金属层(7)和惰性金属片(8),所述绝缘陶瓷(5)为圆锥台状结构,绝缘陶瓷(5)的侧面与锥套(3)紧密贴合,在绝缘陶瓷(5)的顶面和底面分别与海绵状的惰性金属层(7)和惰性金属片(8)紧密贴合,在绝缘陶瓷(5)的中间有电极引线(9)并与惰性金属层(7)和惰性金属片(8)连接,惰性金属层(7)和惰性金属片(8)的两外侧分别与电极引线(9)连接,绝缘陶瓷(5)的材料为氧化铝陶瓷。

6.根据权利要求1所述的一种用于高压水热体系的氢传感器的制作方法,其特征在于:所述圆锥孔(12)的锥角为 $10 \sim 20^\circ$ 。

一种用于高压水热体系的氢传感器及其制作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氢传感器,尤其涉及一种用于高压水热体系的氢传感器及其制作方法,属于传感器设备技术领域。

背景技术

[0002] 自从1979年发现在东太平洋洋隆 21°N (EPR) 的海底烟囱喷出高温热液以来,为了更好地约束体系化学和时间的演变,通过技术手段获取真实可靠的原位数据变得尤为重要。对于几乎所有的地球化学体系,氢逸度(活度)通常被认为是最主要的变量之一,因为它控制着传质反应的方向、程度以及二次蚀变矿物的形成。

[0003] 目前,已经研制出多种氢传感器,但都无法在高温高压且极端物理化学环境(例如海底热液)下进行原位测量。而间接测量的常规方法通常依赖于流体取样和后续分析,然后应用一系列算法来校正在实验室测量的化学数据以消除冷却和减压的影响,这不仅使操作复杂、计算繁琐,还会引入误差,严重影响测量精度。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是:提供一种用于高压水热体系的氢传感器及其制作方法,以解决现有技术难于在高温高压且极端物理化学环境进行氢的原位测量,以及工作压力不高、分析方法复杂等问题。

[0005] 本发明的技术方案为:一种用于高压水热体系的氢传感器,它包括基座、锥垫、锥套、电解质陶瓷和绝缘陶瓷,所述基座为圆柱状结构,在基座上设有平行对称的圆柱孔和圆锥孔,所述圆锥孔上大下小底端与圆柱孔相连,在圆锥孔的底端设有锥垫,在圆锥孔的上部设有锥套,锥套内分别设有电解质陶瓷组件和绝缘陶瓷组件,在圆柱孔中设有绝缘管,所述绝缘管与锥垫紧密接触,在电解质陶瓷组件和绝缘陶瓷组件顶面之间连接有电极引线,在电解质陶瓷组件和绝缘陶瓷组件的底面分别引出有电极引线,电极引线穿过锥垫和绝缘管连接至测量仪器上。

[0006] 所述锥垫为圆锥台状结构的耐高温绝缘垫,锥垫的中间有竖直的供电极引线穿过的通孔,锥垫的侧壁与基座紧密贴合,锥垫的顶面与锥套和电解质陶瓷组件或绝缘陶瓷组件紧密贴合,锥垫的材料为叶蜡石或氮化硼。

[0007] 所述锥套为耐高温绝缘锥套,锥套内外壁分别与电解质陶瓷组件或绝缘陶瓷组件和基座紧密贴合,锥套顶端面与基座顶面平齐,锥套的材料为叶蜡石或氮化硼。

[0008] 所述电解质陶瓷组件包括电解质陶瓷和活性电极,所述电解质陶瓷为圆锥台状结构,电解质陶瓷的侧面与锥套紧密贴合,在电解质陶瓷的顶面和底面分别与海绵状的活性电极紧密贴合,电极引线分别与活性电极连接,电解质陶瓷的材料为钇掺杂锆酸钡陶瓷。

[0009] 所述绝缘陶瓷组件包括绝缘陶瓷、惰性金属层和惰性金属片,所述绝缘陶瓷为圆锥台状结构,绝缘陶瓷的侧面与锥套紧密贴合,在绝缘陶瓷的顶面和底面分别与海绵状的惰性金属层和惰性金属片紧密贴合,在绝缘陶瓷的中间有电极引线并与惰性金属层和惰性

金属片连接,惰性金属层和惰性金属片的两外侧分别与电极引线连接,绝缘陶瓷的材料为氧化铝陶瓷。

[0010] 所述圆锥孔、锥垫、锥套、电解质陶瓷和绝缘陶瓷的锥角均为 $10\sim 20^\circ$,加压后彼此共同形成锥形自紧式密封机构。

[0011] 一种用于高压水热体系的氢传感器的制作方法,所述方法步骤为:

[0012] 一、采用钛合金或不锈钢材料制作基座,基座一端开设有两个圆柱孔,另一端开设有两个圆锥孔,且圆锥孔的收敛端与圆柱孔连通;

[0013] 二、采用叶蜡石或氮化硼制作圆台状耐高温绝缘锥垫和耐高温绝缘锥套,采用高精度车床加工,圆台状耐高温绝缘锥垫大圆面端外径等于或小于耐高温绝缘锥套小圆面端外径,并且在圆台状耐高温绝缘锥垫轴心方向钻直径等于或大于电极引线直径的通孔,供电极引线穿过用;

[0014] 三、分别采用钇掺杂锆酸钡陶瓷和铂浆制作电解质陶瓷组件;

[0015] 四、分别采用 Al_2O_3 陶瓷和银浆制作绝缘陶瓷组件;

[0016] 五、分别采用厚度为 $0.01\sim 0.05\text{mm}$ 厚的银箔和直径为 $0.01\sim 0.05\text{mm}$ 的铂丝制作惰性金属片和电极引线;

[0017] 六、采用单孔或三孔刚玉管制作耐高温绝缘管,要求其内孔直径比电极引线直径大,外径比基座上的圆柱孔内径小,长度比基座上的圆柱孔长,确保电极引线与基座间绝缘。

[0018] 七、将两根电极引线分别沿两个圆台状耐高温绝缘锥垫的轴心通孔穿出;

[0019] 八、将穿有电极引线的两个圆台状耐高温绝缘锥垫分别压入基座上的两个圆锥孔内,并且在两个圆台状耐高温绝缘锥垫上各放置一个耐高温绝缘锥套;

[0020] 九、在其中一个圆锥孔的耐高温绝缘锥套里放置两端带有海绵状活性电极的电解质陶瓷组件,然后用压片机在 $6\sim 10\text{MPa}$ 下将其压紧,各部件紧密接触后既能保证在高温高压下具有良好的密封性能,又能确保穿过圆台状耐高温绝缘锥垫的电极引线与小圆面端的海绵状活性电极电连通;

[0021] 十、在另一个圆锥孔的耐高温绝缘锥套里先后放置惰性金属片和大圆面带有海绵状惰性金属层、轴心含有电极引线的圆台状耐高温绝缘陶瓷组件,然后用压片机在 $6\sim 10\text{MPa}$ 下将其压紧,各部件紧密接触后既能保证在高温高压下具有良好的密封性能,又能确保穿过圆台状耐高温绝缘锥垫的电极引线与大圆面端的海绵状惰性金属层电连通;

[0022] 十一、连接圆台状固体电解质陶瓷大圆面端海绵状活性电极与圆台状耐高温绝缘陶瓷上的海绵状惰性金属层上的电极引线,使其保持电连通;

[0023] 十二、将两个圆台状耐高温绝缘锥垫下方的电极引线穿过两根绝缘管并从基座的通孔中引出,连接到测量仪器上,至此,氢传感器各零部件组装完成。

[0024] 所述步骤三包括分步骤如下:

[0025] A、按照摩尔比 $1:0.9:0.1$ 称取 $BaZrO_3$ 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 粉末,在硅钼棒高温炉中煅烧,合成钇掺杂锆酸钡粉体;

[0026] B、将合成好的钇掺杂锆酸钡粉体装入模具中,先后经压片机 10MPa 和冷等静压机 200MPa 制成圆柱状生坯;

[0027] C、将圆柱状生坯装入由立方体叶蜡石制作的传压样品架,然后在DS-6*1400t大腔体压机中于1GPa和1100℃下烧结1h;

[0028] D、将烧结得到的钇掺杂锆酸钡陶瓷用精密磨床打磨成上下端面平行、具有一定锥角的圆台,即制得圆台状钇掺杂锆酸钡陶瓷;

[0029] E、将圆台状钇掺杂锆酸钡陶瓷先后经去离子水和无水乙醇超声清洗并烘干,采用丝网印刷法在其大小圆面分别涂覆相同面积的铂浆,并且在大圆面沾上一根长度适当的铂丝;

[0030] F、将涂好铂浆、粘好铂丝的圆台状钇掺杂锆酸钡陶瓷在烘箱中烘干,然后在马弗炉中于850℃下烧结1h,即制得两端带有海绵状活性电极、大圆面粘有电极引线的圆台状固体电解质陶瓷组件。

[0031] 所述步骤四包括分步骤如下:

[0032] a、选用具有高强度模型的石膏粉,制作一个含有内凹圆柱孔的石膏模具;

[0033] b、将 Al_2O_3 粉、去离子水、和阿拉伯树胶按照重量比1:0.8:0.01配置成均匀的悬浮状浆料;

[0034] c、先将一根铂丝固定在石膏模具内凹圆柱孔的中心,然后往圆柱孔内注入配置好的悬浮状浆料,干燥脱模后得到轴心含有铂丝的 Al_2O_3 素坯;

[0035] d、将轴心含有铂丝的 Al_2O_3 素坯在硅钼棒高温炉烧结,得到轴心含有铂丝的 Al_2O_3 陶瓷;

[0036] e、将轴心含有铂丝的 Al_2O_3 陶瓷用精密磨床打磨成上下端面平行、具有一定锥角的圆台,即轴心含有铂丝的圆台状 Al_2O_3 陶瓷;

[0037] f、将轴心含有铂丝的圆台状 Al_2O_3 陶瓷先后经去离子水和无水乙醇超声清洗并烘干,采用丝网印刷法在其大圆面涂上一定面积的导电银浆,并且沾上一根长度适当的铂丝;

[0038] g、将涂好银浆、粘好铂丝、轴心含有铂丝的圆台状 Al_2O_3 陶瓷在烘箱中烘干,然后在马弗炉中于650℃下烧结0.5h,即制得大圆面带有海绵状惰性金属层和电极引线、轴心含有电极引线的圆台状耐高温绝缘陶瓷组件。

[0039] 本发明的有益效果是:与现有技术相比,本发明有如下优点:

[0040] 1、本发明使用叶蜡石或者氮化硼来制作耐高温绝缘锥套和圆台状耐高温绝缘锥垫,这些材料易于加工,并且在高压水热环境下具有优良的密封性、抗腐蚀性、热化学稳定性和高温绝缘性能;用来承载和安装电极的基座系不锈钢或钛合金等高温合金制作而成,该类材料在高温高压水热环境中亦具有良好的密封性、抗腐蚀性和高温机械强度。

[0041] 2、本发明使用钇掺杂锆酸钡粉末在DS-6*1400t大腔体压机上经高温高压烧结制得的圆台状固体电解质陶瓷密度大,机械强度高,在高温高压下不易碎裂;其大圆面上的海绵状活性电极层经涂刷-烧结工艺制成,并且与高温压力容器内的高压水热样品直接接触,大大增加了水热样品-固体电解质陶瓷-海绵状活性电极三相接触线的有效长度以及海绵状活性电极与水热样品的有效接触面积,从而大幅度提高本装置的响应速率。

[0042] 3、本发明使用 Al_2O_3 粉末经注浆法成型并与电极引线作整体烧结制作的圆台状耐高温绝缘陶瓷,其轴心嵌入的电极引线绝缘环境好、密封性强,整个圆台状耐高温绝缘陶瓷即使在高温高压水热体系中亦具有很好的密封性、抗腐蚀性、高温机械强度。

[0043] 4、本发明中使用的圆台状固体电解质陶瓷、圆台状耐高温绝缘陶瓷、圆台状耐高

温绝缘锥垫、耐高温绝缘锥套和锥孔的锥角大小相同,各组成部件组装后接触紧密,具有很好的整体密封性,可以有效避免电极两端气氛泄露引起的测量误差,并且可以多次重复使用。

[0044] 5、本装置的外形设计灵活多变,因此在高温压力容器上可选择对高温压力容器力学强度不造成明显影响的部位来安装本装置,从而最大限度地减少了因本装置的安装对高温压力容器工作温度和压力带来的负面影响。

[0045] 总之,本发明制作的氢传感器与现有各类型氢传感器相比,具有良好的密封性、抗腐蚀性和高温机械强度,并且结构简单、响应迅速、稳定可靠,特别是将工作温度和压力上限提高到了可同时达到700℃、100MPa,从而突破性地解决了现有高压水热体系氢逸度(活度)原位测量的难题。本发明制作的氢传感器不仅可用于海底火山口、热液喷口等自然界高温高压水热体系中氢逸度(活度)的原位测量,为探测海底热液提供技术支撑,还可应用于工业生产或科学实验等需要对氢逸度(活度)进行现场监测的高温高压水热环境。

附图说明

[0046] 图1为本发明的结构示意图;

[0047] 图2为本发明的俯视图。

具体实施方式

[0048] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将参照本说明书附图对本发明作进一步的详细描述。

[0049] 实施例1:如附图1~2所示,一种用于高压水热体系的氢传感器,它包括基座1、锥垫2、锥套3、电解质陶瓷4和绝缘陶瓷5,所述基座1为圆柱状结构,在基座1上设有平行对称的圆柱孔11和圆锥孔12,所述圆锥孔12上大小底端与圆柱孔11相连,在圆锥孔12的底端设有锥垫2,在圆锥孔12的上部设有锥套3,锥套3内分别设有电解质陶瓷组件和绝缘陶瓷组件,在圆柱孔11中设有绝缘管10,所述绝缘管10与锥垫2紧密接触,在电解质陶瓷组件和绝缘陶瓷组件顶面之间连接有电极引线9,在电解质陶瓷组件和绝缘陶瓷组件的底面分别引出有电极引线9,电极引线9穿过锥垫2和绝缘管10连接至测量仪器上。

[0050] 进一步的,锥垫2为圆锥台状结构的耐高温绝缘垫,锥垫2的中间有竖直的供电极引线9穿过的通孔,锥垫2的侧壁与基座1紧密贴合,锥垫2的顶面与锥套3和电解质陶瓷组件或绝缘陶瓷组件紧密贴合,锥垫2的材料为叶蜡石或氮化硼。

[0051] 进一步的,锥套3为耐高温绝缘锥套,锥套3内外壁分别与电解质陶瓷组件或绝缘陶瓷组件和基座1紧密贴合,锥套3顶端面与基座1顶面平齐,锥套3的材料为叶蜡石或氮化硼。

[0052] 进一步的,电解质陶瓷组件包括电解质陶瓷4和活性电极6,所述电解质陶瓷4为圆锥台状结构,电解质陶瓷4的侧面与锥套3紧密贴合,在电解质陶瓷4的顶面和底面分别与海绵状的活性电极6紧密贴合,电极引线9分别与活性电极6连接,电解质陶瓷4的材料为钇掺杂锆酸钡陶瓷。

[0053] 进一步的,绝缘陶瓷组件包括绝缘陶瓷5、惰性金属层7和惰性金属片8,所述绝缘陶瓷5为圆锥台状结构,绝缘陶瓷5的侧面与锥套3紧密贴合,在绝缘陶瓷5的顶面和底面分

别与海绵状的惰性金属层7和惰性金属片8紧密贴合,在绝缘陶瓷5的中间有电极引线9并与惰性金属层7和惰性金属片8连接,惰性金属层7和惰性金属片8的两外侧分别与电极引线9连接,绝缘陶瓷5的材料为氧化铝陶瓷。

[0054] 进一步的,圆锥孔12、锥垫2、锥套3、电解质陶瓷4和绝缘陶瓷5的锥角为 $10 \sim 20^\circ$,加压后彼此共同形成锥形自紧式密封机构。

[0055] 一种用于高压水热体系的氢传感器的制作方法,所述方法步骤为:

[0056] 一、采用钛合金或不锈钢材料制作基座1,基座1一端开设有两个圆柱孔11,另一端开设有两个圆锥孔12,且圆锥孔12的收敛端与圆柱孔11连通;

[0057] 二、采用叶蜡石或氮化硼制作圆台状耐高温绝缘锥垫2和耐高温绝缘锥套3,采用高精度车床加工,圆台状耐高温绝缘锥垫2大圆面端外径等于或小于耐高温绝缘锥套3小圆面端外径,并且在圆台状耐高温绝缘锥垫2轴心方向钻直径等于或大于电极引线9直径的通孔,供电极引线9穿过用;

[0058] 三、分别采用钇掺杂锆酸钡陶瓷和铂浆制作电解质陶瓷组件;

[0059] 四、分别采用 Al_2O_3 陶瓷和银浆制作绝缘陶瓷组件;

[0060] 五、分别采用厚度为 $0.01 \sim 0.05\text{mm}$ 厚的银箔和直径为 $0.01 \sim 0.05\text{mm}$ 的铂丝制作惰性金属片8和电极引线9;

[0061] 六、采用单孔或三孔刚玉管制作耐高温绝缘管10,要求其内孔直径比电极引线9直径大,外径比基座1上的圆柱孔11内径小,长度比基座1上的圆柱孔11长,确保电极引线9与基座1间绝缘。

[0062] 七、将两根电极引线9分别沿两个圆台状耐高温绝缘锥垫2的轴心通孔穿出;

[0063] 八、将穿有电极引线9的两个圆台状耐高温绝缘锥垫2分别压入基座1上的两个圆锥孔12内,并且在两个圆台状耐高温绝缘锥垫2上各放置一个耐高温绝缘锥套3;

[0064] 九、在其中一个圆锥孔12的耐高温绝缘锥套3里放置两端带有海绵状活性电极6的电解质陶瓷组件,然后用压片机在 $6 \sim 10\text{MPa}$ 下将其压紧,各部件紧密接触后既能保证在高温高压下具有良好的密封性能,又能确保穿过圆台状耐高温绝缘锥垫2的电极引线9与圆台状固体电解质陶瓷4小圆面端的海绵状活性电极6电连通;

[0065] 十、在另一个圆锥孔12的耐高温绝缘锥套3里先后放置惰性金属片8和大圆面带有海绵状惰性金属层7、轴心含有电极引线9的圆台状耐高温绝缘陶瓷组件,然后用压片机在 $6 \sim 10\text{MPa}$ 下将其压紧,各部件紧密接触后既能保证在高温高压下具有良好的密封性能,又能确保穿过圆台状耐高温绝缘锥垫2的电极引线9与圆台状耐高温绝缘陶瓷5大圆面端的海绵状惰性金属层7电连通;

[0066] 十一、连接圆台状固体电解质陶瓷4大圆面端海绵状活性电极6与圆台状耐高温绝缘陶瓷5上的海绵状惰性金属层7上的电极引线9,使其保持电连通;

[0067] 十二、将两个圆台状耐高温绝缘锥垫2下方的电极引线9穿过两根绝缘管10并从基座1的通孔中引出,连接到测量仪器上,至此,氢传感器各零部件组装完成。

[0068] 所述步骤三包括分步骤如下:

[0069] A、按照摩尔比 $1:0.9:0.1$ 称取 BaZrO_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 粉末,在硅钼棒高温炉中煅烧,合成钇掺杂锆酸钡粉体;

[0070] B、将合成好的钇掺杂锆酸钡粉体装入模具中,先后经压片机 10MPa 和冷等静压机

200MPa制成圆柱状生坯；

[0071] C、将圆柱状生坯装入由立方体叶蜡石制作的传压样品架,然后在DS-6*1400t大腔体压机中于1GPa和1100℃下烧结1h；

[0072] D、将烧结得到的钇掺杂锆酸钡陶瓷用精密磨床打磨成上下端面平行、具有一定锥角的圆台,即制得圆台状钇掺杂锆酸钡陶瓷；

[0073] E、将圆台状钇掺杂锆酸钡陶瓷先后经去离子水和无水乙醇超声清洗并烘干,采用丝网印刷法在其大小圆面分别涂覆相同面积的铂浆,并且在大圆面沾上一根长度适当的铂丝；

[0074] F、将涂好铂浆、粘好铂丝的圆台状钇掺杂锆酸钡陶瓷在烘箱中烘干,然后在马弗炉中于850℃下烧结1h,即制得两端带有海绵状活性电极6、大圆面粘有电极引线9的圆台状固体电解质陶瓷组件。

[0075] 所述步骤四包括分步骤如下：

[0076] a、选用具有高强度模型的石膏粉,制作一个含有内凹圆柱孔的石膏模具；

[0077] b、将 Al_2O_3 粉、去离子水和阿拉伯树胶按照重量比1:0.8:0.01配置成均匀的悬浮状浆料；

[0078] c、先将一根铂丝固定在石膏模具内凹圆柱孔的中心,然后往圆柱孔内注入配置好的悬浮状浆料,干燥脱模后得到轴心含有铂丝的 Al_2O_3 素坯；

[0079] d、将轴心含有铂丝的 Al_2O_3 素坯在硅钼棒高温炉烧结,得到轴心含有铂丝的 Al_2O_3 陶瓷；

[0080] e、将轴心含有铂丝的 Al_2O_3 陶瓷用精密磨床打磨成上下端面平行、具有一定锥角的圆台,即轴心含有铂丝的圆台状 Al_2O_3 陶瓷；

[0081] f、将轴心含有铂丝的圆台状 Al_2O_3 陶瓷先后经去离子水和无水乙醇超声清洗并烘干,采用丝网印刷法在其大圆面涂上一定面积的导电银浆,并且沾上一根长度适当的铂丝；

[0082] g、将涂好银浆、粘好铂丝、轴心含有铂丝的圆台状 Al_2O_3 陶瓷在烘箱中烘干,然后在马弗炉中于650℃下烧结0.5h,即制得大圆面带有海绵状惰性金属层7和电极引线9、轴心含有电极引线9的圆台状耐高温绝缘陶瓷组件。

[0083] 本发明使用叶蜡石或者氮化硼来制作耐高温绝缘锥套和圆台状耐高温绝缘锥垫,这些材料易于加工,并且在高压水热环境下具有优良的密封性、抗腐蚀性、热化学稳定性和高温绝缘性能；用来承载和安装电极的基座系不锈钢或钛合金等高温合金制作而成,该类材料在高温高压水热环境中亦具有良好的密封性、抗腐蚀性和高温机械强度。

[0084] 本发明使用钇掺杂锆酸钡粉末在DS-6*1400t大腔体压机上经高温高压烧结制得的圆台状固体电解质陶瓷密度大,机械强度高,在高温高压下不易碎裂；其大圆面上的海绵状活性电极层经涂刷-烧结工艺制成,并且与高温压力容器内的高压水热样品直接接触,大大增加了水热样品-固体电解质陶瓷-海绵状活性电极三相接触线的有效长度以及海绵状活性电极与水热样品的有效接触面积,从而大幅度提高本装置的响应速率。

[0085] 本发明使用 Al_2O_3 粉未经注浆法成型并与电极引线作整体烧结制作的圆台状耐高温绝缘陶瓷,其轴心嵌入的电极引线绝缘环境好、密封性强,整个圆台状耐高温绝缘陶瓷即使在高温高压水热体系中亦具有很好的密封性、抗腐蚀性、高温机械强度。

[0086] 本发明中使用的圆台状固体电解质陶瓷、圆台状耐高温绝缘陶瓷、圆台状耐高温

绝缘锥垫、耐高温绝缘锥套和锥孔的锥角大小相同,各组成部件组装后接触紧密,具有很好的整体密封性,可以有效避免电极两端气氛泄露引起的测量误差,并且可以多次重复使用。

[0087] 本装置的外形设计灵活多变,因此在高温压力容器上可选择对高温压力容器力学强度不造成明显影响的部位来安装本装置,从而最大限度地减少了因本装置的安装对高温压力容器工作温度和压力带来的负面影响。

[0088] 总之,本发明制作的氢传感器与现有各类型氢传感器相比,具有良好的密封性、抗腐蚀性和高温机械强度,并且结构简单、响应迅速、稳定可靠,特别是将工作温度和压力上限提高到了可同时达到700℃、100MPa,从而突破性地解决了现有高压水热体系氢逸度(活度)原位测量的难题。本发明制作的氢传感器不仅可用于海底火山口、热液喷口等自然界高温高压水热体系中氢逸度(活度)的原位测量,为探测海底热液提供技术支撑,还可应用于工业生产或科学实验等需要对氢逸度(活度)进行现场监测的高温高压水热环境。

[0089] 本发明未详述之处,均为本技术领域技术人员的公知技术。最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的宗旨和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

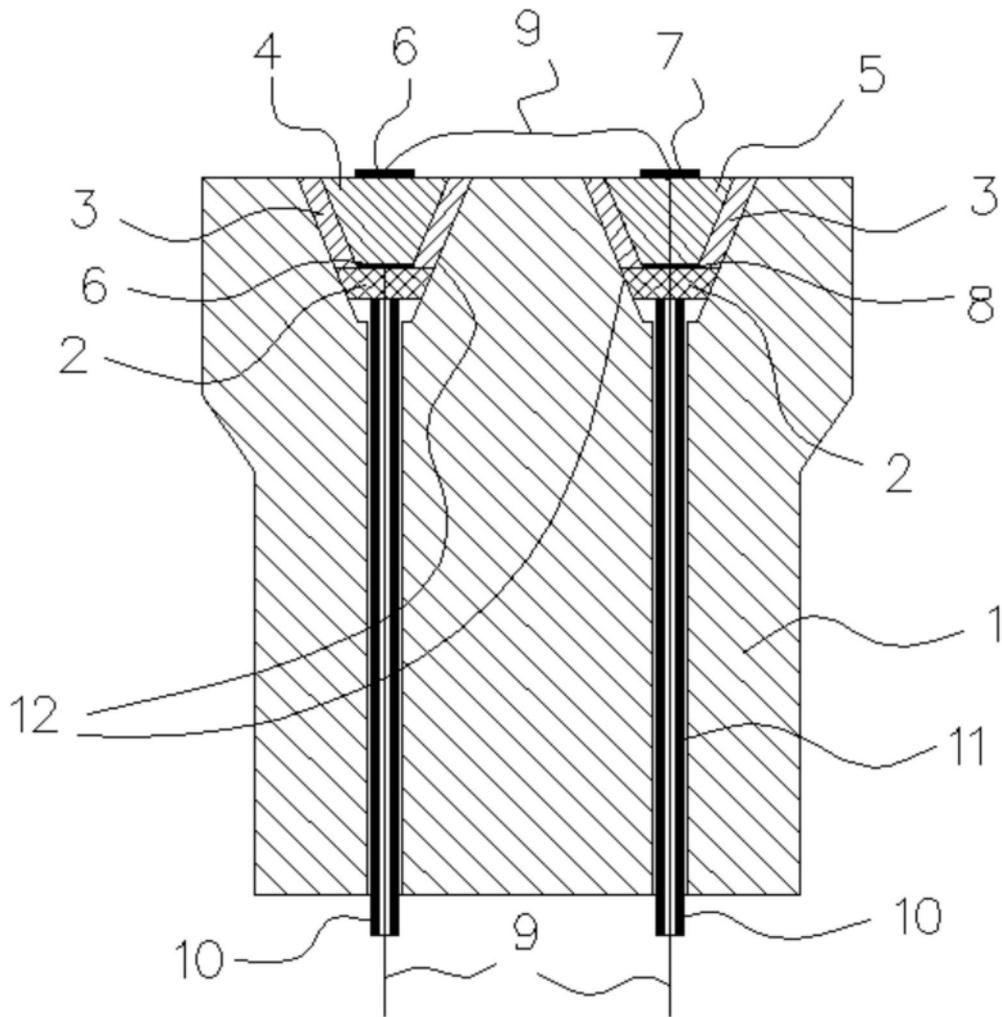


图1

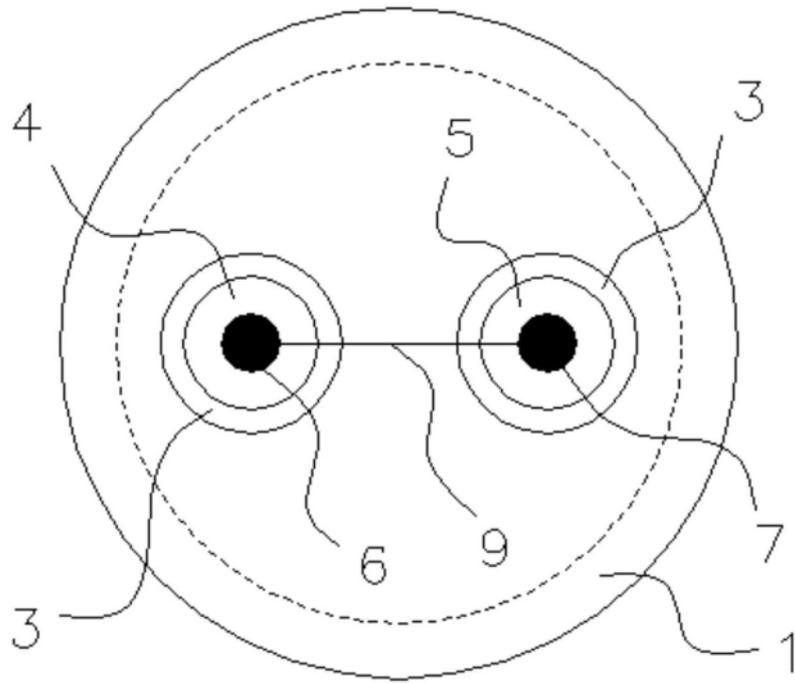


图2