

МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ (ТЕРМОПАР) ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Метрологическая стабильность термоэлектрических преобразователей для измерения температур свыше 800°C всегда представляет существенную проблему для служб КИПиА промышленного предприятия. По ГОСТ 6616-94 [1] в странах СНГ для этого диапазона температур стандартизованы типы термопар, представленные в табл.1.

Таблица 1

Тип термопары	Обозначение МЭК	Букв. обозн. НСХ	Химический состав термоэлектродов, мас. %		Пределы измеряемых температур		
			положительный	отрицательный	нижний	верхний	Кратковременно
Хромель-алюмелевая ТХА	NiCr-NiAl	K	Ni+ 9.5 Cr	Ni+1Si+2Al +2.5Mn	-200	1200	1300
Нихросил-нисиловая ТНН	NiCrSi - NiSi	N	Ni+14.2Cr+1.4Si	Ni+4.4Si+0.1Mg	-270	1200	1300
Платинородий-платиновые ТПП13 ТПП10	-	R S	Pt+13Rh Pt+10Rh	Pt Pt	0	1300	1600
Платинородий-платинородиевая ТПР 30/6	-	B	Pt+30Rh	Pt+6Rh	600	1700	-
Вольфрамрений-вольфрамрениевые ТВР 20/5 (А-1; А-2; А-3)	-	-	W+5%Re	W+20%Re	0	2200	2500

Примечания: 1. Указанные буквенные обозначения номинальной статической характеристики (НСХ) термопар соответствуют обозначениям стандарта МЭК 584-1.
2. Рабочий диапазон термопреобразователя может находиться внутри диапазона измеряемых температур.

Верхний предел рабочего диапазона температур считается максимальной температурой длительного применения (≥ 1000 ч) термопреобразователя. За этот срок изменение статической характеристики термопары по отношению к номинальной характеристике не должно превышать 1%. Кратковременным применением считается работа термопреобразователя длительностью до 100 ч. За это время статическая характеристика термопары также не должна измениться больше, чем на 1% [2, с.83].

В таблице 2 приведены рекомендуемые рабочие атмосферы для применения приведенных выше типов термопар, а также их дифференциальная чувствительность в указанных диапазонах температур [3, с.34].

Таблица 2

Тип термопары	Рабочие атмосферы				Чувствительность в диапазоне температур	
	окислительная	восстановительная	инертная	вакуум	диапазон, °C	dE/dT, мкВ/°C
ТХА (K)	++	—	+	+	0-1300	35-42
ТНН (N)	++	—	+	+	0-1300	26-36
ТПП (R, S)	++	—	+	+	600-1600	10-14
ТПР (B)	++	—	+	+	1000-1800	8 -12
ТВР	—	H ₂ ++	++	++	1300-2500	14- 7

Примечания: 1. ++ рекомендуемая атмосфера; + эксплуатация в данной атмосфере возможна;
– не рекомендуемая атмосфера.

2. Под окислительной атмосферой обычно подразумевается воздух (21% об. O₂) или смеси газов при избытке кислорода, в которой происходит окисление вещества (потеря атомами и ионами электронов). Присоединение атомами кислорода (образование оксида) – частный случай реакций окисления. Слабоокислительная атмосфера содержит O₂ в смеси газов на уровне 2-3%. В восстановительной атмосфере идут химические реакции, в которых атомы и ионы присоединяют электроны. При этом происходит понижение валентности элемента. Примеры восстановительных сред – сухой H₂, СО, углеродсодержащие газовые среды, эндогаз, экзогаз, коксовый и доменный газы, диссоциированный аммиак, выхлопные газы камер сгорания. Инертная атмосфера существует в газах N₂, Ar, He.

В процессах производства строительных материалов и керамики (обжиг полуфабрикатов), металлургии, термообработки металла, стекловаренном производстве термопары разных типов очень часто эксплуатируются при температурах на уровне верхнего предела применения. В этих условиях главной причиной выхода из строя термопары является низкая метрологическая стабильность термопары, когда ее статическая характеристика выходит за пределы допустимых отклонений по ГОСТР 8.585-2001 [4], а защитная арматура внешне не имеет повреждений. Сегодня, когда повсеместное внедрение стандартов качества требует точности контроля температуры технологического процесса на уровне нескольких градусов, такую ситуацию нельзя назвать нормальной.

Причинами нестабильности термопар могут быть низкое исходное качество термоэлектродных материалов и изменение их состава в процессе эксплуатации, в т.ч. вследствие недостаточной защиты термоэлектродов термопары от воздействия рабочей среды. Причем первая более характерна для термопар из сплавов благородных металлов, а последняя - для термопар из драгоценных металлов. Плохая защита термоэлектродов ведет к их деградации, изменению исходного состава, а следовательно, и термоЭДС.

При этом не надо забывать тот факт, что эти изменения происходят не только в горячем спае, но и по всей длине термоэлектродов. Изменения (старение) термоэлектродов в области горячего спае (обычно наиболее горячей зоны) происходят непрерывно с первых минут эксплуатации и очень существенны после сотен и даже десятков часов, но их вклад в общий дрейф термоЭДС термопары невелик, т.к. зона горячего спае находится в небольшом градиенте температур. Основной вклад в генерацию термоЭДС термопары дает участок термоэлектродов, находящийся в максимальном градиенте температуры (рис.1). И когда эти изменения происходят на участке термоэлектродов, находящемся в зоне градиента температур, возникает дрейф термоЭДС термопары.

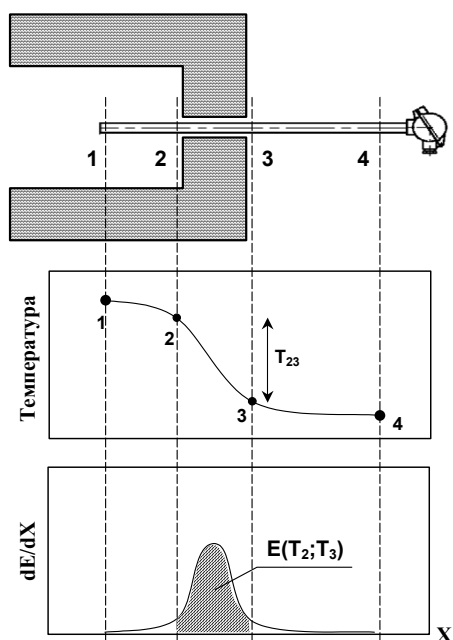


Рис.1. Профиль распределения температуры T и напряженности электрического поля (dE/dx) по длине термопары, зона градиента температуры на участке “2-3” – основной источник термоЭДС термопары, возникающей вследствие диффузии электронов внутри проводника от более горячего участка к более холодному.

$$E(T_1;T_4)=E(T_1;T_2) + E(T_2;T_3) + E(T_3;T_4)$$

Математически зависимость термоЭДС от температуры представляется в интегральном виде как:

$$E_{AB}(T) = \int_{T_1}^{T_2} S_{AB}(T) \cdot dT, \quad \text{где } S_{AB} - \text{коэффициент термоЭДС пары проводников A и B}$$

(дифференциальная чувствительность термопары AB).

Эта зависимость, в свою очередь, может быть представлена в виде формулы $E_{AB}(X) = \int_{x_1(T_1)}^{x_2(T_2)} S_{AB} \frac{dT}{dx} dx$,

из которой видно, что термоЭДС по длине термоэлектродов ($X_2 - X_1$) генерируется на каждом участке термоэлектродов dx , и ее величина пропорциональна градиенту температуры на данном участке.

Природу возникновения термоЭДС в термопаре наглядно может проиллюстрировать простой эксперимент. Возьмем термопару, подвергнушуюся на участке вблизи рабочего спая длительному воздействию высоких температур в печи и имеющую заметное отклонение величины термоЭДС от исходных значений при рабочей температуре. Увеличим глубину погружения термопары в печь так, чтобы участок вблизи рабочего спая, подвергавшийся воздействию высоких температур, и участок, на котором был основной градиент температуры при эксплуатации, - оказались в пределах зоны постоянной температуры внутри печи. В этом случае в зону градиента температуры (футеровка печи) попадает «свежий» участок термопары, не подвергавшийся воздействию температуры. Величина термоЭДС термопары при рабочей температуре печи станет равна своим исходным значениям, имевшимся в начале периода эксплуатации. Если бы источником термоЭДС являлся горячий спай, то эти манипуляции не имели бы никакого эффекта. Этот эксперимент подтверждает тезис известного специалиста в области термометрии Терри Куина о том, что «...во всяком хорошем устройстве для измерения температуры термопарой, где соединение двух электродов находится в области постоянной температуры, роль спая состоит лишь в создании электрического контакта. Каким образом он выполнен и имеется ли диффузия одного сплава в другой в области спая, не имеет значения для величины термоЭДС, развивающейся в области температурного градиента» [5, 273]. Подробно механизм возникновения термоЭДС и практические вопросы применения термопар описаны в работах [6] и [7]. Краткие рассуждения о природе термоэлектричества приведены в статье [8].

Метрологическая стабильность термопреобразователей из неблагородных металлов в диапазоне 800÷1200°C

Термопреобразователи с термопарой хромель-алюмель – самые распространенные в промышленности и предназначены для измерения температуры в окислительных и инертных средах. Однако при этом содержание кислорода в окислительной атмосфере должно быть не меньше нескольких процентов или его присутствие должно быть практически исключено. В атмосфере, содержащей менее 2-3 % (объемн.) кислорода, резко усиливается селективное окисление хрома в хромеле, что ведет к существенному уменьшению термоЭДС хромеля, а интеркристаллитный характер коррозии – к охрупчиванию термоэлектрода («зеленая гниль»).

В термопарах ТХА наблюдаются два вида нестабильности термоЭДС: обратимая циклическая нестабильность и необратимая нестабильность, постепенно накапливающаяся со временем.

Первый вид нестабильности обусловлен протеканием в хромеле превращений по типу ближнего упорядочения раствора атомов хрома в атомной решетке никеля в интервале температур 250-550°C. Атомы хрома выстраиваются в решетке никеля в определенной последовательности (рис.2). В результате этих превращений термопары ТХА в состоянии поставки после нагрева при 250-550°C увеличивают термоЭДС относительно номинальных значений (рис. 3). Этот рост исчезает (структура решетки разупорядочивается) после нагрева при более высоких температурах. Такая нестабильность отмечалась как российскими [3] (рис.4), так и зарубежными исследователями [9] (рис.5). Величина обратимого дрейфа термоЭДС зависит от предыдущей истории термоэлектродов, температур градуировки, скорости охлаждения, а также от градиента температурного поля, в котором находится термопара. Дрейф может достигать 3-4°C. Для уменьшения обратимого дрейфа полезно использовать хромель, подвергнутый предварительной термообработке «на упорядочение» при 425-475°C в течение 6 ч [3, с.89], однако исключить его полностью не представляется возможным, если термопарой измеряют температуру в широком диапазоне. Тем не менее, фирма “Isabellenuette Heusler GmbH”

(ФРГ) поставляет свои термоэлектродные материалы для термопар типа К после дополнительного «отжига на упорядочение». Структура атомной решетки хромелевого электрода в этом случае уже упорядочена, и после установки термопары на термометрируемый объект на участке термоэлектродов с градиентом температуры 250-550°C этот процесс проявляется минимальным образом [10].

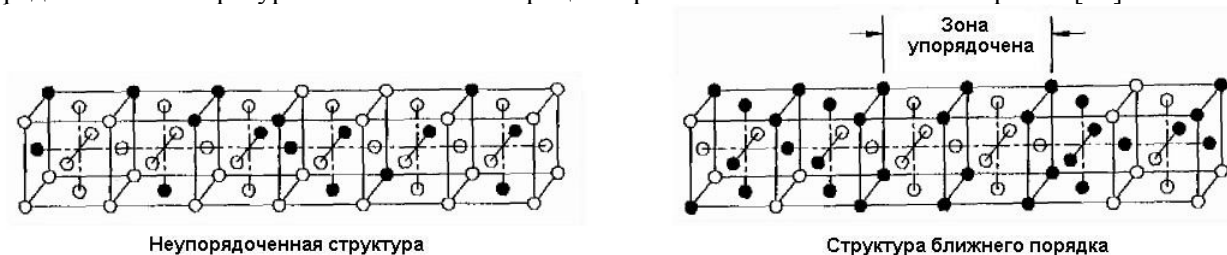


Рис.2 Неупорядоченная структура твердого раствора атомов хрома (●-атом Cr) в атомной гранецентрированной решетке никеля (○-атом Ni) и структура ближнего порядка на участке, подвергшимся воздействию температуры.[10]

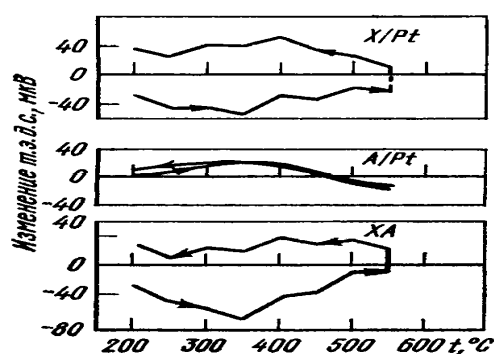


Рис. 3. Изменение т.э.д.с. термопары ХА и ее электродов относительно платины в процессе нагрева до 570°C и последующего охлаждения [3].

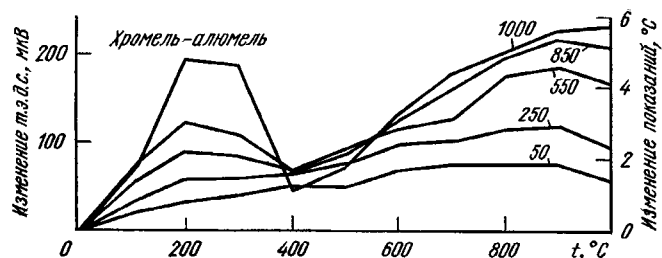


Рис. 4. Изменение градуировочной характеристики термопары хромель—алюмель и ее термоэлектродов в результате нагрева на воздухе при 1000°C (диаметр электродов 3,2 мм). Исходная градуировка — ось абсцисс. Цифры у кривых — время, ч. [3]

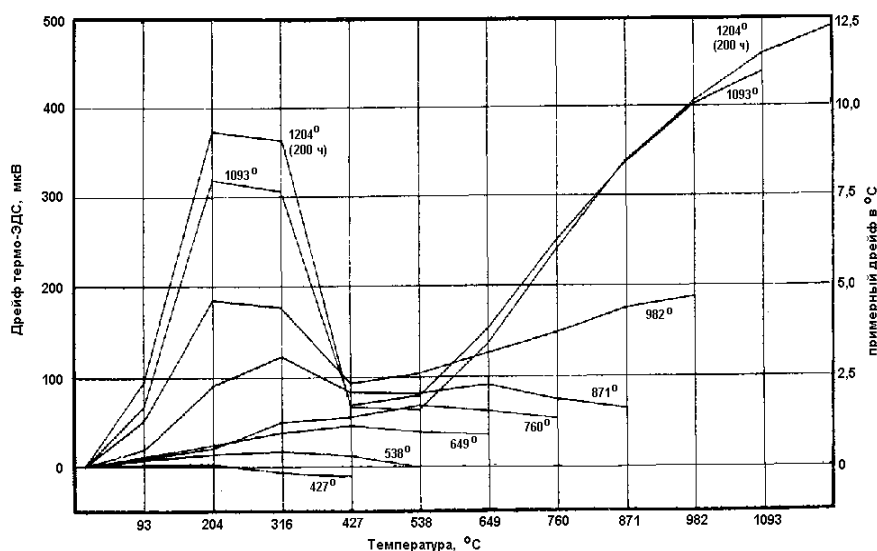


Рис.5. Дрейф термоЭДС термопары ХА с термоэлектродами диаметром 3,2 мм за 1000 ч нагрева на воздухе при температурах, указанных на кривых [9].

Второй вид нестабильности обусловлен взаимодействием термоэлектродов с окружающей средой. Рабочий ресурс термопар ТХА в окислительной среде при температуре менее 850°C лимитируется только величиной дрейфа термоЭДС, а при 1000-1200°C – жаростойкостью термоэлектродов. В старой версии стандарта ГОСТ 6616 1974 года выпуска указана предельная температура длительной эксплуатации термопары ХА, равная 1000°C. Исходя из многочисленных экспериментальных данных, величина верхнего предела измеряемых температур 1200°C, указанная в межгосударственном ГОСТ 6616-94 представляется несколько завышенной. Заметный дрейф термоЭДС термопары ТХА уже при температуре 1000°C неоднократно отмечался в различных исследованиях (рис.4 и 5).

Дополнительное влияние на стабильность термопары оказывает состав окружающей среды. Так, длительное пребывание в вакууме при высоких температурах значительно уменьшает термоЭДС хромеля вследствие испарения хрома. В атмосфере, содержащей серу, интеркристаллитная коррозия охрупчивает термоэлектроды, в первую очередь алюмель, уже при температурах 650-800°C. Кроме того, взаимодействие SO_2 с хромелем является причиной большого отрицательного дрейфа термоЭДС. В восстановительных средах дрейф термоЭДС всегда отрицателен, а его величина намного больше, чем дрейф, наблюдаемый в окислительных средах. Нестабильность увеличивается с увеличением углеродного потенциала атмосферы и при повышении концентрации паров воды.

Вследствие вышеописанных причин, применять один и тот же преобразователь ТХА во всем диапазоне измеряемых температур нецелесообразно, т.к. это ухудшает точность измерений. Термопарой, которую используют для точного измерения температур до 500°C, не следует измерять более высокие температуры и, наоборот, термопарой, использовавшейся при температурах выше 900°C, нельзя измерять температуры 300-600°C. Кроме того, нельзя уменьшать глубину погружения термопары в рабочую среду, т.к. возникающие при высоких температурах локальные неоднородности материала термоэлектродов могут попасть в зону градиента температур, что приведет к дополнительному изменению термоЭДС и, соответственно, к дополнительной ошибке измерений. Согласно законам термоэлектрических цепей (рис.1) увеличение глубины погружения в зону равномерного температурного поля частично приводит к восстановлению первоначальных показаний термопреобразователя, т.к. в этом случае термоЭДС возникает на участках электродов ранее не подвергавшихся воздействию температуры или подвергавшихся в меньшей степени. Надо отметить, что резкое погружение или извлечение термопары из высокотемпературной среды приводит к значительному дрейфу ее термоЭДС вследствие остаточных термических напряжений в металле термоэлектродов, это особенно заметно с уменьшением их диаметра.

Самой удачной попыткой преодолеть недостатки термопары ТХА стала разработка и стандартизация ведущими промышленными странами, в том числе и Россией, **термопары нихросил-нисил** (тип N). Материалы термоэлектродов нихросил и нисил демонстрируют существенно лучшую стабильность термоЭДС по сравнению с термопарой ТХА. Это достигнуто увеличением концентрации хрома и кремния в никеле, а также введением в нисил магния, которые перевели процесс окисления материала термоэлектродов из внутреннего межкристаллитного в поверхностный. При этом на термоэлектродах образуется защитная пленка окислов, подавляющая дальнейшее окисление. Увеличение содержания хрома в нихросиле до 14.2% фактически устранило обратимую нестабильность, характерную для хромеля. Справедливости ради нужно отметить, что некоторые исследователи [7] все же наблюдали обратимую нестабильность термопары ТНН, но максимум ее смещался к температуре 700°C (в хромеле - 400°C). Эта нестабильность определяется не структурными превращениями малого порядка, а скорее микроструктурой металлического зерна сплава, наличием примесей, в частности, образованием и распадом в нихросиле карбидов хрома $Cr_{23}C_6$, а также интерметаллидных фаз в нисиле, в зависимости от уровня температуры. Отжиг термоэлектродов при 1100°C в течение 1-2 ч с последующим резким охлаждением на воздухе снимает все обратимые изменения. Абсолютная величина обратимой нестабильности, в целом, меньше, чем в хромеле-алюмеле. Долговременная стабильность проволоочной термопары ТНН, как отмечается всеми исследователями, существенно лучше, чем у термопары ТХА. Дрейф термопары ТНН с термоэлектродами диаметром 3.2 мм за 1100 ч на воздухе при температуре 1200°C не превышает 100 мкВ, тогда как дрейф такой же термопары ТХА за 300 ч достиг 300 мкВ (рис. 6). В работе [11] делается вывод о существенной необратимой нестабильности термопары ТХА при температурах выше 1050°C. Напротив, термопара ТНН при диаметре термоэлектродов не менее 2.5 мм и температуре до

1200°C имеет дрейф термоЭДС, не превышающий дрейф термопар из драгоценных металлов (ТПП, ТПР). Новые термопарные сплавы показали также высокую радиационную стойкость, т.к. в них отсутствуют активирующиеся примеси Mn, Co, Fe. Автор-разработчик термопары ТНН, д-р Ноэл Берли (Австралия), показывает перспективность ее применения в качестве универсального средства измерения температур в диапазоне температур 0÷1230°C, это повысит точность промышленных измерений, качество конечного продукта и, в конечном счете, эффективность всего производства.

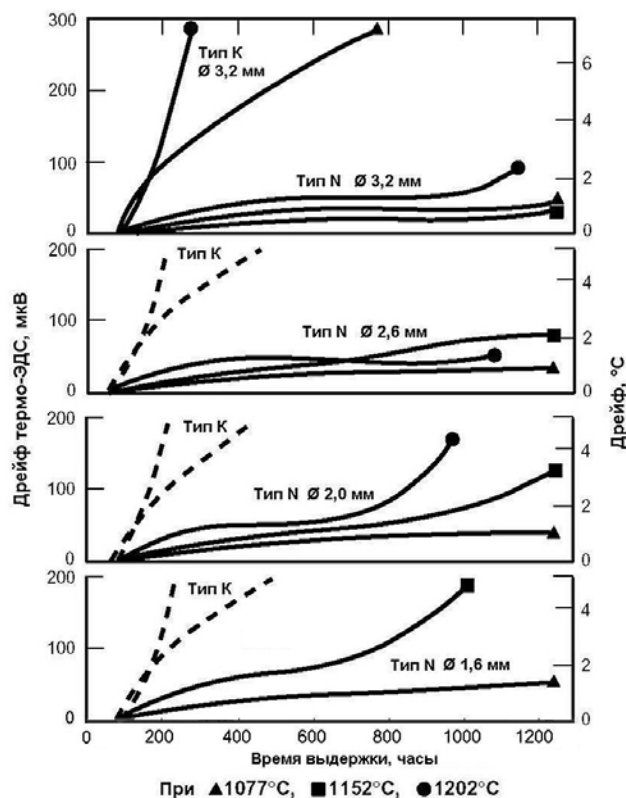


Рис.6. Дрейф термоЭДС термопар нихросил-нисил при длительной выдержке на воздухе для трех постоянных температур (1077; 1152; 1202°C) и четырех диаметров термоэлектродов (Ø 3.2; 2.6; 2.0; 1.6 мм, соответственно). [11]

Для сравнения приведены соответствующие дрейфы термоЭДС термопар хромель-алюмель для двух температур (1077 и 1202°C) и диаметра термоэлектродов 3.2 мм. Приведены значения дрейфа от величин термоЭДС после 80-ти часового отжига при постоянной температуре (температуры отжига те же, что и при калибровке термопар).

Металлическая защитная арматура из жаростойких и коррозионностойких сталей (ХН45Ю, ХН78Т, 10Х23Н18, 15Х25Т, 10Х23Н18, 08Х18Н10Т) российского производства [12] мало чем уступает импортным аналогам по стойкости в агрессивных и высокотемпературных средах и серьезно повышает рабочий ресурс термопар при условии правильности применения каждого материала. Для измерения температуры в особо агрессивных высокотемпературных средах используются термопары в керамической защитной арматуре. Поэтому основным путем повышения точности измерений термопар из неблагородных металлов нам представляется использование качественных термоэлектродных материалов для термопары ТХА (тип К), прошедших стабилизационный отжиг. Другой путь в этом направлении – использование термопары нихросил-нисил (тип N), основным препятствием для внедрения которой в промышленность является необходимость использования компенсационных проводов, отличных от компенсационных проводов термопары ТХА. Но и эта проблема преодолима, если в клеммной головке термопреобразователя разместить нормирующий преобразователь с унифицированным токовым выходным сигналом 4...20 или 0...5 мА, или малогабаритный датчик температуры, дающий опорный сигнал для учета температуры холодных спаев термопары. В этом случае термопару ТНН можно подключать в измерительную схему обычными медными проводами.

Метрологическая стабильность термопреобразователей с термопарами из драгоценных металлов в диапазоне 1000÷1700°С

Российские термоэлектродные материалы из драгоценных металлов (**платина и платинородиевые сплавы**), в общем, не уступают импортным материалам по качеству. В качестве основных термопар металлургического, литейного и стекольного производств, а также процессов термообработки в диапазоне 1000-1700°С являются **платинородий-платиновые термопары** ТПП10 (тип S) и **платинородий-платинородиевые термопары** ТПР30/6 (тип В), модификация ТПП13 (тип R) широко применяется на Западе. Термопары ТПП10 используются также и в качестве эталонных средств измерения температуры. По совокупности свойств платина и платинородиевые сплавы являются уникальными материалами для термопар. Их основное свойство – хорошее сопротивление газовой коррозии, особенно на воздухе при высоких температурах. Указанное свойство в сочетании с высокой температурой плавления и достаточно большой термоЭДС, хорошей совместимостью со многими изолирующими и защитными материалами, а также с хорошей технологичностью и воспроизводимостью метрологических свойств, делает их незаменимыми для изготовления электродов термопар, измеряющих высокие температуры в окислительных средах. Эти сплавы устойчивы в аргоне и гелии, не растворяют азота и водорода и не образуют нитридов и гидридов, не взаимодействуют с СО и СО₂.

К недостаткам термопар из драгоценных металлов можно отнести высокую чувствительность их термоэлектродов к любым загрязнениям, появившимся при изготовлении, монтаже или эксплуатации термопар, а также их высокую стоимость и дополнительные расходы по организации учета и хранения драгоценных металлов.

Применять платинородий-платиновые термопары в восстановительных атмосферах не рекомендуется, т.к. в этом случае происходит загрязнение платины и платинородиевого сплава элементами, восстановленными из защитной или изолирующей керамики (обычно оксидной Al₂O₃). До 1200°С платина и ее сплавы с родием практически не взаимодействуют с огнеупорными материалами на воздухе. При более высоких температурах чистота огнеупорного материала влияет на стабильность термоЭДС. Рекомендуемая чистота керамики для защиты термоэлектродов термопар ведущих западных производителей – 99,7% по Al₂O₃. Наличие примесей SiO₂ в материале (в муллитокремнеземной керамике до 40-50%) ведет к дрейфу термоЭДС при эксплуатации термопары, а в восстановительной атмосфере уже при температуре выше 1100°С разрушает платину из-за образования силицидов Pt₅Si₂ и легкоплавкой (830°С) эвтектики Pt-Pt₅Si₂, отлагающейся по границам зерен. Эта реакция возможна только в присутствии углерода и серы и осуществляется путем восстановления SiO₂ до Si, который в присутствии СО соединяется с серой, образуя газообразный SiS₂, а последний реагирует с платиной. Таким образом, реакция протекает через газовую фазу и не требует обязательного контакта термоэлектродов с кварцем. SiO₂ может быть также восстановлен водородом до SiO (газ), который также реагирует с платиной. Вообще, кремний – основная причина охрупчивания и разрушения термопар. Он, как и некоторые другие элементы: Zn, Sn, Sb, Pb, As, Bi, P, В, S - относятся к платиновым ядам [13]. Сера и углерод могут присутствовать в остатках смазочных масел и охлаждающих эмульсий, использованных при изготовлении металлической защитной арматуры чехла. Поэтому при изготовлении платиновых термопреобразователей важна исходная чистота элементов защитной арматуры. Пары железа, хрома и марганца также представляют опасность для платиновых термоэлектродов, особенно в вакууме. Взаимодействие с парами металлов приводит к сильному дрейфу термоЭДС и преждевременному разрушению термопары. По этой причине платиновые термопары никогда не устанавливаются непосредственно в металлические чехлы.

Верхний температурный предел длительного применения термопары ТПП10, равный 1300°С, лимитируется катастрофическим ростом зерна платинового электрода при температурах выше 1400°С. С этим процессом борются путем изготовления платинового электрода методом совместной прокатки нескольких проволок малых диаметров (так называемая «фиброплатина») или путем микролегирования платины оксидами, отлагающимися по границам зерен металла и препятствующими их дальнейшему росту. При высоких температурах становится заметен также перенос паров родия с платинородиевого электрода на платиновый, что понижает термоЭДС термопары.

Поэтому в диапазоне температур 1300÷1700°C обычно используется термопара ТПР30/6 (тип В), с меньшей дифференциальной чувствительностью (см. табл.1), но механически более прочная, менее склонная к росту зерна и охрупчиванию, менее чувствительная к загрязнениям. Кроме того, малая чувствительность термопары в диапазоне 0÷100°C делает возможным применение термопары с медными удлинительными проводами.

Для обеспечения метрологической стабильности термопар из платины и ее сплавов необходима надежная изоляция термоэлектродов высокочистой оксидной керамикой, а также защита корундовыми (Al_2O_3) чехлами хорошего качества с толщиной стенки 5 и более мм для минимизации диффузии газов и паров металлов через стенку чехла. Однако газоплотный корундовый чехол толщиной 5 мм и более имеет сравнительно невысокую термостойкость. Стойкость к термоударам повышается при снижении толщины стенки, увеличением ее пористости до 10÷20% и повышении содержания SiO_2 . Поэтому хорошо зарекомендовали себя платиновые термопреобразователи (рис. 7) в двойных защитных чехлах: наружный – из корундовой или муллитокорундовой керамики среднего качества марок КВПТ, МКР или керамики для специальных применений, и внутренний чехол – газоплотный из высокочистой оксидной керамики ($\geq 99,5\% Al_2O_3$). Появление газового зазора между чехлами, конечно, увеличивает тепловую инерционность термопреобразователя до 200-300 секунд, но для большинства термических процессов рабочий ресурс термопары и ее метрологическая стабильность значительно более важны, чем время срабатывания на плавное изменение температуры. К тому же эта проблема просто решается засыпкой объема между защитными чехлами мелкодисперсным порошком Al_2O_3 или MgO , что вдвое снижает показатель тепловой инерции термопреобразователя. Но при этом порошок должен быть высокой чистоты, не содержать и не сорбировать влаги, иначе достигнутые преимущества обернутся снижением рабочего ресурса термопары. Для уменьшения переноса родия с одного электрода термопары на другой их следует изолировать друг от друга цельной двухканальной трубкой по всей длине высокотемпературной зоны ($\geq 1200^\circ C$).

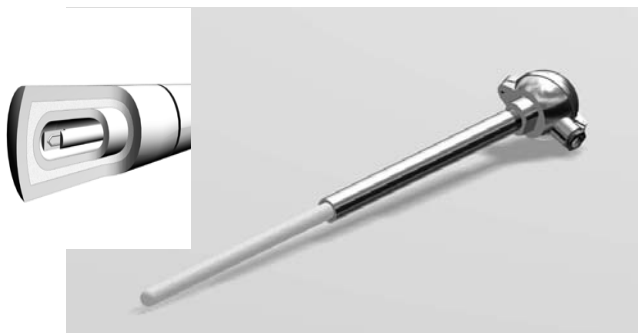


Рис.7 Конструктивные особенности термопреобразователей с термопарами из драгоценных металлов.

Для специальных применений (агрессивные среды под давлением, наличие абразивного износа, расплавы металлов, стекла и солей) термопар можно предложить наружные защитные чехлы различных типов, например:

$XH45Ю$ – железо-никелевый жаростойкий сплав для защиты термопар в газовой и жидкой среде при температуре до 1200°C;

SiO_2 – высокочистый оксид кремния для защиты термопар в газовой среде при температуре до 1400°C, в расплавах металлов и солей до 1200°C, уникальный материал по стойкости к многократным термоударам величиной свыше 1000 градусов;

SiC – карбид кремния (самосвязанный марки СКК, на нитридной или оксидно-нитридной связках) для защиты термопар в абразивной газовой среде при температурах от 1350 (для СКК) до 1500°C, а также в расплавах металлов, стекла(кроме СКК) и солей.

Si_3N_4 – нитрид кремния для защиты термопар в газовой среде при температуре до 1600°C и в расплавах металлов и стекла до 1500°C;

Al_2O_3 – оксид алюминия чистотой не хуже 95% для защиты термопар в газовой среде при температуре до 1700°C;

Лейкосапфир - монокристалл оксида алюминия для защиты термопар в газовой среде при температуре до 1950°C. Он имеет высокую стойкость в восстановительной газовой атмосфере. Использование лейкосапфира в качестве внутреннего чехла обеспечивает полную газонепроницаемость защитной арматуры, но значительно увеличивает стоимость термопары.

Подробная информация по защите термопар при высоких температурах изложена также в работах [14, с.252-261 и 350-357] и [15]. Надежная защита термопар из драгоценных металлов от воздействия рабочей среды возможна, но она достаточно дорога. Лучшие образцы термопреобразователей ведущих западных производителей стоят вдвое-втрое дороже российских аналогов, но их рабочий ресурс безусловно выше. При этом и в России производится высококачественная керамика, но пока потребитель делает выбор в пользу более дешевых средств измерений. Повышение метрологических требований к контролю высокотемпературных технологических процессов неизбежно приведет к востребованности защитной арматуры термопар более высокого качества.

Метрологическая стабильность термопреобразователей с термопарами из тугоплавких металлов в диапазоне 1000÷2500°С

Стандартизованным средством измерения температуры в диапазоне 1000-2500°С являются вольфрам-рениевые термопары ТВР, в России применяются термоэлектродные сплавы вольфрама с 5%(положительный) и 20% рения (ВР5/20, тип А), за рубежом применяются термопары с другим содержанием рения в электродах ВР 3/26 и ВР5/26 (тип С). Вольфрам-рениевые термопары имеют самую высокую температуру применения, но могут использоваться только в инертной газовой и водородной среде или в вакууме. Основной недостаток – плохая воспроизводимость термоЭДС, обусловленная разбросом по содержанию рения в разных партиях проволоки и вынуждающая группировать термоэлектродные пары по группам с номинальными статическими характеристиками А-1, А-2, А-3.

Термопара предназначена для измерения температуры в вакуумных камерах, водородных электропечах, а также может применяться в окислительной среде. В последнем случае необходима очень хорошая защита термоэлектродов от воздействия среды, т.к. взаимодействие с кислородом воздуха начинается при температуре выше 300°С, а при 500-600°С термоэлектроды дымно «горят». Защитный чехол должен быть герметичным и заполнен сухим, чистым инертным газом. Наружный чехол металлический или керамический. Для металлического чехла используется молибден. Он газонепроницаем и не требует внутреннего чехла. Термопары в молибденовом чехле с защитным покрытием из дисилицида молибдена могут применяться в щелочной среде для измерения расплава жидкого стекла, однако молибден с течением времени охрупчивается и при случайном ударе колется как керамика. Наружный керамический чехол, даже газоплотный, с течением времени станет газопроницаемым по микротрещинам, и поэтому термопара требует двойного чехла. Внутренний чехол также должен быть загерметизирован. Хорошее качество керамики позволит сохранять герметичность внутреннего чехла в течение длительного времени. На эту роль годится пока только лейкосапфир, хотя на уровне температур 1000-1200°С герметичной может быть и другая керамика. Полезно также защитное покрытие термоэлектродов. Герметичные термопары ТВР можно предложить для замены термопар из драгоценных металлов, но точность измерения температуры (по ГОСТ 6616) будет на уровне термопар из неблагородных металлов. Такая конструкция должна иметь интерес со стороны потребителей, т.к. стоимость термопар будет в 1,5-2 раза ниже, и отпадает необходимость в учете драгоценных металлов. Кроме того, при температурах верхних пределов применения платиновых термопар стабильность вольфрам-рениевых термопар должна быть достаточной для надежного контроля температуры.

Вольфрам-рениевые термопары хорошо зарекомендовали себя для кратковременного измерения температуры расплавленных металлов в окислительных средах. В этом случае термопары защищают чехлом, устойчивым к многократным термоударам. Испытания термопар, проведенные с помощью термозондов производства Обнинской термоэлектрической компании в расплавах стали, показали, что защитный чехол из модифицированной кварцевой керамики выдерживает от 20 до 30 погружений в расплав на время до 30 с при температуре 1500°С и до 10 погружений при температуре 1700°С. Замена рабочего спая и близлежащего участка термоэлектродов требовалась через 5-10 измерений. Замена защитных чехлов из кварцевого стекла обычно производится через 1-2 измерения, зачастую вместе с рабочим спаем термопары.

При эксплуатации вольфрам-рениевых термопар необходимо также учитывать, что при высоких температурах тугоплавкие материалы сильно охрупчиваются и не выдерживают механических, особенно ударных, нагрузок. Это относится и к термоэлектродной проволоке. Предел применения термопар в рабочих условиях ограничен электроизоляционными свойствами изолирующей керамики. При высоких температурах высококачественный корунд (1800°C), лейкосапфир (1950°C), оксиды циркония, гафния, бериллия (2400°C) становятся электропроводными, что приводит к шунтированию сигнала термопары и трудноучитываемым погрешностям. В диапазоне температур 1900...2400°C рекомендуется использовать оксид бериллия. Его электрическое сопротивление и термостойкость лучше. Однако оксид бериллия токсичен. На верхнем пределе измерения рекомендуется использовать незащищенные термоэлектроды.

Стабильность вольфрам-рениевых термопар достаточно хороша в пригодных для их эксплуатации средах. Данные [16] свидетельствуют, что после начального дрейфа термоЭДС в течение 1 часа при рабочей температуре на величину до 1% далее изменение термоЭДС идет очень медленно. И составляет около двух градусов за 1000 часов при температуре 1800°C для термопар ВР3/25 с диаметром электродов 0,25 мм, в сололке из оксида бериллия внутри танталового капилляра. Термопара отжигалась в атмосфере аргона высокой чистоты. Отжиг голых термоэлектродов в атмосферах высококачественного аргона, гелия, водорода и азота также не выявил значительного дрейфа термоЭДС за 1000 ч при температуре 2100°C, кроме начального дрейфа в течение первых минут. Однако тот же отжиг в условиях высокого вакуума ($\sim 10^{-6}$ Па) выявил резкий отрицательный дрейф термоЭДС с ростом температуры, который составил 5 градусов за 500 ч при температуре 1930°C; 180 градусов за 500 ч при 2130°C и 180 градусов за 50 ч при 2330°C. Дрейф определялся последующей калибровкой термопары в градуировочной печи при 1800°C. Микроструктурный анализ выявил до 20% потери рения в обоих термоэлектродах термопары. Поэтому в условиях вакуума термоэлектроды необходимо защищать, чтобы уменьшить испаряемость рения. Длительные измерения температуры оголенными термоэлектродными в условиях глубокого вакуума возможны лишь до 1950°C.

Материалы исследований стабильности вольфрам-рениевых термопар [14,15,17,18] свидетельствуют о том, что наибольшие изменения термоЭДС происходят в первый час, в атмосфере чистого аргона показания наиболее стабильные. Стабильность термопар также зависит от их металлургической и термической предисторий, в частности от качества предварительного отжига, проведенного изготовителем проволоки. Предварительный отжиг вольфрам-рениевой проволоки приемлем в случаях, когда требуемая точность измерения температур 1600...2000°C составляет 1,5-2,0%. Для измерений с точностью 0,5-1,0% необходимо проводить дополнительный отжиг термоэлектродов продолжительностью не менее 1 ч с целью устранения начального интенсивного изменения термоЭДС и стабилизации термоэлектрических характеристик.

В заключение можно сказать, что метрологическая стабильность термоэлектрических преобразователей выходит сегодня на первый план. Для ее обеспечения первостепенное значение имеют исходное качество термоэлектродных материалов и надежность их защиты в конструкциях термопреобразователей, предлагаемых на рынок изготовителями. Первая задача решается в металлургическом производстве, и влиять на качество термоэлектродных материалов изготовители термопреобразователей могут только путем отбраковки материала при входном контроле или путем закупки качественных импортных материалов. А задача защиты термоэлектродов от воздействия рабочей среды целиком лежит на производителях. В погоне прибылью или за удешевлением конструкции в условиях конкуренции нельзя забывать и о рабочем ресурсе продукции. Как показывает опыт, надежные конструкции возможны, но они не самые дешевые. Выбор за потребителем.

Список использованной литературы:

1. Межгосударственный стандарт ГОСТ 6616-94. Преобразователи термоэлектрические. Общие технические условия. Минск, изд-во стандартов, 1998.
Старое издание: ГОСТ 6616-74. Преобразователи термоэлектрические ГСП. Общие технические условия. Москва, изд-во стандартов, 1979.
2. А.Н.Гордов, О.М.Жагулло, А.Г.Иванова. Основы температурных измерений. М., Энергоатомиздат, 1992.
3. И.Л.Рогельберг, В.М.Бейлин. Сплавы для термопар. Справочник, М., Металлургия, 1983.
4. Государственный стандарт РФ ГОСТР 8.585-2001. ГСОЕИ. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования. Москва, изд-во стандартов, 2002.
5. Т.Куин. Температура. Москва, Мир, 1985
6. D.D.Pollock. Thermocouples. Theory and Properties. CRC Press, Boca Raton Fl, USA, 1991.
7. R.E.Bentley. Thermocouples in temperature measurement. CSIRO Australia, Sydney, 2002.
8. А.А.Улановский. Использование термоэлектрического эффекта Зеебека для измерения температуры. В ж. «Контрольно-измерительные приборы и автоматика», октябрь 2003 г., спецвыпуск, г.Харьков, Украина.
9. A.I.Dahl The stability of base-metal thermocouples in air from 800 to 2200°F. National Bureau of Standards, Washington, USA. In Proceedings : “Thermometric metals and alloys”, pp.1238-1266 .
10. J.M. Featherston, M.R.Storar Improved operating efficiency through the use of stabilized thermocouples. Proceedings of international symposium “Temperature-2002. It’s measurement and control in science and industry”, v.7, part 1, American institute of physics, New York, 2002.
11. N.A.Burley Nicrosil\Nisil type N Thermocouple. J. Measurements&Control, April 1989, pp.130-133.
12. ГОСТ 5632-72 Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. Москва, изд-во стандартов, 1973 г.
13. Свойства элементов. Справочник под ред. М.Е.Дрица, книга 2, М., Металлургия, 1997, с.253.
14. О.А.Герашенко, А.Н.Гордов, А.К.Еремина, В.И.Лах, Я.Т.Луцик и др. Температурные измерения. Справочник, Киев, Наукова Думка, 1989.
15. И.П.Куритнык, Г.С.Бурханов, Б.И.Стаднык Материалы высокотемпературной термометрии. М.,Металлургия, 1986.
16. G.W.Burns, W.S.Hurst . Studies of performance of W-Re type thermocouples. National Bureau of Standards, USA. In Proceedings : “Properties and performance of thermocouple materials”, pp.1751-1766, 1972.
17. Б.И.Стаднык, С.П.Яцишин Пути стабилизации эксплуатационных характеристик высокотемпературных термоэлектрических термометров. М., ЦНИИТЭИприборостроения, 1977, с.41.
18. Б.И.Стаднык, С.П.Яцишин, Солянык Л.М. О причинах изменения термоЭДС вольфрамиевых сплавов. ж.ТВТ, 1976 (14), №3, с.533-537.