

Термоэлектрические преобразователи для измерения высоких температур

Метрологическая стабильность термоэлектрических преобразователей термомпар (ТП) для измерения температур $> 800^{\circ}\text{C}$ всегда представляет проблему для служб КИПиА промышленного предприятия. По ГОСТ 6616-94 в странах СНГ для этого диапазона температур стандартизованы типы ТП (табл. 1, ТЭ - термоэлектрод).

Верхний предел рабочего диапазона температур считается максимальной температурой длительного применения (≥ 1000 ч) ТП. За этот срок изменение ее статической характеристики по отношению к номинальной характеристике не должно превышать 1%. Кратковременным применением считается

работа до 100 ч. За это время статическая характеристика ТП также не должна измениться больше, чем на 1%. В табл. 2 (I - окислительная, II - восстановительная, III - инертная, IV - вакуум) приведены рекомендуемые рабочие атмосферы для применения приведенных выше типов ТП, а также их дифференциальная чувствительность при указанных температурах [1].

В металлургии, термообработке металла, при производстве стройматериалов и керамики (обжиге полуфабрикатов) ТП разных типов часто эксплуатируются при температурах на уровне верхнего предела применения, когда главная причина

Таблица 1

Термопара	Обозначение	Химсостав ТЭ, %		Пределы измерения, °C		
		Положительный	Отрицательный	Нижний	Верхний	Кратковременно
Хромель-алюмелевая ТХА	NiCr-NiAl (К)	Ni+ 9,5 Cr	Ni+1Si+2Al+ 2,5Mn	-200	1200	1300
Нихросил-нисиловая ТНН	NiCrSi-NiSi (N)	Ni14,2Cr + 1,4Si	Ni+4,4Si+ 0,1Mg	-270	“-	“-
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 (A-1; A-2; A-3)	-	W+5%Re	W+20%Re	0	2200	2500

П р и м е ч а н и я . 1. Указанные буквенные обозначения номинальной статической характеристики (НСХ) ТП соответствуют обозначениям стандарта МЭК 584-1, в скобках - буквенные обозначения.

2. Рабочий диапазон ТП может находиться внутри диапазона измеряемых температур.

Термопара	Рабочая атмосфера				Чувствительность в диапазоне температур	
	I	II	III	IV	°C	dE/dT, мкВ/°C
ТХА(К)	++	-	+	+	0...1300	35..42
ТНН (N)	++	-	+	+	“-“	26...36
ТПП (R, S)	++	-	+	+	600...1600	10...14
ТПР (В)	++	-	+	+	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 подразумевают воздух (21% об. O₂) или смеси газов при избытке кислорода, в которой происходит окисление вещества (потеря атомами и ионами электронов). Образование оксида - частный случай реакций окисления. Слабоокислительная атмосфера содержит 2...3% O₂. В восстановительной атмосфере идут химические реакции, в которых атомы и ионы присоединяют электроны. При этом понижается валентность 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, Ne.

выхода из строя ТП - низкая метрологическая стабильность - ее статическая характеристика выходит за пределы допустимых отклонений по ГОСТР 8.585-2001, а защитная арматура внешне не имеет повреждений. *Сегодня, когда повсеместное применение стандартов качества требует точности контроля температуры техпроцесса на уровне нескольких градусов, такую ситуацию нельзя назвать нормальной.*

Причинами нестабильности ТП могут быть низкое исходное качество термоэлектродных материалов и изменение их состава в процессе эксплуатации, в том числе вследствие недостаточной защиты ТЭ в ТП от воздействия рабочей среды. Причем первая характернее для ТП из сплавов благородных металлов, а последняя - для ТП из драгоценных металлов. Плохая защита ТЭ ведет к их деградации, изменению исходного состава, а следовательно, и термоЭДС. Не надо забывать, что эти изменения происходят не только в горячем спае, но и по всей длине ТЭ. Их изменение (старение) 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 ТП невелик, так как зона горячего спае находится в небольшом градиенте температур. Основной вклад в генерацию термоЭДС ТП дает участок ТЭ в максимальном градиенте температуры. И когда эти изменения происходят на участке ТЭ, в зоне градиента температур возникает дрейф термоЭДС ТП.

Термопреобразователи с ТП из благородных металлов в диапазоне 800...1200°C

Термопреобразователи с ТП ТХА - 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 < 2...3 % (об.) O₂, резко усиливается селективное окисление хрома в хромеле, что ведет к существенному уменьшению термоЭДС хромеля, а интеркристаллитный характер коррозии - к охрупчиванию термоэлектрода («зеленая гниль»).

В ТП ТХА наблюдают два вида нестабильности термоЭДС: обратимую циклическую и необратимую нестабильность, постепенно накапливающуюся со временем. Первый вид нестабильности обусловлен протеканием в хромеле превращений по типу ближнего упорядочения раствора атомов хрома в атомной решетке никеля при 250...550°C. В результате этих превращений ТП ТХА в состоянии поставки после нагрева при 250...550°C увеличивают термоЭДС относительно номинальных значений. Этот рост исчезает (структура решетки разупорядочивается) после нагрева при больших температурах. Величина обратимого дрейфа термоЭДС зависит от предыдущей истории термоэлектродов, температур градуировки,

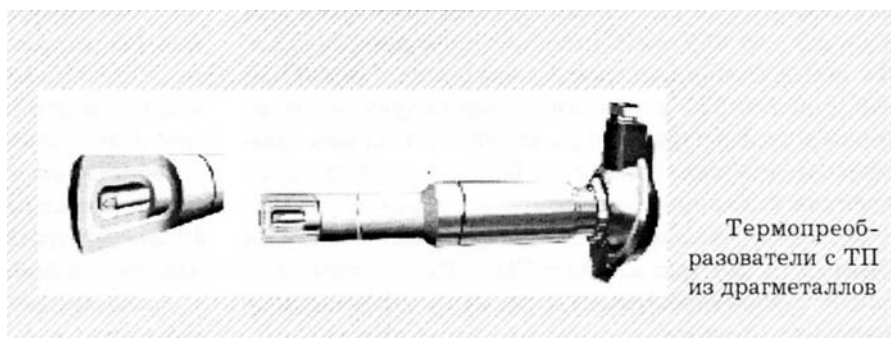
скорости охлаждения, а также от градиента температурного поля, в котором находится ТП и может достигать 3...4°C. Для его уменьшения полезно использовать хромель, подвергнутый предварительной термообработке «на упорядочение» при 425...475°C в течение 6 ч [1], однако исключить его полностью не представляется возможным, если ТП измеряют температуру в широком диапазоне. Тем не менее, фирма Isabellenhuetten Neusler GmbH (ФРГ) поставляет свои ТЭ-материалы для ТП типа К только после дополнительного «отжига на упорядочение». Структура атомной решетки хромелевого электрода в этом случае уже упорядочена, и после установки ТП на термометрируемый объект на участке термоэлектродов с градиентом 250...550°C этот процесс проявляется минимально [2].

Второй вид нестабильности обусловлен взаимодействием ТЭ с окружающей средой. Рабочий ресурс ТП ТХА в окислительной среде при температуре $\leq 850^\circ\text{C}$ лимитируется только дрейфом термоЭДС, а при 1000...1200°C - жаростойкостью ТЭ. В старой версии стандарта ГОСТ 6616 (1974 г.) указана предельная температура 1000°C длительной эксплуатации ТП ХА. Исходя из экспериментальных данных, верхний предел 1200°C, указанный в ГОСТ 6616-94, представляется завышенным. Заметный дрейф термоЭДС термопары ТХА уже при 1000°C ранее неоднократно отмечался. Дополнительно на стабильность ТП влияет 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 ТЭ, в первую очередь алюминий, уже при 650...800°C. Кроме того, взаимодействие SO_2 с хромелем - причина большого отрицательного дрейфа термоЭДС. В восстановительных средах дрейф градуировочной характеристики всегда отрицателен, а он намного больше дрейфа, наблюдаемого в окислительных средах. Нестабильность увеличивается с увеличением углеродного потенциала атмосферы и при повышении концентрации паров воды.

Вследствие этих причин применять один и тот же преобразователь ТХА во всем диапазоне измеряемых температур нецелесообразно, так как это ухудшает точность измерений. ТП, которую используют для точного измерения температур до 500°C, не следует измерять более высокие температуры и, наоборот,

ТП, используемой $> 900^\circ\text{C}$, нельзя измерять в диапазоне 300...600°C. Кроме того, нельзя уменьшать глубину погружения ТП в рабочую среду, так как возникающие при высоких температурах локальные неоднородности материала ТЭ могут попасть в зону градиента температур, что приведет к дополнительному изменению термоЭДС и, соответственно, к дополнительной ошибке измерений. Согласно законам термоэлектрических цепей увеличение глубины погружения в зону равномерного температурного поля частично приводит к восстановлению первоначальных показаний ТП, так как в этом случае термоЭДС возникает на участках электродов, ранее не подвергавшихся воздействию температуры или подвергавшихся в меньшей степени. Резкое погружение или извлечение ТП из высокотемпературной среды приводит к значительному дрейфу ее термоЭДС вследствие остаточных термонапряжений в металле ТЭ, это особенно заметно с уменьшением их диаметра.

Самой удачной попыткой преодолеть недостатки ТП ТХА стала разработка и стандартизация ведущими промышленными странами, в том числе и Россией, термопары нихросил-нисил (тип N). Материалы ТЭ нихросил и нисил демонстрируют существенно лучшую стабильность термоЭДС по сравнению с ТП ТХА. Это достигнуто увеличением концентрации хрома и кремния в никеле, а также введением в нисил магния, которые перевели процесс окисления материала ТЭ из внутреннего межкристаллитного в поверхностный. При этом на ТЭ образуется защитная пленка оксидов, подавляющая дальнейшее окисление. Увеличение содержания хрома в нихросиле до 14,2% фактически устранило обратимую нестабильность, характерную для хромеля. Хотя некоторые исследователи все же наблюдали обратимую нестабильность ТП ТНН, максимум ее смещался к 700°C (в хромеле - 400°C). Эта нестабильность определяется не структурными превращениями малого порядка, а скорее микроструктурой металлического зер-



на сплава, наличием примесей. Отжиг ТЭ 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 хромель-алюмеле. *Долговременная стабильность проводочной термопары ТНН, как отмечают все исследователи, существенно лучше, чем у термопары ТХА.*

Дрейф ТП ТНН с ТЭ Ø 3,2 мм за 1100 ч на воздухе при 1200°C не превышает 100 мкВ, тогда как дрейф такой же ТХА за 300 ч достиг 300 мкВ. Делается вывод [3] о существенной необратимой нестабильности ТХА при температурах $\geq 1050^\circ\text{C}$. Напротив, термопара ТНН при ТЭ $\geq \text{Ø } 2,5$ мм и температуре $\leq 1200^\circ\text{C}$ имеет дрейф термоЭДС, не превышающий дрейф ТП из драгоценных металлов (ТПП, ТПР). Новые термопарные сплавы показали также высокую радиационную стойкость, так как в них отсутствуют активирующиеся примеси Mn, Co, Fe. Автор-разработчик термопары ТНН, д-р Ноэл Берли (Австралия), указывает перспективность ее применения в качестве универсального средства измерения температур в диапазоне 0...1230°C, это повысит точность промышленных измерений, качество конечного продукта и, в конечном счете, эффективность всего производства.

Металлическая защитная арматура из отечественных жаростойких и коррозионно-стойких сталей (ХН45Ю, ХН78Т, 10Х23Н18, 15Х25Т, 10Х23Н18, 08Х18Н10Т) мало чем уступает импортным аналогам по стойкости в агрессивных и высокотемпературных средах и серьезно повышает рабочий ресурс ТП при правильном их применении. Для измерения температуры в особо агрессивных высокотемпературных средах используют ТП в керамической защитной арматуре. Поэтому основной путь повышения точности измерений ТП из благородных металлов - использование качественных ТЭ-материалов для ТП ТХА (тип К), прошедших стабилизационный отжиг. Другой путь - использование ТП нихро-сил-нисил (тип N), основное препятствие для освоения которой в промышленность - необходимость использования компенсационных проводов, отличных от компенсационных проводов ТП ТХА. Но и эта проблема преодолима, если в клеммной головке ТП 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 ТП. В этом случае ТП ТНН можно подключать в измерительную схему обычными медными проводами.

Термопреобразователи с ТП из драгоценных металлов в диапазоне 1000...1700°C

Российские ТЭ-материалы из драгметаллов (платины и платинородиевых сплавов), в общем, не уступают импортным материалам. В качестве основных ТП для металлургического, литейного и других производств, а также процессов термообработки при 1000...1700°C применяют платинородий-платиновые ТПП10 (тип S) и платинородий-платинородиевые термопары ТПР30/6 (тип В), модификация ТПП13 (тип R) широко применяют на Западе. Термопары ТПП10 используют также и в качестве эталонных. По совокупности свойств платина и платинородиевые сплавы - уникальные материалы для ТП. *Их основное свойство - хорошая сопротивляемость газовой коррозии, особенно на воздухе при высоких температурах, что в сочетании с высокой температурой плавления и достаточно большой термоЭДС, хорошей совместимостью со многими изолирующими и защитными материалами, а также с высокой технологичностью и воспроизводимостью метрологических свойств, делает их незаменимыми для электродов ТП, 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 ТП из драгметаллов можно отнести высокую чувствительность их ТЭ к любым загрязнениям при изготовлении, монтаже или эксплуатации ТП, а также их высокую стоимость и дополнительные расходы по учету и хранению драгметаллов.

Применять платинородий-платиновые ТП в восстановительных атмосферах не рекомендуется, так как платина и платинородиевый сплав разлагаются элементами, восстановленными из защитной или изолирующей керамики (обычно оксидной Al₂O₃). До 1200°C 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 ТЭ для ТП ведущих западных производителей - 99,7% по Al₂O₃. Наличие примесей SiO₂ в материале (в муллитокремнеземной керамике до 40...50%) ведет к дрейфу термоЭДС при эксплуатации ТП, а в восстановительной атмосфере уже $\geq 1100^\circ\text{C}$ разрушает платину из-за образования силицидов Pt₅Si₂ и легкоплавкой (830°C) эвтектики Pt-Pt₅Si₂, отлагающейся по границам зерен. Эта реакция, возможная только в присутствии углерода и серы, протекает через газовую фазу и не требует обя-

зательного контакта ТЭ с кварцем. SiO_2 может быть также восстановлен водородом до SiO (газ), который также реагирует с платиной. *Вообще, кремний - основная причина охрупчивания и разрушения ТП.* Он, как и некоторые другие элементы - Zn, Sn, Sb, Pb, As, Bi, P, B, S - относятся к платиновым ядам. Сера и углерод могут присутствовать в остатках смазочных масел и охлаждающих эмульсий, использованных при изготовлении металлической защитной арматуры чехла. Поэтому при изготовлении платиновых ТП важна исходная чистота элементов защитной арматуры. Пары железа, хрома и марганца также представляют опасность для платиновых ТЭ, особенно в вакууме. Взаимодействие с парами металлов приводит к сильному дрейфу термоЭДС и преждевременному разрушению ТП, поэтому платиновые ТП никогда не устанавливают непосредственно в металлические чехлы.

Верхний температурный предел 1300°C длительного применения ТПП10 лимитируется катастрофическим ростом зерна платинового электрода при $> 1400^\circ\text{C}$. С этим процессом борются, изготавливая платиновый электрод совместной прокаткой нескольких проволок малых диаметров (так называемая «фиброплатина») или микролегированием 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 ТП. Поэтому при $1300...1700^\circ\text{C}$ обычно используют ТПРЗО/6 (тип В), с меньшей дифференциальной чувствительностью (см. табл. 1), но механически более прочную, менее склонную к росту зерна и охрупчиванию, менее чувствительную к загрязнениям. Кроме того, малая чувствительность ТП в диапазоне $0...100^\circ\text{C}$ делает возможным ее применение с медными удлинительными проводами.

Для обеспечения метрологической стабильности ТП из платины и ее сплавов необходима надежная изоляция ТЭ высоко чистой оксидной керамикой, а также защита корундовыми (Al_2O_3) чехлами хорошего качества с толщиной стенки ≥ 5 мм для минимизации диффузии газов и паров металлов через стенку чехла. Однако такой газоплотный корундовый чехол имеет сравнительно невысокую термостойкость. Стойкость к термоударам повышается при снижении толщины стенки, увеличением ее пористости до $10...20\%$ и при повышении содержания SiO_2 . Поэтому хорошо зарекомендовали себя платиновые ТП (рисунок) 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 высококачественной оксидной керамики ($\geq 99,5\% \text{Al}_2\text{O}_3$). Появление газового зазора между чехлами, конечно, увеличивает тепловую инерционность ТП до $200...300$ с, но для большинства термопроцессов рабочий ресурс ТП и ее метрологическая стабильность более важны, чем время срабатывания на плавное изменение температуры. К тому же эту проблему просто решить засышкой объема между защитными чехлами мелкодисперсным порошком Al_2O_3 или MgO , что вдвое снижает показатель тепловой инерции ТП. Порошок должен быть высокой чистоты, не содержать и не сорбировать влаги, иначе достигнутые преимущества обернутся снижением рабочего ресурса ТП. Для уменьшения переноса родия с одного электрода на другой их следует изолировать друг от друга цельной двухканальной трубкой по всей длине высокотемпературной зоны ($\geq 1200^\circ\text{C}$).

Для специальных применений ТП (агрессивных сред под давлением, наличия абразивного износа, расплавов металлов, стекла и солей) можно предложить наружные защитные чехлы различных типов для защиты ТП, например:

ХН45Ю - железо-никелевый жаростойкий сплав для защиты ТП в газовой и жидкой среде до 1200°C ;

SiO_2 - высококачественный оксид кремния для защиты ТП в газовой среде до 1400°C , в расплавах металлов и солей - до 1200°C , уникальный материал по стойкости к многократным термоударам $> 1000^\circ\text{C}$;

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

Si_3N_4 - нитрид кремния для защиты ТП в газовой среде до 1600°C и в расплавах металлов и стекла до 1500°C ;

Al_2O_3 - оксид алюминия (чистотой $\geq 95\%$) для защиты ТП в газовой среде до 1700°C ;

лейкосапфир - монокристалл оксида алюминия для защиты ТП в газовой среде 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 ТП.

Подробная информация по защите ТП при высоких температурах изложена в работах [4,5]. Надежная защита ТП из драгметаллов от воздействия рабочей среды возможна, но достаточно дорогостояща. Лучшие образцы термопреобразователей ведущих западных производителей стоят в 2-3 раза 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 техпроцессов неизбежно приведет к востребованности защитной арматуры ТП более высокого качества.*

Термопреобразователи с ТП из тугоплавких металлов в диапазоне 1000...2500°С

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

ТП предназначена для измерения температуры в вакуумных камерах, водородных электропечах, а также в окислительной среде. В последнем случае необходима очень хорошая защита ТЭ от воздействия среды, так как взаимодействие с кислородом воздуха начинается > 300°С, а при 500...600°С ТЭ дымно «горят». Защитный чехол должен быть герметичным и заполнен сухим, чистым инертным газом. Наружный чехол — металлический или керамический. Для металлического используют молибден - он газонепроницаем и не требует внутреннего чехла. ТП в Мо-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 становится газопроницаемым по микротрещинам, и поэтому ТП требует двойного чехла. Внутренний чехол также должен быть загерметизирован. Хорошее качество керамики позволяет сохранять герметичность внутреннего чехла долгое время. На эту роль годится пока только *лейкосапфир*, хотя при 1000...1200°С герметичной может быть и другая керамика. Полезно также защитное покрытие ТЭ. Герметичные ТП ТВР можно предложить для замены ТП из драгметаллов, но точность измерения температуры (по ГОСТ 6616) будет на уровне ТП из неблагородных ме-

таллов. Такая конструкция должна заинтересовать потребителей, так как стоимость ТП в 1,5-2 раза ниже, и нет необходимости учитывать драгметаллы. Кроме того, при температурах верхних пределов применения платиновых ТП, стабильность вольфрам-рениевых ТП должна быть достаточной для надежного контроля температуры.

Вольфрам-рениевые ТП хорошо зарекомендовали себя для кратковременного измерения температуры расплавленных металлов в окислительных средах. В этом случае ТП защищают чехлом, устойчивым к многократным термоударам. Испытания ТП с помощью термозондов производства Обнинской термоэлектрической компании в расплавах стали показали, что защитный чехол из модифицированной кварцевой керамики выдерживает 20...30 погружений в расплав на время до 30 с при 1500°С и до 10 погружений при 1700°С. Замена рабочего спая и близлежащего участка ТЭ требовалась через 5...10 измерений. Замену защитных чехлов из кварцевого стекла обычно производят через 1...2 измерения, часто вместе с рабочим спаем ТП. При эксплуатации этих ТП необходимо также учитывать, что при высоких температурах тугоплавкие материалы сильно охрупчиваются и не выдерживают механических, особенно ударных, нагрузок. Это относится и к ТЭ-проволоке. Предел применения ТП в рабочих условиях ограничен электроизоляционными свойствами изолирующей керамики. При высоких температурах *высокочистый корунд* (1800°С), *лейкосапфир* (1950°С), *оксиды циркония, гафния, бериллия* (2400°С) становятся электропроводными, что приводит к шунтированию сигнала термопары и трудноучитываемым погрешностям. В диапазоне 1900...2400°С рекомендуется использовать *оксид бериллия*. Его электросопротивление и термостойкость лучше, однако он токсичен. На верхнем пределе измерения рекомендуется использовать незащищенные ТЭ.

Стабильность вольфрам-рениевых ТП достаточно хороша в пригодных для их эксплуатации средах. Данные [3] свидетельствуют, что после начального дрейфа термоЭДС до 1% в течение 1 ч при рабочей температуре далее ее изменение идет очень медленно и составляет - 2 град. за 1000 ч при 1800°С для термопар ВР3/25 с электродами Ø 0,25 мм, в солодке из оксида бериллия внутри танталового капилляра. Термопару отжигали в атмосфере аргона высокой чистоты. Отжиг голых ТЭ в атмосфере высокочистых аргона, гелия, водорода и азота также не выявил значительного дрейфа термоЭДС за 1000 ч при 2100°С, кроме начального дрейфа в течение первых минут. Однако тот же отжиг в условиях высокого вакуума (~10⁻⁶ Па) при 1930; 2130 и 2330°С выявил резкий

отрицательный дрейф термоЭДС с ростом температуры, который составил 5; 180 (за 500 ч) и 180 (за 50 ч) град. при последующей калибровке ТП в градуировочной печи при 1800°C. Микроструктурный анализ выявил до 20% потери рения в обоих ТЭ. Поэтому в условиях вакуума ТЭ необходимо защищать, чтобы уменьшить испаряемость рения. Длительные измерения температуры оголенными ТЭ в условиях глубокого вакуума возможны лишь до 1950°C.

Материалы исследований стабильности вольфрам-рениевых ТП [4...8] свидетельствуют, что наибольшие изменения термоЭДС происходят в первый час, в атмосфере чистого аргона показания наиболее стабильны. Стабильность ТП также зависит от их металлургической и термической предыстории, 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% необходим дополнительный отжиг ТЭ продолжительностью ≥ 1 ч для устранения начального интенсивного изменения термоЭДС и стабилизации ТЭ-характеристик.

В заключение можно сказать, что метрологическая стабильность ТЭ-преобразователей выходит сегодня на первый план. Для ее обеспечения первостепенное значение имеют исходное качество ТЭ-материалов и надежность их защиты в конструкциях термопреобразователей, предлагаемых изготовителями. Первая задача решается в металлургическом производстве, и влиять на качество ТЭ-материалов изготовители термопреобразователей могут только отбраковкой материала при входном контроле или закупкой качественных импортных материалов. А задача защиты ТЭ от воздействия рабочей среды целиком лежит на производителях. В погоне за 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 литературы

1. **Рогельберг И.Л., Бейлин В.М.** Сплавы для термопар. Справочник. - М.: Металлургия, 1983.
2. **Featherston J.M., Storar M.R.** 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.
3. **Burley N.A.** Nicrosil\Nisil type N Thermocouple // J. Measurements&Control, April 1989, -P. 130-133.
4. **Герашенко О.А., Гордов А.Н., Еремина А.К., Лах В.И., Луцки Я.Т. и др.** Температурные измерения. Справочник. - Киев: Наукова Думка, 1989.
5. **Куритных И.П., Бурханов Г.С., Стаднык Б.И.** Материалы высокотемпературной термометрии. - М.: Металлургия, 1986.
6. **Burns G.W., Hurst W.S.** 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.
7. **Стаднык Б.И., Яцишин С.П.** Пути стабилизации эксплуатационных характеристик высокотемпературных термоэлектрических термометров. — М.: ЦНИИТЭИприборостроения, 1977. - С.41.
8. **Стаднык Б.И., Яцишин С.П., Солянык Л.М.** О причинах изменения термоЭДС вольфрам-рениевых сплавов // Ж.Т.ВТ. - 1976 (14). - №3. - С.533-537.

А.А. Улановский (Обнинская термоэлектрическая компания)