

Н.П. Мусеева

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ ЭТАЛОННЫХ ТЕРМОПАР ИЗ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Введение

Для точного измерения и контроля высоких температур в науке и промышленности наиболее часто используются термопары с электродами из платины и платино-родиевых сплавов. Термопары типа S (Pt-10%Rh/Pt) и R (Pt-13%Rh/Pt) могут работать до температур 1400 °С. Термопары типа В (Pt-30%Rh/Pt-6%Rh) обычно используются от 800 до 1700 °С. Существует международный стандарт МЭК 584, содержащий требования и стандартные функции для термопар типов S, R, В. Хотя платинородиевые термопары превосходят по точности и стабильности термопары из неблагородных металлов и сплавов, минимальная суммарная погрешность результата измерения температуры в диапазоне до 1100 °С составляет 0,2-0,3 °С. Причины нестабильности термопар связаны с загрязнением, окислением и испарением материалов термоэлектродов. При температурах 500-900 °С формируется стабильный окисел родия. Недостаток родия изменяет состав платинородиевого термоэлектрода, что приводит к изменению зависимости ЭДС от температуры и к возникновению термоэлектрических неоднородностей.

Поскольку основной причиной нестабильности термопар является изменение состава сплавов, исследования последних лет были направлены на создание термопар с электродами из чистых металлов. Такие термопары более термоэлектрически однородны, состав термоэлектродов не изменяется под влиянием избирательного окисления компонентов сплава или взаимной диффузии. Кроме того, не требуется точного соответствия состава термоэлектродов требуемому в стандартах. Для хорошей взаимозаменяемости термопар, достаточно использовать металлы высокой чистоты, причем отклонения $E(t)$ от стандартной функции будут небольшими. Существенным недостатком термопар из чистых металлов является различие в коэффициентах температурного расширения термоэлектродов, что приводит к

напряжениям или даже разрывам проволоки. Требуется разработка специальных конструкций для рабочих спаев термопар.

Исследования золото-платиновых термопар начались 80-х годах в Канаде [1]. Методы стабилизации термопар и стандартные функции разрабатывались также в НИСТ (США) [2]. В настоящее время за рубежом термопары Au/Pt выпускаются рядом фирм, стандартные функции для них установлены в стандарте ASTM E 1751. Недостатком золото-платиновых термопар является ограничение диапазона использования температурой плавления золота. В 90-х годах начались интенсивные исследования платино-палладиевых термопар. Сочетания платины с родием и иридием также приводят к возникновению значительной ТЭДС. Палладий был выбран в основном ввиду того, что этот металл высокой чистоты доступен на рынке по сравнительно не высокой цене. Термопары Pt/Pd могут использоваться в диапазоне температур до 1500 °С.

В России практически нет опыта создания и использования золото-платиновых и платино-палладиевых термопар. Несколько термопар были изготовлены и градуированы в 1992 году во ВНИИМ из проволоки, полученной из Екатеринбургского завода цветных металлов. Однако в дальнейшем работа с термопарами была прекращена, их внедрение в практику измерений не планировалось. В то же время за рубежом интерес к термопарам из чистых металлов в последние годы вырос. На каждой международной конференции публикуются несколько исследовательских работ по этим термопарам. Специалистами Германии, Франции, США и Италии были предложены стандартные функции для Pt/Pd термопар и методика построения индивидуальных интерполяционных зависимостей.

Цель данной работы – привлечь интерес российских компаний и исследовательских институтов к новым точным средствам измерения температуры, обобщить лучший опыт по технологии изготовления, тепловой обработке и градуировке термопар Au/Pt и Pt/Pd. В работе также приводятся результаты исследования первых российских Pt/Pd термопар, проведенного автором работы в НИСТ (США) совместно с американскими специалистами.

Технология изготовления и конструктивные особенности термопар.

Основная рекомендация для получения качественных Au/Pt и Pt/Pd термопар - использование проволоки **наилучшей доступной чистоты**. Для золотой и платиновой проволоки обычно обеспечивают чистоту не хуже 99,999 %, для палладия желательно обеспечить 99,997 %. Эта чистота характерна для термопар, использованных при построении стандартных функций в НИСТ [3]. Термопарная проволока должна быть промыта несколько раз в этиловом спирте и дистиллированной воде для удаления жира и загрязнений, затем отожжена.

Отжиг проволоки включает две стадии - высокотемпературный отжиг ($t > 1000$ °C), и низкотемпературный отжиг (450 °C). Высокотемпературный отжиг необходим для удаления напряжений и дефектов структуры, возникших при механической обработке металла, он также способствует очистке металла путем окисления примесей и их оттеснению к границам зерен. Низкотемпературный отжиг способствует равномерному распределению дефектов кристаллической решетки после их возможной закалки в результате резкого охлаждения металла от температур выше 500 °C. Обычно для платины и палладия первая стадия осуществляется путем нагрева свободно подвешенной проволоки электрическим током на воздухе. Температура проволоки контролируется оптическим пирометром. Необходимо учесть, что очень высокая температура и длительное время отжига могут привести к росту крупных кристаллов в кристаллической решетке, что повысит хрупкость металла и даже может привести к разрывам. Оптимальным считается отжиг 10 ч при 1300 °C с последующим медленным снижением температуры и выдержкой 1 ч при 450 °C. Для золотой проволоки используется отжиг в печи при 1000 °C в течение 10 ч и затем 16-18 ч при 450 °C. В НИСТ [4] используют отжиг в печи после электрического отжига также для платиновой и палладиевой проволоки до сборки термопар. Режим отжига: 1 ч при 1100 °C и 16-18 ч при 450 °C. Желательно обеспечить равномерность температурного поля в печи ± 2 °C на длине 600 мм.

Выбор материала для изолирующей трубки термопар зависит от условий применения, в частности от окружающей среды. В воздухе, окислительной атмосфере или в инертном газе лучшие результаты дает

использование оксида алюминия высокой чистоты. В разряженной атмосфере оксид алюминия может возгоняться и сплавляться с платиной. В данном случае лучшим вариантом видимо является оксид магния. Поскольку керамика, полученная с завода, обычно содержит примеси углерода, ее нужно отжечь при температуре 1200 °С в течение 50 часов. Для эталонных термопар диаметр трубки из изолятора обычно составляет около 5 мм, диаметр каналов под термоэлектроды 1,6 мм, длина трубки - не менее 600 мм.

Специальный метод изготовления рабочего спая был предложен для того, чтобы снизить напряжения, возникающие при циклическом изменении температуры в результате разницы в температурных коэффициентах термоэлектродов. Концы термоэлектродов соединяются через 3-5 витковую спираль из платиновой проволоки диаметром 0,1 - 0,2 мм. Спираль сваривается с термопарной проволокой с помощью тонкой газовой горелки или электросварочного аппарата. Для Pt/Pd термопар разница в температурных коэффициентах не столь значительна, поэтому можно не использовать демпфирующую спираль. Однако, в этом случае, каналы в изолирующей трубке должны быть, по крайней мере, в три раза шире, чем диаметр термопарной проволоки, чтобы проволока могла свободно расширяться и сжиматься при изменении температуры. Рекомендуется также полировать концы керамической трубки.

Свободные концы проволоки, выходящие из керамики, следует изолировать жаропрочным кембриком на длине примерно 20 мм и закрепить с помощью термоусадочной трубки. Иногда дополнительно устанавливаются специальные зажимы или специальная головка для более надежного закрепления свободных концов.

После сборки термопар их рекомендуется отжечь в печи в течение 2-3 часов при температуре 1000 °С для Au/Pt и 1100 °С для Pt/Pd, затем 10-16 часов при 450 °С.

Градуировка термопар

Градуировка термопар может осуществляться несколькими способами в зависимости от диапазона температур и требуемой точности. Наиболее точная градуировка – измерение ТЭДС в реперных точках МТШ-90 до 962 °С для Au/Pt

термопар и до 1084 °C (ТТВ, IN, SN, ZN, AL, AG, AU, CU) для Pt/Pd термопар и сличение с оптическим пирометром при более высоких температурах. Рассчитывают отклонения измеренных ТЭДС от значений стандартной функции в реперных точках, и полученные результаты аппроксимируют полиномами с помощью метода наименьших квадратов. Полиномы функции отклонения складываются со стандартной функцией для получения индивидуальной градуировочной функции термопары. Выбор степени полинома функции отклонения и количества градуировочных точек зависит от требуемой точности градуировки. Для наиболее точной градуировки Au/Pt термопар используют полином второй степени. Для Pt/Pd термопар степень полинома может быть от первой до третьей. Как показано в работах НИСТ, если чистота палладия в градуируемой термопаре близка к чистоте палладия в термопаре, использованной для построения стандартной функции (>99,997 %), функция отклонения хорошо описывается линейной зависимостью, для термопар с чистотой палладия менее 99,98 % требуется функция отклонения третьей степени. Поскольку используются полиномы низких степеней, погрешность лишь немного снизится при градуировке в трех – четырех реперных точках. Для второй степени полинома хорошие результаты дает использование ТТВ, ZN, AG. Pt/Pd термопары также могут быть отградуированы методом сличения с Au/Pt термопарами в диапазоне до 962 °C в высокотемпературных печах с равномерным температурным полем и хорошей стабильностью.

Проблемой, не позволяющей получить высокую точность для Pt/Pd термопар в высокотемпературной области, является отсутствие реперных точек в диапазоне от точки меди до 1500 °C. Математический анализ результатов сличений с оптическим пирометром в этом диапазоне показывает, что функция отклонения от точки золота или меди до 1500 °C может быть рассчитана методом линейной экстраполяции функции, полученной для более низкого диапазона.

Исследования стабильности и источники погрешностей.

Высокая стабильность золото-платиновых термопар обусловлена химической чистотой и однородностью термоэлектродов, их химической инертностью, стойкостью к окислению. Основным источником нестабильности

Au/Pt термопар являются упругие и пластические деформации и напряжения, возникающие в результате разницы температурных коэффициентов золота и платины. Однако применение специальной конструкции рабочего спая и периодически снимающего напряжения отжига, позволяет свести к минимуму этот источник нестабильности. Публикации НИСТ показывают, что Au/Pt термопары сохраняют градуировочную характеристику в пределах расширенной неопределенности 10-15 мК на протяжении 1000 ч использования при температурах в районе 963 °C [2].

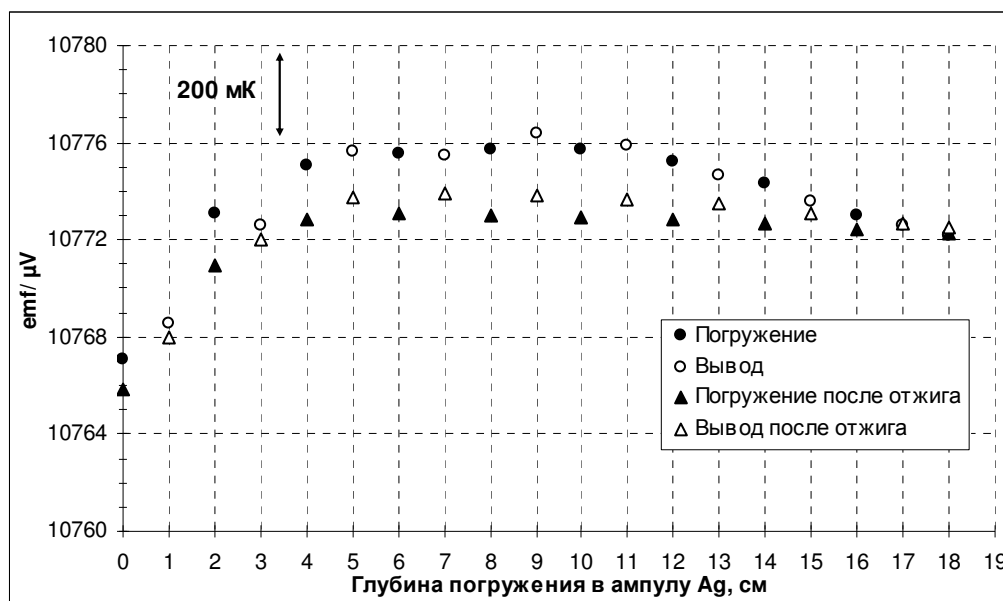
Платино-палладиевые термопары уступают по стабильности золото-платиновым. Основная причина изменений функции $E(t)$ – окисление палладия. Исследования американских и канадских ученых показывают, что интенсивное окисление палладия происходит при температурах 600-800 °C. Окисел разлагается после непродолжительного нагрева при температурах около 1000 °C. Образование окисла палладия приводит к увеличению термоэлектрической неоднородности, гистерезиса и к дрейфу ТЭДС. Интенсивность окисления зависит от чистоты палладия, поэтому в некоторых исследованиях наблюдалась лучшая стабильность для термопар, изготовленных из менее чистой палладиевой проволоки [5]. Для того чтобы оценить неоднородность и гистерезис термопары, производят измерения ТЭДС в процессе ввода и вывода термопары в печи с равномерным температурным полем, предпочтительно в реперной точке затвердевания металла. Для снижения термоэлектрической неоднородности в НИСТ [4] рекомендуют периодически проводить отжиг термопары при 1100 °C в течении часа, быстрый вывод из печи, затем отжиг при 450 °C в течении ночи. Средняя неоднородность по семи термопарам, изготовленным из палладия высокой чистоты, исследованным в НИСТ в точке затвердевания серебра, составила 9 мК, гистерезис 3 мК [4]. Канадский ученый Хилл [6] проводил исследования изменения неоднородности Pt/Pt термопар и дрейфа ТЭДС в точке затвердевания олова в режиме выдержки термопар при различных температурах в диапазоне от 250 до 1000 °C. Неоднородность достигала 300 мК для термопар с чистотой палладия 99,93 %, и 30 мК для термопар с чистотой палладия 99,992 %. Нестабильность ТЭДС, независимо от чистоты палладия

составила около 30 мК при различных температурах вне диапазона 550-800 °С. Окисление палладия, происходящее при температурах 550, 600, 800 °С, вызывало дрейф ТЭДС до 60 мК.

Анализируя опубликованные исследования, можно сделать вывод о том, что по стабильности, как золото-платиновые так и платино-палладиевые термопары, изготовленные из металлов высокой чистоты превосходят термопары из платино-родиевых сплавов. Наиболее серьезной проблемой является окисление палладиевой проволоки, которое приводит к дрейфу ТЭДС, неоднородностям и гистерезису. Даже если термопара используется только при температурах выше 900 °С, может наблюдаться нестабильность ТЭДС при изменении условий в печи, поскольку меняется неравномерность температурного поля на длине термоэлектродов, и отдельные части термопары могут окислиться в разной степени.

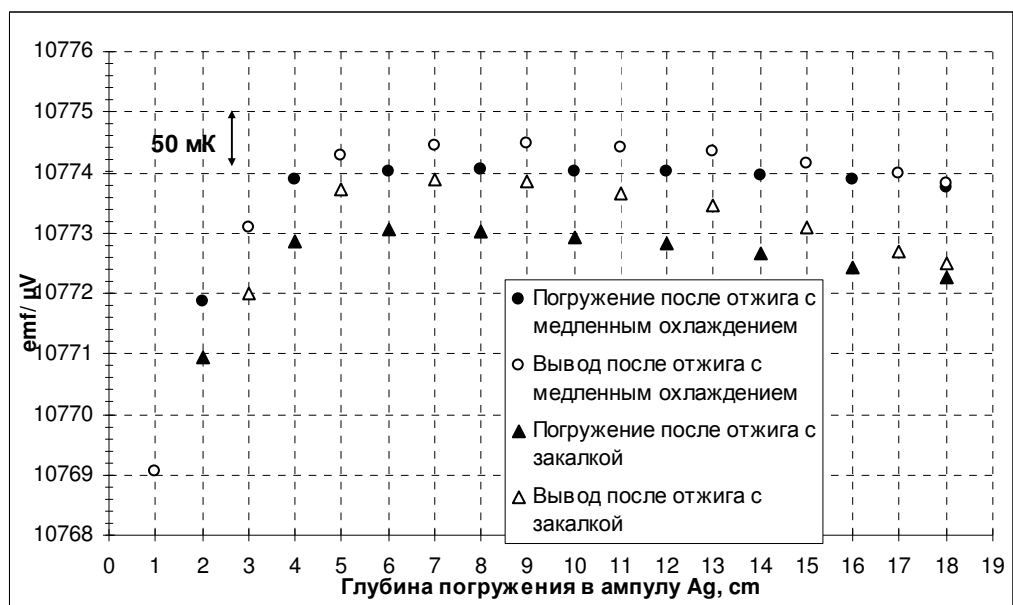
Несколько Pt/Pd были изготовлены во ВНИИМ в 1992 году из платиновой и палладиевой проволоки, диаметром 0,5 мм, полученной из Екатеринбургского завода цветных металлов. Платиновая проволока была той же марки, которая используется для термопар типа ППО. Чистота палладия, по оценке завода, была около 99,97 %. После отжига электрическим током при 1100 °С проволока монтировалась в двухканальную трубку из оксида алюминия. Готовые термопары отжигались в вертикальной печи при 1100 °С и градуировались в точках In, Sn, Zn, Al, Ag, Au, Cu. Для проверки стабильности, после градуировки был проведен повторный отжиг при температуре 1100 °С и измерение ТЭДС в точке меди. Две термопары № 1-92 и 5-92 в 1997 году были отправлены в НИСТ для исследования их характеристик совместно с американскими специалистами.

Термоэлектрическая неоднородность и гистерезис термопар исследовались сразу после доставки в НИСТ, и затем после проведения стабилизирующего отжига. Для отжига использовалась горизонтальная печь с равномерностью температуры на длине 600 мм не хуже 2 °С. Режим отжига следующий: 1ч при 1070 °С, быстрый вывод из печи, выдержка в течение ночи (11-16 ч) при 450 °С. На рис.1 показан график зависимости ТЭДС термопары 92-1 от глубины погружения в тигель с серебром, так называемая характеристика погружения термопары, полученная до и после отжига.



Из графика видно, что отжиг действительно помог снизить неоднородность, но привел к увеличению гистерезиса. Значение ТЭДС при полном погружении в серебро практически не изменилось. Высокая первоначальная неоднородность и малый гистерезис видимо объясняется тем, что термопара долгое время использовалась в высокотемпературной печи ВНИИМ с неравномерным температурным полем, при этом сформировался устойчивый специфический профиль неоднородностей, связанный с неравномерным окислением палладия. При отжиге в НИСТ окисел палладия был разрушен по всей длине термоэлектродов, хотя дополнительные неоднородности могли сформироваться в результате напряжений в проволоке, возникших при быстром выводе термопар из печи нагретой до 1070 °С. Увеличение гистерезиса после отжига позволяет предположить также, что неоднородности могут формироваться на очищенной от окислов проволоке в процессе погружения в ампулу серебра и вывода из ампулы.

Для того, чтобы снизить механические напряжения и привести поверхность проволоки в более устойчивое состояние, было решено провести повторный отжиг при 1070 °С с медленным охлаждением в печи до 450 °С и выдержкой при этой температуре в течение ночи. На рис.2 показано как изменились характеристики погружения после такой процедуры.



Можно видеть, что неоднородность и гистерезис уменьшились (обратите внимание на масштаб графиков).

После исследования неоднородности и стабильности термопары были отградуированы в реперных точках МТШ-90: ТТВ, Zn, Al, Ag. Сравнение результатов показывало хорошую стабильность термопар и сходимость реперных точек НИСТ и ВНИИМ.

Выводы

Термопары с термоэлектродами из чистых металлов имеют преимущества по точности и стабильности перед термопарами из сплавов. Недостатком золото-платиновых термопар является ограниченный диапазон температур (до 1000 °С) и значительная разница в коэффициентах линейного расширения золотой и платиновой проволоки, что, однако, преодолимо с использованием специальной конструкции рабочего спая. Основной проблемой с платино-палладиевой термопарой является окисление палладия при температурах 600-800 °С и разрушение окисла при более высоких температурах. Исследования, проведенные в НИСТ с двумя российскими термопарами, показали, что термоэлектрическая неоднородность термопар формируется под влиянием температурного профиля высокотемпературной печи. Неоднородность снижается после отжига в печи с равномерным распределением температуры.

Разработка и исследование золото-платиновых и платино-палладиевых

термопар в России является перспективной задачей, внедрение таких термопар позволило бы получить эталонный прибор для прецизионных измерений высоких температур. Судя по опубликованным результатам, золото-платиновые термопары по точности приближаются к высокотемпературным термометрам сопротивления, в тоже время, обладают значительно лучшими эксплуатационными характеристиками: меньшей хрупкостью, повышенной вибропрочностью, удобными габаритами и преимуществами в удобстве проведения электроизмерений.

Литература

1. McLaren E. H. and Murdock E. G., "The Pt/Au Thermocouple", Part I and Part II, NRCC/27703, 1987.
2. Burns G. W., Strouse G. F., Liu B. M., and Mangum B. W., *TMCSI*, Vol. 6, New York, AIP, 1992, pp. 531-536.
3. Burns G. W., Ripple D. C., *Metrologia* 1998, **35**, pp. 761-780
4. Burns G. W. and Ripple D. C., *Proceedings of TEMPMEKO '96*, Turin, Levrotto & Bella, 1997, pp. 171-176
5. Edler F., Jung H.L., Maas H., Document CCT/93-5, 1993
6. Hill K. D., Proceedings of EUROMET Workshop on Temperature, Paris, March 1998