



ПОХИБКИ ТЕРМОПАРИ МІДЬ-КОНСТАНТАН ЗУМОВЛЕНІ ТЕРМОУДАРАМИ

Мельничук М.Д.

Луцький національний технічний університет

У роботі досліджено вплив циклічної зміни температури під час нагріву до 400...800 К і охолодженні зі швидкістю 10^4 К/с до кімнатної температури на термо-ЕРС термоелектродних матеріалів мідь і константан, а також на стабільність показів термопар мідь – константан (ТМКн). Похибка вимірювання, зумовлена термоударами, представлена в залежності від вимірюваної температури і числа термоциклів, за температури вище 500°C вона може перевищувати допустимі значення, що вимагає переградуювання термопар ТМКн.

Ключові слова: термо-ЕРС, термопара, похибка вимірювань, термоудар.

Постановка проблеми. Для обліку і зменшення похибок, викликаних нестабільністю термо-ЕРС, тобто для підвищення точності вимірювання і регулювання температури за допомогою термопар, необхідне вивчення стабільності їхніх термоелектричних властивостей. Раніше вважали, що циклічна дія температур на термопару не призводить до зміни термоелектричних характеристик. Однак при зростанні вимог до точності вимірювання таких температур вивчення дестабілізації термо-ЕРС, викликаної термонавантаженнями, набуває актуальності.

Метою роботи є встановлення закономірностей впливу різкої зміни температури на електрофізичні властивості термоелектродних матеріалів міді і константану, та оцінка величини похибки термопар ТМКн, наведеної термоударами.

Термопара мідь-константан (ТМКн) – одна з найдавніших та поширених термопар для довготривалих вимірювань температури до 400°C в окисних та інертних середовищах, а також у вакуумі. Стандартизована СЕВ 1059-78 та МЕК 584-1.1977 як термопара «типу Т», має чутливість до $40\text{--}60$ мкВ/ $^\circ\text{C}$ в діапазоні $0\text{--}400^\circ\text{C}$. В Україні використовують аналог термопару мідь-копель для вимірювання мінусових температур, яка в області високих температур стандартизована тільки до 100°C , хоча за кордоном термопара М-Кн широко використовується для вимірювання високих температур і її градувальна характеристика нормована в області температур до 400°C .

Аналіз останніх досліджень. Відповідно до літературних даних недовіком термопар є висока чутливість до деформації і нестабільність в умовах реакторного опромінення, щодо термоциклічного впливу температури дані відсутні [1-2]. Необхідно відмітити, що інформація в літературі про вплив деформації на константан та мідь належить в основному іноземним авторам Бедфорду, Дофіне, Бейліску. Роботи по дослідженню вище згаданих термоелектродних матеріалів у вітчизняній літературі практично відсутній і є досить суперечливими. Зважаючи на те, що в Радянському Союзі використовували сплав копель, то зрозуміло, що константан був обділений увагою. Більше того, константан, який виготовляється на теренах колишнього Радянського Союзу близький, але не ідентичний, за хімічним складом до відповідного сплаву закордонних виробників, тому напрацювання закордонних науковців для нас є неактуальними.

Інтеграція вітчизняної економіки у світову вимагає від виробників продукції, що реалізовується за кордоном, і які мають міжнародні сертифікати, відслідковувати відповідність технологічного процесу міжнародним стандартам, тобто контролювати температурні режими термопарами, що мають міжнародну стандартизацію. Необхідно розвивати власне виробництво цих термопар і відповідно провести детальне та систематизоване дослідження впливу технологічних та експлуатаційних факторів на електрофізичні властивості термоелектродних матеріалів мідь та константан та стабільність термопар ТМКн.

Матеріали і методи досліджень. Для дослідження впливу термоциклування на електрофізичні властивості термоелектродів константану зразки діаметром $0,5$ мм і міді діаметром $0,2$ мм та довжиною 270 мм нагрівали струмом в спеціально сконструйованій установці (рис. 1) в середовищі аргону та на повітрі. Температуру нагріву встановлювали



за електроопором R зразка з врахуванням відомої залежності $R(t)$ з допомогою амперметра та вольтметра. Після досягнення температури нагріву 873 К зразок витримували 20 с з метою встановлення рівноважної концентрації дефектів, і в момент вимкнення струму, занурювали в охолоджуюче середовище. Загалом цикл «нагрів – охолодження» тривав 30 с.

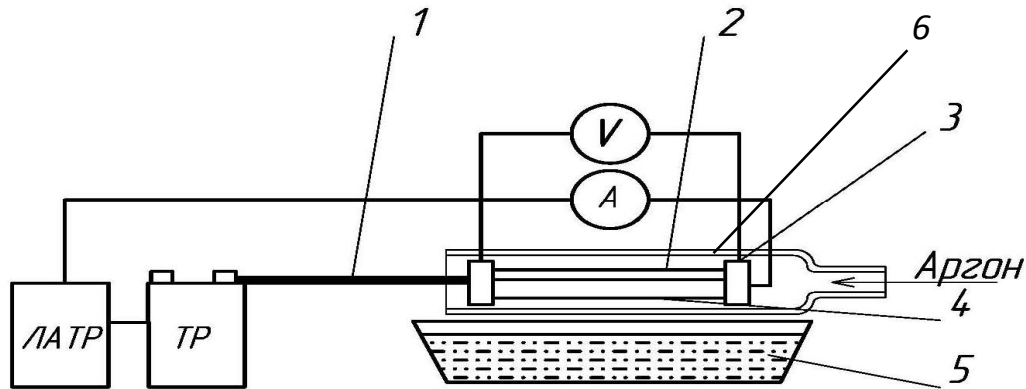


Рисунок 1 – Схема установки для проведення термоцикування:
1 – пружинний дріт; 2 – державка; 3 – клемма; 4 – 10-відсотковий розчин NaCl;
5 – термоелектродний дріт; 6 – скляна колба

В якості охолоджуючої рідини використовували 10-відсотковий розчин NaCl у воді. Швидкість охолодження в розчині NaCl оцінюється як 10^4 К/с, вона є достатньою для фіксації точкових дефектів за циклування зразків діаметром 0,5 мм. Крім того, у випадку охолодження термоелектродів у розчині NaCl мало місце відключення струму нагріву зразка в момент занурення його в розчин внаслідок замикання електричного струму на провідне середовище, що створювало сприятливі умови для різкого охолодження. Час охолодження зразка від температури нагріву 873 К до температури 293 К можна оцінити як 0,1 с. Кількість термоударів для міді та константану становила: 5, 10, 15, 20, 50.

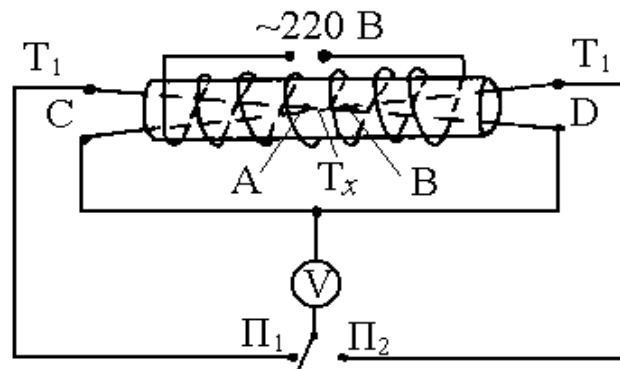


Рисунок 2 – Схема трубчастої градувальної печі

Термоцикування впливає на електрофізичні та механічні властивості сплавів. Хоча точкові дефекти існують в металах при будь-якій температурі вище абсолютного нуля, їх число в умовах рівноваги при кімнатній температурі дуже мале. Для вивчення особливостей поведінки дефектів і їх впливу на властивості металів необхідно отримати великі нерівноважні концентрації дефектів. Загартуванням від високих температур можна зафіксувати в зразку відповідну нерівноважну концентрацію дефектів [3].

Для вимірювання термо-ЕРС застосовували компенсаційну схему з високоомним потенціометром постійного струму типу ППТВ-1, як нуль-прилад використовувався дзеркальний гальванометр типу М17.



Для градування термопар застосовувалася трубчаста піч (рис. 2). Температура в робочому об'ємі печі вимірювалася за допомогою еталонної платиноводій-платинової термопари в діапазоні температур 273...873 К. Точність вимірювання температури не перевищувала 0,5 градуса.

Максимальна довжина досліджуваних зразків досягала 270 мм за діаметра 0,5мм, що істотно впливає на стабільність температури холодних кінців в процесі вимірювання. У зв'язку в цим в піч були вмонтовані подовжувальні дроти з тих же термоелектродів, що і досліджувані. Всередині печі кінці подовжувальних проводів мали затискачі, до яких під'єднувалися кінці досліджуваних термопар, а температура холодних кінців подовжувальних проводів підтримувалася 273 К за допомогою льодяного термостата.

Термо-ЕРС термоелектродних матеріалів: мідь, константан вимірювалася як при підвищенні, так і при зниженні температури через кожні 50 градусів в стаціонарному температурному режимі. Термо-ЕРС термопар «досліджуваний зразок – еталон» вимірювали при температурах гарячого спаю в діапазоні 273...873 К і холодних кінців подовжувального дроту 273 К.

До та після термоцикування зразки зважували на лабораторних аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г.

Обговорення результатів. За різкого охолодження термоелектродного дроту зі швидкістю $10^3...10^4$ К/с фіксуються точкові дефекти (вакансії та їх комплекси), що призводить до зміни термо-ЕРС термопар. Рівноважна концентрація дефектів підтримується за рахунок динамічної рівноваги, при якій кількість дефектів, що виникають і зникають однакова.

У процесі циклування зразок приводять в рівноважний стан за високої температури T_q і потім швидко охолоджують до низької температури T_1 , щоб зберегти концентрацію дефектів.

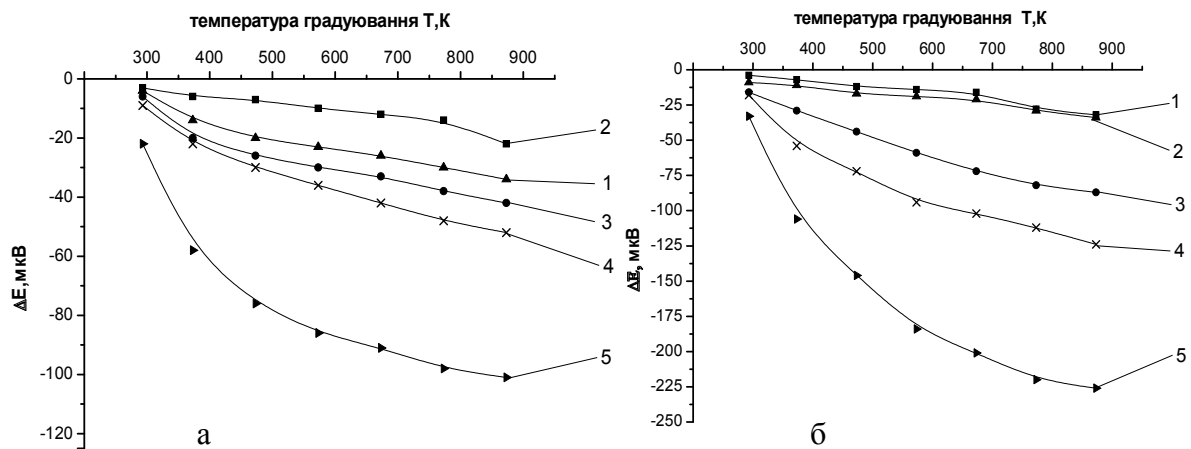


Рисунок 3 – Температурна залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС константану в середовищі аргону (а) та на повітрі (б) від кількості циклів: 1 – 5 циклів; 2 – 10 циклів; 3 – 15 циклів; 4 – 20 циклів; 5 – 50 циклів

На рис. 3 наведено результати дослідження зміни термо-ЕРС константану, після термоцикування відповідно в середовищі аргону та на повітрі. В обох випадках спостерігаються електронегативні відхилення інтегральної термо-ЕРС.

Можна відзначити, що циклування на повітрі зумовлює відхилення у двічі більші, що пов'язано з інтенсивним окисленням термоелектродів та утворенням в поверхневих шарах мікротріщин. Спостерігається практично лінійна залежність $\Delta E(T_{\text{вим}})$ зі збільшенням кількості термоударів.

Причому за невеликої кількості 5 термоударів відбувається більш інтенсивне зменшення термо-ЕРС, зі зростанням термоударів до 10, має місце часткова стабілізація, а далі – відбувається збільшення відхилень у від'ємному напрямку.

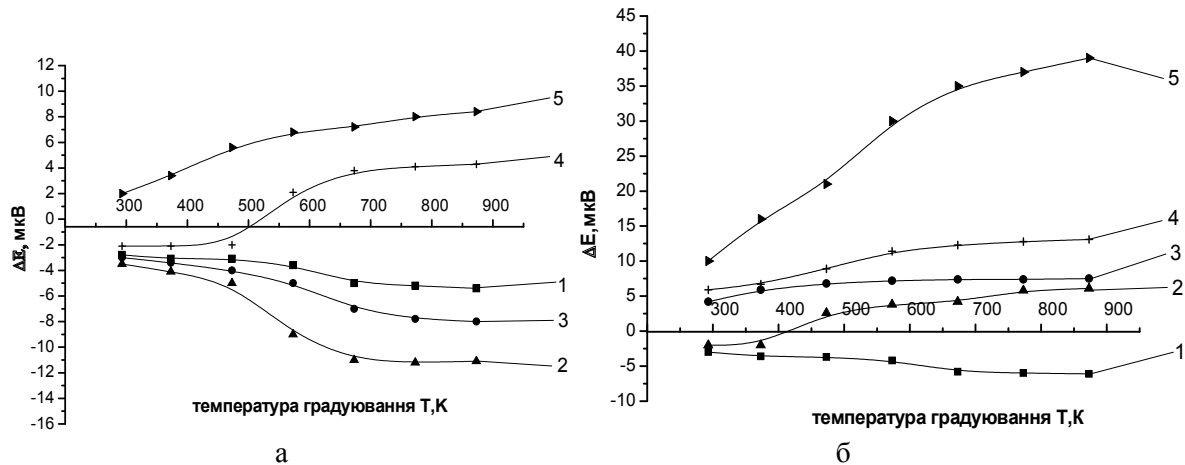


Рисунок 4 – Температурна залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС міді в середовищі аргону (а) та на повітрі (б) від кількості циклів: 1 – 5 циклів; 2 – 10 циклів; 3 – 15 циклів; 4 – 20 циклів; 5 – 50 циклів

Такий характер залежностей можна пояснити наступним чином: за перших термоударів інтенсивно зростає кількість структурних дефектів, зокрема вакансій – енергія активації яких менша від міжвузлових атомів. Далі з накопиченням певної кількості вакансій відбувається часткова їх анігіляція. Отже, дефекти призводять до розсіювання фононів і зменшення термо-ЕРС фононного захоплення ($S_{\text{фон}}$) за рахунок зменшення відношення числа електрон-фононних зіткнень до загального числа зіткнень фононів. Позитивний вклад в $S_{\text{фон}}$ очевидно пов'язаний зі спотворенням поверхні Фермі і зміною її положення відносно зони Бріллюена, що у свою чергу змінює співвідношення між нормальними N- та U-процесами та підвищує $S_{\text{фон}}$. [3].

На рис. 4а представлена температурна залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС міді від кількості термоциклів у середовищі аргону. Отримані результати вказують на те, що для міді внаслідок термоударів максимальне нагромадження дефектів спостерігається при 10 циклах, відомо, також що вакансії знижують термо-ЕРС [4] і збільшують електроопір. Зі збільшенням термоударів відбувається відпал термоелектродів діаметром 0,2 мм, що зумовлює зменшення відхилень крива 4, далі спостерігається приріст термо-ЕРС за рахунок збільшення розміру зерен та окислення поверхні в процесі нагріву.

Результати дослідження зміни інтегральної термо-ЕРС міді викликані термоударами з нагрівом на повітрі показано на рис. 4б. Аналогічно як і для дроту, циклованого в середовищі аргону спостерігаються за незначної кількості термоциклів електронегативні відхилення близько 10 мкВ.

На основі отриманих даних зміни термо-ЕРС термоелектродів міді та константану після термоцикування, з урахуванням чутливості термопари мідь-константан [5], що становить 39-62 мкВ/°С в інтервалі 0...400°С, проведено оцінку відхилень у показках термопари від номінальної градуовальної характеристики, результати представлено на рис. 5.

Зі збільшенням кількості циклів відбувається практично лінійний приріст термо-ЕРС, який пов'язаний з вигорянням термоелектроду, що підтверджується втратою маси.

Під час нагріву енергетично вигідне утворення комплексів і навіть мікропор, які мають більшу стійкість до нагріву за моновакансії, а це призводить до незворотних змін термоелектродного матеріалу, і, відповідно, зумовлює похибку у показках термопари під час експлуатації в умовах різкої зміни температур.

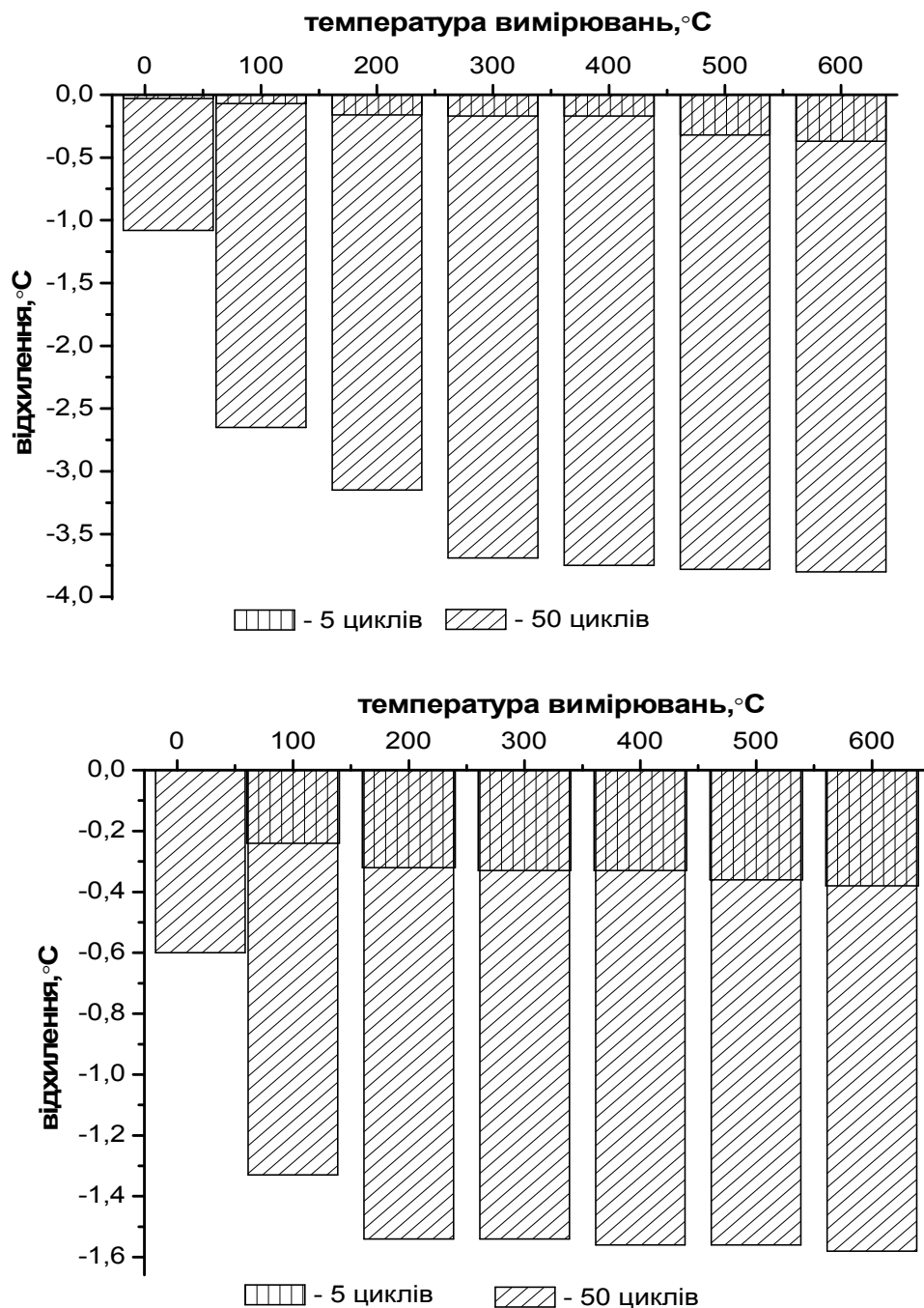


Рисунок 5 – Відхилення в показах термопарі М-Кн після термоцикування на повітрі (а) та в аргоні (б)

Висновки. Термоцикування (до 50 циклів) спричиняє відхилення у показах термопарі ТМКн за нагріву в інертному середовищі аргону до $-1,6^{\circ}\text{C}$, що становить близько 1% від вимірюваної температури. Похибка у показах термопарі за нагріву на повітрі складає до -4°C , тобто близько 1,5%, що зумовлено інтенсивним окисненням електродів. Отже, величина похибки термопарі ТМКн термоцикуваної в інертному середовищі, знаходиться в межах допустимої стандартом ДСТУ 2837-94 для 2-го класу. Відповідно таку термопару варто стандартизувати та сертифікувати в Україні.

Отримані результати стануть в нагоді для врахування впливу термоцикування при експлуатації термопар ТМКн в умовах, де має місце циклічна зміна температури.

Для встановлення залежності отриманих результатів у лабораторних умовах до



реальних умов експлуатації та розробки практичних рекомендацій, щодо періодичності переградування термопари ТМКн необхідне проведення додаткових досліджень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Вимірювання температурні: теорія та практика / Я. Т. Луцик, О. П. Гук, О. І. Лах, Б. І. Стадник. – Львів : Бескид Біт, 2006. – 560 с.
2. Бедфорд Р. Измерение температуры / [Р. Бедфорд, Т. Дофине, Х. Престон-Томас]; под. ред. Ф. Вейнберга. – М. : Мир, 1973, вып. I. – С. 9-131.
3. Mattheiss L. E. Fermi Surface in Tungsten / L. E. Mattheiss – Phys. Rev., 1965. – Vol. 139. – P. A 1893-A 1904.
4. Temperature. Its Measurement and Control in Science and Industry. V. 3. Part 2. – N.-Y. : Reinhold Pub, 1982. – P. 1-294.
5. ДСТУ 2837-94 (ГОСТ 3044-94). Преобразователи термоэлектрические. Номинальные статические характеристики преобразования. – К. : Держстандарт України, 1995. – 38 с.

Мельничук Н. ПОГРЕШНОСТИ ТЕРМОПАРЫ МЕДЬ-КОНСТАНТАН ВЫЗВАННЫЕ ТЕРМОУДАРАМИ

Важны проведения исследований по повышению контролируемости эксплуатируемых технических объектов, в частности атомных электростанций (особенно ввиду неоднократных взрывов в области реакторных залов Японии, вероятность которых возросла также и ввиду того, что был понижен уровень контроля системы аппаратного обслуживания реакторов, в том числе и в результате аварийных термоударов термоэлектродных проводов). В работе исследовано влияние циклического изменения температуры при нагревании до 400...800 К и охлаждении со скоростью 10^4 К/с до комнатной температуры на термоэдс термоэлектродных материалов медь и константан, а также на стабильность показаний термопары медь - константан (ТМКн).

Представлены зависимости отклонений термоэдс термоэлектродов от количества циклов в среде (аргон, воздух) при градуировке в диапазоне 293...800 К. Согласно результатам более чувствительными к термоциклированию (нагрев в аргоне 50 циклов) является сплав константана (-100 мкВ) для меди наблюдается сложный характер зависимостей: до 15 циклов зафиксированы электроотрицательные отклонения, с увеличением до 50 циклов переходят в электроположительные (12 мкВ). Термоциклирование электродов на воздухе вызывает отклонение термоэдс в 2-4 раза больше, чем после нагрева в аргоне.

Показано, что термоциклирование (50 циклов, нагрев в аргоне) приведет к погрешности в показаниях ТМК на минус 1,6 °С, аналогичное количество циклов за нагрева на воздухе изменит показания ТМК относительно НСХ на минус 4 °С.

Ключевые слова: термоэдс, термопара, погрешность измерений, термоциклирование.

Melnuchyk N. THE ERRORS OF COPPER-CONSTANTAN THERMOCOUPLE CAUSED BY THERMO IMPACTS

Investigations on improving the controllability of the operating engineering units, nuclear power plants in particular, have become of great importance especially after the repeated explosions in the reactor halls in Japan, which are likely to be caused by the decrease of the reactors hardware maintenance system control, thermoshock damages in the thermo-electrode wires in particular.

The effect of cyclic temperature changes on thermal electromotive of the thermocouple materials copper and constantan (TCC), as well as on the stability of thermocouple copper – constantan when heated to 400 ... 800 K and cooled at a rate 10^4 K/s to the room temperature is investigated.

The dependencies of the deviations of thermal electromotive force of the thermal electrodes on the number of cycles in the environment (argon, air) during calibration in the range of 293 ... 800 K are presented. According to the results, an alloy constantan (-100 mV) is more sensitive to thermal cycling (heating in argon 50 cycles), for pure copper complex dependencies are observed: up to 20 cycles electronegative deviations that with the increase to 50 cycles are transformed into electropositive (+12 mV), are recorded. Thermal cycling of thermal electrodes in the air causes deviation of thermal electromotive force in 2 – 4 times higher than after heating in argon.

It is shown that thermal cycling (50 cycles, heating in argon) will cause the deviation of copper – constantan values in minus 1,6° C, similar number of cycles while heating in the air will change copper – constantan values relatively NSC in minus 4° C.

Keywords: thermo-electro-motive power (thermo-EMP), thermocouple, measurement error, thermocycling.