

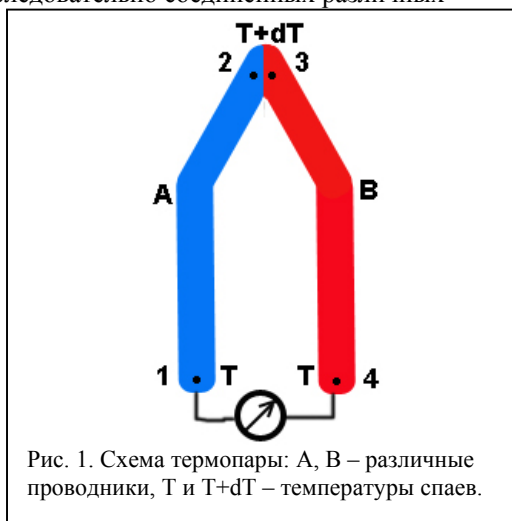
## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА НЕОПРЕДЕЛЁННОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ.

### АННОТАЦИЯ

Термоэлектрическая неоднородность (ТЭН) играет важную роль в контактной термометрии, она в значительной мере затрудняет взаимозаменяемость термопар (ТП) и их использование в различных условиях эксплуатации, снижает точность результатов измерений. Погрешность неоднородной ТП в зависимости от условия применения может достигать нескольких десятков °С [1]. В настоящее время нет теории, позволяющей однозначно определить вид зависимости ТЭН от температуры в широком диапазоне и её взаимосвязь с изменениями состава и структуры термоэлектродных сплавов. Единственный способ учесть вклад ТЭН в неопределённость температурных измерений – это её исследование до и после проведения экспериментов.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Принцип действия термопары (рис.1) основан на явлении Зеебека: в цепи, состоящей из последовательно соединённых различных



проводников (термоэлектродов), возникает электрический ток, если в местах контактов поддерживается различная температура. Непонимание физической основы явления Зеебека приводит к неправильной эксплуатации ТП и получению недостоверных результатов, как при измерении температуры, так и при проведении поверки (калибровки) ТП. Для понимания того, что такое поверка ТП и что мы определяем при ее проведении, рассмотрим физическую основу явления Зеебека.

Природа возникновения ТЭДС обусловлена тремя причинами: диффузией электронов, контактной разницей потенциалов (зависимостью уровня Ферми от температуры) и увлечением

электронов фононами. В практической термометрии «фононная» составляющая мала, так как для температур выше температуры Дебая фононное увлечение крайне мало. Контактная разность потенциалов проявляет себя, в значительной степени, начиная с температур более 10<sup>4</sup>°С. Основой механизма возникновения ТЭДС в металлах и сплавах является диффузия электронов вызванная отклонением электронной системы от равновесия при создании градиента температур вдоль проводника.

Используя распределение Больцмана [2] и рассматривая диффузионную составляющую как основополагающую абсолютный коэффициент Зеебека можно количественно описать следующим образом:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left[ \frac{\partial \ln \mathcal{N}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon = \varepsilon_F} \quad (1)$$

Зависимость ТЭДС от температуры для ТП, состоящей из изотропных термоэлектродов, представляется в интегральном виде:

$$E_{1-4} = \int_T^{T+dT} S_{AB}(T) dT, \quad (2)$$

где  $S_{AB}$  – коэффициент Зеебека термопары.

Важно подчеркнуть, что ТЭДС возникает не в спае ТП, а по длине термоэлектродов, на тех участках с градиентом температуры. На участках с постоянной температурой ТЭДС не возникает.

Это демонстрирует формула (3), полученная из (2)

$$E_{1-4} = \int_{X(T)}^{X(T+dT)} S_{AB}(X, T) \frac{dT}{dX} dX \quad (3)$$

Коэффициент Зеебека одна из физических характеристик любого электропроводящего материала, наиболее чувствительных к его химическому составу и структуре. Вследствие этого различные участки термоэлектродной проволоки могут развивать неодинаковую ТЭДС при равном градиенте температуры, т.е. быть термоэлектрически неоднородными. Неоднородность определяется как отклонение

коэффициента Зеебека данного участка от некоторого нормированного значения:

$$\delta S(T, X) = S(T, X) - S_n(T) \quad (4)$$

Таким образом, для неоднородных термоэлектродов коэффициент Зеебека является функцией не только температуры  $T$ , но и координаты по длине  $X$ .

## 2. ПРИЧИНЫ РАЗВИТИЯ ТЭН

ТЭН встречается в исходных термоэлектродных материалах. Это является следствием нарушений в технологических процессах изготовления этих материалов.

В ходе эксплуатации ТП ТЭН в них почти неизбежно возникает. Скорость ее развития и величина зависят от ряда причин, связанных с воздействием высокой температуры и вызывающих изменения состава и структуры материала, таких как:

- изменение химического состава термоэлектродов при взаимодействии с изолирующими материалами и окружающей средой за счет избирательного окисления, испарения или связывания в соединения элементов;
- рекристаллизация, рост зерна; превращения в твердом состоянии (упорядочение, распад твердого раствора);
- пластическая деформация и упругие напряжения;
- воздействие радиации и электромагнитных полей;

В докладе приводятся результаты исследования влияния двух способов воздействия на ТП, вызывающих развитие ТЭН и достаточно часто встречающихся на практике: термоциклирование в режиме «400°C-выдержка, 660°C- выдержка, 1050°C –выдержка» и термоудары от 20°C до 1000°C. При термоударах скорость разогрева ТП составляла около 700°C за первую минуту.

## 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЭН

Для исследования ТЭН был выбран метод однополярного градиента температуры (ОГТ). Метод ОГТ один из самых простых и точных методов, осуществляется погружением ТП из одной изотермической среды в другую.

Процедура определения неоднородности состоит в проведении непрерывных измерений показаний ТП при их погружении с постоянной скоростью 50 мм/мин из окружающей воздушной среды в кремнийорганическую жидкость, разогретую до 200 °C (рис. 2).

Для погружения ТП использовался модуль линейных перемещений (МЛП). Основные узлы

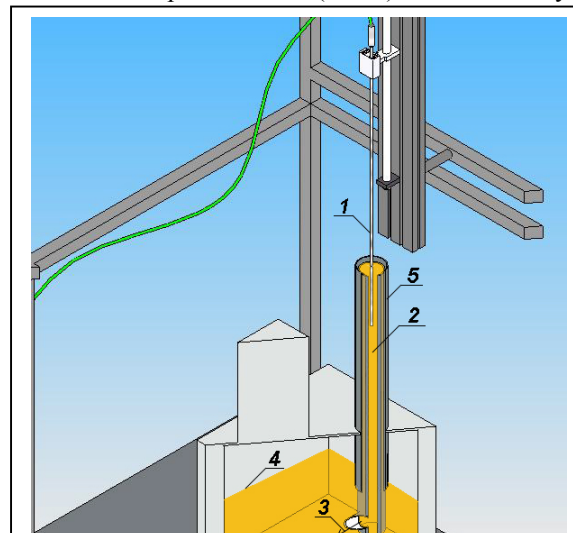


Рис. 2. Схема исследования ТЭН.

1 – исследуемая термопара; 2 – переливной канал термостата.

МЛП это шаговый двигатель и шариковинтовая пара, позволяющие погружать ТП с произвольной постоянной скоростью на заданную глубину. Управление осуществляется с помощью ПК, для исследований был составлен и реализован специальный алгоритм работы установки. Воспроизводимая и постоянная скорость погружения ТП обеспечивает одинаковые условия теплообмена и теплопереноса в каждом эксперименте и, следовательно, постоянный профиль распределения температуры по ТП. Расчет профиля температуры был проведен методом численного моделирования. Зона перехода температуры ТП от температуры воздуха к температуре жидкости составила около 40 мм. Таким образом, термоэдс могла генерироваться на достаточно узком отрезке. По мере погружения ТП он перемещался, включая в работу все новые участки ТП.

Показания исследуемых ТП сравнивались с показаниями эталонного термометра сопротивления, показания которого не зависят от глубины погружения.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были исследованы кабельные ТП трех типов: хромель-алюмель (ХА), нихросил-нисил (НН) и платинородий-платина (ПП). Диаметры кабельной оболочки – 3 миллиметра. На рис. 2-7 приведены характерные результаты результатов измерений.

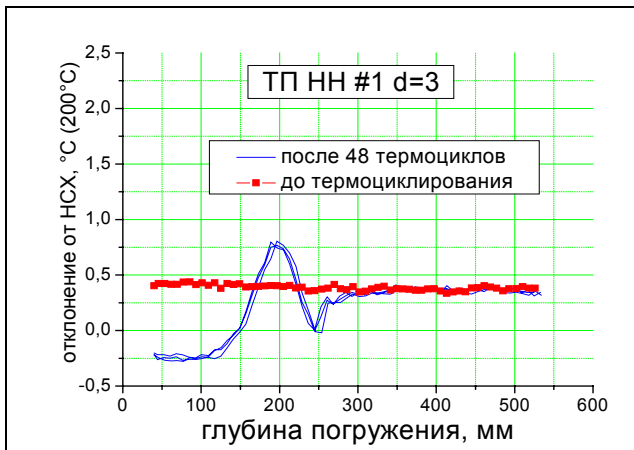


Рис. 3. Проявление ТЭН в ТП НН №1.

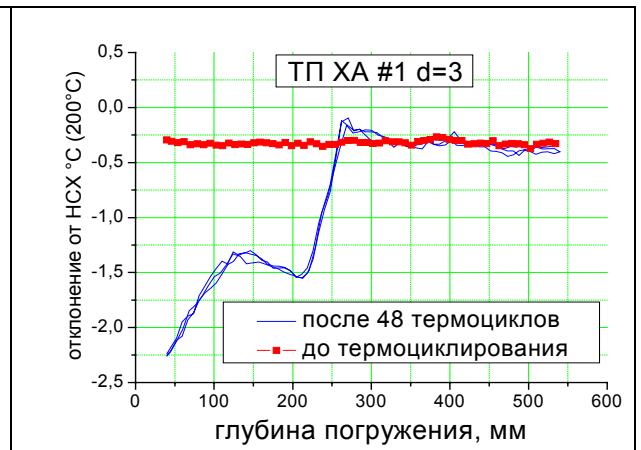


Рис. 4. Проявление ТЭН в ТП ХА №1.

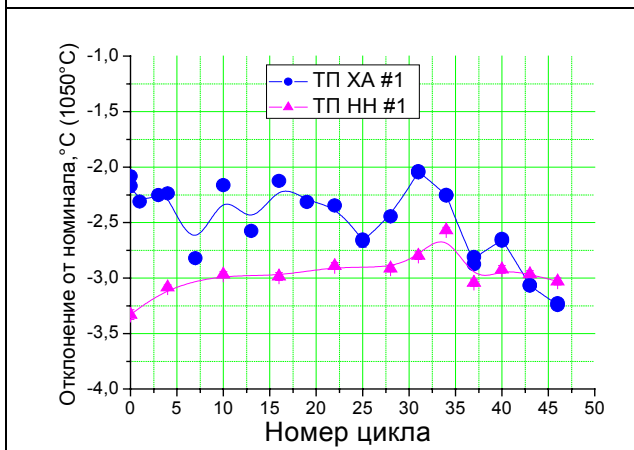


Рис. 5. Дрейф показаний ТП при термоциклировании.

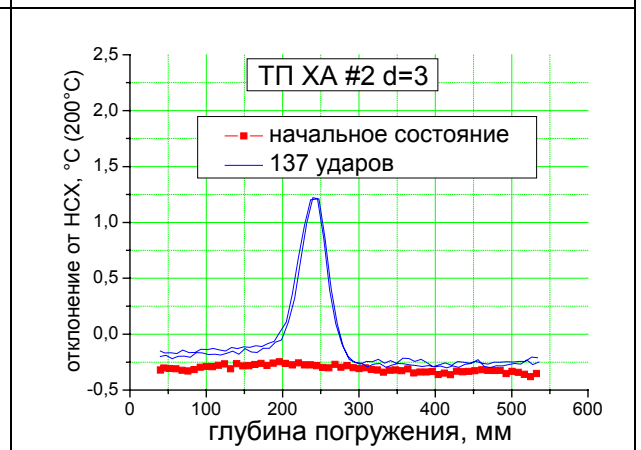


Рис. 6. Проявление ТЭН в ТП ХА №2.

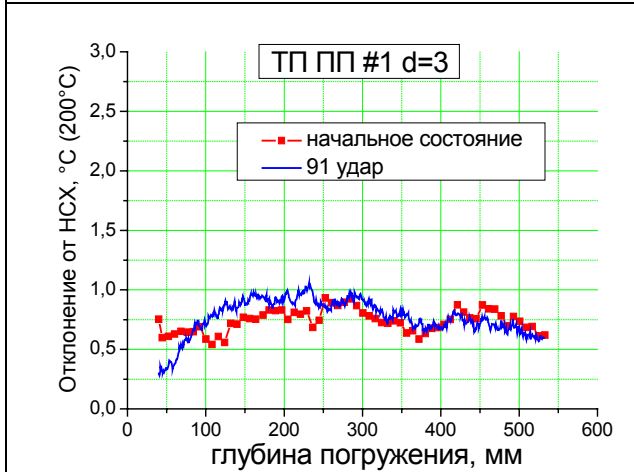


Рис. 7. Проявление ТЭН в ТП ПП №1.

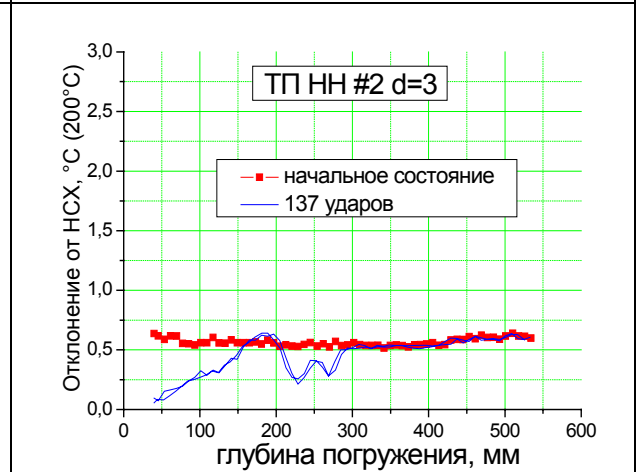


Рис. 8. Проявление ТЭН в ТП НН №2.

На рисунках 3 и 4 приведены результаты исследования ТЭН до и после 48 термоциклов. На рисунке 5, отклонения этих ТП от показания эталонной ТП в ходе термоциклирования. Рисунки 6, 7, 8 демонстрируют результаты, полученные до и после термоударов.

Из приведенных рисунков видно, что изначально показания ТП не зависят от глубины их погружения и, следовательно, их

термоэлектроды однородны. В ходе температурных воздействия в ТП развилась ТЭН, о чём свидетельствует возникшая зависимость их показаний от глубины погружения. При этом, несмотря на развитие ТЭН, при фиксированной глубине погружения показания ТП оставались практически неизменными (рис. 5) даже при температуре 1050°С, что подтверждает тезис о том, что ТЭДС не генерируется на участках

термоэлектродов, находящихся при постоянной температуре.

Для кабельной ТП типа ХА после термоциклирования (рис. 4) видно четкое изменение характеристик участков, находившихся при максимальной температуре. Для ТП после термоударов (рис. 6) максимальные изменения проявились на участках выхода из печи. В зоне максимального появления ТЭН для ТП ХА №2 температура составляла от 500°C до 400°C. Такие изменения можно объяснить возникновением обратимой неоднородности в хромеле, так как в этом диапазоне температур в хромеле происходит ближнее упорядочивание [3].

В целом по результатам исследований можно отметить, что ТЭН, возникающая в ТП типа НН, вызывает в три раза меньшее отклонение от истинной температуры на уровне 200°C, чем ТЭН, возникающая в ТП типа ХА. Влияние ТЭН, развившейся после термоударов, на показания ТП типа НН и ПП сравнимо по величине, о чем говорят результаты исследования их однородности (рис. 7 и 8)

По определению (4) неопределённость измерения это параметр, связанный с результатом измерения, характеризующий дисперсию значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине. Расширенная неопределённость калибровки всех термопар ПП, НН и ХА, подвергавшихся температурному воздействию, для фиксированной глубины погружения, т.е. без учета влияния ТЭН, при температуре 200°C составила  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Причём при определённых глубинах погружения результат калибровки совпадает с результатом начальной калибровки, а её неопределённость равна во всех случаях неопределённости начальной калибровки. Если же учесть влияние ТЭН, т.е. рассчитать расширенную неопределённость калибровки термопар для любой глубины погружения, то её величина составит:  $\pm 0.6^\circ\text{C}$  для ТП НН №1,  $\pm 1.5^\circ\text{C}$  для ТП ХА №1,  $\pm 0.9^\circ\text{C}$  для ТП ХА №2 и  $\pm 0.35^\circ\text{C}$  для ТП НН №2 и ТП ПП №1.

Как видно из приведенных данных ТЭН во всех случаях вносит определяющий вклад в расширенную неопределённость. Следует отметить, что при более высоких температурах влияние ТЭН, её вклад в неопределённость

измерения температуры может быть еще более существенным и значимым.

Полученные результаты неплохо согласуются с результатами сравнения долговременной стабильности ТП ПП, НН и ХА различными авторами, утверждающими, что стабильность ТП НН близка к стабильности платиновых ТП и намного превосходит стабильность ТП ХА [5].

## 5. ВЫВОДЫ

ТЭН является одним из основных источников погрешности измерений температуры с помощью ТП, особенно при высоких температурах и наличии больших градиентов. Поэтому необходимо исследовать ТЭН до и после использования ТП и, анализируя характер ТЭН и профиль температурного поля в рабочих условиях, оценивать неопределённость результата измерения с учетом неопределённости, вносимой ТЭН.

Следует иметь в виду, что при поверке или калибровке ТП при наличии ТЭН температурное поле, в котором находится поверяемая ТП, должно соответствовать температурному полю, в котором ТП эксплуатируется. В противоположном случае возможно появление существенных неопределённостей поверки или калибровки.

Соблюдение этого требования далеко не всегда возможно. В частности, поэтому в стандартах США (ASTM E220) вообще не рекомендуется производить поверочные и калибровочные процедуры, а предлагается просто заменять эксплуатировавшиеся ТП на новые.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Rosch, W.** et al. Damage of Fine-Diameter Platinum-Sheathed Type R Thermocouples at Temperatures Between 950 and 1100 °C. // *TMCSI*, 6, Part 1, AIP, NY, 1992.
2. **Борн М.** Атомная физика. // М.: Мир, 1965.
3. **Рогельберг И.Л., Бейлин В.М.** Сплавы для ТП: Справочник. // М.: Металлургия, 1983
4. **Expression of Uncertainty of Measurement in Calibration.** // EA-4/02 European co-operation for Accreditation, 2002.
5. **R. E. Bentley.** Irreversible thermoelectric changes in type K and type N thermocouple alloys within Nicrosil-sheathed MIMS cable. // *J. Phys. D.*, 22:1908-15, 1989