

Теория термоэлектричества и методика периодической поверки термоэлектрических преобразователей.

Белевцев А.В., Каржавин А.В., Каржавин В.А.
Производственная компания «Тесей», г. Обнинск.

Основная часть всех температурных измерений в промышленности и научных исследованиях приходится на долю термоэлектрических преобразователей (ТП), термочувствительными элементами которых являются термопары. Метод измерения температуры с помощью термопары основан на явлении Зеебека: в электрической цепи, состоящей из последовательно соединённых различных проводников, возникает электрический ток, если в местах контактов поддерживается различная температура. Отсутствие понимания физической основы явления приводит к неправильной эксплуатации ТП и получению недостоверных результатов. Одним из способов повышения точности измерений является периодическая поверка ТП. Для понимания того, что же такое поверка, т.е. что же мы определяем при её проведении, вернёмся к физической основе явления Зеебека.

Упрощенно, но вполне достаточно для понимания физической основы, возникновение термо-э.д.с. в металлах и сплавах можно объяснить на основе теории электронного газа П. Друде, где распределение электронов по скоростям внутри проводника описывается статистикой Максвелла-Больцмана. В модели Друде [1, с.317-328] металл рассматривается как решетка атомов, на внешних орбиталях которых находятся валентные электроны, слабо связанные электромагнитными силами с ядром атома. Валентные электроны можно считать свободными частицами, т.к. они легко могут переходить от одного атома к другому. В металлах эти электроны называют еще электронами проводимости. Система свободных электронов подчиняется определенным статистическим закономерностям и находится в равновесии при отсутствии внешних воздействий. Средняя скорость электронов равновесной системы равна нулю, хотя каждый из электронов обладает конечной энергией и скоростью, пропорциональной локальной температуре металла.

При изменении температуры вдоль проводника система электронов отклоняется от равновесного состояния. Электроны в области горячего конца проводника приобретают более высокие кинетические энергии и скорости, а их средняя скорость становится отличной от нуля и направлена в сторону области с более низкой температурой. Поскольку электроны являются носителями заряда, наличие такой скорости приведет к возникновению электрического тока. Но электрическая цепь разомкнута, и поэтому электрический ток существует лишь до тех пор, пока в более холодной области не накопится заряд (т.е. на концах проводника будут разные количества электронов), достаточный для создания замедляющего электрического поля. Это поле противодействует дальнейшему накоплению заряда и в точности компенсирует влияние градиента температуры на среднюю скорость электронов. Когда достигается новое равновесное состояние, электрический ток прекращается, средняя скорость электронов снова равна нулю.

Таким образом, при наличии градиента температуры в проводнике возникает электрическое поле, направленное навстречу градиенту температуры. Различие в числе электронов на концах проводника и ток замкнутой цепи существуют до тех пор, пока есть градиент температуры. Соответственно, градиент потенциала электрического поля, собственно и являющийся термоэлектродвижущей силой, не может возникнуть без температурного градиента. Авторы [2, с.16] [3, с.269] считают этот механизм основной причиной возникновения термо-э.д.с. и называют его **диффузионной составляющей термо-э.д.с.** Она доминирует в чистых металлах при температурах выше температуры Дебая (характеристическая температура, при которой для данного вещества становятся существенными квантовые эффекты) и является основным механизмом возникновения термо-э.д.с. во всем температурном диапазоне применения для сплавов с содержанием легирующих элементов в несколько процентов.

Величина термо-э.д.с. вырабатываемая однородным участком проводника A , равна:

$$E_A(T) = \int_{T_1}^{T_2} S_A(T) dT \quad (1)$$

Откуда понятно, что локальная чувствительность такого участка равна:

$$S_A(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E(T)}{\Delta T} = \frac{dE}{dT} \quad (2)$$

Формула (2) выражает абсолютный коэффициент Зеебека локального участка, *физическое свойство всех электропроводящих материалов*, которое не зависит от наличия любого другого материала в цепи.

Термо-э.д.с. можно также представить как:

$$E_A(X) = \int_{X_1(T_1)}^{X_2(T_2)} S_A(T) \frac{dT}{dX} dX \quad (3)$$

откуда видно, что термо-э.д.с., вырабатываемая участком термоэлектрода (X_2, X_1) с разностью температур $\Delta T = T_2 - T_1$, генерируется на каждом участке термоэлектрода dx , и ее значение пропорционально градиенту температуры на данном участке.

В практических целях обычно используют средний коэффициент Зеебека, равный в любое время на определенном участке между точками 1 и 2 термоэлектрода:

$$S_A(T_A) = E_{12} / (T_2 - T_1) \quad (4)$$

Здесь E_{12} суммарная термо- э.д.с. генерируемая между концами отрезка X_1 и X_2 , температуры в этих точках соответственно равны T_1 и T_2 . T_A это локальная средняя температура, $(T_1 + T_2)/2$. Это простое выражение представляет локальный средний коэффициент Зеебека локального отрезка, независимо от его ширины и функциональной формы $S(T)$. Как определено формулой (4), реальная позиция, где S_A мгновенно применяется в узком сегменте, буквально не определена, но для большинства целей произвольно и соразмерно задается как $X_A = (X_1 + X_2)/2$.

Термо-э.д.с. цепи, состоящей из двух проводников А и В, спаи которых находятся при температурах T_1 и T_N , а вдоль проводников имеется возрастающая последовательность температур изотермических участков $T_1 > T_2 > \dots > T_n$, равна алгебраической сумме термо-э.д.с. развиваемой между этими участками:

$$E_{AB}(T_1, T_N) = E_{AB}(T_1, T_2) + E_{AB}(T_2, T_3) + \dots + E_{AB}(T_{N-1}, T_N) \quad (5)$$

Математически зависимость термо-э.д.с. от температуры для термопары состоящей из изотропных термоэлектродов представляется в интегральном виде как:

$$E_{AB} = \int_{T_1}^{T_N} S_{AB}(T) dT \quad (6)$$

Коэффициент Зеебека пары проводников AB - S_{AB} , представляет собой разность коэффициентов Зеебека материала А и материала В:

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (7)$$

Коэффициент Зеебека S_{AB} , характеризующий изменение E_{AB} в зависимости от температуры, называют также коэффициентом термо-э.д.с., дифференциальной термо-э.д.с. или чувствительностью термопары. Для большинства пар металлов и сплавов S_{AB} имеет порядок $10^5 - 10^4$ В/К.

В практической термометрии электроды термопар имеют неодинаковый по длине коэффициент термо-э.д.с. Это - одно из общих проявлений неоднородности физических свойств реальных материалов и сплавов, обусловленной колебаниями состава и структуры получило название термоэлектрической неоднородности (ТЭН)[2, с.229]. Исходная ТЭН термоэлектродной проволоки возникает при её изготовлении и развивается в процессе изготовления термоэлектродов и термопар и представляет собой, как правило, небольшие колебания термо- э.д.с. ТЭН термоэлектродов работавших термопар есть результат наложения

исходных неоднородностей и неоднородностей, развивающихся в процессе эксплуатации вследствие: потери компонентов сплава за счёт избирательного окисления, испарения или связывания в соединения; поглощения элементов извне при взаимодействии с изолирующими материалами и окружающей средой; рекристаллизации, роста зерна; превращений в твёрдом состоянии (упорядочения, распада твёрдого раствора). Важно заметить, что неоднородность может возникнуть как сразу при начале применения, так и в процессе использования.

Для неоднородных термоэлектродов коэффициент Зеебека является функцией не только температуры T , но и координаты по длине X :

$$\delta S(T, X) = S(T, X) - S_n(T) \quad (8)$$

Эта функция отклонения выражает изменение коэффициента Зеебека, вдоль термоэлектрода или термопары относительно опорной функции S_n . Приведённое соотношение описывает ТЭН в общем виде. Его удобно изобразить как поверхность [4], рис. 1. Здесь неоднородность коэффициента Зеебека это отклонение от определенной нормы, $S_n(X_{исл}, T_{исл})$, которая является средним коэффициентом Зеебека на нормальном, неповрежденном участке внутри исследуемого отрезка $X_{исл}$ при температуре $T_{исл}$. Выбор опорной функции $S_n(T)$, важен для определения неоднородности. Логично чтобы это было среднее значение коэффициента Зеебека, однако его определение в «чистом» виде для бесконечно малого участка невозможно. На практике, в качестве опорной используется функция, определённая для конкретного участка термопары, путем градуировки. Либо, с удовлетворительной точностью, применяется номинальная статистическая характеристика. Каждый профиль строится как $(1 + \delta S)$, δS определяется по формуле:

$$\delta S(X, T_{исл}) = \frac{S(X, T_{исл}) - S_n(X_{исл}, T_{исл})}{S_n(X_{исл}, T_{исл})} \quad (9)$$

Совокупность таких профилей построенных при разных температурах и дает нам поверхность изображенную на рис. 1. Однородная термопара имеет постоянный профиль относительной неоднородности, от начала до конца.

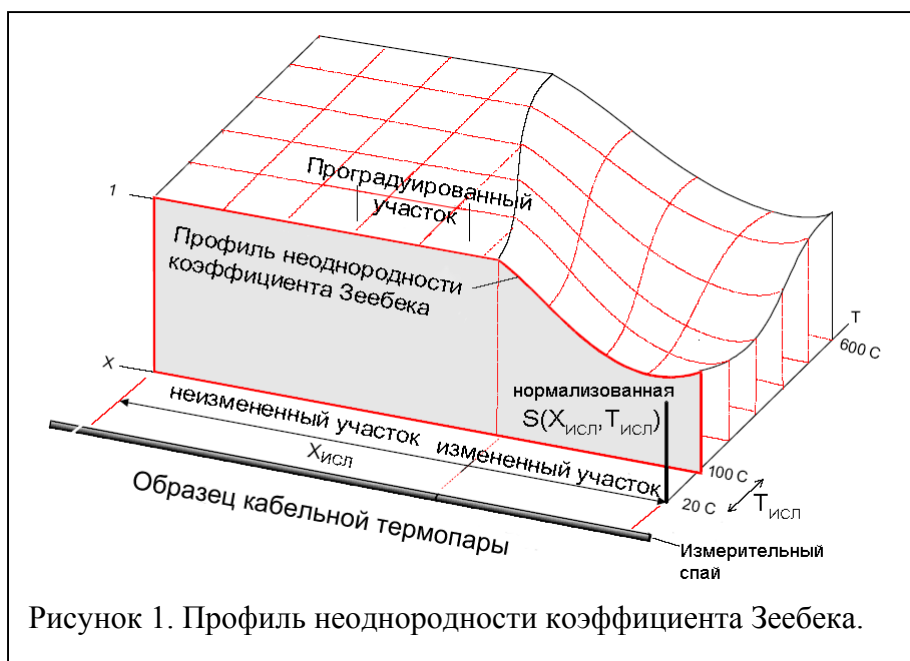


Рисунок 1. Профиль неоднородности коэффициента Зеебека.

Фиксируемое при проведении исследований изменение термо-э.д.с. относительно номинальных или первоначальных значений, является только очевидным признаком ТЭН, так как величина термо-э.д.с. является сопряженной функцией действительного профиля неоднородности и конкретного температурного профиля, с помощью которого она получена.

Интегральная термо-э.д.с. E развиваемая на участке X_1 , X_2 неоднородной термопары

помещенной в температурное поле $T(X)$ с градиентом ΔT , равна:

$$E(T_1, T_2) = \bar{E}_n(T_1, T_2) + \int_{T_1}^{T_2} \delta S[X(T), T] dT = \bar{E}_n(T_1, T_2) + \delta E(T_1, T_2) \quad (10)$$

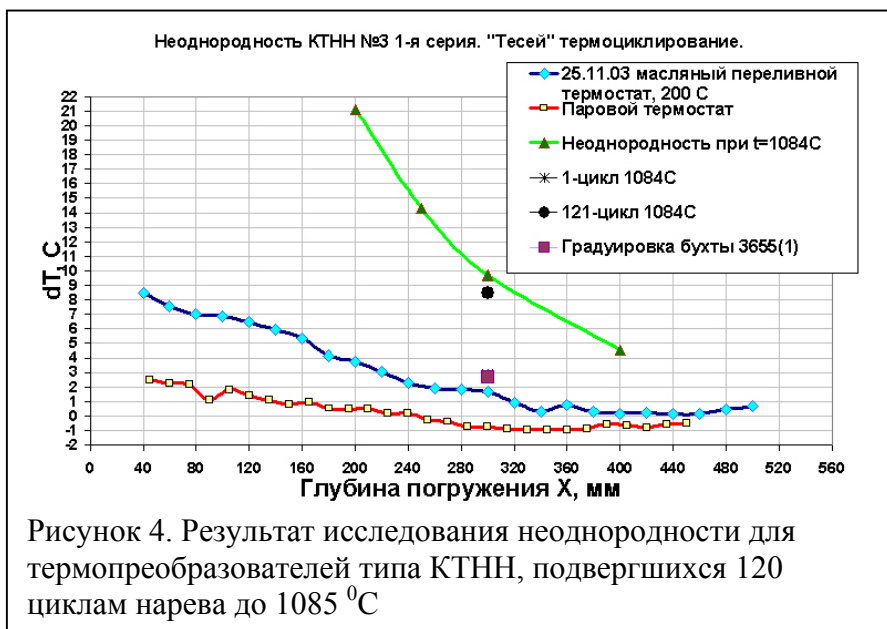
Каждый, в общем неоднородный термоэлектрод, может быть рассмотрен, как цепь нескольких локально однородных участков, каждый произвольной длины и с заданными

температурами на концах. В этом случае, как говорилось выше, напряжение, возникающее на концах термопары, это сумма термо-э.д.с. от всех участков с различной температурой на концах (5). Участки с постоянной температурой, не генерируют термо-э.д.с.

Для примера результатов появления неоднородности можно привести результаты исследования платинородиевых термопар [5] рис3. Исследовались кабельные термопары с минеральной изоляцией в оболочке из платина-10% родий. Внешний диаметр был равен 0.13мм, диаметр термоэлектродов 0.08 мм. Термопары изменяли свои показания больше чем 80С в зависимости от величины и места приложенного градиента температуры. Изменение характеристик термопары было вызвано ТЭН образовавшейся в результате взаимодействия термоэлектродов со сталью AISI 304 и сплавом Инконель 625. Величина и характер изменений также зависели от способа отжига.



Показательны и результаты исследования ТЭН, образовавшейся в результате многократного термоциклирования, кабельных термоэлектрических преобразователей типа КТНН диаметром 3мм полученные авторами (рис.4). Один термоцикл включал в себя нагрев до 1085°C, затем охлаждение до 660°C и 420°C, на каждом уровне температуры производилась выдержка в течение 1 часа.



Так как общее значение термо-э.д.с., генерируемое неоднородной термопарой зависит от (обычно) неизвестного температурного распределения вдоль термоэлектродов, неоднородная термопара не может быть градуирована, в общем смысле этого. «Градуировка» неоднородной термопары, произведенная с высокой точностью для одного температурного распределения, даст недостоверные результаты при измерении в другом температурном поле. Градуировка, осуществляемая без уверенности в однородности термопары, не определена вне зависимости от того, с какой точностью она осуществлена. И это крайне важно понимать.

Градуировка, как и поверка, строгой однородной термопары может быть проведена с любой выбранной точностью, без знания налагаемого температурного профиля и глубины погружения. Традиционная поверка, в частности поверка ТП по ГОСТ 8.338-2002 проводится с

заданной точностью и неизвестным температурным распределением, приложенным к неопределенному участку термопары, считающему однородным. Термоэлектрическая однородность термоэлектродов не исследуется. Такой подход можно понять и принять для первичной поверки ТП, но он приводит к заведомо ложным результатам при периодической поверке ранее эксплуатировавшихся, а значит неизбежно приобретших ТЭН термоэлектрических преобразователей. На нецелесообразность периодической поверки в лабораторных условиях (читай по методике ГОСТ 8.338-2002) указывается в международных нормативных документах. Так в стандарте ASTM International E220-02, регламентирующем калибровку ТП методом сравнения, вообще не рассматривается возможность калибровки ранее эксплуатировавшихся ТП, т.к. возникшая неоднородность не может быть идентифицирована или определена количественно стандартными методами калибровки. Аналогичная точка зрения изложена в рекомендациях (EAL-G31) Европейской ассоциации по аккредитации лабораторий для гармонизации процесса калибровки (поверки) ТП в различных лабораториях.

Исследование неоднородности (в отличие от градуировки однородной термопары) не может напрямую улучшить точность измерений термопары, и не может, в общем, точно скорректировать результаты измерений. Однако, важное преимущество исследования неоднородности, это подтверждение того факта, что точная градуировка и точные измерения, в самом деле, возможны, или, в случае оценки неоднородности эксплуатировавшегося ТП, установление того, что градуировка не была изменена ТЭН во время использования более чем на определённую величину для конкретных участков ТП.

Таким образом, для оценки достоверности результатов измерения температуры с помощью термоэлектрических преобразователей необходимо:

- Отметить действие ГОСТ 8.338-2002 в части периодической поверки;
- Разработать методику и эталонные средства измерения температуры для проведения периодической поверки ТП непосредственно на термометрируемом объекте;
- Разработать методику периодической оценки достоверности показаний ТП на основе исследования его неоднородности;

В настоящее время компания «Тесей» ведёт разработку методик и эталонных средств измерения, часть достигнутых результатов будет представлена на конференции.

1. Борн М. Атомная физика. М.: Мир, 1965.
2. Рогельберг И.Л., Бейлин В.М. Сплавы для термопар. Справочник. М.: Металлургия, 1983
3. Куин Т. Температура. М.: Мир, 1985.
4. Reed R.P. "The Effect of Interrogating Temperature Profile in the Seebeck Inhomogeneity Method of Test (SIMOT)," Proc.: *TMCSI*, 7, Part 1, AIP, NY, 2003, pp. 491-496
5. 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, pp. 569-574.