

# Термоэлектрические преобразователи температуры. Теория, практика, развитие. (ОБЗОР)

**Авторы:** Белевцев А.В., Богатов В.В., Каржавин А.В., Петров Д.В., Улановский А.А.  
**Под общей редакцией Каржавина А.В. ПК «Тесей» г. Обнинск.**

## Введение

Температура – физическая величина, описывающая тепловое состояние термодинамической системы. Под термодинамической системой понимается совокупность материальных тел, находящихся в механическом и тепловом взаимодействии друг с другом и окружающими систему внешними телами. С точки зрения молекулярно-кинетических представлений температура характеризует интенсивность теплового движения молекул. Из приведённых определений следует, что температуру невозможно измерить непосредственно. Для измерения температуры используют её однозначные связи с другими физическими величинами такими как: объём, давление, электрическое сопротивление, электродвижущая сила, интенсивность излучения и т. п. Датчики, реализующие связь температуры с одной из упомянутых физических величин, называют преобразователями температуры или термопреобразователями.

Основная часть всех температурных измерений в промышленности и научных исследованиях приходится на долю термоэлектрических преобразователей [1, с.8], принцип действия которых основан на явлении Зеебека. Понимание физической основы явления крайне важно для правильной эксплуатации преобразователей и повышения точности измерения температуры. Все основные эксплуатационные характеристики термоэлектрических преобразователей определяются свойствами термоэлектродных материалов, образующих термопару. Обоснованный выбор типа термоэлектрического преобразователя, вида защитной арматуры и её конструкции позволяет более точно измерять и регулировать температуру технологического процесса, что, в свою очередь, повышает качество конечного продукта, снижает затраты на его производство и обеспечивает его безопасное проведение.

## 1. Из теории термоэлектричества

**Явление Зеебека.** В 1821 году немецкий ученый, уроженец г. Ревеля (ныне Таллинн), Т.Й. Зеебек (1770-1831) обнаружил [1], что если спаи двух разнородных металлов, образующих замкнутую электрическую цепь, имеют неодинаковую температуру ( $T_1 > T_2$ ), то в цепи возникает электрический ток (рис. 1а). Изменение знака разности температур спаев ( $T_1 < T_2$ ) сопровождается изменением направления тока. С позиции сегодняшних знаний принята более общая формулировка явления: в электрической цепи, состоящей из последовательно соединённых различных проводников, возникает электрический ток, если в местах контактов поддерживается различная температура.

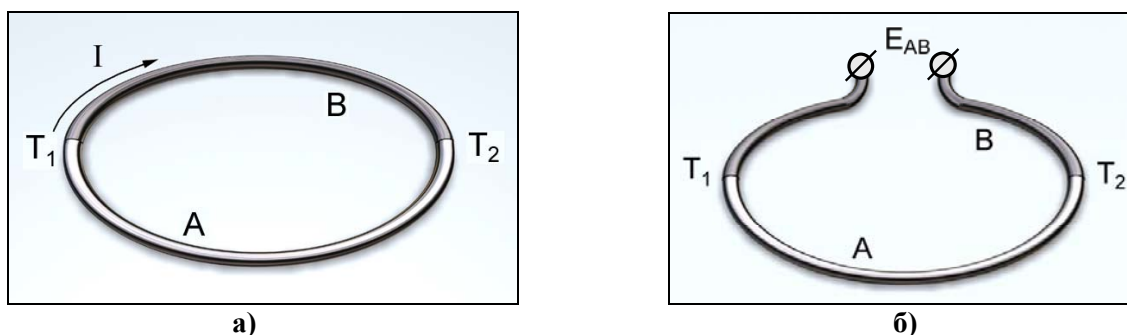


Рис. 1. Термопара (термоэлемент).

Эту цепь принято именовать термоэлементом, а в термометрии - термопарой.

При разрыве одного из проводников на концах цепи возникает разность потенциалов, получившая название термоэлектродвижущей силы (термо-э.д.с.) пары АВ которую обозначают  $E_{AB}$  (рис.1б). Величину термо-э.д.с. можно представить в виде:

$$E_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} S_A dT - \int_{T_1}^{T_2} S_B dT = \int_{T_1}^{T_2} S_{AB} dT \quad (1)$$

$S_A$  и  $S_B$  – представляют собой коэффициенты термо-э.д.с. материала А и материала В, равные разности потенциалов, возникающей на концах проводника А и проводника В при их размещении в температурном поле с градиентом температуры, равным единице (при разности температур на концах проводника в один кельвин). Коэффициент термо-э.д.с. является характеристикой конкретного материала и зависит от температуры и состава материала.

Коэффициент термо-э.д.с. пары проводников АВ  $S_{AB}$ , представляет собой разность коэффициентов термо-э.д.с. материала А и материала В:

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (2)$$

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

Нередко в технической литературе и в практической термометрии бытует ошибочное мнение о том, что термо-э.д.с. возникает в области спая двух проводников. Однако появление термо-э.д.с. обусловлено физическими процессами в однородном проводнике при наличии градиента температуры. Упрощенно, возникновение термо-э.д.с. в металлах и сплавах можно объяснить на основе теории электронного газа П. Друде (1900 г.), где распределение электронов по скоростям внутри проводника описывается статистикой Максвелла-Больцмана. Более точная модель, учитывающая квантово-механические эффекты и описывающая распределение электронов по скоростям статистикой Ферми-Дирака, была предложена Зоммерфельдом (1928 г.). Но для понимания механизма возникновения термо-э.д.с. достаточно теории Друде.

В модели Друде [2, 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. А в замкнутой цепи, составленной из двух разнородных проводников, будет течь электрический ток. 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 [1, с.16] [4, 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.

Такой подход согласуется с современными представлениями физики твердого тела [3, с.257-260], термо- и электродинамики сплошных сред [5, с.97; 147-148], и лежит в основе многих работ по термоэлектрической термометрии [1, 4, 6–10].

Для чистых металлов при низких ( $<273\text{K}$ ) температурах существенна и **вторая составляющая возникновения термо-э.д.с. - фононная**. Вблизи нагретого конца проводника увеличивается энергия тепловых колебаний атомов, что приводит к распространению колебаний в сторону более холодного конца. Фононы - кванты энергии колебаний кристаллической решетки, сталкиваясь с электронами, передают им часть своей энергии и как бы увлекают их за собой, создавая направленное движение носителей тока от более нагретого конца проводника к более холодному. Величина фононной составляющей термо-э.д.с. сначала растет при увеличении температуры вследствие роста равновесной концентрации фононов, а затем уменьшается из-за увеличения числа фонон-фононовых столкновений. Максимальный вклад фононной составляющей в величину результирующей термо-э.д.с. приходится у металлов на область температур от  $0,1T_d$  до  $0,2 T_d$ , где  $T_d$  – температура Дебая. Необходимо отметить, что уже при температурах близких к  $0^\circ\text{C}$  фононная составляющая термо-э.д.с. в металлах близка к нулю.

Некоторые авторы выделяют еще одну составляющую термо-э.д.с. термопары, обусловленную контактной разностью потенциалов. Контактная разность потенциалов возникает при соприкосновении двух разнородных металлов вследствие перехода электронов из одного металла в другой. Условием равновесия между соприкасающимися металлами является равенство полных энергий, соответствующих уровням энергии Ферми в металлах. Величина энергии Ферми – это минимальная энергия электронов, при которой все разрешенные энергетические уровни в атоме конкретного металла заполнены электронами. Энергия Ферми, теоретически, зависит от температуры. Поэтому скачок потенциала при переходе из одного металла в другой для сплавов, находящихся при разных температурах, неодинаков, и сумма скачков потенциала отлична от нуля, чем и объясняют возникновение термо-э.д.с. Одни авторы считают эту составляющую значимой [11, с.216-218], однако не приводят количественных значений, т.к. расчет уровней Ферми очень сложен. Другие авторы [12, с.69] считают ее основной причиной возникновения термо-э.д.с. При этом сторонники такого подхода сами отмечают слабую зависимость энергии Ферми от температуры, которая заметно проявляется на уровне  $10^4\text{ K}$ . Следует также отметить, что в физике твердого тела контактную разность потенциалов относят к поверхностным эффектам в металлах [3, с.359-362] и не связывают ее с механизмом возникновения термо-э.д.с.

Природу возникновения термо-э.д.с. в термопаре наглядно можно проиллюстрировать простым экспериментом. Возьмем термопару, которой длительное время измеряли температуру в печи. У неё величина генерируемой термо-э.д.с. существенно отклонилась от начальных значений. Это произошло из-за структурных и химических изменений в материале термоэлектродов на участках, находившихся внутри печи и в зоне футеровки (зона основного градиента температуры). Увеличим глубину погружения термопары в печь так, чтобы рабочий спай и участки, подвергавшиеся воздействию температуры, т.е. участки, на которых произошли структурные изменения, оказались внутри печи, где температура практически постоянна. В этом случае в зону градиента температуры (футеровка печи) попадает «свежий» участок термопары, не подвергавшийся воздействию температуры. Значение генерируемой термо-э.д.с. станет равно первоначальному. Если бы

источником термо-э.д.с. являлся горячий спай, то изменение глубины погружения термопары не привело бы к описанному эффекту. Этот эксперимент подтверждает тезис известного специалиста в области термометрии Терри Куина о том, что «...во всяком хорошем устройстве для измерения температуры термопарой, где соединение двух электродов находится в области постоянной температуры, роль спая состоит лишь в создании электрического контакта. Каким образом он выполнен и имеется ли диффузия одного сплава в другой в области спая, не имеет значения для величины термо-э.д.с., развивающейся в области температурного градиента» [4, с.273].

Отсутствие однозначности в теории возникновения термо-э.д.с. обусловлено чрезвычайной сложностью механизмов процесса. Термо-э.д.с. реального металла зависит от распределения электронов по скоростям (энергиям), связанного с температурой и энергией Ферми, строения решетки металла, интенсивности ее колебаний, механизмов рассеяния носителей тока на реальной решетке, примесных атомах, фононах, и между собой. Сегодняшних знаний о причинах возникновения термо-э.д.с. недостаточно для её точного вычисления. Сложность связей приводит к тому, что коэффициенты термо-э.д.с. различных металлов и сплавов значительно отличаются друг от друга и от теоретически предсказанных значений. Но именно это различие было открыто Зеебеком и используется для измерения температуры с помощью термопар.

Недостаточное знание внутреннего механизма явления не мешает его правильному практическому использованию, что подтверждается экспериментальными законами термоэлектрических цепей. Понимание физической основы возникновения термо-э.д.с. в проводниках делает очевидными **три основных правила (закона) обращения с термоэлектрическими цепями.**

**Правило Магнуса (закон однородной цепи).** Электрический ток не может возникнуть в замкнутой цепи за счет перепадов температур, если цепь состоит из одного изотропного проводника:

$$E_{AA}(T_1; T_2) = 0 \quad (3)$$

Следствием этого является то, что термо-э.д.с. в цепи, образованной парой разнородных изотропных проводников зависит только от температуры спаев и не зависит от распределения температуры по длине проводников. Законом однородной цепи обусловлено применение наиболее распространенной схемы подключения термопары, когда на одном из спаев (свободные концы) поддерживается постоянная температура, а рабочий спай находится при измеряемой (рис.2а-1). При этом величина термо-э.д.с. является функцией только измеряемой температуры.

**Правило промежуточных металлов (закон аддитивности показаний по материалам).** Алгебраическая сумма термо-э.д.с. в цепи, состоящей из любого числа различных проводников, равна нулю, если вся цепь находится при одной температуре:

$$E_{AC}(T_1, T_1) = E_{AB}(T_1, T_1) + E_{BC}(T_1, T_1) = 0 \quad (4)$$

Из закона следует важное практическое свойство термопар : введение в цепь, состоящую из двух разнородных проводников А и В, спаи которых находятся при температуре  $T_1$ , третьего проводника С, имеющего постоянную температуру по всей своей длине (например,  $T_1$  или  $T_2$ ), не изменит термо-э.д.с.  $E_{AB}(T_1, T_2)$ . Это свойство позволяет включать в цепь измерительный прибор и служит основанием для использования так называемых удлиняющих (например, медных) проводов (рис.2а-2).

**Правило последовательных температур (закон аддитивности показаний по температурам).** 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:

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

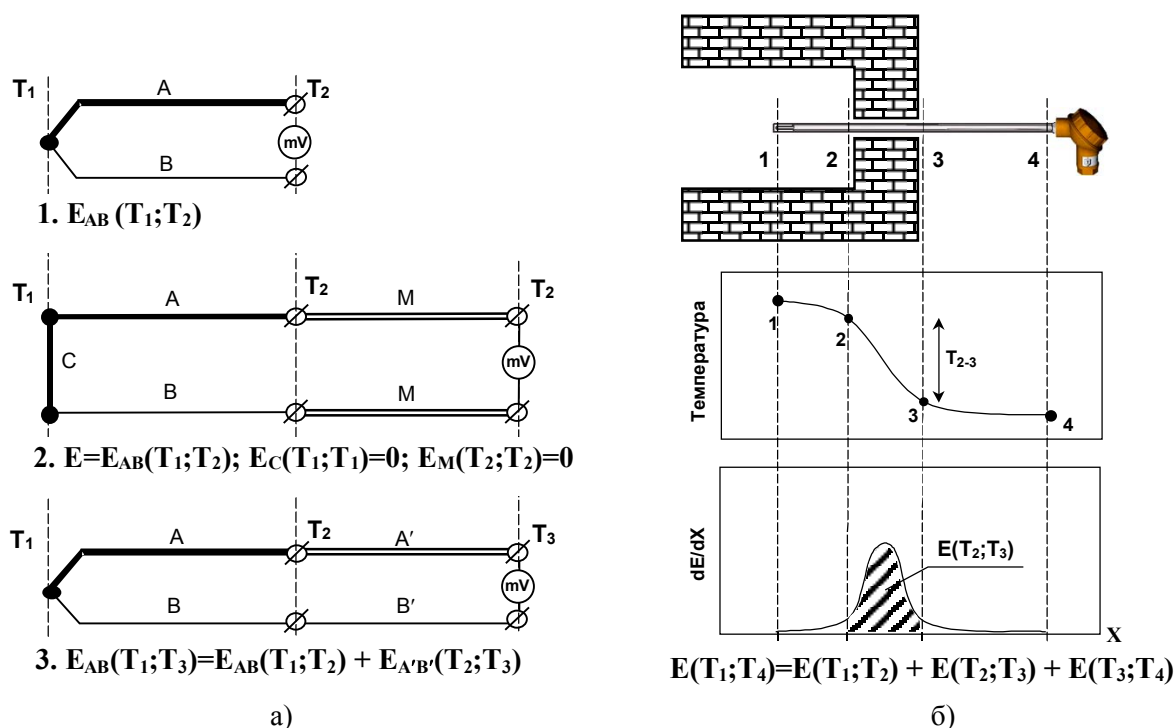
Математически зависимость термо-э.д.с. от температуры, представляемая в интегральном виде как:

$$E_{AB}(T) = \int_{T_1}^{T_2} S_{AB}(T) \cdot dT, \quad (6)$$

может быть представлена также в виде зависимости

$$E_{AB}(X) = \int_{X_1(T_1)}^{X_2(T_2)} S_{AB} \frac{dT}{dx} dx, \quad (7)$$

из которой видно, что термо-э.д.с. по длине термоэлектродов ( $X_2 - X_1$ ) генерируется на каждом участке термоэлектродов  $dx$ , и ее значение пропорционально градиенту температуры на данном участке.



**Рис. 2. Термоэлектрические цепи:**

- а) Схемы включения термопар в измерительную цепь;  
 б) Распределение температуры и электрического потенциала по длине термоэлектродов; зона градиента температуры на участке “2-3” – основной источник термо-э.д.с. термопары.

Приведенная формула иллюстрирует правило последовательных температур и подтверждает, что основной вклад в значение термо-э.д.с. дают участки термоэлектродов, где происходит наибольшее изменение температуры (рис. 2б). Используя данное правило, можно вносить поправки на температуру свободных концов и применять компенсационные провода (свои для каждого типа термопары, рис. 2а-3).

Знание вышеперечисленных правил и понимание природы возникновения термо-э.д.с. позволяют избежать многих, к сожалению, до сих пор достаточно широко распространенных, методических ошибок при измерении температуры термопарами, а также их проверке на соответствие номинальным характеристикам.

Помимо явления Зеебека практическое значение в термометрии имеют еще два термоэлектрических эффекта - явления Пельтье и Томсона.

**Явление Пельтье** (1834 г., рис. 3а) заключается в том, что в зависимости от направления электрического тока при его протекании через цепь, составленную из разнородных проводников, в

месте контакта проводников происходит выделение или поглощение тепла. Количество выделившейся или поглотившейся в спайе теплоты  $Q_{AB}$  пропорционально заряду  $q$ , прошедшему через спай:

$$Q_{AB} = \pi_{AB} \cdot q = \pi_{AB} \cdot I \cdot \tau, \quad (8)$$

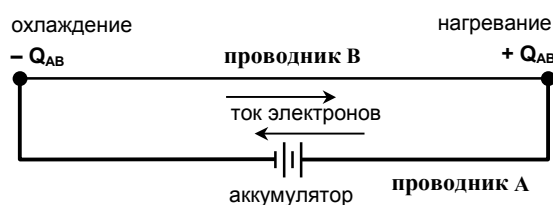
где  $\pi_{AB}$  – коэффициент Пельтье, В;  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – время, с.

Эффект Пельтье проявляется именно в спайе термопары, что позволяет использовать его для таких практических задач, как контроль качества рабочего спая [13] и диагностика качества заделки рабочего спая на термометрируемом объекте [14].

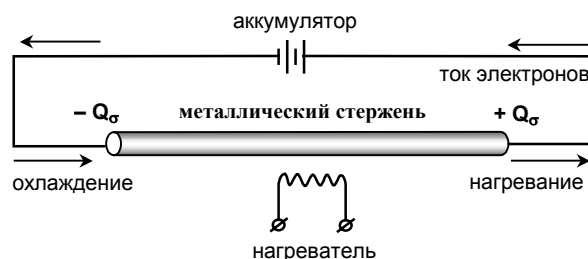
**Явление Томсона** (1856 г., рис.3б) заключается в том, что в зависимости от направления тока при его прохождении по однородному проводнику, вдоль которого имеется градиент температуры, в проводнике выделяется или поглощается тепло. Эта теплота выделяется (поглощается) в дополнение к выделяющейся теплоте Джоуля-Ленца (резистивный нагрев). Количество теплоты Томсона  $Q_\sigma$  пропорционально силе тока  $I$  и градиенту температуры  $\Delta T$ :

$$Q_\sigma = \sigma \cdot I \cdot \Delta T \cdot \tau, \quad (9)$$

где  $\sigma$  – коэффициент Томсона, В/К<sup>-1</sup>.



а) Явление Пельтье



б) Явление Томсона

Рис. 3. Схемы, поясняющие явления Пельтье и Томсона.

В замкнутой цепи, по которой протекает ток, при наличии градиента температуры возникают все три термоэлектрических явления, связанных между собой соотношениями Кельвина:

$$\sigma = T \frac{dS}{dT} \quad (10)$$

$$S(T) = \int_0^T \sigma \frac{dT}{T} \quad (11)$$

$$\pi = T \cdot S_{AB} \quad (12)$$

Приведённые соотношения, позволяют определять величину любого из трёх явлений, если известна величина хотя бы одного из них, и если абсолютная термо-э.д.с.  $S$  известна в небольшом интервале температур вблизи  $T$ . Значение  $S$  можно определить по температурной зависимости теплоты Томсона, измеренной калориметрическим методом.

Если известен абсолютный коэффициент термо-э.д.с. хотя бы материала одного проводника, возможно определение абсолютного коэффициента всех проводников по результатам измерений термо-э.д.с. относительно этого проводника. В качестве такого материала при низких температурах принимается свинец, а при средних и высоких температурах – платина. Они используются как эталоны.

Для практических целей интегральное представление термо-э.д.с. термопары для заданной температуры  $T$  может быть с заданной точностью аппроксимирована в рабочем диапазоне температур термопары в виде полинома  $n$ -ой степени:

$$E(T) = A_1T + A_2T^2 + \dots + A_nT^n \quad (13)$$

при условии, что свободный спай термопары находится при 0 °С.

Таблицы номинальных статических характеристик по ГОСТ 6616-94 [15] и ГОСТ 8.585-2002 [16] рассчитываются с использованием полиномов. Индивидуальные статические характеристики  $E(T)$  конкретной термопары, полученные методом сличения с эталонной термопарой или в реперных точках, также могут быть представлены в виде полиномов, по которым можно рассчитать таблицы значений термо-э.д.с. для любой температуры в пределах рабочего диапазона.

## **2. Преобразователи термоэлектрические, основные типы и области применения**

Широкому применению в промышленности и научных исследованиях термоэлектрические преобразователи (далее ТП) обязаны в первую очередь своей простоте, удобству монтажа, возможности измерения локальной температуры. К числу достоинств ТП относятся также широкий диапазон измеряемых температур, малая инерционность, возможность измерения малых разностей температур.

Межгосударственный стандарт ГОСТ 6616-94 «Преобразователи термоэлектрические. Общие технические условия» введён в действие в качестве государственного стандарта РФ с 1 января 1999 г. В этом стандарте определены понятия термоэлектрического преобразователя и термопары. Термоэлектрические преобразователи – устройства с металлическими термопарами в качестве термочувствительных элементов, предназначенные для измерения температуры от минус 270 до плюс 2500 °С. Термопара – два проводника из разнородных материалов, соединённых на одном конце и образующих часть устройства, использующего термоэлектрический эффект для измерения температуры. В стандарте нормализованы требования к двенадцати типам ТП, некоторые из них представленные в табл. 1.

**Таблица 1**  
**Химический состав основных типов ТП и пределы измеряемых температур**

Тип термопары	Обозначение МЭК	Букв. обозн. НСХ	Химический состав термоэлектродов, мас. %		Пределы измеряемых температур		
			положительный	отрицательный	нижний	верхний	Кратковременно
Медь - константановая ТМКн	Cu-CuNi	T	Cu	Cu+(40-45)Ni+1.0Mn+0.7Fe	-200	350	400
Хромель-копелевая ТХК	-	L	Ni+ 9.5 Cr	Cu+(42-44)Ni+0.5Mn+0.1Fe	-200	600	800
Хромель - константановая ТХКн	NiCr-CuNi	E	Ni+ 9.5 Cr	Cu+(40-45)Ni+1.0Mn+0.7Fe	-200	700	900
Железо - константановая ТЖК	Fe-CuNi	J	Fe	Cu+(40-45)Ni+1.0Mn+0.7Fe	-200	750	900
Хромель-алюмелевая ТХА	NiCr-NiAl	K	Ni+ 9.5 Cr	Ni+1Si+2Al+2.5 Mn	-200	1200	1300
Нихросил-нисиловая ТНН	NiCrSi - NiSi	N	Ni+14.2Cr+1.4Si	Ni+4.4Si+0.1Mg	-270	1200	1300
Платинородий-платиновые ТПП13 ТПП10	-	R S	Pt+13Rh Pt+10Rh	Pt Pt	0	1300	1600
Платинородий-платинородиевая	-	B	Pt+30Rh	Pt+6Rh	600	1700	-
Вольфрамрений-вольфрамрениевые (А-1; А-2; А-3)	-	-	W+5 %Re	W+20 %Re	0	2200	2500

### **Примечания:**

1. Указанные буквенные обозначения номинальной статической характеристики (НСХ) термопар соответствуют обозначениям стандарта МЭК 584-1, кроме термопары хромель-копель (L), не нормируемой данным стандартом.

2. Термоэлектродные материалы обычно поставляются в соответствии с пределами допускаемых отклонений, нормированных для температур выше  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для измерения низких температур при заказе термоэлектродных материалов должны быть оговорены требования на допускаемые отклонения, соответствующие, как правило, 3 классу.

3. По стандарту ФРГ DIN 43710 тип L соответствует термопаре Fe-CuNi (железо-медьникель), отрицательный термоэлектрод которой ближе по составу к копелю. Ее значение термо-э.д.с. немного больше, чем у термопары железо-константан (J).

В ГОСТ 6616-94 п. 5.5 приведено требование: конструкция ТП и применяемые материалы должны обеспечивать стабильность ТП при воздействии температуры верхнего значения рабочего диапазона измерения в течение 2 часов. Изменение НСХ ТП не должно быть более  $\frac{1}{2}$  допускаемых отклонений [15, с.7]. Указанное требование не учитывается многими специалистами, полагающими, что на верхнем пределе рабочего диапазона измеряемых температур ТП будет работать если не тысячи, то хотя бы сотни часов, т.к. в прежнем издании ГОСТ 6616-74 указывался диапазон измеряемых температур при длительном применении термопар. Вообще, принято считать работу ТП длительной, если он работает от нескольких сотен до тысяч часов, и за этот срок изменение статической характеристики термопары по отношению к номинальной характеристике не превышает 1 %. Кратковременным применением считается работа ТП длительностью до 100 ч. За это время статическая характеристика термопары также не должна измениться больше, чем на 1 % [12, с.83]. На наш взгляд в ГОСТ 6616 необходимо ввести конкретные определения сроков работы, увязав их с ГОСТ 5632-72 «Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные», фактически регламентирующим срок службы защитных чехлов ТП. В этом стандарте под кратковременным сроком работы условно понимают время службы детали до 100 ч; под ограниченным сроком работы – от 100 до 1000 ч; под длительным сроком работы – от 1000 до 10 000 ч, под весьма длительным сроком работы - время значительно большее 10 000ч (обычно от 50 000 до 100 000ч).

Указанное положение ГОСТ 6616-94 позволяет производителям заявлять фактически завышенный верхний предел рабочего диапазона измеряемых температур. Например, для ТП типа ТХА в чехлах из стали 15Х25Т заявляют верхний предел рабочего диапазона измеряемых температур  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако, при этой температуре показания будут достоверными лишь в течение нескольких часов из-за свойств термоэлектродов, а защитный чехол разрушится через несколько десятков часов, т.к. температура начала интенсивного окисления у этой стали  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Необходимо также помнить, что все показатели надёжности (средний срок службы, наработка на отказ, гарантийные обязательства) нормируются для номинальной температуры применения – наиболее вероятной температуре эксплуатации ТП. Как правило, её принимают за 75 % от верхнего предела рабочего диапазона измеряемых температур.

В табл. 2 приведены рекомендуемые рабочие атмосферы для приведенных выше типов термопар, а также их дифференциальная чувствительность в указанных диапазонах температур [1, с.34].

Из табл. 2 следует, что универсальными термопарами являются: медь-константановая и железо-константановая. Первая не нашла широкого применения в промышленности из-за узкого диапазона температур в области выше  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Она используется, в основном, для измерения низких температур. Термопара типа J широко используется на Западе, но в России также не нашла широкого применения, по-видимому, из-за отсутствия производства высокочистого термоэлектродного железа. Кроме того, к недостаткам термопары можно отнести плохую коррозионную стойкость железного электрода и высокую чувствительность к деформации.

**Таблица 2**

**Рекомендуемые рабочие атмосферы**

Тип термопары	Рабочие атмосферы				Чувствительность в диапазоне температур	
	окислительная	восстановительная	инертная	вакуум	диапазон, $^{\circ}\text{C}$	dE/dT, мкВ/ $^{\circ}\text{C}$
ТМКн (Т)	++	+	+	+	0-400	40-60
ТХК	++	—	+	+	0-600	64-88
ТХКн (Е)	++	—	+	+	0-600	59-81



ТЖК ( J )	++	++	+	+	0-800	50-64
ТХА ( K )	++	—	+	+	0-1300	35-42
ТНН ( N )	++	—	+	+	0-1300	26-36
ТПП ( R, S )	++	—	+	+	600-1600	10-14
ТПР ( В )	++	—	+	+	1000-1800	8 -12
ТВР	—	H <sub>2</sub> ++	++	++	1300-2500	14- 7

**Примечания:**

1. «++» - рекомендуемая атмосфера; «+» - эксплуатация в данной атмосфере возможна; «—» - не рекомендуемая атмосфера.

2. Под окислительной атмосферой обычно подразумевается воздух (21 % об. O<sub>2</sub>) или смеси газов при избытке кислорода, в которой происходит окисление вещества (потеря атомами и ионами электронов). Присоединение атомами кислорода (образование оксида) – частный случай реакций окисления. Слабоокислительная атмосфера содержит O<sub>2</sub> в смеси газов на уровне 2-3 %. В восстановительной атмосфере идут химические реакции, в которых атомы и ионы присоединяют электроны. При этом происходит понижение валентности элемента. Примеры восстановительных сред – сухой H<sub>2</sub>, СО, углеродсодержащие газовые среды, эндогаз, экзогаз, коксовый и доменный газы, диссоциированный аммиак, выхлопные газы камер сгорания.

Инертная атмосфера существует в газах N<sub>2</sub>, Ar, He и других инертных.

## **2.1. Преобразователи термоэлектрические на основе благородных и тугоплавких металлов.**

**Термопреобразователи вольфрамовый-вольфрамовые ТВР** имеют самый высокий предел длительного применения – 2200 °С, но только в неокислительных средах, т.к. на воздухе уже при температуре 600 °С происходит очень быстрое окисление и разрушение термоэлектродов. Термопара устойчива в аргоне, гелии, сухом водороде и азоте, а также в вакууме. Основным недостатком – плохая воспроизводимость термо-э.д.с., вынуждающая группировать термоэлектродные пары по группам с номинальными статическими характеристиками А-1, А-2, А-3.

В металлургическом производстве и при термообработке в диапазоне 1000-1600 °С чаще всего используются **платинородий-платиновые термопреобразователи** ТПП10 и ТПР. Модификация ТПП13 широко применяется на Западе. Термопары ТПП10 используются также в качестве эталонных средств. По совокупности свойств, платина и платинородиевые сплавы являются уникальными материалами для термопар. Их основное свойство – хорошее сопротивление газовой коррозии, особенно на воздухе при высоких температурах. Указанное свойство в сочетании с высокой температурой плавления и достаточно большой термо-э.д.с., хорошей совместимостью со многими изолирующими и защитными материалами, а также с хорошей технологичностью и воспроизводимостью метрологических характеристик, делает их незаменимыми при изготовлении электродов термопар для измерения высоких температур в окислительных средах. Эти сплавы устойчивы в аргоне и гелии, не растворяют азот и водород, не образуют нитридов и гидридов, не взаимодействуют с СО и СО<sub>2</sub>. Тем не менее, применять платинородий-платиновые термопреобразователи в восстановительных атмосферах не рекомендуется, т.к. в этом случае происходит загрязнение платины и платинородиевого сплава элементами, восстановленными из защитной или изолирующей керамики (обычно оксидной). До 1200 °С платина и ее сплавы с родием практически не взаимодействуют с огнеупорными материалами. При более высоких температурах чистота огнеупорного материала влияет на стабильность термопар. Наличие примеси SiO<sub>2</sub> (окись кремния) в материале ведет к изменению термо-э.д.с. (рис.4), а в восстановительной атмосфере уже при температуре выше 1100 °С разрушает платину из-за образования силицидов Pt<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> и легкоплавкой (830 °С) эвтектики Pt-Pt<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, отлагающейся по границам зерен. Эта реакция возможна только в присутствии углерода и серы и осуществляется путем восстановления SiO<sub>2</sub> до Si, который в присутствии СО соединяется с серой, образуя газообразный SiS<sub>2</sub>, а последний реагирует с платиной. Таким образом, реакция протекает через газовую фазу и не требует обязательного контакта термоэлектродов с кварцем. Окись кремния SiO<sub>2</sub> может быть также восстановлена водородом до SiO (газ), который также реагирует с платиной. Вообще, кремний – основная причина охрупчивания и разрушения термопар. Он, как и некоторые другие элементы: Zn, Sn, Sb, Pb, As, Bi, P, B, S - отно-

сятся к платиновым ядам [17]. Сера и углерод обычно присутствуют в остатках смазочных масел и охлаждающих эмульсий, использующихся при изготовлении металлической защитной арматуры чехла. Пары железа, хрома и марганца также представляют опасность для платиновых термоэлектродов, особенно в вакууме. Взаимодействие с парами металлов приводит к сильному дрейфу термо-э.д.с. и преждевременному разрушению термопары. По этой причине платиновые термопары никогда не устанавливают непосредственно в металлические чехлы. Верхний температурный предел длительного применения термопары ТПП10, равный 1300 °С, лимитируется ростом зерен в платиновом электроде. При температурах выше 1400 °С этот рост приобретает катастрофический характер. В указанном диапазоне используется термопара ТПР, с меньшей дифференциальной чувствительностью, но с пределом рабочих температур – до 1600 °С. Эта термопара механически более прочна, менее склонна к росту зерна и охрупчиванию, менее чувствительна к загрязнению. Кроме того, малая чувствительность термопары в диапазоне 0÷100 °С делает возможным ее применение с медными удлинительными проводами.

Для устойчивой работы термопар из платины и ее сплавов необходима надежная изоляция термоэлектродов высокочистой оксидной керамикой, а также защита корундовыми чехлами хорошего качества и с толщиной стенки 5 мм и более для минимизации диффузии газов и паров металлов через стенку. К сожалению, такие газоплотные корундовые чехлы имеют сравнительно невысокую термостойкость. Стойкость к термоударам повышается при снижении толщины стенки и использовании керамики с пониженным содержанием  $Al_2O_3$  (70÷80 %) и пористостью 5÷10 %. Такие корундовые чехлы выдерживают температурный скачок до 250 °С. Учитывая сказанное, компания «Тесей» выпускает платиновые термопреобразователи в двойных защитных чехлах (рис.5): наружный – из корундовой керамики марки КТВП или из пористой керамики Lunit20 с содержанием  $Al_2O_3$  около 80 % (толщина стенки 3÷4 мм), и внутренний – газоплотный из высокочистой оксидной керамики (99,5 %  $Al_2O_3$ ). Еще одной отличительной особенностью конструкции термопреобразователей нашего производства является наличие засыпки мелкодисперсного порошка  $Al_2O_3$  или  $MgO$ , что практически в два раза снижает показатель тепловой инерции термопреобразователя. Electroды термопары изолированы друг от друга и от внутреннего чехла либо цельной двухканальной соломкой, либо одноканальной соломкой, нанизанной на каждый термоэлектрод так, что стыки соломки на разных термоэлектродах не совпадают. Описанная защита электродов позволяет устранить возможность их контакта между собой, резко снижает перенос родия с электрода на электрод и дополнительно защищает их от загрязнения. Улучшение защиты термоэлектродов позволило уменьшить диаметр положительного платинородиевого термоэлектрода (ПР10) с 0.5 до 0.4 мм, платиновый термоэлектрод остался диаметром 0.5 мм, так как чистая платина более подвержена загрязнению. Лигатурная масса, а, следовательно, и стоимость термопары снизились на 15 % без потери качества. Совокупность описанных признаков позволила защитить наши авторские права на данную конструкцию свидетельством на полезную модель № 11392, МПК H01L 35/00, 1999 [18].

При наличии в высокотемпературной газовой среде абразивных твердых частиц и необходимости высокой термостойкости наружный чехол платиновой термопары может быть выполнен из самосвязанного карбида кремния (рис. 6). Для кауперов доменных печей при наличии избыточного давления рабочей среды защитные чехлы термопар изготавливаются герметичными, вывод термоэлектродов осуществляется через резиновое уплотнение для исключения прорыва газов в головку в случае разрушения чехла. Недостатком данной конструкции является вероятность разрушения внутреннего корундового чехла от термоудара при установке ТП на объекте из-за существенного различия коэффициентов теплопроводности и термического расширения корунда и карбида кремния. В результате происходит практически мгновенное разрушение платинового электрода из-за взаимодействия с кремнием, содержащимся в чистом виде в количестве около 6 % в карбиде кремния.

Для большего удобства в эксплуатации мы предложили заказчикам платиновые термопары ПП в металлических чехлах из сплава ХН45Ю. Внутри металлического чехла диаметром 20 мм вставляется корундовый чехол, а в него – платиновая термопара (рис. 7). Максимальная рабочая температура ограничена 1250 °С, но для многих областей применения – это очень хорошее решение. Для вакуумных печей цементации инструментального производства ВАЗа были изготовлены малогабаритные платиновые термопары в металлическом чехле из сплава ХН78Т с наружным

диаметром 7 мм. Сплав ХН78Т обладает неплохой стойкостью в восстановительной среде, содержащей углерод, поэтому рабочий ресурс термопар полностью удовлетворил заказчика. Платиновые термопары в толстостенных металлических чехлах также используются для контроля температуры в хлоридно-бариевых ваннах. Их средний срок службы зависит от скорости разрушения металла и составляет около 30 суток для чехлов 40х12 из стали 12Х18Н10Т (данные эксплуатации термопреобразователей типа ТППТ-01.19У-С<sub>10</sub>-И-800/800 в печах КВЦ АВТОВАЗа)

В целом, к недостаткам платинородиевых ТП можно отнести уже упоминавшуюся высокую чувствительность термоэлектродов к любым загрязнениям, появляющимся при изготовлении, монтаже или эксплуатации ТП, а также их высокую стоимость.

Подробная информация о защите ТП при высоких температурах содержится в [7, с.252-261 и 350-357].

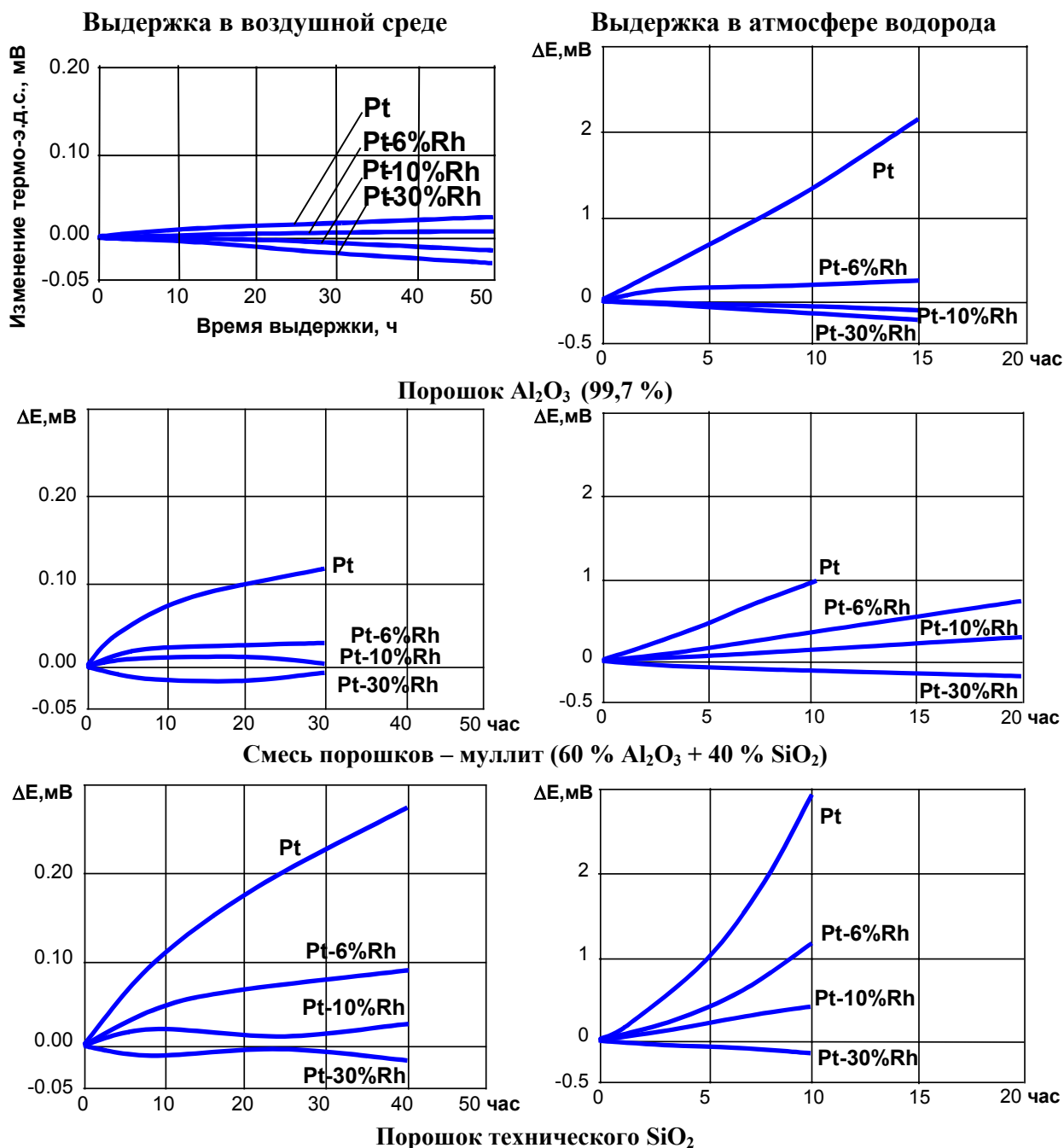
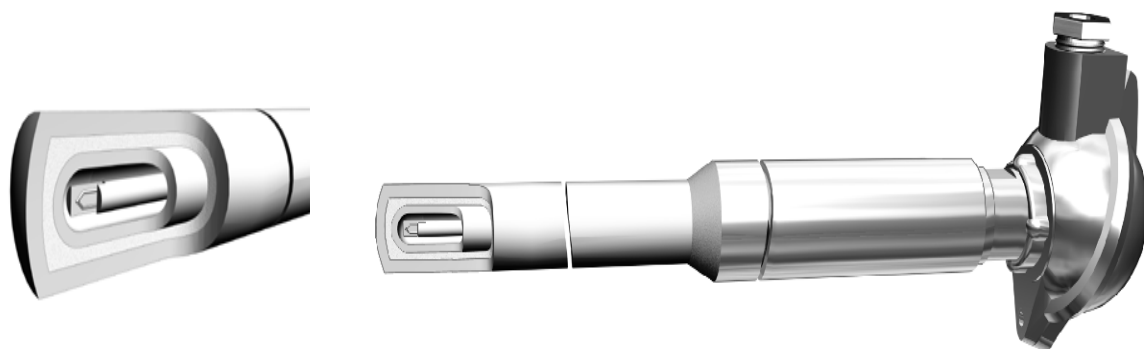


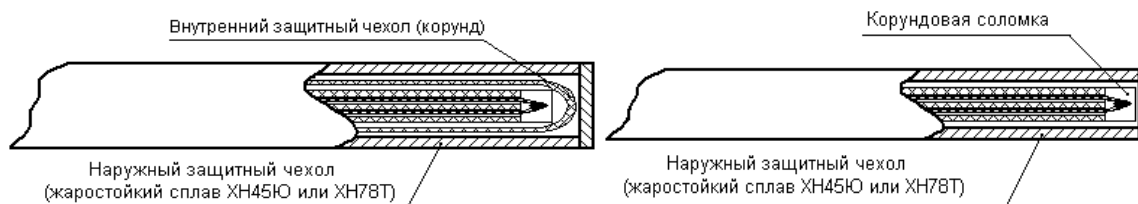
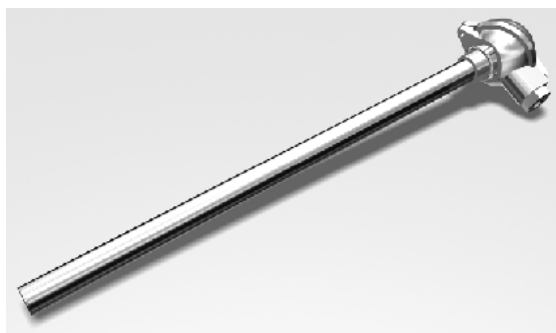
Рис. 4. Изменение термо-э.д.с. электродов из платины и ее сплавов при 1200 °C после выдержки в порошках при 1400 °C [19].



**Рис. 5. Конструкция платиновых ТП.**



**Рис. 6. Платиновые ТП в корундовом и карбидкремниевом чехлах.**



**Рис. 7. Платиновые ТП в металлических чехлах.**

## 2.2 Преобразователи термоэлектрические на основе неблагородных металлов

Наиболее распространёнными в России типами термоэлектрических преобразователей являются **хромель-копель** (тип L) и **хромель-алюмель** (тип K).

**Преобразователь термоэлектрический хромель-копелевый ТХК (тип L)** обладает наибольшей дифференциальной чувствительностью из всех промышленных ТП, применяется для точных измерений температуры, а также для измерений малых температурных разностей. ТП свойственна исключительно высокая термоэлектрическая стабильность при нагревах до 600 °С, обусловленная тем, что изменения термо-э.д.с. хромелевого и копелевого термоэлектродов направлены в одну и ту же сторону и компенсируют друг друга. Технический ресурс термопар может составлять несколько десятков тысяч часов. Так, у термопар с диаметрами термоэлектродов от 0,5 до 3,2 мм при их выдержке в течение 10 000 часов при 400-600 °С максимальные изменения градуировки составили 0,5-1 °С [1, с 64]. К недостаткам ТХК можно отнести относительно высокую чувствительность к деформации.

**Преобразователь термоэлектрический хромель-алюмелевый ТХА (тип K)** является самым распространенным термопреобразователем в промышленности и научных исследованиях. ТП предназначен для измерения температуры до 1100 °С (длительно) и 1300 °С (кратковременно) в окислительных и инертных средах. Термопреобразователь широко используется во всех отраслях промышленности в печах, нагревательных устройствах, энергосиловом оборудовании. Номинальная статическая характеристика ТХА близка к линейной, дифференциальная термо-э.д.с. около 40 мкВ/°С во всём диапазоне измеряемых температур. Главное преимущество ТХА по сравнению с другими термопарами из неблагородных металлов состоит в значительно большей стойкости к окислению при высоких температурах. Технический ресурс термопар при температурах менее 850 °С ограничивается только дрейфом термо-э.д.с., т.к. жаростойкость хромеля и алюмеля позволяет использовать их при этих температурах десятки тысяч часов.

К недостаткам ТХА относятся присущие ей два вида нестабильности термо-э.д.с.: обратимая циклическая нестабильность и необратимая нестабильность, постепенно накапливающаяся со временем.

Обратимая нестабильность в интервале температур 250-550 °С обусловлена протеканием в хромеле превращений по типу ближнего упорядочения раствора атомов хрома в атомной решетке никеля. В результате этих превращений термопары ХА в состоянии поставки после нагрева при 250-550 °С увеличивают термо-э.д.с. относительно номинальных значений (рис.8). Этот рост исчезает (структура решетки разупорядочивается) после нагрева при более высоких температурах. Величина обратимого изменения термо-э.д.с. зависит от предыдущей истории термоэлектродов: температур градуировки, скорости охлаждения, а также от градиента температурного поля, в котором находится термопара. Изменение может достигать 3-4 °С. Для его полезно использовать хромель, подвергнутый предварительной термообработке «на упорядочение» при 425-475 °С в течение 6 ч [1, с.89], однако исключить его полностью не представляется возможным, если термопарой измеряют температуру в широком диапазоне.

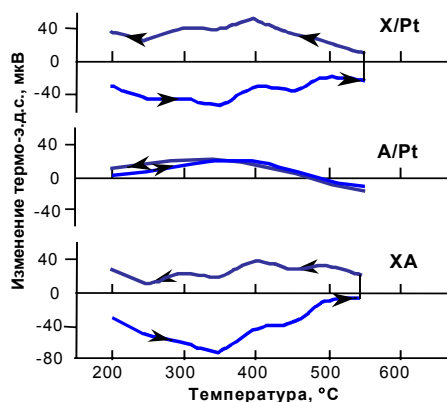
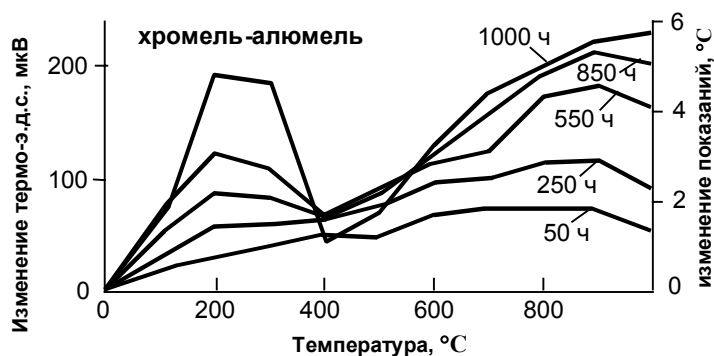
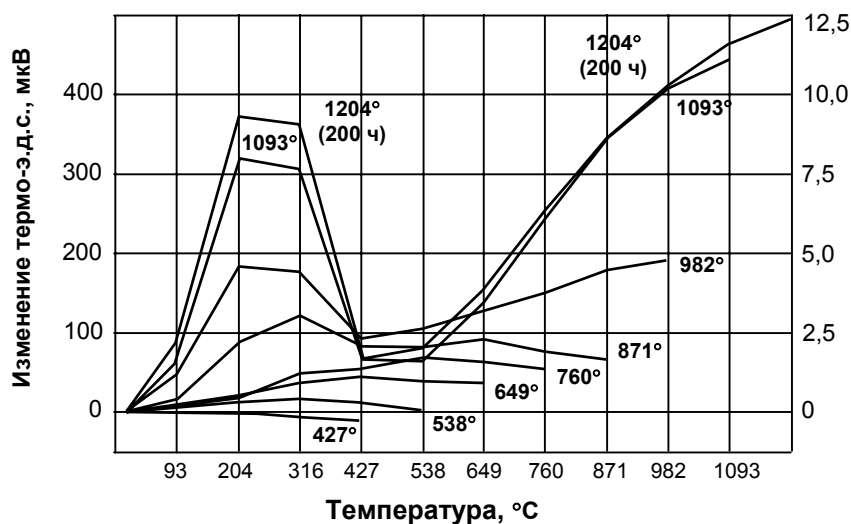


Рис. 8. Изменение термо-э.д.с. термопары ХА и ее электродов относительно платины после нагрева до 570 °С и последующего охлаждения. [1]

Необратимая нестабильность зависит от многих факторов. Таких как: химический состав самих сплавов, свойства окружающей атмосферы, защитных и изоляционных материалов. Величина нестабильности в значительной степени зависит от температуры и времени нагрева, а также от числа и характера термоциклов. При температурах до начала интенсивного окисления хромеля и алюмеля (ниже 850 °С) в окислительной атмосфере изменение термо-э.д.с. не превышает 1 % за десятки тысяч часов и практически не зависит от диаметра термоэлектродов до 800 °С. Изменение термо-э.д.с. значительно возрастает с увеличением температуры до 1000 °С, при этой температуре существенный дрейф отмечается уже за 800-1000 часов (рис.9), а при температуре в 1200 °С превышает 1 % уже через 200 часов (рис.10). Основной причиной изменения термо-э.д.с. в окислительной атмосфере является изменение химического состава термоэлектродов из-за избирательного окисления компонентов сплавов. В результате селективного окисления в хромеле подкалинные слои обедняются хромом, а в алюмеле – алюминием и марганцем. Уменьшение концентрации легирующих элементов ведёт к уменьшению термо-э.д.с. электродов. Вид кривых на рисунках 9 и 10 обусловлен в основном специфическим изменением термо-э.д.с. алюмеля. Термо-э.д.с. хромеля в начальной стадии окисления (на протяжении 3000-5000 часов при 950 °С) возрастает, т.к. содержание хрома в сплаве изначально (9,5 %) больше по сравнению с концентрацией, отвечающей максимальной термо-э.д.с. (8,5-8,75 %).



**Рис. 9. Изменение градуировочной характеристики термопары хромель—алюмель (диаметр электродов 3,2 мм) в результате нагрева на воздухе при 1000 °С. [1,с.82]**



**Рис. 10. Изменение термо-э.д.с. термопары ХА с термоэлектродами диаметром 3,2 мм за 1000 ч нагрева на воздухе при температурах, указанных на кривых [20].**

Учитывая вышеизложенное, применять один и тот же преобразователь ТХА во всем диапазоне измеряемых температур нецелесообразно, т.к. это ухудшает точность измерений. Термопарой, которую используют для точного измерения температур до 500 °С, не следует измерять более высокие температуры и, наоборот, термопарой, использовавшейся при температурах выше 900 °С, нецелесообразно измерять температуры 300-600 °С. Кроме того, не рекомендуется уменьшать

глубину погружения термопары в рабочую среду, т.к. возникающие при высоких температурах локальные неоднородности материала термоэлектродов могут попасть в зону градиента температур, что приведет к дополнительному изменению термо-э.д.с. и, соответственно, к дополнительной ошибке измерений. Согласно законам термоэлектрических цепей (рис.2) увеличение глубины погружения в зону равномерного температурного поля частично приводит к восстановлению первоначальных показаний термопреобразователя, т.к. в этом случае термо-э.д.с. возникает на участках электродов ранее не подвергавшихся воздействию температуры или подвергавшихся в меньшей степени.

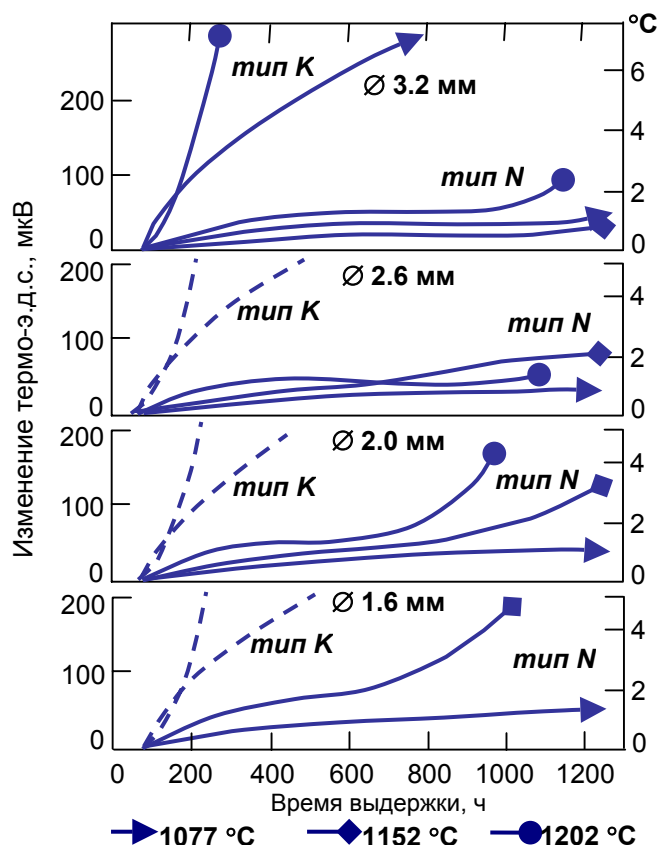
Существенное влияние на стабильность термо-э.д.с. оказывает состав окружающей среды. Уже в слабо восстановительной атмосфере (содержание  $O_2$  менее 2-3 %), особенно в присутствии паров воды или  $CO$ , селективное окисление хрома протекает значительно интенсивнее, чем в окислительной атмосфере. Это приводит к резкому снижению его концентрации в сплаве (на поверхности образуется зелёная окись хрома – «зелёная гниль») и существенному уменьшению его термо-э.д.с. Этот процесс особенно заметно проявляется при температурах от 800 до 1050 °С. Вообще, в восстановительных средах термопары ХА очень нестабильны. Изменение термо-э.д.с. всегда отрицательно, а ее значение гораздо больше изменений термо-э.д.с. в окислительной среде, т.к. наряду с процессом окисления хрома протекает реакция карбидообразования. Эксплуатация термопар возможна лишь в чехлах, конструкция которых обеспечивает защиту от углерода атмосферы. Необходимо учитывать, что восстановительная атмосфера может создаваться непосредственно у электродов, например, при наличии углерода в материале изоляции электродов или материале чехла. Чехлы из нержавеющей стали, не всегда являются надёжной защитой в водороде, окиси углерода и графитосодержащей атмосфере. Длительное пребывание в вакууме при высоких температурах также значительно уменьшает термо-э.д.с. хромеля вследствие испарения хрома.

В атмосфере, содержащей серу, алюмель охрупчивается при 650-820 °С из-за интеркристаллитной коррозии. При более высоких температурах взаимодействие алюмеля с сернистыми соединениями приводит к его сильной общей коррозии. Исключить взаимодействие алюмеля с серой непросто, т.к. её источниками могут быть топливо печей, остатки масла и эмульсий в защитных чехлах, некоторые сорта цемента и асбеста. Влияние серы и её соединений на алюмель – самая распространённая причина преждевременного выхода из строя хромель-алюмелевых термопар.

Особое место среди различных причин, влияющих на стабильность показаний термопар ХА, занимают термические напряжения, возникающие под действием либо длительных статических нагрузок на термоэлектроды, либо в результате термоциклирования. Причиной изменения термо-э.д.с. являются остаточные микронапряжения. Они увеличиваются с ростом степени деформации и с ростом степени статической нагрузки. Поэтому не рекомендуется резкого вынимать ТП из объёма, т.к. даже одноразовое извлечение его из среды с температурой 1100 °С может вызвать изменение статической характеристики на десятки градусов.

Все вышеперечисленные проблемы использования термопары ХА инициировали внедрение и стандартизацию ведущими промышленными странами **термопары нихросил-нисил ТНН (тип N)**, разработанной в лаборатории материаловедения министерства обороны Австралии в 60-х годах. Похожая термопара силх-силин была разработана в СССР, но она так и не получила широкого применения. Материалы термоэлектродов нихросил и нисил демонстрируют существенно лучшую стабильность термо-э.д.с. по сравнению со сплавом ХА за счет увеличения концентрации хрома и кремния в никеле, а также введения в нисил магния, которые перевели процесс окисления материала термоэлектродов из внутреннего межкристаллитного в поверхностный. Образующаяся на термоэлектродах защитная пленка окислов подавляет дальнейшее окисление. Увеличение содержания хрома в нихросиле до 14.2 % фактически устранило обратимую нестабильность, характерную для хромеля. Однако, некоторые исследователи [22] все же наблюдали обратимую нестабильность термопары НН, но ее максимум смещался к температуре 700 °С (в хромеле – 400 °С). Эта нестабильность определяется не структурными превращениями малого порядка, а скорее микроструктурой металлического зерна сплава, наличием примесей, в частности, образованием и распадом в нихросиле карбидов хрома  $Cr_{23}C_6$ , а также интерметаллидных фаз в нисиле, в зависимости от температуры [23]. Отжиг термоэлектродов при 1100 °С в течение 1-2 ч с последующим резким охлаждением на воздухе снимает все обратимые изменения. Абсолютная величина обратимой

нестабильности, в целом, меньше, чем в термопаре ХА. Долговременная стабильность проволоочной термопары НН, как отмечается всеми исследователями, существенно лучше, чем у ТХА. Изменение термо-э.д.с. термопары НН с термоэлектродами диаметром 3.2 мм за 1100 ч на воздухе при температуре 1200 °С не превышает 100 мкВ, тогда как у ТХА за 300 ч достигает 300 мкВ [24] (рис. 11). В работе [24] делается вывод о существенной необратимой нестабильности термопары ХА при температурах выше 1050 °С, а изменение термо-э.д.с. ТНН при диаметре термоэлектродов не менее 2.5 мм и температуре до 1200 °С такое же как у термопар из драгоценных металлов (ТПП, ТПР). Новые термопарные сплавы показали также высокую радиационную стойкость из-за отсутствия активирующихся примесей Mn, Co, Fe.



**Рис. 11. Изменения термо-э.д.с. термопар нихросил-нисил с разными диаметрами термоэлектродов при длительной выдержке на воздухе для трех постоянных температур (1077; 1152; 1202 °С).**

Для сравнения приведены изменения термо-э.д.с. термопар хромель-алюмель с диаметром термоэлектродов 3.2 мм для температур 1077 и 1202 °С, предварительно отожженных в течение 80-ти часов при постоянной температуре (температура отжига та же, что и при калибровке термопар) [23].

Автор-разработчик термопары НН, д-р Ноэл Берли (Австралия), показывает перспективность ее применения в качестве универсального средства измерения температур в диапазоне 0÷1230 °С, что повысит точность промышленных измерений, качество конечного продукта и, в конечном счете, эффективность всего производства [24].



### 3. Кабельные термоэлектрические преобразователи

В настоящее время во всём мире широкое распространение получили термоэлектрические преобразователи, изготавливаемые из термопарного кабеля. Ведущие мировые производители такие как ABB, ARI, JUMO, Pyrotenax, Siemens, Thermocoax, TRM 90-95 % объемов термоэлектрических преобразователей производят из кабеля. Он представляет собой гибкую металлическую трубку с размещёнными внутри нее одной или двумя парами термоэлектродов, расположенными параллельно друг другу. Пространство вокруг термоэлектродов заполнено сильно уплотненной мелкодисперсной минеральной изоляцией (рис. 12). В России выпускают термопарный кабель с двумя типами термоэлектродов: КТМС-ХА и КТМС-ХК (Кабель Термопарный с Минеральной изоляцией в Стальной оболочке с Хромель-Алюмелевыми или Хромель-Копелевыми термоэлектродами) диаметром от 0,9 до 7,2 мм с изоляцией из электротехнического периклаза (основа MgO-98 %) по ТУ 16-505.757-75 (табл.3). Оболочка кабеля изготовлена из жаростойкой стали или сплава.



Рис 12. Термопарный кабель с одной или двумя парами термоэлектродов.

Таблица 3

Основные технические характеристики термопарного кабеля КТМС

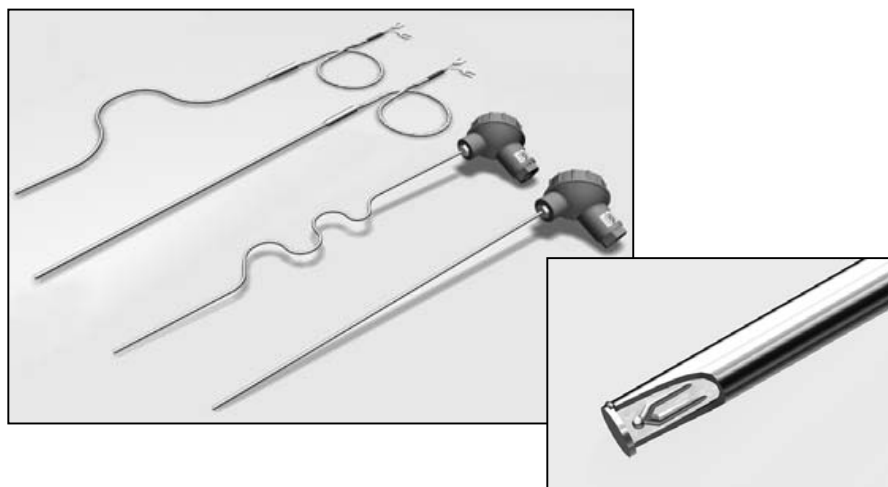
Наружный диаметр оболочки кабеля, d, мм	1.0	1.5	3.0	4.0	4.6	5.0	6.0
Число термоэлектродов	2	2	2	2	4	2	2
Номинальное сечение термоэлектродов, мм <sup>2</sup>	0.03	0.06	0.30	0.50	0.44	0.60	0.90
Диаметр термоэлектродов, мм	0.20	0.27	0.65	0.85	0.75	0.90	1.08
Толщина оболочки, S, мм	0.15	0.25	0.35	0.52	0.35	0.62	0.75
Материал оболочки	сталь 12X18H10T, сплав ХН78Т						

Термопарный кабель, за счёт высокой плотности заполнения периклазом, выдерживает изгиб на 180° вокруг цилиндра диаметром, равным пятикратному диаметру кабеля. Например, кабель диаметром 3 мм можно навить на трубу диаметром 15 мм. При этом не происходит замыкания электродов между собой или с оболочкой. Высокая плотность заполнения обусловлена технологией изготовления кабеля. Из порошка периклаза методом сухого прессования изготавливают двухканальные бусы, в которые вставляют термоэлектроды, сборку помещают в трубу диаметром около 20 мм и многократно протягивают через фильеры, проводя промежуточный отжиг в среде водорода или аргона.

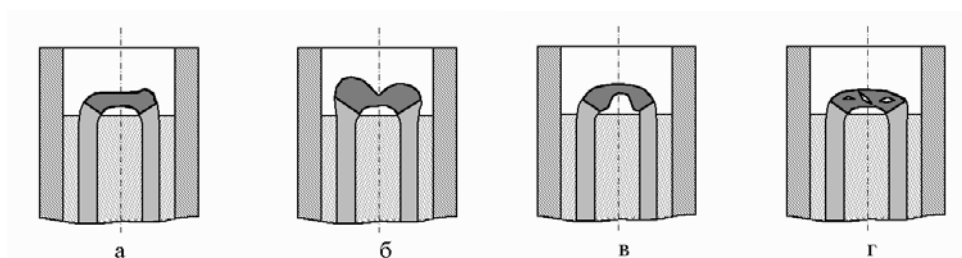
Общий вид кабельной термопары представлен на рис. 13. Термоэлектроды термопары со стороны рабочего торца сварены между собой, образуя рабочий спай внутри стальной оболочки. Рабочий торец заглушен приваренной стальной пробкой. В компании «Тесей» сварка осуществляется на лазерных технологических установках «Квант-15» в импульсном режиме. Свободные концы термоэлектродов подключаются к клеммам головки термопреобразователя или компенсационным проводам.

Одним из наиболее сложных и ответственных этапов в технологии изготовления термопары является сварка рабочего спая, т.к. она производится внутри оболочки кабеля, и при её проведении могут возникать технологические дефекты в сварном шве. Дефектом рабочего спая термопары является наличие в нем микротрещин, непровара, пор, свищей, утонения электродов (рис.14). Указанные дефекты приводят к преждевременному разрушению рабочего спая термопреобразователя,

особенно при воздействии тепловых ударов и при эксплуатации термопар в режиме термоциклирования. Для контроля качества рабочего спая, специалистами компании «Тесей» изобретен и запатентован способ [13], гарантирующий обнаружение дефектов и доказавший свою эффективность при массовом серийном производстве. Способ контроля основан на использовании явления Пельтье, не имеет аналогов и применяется при выходном контроле кабельных термопар **только на нашем предприятии.**



**Рис. 13. Общий вид кабельной термопары.**

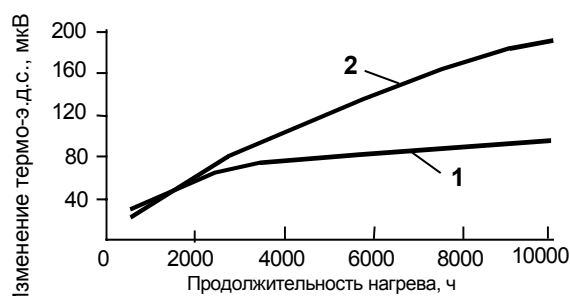


**Рис. 14. Возможные дефекты рабочего спая кабельной термопары:**

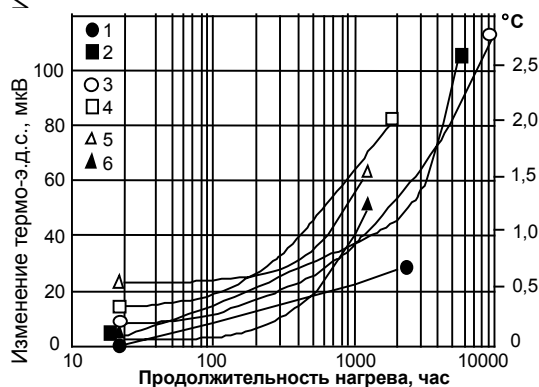
- а) дефектов нет; б) несплавление термоэлектродов; в) утонение зоны сварного шва;  
г) микротрещины и поры в зоне сварного шва

Многочисленные исследования показали более высокую стабильность кабельных ТП по сравнению с обычными проволоочными. Так, изменение показаний кабельных термопар типа ХК диаметром 4 мм (диаметр электрода 0,85 мм) при  $425 \pm 10$  °С за 10 000 часов не превышает 0,5 °С, а за 25 000 часов составляет +1,15 °С [7, с.387], тогда как для проволоочных достигает 1 °С за 10 000 часов.

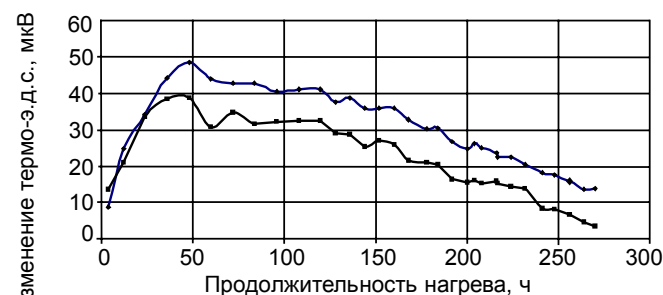
Сравнительные испытания [1, с.81] термопар типа ХА показали, что изменение термо-э.д.с. кабельной термопары наружным диаметром 3 мм (диаметр термоэлектродов 0.65 мм) при температуре 800 °С за 10 000 часов составляет примерно 2,5 °С, тогда как у обычной термопары ТХА с термоэлектродами диаметром 3.2 мм оно достигает 3 °С, а при диаметре электродов 0.7 мм превышает 200-250 мкВ (5-6 °С) при тех же условиях (рис. 15). Изменение термо-э.д.с. кабельных термопар в оболочке из высоко-никелевых сплавов при 980 °С также вдвое меньше, чем у обычной термопары при той же температуре за 5000 ч [1, с.83-84]. Как уже отмечалось [20], изменение показаний проволоочной термопары ТХА с электродами диаметром 3.2 мм достигает 11 °С за 1000 ч при температуре 1093 °С, а при 1200 °С – 12,5 °С за 200 ч. Наши экспериментальные исследования [25] кабельных термопар КТХА в жаростойкой оболочке также свидетельствуют об их более высокой стабильности (рис.17), т.к. изменение термо-э.д.с. за 250 часов при температуре  $1085 \pm 10$  °С не превысило 1 °С, тогда как у проволоочной термопары диаметром 3,2 мм [1, с.82] достигает 3 °С при 1000 °С. Повышенная стабильность кабельных термопар (рис.16) объясняется затруднением окисления термоэлектродов из-за ограниченного количества кислорода внутри кабеля, а также дополнительной защитой термоэлектродов от воздействия рабочей среды металлической оболочкой и оксидом магния.



**Рис. 15.** Изменение термо-э.д.с. термопарного кабеля КТМС-ХА (1) и термопары ХА в обычном исполнении (2) при 800 °С. Диаметр электродов 0,7 мм. [1]



**Рис. 16.** Изменение термо-э.д.с. термопарных кабелей КТМС-ХА после нагрева на воздухе при 800 °С. Цифры на рисунке — диаметр кабелей, мм. [1]



**Рис. 17.** Изменение термо-э.д.с. кабельной термопары КТХА 02.01 при непрерывной выдержке на воздухе при температуре 1085±10 °С. [25]

**Кабель КТМСп ХА: диаметр 3 мм, оболочка – сталь 10Х23Н18**

Для кабельных термопар КТХА также важно использование предварительно стабилизированного кабеля, прошедшего отжиг «на упорядочение», особенно для термопар, предполагаемых к использованию в диапазоне температур 400-600 °С. Так, в работе [26] авторами убедительно показано, что предварительный стабилизационный отжиг термоэлектродов термопары ТХА при 538 °С снижает ее нестабильность в 4-5 раз. Использование таких термопар для измерения температуры в газовых турбинах позволяет увеличить тепловой к.п.д. турбин от 0,5 до 2,0 %.

Необходимо также отметить, что нестабильность кабельной термопары при заданной температуре незначительно зависит от диаметра кабеля, если он превышает 3 и более мм. Для малых диаметров (0,5 – 2,0 мм) она существенно возрастает при уменьшении диаметра оболочки и соответственно, термоэлектродов. Связано это, прежде всего, с природой механизмов, вызывающих изменение статической характеристики кабельного ТП, существенно отличающейся от описанной выше для проволоочных термопар.

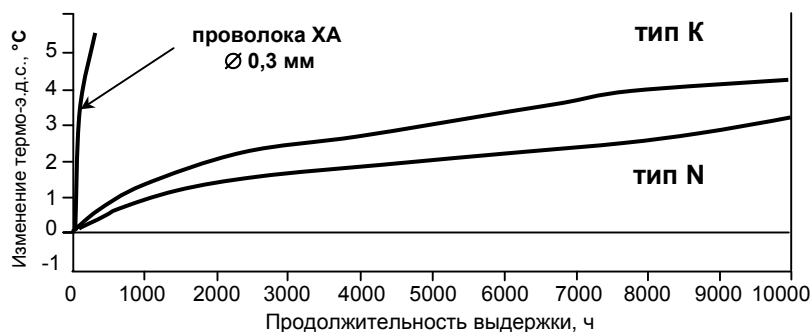
Основной причиной вызывающей изменение показаний кабельных ТП является изменение химического состава термоэлектродов вследствие перехода легирующих элементов с термоэлектродов на термоэлектрод и с оболочки на термоэлектроды. В частности, для термопар типа ХА – это переход атомов хрома с хромелевого электрода на алюмель, а также потеря атомов алюминия алюмелевым электродом. Подробно эти процессы описаны в работах [27,28]. В этих же работах описано влияние заметного переноса атомов марганца от нержавеющей оболочки кабеля к термоэлектродам при температуре около 1100 °С. Марганец имеет высокое давление паров при данной температуре и может переноситься по микропорам в порошке оксида магния к термоэлектродам. В связи с этим при температурах выше 800 °С применение кабельных термопар с оболочкой из нержавеющей стали, содержащей около 2 % марганца, заметно сокращает их метрологический ресурс. Для этих температур рекомендуется оболочка кабеля из высоконикелевых сплавов, например, из Инконеля 600. Он обеспечивает хорошую стабильность кабельной термопары КТХА, осо-

бенно при пониженном в 2-3 раза содержании марганца (норма до 1 %). В [29] указывается, что каждый процент содержания марганца в материале оболочки кабельной термопары уменьшает изменение термо-э.д.с. на 10 °С за 1000 часов при температуре 1100 °С. Алюминий – второй по летучести легирующий элемент термопарных сплавов. В работе [30], посвященной оптимизации состава легирующих элементов термоэлектродов кабельной термопары ХА, указываются оптимальные исходные концентрации в алюмелевом электроде марганца на уровне 0,8 % и алюминия на уровне 0,7 %. Их присутствие в сплаве воздействует на изменение термо-э.д.с. в обратном направлении, чем обратимые превращения в хромеле. В результате термопара будет иметь максимальную стабильность. Изменение химического состава термоэлектродов может также происходить из-за взаимодействия с примесями, содержащимися в периклазе.

Различие в коэффициентах термического расширения составных частей кабеля ведет к механической деформации термоэлектродов ТП, эксплуатирующегося в режиме теплосмен. Возникающие при этом остаточные микронапряжения, как уже говорилось, вызывают изменение термо-э.д.с.

Ещё одной причиной изменения характеристики кабельного ТП может быть влага, поглощённая оксидом магния, обладающим большой гигроскопичностью. Любое количество влаги, поглощенной MgO уменьшает сопротивление изоляции и ведёт к занижению термо-э.д.с. Помимо этого в результате взаимодействия паров воды с MgO может произойти разрушение кабельного ТП, т.к. образующийся гидроксид магния  $Mg(OH)_2$  имеет в 1,5 раза больший, чем оксид, удельный объём, что вызывает повышенное давление на оболочку, а возникшее наличие свободной щёлочности вызывает её «щелочное растрескивание».

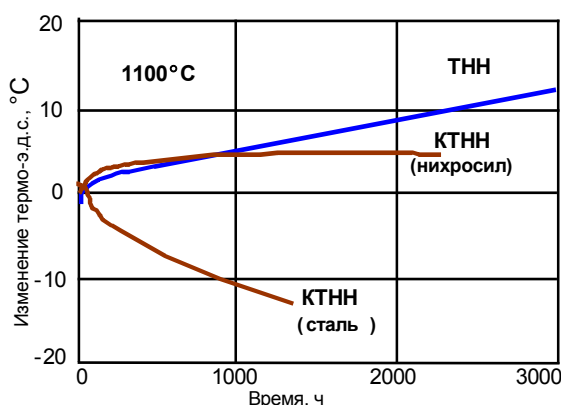
Использование сплавов нихросил-нисил в качестве термоэлектродов кабеля с жаростойкой оболочкой приводит к появлению термопреобразователя с качественно новыми свойствами. Уже при температурах 700 °С стабильность кабельной термопары нихросил-нисил (КТНН) в 2,5 раза выше, чем КТХА. При 900 °С стабильность КТНН с оболочкой кабеля из нержавеющей стали вдвое выше, чем КТХА [27]. Аналогичные данные приведены на рис.18 по данным работы [31]. Для высоких температур оболочка кабельной термопары КТНН изготавливается из сплавов на никелевой основе Инконель-600, Инколлой-800, Нимоник-75, а также специальных сплавов. Более 10 лет назад руководитель работ по термоэлектрической термометрии Национальной метрологической лаборатории Австралии д-р Робин Бентли ввёл понятие интегральной компоновки кабельной термопары с минеральной изоляцией. Данное понятие подразумевает, что все составляющие ее материалы ведут себя в процессе эксплуатации как одно целое и оказывают минимальное влияние друг на друга. Это достигается путем максимально возможного выравнивания коэффициентов термического расширения материалов и строгим дозированием содержания легирующих элементов и примесей в термоэлектродных сплавах термопары и оболочке кабеля. В результате интегральной компоновки была достигнута максимальная на сегодняшний день метрологическая стабильность для термопар из неблагородных сплавов. Специально для оболочки кабельной термопары нихросил-нисил были разработаны такие жаростойкие сплавы на основе Ni и Cr, как Нихросил-плюс; Нихробелл-А, В, С, D, Е; Пиросил. Сплав Нихробелл-Е обладает лучшими термомеханическими свойствами и может работать при температуре до 1300 °С (состав Ni-осн.+24 %Cr+1 %Si+0,15Mg+2,5 %Mo) [32]. Французская компания «Thermosoax» предложила также специальный сплав марки Ig (состав Ni-Cr-Al) с максимальной температурой применения 1250 °С [33]. По-видимому, он может быть близок по составу российскому сплаву ХН45Ю.



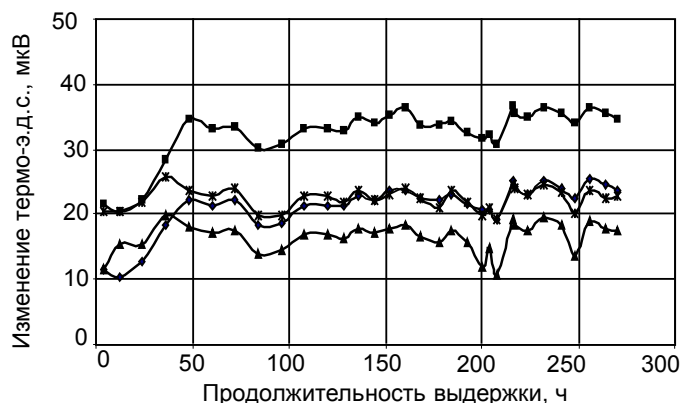
**Рис. 18. Изменение термо-э.д.с. кабельных термопар КТХА и КТНН диаметром 3,2 мм (диаметр термоэлектродов 0,5 мм) на воздухе в трубчатой печи при температуре 875 °С [31].**

В работе [34] приводятся данные о высокой стабильности кабельной термопары КТНН в оболочке из модифицированного сплава нихросил наружным диаметром кабеля 3 мм в течение 2200 ч при температуре 1100 °С. Изменение термо-э.д.с. не превысило 4 °С (рис. 19). Для кабельных термопар КТНН диаметром 2 мм в оболочке из сплава марки Ig оно составило –6 °С и –9 °С за 2000 и 4000 часов выдержки, соответственно, при температуре 1200 °С [33]. Это очень хорошие показатели для термопар такого малого диаметра.

Исследования ПК «ТЕСЕЙ» также подтверждают факты высокой стабильности термопар КТНН: дрейф термо-э.д.с. кабельной термопары в жаростойкой оболочке из сплава Инконель 600 наружным диаметром 3 мм не превысил 10-15 мкВ (~0,3 °С) за 270 ч непрерывной выдержки при 1085 °С (рис.20) [25]. Кроме того, нами получены данные [35] по стабильности такой же кабельной термопары при термоциклировании в диапазоне температур 20-1100 °С. Изменение термо-э.д.с. не превысило 2,1 °С за первые 50 термоциклов, а после 70-ого цикла термо-э.д.с. снова стабилизировалась (рис. 21), общий дрейф не превысил 4 градуса. Опыты по термоциклированию были повторены в Сибирском институте метрологии (г. Новосибирск). Стабильность термопар ( $E_5$ ,  $E_6$ ,  $E_7$  на рис.21) оказалась даже выше, чем в наших опытах. Полученные результаты позволяют рекомендовать кабельную термопару нихросил- нисил с оболочкой из Инконеля 600 в качестве эталонного средства измерения в диапазоне от 0 до 1100 °С с межповерочным интервалом в 50 термоциклов. Способ поверки технических термоэлектрических преобразователей по термопаре КТНН запатентован ПК «Тесей» [45].



**Рис. 19 Изменение термо-э.д.с. кабельных термопар КТНН в оболочке из сплава нихросил и нержавеющей стали в сравнении с проволоочной термопарой ТНН (электроды диаметром 1.6 мм). Выдержка при температуре 1100 °С. [34]**



**Рис. 20. Изменение термо-э.д.с. кабельной термопары КТНН 02.01 диаметром 3 мм при непрерывной выдержке на воздухе, температура 1085±10 °С. [25]**

Кабель нихросил-нисил: диаметр 3 мм; оболочка – инконель-600

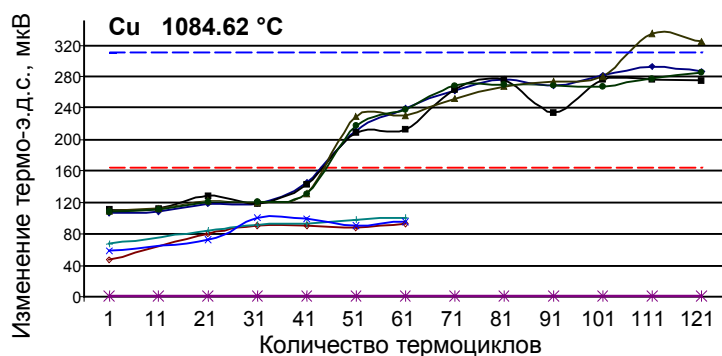


Рис. 21. Изменение термо-э.д.с. кабельной термопары КТНН в оболочке из сплава Инконель 600 (наружный диаметр 3 мм) в точке за твердевания меди при термоциклировании в диапазоне 20-1100 °С. [35]

Разработка и изготовление кабельных термопар интегральной компоновки, по мнению д-ра Р. Бентли, позволяет достигать высокой стабильности не только термопар нихросил-нисил, но и хромель-алюмелевых [36]. Однако результаты сравнительных испытаний, проведенных компанией JMS Southeast (США), в условиях реальной агрессивной атмосферы печи обжига кирпича (продукты сгорания древесных отходов, окислительная атмосфера с примесями CO, SO<sub>3</sub>, пары H<sub>2</sub>O с небольшими добавками щелочи и паров NaCl и KCl) при температуре 1000 °С [37] все же убедительно свидетельствуют в пользу термопар нихросил-нисил (табл.4), как проволоочных, так и кабельных с различными оболочками.

Таблица 4

*Изменения термо-э.д.с. термопар после выдержки в агрессивной среде при 1000 °С*

Конструктивный тип термопары	Материал оболочки	Диаметр, мм	Изменение термо-э.д.с. при выдержке			
			1000 ч		2000 ч	
			ХА(К)	НН(Н)	ХА(К)	НН(Н)
Кабельная	Inconel 600	6,35	-13,45	<b>-2,68</b>	-26,5	<b>+6,5</b>
Кабельная	Nicrobell B	6,35	-10,7	<b>-2,98</b>	-15,4	<b>-1,9</b>
Кабельная	Nicrobell C	6,0	-33,6	<b>+1,1</b>	Нет данных	<b>Нет данных</b>
Кабельная	Nicrosil +	2,95	-10,9	-	Все разруш.	-
Проволоочная	-	3,25	Все разруш.	<b>+2,38</b>	-	<b>-15,9</b>

– испытывалось по четыре образца каждого вида.

С оболочками из специальных сплавов такие термопары способны составить достойную конкуренцию платинородий-платиновым термопарам типа S при температурах вплоть до 1250 °С. Изменение термо-э.д.с. кабельной термопары КТНН диаметром 8 мм в оболочке из сплава Нихробелл-В (3 % Nb) за 1000 ч при температуре 1200 °С не превысило 1 °, а при 1280 °С – 1.5 °. Такие же кабельные термопары КТХА в такой же оболочке после 250 ч относительной стабильности показали резкое изменение термо-э.д.с. до 4° (рис. 22), и затем вышли из строя из-за обрыва измерительной цепи [32].



Рис.22 Сравнительная стабильность кабельных термопар НН и ХА в жаростойких оболочках Nicrobell-B при температуре 1280 °С. Данные компании Nicrobell Pty. (Австралия) [32].

Дальнейшее совершенствование кабельных термопар требует применения изоляционных материалов, обладающих большим, чем периклаз, сопротивлением изоляции во всём диапазоне температур и препятствующих переходу легирующих элементов с термоэлектрода на термоэлектрод и с оболочки на термоэлектроды. Так в работе [38] приводятся данные о повышении стабильности КТХА с оболочкой из инконеля и минеральной изоляцией MI-Dry<sup>TM</sup> в среднем в 4 раза, а минимально в три. Испытания проводились при 1200 °С в вакууме. Максимальное время сохранения статической характеристики в пределах  $\pm 10$  °С от номинальной для одной из трёх термопар с изоляцией MgO составило 500 часов. Отклонения характеристики от номинальной для термопар с изоляцией MI-Dry<sup>TM</sup> не превысили  $\pm 5$  °С за 1500 часов для одной термопары и 2000 часов для другой.

Ещё одним несомненным достоинством кабельных ТП является способность выдерживать большие рабочие давления. Так, по данным, приведённым в [7, с. 386], термопара с оболочкой из ХН78Т диаметром 3 мм работоспособна при температуре 1000 °С и давлении 8,7 МПа, а с оболочкой из 12Х18Н10Т при температуре 300 °С до 31,5 МПа. Преобразователи типа КТХК 02.01-С<sub>10</sub>-И-3 (диаметр 3 мм, оболочка 12Х18Н10Т) производства ПК «Тесей» с припаянной монтажной втулкой для уплотнения «шар по конусу» были установлены в реактор высокого давления на комплексе полиолефинов АООТ «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург). Условия эксплуатации термопар: давление 150 МПа, температура 100–300 °С, скорость движения газа 9.2 м/с, колебания давления до 2,5 МПа. За период непрерывной эксплуатации в течение 27 месяцев отказов в работе термопар не было.

Резюмируя всё вышесказанное о кабельных термопарах, можно ещё раз подчеркнуть их основные достоинства, такие как:

- Более высокие термоэлектрическая стабильность и рабочий ресурс по сравнению с проволочными термопреобразователями (в 2–3 раза);
- Возможность изгиба, монтажа в труднодоступных местах, в кабельных каналах, при этом длина ТП может достигать 60-100 метров. Термопары можно приваривать, припаивать или просто прижимать к поверхности для измерения ее температуры;
- Малый показатель тепловой инерции, позволяющий применять их для регистрации быстропротекающих процессов;
- Универсальность применения для различных условий эксплуатации, хорошая технологичность, малая материалоемкость;
- Способность выдерживать большие рабочие давления;
- Возможность изготовления на их основе термопреобразователей в защитных чехлах блочно-модульного исполнения, обеспечивающих дополнительную защиту термоэлектродов от воздействия рабочей среды и создающих возможность оперативной замены чувствительного элемента.

Однако, для того чтобы эти достоинства проявились в полной мере, необходимо строго соблюдать весьма непростые технологические процессы её изготовления, требующие многократного контроля на всём своём протяжении и современного технологического оборудования. Изготовление кабельной термопары в кустарных условиях, плохая герметизация термоэлектродов внутри кабеля, сварка спая «уголком» на глазок, отсутствие современных методов промежуточного технологического контроля могут дать результат, противоположный желаемому.

#### 4. Защита термопар из неблагородных металлов

Защитные чехлы проволоочных термопар и оболочку кабельных, как правило, изготавливают из высоколегированных сталей, коррозионностойких, жаростойких и жаропрочных сплавов. В ГОСТ 5632-72 приведены их химический состав, назначение, рекомендуемая температура длительного применения (табл. 5). В этой же таблице приведены рекомендации корпорации АВВ по применению аналогичных сталей и сплавов.

Таблица 5

##### Рекомендуемые материалы для защитных чехлов термопар

Материал чехла	Температура применения*, °C	Температура окалинообразования**, °C	Назначение	Примечание
Аустенитные стали 12X18H10T 08X18H10T	800	850	Трубы, детали печной арматуры, теплообменники, муфели, реторты, патрубки и коллекторы выхлопных систем, электроды искровых зажигательных свечей	Неустойчивы в серосодержащих средах. Применяются в случаях, когда не могут быть применены безникелевые стали.
Аустенитные стали 10X17H13M2T (ЭИ448) 08X17H13M2T	800 400		В воздушной среде, при наличии механических нагрузок. Изготовление сварных конструкций, работающих в условиях действия кипящей фосфорной, серной, 10 %-уксусной кислоты и сернокислых средах.	
1.4571 AISI 316 TI (06Cr17Ni12Mo2) аналог 08X17H13M2T	800		Может быть использован продолжительно при температуре до 800 °C. Ядерные реакторы, химические приборы, печи для обжига, химическая и фармацевтическая промышленность.	Повышенное сопротивление коррозии от определенных видов кислот благодаря добавлению молибдена. Устойчив к появлению раковин, хорошая сопротивляемость соленой воде и агрессивным промышленным воздействиям.
Ферритная сталь 15X25T (ЭИ439)	—	1050	Аппаратура, детали, чехлы термопар, электроды искровых зажигательных свечей, трубы пиролизных установок, теплообменники, для замены стали марки 12X18H10T для сварных конструкций, не подвергающихся действию ударных нагрузок.	Не рекомендуется воздействие ударных нагрузок, а также эксплуатация при 400–700 °C
Аустенитные стали 10X23H18 20X23H18 (ЭИ417)	1000	1050	Детали установок для конверсии метана, пиролиза, камер сгорания, установок в химической и нефтяной промышленности, нагревательные элементы сопротивления.	В интервале 600-800 °C склонны к охрупчиванию
1.4845 AISI 310 (12Cr25Ni21) аналог 20X23H18	1100		Паровые котлы, доменные печи, печи для обжига цемента и кирпича, производство стекла, нефтедобывающая и нефтехимическая промышленность, электростанции.	Хорошая сопротивляемость окислению и воздействию серы. Благодаря высокому содержанию хрома, материал устойчив к кислым водным растворам, хлорной коррозии, к цианистым и нейтральным расплавам солей при высоких температурах. Не восприимчив к зеленой плесени.
Сплав на никелевой основе ХН78Т (ЭИ435)	1100 (1000)	1150 (1100)	Детали газопроводных систем, сортовые детали, жаровые трубы.	Неустойчив в серосодержащих средах.
2.4816 Инконель 600 (15Ni72Cr(14-17)Fe(6-10)MnI)	1100		Атомные и гидро- электростанции, сооружение печей для обжига, пластмасса, деревообрабатывающая и целлюлозно-бумажная промышленность, паровые котлы, авиастроение	Не рекомендуется применять с газами, содержащими углекислый газ и серу при температуре выше 550 °C и натрия при температуре выше 750 °C.
Сплав на железоникелевой основе ХН45Ю	1250-1300		Детали горелочных устройств, чехлы термопар, листовые и трубчатые детали печей (например, производство вспученного	Рекомендуется для замены сплава ХН78Т



(ЭП747)		перлита, обжиг керамической плитки).	
---------	--	--------------------------------------	--

\* – рекомендуемая температура длительного применения (10 000 ч);

\*\* – температура начала интенсивного окалинообразования в воздушной среде.

Для температур до 800 °С во всём мире наиболее часто применяются чехлы из нержавеющей стали – аналогов отечественных 12Х18Н10Т и 10Х17Н13М2Т, обладающих повышенной устойчивостью к межкристаллитной коррозии. При более высоких температурах большинство Российских производителей ТП, в основном, используют ферритную сталь 15Х25Т с температурой интенсивного окалинообразования 1050 °С, которая имеет ограниченную свариваемость и склонна к охрупчиванию в диапазоне 450-850 °С [39, с.353]. Учитывая эти недостатки и изучив каталоги иностранных производителей, нами были выбраны жаростойкая аустенитная сталь 10Х23Н18 с верхним пределом рабочих температур до 1000 °С и железо-никелевый сплав ХН45Ю с предельной температурой эксплуатации на воздухе до 1300 °С (ГОСТ 5632-72, [40]), перекрывающие весь диапазон измеряемых температур термопар хромель-алюмель и нихросил-нисил. В отличие от стали 15Х25Т, эти материалы очень хорошо свариваются, а также, как показал опыт, имеют достаточно прочный сварной шов с нержавеющей сталью типа 12Х18Н10Т. При этом отзывы потребителей подтверждают справочные данные о том, что эксплуатационные характеристики стали 10Х23Н18, не хуже характеристик стали 15Х25Т, а зачастую и превосходят их. Сплав ХН45Ю вообще обладает высокой жаро- и коррозионной стойкостью, благодаря включению в сплав 3,4 % Al, который образует на поверхности сплава тугоплавкую окисную пленку и препятствует развитию коррозионного процесса. Структура сплава представляет собой однофазный твёрдый раствор. ХН45Ю также рекомендуют для длительной эксплуатации при температурах до 1250 °С в среде продуктов сгорания углеводородного топлива с избытком воздуха продолжительностью до 2000 часов [7, с.348]. Скорости коррозии этого сплава на порядок меньше, чем стали 15Х25Т при тех же условиях эксплуатации. Сплавы на никелевой основе, такие как ХН78Т, также обладают высокой жаростойкостью, но очень чувствительны к содержанию серы в рабочей среде и более дороги, поэтому не получили широкого распространения. Сравнительные характеристики жаростойкости по данным [39, 41] приведены в табл. 6.

**Таблица 6**

**Характеристика жаростойкости легированных сплавов.**

Сталь или сплав	Условия испытания	Температура, °С	Скорость окисления, мм/год
ХН45Ю	Спокойный воздух	1200	0,08
ХН45Ю	Спокойный воздух	1250	0,1
ХН45Ю	Спокойный воздух	1300	0,24
ХН45Ю	Поток чистого воздуха	1050	0,82
ХН45Ю	Поток воздуха, содержащий 1,5 % SO <sub>2</sub>	1050	0,96
ХН78Т	Спокойный воздух	1150	0,2
20Х23Н18	Спокойный воздух	900	0,05
20Х23Н18	Спокойный воздух	1000	0,5
15Х25Т	Спокойный воздух	1050	0,35
15Х25Т	Поток чистого воздуха	900	0,39
15Х25Т	Поток воздуха, содержащий 1,5 % SO <sub>2</sub>	900	0,54
15Х25Т	Продукты сгорания природного газа за 100 часов	1050	разрушение

Для особо агрессивных сред и расплавов металлов применяются керамические чехлы на основе оксидных огнеупоров. В компании «Тесей» ведутся исследовательские работы по поиску материалов чехлов, позволяющих существенно увеличить рабочий ресурс при измерении температуры жидкого алюминия и его сплавов, меди и её сплавов. На сегодняшний день, нами получены обнадеживающие результаты. Надеемся в ближайший год-два решить эту проблему.

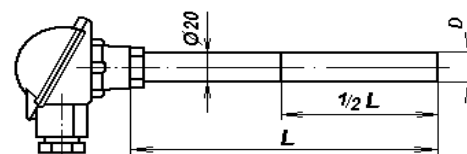
Следует отметить, что в России мало производится термопар в защитных чехлах для специальных областей применения и для агрессивных сред в отличие от ведущих мировых производителей, предлагающих целый спектр материалов для их изготовления.

## **5. Примеры практического применения кабельных термопреобразователей**

Для увеличения срока службы и расширения области применения кабельные термопреобразователи помещают в защитные чехлы или гильзы. Термопреобразователи, конструкция которых является разборной и состоит из кабельной термопары, являющейся чувствительным элементом, и защитного чехла (гильзы) принято именовать термопреобразователями блочно-модульного исполнения. Производственная компания «ТЕСЕЙ» первый, а сегодня - крупнейший производитель кабельных термопар блочно-модульного исполнения в России. Этот путь развития производства термопреобразователей давно выбран ведущими мировыми производителями: ABB Automation Products и JUMO (ФРГ), Auxitroll и Thermocoax (Франция), OMEGA Engineering и ARi Industries (США), OKAZAKI Manufacturing (Япония) и др.

Внешний вид преобразователей блочно-модульного исполнения может быть полностью аналогичным традиционному внешнему виду промышленных термоэлектрических преобразователей (рис. 23). При этом термопреобразователи, сохраняя все преимущества кабельных, приобретают следующие достоинства:

- Возможность оперативной замены чувствительного элемента без демонтажа защитного чехла с объекта;
- Возможность одновременной поверки большого числа преобразователей, т.к. в поверочную печь помещаются только кабельные чувствительные элементы;
- Удешевление последующих поставок, так как, при необходимости, можно заменять только наружный чехол или только чувствительный элемент.



**Рис.23. Термопары КТХА в жаростойких защитных чехлах (цельных и составных)**

Рабочий ресурс высокотемпературных кабельных термопреобразователей блочно-модульного исполнения превосходит ресурс термопреобразователей с проволочным чувствительным элементом, несмотря на то, что диаметр термоэлектродов в кабеле не превышает 1 мм, тогда как проволочные термоэлектроды высокотемпературного исполнения обычно имеют диаметр 3.2 мм. Однако, термоэлектроды блочно-модульного ТП защищены от воздействия рабочей среды трижды: минеральной изоляцией, оболочкой кабеля и защитным чехлом. Важнейшим фактором также является высокая жаростойкость защитного чехла и полная герметичность, благодаря которой имеющийся внутри чехла кислород «выгорает» в течение первых часов эксплуатации и газовая среда становится близкой к инертной, что резко тормозит процесс окисления оболочки и термоэлектродов кабеля.

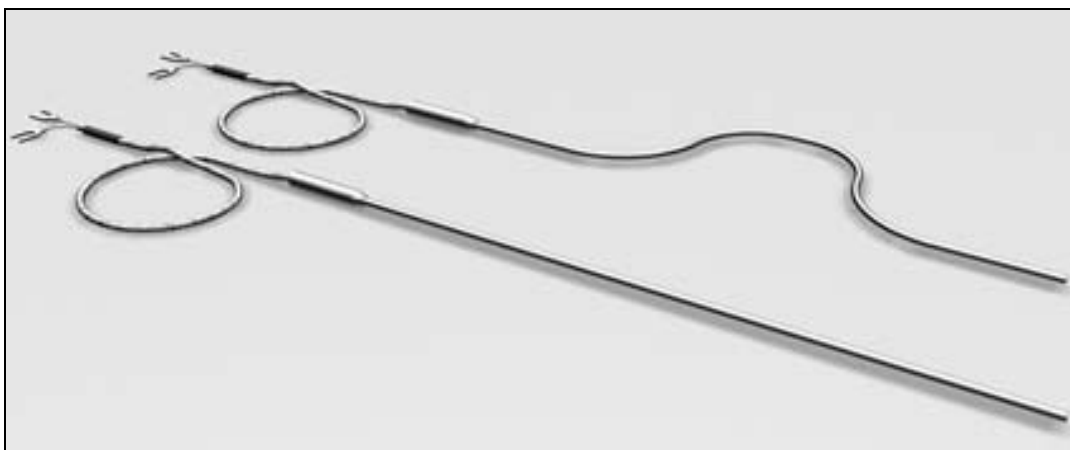
Предприятие имеет много положительных отзывов о работе таких термопреобразователей при высоких температурах. Например, кабельные термопреобразователи в жаростойких защитных чехлах из сплава ХН78Т, установленные на кауперах (воздухоподогревателях) доменной печи ОАО «Чусовской металлургический завод», безотказно работали в течение 14 месяцев (циклическое изменение температуры воздуха в каупере 800-1150 °С).

Конкурентноспособность и снижение стоимости термопреобразователей для измерения высоких температур могут быть обеспечены путем снижения расхода жаростойкой трубы при применении составного защитного чехла. Учитывая, что в подавляющем числе случаев на середине длины защитного чехла температура не превышает 700 °С, нецелесообразно изготавливать низкотемпературную часть чехла от его середины до клеммной головки из жаростойкого материала. Достаточно использовать обычную нержавеющую сталь типа 12Х18Н10Т с температурой начала интенсивного окисления 800 °С. К тому же она хорошо сваривается с применяемыми жаростойкими материалами. Была предложена конструкция высокотемпературной термопары с составным защитным чехлом (рис. 23): половина чехла от рабочего торца до середины изготовлена из жаростойкой трубы, остальное – из стали 12Х18Н10Т. Авторские права на описанную конструкцию термопреобразователя принадлежат ПК «Тесей», являющейся эксклюзивным производителем данной конструкции, и защищены свидетельством на полезную модель №14094 [42].

Использование преимуществ кабельных термопар, описанных в разделе 2.3 и в [43], в сочетании со специальной защитной арматурой позволяет решать многие практические задачи термометрии.

Так, с помощью кабельных термопар (КТХА 02.01, рис.24), удалось решить проблему контроля температуры деталей в печах термообработки, а не окружающего деталь воздуха (рулонов фольги на ОАО «Саянская фольга», поковок в кузнечно-прессовых производствах нескольких заводов, кладок обжигаемого кирпича на вспомогательном производстве Старо-Оскольского электрометаллургического комбината). Гибкие кабельные термопары длиной 20-40 м в оболочке из нержавеющей стали для контроля температуры стенок котлоагрегатов на ГРЭС и ТЭЦ явились откровением для многих начальников цехов тепловой автоматики и измерений. Такие термопары теперь эксплуатируются на десятках станций теплоснабжения от Санкт-Петербурга до Камчатки и от Архангельска до Ставрополя. В 1994 на девятом блоке Костромской ГРЭС были установлены и успешно работают до настоящего времени термопреобразователи типа КТХА 02.01-С<sub>10</sub>-И-4-20000 и КТХА 02.01-С<sub>10</sub>-Н-3-20000.

Кабельные термопары диаметром 3 мм прошли в 2001 г. испытания и подтвердили свою пригодность для измерения температуры в газостатических машинах порошковой металлургии при давлениях до 200 МПа.



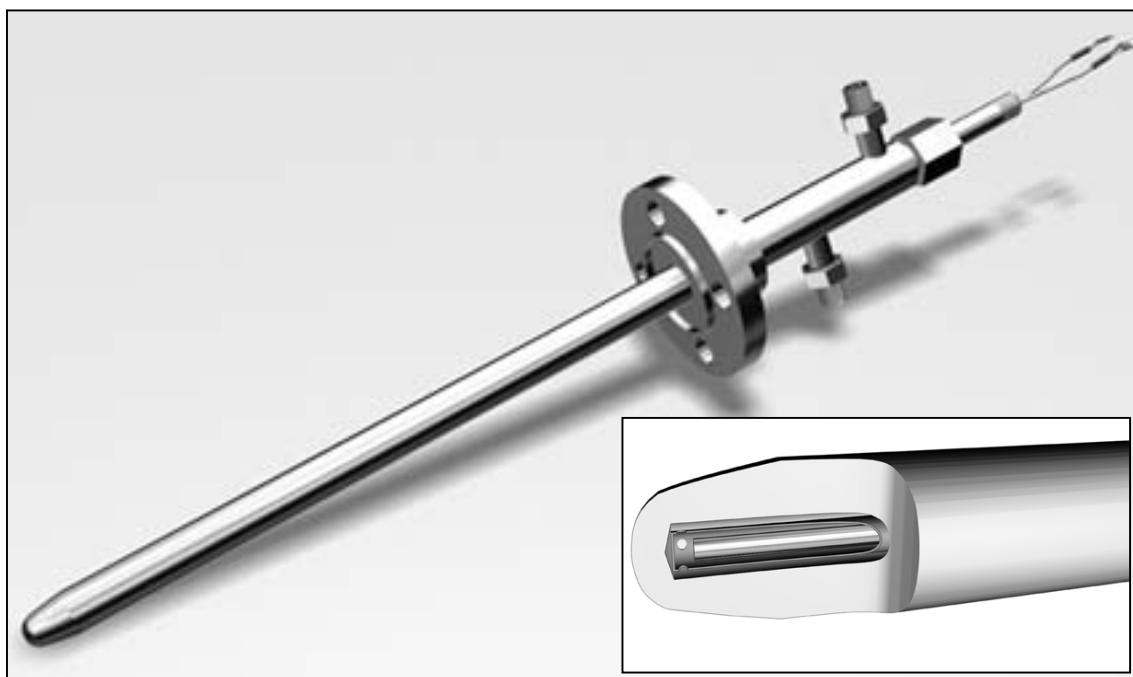
**Рис. 24. Кабельная термопара КТХА(ХК) 02.01**

С помощью нескольких кабельных термопар диаметром 3-5 мм, в т.ч. с жаростойкой оболочкой, можно изготовить многозонную сборку достаточно простой конструкции (КТХА 03.06, рис.25), которую удобно смонтировать внутри туннельной печи или измерительного канала. Специальные сборки кабельных термопар длиной до 500 м контролируют температуру внутри глубоких скважин на Горно-химическом комбинате г. Железногорск, Красноярского края.



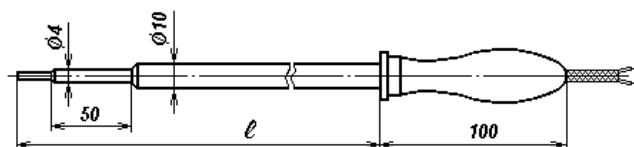
**Рис. 25. Многозонная сборка кабельных термопар КТХА (ХК) 03.06**

Имеется положительный опыт эксплуатации разработанных нами термопарных сборок ХА в высокотемпературной водородсодержащей среде над платиновым катализатором установки конверсии метана (рис.26). Основным элементом, обеспечивающим необходимый рабочий ресурс, – цельноточеный защитный чехол из сплава ХН45Ю с центральным отверстием диаметром 8.2 мм на глубину от 800 до 1250 мм. Чехол продувается слабым потоком азота для выноса диффундирующего внутрь чехла водорода. Сборка предлагается для замены термопреобразователей компании "OKAZAKI Manufacturing Company" (Япония). Конструкция защитного чехла термопарной сборки КТХА 03.01 защищена свидетельством Роспатента на полезную модель № 19610 [44].



**Рис. 26. Высокотемпературная термопарная сборка КТХА 03.01**


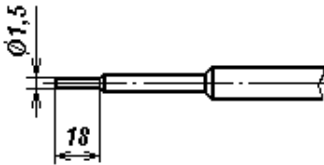
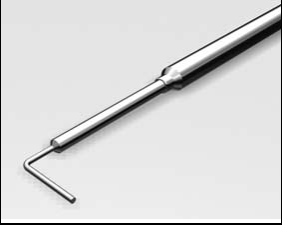
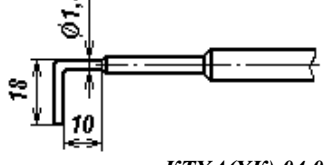

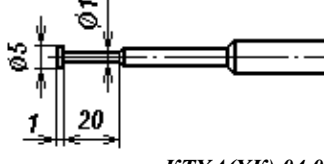

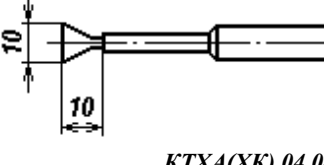

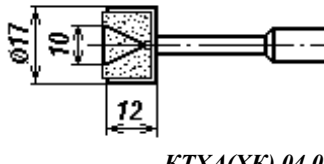
Контроль температуры поверхности может быть осуществлен с помощью кабельных термопарных щупов (рис.27). Их инерционность зависит от конструкции рабочего торца щупа. В табл.7 приведено время термического срабатывания при измерении температуры поверхности, нагретой до 500 °С.



**Рис. 27. Кабельный термопарный щуп для контроля температуры поверхности.**

Таблица 7

Время термического срабатывания,  $\tau_{0,95}$  (с), для разных конструкций щупа

		$\tau_{0,95}, \text{с}$
	 KTXA(XK) 04.01	20
	 KTXA(XK) 04.02	25
	 KTXA(XK) 04.03	10
	 KTXA(XK) 04.04	12
	 KTXA(XK) 04.05	2,5

Надежность конструкции кабельных термопреобразователей подтверждается фактом включения кабельных термопреобразователей и защитных чехлов к ним в номенклатуру практически всеми ведущими российскими производителями. Однако, не следует забывать о том, что пять конструкций термопреобразователей, защитных чехлов и гильз, производимых компанией «Тесей», защищены свидетельствами на полезную модель Роспатента РФ и являются исключительной собственностью предприятия в соответствии патентным законодательством РФ.

### Заключение

Известные экономические трудности последнего десятилетия задержали развитие практической термометрии в России. Мы отстаем в производстве современных и высокоточных термоэлектродных материалов, отсутствует производство пленочных чувствительных элементов сопротивления, недостаточна обеспеченность термопреобразователей надежными защитными материалами, свернуты многие работы по термометрии. Но начавшийся рост промышленного производства позволяет надеяться, что потребности промышленности в повышении точности контроля техноло-

гических процессов, заметный рост конкуренции на рынке средств измерений приведут не только к количественному росту, но и к качественно другим конструкциям первичных датчиков, отвечающим современным метрологическим требованиям, а также потребуют новых решений в области термоэлектрической термометрии. Об этом свидетельствуют материалы Всероссийской конференции «Температура-2001», состоявшаяся в ноябре 2001 года в г. Подольске.

Важнейшее значение для законодательной метрологии, стандартизации средств измерений, несомненно, будут иметь результаты научно-технических исследований, представленные на 8-ом международном симпозиуме по температуре, проводящемся раз в 10 лет, который состоялся в ноябре 2002 года в Чикаго, США [47]. Отрадно отметить, что Россия, несмотря на все пережитые трудности, была достойно представлена на симпозиуме. Среди ограниченного числа принятых работ, проходивших обязательное рецензирование и строгий отбор, два доклада были представлены специалистами нашей компании и ещё в одном, представленном ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (г.С-Петербург), они являются соавторами. Исследования, представленные на симпозиуме, будут определять и направлять развитие термометрии в ближайшем десятилетии.

Весьма представительной, уже сегодня вызывающей интерес в среде термометристов во многих странах мира, обещает стать Вторая Всероссийская конференция «Температура-2004». Инициаторами проведения конференции являются ведущие в области термометрии российские организации и предприятия, комиссия Госстандарта России по температурным и теплофизическим измерениям, а также международная метрологическая организация КООМЕТ. Время проведения назначено на 23-25 марта 2004 года. Состоится она, что нам особенно приятно отметить, в городе Обнинске – первом наукограде России, родине мирного атома.

### ***Список литературы:***

1. Рогельберг И.Л., Бейлин В.М. Сплавы для термопар. Справочник. М.: Металлургия, 1983.
2. Борн М. Атомная физика. М.: Мир, 1965.
3. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. т.1. М., Мир, 1979.
4. Куин Т. Температура. М.: Мир, 1985.
5. Толмачев В.В., Головин А.М., Потапов В.С. Термодинамика и электродинамика сплошной среды. М.: Изд-во МГУ, 1988.
6. Reed R.P. Thermoelectric thermometry. A functional model. **In:** Proceedings «Temperature, its measurement and control in science and industry», v.5, part 2, 1982, pp.915-922.
7. Геращенко О.А., Гордов А.Н., Еремина А.К. и др. Температурные измерения. Справочник. Киев: Наукова Думка, 1989.
8. Pollock D.D. Thermocouples. Theory and Properties. CRC Press, Boca Raton FL, USA, 1991.
9. Reed R.P. Absolute Seebeck thermoelectric characteristics – principles, significance, and applications. **In:** Proceedings «Temperature, its measurement and control in science and industry», v.6, part 1, 1992, p.503-508.
10. Bentley R.E. Thermocouples in temperature measurement. CSIRO Australia, Sydney, 2002.
11. Савельев И.В. Курс общей физики, т.3. М.: Наука, 1979, С.213.
12. Гордов А.Н., Жагулло О.М., Иванова А.Г. Основы температурных измерений. М., Энергоатомиздат, 1992.
13. Каржавин А.В., Касаткин А.А. Способ контроля качества рабочего спая термоэлектрического преобразователя. Патент на изобретение РФ № 2093926, БИ №18, 1991.
14. Ботяновский В.С., Каржавин А.В. Способ определения качества заделки рабочего спая термоэлектрического преобразователя на термометрируемом объекте. Свидетельство об изобретении №1672808, 1991.
15. Межгосударственный стандарт ГОСТ 6616-94. Преобразователи термоэлектрические. Общие технические условия. Минск: Изд-во Стандартов, 1998.
16. ГОСТР 8.585-2001. ГСОЕИ. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования. М.: Изд-во Стандартов, 2002.
17. Свойства элементов. Справочник под. ред. Дрица М.Е., кн. 2. М.: Металлургия, 1997, С.253.
18. Белевцев А.В., Улановский А.А. Термоэлектрический преобразователь. Свидетельство Роспатента на полезную модель №11392 от 13.04.1999.

19. Каталог керамических изделий фирмы Haldenwanger Technische Keramik GmbH (ФРГ). Measurement and Control Technical Ceramics., p.13.
20. Dahl A.I. The stability of base-metal thermocouples in air from 800 to 2200°F. National Bureau of Standards, Washington, USA. In Proceedings : "Thermometric metals and alloys", pp.1238-1266.
21. ГОСТ 6616-74. Преобразователи термоэлектрические ГСП. Общие технические условия. М.: Изд-во Стандартов, 1979.
22. Bentley R.E. Thermoelectric Hysteresis in Nichrosil and Nisil. J. Physics E: Science Instrumentation, 20(1987), pp.1368-1373.
23. Bentley R.E. Thermoelectric Hysteresis in Nickel-based Thermocouple Alloys. J. Physics D: Applied Physics, 22, 1989, pp.1902-1907.
24. Burley N.A. Nicrosil/Nisil type N Thermocouple. J. Measurements&Control, April 1989, pp.130-133.
25. Каржавин А.В., Коломбет С.В., Улановский А.А. Новые методы и средства поверки термоэлектрических термометров в диапазоне температур 300-1100 °С. Сб. докладов 1-ой Всероссийской конференции «Температура-2001», г. Подольск, 13-15 ноября 2001 г.
26. 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.
27. Bentley R.E., Morgan T.L. Ni-based thermocouples in the m.i.m.s. format: thermoelectric instabilities to 1100°C. J. Physics E: Science Instrumentation, 19(1986), pp.262-268.
28. Bentley R.E. Irreversible thermoelectric changes in type K and N thermocouple alloys within Nichrosil sheathed MIMS cable. J. Physics D: Applied Physics, 22 (1989), pp.1908-1915.
29. Daneman H.L. Thermocouple calibration stability. Proceedings of international symposium "Temperature-92. It's measurement and control in science and industry", v.6, part 1, American institute of physics, New York, 1992, pp.575-578.
30. Bentley R.E. Optimising the thermoelectric stability of ID-MIMS type K thermocouples by adjusting the levels of Mn and Al. Proceedings of international symposium "Temperature-92. It's measurement and control in science and industry", v.6, part 1, American institute of physics, New York, 1992, pp.591-594.
31. Wang T.P., Bediones D. 10000 hr stability test of types K, N, and Ni-Mo/Ni-Co thermocouples in air and short-term tests in reducing atmospheres. Proceedings of international symposium "Temperature-92. It's measurement and control in science and industry", v.6, part 1, American institute of physics, New York, 1992, pp.595-600.
32. Burley N.A. "N-clad-N" – a novel integrally sheathed thermocouple: Optimum design rationale for ultra-high thermoelectric stability. Proceedings of international symposium "Temperature-92. It's measurement and control in science and industry", v.6, part 1, American institute of physics, New York, 1992, pp.579-584.
33. Bailleul G., Fourrez S. High stability type K&type N thermocouples for operation up to 1200°C. 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.
34. Daneman H.L. The Choice of sheathing for mineral insulated thermocouples. J. Measurements&Control, 25(1), 1991, pp. 93-95.
35. Белевцев А.В., Каржавин А.В., Улановский А.А. Стабильность кабельной термопары нихросил-нисил при термоциклировании. Сб. докладов 3-ей международной конференции «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов», Харьков: Изд-во ХФТИ, 2002.
36. Bentley R.E. Thermoelectric behaviour of Ni-based ID-MIMS thermocouples using the Nicrosil-plus sheathing alloy. Proceedings of international symposium "Temperature-92. It's measurement and control in science and industry", v.6, part 1, American institute of physics, New York, 1992, pp.585-590.
37. Montgomery K.K. Type N versus type K thermocouple comparison in a brick kiln. Proceedings of international symposium "Temperature-92. It's measurement and control in science and industry", v.6, part 1, American institute of physics, New York, 1992, pp.601-606.

38. Barberree D.A., The next generation of thermocouples for the turbine engine industry. Proceedings of international symposium "Temperature-2002. It's measurement and control in science and industry", v.7, parts 1 and 2, American institute of physics, New York, 2002.
39. Масленков С.Б., Масленкова Е.А. Стали и сплавы для высоких температур. Справочник, кн.1. М.: Металлургия, 1991.
40. ГОСТ 5632-72. Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. М.: Изд-во Стандартов, 1973.
41. Шлямнев А.П. и др. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы. Справочник. М.: «Интермет Инжиниринг». 2000.
42. Каржавин А.В. Преобразователь термоэлектрический. Свидетельство Роспатента на полезную модель №14094 от 27.07.2000.
43. Каржавин А.В., Улановский А.А. Термоэлектрическая термометрия. Основы, проблемы, развитие. «Мир измерений», №1, 2002, С.13-21.
44. Улановский А.А. Гильза защитная. Свидетельство Роспатента на полезную модель №19610 от 10.09.2001.
45. Белевцев А.В., Каржавин А.В., Улановский А.А. Способ поверки технических термоэлектрических преобразователей. Патент на изобретение РФ №2194257, 2001.
46. Белевцев А.В., Каржавин А.В., Улановский А.А. Способ поверки платиноводородно-платиновых термоэлектрических преобразователей. Патент на изобретение РФ №2196969, 2002.
47. Proceedings of international symposium "Temperature-2002. It's measurement and control in science and industry", v.7, parts 1 and 2, American institute of physics, New York, 2002.