

Drift a doba života termoelektrických článků při vysokých teplotách

Radek Strnad a kol.

V článku jsou uvedeny některé poznatky získané během řešení společného výzkumného projektu *HiTeMS – High temperature metrology for industrial applications*, financovaného v rámci programu *European Metrology Research Programme (EMRP)*. Odborníci z národních metrologických laboratoří z celé Evropy podílejících se na projektu pomáhají partnerům v průmyslu vytvořit sadu dokonalejších měřicích prostředků a metod k měření vysokých teplot v pásmu nad 1 000 °C. Laboratoře tvořící pracovní skupinu č. 2 se v rámci projektu věnují stanovení postupů k ověřování chování termoelektrických článků z obecných i vzácných kovů při vysokých teplotách blízkých jmenovitým mezním hodnotám. Cílem je stanovit soubor metod umožňujících přesně a objektivně ověřit krátkodobou i dlouhodobou stabilitu termoelektrických článků a dobu jejich provozního života, které budou organizací Euramet publikovány jako veřejně dostupná procedura. K ověřování byla shromážděna sada termoelektrických článků různých typů a rozměrů od různých výrobců. Ty byly rozeslány do zúčastněných národních laboratoří k ověření stability a doby života. Termoelektrické články byly dlouhodobě vystaveny působení vysokých teplot při nepřetržitém sledování jejich driftu porovnáním s velmi stabilním termočlánkem Pt-Pd. V článku jsou spolu s popisem metod a zařízení použitých ve zkušebních laboratořích uvedeny vybrané výsledky experimentů.

Findings presented in the article have been obtained in course of solving the joint research project *HiTeMS* funded by EU in the frame of *European Metrology Research Programme (EMRP)*. The European *National Metrology Institutes (NMIs)* participating in this project assist industrial partners in developing new techniques and solutions to be implemented in the processes or to be applied to sensors and devices for measurement of temperatures higher than 1 000 °C. The NMIs forming project Work Group 2 focusses on determination of procedures for testing the behaviour of base and noble metal thermocouples at high temperatures near their operational limits. The aim is to establish a set of rigorous traceable techniques to enable lifetime testing and stability evaluation of thermocouples at these high temperatures, which will be published as publicly available procedure by Euramet. A set of thermocouples has been collected from different manufacturers all around Europe and dispatched to the participating NMIs for lifetime and stability testing. The thermocouples were aged for long periods of time and their drifts assessed continuously by comparison to an ultra-stable Pt-Pd thermocouple. In the article, the methods and facilities used by the test laboratories as well as some results of tests are presented.

1. Úvod

V roce 2011 byl konsorciem partnerů z různých zemí EU konstituován projekt s názvem *High temperature metrology for industrial applications*, zkráceně *HiTeMS* [1], financovaný z prostředků EU v rámci Evropského programu pro výzkum v oboru metrologie (*European Metrology Research Programme – EMRP*). Účelem projektu je vytvořit soubor dokonalejších měřicích prostředků a metod pro měření vysokých teplot v průmyslu, do 2 500 °C, s návazností na definiční teplotní stupnici ITS-90. Projekt zahrnuje témata jednak z oboru *bezkontaktního* měření, kterými jsou:

- zajištění *in-situ* metrologické návaznosti ve vztahu k emisivitě materiálů a záření z okolí,
- korekce při měření teploty přes okénko při teplotách nad 2 000 °C,
- metrologická návaznost při měření teploty při vysokých teplotách zpracovávaného materiálu (laser, svařování),



Obr. 1. Horizontální třízónová trubková pec pro zkoušky termoelektrických článků v laboratoři ČMI OI Praha

a jednak tato témata z oboru *kontaktního* měření teploty:

- stanovení driftu a životnosti termoelektrických článků z obecných a drahých kovů při vysokých teplotách,
- samovalidace a validace *in-situ* čidel teploty při teplotách nad 2 000 °C,

- stanovení referenční funkce pro nestandardní termoelektrické články (např. Rh-Ir).

Další informace o projektu *HiTeMS* lze nalézt na <http://projects.npl.co.uk/hitems/>.

Sledování vlivu doby vystavení termoelektrických článků z obecných i drahých kovů vysokým teplotám na jejich chování je důležitou součástí péče o měřicí zařízení v laboratořích i průmyslové praxi. Existuje mnoho analýz, které jsou proprietární (nedostupné k veřejnému použití) nebo poplatné jednomu typu, výrobci apod. Jednotlivé výsledky je obtížné porovnávat, protože neexistuje obecně platný dokument, který by harmonizoval zkušební metody zaměřené na zjišťování doby provozního života a driftu termoelektrických článků. Proto je jedním z plánovaných výstupů projektu *HiTeMS* veřejně dostupný dokument na úrovni organizace Euramet (*European Association of National Metrology Institutes*), který bude popisovat doporučené zkušební metody společně s návodem k jejich použití.

Mechanismus změn vlastností materiálů vodičů termoelektrických článků lze v jistých ohledech popsat pomocí chemických a mechanických zákonitostí, celkově však dosud nebyl uspokojivě vysvětlen. Jednotlivé vodiče termoelektrických článků jsou z čistého kovu (Pt, Au, Pd) nebo ze slitin kovů (při použití kovů jako Pt, Rh, Fe, Ni, Al, Cr atd.). Nacházejí se v oxidační atmosféře (obvykle vzduch) a jsou umístěny v keramické kapiláře, často obklopeny ochranným materiálem (různé oxidy kovů) a jako celek instalovány v ochranné trubici z kovových nebo keramických materiálů. Při vystavení uvedeného materiálu vyšším teplotám se tvoří oxidy a dochází k jejich rozkladu a k migraci jednotlivých iontů z vodičů termoelektrických článků a do nich. Ke změnám lokálního rozložení hodnot Seebeckova koeficientu, a tím ke změnám v chování termoelektrického článku

přispívá také mechanické namáhání materiálu (pnutí v důsledku rozdílné teplotní roztažnosti apod.).

Proto je důležité o tato čidla, popř. snímače teploty náležitým způsobem pečovat, zejména při jejich expozici teplotám blízkým jejich jmenovitým mezním hodnotám.

2. Zkoušené termoelektrické články a zkušební zařízení

Ke zkouškám byly vybrány termoelektrické články z obecných, popř. drahých kovů podle tab. 1.

Jednotlivé termoelektrické články byly rozděleny mezi partnery sdružené v pracovní skupině č. 2, jimiž jsou:

- Český metrologický institut, jmenovitě jeho Oblastní inspektorát Praha (ČMI OI Praha),
- Laboratoire National de métrologie et d'Essais – L'Institut National de Métrologie/Conservatoire national des arts et métiers (LNE-INM/Cnam), Francie,
- Slovenský metrologický ústav (SMÚ),
- Ulusal Metroloji Enstitüsü – Tübitak (Tübitak UME), Turecko.

V každém institutu byla pro jednotlivé zkoušky použita různá zařízení. Například v ČMI OI Praha byla pro tento účel použita třízónová horizontální pec, zobrazená na obr. 1. Ve francouzském institutu zvolili speciální žíhací pec s větším počtem zón a s velmi dobrou axiální homogenitou teplotního pole θ_x (obr. 2). Přístrojové vybavení použité jednotlivými partnery je podrobněji popsáno v [2].

3. Metodika zkoušek

3.1 Rámec postupu

Na počátku práce byly sestaveny plány postupu při jednotlivých zkouškách. Jednotlivé metodiky byly postupně upravovány až do stadia, kdy byly přijaty širší skupinou partnerů a daly základ pro vznik dokumentu organizace Euramet o zkouškách termoelektrických článků. Ten je přístupný u vedoucího autora článku nebo, po zveřejnění dokumentu, na webových stránkách www.euramet.org.

3.2 Ověřování doby provozního života

K ověření doby provozního života je používán nový termoelektrický článek, který není kalibrován ani vyžíhaný. Ten se vloží do kalibrační pece se známým teplotním profilem vyhráté na požadovanou teplotu, jež je volena na základě požadavků uživatele, popř. jako maximální možná teplota deklarovaná pro termoelektrický článek výrobcem zvýšená o 5 %. Hodnoty termoelektrického napětí článku a teploty v peci jsou periodicky měřeny.

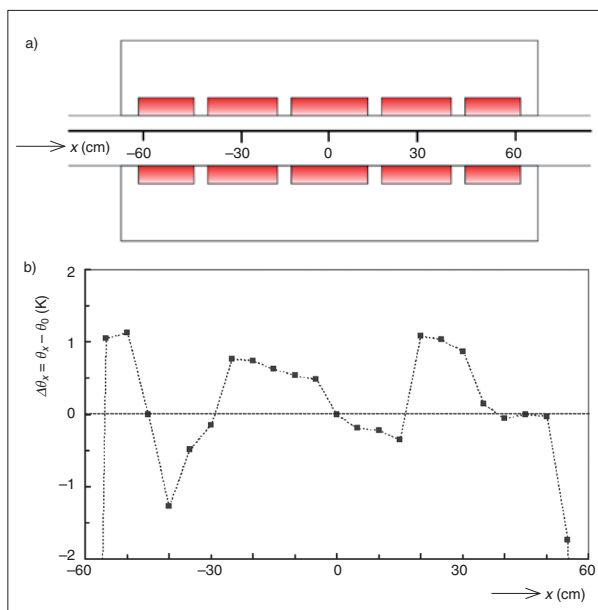
Měření je ukončeno, nastane-li některá z těchto událostí:

- je přerušeno vedení termoelektrického článku,
- odchylka od údajů v normě EN IEC 60584 překročí toleranční limit pro danou třídu termoelektrického článku [3].

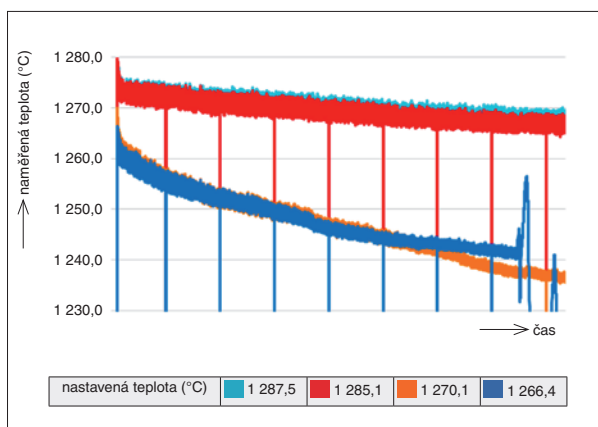
3.3 Ověřování driftu a stability

3.3.1 Požadavky na termoelektrický článek

Drift a stabilita s časem jsou ověřovány u termoelektrického článku řádně kalibrova-



Obr. 2. Horizontální žíhací pec LNE-INM/Cnam: a) schéma uspořádání pece (x – osová vzdálenost od středu pece), b) typický teplotní profil při jmenovité teplotě $\theta_0 = 1\,200\text{ °C}$ (převzato z [2])



Obr. 3. Časový záznam stability čtyř vybraných termoelektrických článků při měření doby jejich provozního života (vertikální čáry vymezují dobu po jednotlivých dnech)

Tab. 1. Projekt HiTeMS: prováděné zkoušky (při teplotě/teplotách) a použité provedení a počty termoelektrických článků

Výrobce	Doba života ¹⁾ (1 300 °C)	Kontinuální drift ¹⁾ (1 000 °C, 1 100 °C)	Krátkodobý drift ¹⁾ (1 100 °C, 1 300 °C)	Kontinuální drift ²⁾ (1 000 °C, 1 720 °C)	Dlouhodobý drift ²⁾ (1 600 °C, 1 820 °C)
Omega	5× 1 mm 5× 3 mm 5× 6 mm	3× 1 mm 3× 3 mm 3× 6 mm	2× 1 mm 2× 3 mm 2× 6 mm		
CCPI	4× 1 mm 4× 3 mm 4× 6 mm	2× 1 mm 2× 3 mm 2× 6 mm	2× 1 mm 2× 3 mm 2× 6 mm		
Meggit	4× 1 mm 4× 3 mm 4× 6 mm	3× 1 mm 3× 3 mm 3× 6 mm	2× 1 mm 2× 3 mm 2× 6 mm	2× typ B 2× typ R 2× typ S	1× typ B 1× typ R 1× typ S
ZPA Nová Paka	2× 1,5 mm 2× 2 mm 2× 3 mm 2× 4 mm 2× 6 mm	1× 1,5 mm 1× 3 mm 1× 4 mm 1× 6 mm	1× 1,5 mm 1× 3 mm 1× 4 mm 1× 6 mm		

¹⁾ Rozumí se např. pět termočlánků z obecných kovů o vnějším průměru 1 mm atd.

²⁾ Rozumí se např. dva termočlánky typu B, R, popř. S atd.

ného a vyžíhaného. Sledována je stabilita krátkodobá i dlouhodobá.

3.3.2 Ověření krátkodobé stability

Při ověřování krátkodobé stability termoelektrického článku je postupováno takto:

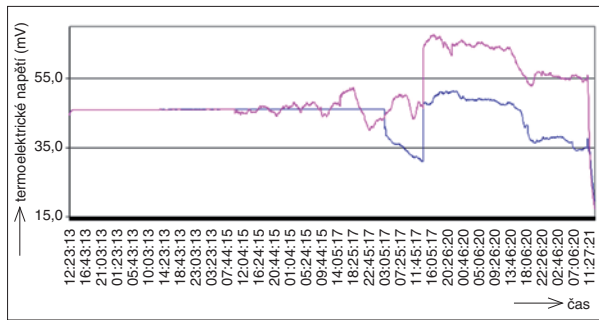
1. Je kalibrován termoelektrický článek při maximální teplotě jeho použití a je změněna jeho homogenita.
2. Termoelektrický článek je vložen do kalibrační pece se známým teplotním profilem vyhráté na požadovanou teplotu volenou podle požadavků uživatele, popř. jako maximální možná teplota deklarovaná výrobcem pro krátkodobé použití termoelektrického článku.
3. Doba trvání zkoušky je nejdéle osm hodin.
4. Je kalibrován termoelektrický článek při maximální teplotě jeho použití (ad 1).
5. Kroky ad 3 a 4 jsou opakovány třikrát.

3.3.3 Ověření dlouhodobé stability

Postup při ověřování dlouhodobé stability termoelektrického článku je tento:

1. a 2. První dva kroky jsou provedeny stejně jako při ověřování krátkodobé stability.

3. Doba trvání zkoušky je minimálně čtyři měsíce.
4. Termoelektrický článek je kalibrován při maximální teplotě jeho použití: první měsíc každý týden a následně každé dva týdny.
5. Měření je ukončeno, jestliže:
 - a) vypršela stanovená doba,
 - b) je přerušeno vedení termoelektrického článku,



Obr. 4. Detailní pohled na proces ukončení doby života dvou termoelektrických článků typu N, průměr 3 mm (teplota 1 250 °C)

- c) odchylka překročila toleranční limit pro danou třídu termoelektrického článku podle normy EN IEC 60584.

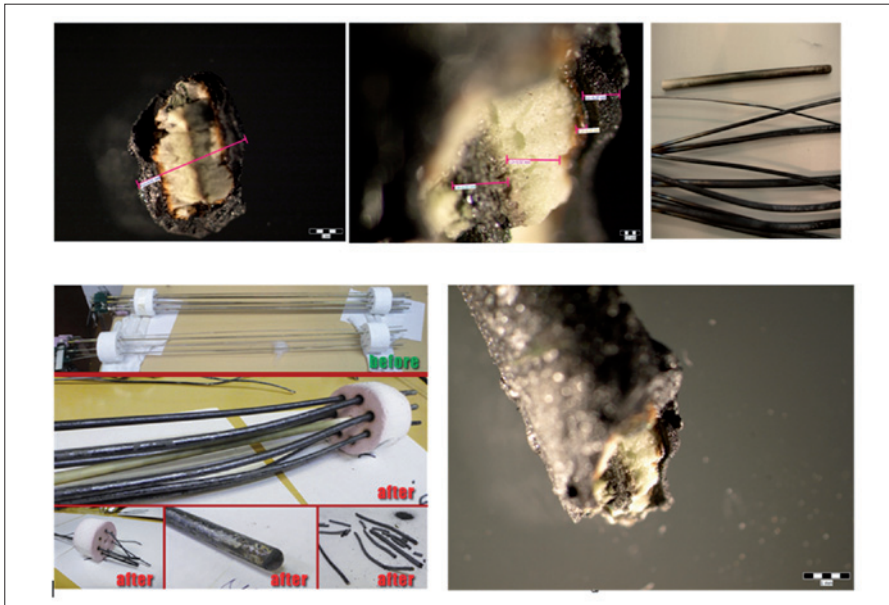
4. Výsledky měření

Každá ze spolupracujících laboratoří má k dispozici velké množství údajů, které jsou v současné době intenzivně analyzovány. S ohledem na omezený rozsah článku jsou v dalším textu uvedeny pouze některé typické výsledky. Další informace lze získat u vedoucího autora článku, popř. v materiálech ze závěrečného workshopu projektu, který se uskutečnil 15. května 2014 v Paříži (www.euramet.org/index.php?id=emp_events).

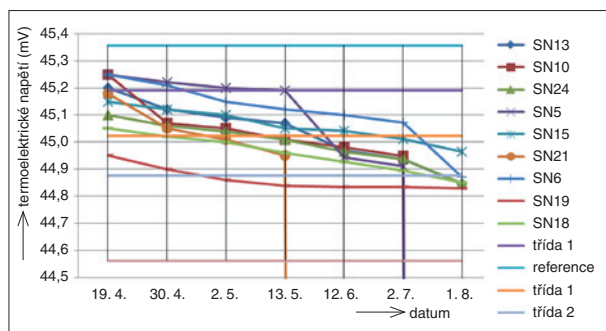
Výsledky měření doby provozního života termoelektrických článků ukázaly silnou korelaci doby života s maximální teplotou a s průměrem termoelektrického článku. Typický časový drift čtyř termoelektrických článků je uveden na obr. 3.

Trochu zajímavější proces lze sledovat na obr. 4, kde je ukázáno chování dvou termoelektrických článků typu N v okamžiku přerušení vodivého spojení. V tomto konkrétním případě se pravděpodobně svařily dva články dohromady a byl vytvořen nový článek. Různý charakter mechanického poškození termoelektrických článků po ukončení zkoušek doby jejich provozního života je patrný z fotografií na obr. 5.

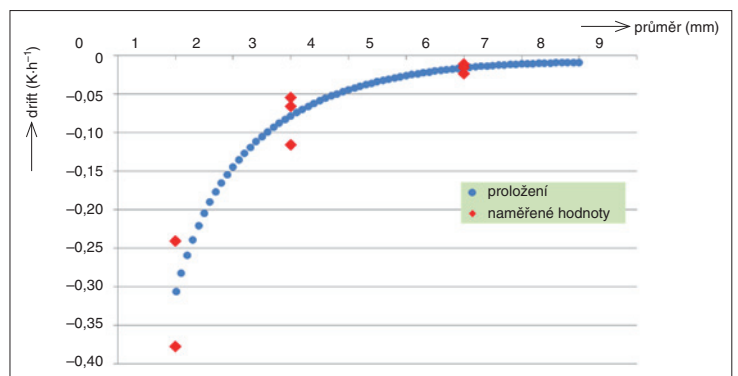
Při zjišťování krátkodobého i dlouhodobého chování jednotlivých termoelektrických článků bylo nashromážděno mnoho údajů a informací, které jsou postupně podrobně analyzovány, jak dokládají dále uvedené příklady.



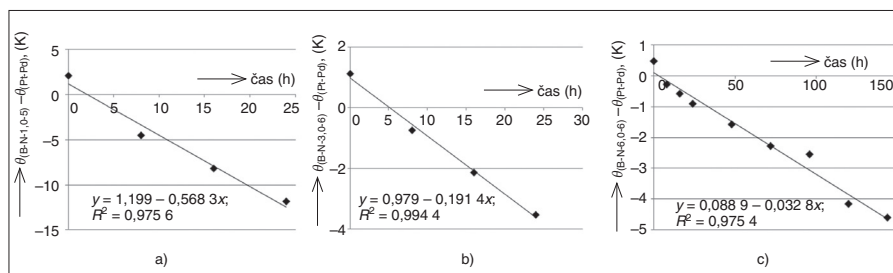
Obr. 5. Fotografie termoelektrických článků po ukončení zkoušek doby provozního života z důvodu mechanického poškození



Obr. 6. Stabilita termoelektrických článků typu K při teplotě 1 100 °C (vodorovné linie reprezentují hladiny referenčních odchylek podle normy; obvod termoelektrického článku SN 21 byl přerušen 13. 5.)



Obr. 8. Závislost driftu termoelektrického článku typu N na jeho průměru při teplotě 1 300 °C (převzato z [2])



Obr. 7. Drift termoelektrických článků z obecných kovů vzhledem k referenčnímu termočládku Pt-Pd při určité teplotě a jeho lineární regrese (převzato z [2])

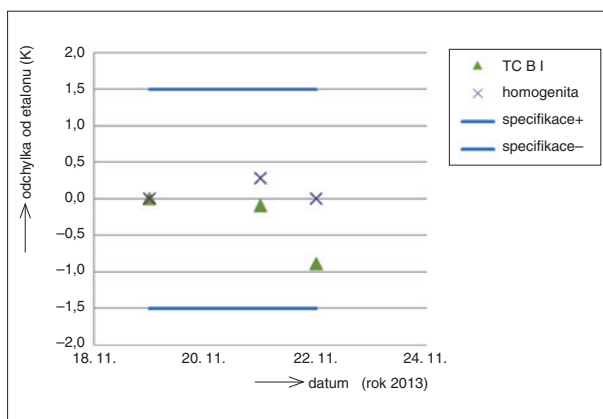
Typický průběh driftu termoelektrických článků v čase je ukázán na obr. 6. Z naměřených údajů lze zjistit a matematicky vyjádřit drift ověřovaných termoelektrických článků vzhledem k referenčnímu velmi stabilnímu termočládku Pt-Pd (obr. 7). Pro jednotlivé typy termoelektrických článků byla určena závislost driftu na průměru termočládku a působící teplotě (obr. 8).

U termoelektrických článků z drahých kovů byly zjištěny driftы výrazně menší, jak např. ukazuje výsledek měření krátkodobého

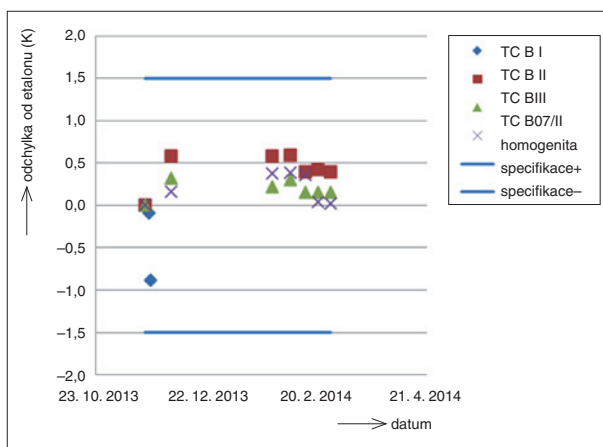
driftu při teplotě 1 720 °C (obr. 9). Výsledek dlouhodobého ověřování čtyř termoelektrických článků typu B je ukázán na obr. 10.

5. Závěr

V článku jsou představeny vybrané výsledky společného projektu HiTeMS několika národních metrologických institutů, jehož účelem je určit harmonizovanou sadu metod pro zjišťování vlastností termoelektrických článků z obecných a drahých kovů od různých výrobců. Jednotlivé šarže termoelektrických článků byly distribuovány do zúčastněných laboratoří a podle předem dohodnutého algoritmu byla ověřována jejich krátkodobá a dlouhodobá stabilita (drift v čase). Byly shromážděny údaje o stabilitách termoelektrických článků různých typů a různých průměrů od různých výrobců a určeny příslušné regresní závislosti. Uvedený algoritmus byl použit jako základ obecného postupu (Euramet Guide), určeného k použití širokou technickou veřej-



Obr. 9. Krátkodobý drift termoelektrického článku typu B při 1 720 °C, společně s jeho homogenitou (TC – termoelektrický článek)



Obr. 10. Drift termoelektrických článků typu B v čase při teplotě 1 600 °C (TC – termoelektrický článek)

ností. Při použití tohoto postupu bude možné porovnávat výsledky měření vykonaných jednotlivými uživateli a výrobci a vybírat vhodné velikosti a typy termoelektrických článků v závislosti na způsobu jejich použití.

Poděkování

Tato práce je součástí evropského výzkumného programu v oboru metrologie (EMRP), společně financovaného zúčastněnými zeměmi v rámci organizace Euramet a EU.

Literatura:

- [1] (rs): *Projekt HiTeMS*. Automa, 2011, ročník 17, č. 11, s. 49.
- [2] FAILLEAU, G. et al.: *Investigation of the drift of a batch of base metal thermocouples at high temperature*. In: Sborník z konference *Symposium on temperature and thermal measurements in industry and science – Tempmetro 2013*, 14–18. October 2013, Madeira, Portugal, Abstracts book. ISBN 978-972-8574-15-4.
- [3] EN 60584-1 *Thermocouples. Part 1: Reference tables* (1995). Ref. No. EN 60584-1:1995.

Radek Strnad (rstrnad@cmi.cz),
Michal Jelínek,
oddělení primární metrologie tepelně-technických veličin – FM, ČMI OI Praha;
Guillaume Failleau, Thierry Deuzé Mohamed Sadli, LNE-INM/Cnam, Francie;
Narcisa Arifovic, Ahmet Diril, Tübitak UME, Turecko;
Peter Pavlasek, SMÚ, Slovensko;
Mark Langley, Meggit, Velká Británie;
Jonathan V. Pearce, NPL, Velká Británie

► Úspěch českých studentů středních škol v Pekingu

Se zlatými medailemi se vrátili všichni tři vybraní studenti českých středních škol z finále středoškolské odborné soutěže The Beijing Youth Science Creation Competition, která se konala v Pekingu ve dnech 26. března až 1. dubna 2014. Česká republika byla zastoupena poprvé v 34leté historii této prestižní čínské soutěže. Studenti byli do Číny pozváni na základě nové spolupráce Českého svazu vědeckotechnických společností (ČSVTS) s Pekingskou asociací pro vědu a techniku – Beijing Association of Science and Technology (BAST), která soutěž organizuje. ČSVTS účast studentů na této akci financoval.

V Pekingu probíhala soutěž čínských studentů a paralelně s ní soutěžilo šestnáct delegací s 38 projekty, které pocházely z České republiky, Dánska, Itálie, Německa, Ukrajiny, USA, Austrálie, Koreje, Singapuru, Macaa a Jihoafrické republiky. Osmnáct projektů bylo oceněno zlatou medailí (včetně našich studentů) a osmáct projektů stří-

brnou medailí. Podle vyjádření hodnotitelů není obvyklé, aby všechny projekty z jedné země byly na tak vysoké úrovni, že dostanou nejvyšší ocenění.

Zlatou medaili získal Vojtěch Boček (SPŠ a VOŠ technická Brno, Sokolská 1) za vývoj sady Lorris Toolbox pro vývoj a řízení robotů. Václav Kotyza (Letohradské soukromé gymnázium, Letohrad) byl oceněn za práci Vliv kyseliny hyaluronové a různých koncentrací glukózy na hyaluronidázovou aktivitu patogenů ran *Staphylococcus aureus* a *Streptococcus agalactiae*. Třetím oceněným byl Robin Kryštůfek (Gymnázium Na Vítězné pláni, Praha 4) za práci Syntéza nových metallakarboinových inhibitorů HIV-1 proteasy.

Atmosféra soutěže byla vynikající. Studenti měli dost příležitostí navázat přátelství, porovnat úroveň svých prací, řešenou problematiku ostatních projektů a nahlédnout do odlišné kultury vzdálené země, k čemuž pomohly i návštěvy zajímavých míst v okolí Pekingu, a hlavně možnost komunikovat s mnohými dobrovolníky – studenty čínských vysokých škol, kteří zabezpečovali plynulý chod celé akce a starali se o spokojenost delegací ze zahraničí. (ed)

► Projekt Thermo – metrologie pro tepelněochranné materiály

Účelem tříletého společného evropského výzkumného projektu Thermo, řešeného v rámci evropského metrologického výzkumného programu (označení EMRP SIB52 Thermo), je vytvořit metrologické zázemí pro měření tepelné vodivosti vysokoteplotních tepelněochranných materiálů. Projektu se vedle Českého metrologického institutu (ČMI) účastní národní metrologické instituty z Velké Británie (NPL), Francie (LNE), Německa (PTB) a Maďarska (MKEH). Hlavními cíli projektu jsou stanovení metrologické návaznosti při měření tepelné vodivosti vylepšených tepelněochranných materiálů, vylepšení shody měření vykonávaných evropskými referenčními laboratořemi a posouzení možných cest ke zmenšení nejistoty měření u metod měření tepelné vodivosti používaných na průmyslové úrovni v rozsahu teplot do 800 °C. Další informace lze nalézt na webové stránce projektu <http://projects.npl.co.uk/thermo/>. (ab)