

Charakterystyka termoelementów Au/Pt – realizacja grantu badawczego w programie EMRP

Characterisation of Au/Pt Thermocouples – Realization of EMRP Research Grant

Sebastian Kalisz (Zakład Fizykochemii, GUM)

Badania dotyczące termoelementów Au/Pt, pomimo dość długiego okresu ich stosowania w metrologii, wciąż nie są wystarczająco rozwinięte, aby można zamknąć rozdział dotyczący tej grupy przyrządów pomiarowych. Ich właściwości pozwalają myśleć nad jeszcze szerszym zastosowaniem, m.in. jako termometru interpolacyjnego. Pod tym kątem prowadzone były prace w ramach grantu Researcher Mobility Grant (RMG) w projekcie badawczym JRP SIB10 NOTED (Novel techniques for traceable temperature dissemination). W artykule omówiono prace, prowadzone w Centro Español de Metrología (CEM), dotyczące pomiarów niejednorodności termoelementów Au/Pt oraz ich wzorcowanie w punktach stałych Międzynarodowej Skali Temperatury (MST-90).

Studies on Au versus Pt thermocouples are still not sufficiently developed, despite the fact of already fairly long use in metrology. It makes impossible to close the chapter on this group of measuring instruments. Properties of Au versus Pt thermocouples allow to think on a much wider use, including a interpolation thermometer. From this point of view, work in a research project SIB10 noted JRP (Novel techniques for dissemination traceable temperature) was carried out under a grant Researcher Mobility Grant (RMG). The article describes the work carried out at the Centro Español de Metrología (CEM) concerning the measurements of Au versus Pt thermocouples homogeneity and calibration in fixed points of the International Temperature Scale (ITS-90).

30

Wstęp

Termoelementy są specyficznymi przyrządami do pomiaru temperatury. Siła termoelektryczna, na podstawie której określa się temperaturę, powstaje tylko wtedy, gdy spoina pomiarowa oraz końce odniesienia znajdują się w temperaturze o różnych wartościach. Termoelementy platynowo-złote składają się z dwóch termoelektrod, z których jedna wytworzona jest z czystego złota o wysokiej czystości, a druga z wysokiej czystości platyny. Typowa czystość użytych materiałów wynosi od 4N lub 6N (przykładowo 4N to 99,99 % czystej substancji). Zakres pracy termoelementów Au/Pt wynosi do 1000 °C i wynika z naturalnego ograniczenia, którym jest temperatura topnienia złota (1064,18 °C). W tym zakresie porównuje się je często z innymi, powszechnie stosowanymi przyrządami do pomiaru temperatury. Pierwszą grupą są termoelementy platynowo-rodowe (głównie typu S i R). Na ich tle, zaletami termoelementów Au/Pt jest zdecydowa-

nie mniejsza podatność na zmiany niejednorodności, co zaobserwować można wśród rodziny termoelementów Pt/Rh, w wyniku dyfuzji atomów Rh z drutu PtRh do drutu Pt. Kolejną zaletą wiąże się z lepszą stabilnością, nieograniczoną przez zmiany składu stopu. Na plus zaliczyć także trzeba znacznie większą czułość, która np. w punkcie Ag jest ponad dwukrotnie wyższa, niż w dużo powszechniej używanym termoelemencie typu S. Drugą grupą przyrządów, z którymi dokonuje się porównań, są czujniki wysokotemperaturowe SPRT (HT-SPRT). Jedną z zalet termoelementów Au/Pt, w porównaniu z tą grupą, jest łatwiejszy sposób użytkowania, nie wymagają one bowiem szczególnych warunków odnośnie prędkości nagrzewania i chłodzenia. Są także zdecydowanie mniej podatne na zanieczyszczenia. Samo ich wytworzenie jest parokrotnie tańsze, a w przypadku uszkodzenia można je dość łatwo naprawić poprzez zespawanie przetrwanego drutu.

Badania termoelementów Au/Pt w projekcie JRP NOTED

Zalety termoelementów Au/Pt zostały dostrzeżone i w programie EMRP „Novel techniques for traceable temperature dissemination”. Jedno z zadań dotyczyło prac nad ich konstrukcją, charakterystyką i funkcją referencyjną. W postawionej tezie założono, że przyrządy te mogą zastąpić czujniki wysokotemperaturowe jako termometr interpolacyjny. Dotyczy to głównie zakresu między punktami zawartymi w Międzynarodowej Skali Temperatury (MST-90), krzepnięcia aluminium (660,323 °C) oraz srebra (961,78 °C), gdzie odstęp między kolejnymi punktami definicyjnymi skali jest największy. Wymienione wcześniej wady HT-SPRT, takie jak słaba stabilność, duża podatność na zanieczyszczenia, słaba powtarzalność pomiaru oraz wysokie koszty zakupu, stanowią istotny argument za próbą podjęcia zastąpienia ich, bądź wprowadzenia równolegle innego przyrządu o wysokiej dokładności, pozbawionego tych słabych punktów. Prace nad tym zagadnieniem miały zostać podjęte w trzech instytucjach: niemieckim PTB, hiszpańskim CEM oraz tureckim UME. Dodatkowym wyzwaniem było wytworzenie termoelementu, którego niepewność rozszerzona miała nie przekroczyć 1 μV , tak aby można było przyjąć założenie o posiadaniu przyrządu, którego niepewność pomiaru pozwala traktować go na równi z czujnikiem wysokotemperaturowym [1].

Najczęściej stosuje się dwa typy wykonań termoelementów Au/Pt: z tradycyjną spoiną pomiarową oraz ze zwojem z platyny, łączącym oba druty. Ustalono, że obie wersje zostaną wykonane w trakcie badań. W CEM prace miały być prowadzone nad termoelementami z tradycyjną spoiną, zaś PTB miał wykonać termoelementy z nawiniętym drutem platynowym.

Przygotowanie termoelektrod

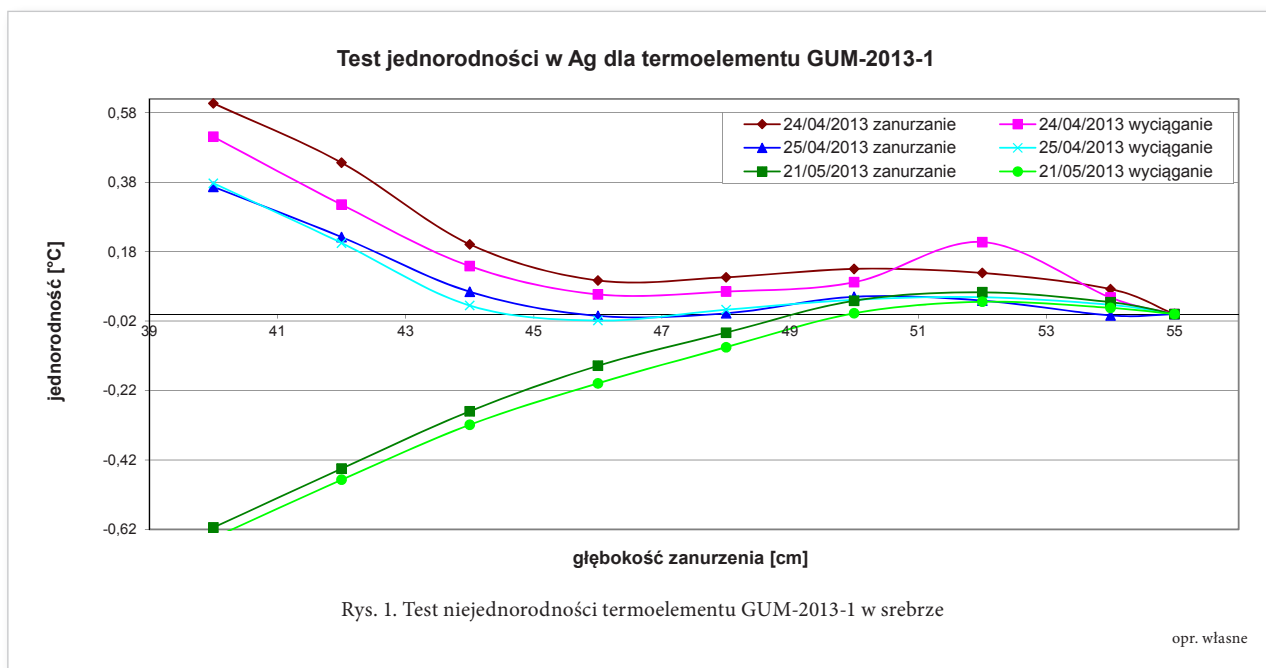
Kluczowym zadaniem przy wytwarzaniu termoelementów jest proces obróbki cieplnej. Został on wykonany zgodnie z zaleceniami, zamieszczonymi w pracy [2]. Na pierwszym etapie realizacji grantu RMG wykonano 4 termoelementy. Dwa z nich, oznaczone jako GUM-2013-1 i GUM-2013-2, przygotowano z drutów o średnicy 0,5 mm i długości 1250 mm, których producentem była Mennica – Metale Szlachetne. Użyte materiały miały czystość 99,99 %. Pozostałe 2 termoelementy, o oznaczeniu CEM-2013-1

and CEM-2013-2, wykonano z drutów o średnicy 0,5 mm i długości 1500 mm. Ich producentem była firma Johnson Matthey. Czystość użytego drutu Au wynosiła 99,999 %, zaś drutu Pt – 99,997 %.

Proces obróbki cieplnej w termoelementach ma służyć m.in. pozbyciu się zanieczyszczeń oraz naprężeń mechanicznych w termoelektrodach. Oba czynniki wpływają na niejednorodność termoelementu, a parametr ten ma kluczowe znaczenie w procesie szacowania niepewności. Każda z termoelektrod przygotowywana była osobno. Druty platynowe poddane były wygrzewaniu w powietrzu, poprzez przepuszczenie przez nie prądu, w temperaturze 1300 °C przez 10 godzin. Bezpośrednio po tym etapie, natężenie prądu zmniejszono do wartości, dla której temperatura drutu wyniosła 450 °C i wygrzewanie w tej wartości temperatury kontynuowano przez okres 1 godziny. Druty złote, ze względu na to, że są zbyt delikatne do wyżarzania w powietrzu poprzez przepuszczenie prądu, wygrzano w piecu. W tym celu wybrano odcinek pieca typu „heat-pipe”, w którym rozkład temperatury był najlepszy i przeprowadzono proces obróbki cieplnej. Termoelektrody ze złota umieszczono wcześniej w specjalnie przygotowanej ceramice i włożono do pieca, który rozgrzano do temperatury 1000 °C. Temperaturę tę utrzymano przez 10 godzin, a następnie, w procesie 8-godzinny obniżono do wartości 450 °C. W tej temperaturze, każdy z drutów pozostał przez 20 godzin. Po przygotowaniu poszczególnych drutów, termoelektrody zespawano i wciągnięto w pręty ceramiczne z otworami przelotowymi o średnicy 1,2 mm. Ostatnim etapem było wygrzanie gotowych termoelementów. Przeprowadzono go w temperaturze 1000 °C w czasie 1 godziny, po której stopniowo obniżono temperaturę do 450 °C i w tej temperaturze pozostawiono termoelementy przez okres 20 godzin.

Testy niejednorodności

Po skończeniu obróbki cieplnej, przeprowadzono test na niejednorodność dla każdego z termoelementów. Test ten przeprowadzony był w termostacie olejowym w temperaturze 205 °C oraz w punkcie krzepnięcia srebra Ag (961,78 °C). W oleju termoelementy zanurzano na głębokość ok. 3 cm, a po ustabilizowaniu i przeprowadzeniu pomiaru, zwiększano zanurzenie o 2 cm, co ok. 4 minuty. Proces kontynuowano aż do uzyskania największego możliwego zanurzenia



i całą procedurę powtarzano, wynurzając termoelementy. Podobnie przebiegał test niejednorodności w punkcie krzepnięcia srebra. Tutaj termoelementy zanurzano do momentu, aż spoina pomiarowa osiągnęła poziom metalu i przeprowadzano pomiar po uprzedniej stabilizacji. Następnie termoelementy obniżano o 2 cm, w odstępie ok. 5-minutowym. Na samym dnie studni pomiarowej, przed wykonaniem pomiaru czekano ok. 25 minut. Proces ten powtarzano przy wynurzaniu termoelementów, wyciągając je co 2 cm i dokonując pomiaru, za wyjątkiem pierwszego kroku (1 cm). Wszystkie punkty przy zanurzaniu i wynurzaniu mierzone były na tych samych wysokościach.

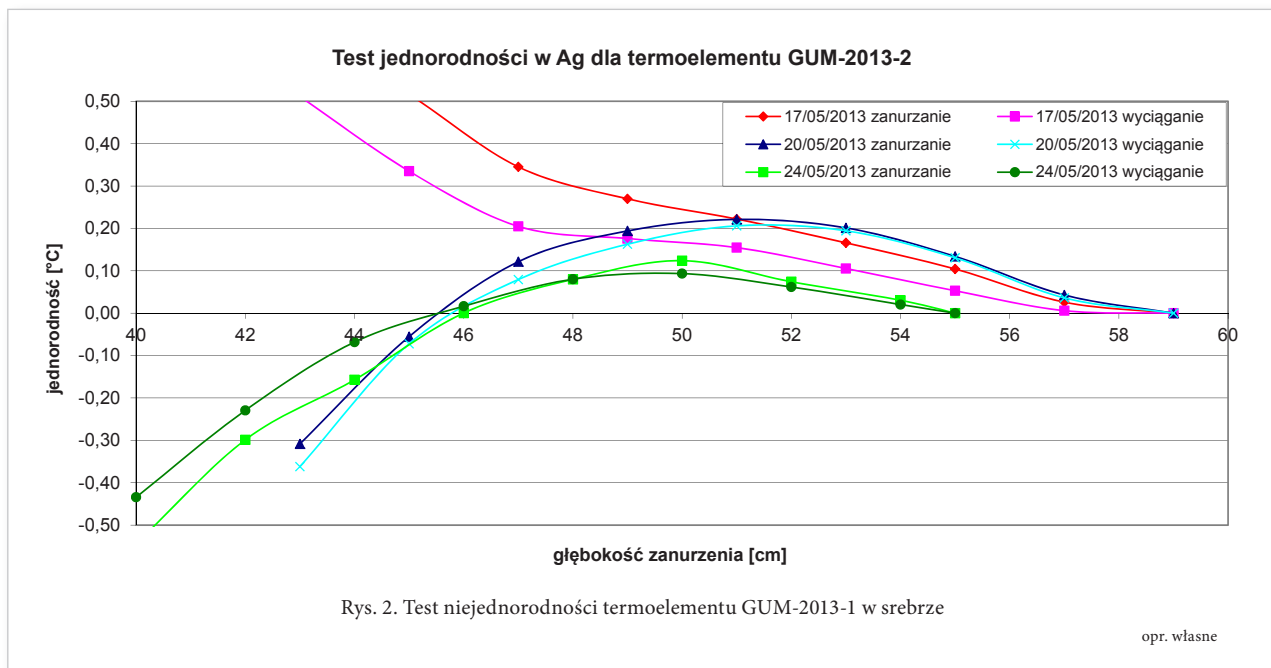
Pierwszy z mierzonych termoelementów (GUM-2013-1) został zmierzony trzykrotnie w oleju, a niejednorodność wyniosła ok. 0,15 °C. Po tych pomiarach przeprowadzono testy niejednorodności w srebrze (rys. 1). Dwa testy wykonano podczas topnienia, a jeden podczas krzepnięcia. Wartość niejednorodności podczas topnienia wyniosła ok. 0,2 °C, a przy krzepnięciu 0,35 °C. Do analizy wzięto wartości, dla których można było założyć, że termoelement jest wystarczająco zanurzony, aby wskazywał właściwą temperaturę.

Drugi termoelement, oznaczony jako GUM-2013-2, został poddany testowi na niejednorodność w oleju pięciokrotnie, raz jako pomiar wstępny i po dwa razy po kolejnych pomiarach niejednorodności w srebrze. Rezultaty, w zależności od pomiaru, wynosiły od 0,3 °C do 0,4 °C, co ewidentnie nie spełniało ocze-

kiwań. Również testy niejednorodności w punkcie srebra nie były satysfakcjonujące (rys. 2). Przeprowadzono je trzykrotnie, dwukrotnie podczas topnienia i raz podczas krzepnięcia.

Pozostałe termoelementy wykazywały podobne właściwości. Pierwszy z nich (CEM-2013-1) wykazał się dość dobrą niejednorodnością podczas pierwszego pomiaru w oleju, która była mniejsza niż 0,12 °C. Po testach w punkcie srebra, wartość ta zdecydowanie wzrosła, a jej przebieg zaczął wykazywać duże nieregularności. Niezadowolające były także rezultaty uzyskane podczas sprawdzania niejednorodności w srebrze, zawierające się w przedziale od 0,2 °C do 0,3 °C. Dla tego termoelementu podjęto próbę poprawienia jego właściwości, związanych z niejednorodnością, poprzez przeprowadzenie dodatkowego wygrzewania w temperaturze 1000 °C przez 1 godzinę i powolne obniżenie temperatury do 450 °C, a potem pozostawienie tego termoelementu w tej temperaturze przez noc. Pozwoliło to tylko na nieznaczne poprawienie niejednorodności.

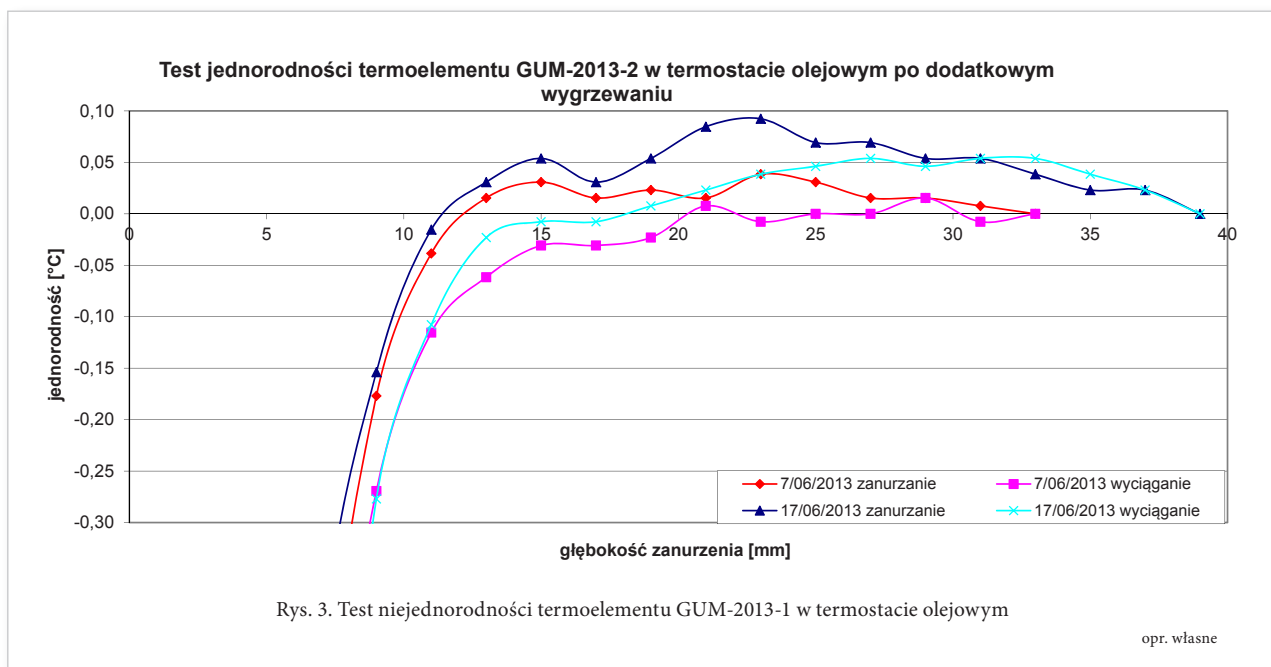
Ostatni termoelement, oznaczony numerem CEM-2013-2, sprawdzany był w termostacie olejowym pięciokrotnie, dając typowe rezultaty od 0,1 °C do 0,2 °C, różniące się jednak istotnie przebiegiem w różnych punktach przy zanurzaniu i wyciąganiu. Dość optymistyczne, jak na początkowy etap, wartości niejednorodności nie znalazły swojego potwierdzenia w analogicznych testach, przeprowadzonych w komórce



srebra. Tu uzyskane przy topnieniu wartości były gorsze niż $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (w teście przy krzepnięciu rezultat był znacznie lepszy).

Po tym etapie postanowiono, że termoelementy GUM-2013-2 i CEM-2013-1, które okazały się gorszymi od pozostałych dwóch, poddane zostaną kolejnej obróbce termicznej. Wygrzano je w temperaturze $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 6,5 godziny, następnie w czasie 8 godzin temperaturę stopniowo obniżono do $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ i w tej temperaturze pozostawiono termoelementy przez noc.

Dodatkowa obróbka cieplna nieznacznie poprawiła właściwości termoelementu GUM-2013-2. Wyniki pomiarów w termostacie olejowym zostały przedstawione na rys. 3. Pomimo nieco lepszej niejednorodności, słabe jest dopasowanie wyników w poszczególnych punktach. Sprawdziany niejednorodności przeprowadzono także trzykrotnie w punkcie srebra, ale, ze względu na to, że aż dwukrotnie podczas wyciągania zdążyło się skończyć plateau przy krzepnięciu, nie można tych wyników brać pod uwagę jako miarodaj-



nych. Również dla termoelementu CEM-2013-1, dodatkowe wygrzewania nie dały oczekiwanej poprawy, a wartość niejednorodności oscylowała wokół 0,3 °C. Niestety, również w przypadku pomiarów podczas krzepnięcia i topnienia, procesy te zdążyły się zakończyć przed zakończeniem testu.

Z powodu ograniczeń związanych z okresem trwania grantu, ostatnią próbę poprawienia jednorodności termoelementów przeprowadzono tylko dla termoelementów GUM-2013-1 i GUM-2013-2, przeprowadzając podobną procedurę wygrzewania jak ostatnim razem. Testy jednorodności przeprowadzono tylko w termostacie olejowym. Ostatecznie, wartości niejednorodności wyniosły: 0,14 °C (zanurzanie) i 0,15 °C (wyciąganie) dla termoelementu GUM-2013-1 oraz 0,23 °C (zanurzanie) i 0,19 °C (wyciąganie) dla drugiego termoelementu (rys. 4).

Wzorcowanie

Po pracy dotyczącej poprawy niejednorodności, dwa z termoelementów zostały poddane wzorcowaniu w punktach krzepnięcia srebra, aluminium, cynku, cyny oraz topnienia galu. W każdym z nich wykonano co najmniej dwa pomiary. Wyniki przedstawia tabela 1.

Dla każdego punktu wyznaczona została wartość średnia siły termoelektrycznej i na tej podstawie obliczono współczynniki wielomianu interpolacyjnego dla termoelementów. Wykorzystano do tego zmodyfikowaną macierz Vandermonde'a. Dla każdego ter-

Tabela 1. Wyniki wzorcowania termoelementów

Punkt	Termoelement	
	GUM-2013-1 (μV)	GUM-2013-2 (μV)
Ga (29,7646 °C)	190,89	190,16
	190,80	189,96
Sn (231,928 °C)	2192,83	2193,81
	2193,14	2193,36
Zn (419,527 °C)	4866,89	4868,59
	4867,38	4868,40
		4869,50
Al (660,323 °C)	9195,48	9197,87
	9196,03	9196,90
	9196,22	
Ag (961,78 °C)	15933,14	15935,97
	15931,59	15935,10
		15936,79

moelementu i dla wszystkich zebranych wywzorcowanych termoelementów, funkcja charakterystyki termometrycznej ma postać

$$E = \sum_{i=1}^5 a_i t_{90}^i \quad (1)$$

dla której wartości współczynników aproksymacji a_i podano w tabeli 2.

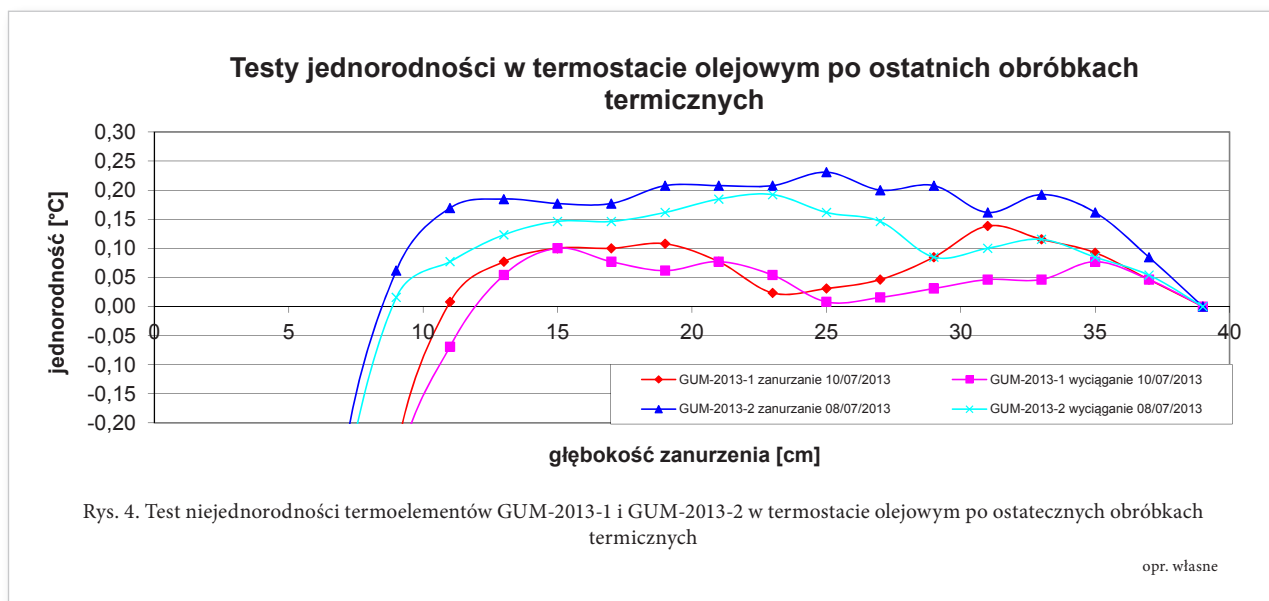


Tabela 2. Współczynniki aproksymacji

Współczynnik	Termoelement		Dla wszystkich termoelementów
	GUM-2013-1	GUM-2013-2	
a_1 ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)	5,8665783	5,8312567	5,8491412
a_2 ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}^2$)	$1,8830266 \cdot 10^{-2}$	$1,915782 \cdot 10^{-2}$	$1,8984957 \cdot 10^{-2}$
a_3 ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}^3$)	$-1,7642013 \cdot 10^{-5}$	$-1,8578853 \cdot 10^{-5}$	$-1,8054608 \cdot 10^{-5}$
a_4 ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}^4$)	$1,4837132 \cdot 10^{-8}$	$1,5928868 \cdot 10^{-8}$	$1,5280063 \cdot 10^{-8}$
a_5 ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}^5$)	$-5,0166031 \cdot 10^{-12}$	$-5,461483 \cdot 10^{-12}$	$-5,1819777 \cdot 10^{-12}$

Wnioski

Uzyskane wyniki należy ocenić pozytywnie w kontekście dotychczasowych doświadczeń z termoelementami Au/Pt w CEM. Pomimo tego, ambitnie założony cel nie został osiągnięty podczas przeprowadzonych badań, ze względu na zbyt wysokie wartości niejednorodności mierzonych termoelementów. Nie można także wysnuć jednoznacznych wniosków o wpływie czystości użytych termoelektrod na wartość niejednorodności. Niewiele zmieniły podjęte próby, polegające na dodatkowych wygrzewaniach. W tym kontekście wydaje się, że warto podjąć próbę zmiany procedury początkowej obróbki termicznej oraz zbadać większą liczbę termoelektrod, pochodzących od różnych dostawców.

Literatura

- [1] del Campo D., *SIB10 NOTED Novel techniques for traceable temperature dissemination*, Annex Ia- JRP Protocol, 2012.
- [2] Burns G. W., Strouse G. F., Liu B. M., Mangum B. W., *Gold versus platinum thermocouples: performance data and an ITS-90 based reference function*, American Institute of Physics, 1992.
- [3] Ancsin J., *A Study of Thermocouple Stability, Reproducibility and Accuracy (Pt vs Pt-Rh and Pt vs Au)* [w:] Metrologia, Volume 28, Issue 4, pp. 339-347 (1991).
- [4] Gotoh M., Oikawa H., *Development of Durable Gold versus Platinum Thermocouples*, XVIII IMEKO World Congress Metrology for a Sustainable Development, 2006, Rio de Janeiro.
- [5] Ripple D. C., Burns G. W., *Standard Reference Material 1749: Au/Pt Thermocouple*, NIST Special Publication 260-134, 2002.