

Hochtemperatursensoren auf Basis von Keramik-Kompositwerkstoffen

*Bing Feng¹, Hans-Peter Martin¹, Paul Gierth¹, Lars Rebenklau¹, Alexander Michaelis¹,
¹Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Winterbergstr. 28, 01277
 Dresden, Deutschland*

Zusammenfassung

Keramische Temperatursensoren auf Basis von B_4C/TaB_2 -Kompositwerkstoffen wurden für den Einsatz bei Temperaturen bis 2200 °C entwickelt. Durch Variation des TaB_2 -Gehalts lassen sich die Seebeck-Koeffizienten des B_4C/TaB_2 -Sinterkörpers gezielt einstellen. Zwei Composite mit 4 Gew.-% bzw. 8 Gew.-% TaB_2 wurden als einzelne Thermoelementkomponenten extrudiert und anschließend durch Diffusionsfügen zu einem Thermoelement verbunden. Eine integrierte beheizbare Referenzstelle ermöglicht eine exakte Einstellung der Referenztemperatur bis 800 °C. Funktionstests unter Vakuumbedingungen zeigen ein kontinuierlich ansteigendes Messsignal bis 1925 °C mit einem maximalen Wert von 68 mV. Zyklustests zeigen zudem eine hohe Reproduzierbarkeit und Signalstabilität des Sensors. Die Ergebnisse demonstrieren das Potenzial keramischer Thermoelemente als zuverlässige Sensoren für Berührungsmessung bei Ultrahochtemperaturen. Die Einsatzmöglichkeiten keramischer Thermoelemente können durch Einsatz anderer geeigneter keramischer Werkstoffe noch deutlich hinsichtlich Temperaturbereich, Atmosphäre oder Messauswertung erweitert werden.

Keywords: Hochtemperatursensor, Thermoelement, Keramik, Borcarbid, Referenzstelle

1. Einleitung

Eine präzise und zuverlässige Temperaturmessung ist für die Prozesskontrolle und Produktqualität in zahlreichen industriellen Anwendungen von entscheidender Bedeutung. Thermoelemente gehören aufgrund ihrer Robustheit und ihrer einfachen Bauweise zu den am weitesten verbreiteten Temperatursensoren in der Industrie. Je nach verwendeter Materialkombination decken sie Einsatzbereiche bis 1800 °C ab, beispielsweise Cu–CuNi (max. 400 °C), NiCr–CuNi (max. 900 °C), NiCr–Ni (max. 1300 °C) und PtRh30 %–PtRh6 % (max. 1800 °C) [1-3]. Mit dem zunehmenden Einsatz moderner Hochtechnologien entstehen Prozesse, bei denen die Temperaturen deutlich über 1800 °C liegen, zum Beispiel bei der Kristallzucht, in der Werkstoffproduktion, in der Luft- und Raumfahrt oder in der Energieerzeugung. Eine zuverlässige Temperaturerfassung in diesem Bereich stellt mit den derzeit verfügbaren Messtechnologien nach wie vor eine große Herausforderung dar. Für Messungen über 1800 °C kommen gegenwärtig vorwiegend Thermoelemente auf Basis von Wolfram-Rhenium-Legierungen zum Einsatz. Unter inerten Gasen oder im Vakuum ermöglichen diese Sensoren Messungen bis

2300 °C [4]. Allerdings unterliegen W-Re-Thermoelemente bei hohen Temperaturen ausgeprägten Rekristallisationsprozessen, die zu einer Versprödung der Drähte sowie zu thermoelektrischer Drift führen. Die daraus resultierenden Materialinhomogenitäten reduzieren die Langzeitstabilität und Messgenauigkeit erheblich [5]. Im Temperaturbereich von 2000 – 2300 °C ist daher nur ein kurzzeitiger Betrieb möglich. Alternativ bieten Strahlungspyrometer die Möglichkeit, Temperaturen bis 3000 °C zu erfassen [6]. Ihre Genauigkeit hängt jedoch maßgeblich von der exakten Kenntnis des Emissionskoeffizienten sowie von einem freien optischen Zugang ab. Unter realen Prozessbedingungen können Rauch, Staub, Dampf oder Ablagerungen auf Sichtfenstern den optischen Zugang behindern, wodurch die Messgenauigkeit deutlich reduziert oder eine Messung vollständig verhindert werden kann. Diese Einschränkungen führen zu einem Bedarf an zusätzlichen Messsystemen für Ultrahochtemperaturen. Bereits in den 1990er Jahren wurden keramische Thermoelemente aus Borcarbid und Graphit entwickelt, die Temperaturmessungen bis etwa 2200 °C erlaubten [7]. B_4C zeichnet sich durch hohe thermische Stabilität und einen Seebeck-Koeffizienten von bis zu 300 $\mu V/K$ aus [8]. Frühere Untersuchungen zeigten außerdem,

dass sich der Seebeck-Koeffizient von Borcarbid durch die Zugabe von Metallboriden gezielt einstellen lässt [9].

In der vorliegenden Arbeit wird ein Thermoelement auf Basis von B_4C/TaB_2 -Kompositwerkstoffen entwickelt und experimentell hinsichtlich seiner thermoelektrischen Eigenschaften, der Referenzstelle, der Funktionalität sowie in Zyklustests bis $1940\text{ }^{\circ}\text{C}$ charakterisiert.

2. Experimente

Die Probekörper aus B_4C/TaB_2 -Kompositwerkstoffen zur Charakterisierung wurden mittels drucklosen Sinterns hergestellt. Der TaB_2 -Masseanteil variierte zwischen 2 und 40 Gew.-%. Die Ausgangspulver wurden zunächst in einem Trommelmischer homogenisiert und anschließend zu Grünlingen gepresst. Nach der Pyrolyse erfolgte das Sintern bei $2250\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argonatmosphäre, wodurch dichte Verbundkörper entstanden.

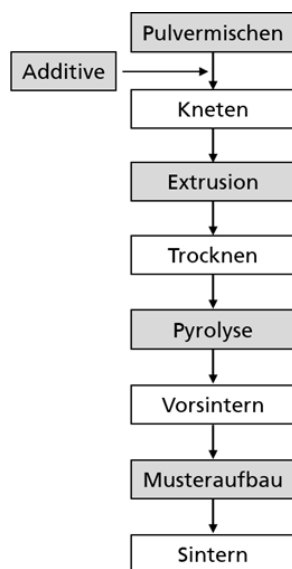


Abb. 1: Schematische Darstellung der Herstellungsschritte von B_4C-TaB_2 -Thermoelement-Komponenten

Die Fertigung des Thermoelements erfolgte nach den in Abbildung 1 dargestellten Arbeitsschritten. Für den Aufbau wurden zwei unterschiedliche Materialkomposite verwendet: ein Komposit mit 4 Gew.-% TaB_2 und ein Komposit mit 8 Gew.-% TaB_2 . Zur Vorbereitung für die Extrusion wurde die Pulvermischung zunächst mit Bindern/Additiven zu einer homogenen Masse geknetet. Die daraus extrudierten Rohre (Schenkel 1) und Stäbe (Schenkel 2) wurden anschließend ausgeheizt und vorgesintert (Abb. 2). Durch mechanische Bearbeitung

wurde ein Formkörper zur Verbindung der beiden Schenkel hergestellt, dessen stoffliche Zusammensetzung der des Rohres (Schenkel 1) entsprach. Nach dem Zusammenbau der Komponenten wurden die beiden Schenkel des Thermoelements bei $2250\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Diffusionsfügen an einem Ende miteinander verbunden [10].



Abb. 2: Vorgesinterte extrudierter Rohre und Stäbe aus B_4C/TaB_2 -Kompositwerkstoffen.

Für die Referenzstelle wurde ein zylindrischer Al_2O_3 -Formkörper konstruiert, wobei die beiden Schenkel darin positioniert und fest mit dem Formkörper verbunden wurden. Jeder Schenkel wurde über einen separaten elektrischen Draht angeschlossen. Die Verbindung der Schenkel mit dem Formkörper und mit den elektrischen Messleitungen erfolgte mithilfe eines Aktivlotes, wodurch eine stabile mechanische und elektrische Integration der Referenzstelle erreicht wird. Zur weiteren Funktionalisierung wurde auf der Oberfläche des Al_2O_3 -Zylinders mittels Dickschichttechnologie eine heizbare Platinschicht aufgebracht, die eine gezielte Temperierung der Referenzstelle im Bereich von 100 bis $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermöglicht. In Abbildung 3 ist das fertige Thermoelement dargestellt.



Abb. 3: Thermoelement aus B_4C/TaB_2 -Kompositwerkstoffen.

Zur Untersuchung der Funktionalität des Thermoelements wurde dieses in eine Heizanlage eingebaut. Ein W-Heizer diente dabei als Wärmequelle. Die thermoelektrischen Spannungsmessungen sowie die Zyklentests wurden unter Vakuum (10^{-6} mbar) bis $1940\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

3. Ergebnisse

Abbildung 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (S) der gesinterten Kompositwerkstoffe. Im untersuchten Temperaturbereich steigt S nur geringfügig mit der Temperatur, während der Gehalt an TaB_2 im Ausgangspulver seine Höhe maßgeblich bestimmt. Mit zunehmender TaB_2 -Zugabe fällt der Seebeck-Koeffizient deutlich ab und variiert über einen Bereich bis zu $275 \mu V/K$. Die metallähnliche Phase TaB_2 weist im Gegensatz zu B_4C negative Seebeck-Werte auf. Ein höherer Anteil von TaB_2 in den Verbundproben führt zu einer teilweisen Kompensation der positiven Beiträge von B_4C , wodurch der Gesamt-Seebeck-Koeffizient reduziert wird. Damit lässt sich der Seebeck-Koeffizient der Kompositwerkstoffe gezielt über die Zusammensetzung steuern und eröffnet Möglichkeiten bei der Auswahl von Thermoelement-Schenkeln mit unterschiedlichen Seebeck-Koeffizienten.

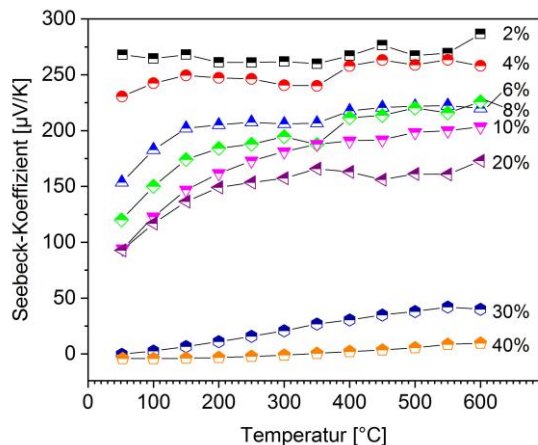


Abb. 4: Seebeck-Koeffizient von B_4C - TaB_2 -Kompositwerkstoffen in Abhängigkeit von Temperatur und TaB_2 -Gehalt der Ausgangspulvermischung.

Die Heizfunktion der mittels Siebdruck aufgetragenen Platinschicht an der Referenzstelle wurde experimentell bis zu einer Temperatur von $800^\circ C$ untersucht (Abb. 5). Innerhalb dieses Temperaturbereichs weist das Referenzstellenelement sowohl thermische als auch mechanische Stabilität bei gleichzeitig ausreichender thermischer Leitfähigkeit auf. Durch die aktive Regelung der Referenztemperatur kann der thermische Fluss entlang des keramischen Thermoelements gezielt reduziert werden. Darüber hinaus ermöglicht die Variation der Referenztemperatur die Definition mehrerer Bezugspunkte, wodurch die Signalstabilität und die Messgenauigkeit verbessert werden können.

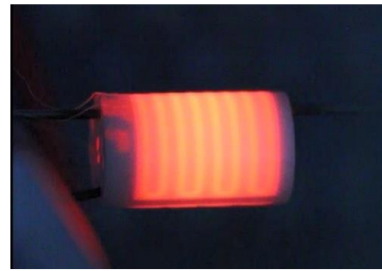


Abb. 5: Test des Referenzstellenelements bei $800^\circ C$.

Der Funktionalitätstest des Thermoelements wurde bis zu einer Temperatur von $1925^\circ C$ durchgeführt. Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit der thermoelektrischen Spannung des Thermoelements von der Temperaturdifferenz ΔT . Da das untersuchte Thermoelement nicht kalibriert ist, wird in der Darstellung ausschließlich der mit der Temperatur korrelierende Spannungsverlauf wiedergegeben. Die Funktionsfähigkeit des aufgebauten Temperatursensors konnte dabei nachgewiesen werden. Es zeigt sich ein mit zunehmender Temperaturdifferenz ansteigender Verlauf der Thermospannung. Bei einer Temperaturdifferenz von etwa $1900 K$ wurde eine thermoelektrische Spannung von ca. $68 mV$ erreicht. Im Vergleich dazu weist ein W-Re-Thermoelement bei einer vergleichbaren Temperaturdifferenz eine Thermospannung von etwa $32 mV$ auf [11]. Der B_4C / TaB_2 -Sensor zeigt somit ein annähernd doppelt so großes thermoelektrisches Signal, was auf eine im Vergleich erhöhte thermoelektrische Empfindlichkeit schließen lässt.

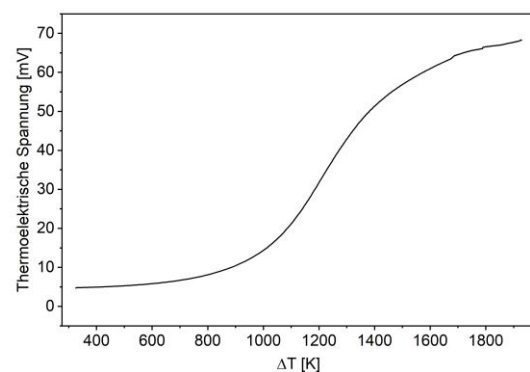


Abb. 6: Thermoelektrische Spannung des Thermoelements in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz ΔT für die Materialkombination $B_4C + 4 \text{ Gew.-% } TaB_2$ und $B_4C + 8 \text{ Gew.-% } TaB_2$.

Der Zyklentest des Thermoelements wurde in vier Messreihen mit jeweils drei Zyklen unter definierten Temperaturintervallen durchgeführt. Die thermoelektrische Spannung wurde in

Abhängigkeit von der Zeit sowie von der Temperaturdifferenz ΔT ausgewertet (Abb. 7). Die Ergebnisse zeigen eine hohe Übereinstimmung der Spannungsverläufe innerhalb der einzelnen Zyklen. Insbesondere stimmen die jeweiligen Maximal- und Minimalwerte der einzelnen Zyklen nahezu überein. Dies weist auf eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sowie auf ein stabiles Verhalten des Thermoelements unter zyklischer thermischer Belastung hin. Die Auswertung der thermoelektrischen Spannung in Abhängigkeit von ΔT zeigt eine geringfügige Abweichung zwischen den einzelnen Zyklen. Diese Abweichungen lassen sich auf einen inhomogenen Temperaturverlauf innerhalb der Testanlage sowie auf leichte Änderung der Referenztemperatur an der Kaltseite zurückführen.

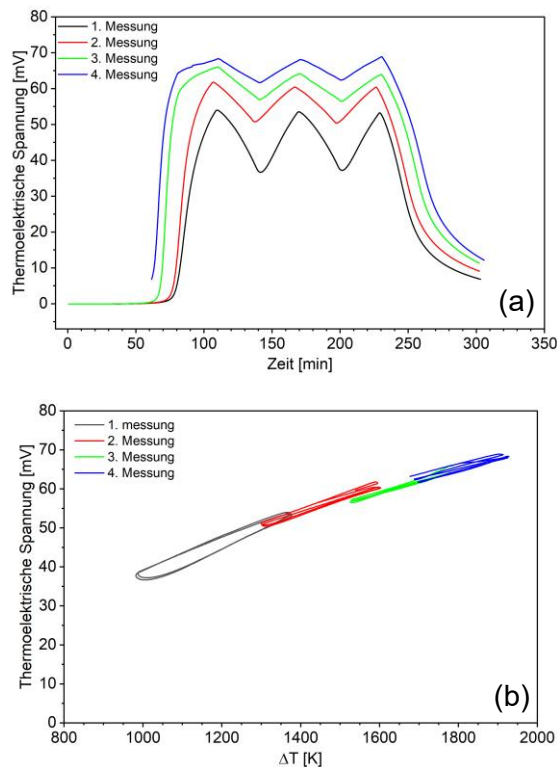


Abb. 7: Vergleich der thermoelektrischen Spannung des Thermoelements im Zykientest in Abhängigkeit von (a) der Zeit und (b) der Temperaturdifferenz ΔT .

4. Ausblick

Funktionalitäts- und Zyklostests zeigen, dass das Thermoelement aus B_4C-TaB_2 -Kompositwerkstoffen reproduzierbar und zuverlässig arbeitet. Für eine vollständige Charakterisierung des Temperatursensors sind weitere Untersuchungen notwendig. Besonders wichtig sind Langzeitstabilitätstests,

die mögliche Drift der Thermospannung bei hohen Betriebstemperaturen ($\geq 1800^\circ C$) über längere Zeiträume aufzeigen können. Darüber hinaus sollte das Thermoelement präzise kalibriert werden, um eine normungsfähige Kennlinie zwischen thermoelektrischer Spannung und Temperaturdifferenz ΔT zu erhalten.

Literaturnachweis

- [1] L., Yang, Y. Zhao, C. Feng, H. Zhou, *Physics Procedia* 22, 95-100 (2011); doi: 10.1016/J.PHPRO.2011.11.015
- [2] P.R.N. Childs, J.R. Greenwood, C.A. Long, *Review of Scientific Instruments* 71, 2959–2978 (2000); doi: 10.1063/1.1305516
- [3] The European Standard EN 60584-1 (1995), Thermocouples - Part 1: Reference Tables. Beuth Verlag: Berlin, Germany,
- [4] J.V. Pearce, C.J. Elliott, G. Machin, O. Ongrai, *AIP Conference Proceedings* 1552, 595-600 (2013); doi: 10.1063/1.4821396
- [5] O. Ongrai, J.V. Pearce, G. Machin, S. Sweeney, S. *Measurement Science and Technology* 22, 105103 (2011); doi: 10.1088/0957-0233/22/10/105103
- [6] J. Hollandt, J. Hartmann, O. Struß, R. Gärtner, *Experimental Methods in the Physical Sciences* 43, 1-56 (2010); doi: 10.1016/S1079-4042(09)04301-X
- [7] K. Hunold, *Advanced Materials & Processes* 9, 94-5 (1986)
- [8] B. Feng, H.-P. Martin, F.-D. Börner, W. Lippmann, M. Schreier, K. Vogel, A. Lenk, I. Veremchuk, M. Dannowski, C. Richter, *Advanced Engineering Materials* 16, 1252-1263 (2014), doi: 10.1002/adem.201400183
- [9] B. Feng, H.-P. Martin, A. Michaelis, *Journal of Electronic Materials* 42, 2314-2319 (2013); doi: 10.1007/s11664-012-2413-y
- [10] H.-P. Martin, B. Feng, L. Rebenklau, P. Gierth, Patent DE102018200548 B3, Keramisches Thermoelement sowie Verfahren zu seiner Herstellung
- [11] R. R. Asamoto, P. E. Novak, *Review of Scientific Instruments* 38, 1047-1052 (1967); doi: 10.1063/1.1720964