

## Ć w i c z e n i e 6

### CECHOWANIE TERMOPARY

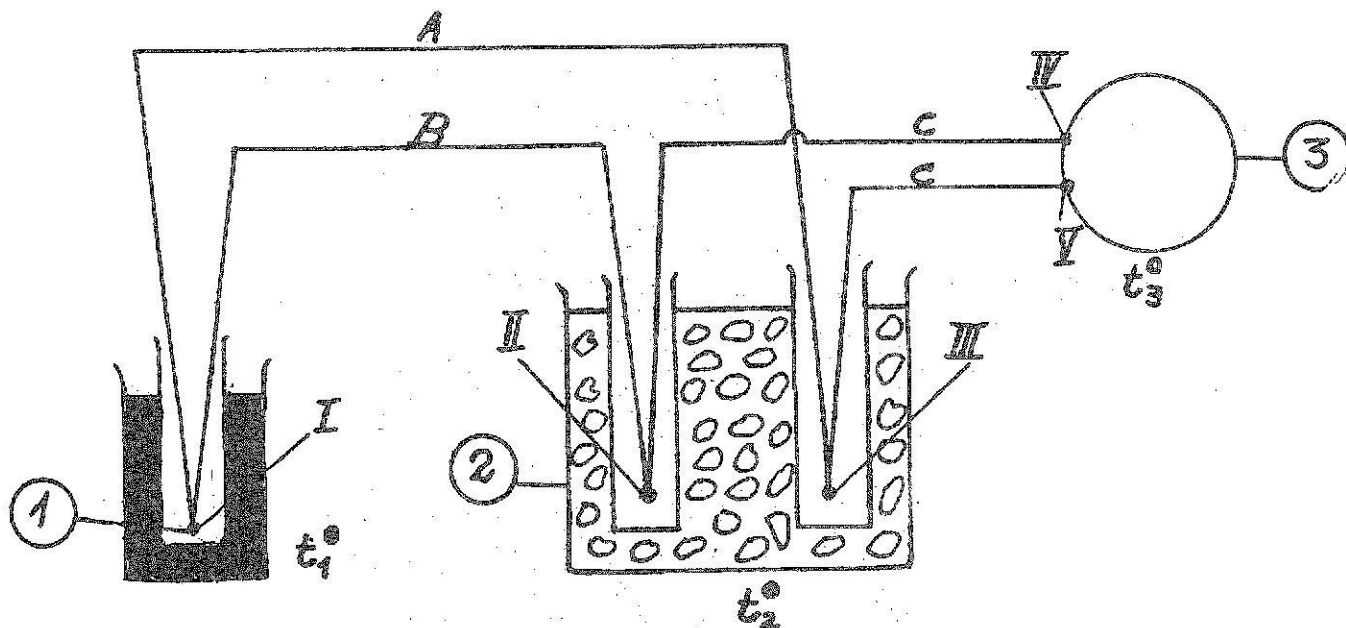
#### Przybory i odczynniki:

termopara w osłonie ceramicznej	węgiel drzewny
miliwoltomierz	(w proszku)
termos z lodem oraz z naczyńkami na zimne końce	
stoper	
kolba destylacyjna	
trzy łaźnie piaskowe	
trzy tygle zawierające: cynę, ołów, cynk	
palnik, dwa piece oporowe	
szpatelka porcelanowa do węgla	

#### Wstęp

Potencjał przewodnika elektrycznego jest funkcją temperatury. W związku z tym między dwoma punktami przewodnika, posiadającymi różne temperatury, istnieje różnica potencjałów, tak zwana siła termoelektryczna. Wartość różnicy potencjałów przypadającą na jeden stopień nazywa się współczynnikiem temperaturowym siły termoelektrycznej  $\alpha$ . Jest on wielkością charakterystyczną dla danego rodzaju przewodnika. Gdyby potencjał określonego punktu przewodnika był liniową funkcją temperatury, wówczas  $\alpha$  byłoby wartością stałą. W rzeczywistości zależność ta jest krzywoliniowa, w związku z czym  $\alpha$  jest funkcją temperatury.

Efekt termoelektryczny wykorzystuje się do pomiaru temperatury za pomocą tak zwanych termopar. Termopara składa się z dwu kawałków drutów, wykonanych z różnych metali (lub ich stopów), zespalanych ze sobą na jednym końcu. Schemat układu pomiarowego termopary pokazano na rysunku 6.1.



Rys. 6.1. Schemat układu pomiarowego: 1 - spoina termopary sporządzonej z drutów A i B, umieszczona w osłonie w układzie, którego temperaturę  $t_1^{\circ}$  mierzy się; 2 - układ termostatujący, najczęściej termos z topniejącym lodem; 3 - przyrząd pomiarowy, miliwoltomierz lub układ kompensacyjny, znajdujący się w temperaturze otoczenia  $t_3^{\circ}$  (nie jest konieczna znajomość tej temperatury, ani zachowanie jej stałości w czasie pomiaru); C - druty, najczęściej miedziane, łączące tzw. zimne końce termopary z przyrządem pomiarowym

Wielkością bezpośrednio mierzoną w pokazanym na rysunku 6.1 układzie jest różnica potencjałów punktów IV i V. Biorąc pod uwagę, że przewody łączą się ze sobą w punkcie I (mają więc w tym punkcie ten sam potencjał), można napisać:

$$\Delta E_{IV,V} = \Delta E_{I,II} + \Delta E_{II,IV} - \Delta E_{I,III} - \Delta E_{III,V} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{IV,V} &= \int_{t_1^{\circ}}^{t_2^{\circ}} \alpha_A dt^{\circ} + \int_{t_2^{\circ}}^{t_3^{\circ}} \alpha_C dt^{\circ} - \int_{t_1^{\circ}}^{t_2^{\circ}} \alpha_B dt^{\circ} - \int_{t_2^{\circ}}^{t_3^{\circ}} \alpha_C dt^{\circ} = \\ &= \int_{t_1^{\circ}}^{t_2^{\circ}} (\alpha_A - \alpha_B) dt^{\circ} \end{aligned} \quad (2)$$

Oznacza to, że mierzona wartość różnicy potencjałów jest proporcjonalna do różnicy temperatur spoiny umieszczonej w badanym układzie oraz tak zwanych zimnych końców. Zależność ta byłaby liniowa w przypadku, gdyby różnica ( $\alpha_A - \alpha_B$ ) była stała (niezależna od temperatury). W rzeczywistości obserwuje się często odchylenie od przebiegu liniowego. Z tego względu konieczne jest cechowanie termopary w kilku znanych temperaturach, mieszczących się w zakresie, w którym chce się stosować termoparę. Krzywe cechowania ( $\Delta E = f(t^\circ)$ ) są często dostarczane przez zakłady produkujące termopary, można je również znaleźć w podręcznikach, kalendarzach technicznych, fizyko-chemicznych itp. Dane te należy jednak traktować jako orientacyjne, gdyż własności termopar są bardzo wrażliwe na obecność śladowych zanieczyszczeń materiałów, z których są sporządzone, budowę metalograficzną (a więc obróbkę termiczną i plastyczną) itp. Również w czasie pracy własności termopary mogą ulegać zmianom (np. selektywne utlenienie stopu, nawęglanie, rekrytalizacja itp.). Z tych względów każda termopara powinna być po sporządzeniu, oraz okresowo w czasie pracy, poddawana kontrolnemu cechowaniu.

W tabeli 6.I podane siły termoelektryczne najczęściej stosowanych termopar (temperatura zimnych końców  $0^\circ\text{C}$ ).

Do pomiarów w wysokich temperaturach najczęściej używa się termopary Pt/Pt-Rh. Charakteryzuje ją duża odporność na działanie atmosfery utleniającej\* oraz duża dokładność pomiaru (w  $400^\circ\text{C}$ : dokładność  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ; w  $1000^\circ\text{C}$ :  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ; w  $1600^\circ\text{C}$ :  $\pm 5^\circ\text{C}$ ). Należy jednak dodać, że obecność niewielkich ilości dodatków stopowych (zanieczyszczeń) może zasadniczo zmienić charakterystykę termopary - na przykład obecność 0,1% Fe daje w  $1000^\circ\text{C}$  różnicę w odczycie temperatury wynoszącą  $100^\circ\text{C}$ . Znane są również inne termopary dla zakresu wysokich temperatur, jak np. węgiel - silit (SiC), pracująca do  $2000^\circ\text{C}$ ; wolfram - molibden, termopara, która w atmosferze wodoru\*\* może pracować do  $3000^\circ\text{C}$ .

---

\*Należy pamiętać, że w szeregu ośrodków Pt ulega szybkiemu zniszczeniu, np. w wyniku działania CO w podwyższonych temperaturach Pt staje się krucha, termopary łamią się.

\*\*Zastosowanie atmosfery ochronnej wodoru jest konieczne celem zapobiegnięcia szybkiemu utlenianiu się molibdenu (tlenek molibdenu jest lotny w wysokich temperaturach, nie tworzy więc na powierzchni metalu warstwy hamującej proces korozyjny).

Zależność siły termoelektrycznej od temperatury <sup>a</sup>

Temperatura [°C]	$\Delta E$ [mV]							
	Żelazo- konstan- tan <sup>b</sup>	Miedź- konstan- tan	Nichrom- konstan- tan <sup>b</sup>	Nikiel- nichrom	Chromel- alumiel <sup>b</sup>	Platyna- rod- platyna	Chromel- kopel <sup>b</sup>	Żelazo- kopel <sup>b</sup>
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
100	5,40	4,26	5,62	3,85	4,1	0,64	6,90	5,75
200	10,99	9,29	11,08	8,02	8,13	1,42	14,65	12,00
300	16,56	14,86	19,09	11,97	12,21	2,29	23,16	18,30
400	22,07	20,87	26,48	15,26	16,39	3,21	31,53	24,60
500	27,58	-	34,18	18,42	20,64	4,17	40,15	30,90
600	33,27	-	41,95	21,74	24,90	5,18	49,00	37,40
700	39,30	-	50,02	25,32	29,14	6,23	57,75	44,10
800	45,72	-	57,94	28,86	33,31	7,31	66,40	51,15
900	52,29	-	65,76	32,47	37,36	8,43	-	-
1000	58,22	-	-	36,04	41,31	9,56	-	-
1200	-	-	-	-	48,85	11,89	-	-
1400	-	-	-	-	-	14,26	-	-
1600	-	-	-	-	-	16,63	-	-

<sup>a</sup> Sprawocznik Chimika, Moskwa 1962, G. Pogodin, J. Geller, A. Rachstadt, Metallzowladie-  
nie, Moskwa 1950.

<sup>b</sup> konstantan: 60% Cu,  
nichrom: 80% Ni,  
kopel: 43-44% Ni, 57-56% Cu;

chromel: 89% Ni, 9-10% Cr, około 1% Fe;  
alumiel: 94% Ni, 2,5% Mn, 2% Al, 1% Si, 0,5% Fe;  
platyna, rod: 90% Pt, 10% Rh.

Termopary są również niekiedy stosowane do pomiarów niskich temperatur.

### Cel ćwiczenia

1. Sporządzenie krzywej cechowania termopary dla zakresu temperatur od około 100 do 400°C.
2. Rozpoznanie rodzaju termopary na drodze porównania tej krzywej z krzywymi sporządzonymi w oparciu o dane tabeli 6.I.

### Wykonanie

Cechowanie termopary polega na przeprowadzeniu analizy termicznej procesów topnienia, krzepnięcia, wrzenia itp. czystych substancji (rzadszej stopów), dla których temperatury tych przemian fazowych są dobrze znane. Zasadnicze przemiany fazowe każdego pierwiastka czy związku mogą być wykorzystane w tym celu. Ze względów praktycznych stosuje się te substancje, które można łatwo otrzymać w stanie możliwie czystym (ślady domieszek zmieniają temperatury przemian fazowych). W tabeli 6.II podano wykaz substancji najczęściej stosowanych do cechowania termopar.

Analizę termiczną wykonuje się mierząc  $\Delta E$  ogrzewanego lub chłodzonego układu jako funkcję czasu  $t$ . Przystanek na krzywej pozwala znaleźć wartość  $\Delta E$ , odpowiadającą znanej temperaturze przemiany.

Mierzona siła termoelektryczna  $\Delta E$  jest zasadniczo funkcją różnicy temperatur spoiny i zimnych końców. Jednakże jeżeli temperatura zimnych końców termopary wynosi 0°C, wówczas  $\Delta t^{\circ} = (t^{\circ} - 0) = t^{\circ}C$ .

Ze względu na zadany w temacie zakres przeprowadza się cechowanie termopary w temperaturach: wrzenia wody, topnienia (lub krzepnięcia) cyny, ołowiu i cynku (patrz tabela 6.II).

Druty termopary, odizolowane od siebie paciorkami porcelanowymi, umieszcza się w osłonie szklanej (w przypadku pomiarów prowadzonych w wyższych temperaturach stosuje się osłony porcelanowe, korundowe itp.) i wprowadza się do badanego układu.

T a b e l a 6.II

Temperatury przemian fazowych przebiegających pod ciśnieniem  
1 atmosfery <sup>a</sup>

Substancja	Przemiana fazowa	Temperatura przemiany fazowej t° [°C]	Ciepło przemiany [kal/g]
H <sub>2</sub> O	ciecz-para	100	540
Sn	ciecz-c.stałe	231,90	14,6
Pb	- " -	327,30	6,4
Zn	- " -	419,40	29,9
S	ciecz-para	444,6	
Sb	ciecz-c.stałe	630	38,9
Al	- " -	660,1	94,0
Ag	- " -	960,8	
Au	- " -	1063	
Cu	- " -	1083	43
Ni	- " -	1453	
Pd	- " -	1552	
Pt	- " -	1769	
Rh	- " -	1960	
Ir	- " -	2443	
W	- " -	3380	

<sup>a</sup> Kalendarz Chemiczny, PWT, Warszawa, 1954.

1. Cechowanie w temperaturze wrzenia wody: termoparę umieszcza się nad powierzchnią ogrzewanej wody. Notuje się (według schematu tabeli 6.III) co 15 sekund wskazania miliwoltomierza aż do uzyskania około 10 jednakowych wskazań podczas wrzenia wody. W bardzo dokładnych pomiarach należy uwzględnić zależność temperatury wrzenia od ciśnienia. W niniejszym ćwiczeniu wystarczy przyjąć temperaturę odpowiadającą przeciętnemu ciśnieniu danej miejscowości\*.

\*Dla Krakowa 740 mm Hg; temperatura wrzenia wody 99,3°C.

## Cechowanie termopary

Czas		$\Delta E$ [mV]	$\frac{\partial \Delta E}{\partial t}$ [mV/sek]	a
godz, min	t: [sek]			
Ogrzewanie wody				
Początek np. 10 <sup>27</sup>				
Koniec np. 10 <sup>38</sup>				
Krzepnięcie cyny j.w.				
Topienie cyny j.w.				
Krzepnięcie ołowiu j.w.				
Topienie ołowiu j.w.				
Krzepnięcie cynku j.w.				
Topienie cynku j.w.				

<sup>a</sup> Wartości te wylicza się dla sąsiadujących ze sobą pomiarów, toteż  $\partial t$  wynosi każdorazowo 15 sekund.

2. Cechowanie w temperaturach równowagi ciało stałe - ciecz: Tygiel porcelanowy zawierający czysty metal (cyna, ołów lub cynk) umieszcza się w łaźni piaskowej, zanurzając go w piasku do 2/3 głębokości, i ogrzewa palnikiem aż do stopienia metalu. Celem uniknięcia utlenienia powierzchnia próbki powinna być pokryta kilkumilimetrową warstwą sproszkowanego węgla drzewnego. Do tygla wprowadza się następnie termoparę w osłonie (należy je uprzednio lekko nagrzać nad palnikiem dla uniknięcia pęknięcia osłony, w wyniku naprężeń powstających przy gwałtownych zmianach temperatury). Notuje się co 15 sekund, według schematu tabeli 6.III wskazania miliwoltomierza. Pomiar prowadzi się aż do całkowitego zakrzepnięcia metalu (po obserwowanym w czasie pomiaru chwilowym ustaleniu się siły termoelektrycznej należy wykonać jeszcze około 10 odczytów).

Należy następnie powtórzyć pomiar, ogrzewając układ małym płomieniem, uzyskując w ten sposób krzywą analizy termicznej procesu topienia.

Postępując w podany wyżej sposób wyznacza się krzywe analizy termicznej (krzepnięcia i topienia) wszystkich trzech metali\*.

Na podstawie uzyskanych wyników sporządza się krzywe analizy termicznej, nanosząc punkty pomiarowe (wszystkie) w układzie współrzędnych: siła termoelektryczna - czas:  $\Delta E = f(t)$ . Na krzywych tych obserwuje się zazwyczaj ustalenie się wartości  $\Delta E$  w pewnym okresie czasu, odpowiadające ustaleniu się temperatury układu (krzepnięcie lub topnienie). Długość tego przystanku zależy od szybkości chłodzenia, masy próbki i ciepła przemiany fazowej. Tę ostatnią wartość, przeliczoną na 1 g, podano dla orientacji w tabeli 6.II.

Niekiedy na krzywej analizy termicznej nie obserwuje się wyraźnego przystanku (duża szybkość ogrzewania lub chłodzenia, mała naważka metalu, małe ciepło przemiany), lecz jedynie przegięcie. W takim przypadku dla wyznaczenia szukanej wartości  $\Delta E$  celowe jest sporządzenie wykresu:  $\frac{\partial \Delta E}{\partial t} = f(t)$ .

Należy sporządzić na podstawie przeliczonych wartości pomiarowych również tego rodzaju krzywe, których ostre ekstremum wskaże wyraźnie wartość  $\Delta E$ , odpowiadającą temperaturze przemiany fazowej.

---

\*Przy przenoszeniu termopary z jednego metalu do drugiego należy starannie oczyścić osłonę termopary. Unika się w ten sposób wprowadzenia dodatków, które w śladowych nawet ilościach mogą znacznie zmieniać temperaturę krzepnięcia.



Wartości  $\Delta E$  odpowiadające przemianom fazowym notuje się w tabeli 6.IV, na podstawie której sporządza się krzywą cechowania  $\Delta E = f(t^\circ)$ . Porównując uzyskaną krzywą z krzywymi sporządzonymi na podstawie danych tabeli 6.I należy określić jakiej termopary użyto w doświadczeniu.

T a b e l a 6.IV

Tabela zbiorcza wyników uzyskanych podczas cechowania termopary

Substancja	$t^\circ$ przemiany [ $^\circ\text{C}$ ]	$\Delta E$ [mV]	
		Ogrzewanie <sup>a</sup>	Chłodzenie <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> O	99,3		
Sn	231,9		
Pb	327,3		
Zn	419,4		

<sup>a</sup>Niekiedy obserwuje się niewielkie różnice temperatur krzepnięcia i topnienia. Wiąże się to z bezwładnością cieplną układu pomiarowego.

### Zastosowania

Termopary znajdują szerokie zastosowanie do pomiarów temperatur (zwłaszcza wysokich) zarówno w warunkach przemysłowych, jak i w pracy laboratoryjnej. Z ważniejszych zalet tej metody pomiarowej należy wymienić:

a) możliwość osiągnięcia dużych dokładności pomiarów wysokich temperatur;

b) możliwość zastosowania automatycznej rejestracji mierzonej temperatury jako funkcji czasu. Przy tym, co jest szczególnie ważne w warunkach przemysłowych, wskaźnik (miliwoltomierz) lub przyrząd rejestrujący może być umieszczony w znacznej odległości od badanego układu;

c) możliwość skonstruowania automatycznych regulatorów temperatury w układach ogrzewanych prądem. W urządzeniach takich spadek siły termoelektrycznej spowodowany obniżeniem temperatury, powoduje wyłączenie obwodu prądu grzewczego. Często spotyka się w przemyśle termoregulatory rejestrujące jednocześnie temperaturę jako funkcję czasu.

Warto również wspomnieć o zupełnie odmiennych możliwościach wykorzystania efektu powstawania siły termoelektrycznej. Zjawisko to zostało na przykład wykorzystane do zbudowania baterii (nawet małej mocy) przetwarzających energię cieplną otrzymywaną w wyniku napromieniowania słonecznego, w energię elektryczną. Baterie takie są stosowane dla zasilania w energię elektryczną automatycznych stacji kosmicznych.