TECHNISCHE UNIVERSITÄT ILMENAU
Fakultät für Maschinenbau
Institut für Prozessmess- und Sensortechnik
Leiter: Univ. Prof. Dr.-Ing. habil. G. Jäger

Fehlerarme Messung der Frischdampftemperatur im Bereich 600 . . . 650 °C

Schlussbericht zum Forschungsvorhaben Nr. 0327066B
innerhalb des BMBF-Verbundforschungsprogramms KOMET650

Die Bearbeitung dieses Forschungsvorhaben wurde fachlich begleitet von einem Lenkungskreis der Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e. V. (VGB). Seinen Mitgliedern gebührt besonderer Dank für ihre konstruktive und engagierte Mitarbeit.
Der RWE Power AG, insbesondere ihren Mitarbeitern im Kraftwerk Hamm/Westf., sowie den Mitarbeitern des Gemeinschaftskraftwerks Hannover GmbH und des Kraftwerks Altbach-Deizisau der Neckarwerke Stuttgart AG gilt der Dank für die Bereitstellung geeigneter Messstellen zur Industrieerprobung von Miniaturfixpunkt-Thermoelementen sowie für ihre aktive Unterstützung bei der Durchführung der Versuchsmessungen.
Dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie BMWi ist zu danken für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieses Forschungsvorhabens.

1 Wissenschaftliche Problemstellung

Die Erhöhung des Wirkungsgrades von Wärmekraftwerken ist seit längerer Zeit Gegenstand intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Durch eine bessere Ausnutzung der eingesetzten fossilen Brennstoffe lassen sich Kostensenkungen für die Kraftwerksbetreiber erzielen. Unter Umweltgesichtspunkten ist die mögliche Verringerung von CO_2-Emmisionen bedeutsam.

Dieses Vorhaben ist Bestandteil des Verbundforschungsprogramms KOMET650 des BMBF, welches im Wesentlichen zum Ziel hat, über höhere Dampftemperaturen und -drücke den Wirkungsgrad von Kohlekraftwerken zu erhöhen. Angestrebt werden Temperaturen im Heißdampftemperaturbereich von $600...650\ °C$.

Einer zuverlässigen und fehlerarmen Messung der Heißdampftemperatur kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Sie ist eine Grundvoraussetzung für eine optimale Prozesssteuerung und unabdingbar für den Betrieb von Kraftwerksanlagen und -armaturen mit nur geringem Sicherheitsabstand zu materialtechnisch zulässigen Maximaltemperaturen.

Zur Dampftemperaturmessung kommen in Kraftwerken überwiegend Thermoelemente als Temperatursensoren zum Einsatz. Derzeit kann man dabei nur selten von Messunsicherheiten kleiner als $5\ K$ ausgehen. Im Wesentlichen sind dafür als Ursachen zu nennen:

- stationäre und zeitabhängige Temperaturdifferenzen zwischen dem zu messenden Medium Heißdampf und dem Temperatursensor (Thermoelement), die so genannten thermischen Messfehler,
- Abweichungen der Sensorkennlinie durch Herstellungstoleranzen und einsatzbedingte Driften (Kennlinienfehler) und
- Messfehler und -unsicherheiten weiterer Komponenten der Temperaturmesskette nach dem Sensor.

Thermische Messfehler lassen sich nur in Ausnahmefällen experimentell hinreichend genau bestimmen und berücksichtigen. Komplexe Modellrechnungen unter Einbeziehung der jeweiligen Einbau- und Betriebsbedingungen ermöglichen aber eine Abschätzung der Obergrenzen dieser Fehler.

Zur Erkennung und Korrektur von Messfehlern, die durch Komponenten der Messkette (A/D-Wandler, Messumformer, Vergleichsstellenkompensatoren etc.) verursacht werden, sind entsprechende Kalibrierverfahren (z. B. mittels elektrischer Simulatoren) bekannt.

Für die Thermoelemente selbst sollten bevorzugt in-situ-Kalibrierverfahren, also häufige Rekalibrierungen unter Einsatzbedingungen angewandt werden. Bei externen Rekalibrierungen kann es zu inhomogenitätsbedingten Kennliniendriften des Thermoelements in Abhängigkeit vom jeweiligen Einsatztemperaturfeld kommen, so dass der gewünschte Effekt – die Verringerung der Messfehler – nicht immer erreicht wird.

Ein nutzbares in-situ-Rekalibrierverfahren ist die Verwendung von Miniatur-Fixpunktzellen. Es bietet die Möglichkeit der automatisierbaren Selbstkalibrierung des Temperatursensors und der übrigen Messkette an einer definierten, hochreproduzierbaren Fixpunkttemperatur.

Für den Einsatz in Frischdampfleitungen von Wärmekraftwerken stand die Aufgabe, Mantelthermoelemente mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle zu entwickeln und in einer Versuchsanlage zu erproben. In Verbindung mit einem portablen rechnergesteuerten Messgerät wäre eine periodische, automatische Nachkalibrierung des Thermoelements und der gesamten Messkette realisierbar. Diese Miniaturfixpunkt(MFP)-Thermoelemente ließen sich als Präzisions-Kontroll-Thermometer zur Überprüfung anderer Temperaturfühler oder auch direkt als genaue Arbeitsthermometer in den Heißdampftemperaturmessstellen einsetzen.

Ziel ist es dabei, die derzeitigen, relativ großen Messunsicherheiten bei der Dampftemperaturbestimmung in Kraftwerken auf ≤ 1 K zu verringern.

2 Zielsetzungen und Erfüllungsstand

2.1 Selbstkalibrierende Thermoelemente mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle

Das Prinzip der Miniatur-Fixpunktzellen ist seit längerer Zeit bekannt. Kleine, geschlossene Keramiktiegel mit Abmessungen von etwa $\oslash\, 4 \times 20$ mm, die geringe Volumina (ca. $100\ \mathrm{mm}^3$) eines Reinstmaterials enthalten, werden direkt in ein Thermoelement integriert (Abbildung 1). Durchläuft

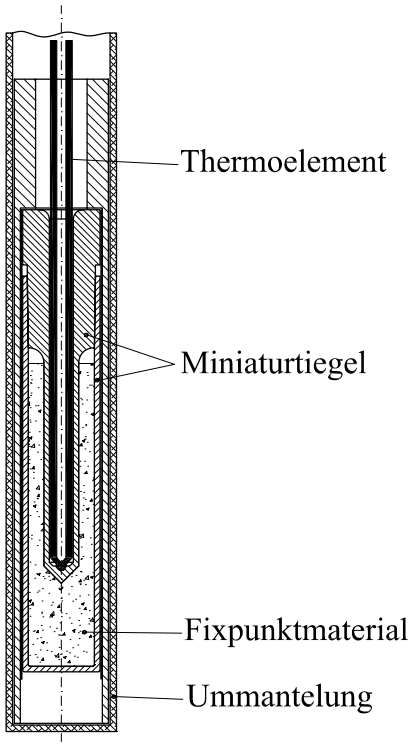

Abbildung 1: *Schnittdarstellung eines Thermoelements mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle*

dieses Fixpunktmaterial, hervorgerufen durch zeitliche Temperaturänderungen, einen Phasenumwandlungsprozess, bleibt die Materialtemperatur währenddessen nahezu konstant. Der Temperatursensor detektiert dies als charakteristische Haltepunkte im gemessenen Temperatur-Zeit-Verlauf (Abbildung 2).

Ein einfaches Verfahren, um aus den gemessenen Schmelz- oder Erstarrungsplateaus auf die eigentliche Phasenumwandlungstemperatur zu schließen, ist die Nachbildung der Plateaus durch Geraden. Abbildung 2 verdeutlicht das Prinzip am Beispiel des gemessenen Thermospannungsverlaufs $E_{TC}\,(t)$ eines Miniaturfixpunkt-Thermoelements. Aus den jeweiligen Messpunkten vor und nach sowie während des Phasenumwandlungsplateaus werden zwei Regressionsgeraden $E_{Env}\,(t)$ und $E_{Ph}\,(t)$ geschätzt (Gl. 1). Sie stehen für die angenommenen Temperaturen des Messmediums und des Phasenumwandlungsmaterials. Den approximierten Thermospannungswert E_{FP} bei der Fixpunkttemperatur erhält man durch Berechnung des Schnittpunkts dieser Geraden:

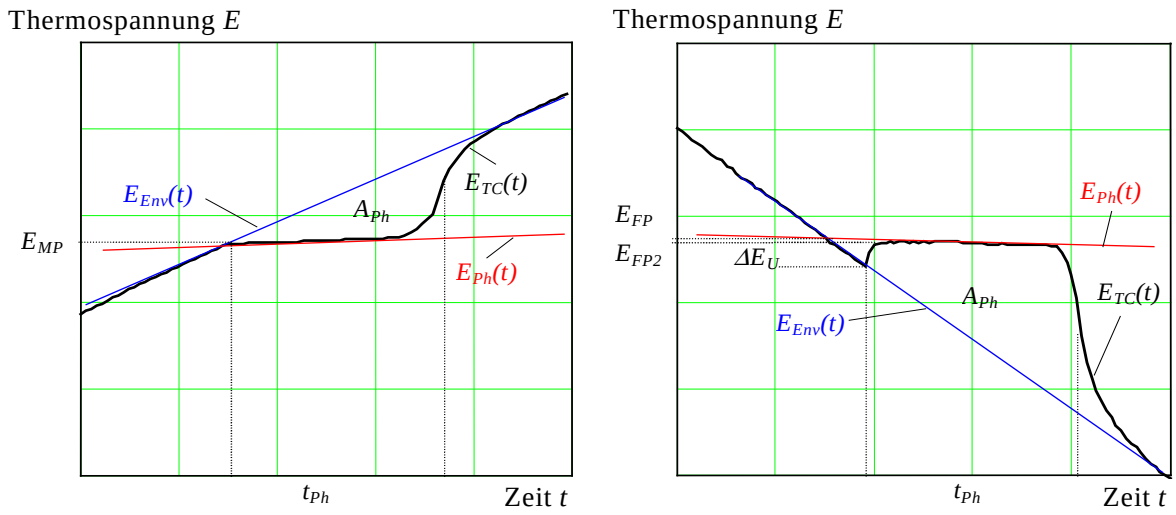

Abbildung 2: *Thermospannungsverläufe des Schmelz- und Erstarrungsprozesses eines Fixpunktmaterials, wie sie vom Thermoelement mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle gemessenen werden, und ihre Auswertung*

$$E_{Env}(t) = a_1 + a_2 \cdot t \text{ und } E_{Ph}(t) = a_3 + a_4 \cdot t \tag{1}$$

$$E_{FP} = a_1 + a_2 \cdot \frac{a_1 - a_3}{a_4 - a_2} \tag{2}$$

Die mit diesem Verfahren approximierten Phasenumwandlungstemperaturen sind reproduzierbar und kommen den tatsächlichen Schmelz- bzw. Erstarrungstemperaturen sehr nahe. Aus den gemessenen Phasenumwandlungsplateaus sind zusätzliche Kenngrößen wie das Verhältnis der Anstiege der approximierten Geraden

$$AV_{Ph} = \frac{a_4}{a_2} \tag{3}$$

oder der Inhalt der Fläche A_{Ph}, die von der Geraden $E_{Env}(t)$ und der gemessenen Thermospannung $E_{TC}(t)$ während der Phasenumwandlungsdauer t_{Ph} aufgespannt wird, ableitbar. Sie bieten sich an, um verschiedene Bauformen und Anordnungen von Miniatur-Fixpunktzellen charakterisieren und miteinander vergleichen zu können.

Die approximierten Thermospannungswerte E_{FP} lassen sich der bekannten Phasenumwandlungstemperatur zuordnen und das Thermoelement einschließlich der gesamten Messkette an diesem einen Temperaturwert kalibrieren. Für einen solchen Kalibrierzyklus sind entsprechende Temperaturänderungen zur Erwärmung oder Abkühlung über bzw. unter die Phasenumwandlungs(Fixpunkt-)temperatur erforderlich. Diese können sowohl vom Prozess selbst, also beispielsweise durch Schwankungen der Dampftemperatur, oder künstlich mittels zusätzlicher Heiz- oder Kühlelemente erzeugt werden.

Um die notwendigen Temperaturänderungen zu begrenzen, ist die Verwendung von Fixpunktmaterialien mit Phasenumwandlungstemperaturen möglichst nahe der jeweiligen mittleren Einsatztemperaturen sinnvoll. Auch sind die Unsicherheiten bei der Mediumstemperaturmessung nach einer solchen Einpunktkalibrierung um so geringer, je kleiner die Differenz zwischen Fixpunkt- und zu messender Mediumstemperatur ist (Abs. 3.2.2).

Neben einer zuverlässigen Erkennbarkeit und Reproduzierbarkeit des Fixpunktsignals ist für eine Anwendbarkeit der Miniaturfixpunkt-Thermometer eine ausreichende thermische und mechanische Langzeitstabilität der Miniatur-Fixpunktzellen und des Thermometeraufbaus Voraussetzung.

Eine besondere Bedeutung kommt dabei der optimalen Gestaltung der Miniaturzellen zu. Sie sind mit Fixpunktmaterialien einer Reinheit von $\geq$99.999 % gefüllt. Verunreinigungen desselben beispielsweise durch chemische Reaktionen oder das Eindiffundieren von Fremdatomen müssen über lange Zeit nahezu ausgeschlossen sein. Dies würde zu unbestimmten Veränderungen der Schmelz- und Erstarrungsvorgänge des Fixpunktmaterials und somit zu Verfälschungen des Kalibriersignals führen. Außerdem ist zu gewährleisten, dass Miniatur-Fixpunktzellen eine ausreichende thermische und mechanische Belastbarkeit aufweisen. Zum dritten beeinflussen die Tiegelgeometrie und die thermophysikalischen Eigenschaften der verwendeten Tiegelmaterialien die thermische Kopplung zwischen Fixpunktmaterial und Temperatursensor. Diese ist für eine optimale Detektierbarkeit und Reproduzierbarkeit des Fixpunktplateaus auch bei schnellen Temperaturänderungen oder inhomogenen äußeren Temperaturfeldern von Bedeutung.

Um unabhängig von Schwankungen der Prozesstemperatur gezielt Kalibrierzyklen initiieren zu können oder bei weitgehend konstanten Einsatztemperaturen diese überhaupt erst zu ermöglichen, sind zusätzliche Heiz- oder Kühlvorrichtungen im Thermometer erforderlich.

Die Erkennung der charakteristischen Fixpunktplateaus innerhalb der Messreihen, ihre Auswertung zur Ermittlung des Kalibrierwertes sowie die Rekalibrierung kann unter industriellen Bedingungen nicht manuell erfolgen. Es bedarf dafür geeigneter Methoden und Algorithmen, um diese Aufgaben automatisieren zu können.

Wesentliche Schwerpunkte dieses Forschungsvorhabens waren daher

- die Untersuchung geeigneter Reinstmaterialien, die zur Realisierung reproduzierbarer Fixpunkttemperaturen im Temperaturbereich $600 \ldots 650\ ^\circ\mathrm{C}$ verwendet werden können;
- die Entwicklung und Untersuchung thermisch und mechanisch langzeitstabiler sowie messtechnisch optimierter Miniatur-Fixpunktzellen und entsprechender Thermometerkonstruktionen, die eine sichere Erkennung und Auswertung von Miniaturfixpunkt-Plateaus unter Industriebedingungen erst ermöglichen;
- der Entwurf und Aufbau kraftwerkstauglicher Thermoelemente ($6\ \mathrm{mm}$ Außendurchmesser) mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle und deren Langzeittest unter Einsatzbedingungen;
- die Entwicklung und Erprobung eines praktikablen Verfahrens, um auch bei über längere Zeit nahezu konstanten Einsatztemperaturen Phasenumwandlungsvorgänge des Fixpunktmaterials initiieren und steuern zu können;
- Untersuchungen zu geeigneten Verfahren und Algorithmen der automatischen Erkennung und Auswertung gemessener Miniaturfixpunktplateaus in kraftwerkstypischen Messreihen.

Darüber hinaus sind für die durchgeführten Versuchsmessungen beispielhafte Abschätzungen der erreichbaren Mess- und Kalibrierunsicherheiten sowie der statisch-thermischen Messfehler durchzuführen.

2.2 Tiegelmaterialien

Der Miniaturtiegel soll das Fixpunktmaterial einschließen und so verhindern, dass durch das Eindringen von Fremdstoffen Verunreinigungen oder chemische Veränderungen der Reinstmaterialien eintreten. Das bedeutet auch, dass sich das Tiegelmaterial selbst bis zu Temperaturen deutlich oberhalb der Schmelztemperatur des Fixpunktmaterials möglichst nicht chemisch verändern darf. Reaktionen zwischen Schmelze und Fixpunkttiegel müssen ebenso ausgeschlossen sein wie das Herauslösen

Werkstoff	max. Einsatztemperatur (in oxid. Atmosphäre) ϑ [°C]	Dichte $\rho_{20\,^\circ\mathrm{C}}$ [g/cm^3]	linearer therm. Ausdehnungskoeff. $\alpha_{20\,^\circ\mathrm{C}}$ [10^{-6}K^{-1}]	spez. Wärmekapazität $c_{25\,^\circ\mathrm{C}}$ [J/kg·K]	Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{20\,^\circ\mathrm{C}}$ [W/m·K]	Druckfestigkeit [MPa]	Scherfestigkeit [MPa]
Aluminiumoxid Al_2O_3	1700	≤ 3.9	≈ 8	≈ 870	25...35	≤ 2500	≤ 330
Berylliumoxid BeO	1800	≤ 2.8	≈ 8.5	≈ 1100	260...300	≤ 1800	≤ 250
Siliziumnitrid Si_3N_4	1100	≤ 2.4	≈ 3	≈ 740	15...25	≤ 3500	≤ 900
Bornitrid BN	950	≤ 2.2	≈ 3	≈ 1400	15...40	≤ 120	≤ 25
Aluminiumnitrid AlN	1000	≤ 3.25	≈ 5	≈ 800	120...180	≤ 1000	≤ 450
Siliziumcarbid SiC	1350	≤ 3.2	≈ 4.5	≈ 690	90...160	≤ 1500	≤ 350

Tabelle 1: *Ausgewählte Eigenschaften potenzieller Tiegelmaterialien (die Materialeigenschaften von Keramikwerkstoffen hängen stark vom Herstellungsprozess ab, weswegen hier nur Richtwerte angegeben werden)*

von Bestandteilen des Tiegelmaterials durch die Schmelze. Zudem ist die notwendige mechanische Belastbarkeit des Miniaturtiegels zu gewährleisten.

Des Weiteren beeinflussen die Materialeigenschaften des Fixpunkttiegels den Wärmetransport zwischen Temperatursensor und Fixpunktsubstanz. Eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit bei geringer spezifischer Wärmekapazität des Tiegels kann den thermischen Kontakt verbessern. Die Kombination aus hoher Wärmeleitfähigkeit, geringer Wärmeausdehnung und hoher Druckfestigkeit führt zu guter Temperaturschockbeständigkeit. Wichtige Auswahlkriterien für Tiegelmaterialien sind daher

- die Temperaturbeständigkeit in Luft,
- die chemische Langzeitbeständigkeit insbesondere gegenüber Metallschmelzen,
- eine ausreichende mechanische Festigkeit bei möglichst geringer Wandstärke,
- die Verfügbarkeit geeigneter Herstellungs- und Bearbeitungstechnologien und
- die thermophysikalischen Materialeigenschaften.

Ein gute bis befriedigende Resistenz gegenüber Metallschmelzen weisen vor allem Keramikmaterialien auf. Vor allem Aluminiumnitrid mit seiner hohen Wärmeleitfähigkeit von bis zu $180\ \mathrm{W/m \cdot K}$ (zum Vergleich Aluminium: $237\ \mathrm{W/m \cdot K}$) und Aluminiumoxid kommen dabei in Betracht. Beide sind bei hohen Einsatztemperaturen überdurchschnittlich resistent gegenüber den meisten Metallschmelzen. Ihre mechanischen Eigenschaften genügen den Anforderungen, und es existieren Technologien, mit denen sich bei akzeptablem Aufwand aus ihnen zylindrische Keramikformen mit

Wandstärken ≥ 0.3 mm und Abmessungen der Größenordnung $\oslash\, 4 \times 20$ mm herstellen lassen. Andere potenzielle Keramikwerkstoffe für Miniaturtiegel (Tabelle 1) erscheinen bezüglich ihrer thermischen und mechanischen Eigenschaften weniger geeignet (BN, Si_3N_4), sind giftig (BeO), oder es sind für sie noch keine für eine Herstellung solch kleiner Tiegel verwertbaren Verarbeitungstechnologien bekannt (SiC).

2.3 Fixpunktmaterialien

Bevorzugt verwendet man Schmelz- und Erstarrungsprozesse von Reinststoffen zur Fixpunktkalibrierung, denn sie sind als Phasenübergänge 1. Ordnung mit einer Enthalpieänderung verbunden. Die Temperatur bleibt während dieser Phasenumwandlungen idealerweise konstant, was die Einstellung eines thermischen Gleichgewichts zwischen Thermometer und Fixpunktmaterial erleichtert.

Die Art des verwendeten Fixpunktmaterials ist ein beeinflussender Faktor für Dauer und Form der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus. Die Reproduzierbarkeit der Phasenumwandlungstemperatur wird vom Druck und der Materialzusammensetzung beeinflusst. Bei der Auswahl von Substanzen als Fixpunktmaterialien sind deshalb unter thermodynamischen Gesichtspunkten vor allem vier Aspekte von Interesse:

- die Phasenumwandlungstemperatur bei Normaldruck,
- die verfügbare Reinheit des Materials,
- die Druckabhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur und
- das Verhältnis von Enthalpie zu Latenter Wärme des Materials während der Phasenumwandlung.

Letzteres ist auch als Stefan-Zahl St bekannt und sollte möglichst klein sein ($\ll 0.1$), um sicher auswertbare Fixpunktplateaus mit geringem Anstieg zu erzielen:

$$St_{solid} = \frac{c_{solid} \cdot (T_{Ph} - T_{solid})}{L} \tag{4}$$

Dieses Verhältnis aus Enthalpie ($c_{solid} \cdot \Delta T$) und Latenter Wärme L kennzeichnet den Erstarrungsprozess (bzw. bei Index $liquid$ den Schmelzprozess).

Die Reinheit des Fixpunktmaterials hat sowohl Einfluss auf die Phasenumwandlungstemperatur als auch auf die Form der Fixpunktplateaus. Verunreinigungen sollten deshalb 10 ppm (99.999 % Reinheit) nicht überschreiten. Druckänderungen innerhalb des Phasenumwandlungsmaterials sind bei räumlich ausgedehnten Systemen aufgrund des sich verändernden hydrostatischen Druckes entlang der Vertikalen der Schmelze sowie in abgeschlossenen Gefäßen durch entstehende Überdrücke (Materialausdehnung, Dampfdruck) von Relevanz. Zu bevorzugen sind deshalb Fixpunktmaterialien, deren Druckabhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur gering oder zumindest hinreichend genau bekannt ist. Unter praktischen Gesichtspunkten sind bei der Auswahl von Fixpunktmaterialien aber auch Eigenschaften wie der Dampfdruck, die chemische Langzeitbeständigkeit in Verbindung mit dem Tiegelmaterial auch bei höheren Einsatztemperaturen, ggf. die Giftigkeit oder die Aggressivität (saures oder basisches Verhalten), die Lösbarkeit von Gasen (N_2, O_2, Ar) oder mechanische Parameter zu beachten.

In erster Linie werden die genannten Anforderungen an Fixpunktmaterialien von Metallen erfüllt. Sie sind mit der geforderten hohen Reinheit verfügbar. Die Druckabhängigkeiten ihrer Schmelz- und Erstarrungstemperaturen sind relativ gering, und sie zeigen eine sehr ausgeprägte Temperaturkonstanz während ihren Phasenumwandlungen (sehr kleine Stefan-Zahlen). Im interessierenden

Temperaturbereich zwischen 600 und 650 °C zeigen Aluminium (ϑ_{FP} =660.323 °C) und Antimon (ϑ_{FP} =630.628 °C) Phasenumwandlungen. Die Schmelz- und Erstarrungsvorgänge beider Substanzen sind vergleichsweise gut untersucht. Sie werden seit langem als Temperaturfixpunkte genutzt und waren bzw. sind auch definierende Fixpunkte der Internationalen Temperaturskale. Für den Einsatz in Miniatur-Fixpunktzellen ist im Wesentlichen nur Aluminium nutzbar. Antimon zeigt eine zu große Unterkühlungsneigung. Laboruntersuchungen ergaben Unterkühlungsraten von z. T. mehr als -50 K, die eine Bestimmung reproduzierbarer Erstarrungstemperaturen verhindern. Für den praktischen Einsatzfall im Heißdampfbereich würde dies bedeuten, dass für eine sichere Erstarrung des Fixpunktmaterials nach einem Aufschmelzvorgang ein Abkühlen der Miniatur-Fixpunktzelle um mehr als 50 K notwendig wäre. Temperaturänderungen des Heißdampfes dieser Größenordnung treten in der Regel nur bei An- und Abfahrprozessen auf. Nach einem einmaligem Aufschmelzen des Antimons wären über längere Zeit keine weiteren Phasenumwandlungen und damit auch keine Bestimmungen von Fixpunkttemperaturen mehr möglich.

Neben Reinstmetallen wurden auch die Phasenumwandlungsprozesse einiger Zweistoff-Legierungen bezüglich ihrer Eignung als potenzielle Fixpunkttemperaturen näher untersucht. Phasenumwandlungen von Legierungen sind nur bedingt mit den Schmelz- und Erstarrungsprozessen von Reinststoffen vergleichbar. Neben Druck und Temperatur beeinflusst auch das Konzentrationsverhältnis der Einzelkomponenten die thermodynamischen Gleichgewichtszustände von Mehrstoffsystemen. Ihre Verflüssigungs- bzw. Verfestigungsprozesse werden vor allem von der gegenseitigen Lösbarkeit der Legierungsbestandteile in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration bestimmt. Generell erfolgt das Aufschmelzen oder Erstarren einer bestimmten Legierung nicht an einer festen Temperatur, sondern über einen Bereich, der von den Solidus- und Liquidustemperaturen begrenzt wird. Oberhalb der Liquidustemperatur ist die gesamte Probe verflüssigt, unterhalb der Solidustemperatur ist sie vollständig fest. Nur für spezielle Mischungsverhältnisse – eutektische oder monotektische Zusammensetzungen – sind Solidus- und Liquidustemperaturen wie bei Reinstmetallen annähernd gleich.

Nachteilig für eine Realisierung reproduzierbarer Phasenumwandlungstemperaturen sind die räumlichen und zeitlichen Inhomogenitäten in der Zusammensetzung von Legierungen. Im flüssigen Zustand führen die unterschiedlichen Dichten der beteiligten Metalle zu Diffusionen einer Komponente in Schwerkraftrichtung und damit zu einem Konzentrationsgradienten innerhalb der Lösung. Konvektionseffekte können zwar dieser Entmischung entgegenwirken, ein angestrebtes, beispielsweise eutektisches Mischungsverhältnis innerhalb der Probe ist aber meist nur lokal begrenzt vorhanden. Theoretisch findet beim Abkühlen dieser eutektischen Lösung ein Ausgleich der Konzentrationsunterschiede statt, indem sich die örtlich im Vergleich zum eutektischen Verhältnis "überkonzentrierte" Komponente absondert. Bei realen Legierungen sind solche Ausgleichsvorgänge abhängig vom Abkühlregime sowie von der Abweichung des globalen Mischungsverhältnisses vom eutektischen Wert.

Umfangreiche Untersuchen mit eutektischen Legierungen in Miniatur-Fixpunktzellen haben dennoch ergeben, dass auf diese Weise reproduzierbare Temperatur-Fixpunkte realisierbar sind. Sie zeigen die relativ gute Reproduzierbarkeit der Schmelztemperaturen ($\simeq \pm 30$ mK). Sie belegen aber auch die Abhängigkeit der Erstarrungstemperaturen vom Abkühlregime aufgrund stattfindender Diffusions- und Entmischungsvorgänge innerhalb der flüssigen Phase. Sinnvoll ist somit nur die Verwendung von Schmelzvorgängen der Legierungen als Temperaturfixpunkte.

Für den hier interessierenden Temperaturbereich zwischen 600 und 650 °C sind vier binäre Legierungen gefunden worden, deren Schmelztemperaturen hinreichend reproduzierbar sind, um als Miniaturfixpunkt-Temperaturen genutzt werden zu können. Ihre Phasenumwandlungstemperaturen waren bislang nur relativ ungenau bekannt, weswegen diesbezügliche Vergleichsmessungen entsprechend gefüllter Miniatur-Fixpunktzellen an der Erstarrungstemperatur einer konventionellen,

Legierung	Anteil des Primärelements [Masse%]	Phasenumwandlungs-temperatur ϑ_{Ph} [°C]
Aluminium - Palladium	75	618.5
Aluminium - Indium	17,3	638.4
Kupfer - Germanium	29,6	614.7 und 642.4
Silber - Germanium	90,4	652.4

Tabelle 2: *Ermittelte Solidustemperaturen ausgewählter binärer Legierungen beim Aufschmelzen. Sie sind mit einer Unsicherheit von etwa 100 mK ($k = 2$) behaftet.*

geschlossenen Aluminium-Fixpunktzelle (ϑ_{FP} =660.323 °C) durchzuführen waren. Die hier angegebenen Solidustemperaturen (Tabelle 2) wurden aus den dabei gemessenen Schmelzplateaus der Legierungen approximiert (s. Abbildung 2).

2.4 Numerische Simulationen

2.4.1 Thermische Optimierungen von Miniatur-Fixpunktzellen und Sensoranordnungen

Mit numerischen Berechnungen nach der Methode der Finiten Elemente (FEM) ist es möglich, für komplette Thermometerkonstruktionen unter Berücksichtigung von Material- und Umgebungsparametern stationäre und sich zeitlich ändernde Temperaturfelder zu berechnen. Aus diesen kann man Rückschlüsse auf notwendige konstruktive Verbesserungen ziehen sowie die statischen und dynamischen Kennwerte der Fühler bestimmen.

Die Berechnungen wurden zunächst mit der Zielstellung durchgeführt, eine vorhandene Tiegelbauform (Abbildung 3) hinsichtlich ihrer messtechnischen Eigenschaften zu verbessern. Ausgangspunkt der Berechnungen mit dem Programmsystem ANSYS war der Einbau des Tiegels in einen Labormesseinsatz. Zur Vereinfachung der Berechnungen wurde ein axialsymmetrisches Mo-

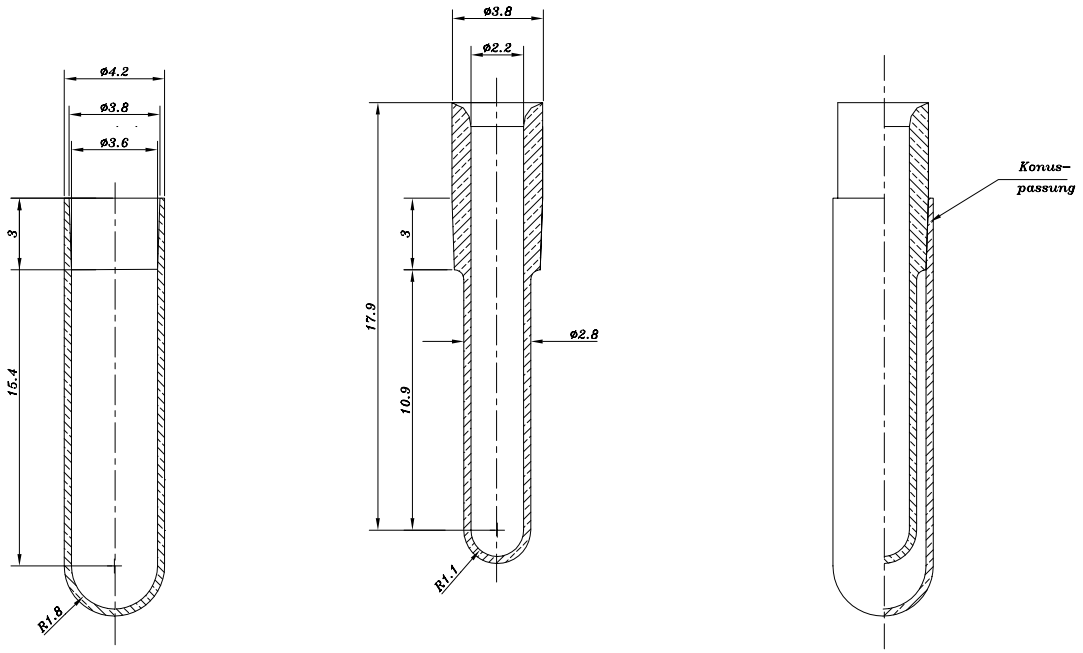

Abbildung 3: *Bauform 1 eines Miniatur-Fixpunkttiegels*

dell unter Berücksichtigung der thermisch relevanten Teile der Thermometerkonstruktion erstellt. Bei den Materialdaten wird der Phasenübergang durch sprunghafte Änderung der Enthalpie bzw. der latenten Wärme an der Phasenumwandlungstemperatur beschrieben. In den vorliegenden Berechnungen wurde als Fixpunktmaterial Aluminium angenommen.

Als Randbedingung beim Einbau in einen Laborofen mit Wärmerohr ist im Einbaubereich eine feste Temperatur unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur und im Bereich der ruhenden Luft ein Wärmeübergangskoeffizient mit Umgebungstemperatur angenommen worden. Während der Berechnung wurde die Temperatur mit einem bestimmten, gleichmäßigen Anstieg auf eine Temperatur oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur erhöht. Eine Modellierung der bei der Erstarrung auftretenden Unterkühlung ist ohne weit reichende Eingriffe in den Programmablauf der Berechnungen nicht möglich. Deshalb werden in den folgenden Betrachtungen nur die Schmelzvorgänge als Darstellung des Temperaturverlaufs über der Zeit an der Spitze des Thermoelements ausgewertet (Abbildung 5). Experimentelle Überprüfungen der durchgeführten Modellrechnungen dienten zur Verifizierung der erstellten Modellansätze, der verwendeten Materialdaten und der angenommenen Beschreibungen der Randbedingungen.

Im Rahmen der detaillierten Modellierungen und Simulationen ist es gelungen, Erklärungen für einige typische Besonderheiten gemessener Miniaturfixpunkt-Plateaus zu finden und die sie beeinflussenden Faktoren zu ermitteln. So ist für Miniatur-Fixpunktzellen nach Abbildung 3 ein “Ver-

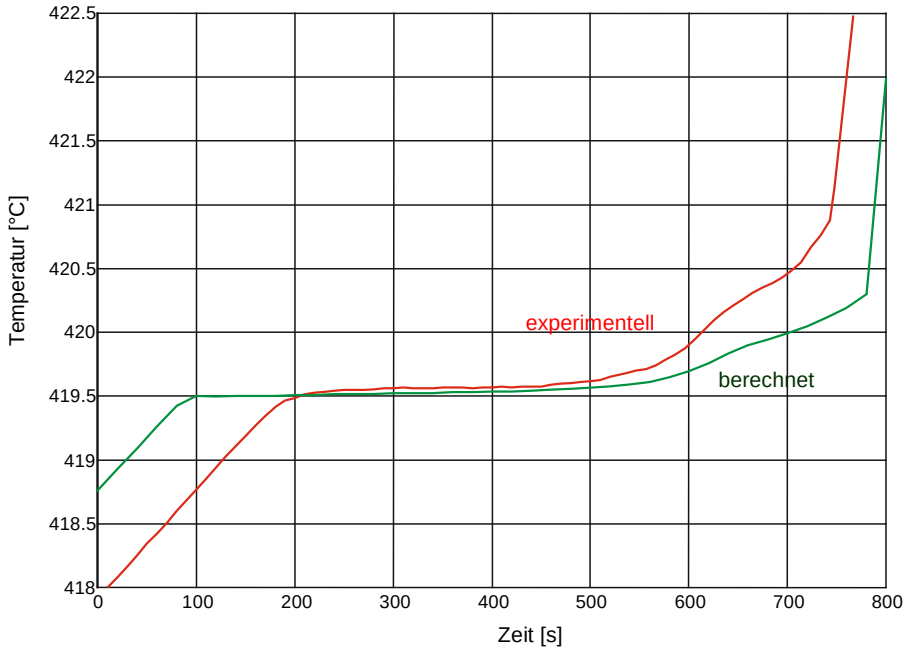

Abbildung 4: *Vergleich zwischen numerisch und experimentell ermittelten Phasenumwandlungsplateaus der älteren Tiegelbauform 1*

schleifen” der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus am Ende eines Schmelzvorgangs charakteristisch. Es erschwert die Auswertung des Fixpunktsignals und die Bestimmung der Fixpunkttemperatur. Das bis dahin nur experimentell beobachtete Phänomen (Abbildung 4) lässt sich auch anhand berechneter Temperaturverläufe nachweisen ($t > 2800$ s in Abbildung 5).

Verursacht wird dieser Effekt durch die spezielle Art und Weise, wie sich Phasenumwandlungsfronten innerhalb dieser Miniaturzelle ausbreiten. Die geometrischen Abmessungen des Tiegels und die damit vorgegebene Verteilung des in ihm gekapselten Phasenumwandlungsmaterials begünstigen eine bevorzugt axiale Ausbreitung der Phasenumwandlungsgrenzen während des Aufschmelz-

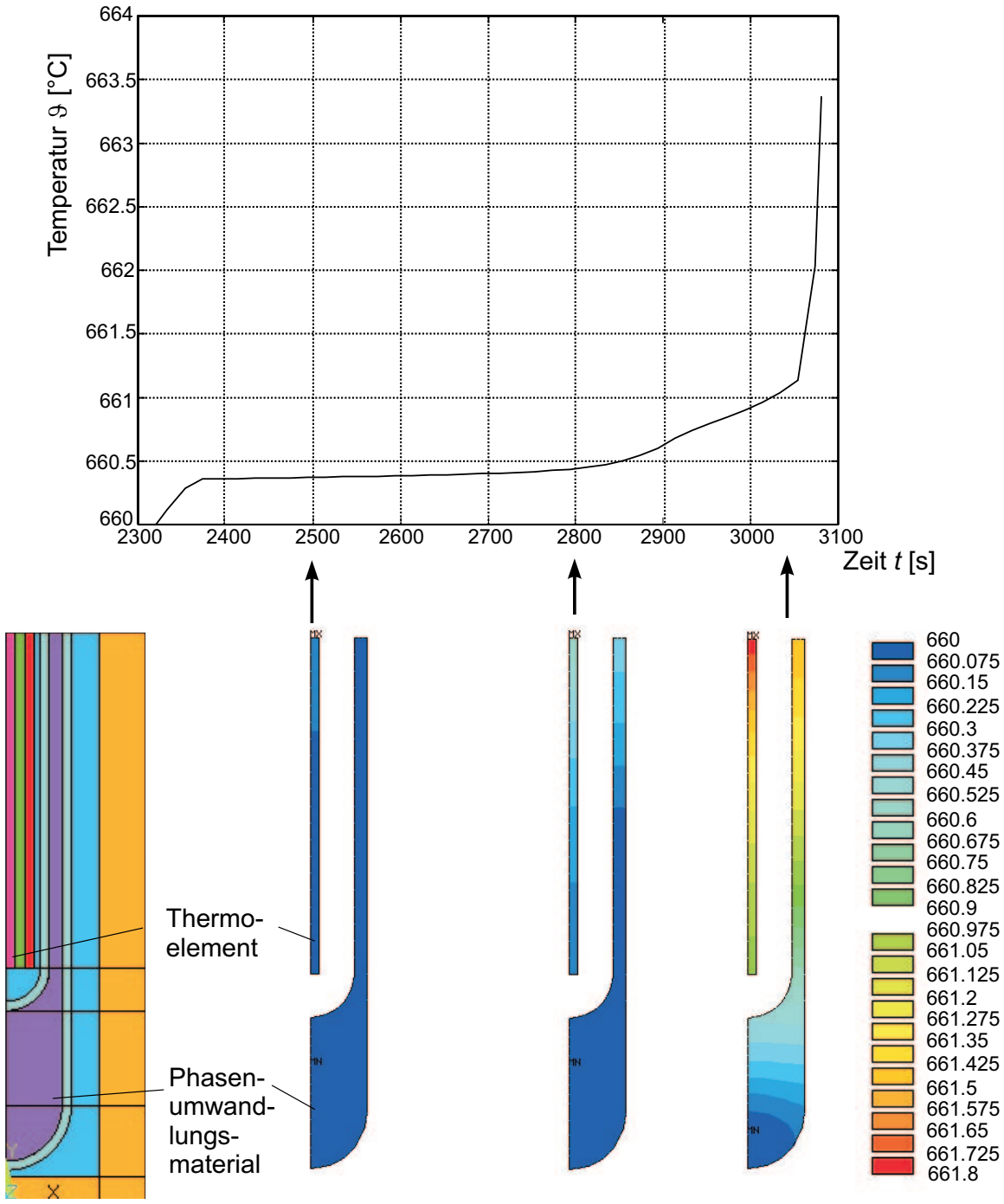

Abbildung 5: *vom Thermoelement gemessener Temperaturverlauf (oben) mit den dazugehörigen, berechneten Temperaturverteilungen innerhalb eines Miniaturtiegel älterer Bauform (Aluminium-Füllung, 660.323 °C) und im Thermoelement zu verschiedenen Zeiten der Phasenumwandlung (unten Mitte); schematische Darstellung der Modellgeometrie (unten links)*

vorgangs (Abbildung 5). Sobald die fest/flüssig-Phasengrenze die Position des Messpunktes passiert hat, steigt dessen Temperatur wieder an. Während des Aufschmelzvorgangs bleibt die Temperatur eines Phasenumwandlungsmaterials nahezu konstant. Erst nach Abschluss der fest/flüssig-Umwandlung, d. h. in den Bereichen mit bereits geschmolzenem Phasenumwandlungsmaterial, hat die Zufuhr von Wärmemengen wieder eine Temperaturerhöhung des Fixpunktmaterials und schließ-

lich des Sensormesspunktes zur Folge. Die Temperatur des Sensorelements erhöht sich dann, obwohl die Phasenumwandlung von Teilen des Fixpunktmaterials am Tiegelboden noch nicht abgeschlossen ist. Die zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur nutzbare Plateaulänge wird dadurch verkürzt.

Hauptanliegen anschließend durchgeführter umfangreicher Variationsrechnungen war es, eine unter messtechnischen Gesichtspunkten optimierte Tiegelbauform zu entwerfen. Verschiedenste Tiegelgeometrien und -materialien mit unterschiedlichen Positionierungen des Thermoelementmesspunktes wurden modelliert und die damit messbaren Phasenumwandlungsplateaus berechnet. Ziel war es, eine Anordnung zu finden, die die Messung von möglichst lang andauernden, wenig geneigten und scharf begrenzten Schmelz- und Erstarrungsplateaus ermöglicht, welche sich auch unter industriellen Einsatzbedingungen sicher erkennen und auswerten lassen.

Im Ergebnis dieser Simulationsrechnungen entstand eine neuartige Tiegelbauform. Gegenüber Bauform 1 wurde der Durchmesser im unteren Bereich des inneren Tiegels deutlich verringert und dadurch eine Vergrößerung des Volumens im Bereich des Tiegelhalses erreicht (Abbildung 6). Das Füllvolumen konnte um etwa 50% vergrößert werden, so dass sich längere Phasenumwandlungsdauern erzielen lassen. Durch die Verwendung von Keramiken mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten für den äußeren und den inneren Tiegel konnte eine Verbesserung bei der Verschlusstechnologie der Fixpunktzelle erreicht werden. Die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der beiden Tiegelkeramiken führten zu einem verbesserten Wärmeübergang vom Fixpunktmaterial zum Thermoelement (Auswirkungen auf das dynamische Verhalten) sowie zu einer stärkeren Isolation der Miniaturzelle gegenüber Änderungen der Umgebungsbedingungen.

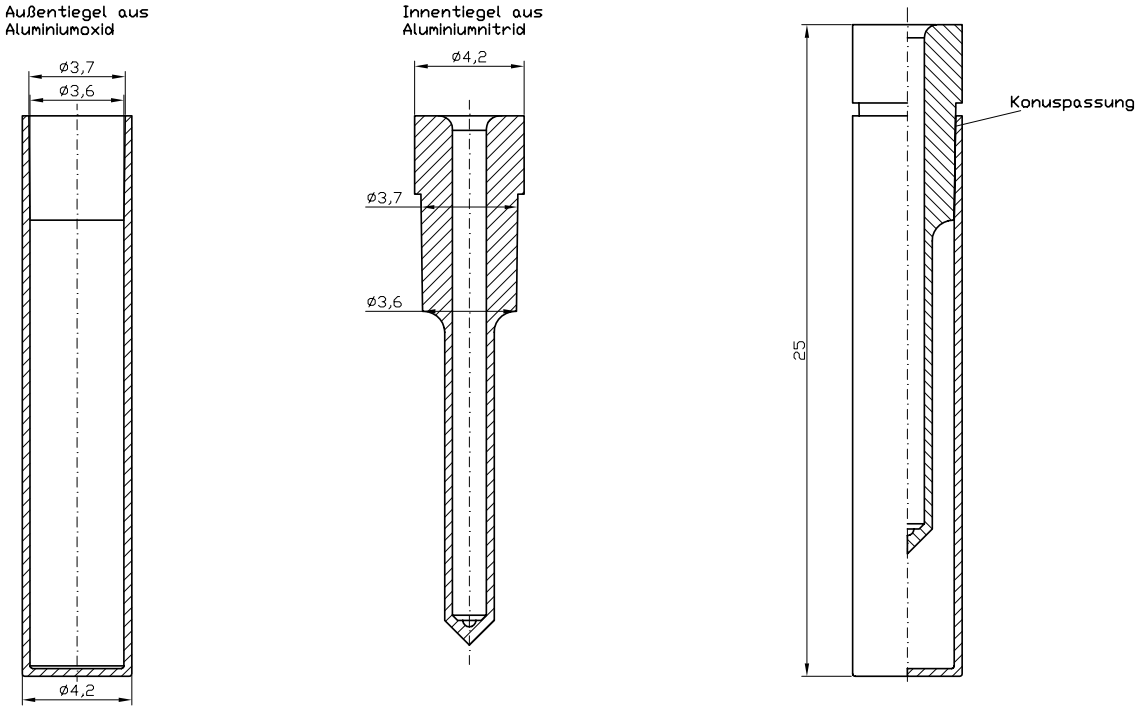

Abbildung 6: *Optimierte Bauform einer zweiteiligen Miniatur-Fixpunktzelle. Der Aussentiegel besteht aus Al_2O_3-Keramik, der Innentiegel aus AlN-Keramik.*

Die in den Abbildungen 7 und 8 dargestellten Ergebnisse belegen die im Vergleich zur älteren Tiegelbauform erzielten deutlichen Verbesserungen der messtechnischen Eigenschaften. Bei Phasenumwandlungen verlaufen Phasengrenzen innerhalb der neuen Miniaturtiegel nahezu radial auf die Sensorposition zu. Materialanteile im Bereich um den Messpunkt des Thermoelements schmel-

zen bzw. erstarren zuletzt. Dies führt zu einer Temperaturverteilung innerhalb des Fixpunktmaterials während des Aufschmelzvorgangs, bei der die Phasenumwandlungstemperatur im Bereich der Thermoelementspitze am längsten Bestand hat.

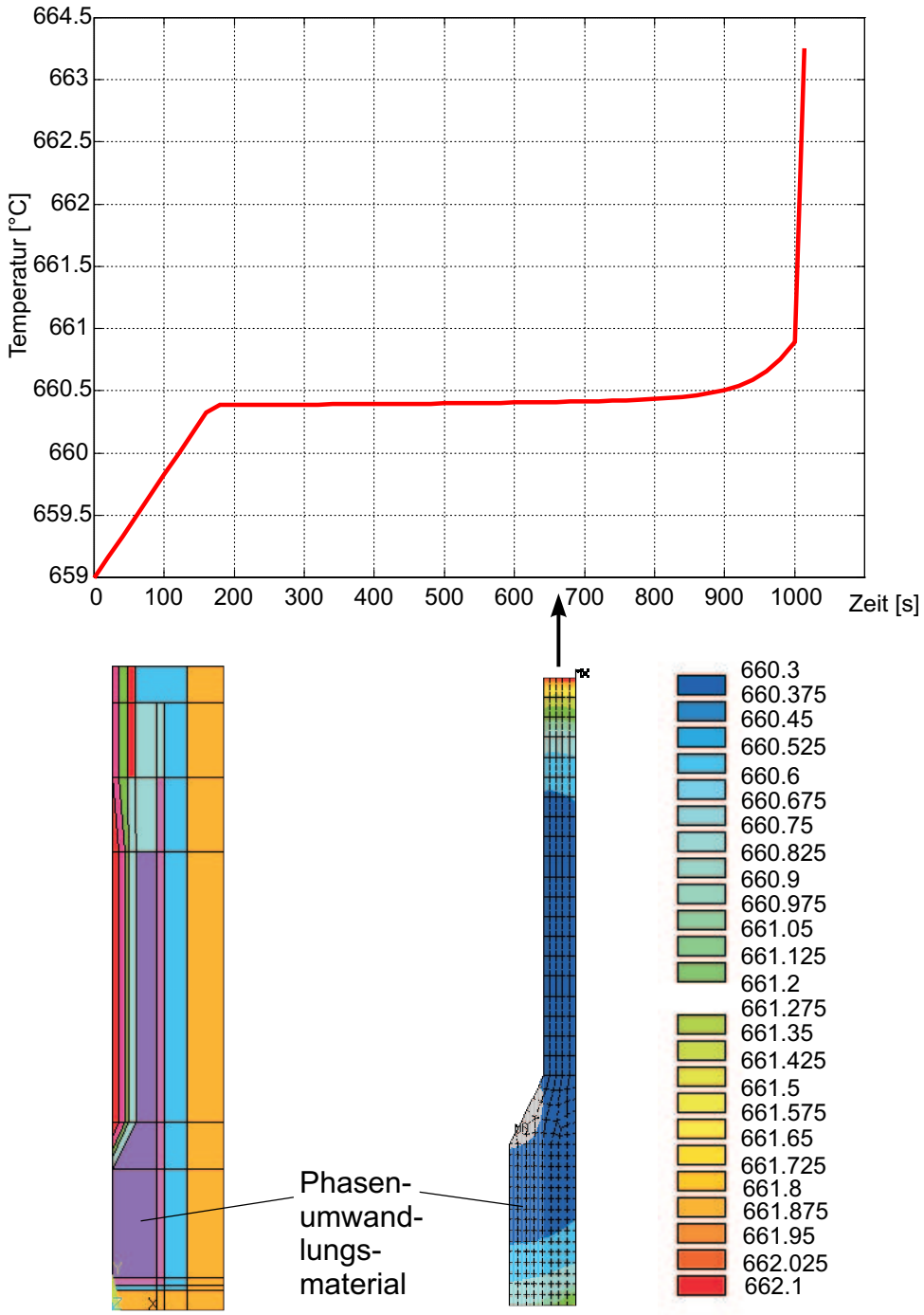

Abbildung 7: *Modellrechnungen der Temperaturverteilung innerhalb des neu entwickelten, optimierten Miniaturtiegels während eines Schmelzvorgangs des in ihm gekapselten Aluminiums. Im oberen Diagramm sind die vom Thermoelement gemessenen Temperaturen dargestellt.*

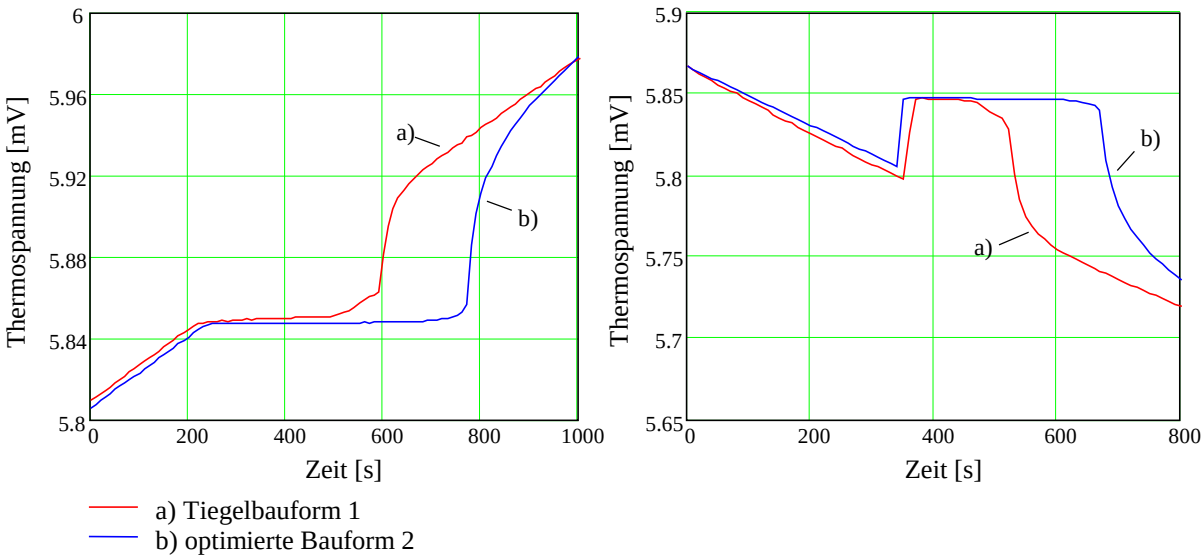

Abbildung 8: *Vergleich experimentell ermittelter Schmelz- und Erstarrungsplateaus, gemessen mit Miniatur-Fixpunktzellen der vorherigen und der optimierten Bauform (Fixpunktmaterial ist Aluminium)*

2.4.2 Modellierungen von Temperaturmessstellen in Heißdampfleitungen

Die oben dargelegten Ergebnisse wurden unter Annahme eines Einsatzes im Labor durchgeführt. Zur Abschätzung auftretender Fehler im Einsatzfall wurden die neu entwickelten Tiegel auch im Messeinsatz als Teil kompletter Temperaturmessstellen im Heißdampfbereich modelliert. Bei der Modellierung sind folgende Einbau- und Umgebungsbedingungen angenommen worden:

- Einbau eines Messeinsatzes $\oslash\, 6$ mm mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle (Material Aluminium) in ein Schutzrohr der Bauform D4 (konische Bauform im Einbaubereich, Länge im Einbaubereich von 64 mm, Außendurchmesser 24 auf 12.5 mm, Innendurchmesser 12.5 mm)
- Rohrabmessungen : Innendurchmesser 101 mm, Wanddicke 19 mm, Einschraubstutzen mit Länge und Durchmesser von 60 mm, Material: Edelstahl 1.4910
- Isolationsschicht mit einer Dicke von 200 mm
- Wärmeübergangskoeffizient $\alpha = 1750\ \mathrm{W/m^2K}$, Änderung der Mediumstemperatur von 657 auf $667\ ^\circ\mathrm{C}$ mit einem Anstieg von $0.2\ \mathrm{K/min}$.

Abbildung 9 zeigt die Modellierung der Einbaustelle mit seinen Materialien. Es ist zu beachten, dass auch bei dieser Berechnung aus Gründen begrenzter Rechnerkapazitäten (Speicherbedarf, Rechenzeit) ein axialsymmetrisches Modell erstellt wurde. Die Materialien im Bereich des Mediums sowie die Zerlegung in ein Finite-Elemente-Modell sind in Abbildung 10 dargestellt.

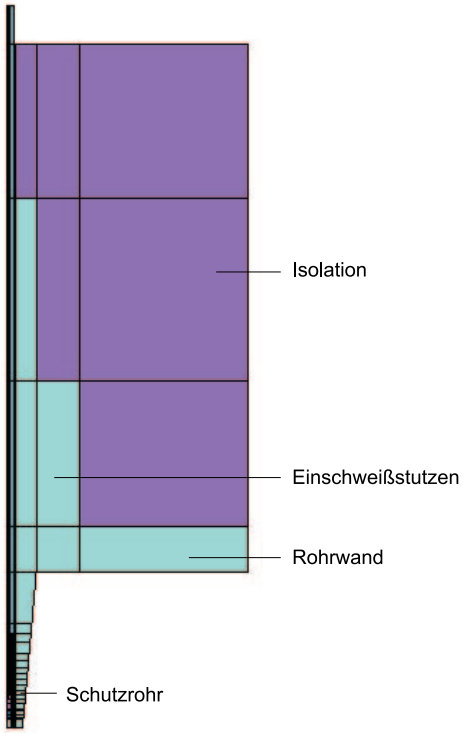

Abbildung 9: *Schematische Darstellung des Berechnungsmodells einer Temperaturmessstelle im Heißdampfbereich*

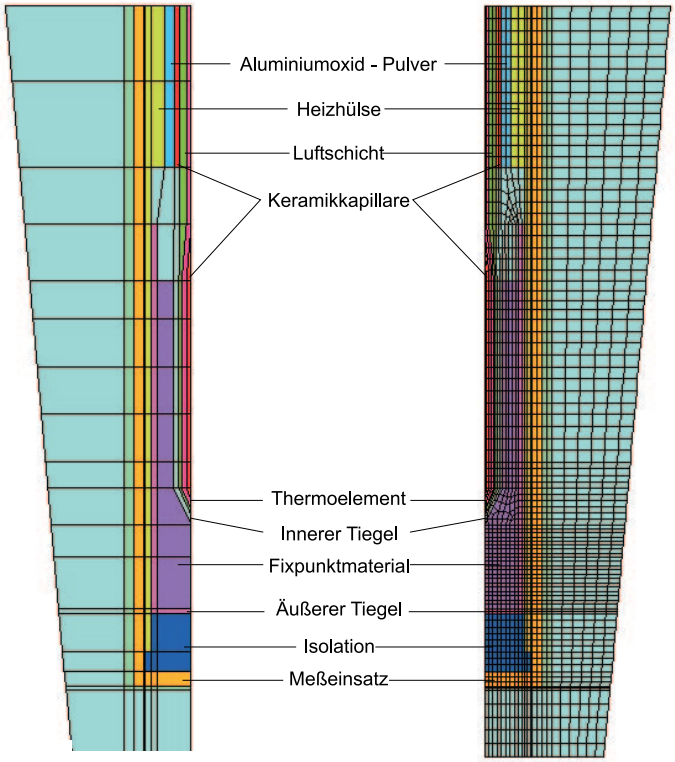

Abbildung 10: *Finite-Elemente-Zerlegung und angenommene Materialien im Bereich des Messmediums*

Für die oben angenommene Änderung der Umgebungstemperatur wurden die Temperaturfelder berechnet:

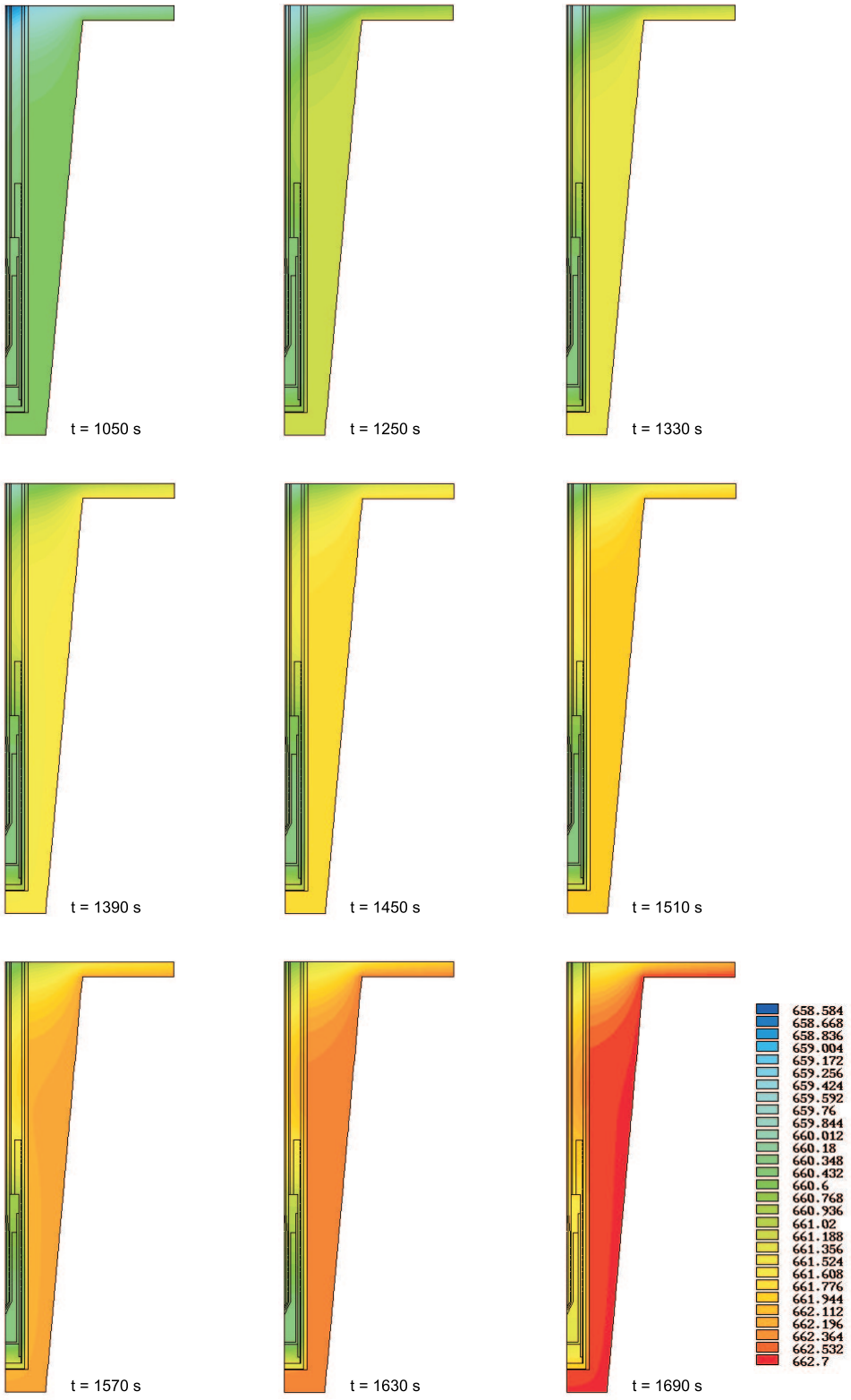

Abbildung 11: *Temperaturfelder im Bereich der Temperaturmessstelle zu verschiedenen Zeitpunkten der Erwärmung*

In Auswertung der Ergebnisse wurde der Temperaturverlauf über der Zeit an der Thermoelementspitze und am Schutzrohr in Höhe der Thermoelementspitze ermittelt (Abbildung 12).

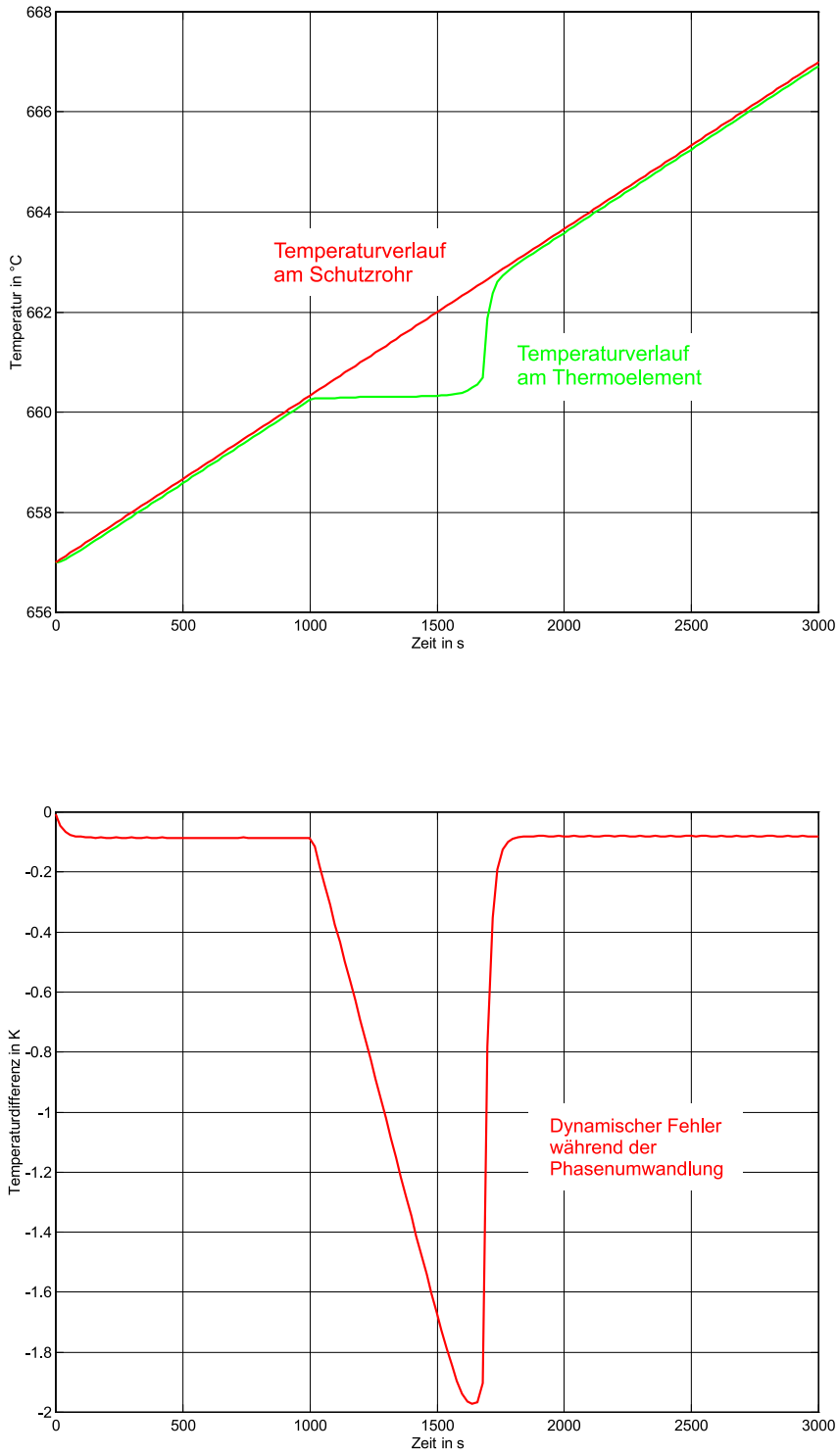

Abbildung 12: *Berechnete Temperaturverläufe der Schutzrohrwand und des Thermoelements während eines Aufheizvorgangs (oben) sowie die Temperaturdifferenz zwischen beiden (unten).*

Während des Aufheizvorgangs ist eine dynamikbedingte Differenz zwischen Schutzrohr- und Thermoelementtemperatur von etwa 0.1 K zu verzeichnen. Gravierender ist dieser dynamische Fehler während der Phasenumwandlung. In dieser Zeit können Änderungen der Mediumstemperatur

nicht erfasst werden. Abhilfe könnte durch die Integration eines zweiten Thermoelements in den Messeinsatz geschaffen werden, das während der Phasenumwandlung die Messung der Mediumstemperatur übernimmt (s. Abs. 2.6.2).

2.5 Induzierung von Phasenumwandlungen bei nahezu konstanten Einsatztemperaturen

Zwei grundlegende Szenarien sind beim Einsatz von Miniaturfixpunkt-Thermometern denkbar – die zu messende Mediumstemperatur unterliegt periodischen Schwankungen von mehreren $10\ \mathrm{K}$, oder sie ist über längere Zeit nahezu konstant. In beiden Fällen ist es sinnvoll, Fixpunktmaterialien mit reproduzierbaren Phasenumwandlungstemperaturen möglichst nahe der jeweiligen mittleren Mediumstemperatur zu verwenden. Die durch eine Einpunkt-Kalibrierung des Miniaturfixpunkt-Thermometers erzielbare Verringerung der Messunsicherheiten ist hierbei am größten.

Die als Kalibrierpunkte genutzten Phasenumwandlungstemperaturen können dabei je nach verwendetem Fixpunktmaterial größer oder geringer als die jeweilige mittlere Einsatztemperatur sein. Für eine möglichst hohe Langzeitstabilität der Miniaturzelle ist es günstig, ein Fixpunktmaterial nur für den Kalibrierzyklus selbst in einen schmelzflüssigen Zustand zu bringen. Dies vermindert die Gefahr der Verunreinigung des Reinstmaterials. Die Verwendung von Materialien mit Phasenumwandlungstemperaturen unterhalb der jeweiligen Mediumstemperatur, die zur Induzierung des Erstarrungsprozesses abgekühlt werden müssen, ist nur in Ausnahmefällen sinnvoll.

Um solche Rekalibriervorgänge der Miniaturfixpunkt-Thermoelemente steuern oder bei nahezu konstanten Einsatztemperaturen überhaupt erst durchführen zu können, sind eine Reihe umfangreicher Untersuchungen sowie konstruktiver und technologischer Entwicklungsarbeiten durchgeführt worden. Die Integration zusätzlicher elektrischer Heizelemente um die Miniaturzelle in das Thermometer hat sich dabei als die praktikabelste Lösung erwiesen. Geeignete Heizelemente lassen sich aus hochtemperaturfesten Metallfolien (NiSi-Legierung) aufbauen. Diese sind ca. $50\ \mu\mathrm{m}$ dick und werden in Form eines Mäanders mit bislang konstanter Breite der Bahnen strukturiert. Aus einer solchen Metallfolie lässt sich eine Heizhülse formen. Die Widerstandsbahnen (Mäander) verlaufen dabei in Längsrichtung der Fixpunktzelle (s. Abbildung 13). Eine elektrische Kontaktierung erfolgt

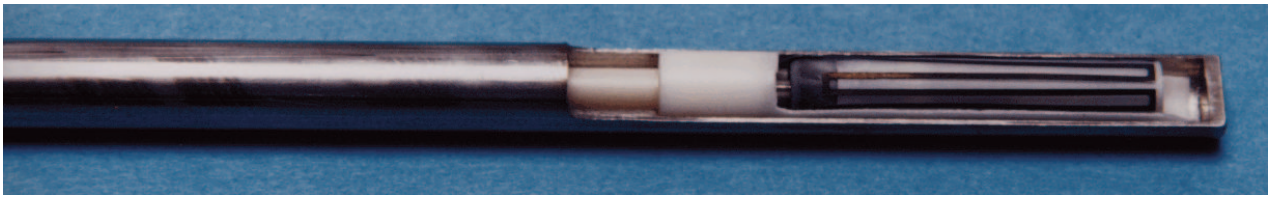

Abbildung 13: *Darstellung der Spitze eines Thermoelementes mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle und umgebendem Heizelement*

durch Anschweißen von zwei gegenüberliegenden Ni- oder NiSi-Drähten ($\oslash\ 0.2 \ldots 0.35\ \mathrm{mm}$) an einer Seite der Heizhülse. Es entsteht eine Parallelschaltung von zwei elektrischen Widerständen (jeweils halber Folienwiderstand) mit einem elektrischen Nennwiderstand an den Anschlussdrähten von etwa $6 \ldots 8\ \Omega$.

Gesteuerte Heizleistungen von etwa 2 Watt ($0.4 \ldots 0.5\ \mathrm{A}$ bei $3.5 \ldots 5\ \mathrm{V}$) sind in der Regel ausreichend, um Temperaturänderungen des Fixpunktmaterials von ca. $10\ \mathrm{K}$ zu erzielen. Die Generierung von Kalibrierzyklen mit nahezu konstanter Temperaturänderungsgeschwindigkeit ist möglich (Abbildung 14).

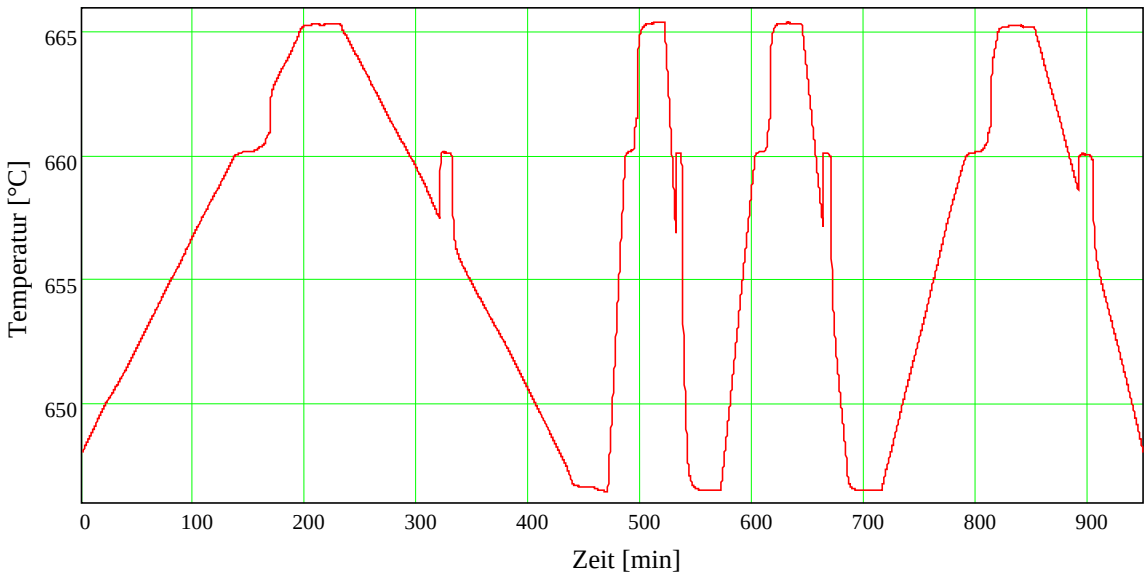

Abbildung 14: *Fixpunktsignale einer aluminiumgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle unter Laborbedingungen, induziert unter Verwendung einer integrierten Folienheizung (max. etwa 4 Watt) bei konstanter Mediumstemperatur von etwa 645 °C, realisierte Aufheiz- und Abkühlraten: 0.1, 1, 0.5 und 0.2 K/min*

Die Gestaltung dieser neu konstruierten Heizeinrichtung ist unter messtechnischen Gesichtspunkten, zumindest in der jetzigen Anordnung, noch verbesserungsfähig. Es muss von einer gleichmäßigen Verteilung der eingebrachten Heizleistung über die Außenfläche der Miniatur-Fixpunktzelle ausgegangen werden. Simulationsrechnungen zeigen, dass dies für die Qualität der gemessenen Fixpunktplateaus nicht die günstigste Variante ist. Experimentelle Untersuchungen bestätigen das. Es

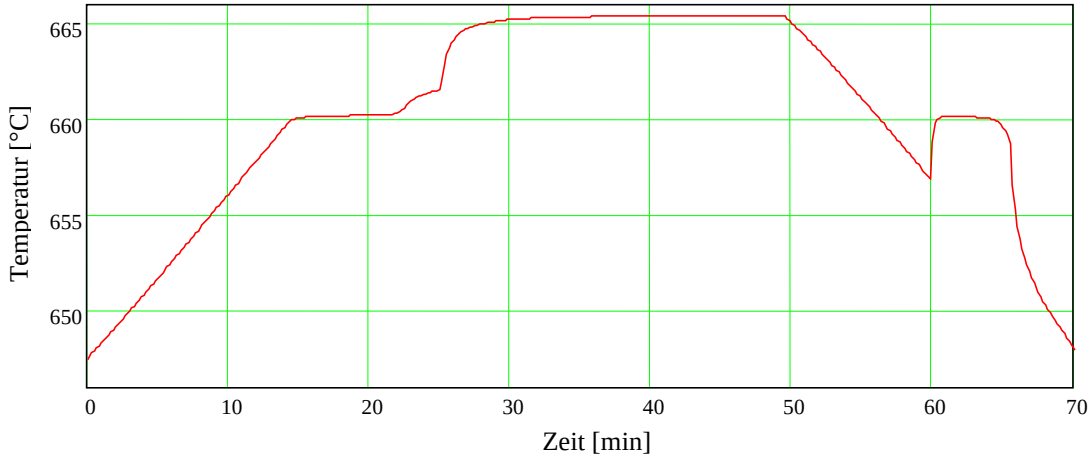

Abbildung 15: *Schmelz- und Erstarrungsplateau einer aluminiumgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle bei einer Temperaturänderungsgeschwindigkeit von etwa ±1 K/min. Die Temperaturänderungen sind durch Verwendung der integrierten Folienheizung hergerufen worden.*

kommt zu einem ungleichmäßigen Aufschmelzen bzw. Erstarren des Fixpunktmaterials mit der Folge einer überwiegend axialen Ausbreitung der Phasenfronten innerhalb des Tiegels. Ergebnis ist ein “Verschleifen” am Ende der gemessenen Plateaus bis hin zu Mehrfachplateaus (s. Schmelzplateau in Abbildung 15). Die auswertbare Plateaulänge wird verkürzt. Dass die vergleichsweise ungünstige Heizleistungsverteilung eine Hauptursache für diesen Effekt ist, wird daran deutlich, dass bei

abgeschalteter Miniaturheizung (s. Erstarrungsplateau in Abbildung 15) sichtbar besser auswertbare Plateaus gemessen werden. Gegenstand weiterer Arbeiten sollten daher Untersuchungen zur messtechnischen Optimierung der Heizleistungsverteilung z. B. durch Anpassungen von Heizungsposition und -geometrie oder durch Veränderungen der Verteilung des Heizungswiderstands über die Tiegellänge (Variation der Mäanderbreiten) sein.

2.6 Langzeitmessung unter Kraftwerksbedingungen

2.6.1 Thermometerkonstruktion und Versuchsaufbau

Thermoelemente mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle, die unter industriellen Bedingungen eingesetzt werden, sollen zum einen thermisch und mechanisch ausreichend robust, belastbar und langzeitstabil sein. Zum anderen ist zu gewährleisten, dass es zu reproduzierbaren Phasenumwandlungsvorgängen des Fixpunktmaterials kommt, die zur Rekalibrierung verwendet werden können.

Die Langzeitmessungen, die mit einem Miniaturfixpunkt-Thermoelement in einer Messstelle im Kraftwerk Westfalen (Hamm) der RWE Power AG durchgeführt wurden, hatten daher im Wesentlichen zwei Ziele:

- den Nachweis einer ausreichenden thermischen und mechanischen Langzeitstabilität von Miniatur-Fixpunktzelle und Thermometerkonstruktion unter Einsatzbedingungen sowie
- Untersuchungen und Optimierungen von Kalibriermethodiken unter Verwendung des integrierten Miniatur-Heizelements.

Zudem dienten die Versuchsmessungen der Anpassung neu entwickelter Erkennungs- und Auswertealgorithmen der Signalauswertung.

Entworfen und getestet wurde dazu eine neuartige, dem Einsatzzweck angepasste Thermometerkonstruktion (Abbildung 16). In der Spitze eines Metallrohres (Außen-$\oslash$ 6 mm, Innen-$\oslash$ 5.3 mm)

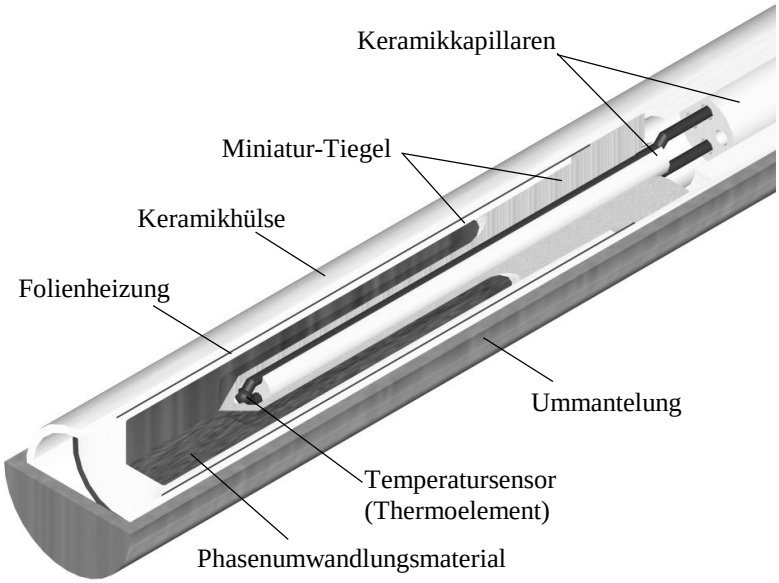

Abbildung 16: *Schematische Schnittdarstellung des neuentwickelten MFP-Thermoelements mit integrierter Folienheizung*

befindet sich die Miniatur-Fixpunktzelle, umgeben von der elektrischen Heizvorrichtung. Der dünne

Folienwiderstand ist zwischen der Miniaturzelle und einer Keramikhülse (Al_2O_3) platziert. Somit ist sowohl eine ausreichende mechanische Stabilität als auch die elektrische Isolierung zwischen Heizfolie und Thermoelement-Metallummantelung gegeben. Entsprechende Maßhaltigkeiten vorausgesetzt ist ein Verschieben oder elektrisches Kurzschließen der Widerstandsmäander ausgeschlossen. Zur mechanischen Führung und elektrischen Isolierung der Thermoelement- und Heizungsdrähte wurden Keramikkapillaren verwendet. Sämtliche Hohlräume innerhalb des Thermometeraufbaus sind mit Al_2O_3-Pulver ausgefüllt.

Die genutzte Messstelle im Kraftwerk Westfalen war Teil einer Versuchsstrecke mit relativ konstanten Dampftemperaturen um 630 °C. Als Fixpunktmaterial wurde deshalb Reinstaluminium (Reinheit 99.999 %, ϑ_{FP} =660.323 °C) verwendet. Die für Phasenumwandlungen notwendigen Temperaturerhöhungen von etwa 30 K sind mit Hilfe der integrierten Miniaturheizung künstlich erzeugt worden. Durch Pulsweitenmodulation einer getakteten Speisespannung (Rechtecksignal) wurden dabei weitgehend lineare Änderungen der Heizleistung und damit nahezu konstante Aufheiz- oder Abkühlraten im Bereich $\pm 0.1 \ldots 1$ K/min realisiert (Abbildung 17).

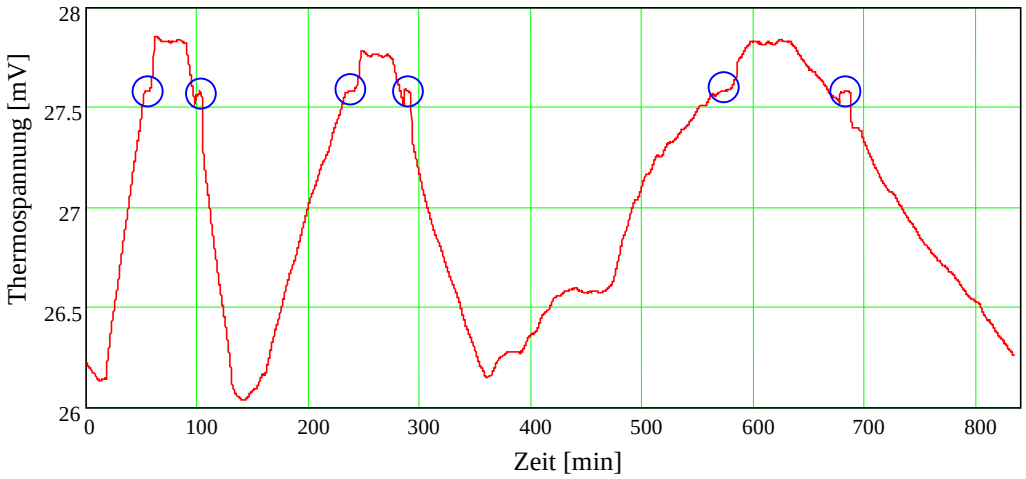

Abbildung 17: *Typische Messzyklen während der Versuchsmessungen unter Kraftwerksbedingungen. Die Kreise markieren einzelne Schmelz- und Erstarrungsplateaus.*

Für die Testmessungen wurde ein portables, rechnergesteuertes Messsystem entwickelt und aufgebaut, welches die Steuerung der Kalibrierzyklen sowie die automatische Messwerterfassung und -speicherung ermöglichte. Es enthielt ein spezielles, für Feldmessungen geeignetes Digitalvoltmeter für die Ermittlung der Thermospannungen. Mit herkömmlichen Messumformern ist die geforderte Auflösung von 1 µV bei der Gleichspannungsmessung im Messbereich bis 200 mV nicht realisierbar. Die Kompensation der Vergleichsstellentemperatur des Thermoelements (an den Anschlussklemmen des Messmoduls) erfolgte durch periodische Messung eines integrierten Flachmess-Widerstandsthermome ters (Pt 100). Zur Ansteuerung des Messmoduls sowie zur Messwertkorrektur, -erfassung und -speicherung war ein PC (Notebook) mit Windows 9x-Software Teil der Messanordnung.

2.6.2 Ergebnisse der Kraftwerksmessungen

Methodik Mit Hilfe der in die MFP-Thermoelemente integrierten Miniaturheizungen ließen sich wiederholte Temperaturerhöhungen der Fixpunktzelle von mehr als 30 K reproduzierbar erzeugen. Die dabei induzierten Phasenumwandlungsplateaus erwiesen sich sowohl bezüglich ihrer Form als

auch der daraus approximierten Fixpunkttemperaturen als hinreichend reproduzierbar. Eine signifikante Abhängigkeit der Fixpunkttemperaturen von der Aufheiz- oder Abkühlrate wurde nicht festgestellt. Die genutzte Methodik zur gezielten Steuerung von Selbstkalibrierzyklen mit Miniaturfixpunkt-Thermoelementen ist damit im Wesentlichen praxistauglich.

Allerdings sind weitere Verbesserungen bei der Erkenn- und Auswertbarkeit der gemessenen Miniaturfixpunkt-Plateaus wünschenswert, um vorhandene Unsicherheiten bei der Approximation der Fixpunkttemperaturwerte weiter zu verringern. Erreichen ließe sich dies u. a., indem

1. eine Regelung der Heizleistung implementiert wird. Das Durchsprechen von Dampftemperaturänderungen würde vermindert. Der erforderliche Zeitrahmen für einen Kalibrierzyklus, während dem eine Messung der Dampftemperatur nur eingeschränkt möglich ist, könnte verkürzt werden.

2. die Heizleistungsverteilung entlang der Miniatur-Fixpunktzelle den jeweils vorherrschenden Temperaturprofilen in der Messstelle angepasst wird. Auf diese Weise könnten Optimierungen bezüglich der Ausbreitung der Fest/Flüssig-Grenzen innerhalb des Phasenumwandlungsmaterials und damit Verbesserung bei der thermischen Kopplung Thermoelement – Fixpunktmaterial erreicht werden.

Langzeitveränderungen und Alterungseffekte Kontinuierliche Versuchsmessungen unter Kraftwerksbedingungen fanden über einen Zeitraum von etwa einem Jahr statt. Dabei erwiesen sich Miniatur-Fixpunktzelle, Heizvorrichtung und Thermometerkonstruktion als ausreichend thermisch und mechanisch belastbar und langzeitstabil. Wiederholte vergleichsweise schnelle Temperaturwechsel bei An- und Abfahrprozessen beeinträchtigten ebensowenig die Funktionstüchtigkeit des Miniaturfixpunkt-Thermoelements wie permanente mechanische Schwingungen innerhalb der Messstelle. Auch nach Abschluss der Langzeittests ist das eingesetzte MFP-Thermometer weiter verwendbar.

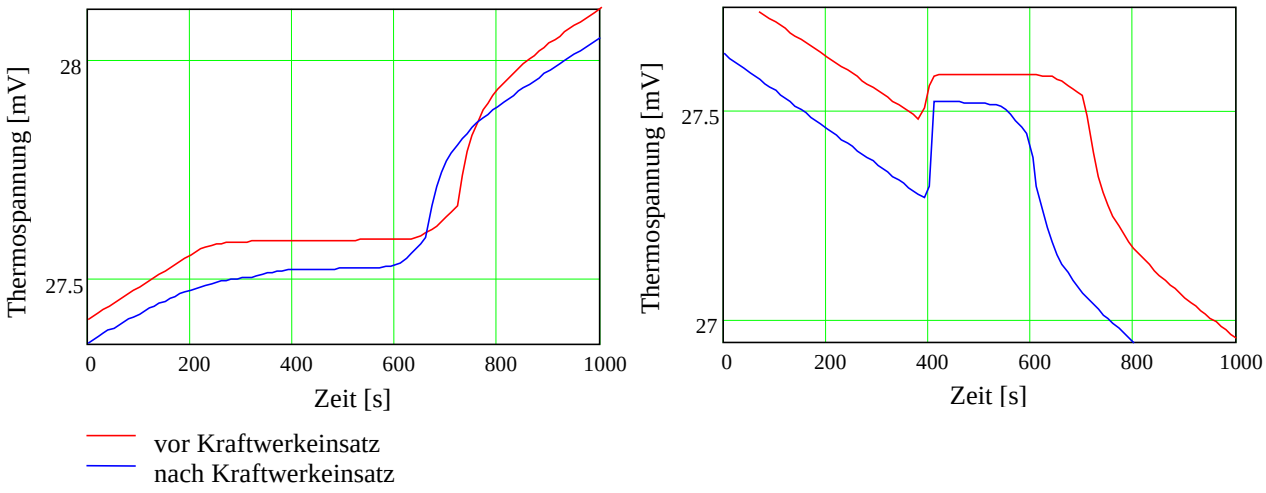

Abbildung 18: *Typische Formen gemessener Schmelz- und Erstarrungsplateaus im Neuzustand und nach Abschluss der Langzeittests unter Kraftwerksbedingungen*

Im Laufe der Versuchsmessungen kam es zu kontinuierlichen Veränderungen der Form der gemessenen Miniatur-Fixpunktplateaus sowie den daraus approximierten Fixpunkttemperaturen (Abbildung 18). Auffällig sind die stetige Zunahme der ermittelten Plateauanstiegsverhältnisse AV_{Ph} (Gl. 3) von anfangs etwa $^1/_{100}$ auf etwa $^1/_{50}$ sowie die Abnahme der Phasenumwandlungsdauern

t_{Ph} bei vergleichbarer Aufheiz- bzw. Abkühlrate. Beobachtet wurde außerdem eine Zunahme der Unterkühlung des Fixpunktmaterials bei Erstarrungsvorgängen. Als mögliche Ursachen für solche Veränderungen gemessener Plateauformen kommen sowohl Änderungen in der Materialzusammensetzung des ursprünglich sehr reinen Fixpunktmaterials als auch geänderte Wärmeübergangsbedingungen innerhalb des Miniaturfixpunkt-Thermometers in Betracht. Zu letzteren kann es vor allem aufgrund von zwei Effekten kommen:

- Miniatur-Fixpunktzellen werden in der Regel in senkrechter Lage unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mit dem Phasenumwandlungsmaterial gefüllt und verschlossen. Das Fixpunktmaterial füllt dabei nur etwa 90 % des Volumens der Miniaturzelle aus, um unterschiedliche thermische Ausdehnungen von Fixpunkt- und Tiegelmaterialien auszugleichen.
  Die Thermometer mit integrierter Miniaturzelle werden dann häufig in der Waagerechten betrieben, so dass es langfristig bei den wiederholten Aufschmelz- und Erstarrungsvorgängen zu Veränderungen in der Verteilung des Fixpunktmaterials innerhalb des Miniaturtiegels kommen kann. Dies kann die thermische Kopplung zwischen Temperatursensor und Fixpunktmaterial verringern und damit die Form der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus verändern.

- Wiederholte Aufheiz- und Abkühlvorgänge können aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungen zu räumlichen Verschiebungen der einzelnen Thermometerkomponenten gegeneinander führen. Insbesondere die Position des Thermoelement-Messpunktes innerhalb der Miniatur-Fixpunktzelle hat dabei Auswirkungen auf die Form der gemessenen Fixpunktplateaus.

Die aus den gemessenen Phasenumwandlungsplateaus approximierten Fixpunkttemperaturwerte vor und nach den Versuchsmessungen im Kraftwerk weisen Unterschiede in der Größenordnung von etwa $1 \ldots 1.5$ K auf (Abbildung 18). Kennliniendriften des Thermoelements oder anderer Komponenten der Messkette sind dafür die wahrscheinlichste Ursache.

Für die Erstarrungstemperatur des Miniaturfixpunkt-Materials (Aluminium) kann davon ausgegangen werden, dass sie sich während der Langzeitmessungen unter Kraftwerksbedingungen nicht in dem Maße geändert hat. Vergleichsmessungen des Miniaturfixpunkt-Thermoelements innerhalb einer herkömmlichen Aluminium-Fixpunktzelle ergaben eine Differenz von etwa -70 mK zwischen Miniaturfixpunkt- und Referenz-Erstarrungstemperatur (Abbildung 19). Massenspektromtrische Analysen (GDMS) zeigten, dass das Miniaturfixpunkt-Material dabei etwa 250 ppm Fremdanteile mit relevantem Einfluss auf die Gleichgewichtstemperatur enthielt (Tabelle 3). Der auffällig hohe Sauerstoff-

	O	N	Cr	Si	Ni	Fe
typische Anteile an Fremdstoffen im Neuzustand	$\leq$5 ppm	$\leq$1 ppm	$\leq$1 ppm	$\leq$3 ppm	$\leq$1 ppm	$\leq$2 ppm
Ergebnisse der GDMS-Analyse nach der Langzeitmessung	$\leq$1500 ppm	$\leq$77 ppm	$\leq$32 ppm	$\leq$12 ppm	$\leq$150 ppm	$\leq$12 ppm

Tabelle 3: *Wesentliche Anteile von Fremdatomen innerhalb des Miniaturfixpunkt-Materials (Aluminium) vor und nach den Langzeitmessungen unter Kraftwerksbedingungen*

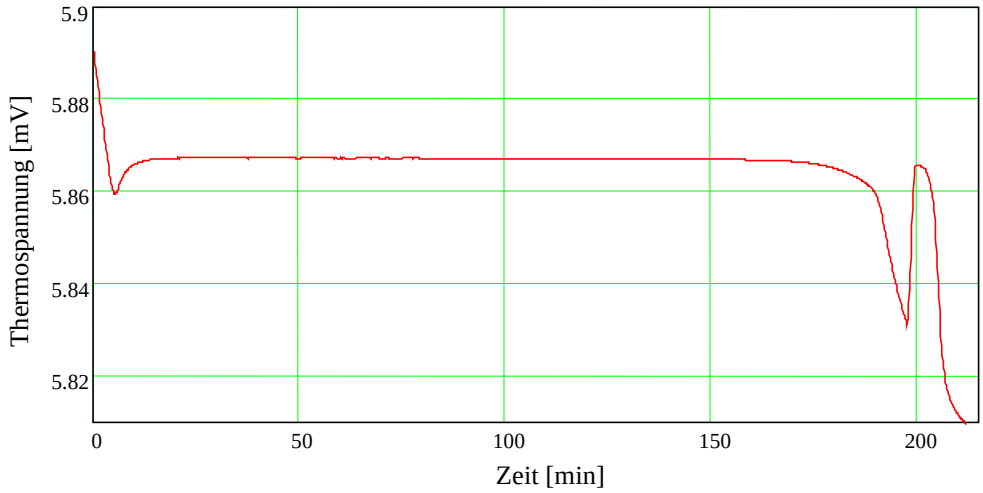

Abbildung 19: *Erstarrungsplateaus einer herkömmlichen Aluminium-Fixpunktzelle (ϑ_{FP} =660.323 °C) und der aluminiumgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle. Gemessen wurden beide vom Miniaturfixpunkt-Thermoelement, das innerhalb der Referenz-Fixpunktzelle platziert war.*

Anteil ist im Wesentlichen auf Keramik-Reste (Aluminiumoxid Al_2O_3) des Miniaturtiegels zurückzuführen. Sie lassen sich in der Regel nicht vollständig von einer Aluminium-Probe entfernen. Stickstoff war in Form von Gaseinschlüssen (Luft) Teil der untersuchten Probe. Von Bedeutung ist die signifikante Zunahme der Anteile von Ni-, Cr- und Si-Atomen. Sie können mit Aluminium Legierungen bilden, was eine Verschiebung der thermodynamischen Gleichgewichtstemperaturen beim Schmelzen und Erstarren zur Folge hat. Zu vermuten ist, dass es zur Diffusion von Bestandteilen der Miniaturheizung (Ni-Si-Legierung) und der Thermodrähte (NiCr/NiAl) durch die dünnen Keramikschichten des Miniaturtiegels in die Aluminiumschmelze gekommen ist. Einige Veränderungen der Form der gemessenen Miniaturfixpunkt-Plateaus sind somit auch auf eine gewisse Verunreinigung des Fixpunktmaterials zurückzuführen.

Für den späteren Industrieeinsatz derartiger Miniaturfixpunkt-Thermoelemente sollte in Betracht gezogen werden, ggf. die Wandstärken der Miniaturtiegel etwas zu vergrößern (derzeit ≤ 0.3 mm) und besonderes Augenmerk auf den Grad der Porösität der verwendeten Tiegelkeramiken zu legen. Auf diese Weise könnte eine zusätzliche Begrenzung oder Verlangsamung solcher unerwünschter Diffusionsvorgänge erreicht werden.

2.7 Automatische Erkennung und Auswertung von Miniaturfixpunkt-Signalen

Eine der Grundvoraussetzungen für die praktische Einsatzfähigkeit industrieller MFP-Thermoelemente ist eine vollautomatische Erkennung der MFP-Kalibriersignale (Schmelz- und Erstarrungsplateaus) innerhalb der Messreihen und deren Auswertung. Bereits früher durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass “klassische” Verfahren wie Filteralgorithmen, Differentiationen u. ä. wenig geeignet sind, diese Aufgabe zu erfüllen, sobald die Fixpunktsignale Abweichungen von der Idealform z. B. durch Störsignale, Alterungseffekte etc. zeigen.

Als Alternative bietet sich der Einsatz von Systemen an, die auf Neuronalen Netzen basieren. Diese Systeme finden ihre Anwendung bei Aufgaben mit schwer zu formulierenden Anfangsbedingungen. Ihre Vorteile liegen in der vergleichsweise einfachen Implementierung auch in Form von geeigneter Hardware, ihrer Lernfähigkeit, der höheren Fehlertoleranz, der Parallelität oder der assoziativen Speicherung von Informationen. Gegenstand von Untersuchungen waren Aufbau und

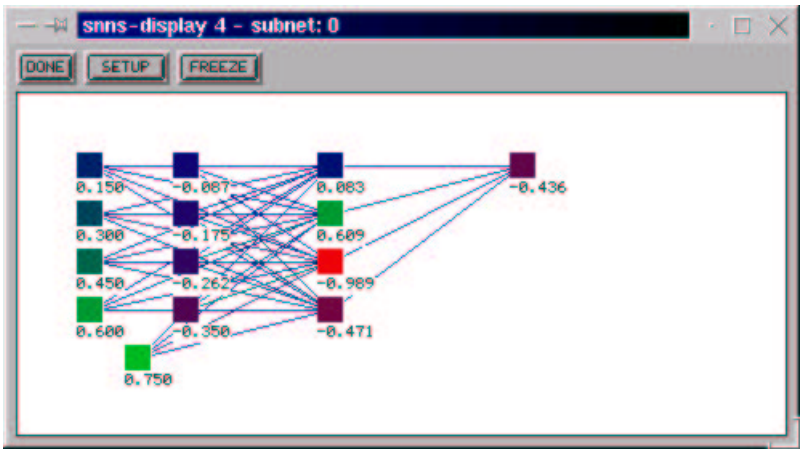

Abbildung 20: *Beispiel für ein einfaches Neuronales Netz*

Umfang geeigneter Netzstrukturen für die Erkennung von Miniaturfixpunkt-Signalen sowie die Anpassung geeigneter Lernverfahren für diese Neuronalen Netze.

Entwickelt wurde ein zweistufiger Algorithmus. Die eigentliche Erkennung und Klassifizierung der Schmelz- und Erstarrungsplateaus soll von einem speziell dafür trainiertem Netz mit einer definierter Anzahl an Eingängen durchgeführt werden. Als dessen Eingangsgröße ist prinzipiell ein Messdatenvektor oder eine zweidimensionale Matrix zur Bilderkennung eines Messwert-Zeit-Graphen möglich. Für die Bereitstellung der Netzeingangsdaten wurde ein Algorithmus entworfen, der die Messdaten vorfiltert und normiert. Grundsätzlich werden nur Messwerte innerhalb eines Fensters herangezogen. Die Grenzen dieses Auswertefensters werden durch eine minimale und ma-

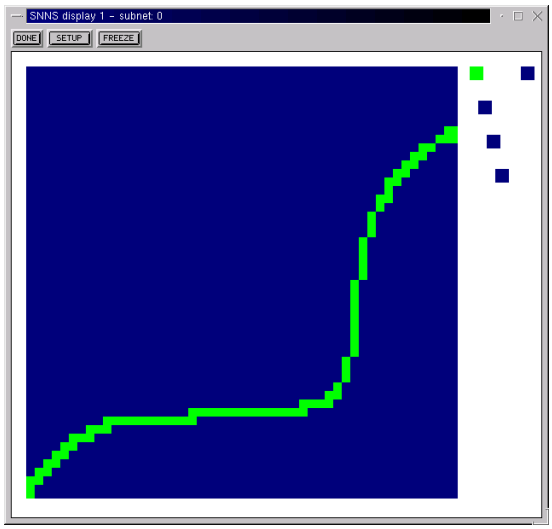

Abbildung 21: *Visualisierung der Eingangsdaten für ein Neuronales Netz am Beispiel einer Bilderkennung*

ximale Temperatur (Messwertfensterung in Abhängigkeit vom eingesetzten Fixpunktmaterial) sowie durch die minimal und maximal auswertbare Plateaulänge (Zeitfensterung) vorgegeben. Die Normierung bezieht sich auf den jeweils minimalen ($\equiv 0$) und maximalen Messwert ($\equiv 1$) innerhalb des Fensters. Der Algorithmus extrapoliert aus einer festen Menge von Messwert-Zeit-Paaren eine Vielzahl von möglichen Netzeingangsdaten, indem er ausgehend von einem festen Startwert kontinuierlich die Anzahl der zur Extrapolation herangezogenen Wertepaare erhöht. Für Netze zur

Bilderkennung bildet ein Bitmap (1 bit) des Messwert-Zeit-Graphen innerhalb des Fensters die Eingangsgröße (Abbildung 21). Andere untersuchte Neuronale Netze analysieren einen Messwertvektor unter Annahme äquidistanter Zeitintervalle zwischen den Messungen.

Als ausreichend erwiesen sich Neuronale Netze mit 3 Schichten: einer Eingabeschicht, einer verdeckten Schicht und einer Ausgabeschicht (Abbildung 22). Wie alle Neuronalen Netze müssen

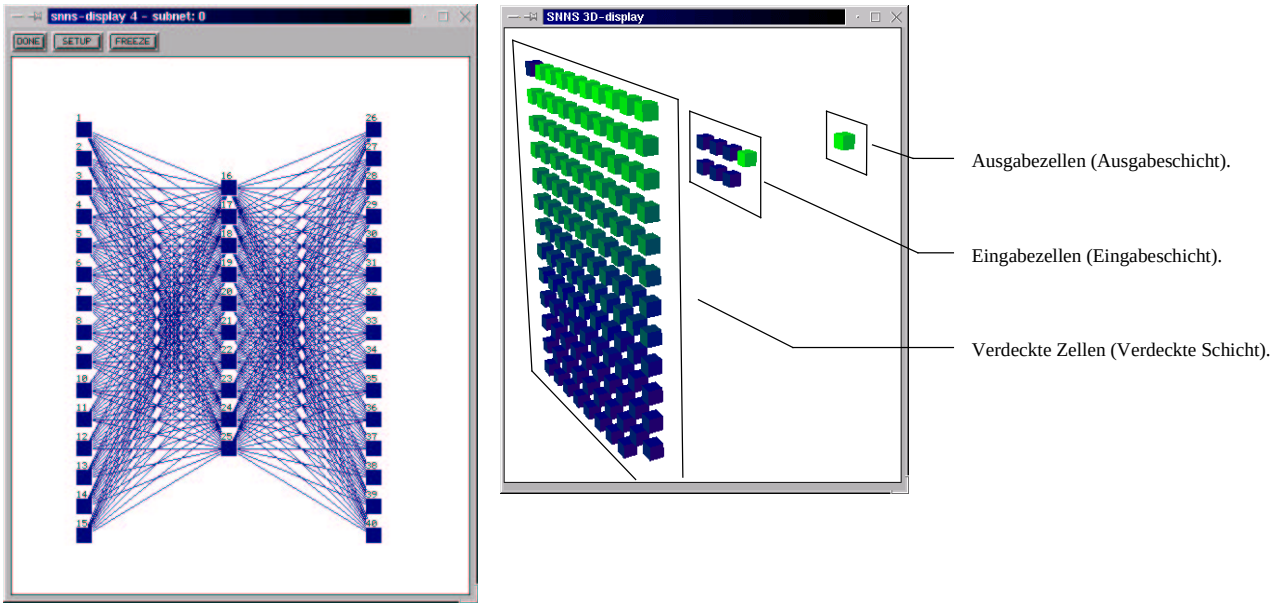

Abbildung 22: *Schichten Neuronaler Netze*

auch diese trainiert werden, um eine vorgesehene Aufgabe erfüllen zu können. Es existieren dafür eine Vielzahl von Verfahren, angepasst an die jeweilige Netzstruktur oder Aufgabenstellung [8]. In der Regel werden dabei der Netzstruktur definierte Ausgabewerte zu bekannten Eingangsdaten vorgegeben, um über geeignete mathematische Verfahren eine entsprechende Anpassung von Wichtungsfaktoren in den einzelnen Netzknoten (vgl. Abbildung 20) zu erreichen.

Als Trainingsverfahren für die Erkennung von Miniaturfixpunktsignalen wurden sowohl “Backpropagation” als auch die “Dynamisch lernende Vektorquantifizierung DLVQ” eingesetzt (vgl. [8]). Alle Netze wurden so trainiert, dass sie die Eingangsdaten analysieren und einer von 3 Klassen zuordnen – Schmelzplateaus, Erstarrungsplateaus (mit Unterkühlung) und Sonstiges. Auf eine eigene Klasse für Erstarrungsvorgänge ohne Unterkühlung kann verzichtet werden, da sie lediglich gespiegelte Schmelzvorgänge darstellen.

Um verschiedene Netzstrukturen zu charakterisieren oder Veränderungen nach unterschiedlichen Trainingsphasen eines Netzes zu erkennen, lassen sich Kenngrößen wie die Lernfähigkeit oder die Erkennungstoleranz heranziehen. Für das Training der Netze sind umfangreiche Sammlungen von Lern- und Testmustern erstellt worden. Sie enthalten unterschiedlichste Formen von Schmelz- und Erstarrungsplateaus sowie Fehlersignale, die diesen ähneln. Durch Variation von Anzahl, Art und Reihenfolge der Trainingsmuster sowie die Verwendung unterschiedlicher Auflösungen und Skalierungen konnten entsprechende Daten zur Charakterisierung der verschiedenen Netztypen und Lernverfahren gesammelt und ausgewertet werden. Die Erkennungsleistungen der verschiedensten Netze wurden an realen Messreihen überprüft.

Als Ergebnis der bisherigen Arbeiten zur automatischen Erkennung von Fixpunktplateaus wurde ermittelt, dass 3schichtige Neuronale Netze, die mittels “Backpropagation” trainiert wurden und die Messwertvektoren als Eingangsgröße verwenden, die bislang sicherste und robusteste Erkennung

und Klassifizierung der Miniaturfixpunkt-Plateaus gewährleisten. Selbst in teilweise stark gestörten Messreihen konnten damit Erkennungsraten von >75% erzielt werden. Durch weitere gezielte Optimierungen anhand der unter Einsatzbedingungen gemessenen Plateauformen ist dies noch steigerungsfähig.

Eine Auswertung der gefundenen Schmelz- und Erstarrungsplateaus zur Approximation der Fixpunkttemperaturwerte oder zur Bestimmung charakteristischer Plateauparameter (Abbildung 2) ist vergleichsweise einfach. Effektive Algorithmen dafür sind bekannt.

3 Messunsicherheitsbudgets

Jede praktische Messung wird von physikalischen Effekten und Größen beeinflusst, die zu systematischen Messabweichungen, bekannten und unbekannten Abweichungen des Messergebnisses vom richtigen Wert, führen können. Bekannte Abhängigkeiten und Einflüsse lassen sich durch Messwertkorrekturen berücksichtigen. Unbekannte systematische oder stochastische Messabweichungen können nur abgeschätzt werden und führen zu Unsicherheiten bei der Ermittlung des richtigen Messwertes, den Messunsicherheiten.

Primäres Ziel bei einer Integration von Miniatur-Fixpunktzellen in ein Thermometer ist die Verringerung der Unsicherheiten bei der Temperaturmessung. Zum einen lassen sich Miniaturfixpunkt-Thermometer, unter bestimmten Umständen sogar die gesamte Temperaturmessanordnung, fast beliebig oft an der einen Fixpunkttemperatur selbst kalibrieren. Andererseits können sie bei Vergleichskalibrierungen von Thermometern als Referenznormale mit bekannter Kennlinie oder auch zur Realisierung einer hochreproduzierbaren Fixpunkttemperatur verwendet werden.

Am Beispiel einer aluminiumgefüllten Miniatur-Fixpunktzelle, integriert in ein Thermoelement, werden im Folgenden die wichtigsten Einflussfaktoren für Messabweichungen aufgeführt. Für die Fixpunkttemperatur selbst als auch für beispielhafte Messungen mit einem Miniaturfixpunkt-Thermoelement sind gemäß den dafür empfohlenen Richtlinien [2] Unsicherheitsbudgets erstellt worden. Aus ihnen lassen sich Aussagen zu den Unsicherheitsanteilen der verschiedenen Einflussgrößen sowie zu den letztlich erreichbaren Messunsicherheiten ableiten.

3.1 Unsicherheit der Miniaturfixpunkt-Temperatur

Die erste Quelle für Kalibrierunsicherheiten sind Abweichungen der Phasenumwandlungstemperatur des Fixpunktmaterials (Aluminium) von einem Referenzwert (ITS-90: $660.323\ ^\circ\mathrm{C}$ bzw. $933.473\ \mathrm{K}$). Aufgrund verschiedener chemisch-physikalischer Effekte kann es zu Verschiebungen des Gleichgewichts von flüssiger und fester Phase kommen.

Unsicherheiten der Referenztemperatur: Die Phasenumwandlungstemperaturen einiger Reinstmetalle sind in der Internationalen Temperaturskale ITS-90 als Temperaturfixpunkte definiert. Ihre Unsicherheit kann als 0 angenommen werden. Dies ist nicht der Fall, wenn zur Kalibrierung die thermischen Gleichgewichtszustände anderer Materialien (anderer Reinststoffe, Legierungen, Salze,. . .) herangezogen werden. Deren Temperaturwerte können nicht als bekannt vorausgesetzt werden. Sie sind zu messen, was mit einer entsprechenden Mess(Bestimmungs-)unsicherheit verbunden ist.

Veränderungen der Materialreinheit: Das Fixpunktmaterial steht in Kontakt mit dem Fixpunkttiegel und mit der Umgebung. Fremdatome können eindringen, sich in der Schmelze lösen und zur Legierungsbildung oder zu chemischen Veränderungen führen. Durch Materialverdampfungen und -kondensationen, Diffusionseffekte, Ver- und Entmischungen variieren die

örtlichen und zeitlichen Verteilungen der Verunreinigungen.
Zur Abschätzung von Veränderungen der Phasenumwandlungstemperatur durch geringe Materialverunreinigungen kann das Raoultsche Gesetz herangezogen werden. Daraus folgt für $1\ \mathrm{mol}$ Aluminium, das mit einem Mol eines anderen Materials versetzt wurde, eine Verschiebung der Erstarrungstemperatur um etwa $-18.2\ \mathrm{K}$. Bei einem angenommenen Anteil von maximal 250 ppm Fremdatomen entspricht dies rund $-5\ \mathrm{mK}$. Das verwendete Aluminium enthält laut Materialanalysezertifikat im Neuzustand weniger als 10 ppm Verunreinigungen, so dass ausgehend von einem mittleren Fremdatomanteil von 130 ppm eine gegenüber dem ITS-90-Wert um etwa $3\ \mathrm{mK}$ niedrigere Fixpunkttemperatur zu erwarten ist.

Druckschwankungen: Veränderungen des Drucks innerhalb der Miniatur-Fixpunktzelle entstehen hauptsächlich durch unterschiedliche thermische Ausdehnungen der Materialien. Die Ausdehnungskoeffizienten der Tiegelmaterialien sind vergleichsweise gering, so dass sich Druckänderungen in guter Näherung auf die thermischen Ausdehnungen des Fixpunktmaterials und die Dichteunterschiede zwischen dessen flüssiger und fester Phase zurückführen lassen. Die relativ kleinen Dampfdrücke bei Metallen (meist $\ll 1\ \mathrm{Pa}$) sowie der bei den kleinen Abmessungen nur geringe Einfluss des Schweredrucks sind im Vergleich dazu ebenfalls vernachlässigbar.
Aluminium mit einer Masse von $270\ \mathrm{mg}$ nimmt bei $20\ ^\circ\mathrm{C}$ ein Volumen von etwa $100\ \mathrm{mm}^3$ und bei $661\ ^\circ\mathrm{C}$ als Flüssigkeit etwa $114\ \mathrm{mm}^3$ ein. Angenommen eine Miniatur-Fixpunktzelle mit einem Innenvolumen von $130\ \mathrm{mm}^3$ wurde mit diesen $270\ \mathrm{mg}$ Aluminium unter Argon-Atmosphäre so gefüllt und gasdicht verschlossen, dass in ihr bei Raumtemperatur ($20\ ^\circ\mathrm{C}$) Normaldruck ($101325\ \mathrm{Pa}$) herrscht. Eine Erwärmung der Zelle bis oberhalb des Schmelzpunktes von Aluminium hätte dann eine Erhöhung des Innendrucks auf etwa $0.65\ \mathrm{MPa}$ zur Folge, wie sich aus der Zustandsgleichung idealer Gase $\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$ errechnen lässt. Gemäß der Claudius-Clapeyron-Gleichung würde dies zu einer Änderung der Phasenumwandlungstemperatur des Aluminiums um etwa $35\ \mathrm{mK}$ führen. Miniatur-Fixpunktzellen sind im Allgemeinen nicht absolut gasdicht, so dass es in der Praxis zu einem Druckausgleich zwischen Fixpunktzelle und Umgebung kommt. Es ist deshalb anzunehmen, dass nur sehr kleine oder keine Überdrücke in ihrem Inneren herrschen und man dementsprechend von geringeren Verschiebungen der Fixpunkttemperatur ausgehen kann.

Oberflächeneffekte: Die Ausbildung von Grenzschichten während einer Phasenumwandlung mit ihren spezifischen Energien beeinflusst die Gibbs-Energie eines Systems. Oberflächeneffekte, Materialstrukturen, unterschiedliche Radien der Nuklei beim Erstarren haben Einfluss auf die Gleichgewichtstemperatur. Eine Möglichkeit, um Veränderungen der Fixpunkttemperatur aufgrund dieser Effekte abschätzen zu können, ist mit der Thomson-Gleichung gegeben:

$$\delta T_O = \frac{-2\sigma T_{Ph}}{\rho_{liquid} \cdot L \cdot r} \tag{5}$$

Darin stehen σ für die Energie der Grenzschicht zwischen flüssiger und fester Phase, ρ_{liquid} für die Dichte der Flüssigkeit bei der Phasenumwandlungstemperatur, T_{Ph} für die Gleichgewichtstemperatur bei ideal ebener Grenzschicht, L für die Latente Wärme und r für den Radius der Grenzschicht. Erfahrungsgemäß betragen diese Unsicherheiten maximal $5\ \mathrm{mK}$ [3, 5, 4].

Thermisch-dynamische Effekte: Wanderungen von Phasengrenzen, Unterkühlungseffekte sowie vorhandene Wärmekapazitäten haben räumliche und zeitliche Temperaturgradienten innerhalb des Phasenumwandlungsmaterials zur Folge. Modellrechnungen zeigen, dass diese wegen der

kleinen Abmessungen sowie der relativ hohen Wärmeleitfähigkeiten von Metallen vergleichsweise gering sind und man von Unsicherheiten in der Größenordnung von maximal 5 mK ausgehen kann.

Kurzbezeichnung	Größe X_i	Schätzwert x_i	Standardunsicherheit $u(x_i)$	Statist. Verteilung	Divisor d_i	Empfindlichkeit c_i	Unsicherheitsbeitrag $u_i(y)$
Referenztemperatur	$T_{FP_{Al}}$	933.473 K	0 mK				0 mK
Materialverunreinigung	$\delta T_C(C)$	-3 mK	240 ppm	Rechteck	$\sqrt{3}$	18.2 µK/ppm	2.52 mK
Druckschwankungen	$\delta T_P(p)$	0 mK	0.55 MPa	Normal	2	7×10^{-8}K/Pa	19.2 mK
Oberflächeneffekte	δT_O	0 mK	5 mK	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2.9 mK
Therm.-dynam. Effekte	δT_T	0 mK	5 mK	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2.9 mK
	T_{MFP}	933.470 K					19.8 mK

Tabelle 4: *Messunsicherheitsbudget für die ermittelte Fixpunkttemperatur* T_{MFP}

Die Temperatur des Miniaturfixpunkt-Materials T_{MFP} berechnet sich aus dem Referenzwert der ITS-90 ($T_{FP_{Al}}$) und den beschriebenen Korrekturgrößen δT:

$$T_{MFP} = T_{FP_{Al}} + \delta T_C(C) + \delta T_P(p) + \delta T_O + \delta T_T \tag{6}$$

Eine Reihe dieser Korrekturwerte sind sehr klein und werden, da nichts Anderes bekannt, als 0 angesetzt (Tabelle 4, Spalte “Schätzwert”). Ihre Unsicherheiten finden jedoch im Unsicherheitsbudget Berücksichtigung. Die kombinierte Standardunsicherheit der Messgröße $u_c(y)$ berechnet sich nach [2] aus den Standardunsicherheiten der Eingangsschätzwerte $u(x_i)$ der verschiedenen Einflussgrößen X_i, gewichtet entsprechend ihrer angenommenen statistischen Verteilung (d_i) und ihrer Empfindlichkeit c_i, gemäß

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_i u_i(y)^2} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{c_i \cdot u(x_i)}{d_i} \right)^2} \tag{7}$$

Die Erstellung des Messunsicherheitsbudgets für die Miniaturfixpunkt-Temperatur liefert somit als Ergebnis eine kombinierte Standardunsicherheit $u_c(T_{MFP})$ von 19.8 mK (Tabelle 4). Angegeben wird nach [2] die erweiterte Messunsicherheit $U(T_{MFP})$, die sich aus der Standardunsicherheit $u_c(y)$ durch Multiplikation mit einem Erweiterungsfaktor k ergibt. Der Wert der Miniaturfixpunkt-Temperatur T_{MFP} liegt bei $k = 2$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % im Intervall von ± 39.6 mK um 933.470 K.

3.2 Kalibrier- und Messunsicherheiten mit Miniaturfixpunkt-Thermoelementen

Temperaturmessanordnungen bestehen neben dem eigentlichen Thermometer mit dem Temperatursensor meist noch aus weiteren Komponenten. Für Thermoelemente sind Geräte zur Vergleichsstellenthermostatierung oder -kompensation, ein Voltmeter und häufig auch Ausgleichsleitungen erforderlich. Zusätzlich werden oftmals spezielle Messumformer und -transmitter eingesetzt. Jede dieser Einzelkomponenten, die zusammen die so genannte Messkette bilden, kann einen Beitrag zur Unsicherheit bei einer Temperaturmessung liefern. In der Regel werden die einzelnen Geräte unabhängig voneinander kalibriert. Unsicherheiten der Kalibrierung, zwischenzeitliche, unbekannte Veränderungen der ermittelten Kennlinien aber auch Effekte, die sich aus dem Zusammenwirken der verschiedenen Komponenten ergeben, sind als Faktoren bei der Abschätzung der Gesamtmessunsicherheit zu berücksichtigen.

Integrierte Miniatur-Fixpunktzellen erlauben unter bestimmten Bedingungen eine Kalibrierung nicht nur des Temperatursensors sondern der gesamten Temperaturmesskette an der Fixpunkttemperatur. Werden diese Rekalibrierungen in hinreichend kurzen Zeitintervallen wiederholt und ändert sich der Aufbau der Messkette zwischenzeitlich nicht, lassen sich Langzeitdriften zuverlässig erkennen und korrigieren. Bei der Erstellung eines Messunsicherheitsbudgets ist dann die Berücksichtigung der Kurzzeitstabilitäten für die einzelnen Komponenten der Messkette ausreichend. Nach häufiger Wiederholung der Selbstkalibrierung bei sich kaum oder nur langsam ändernden Einsatzbedingungen ist letztlich eine Annäherung der in Fixpunkttemperaturnähe erzielbaren Messunsicherheiten an die Rekalibrierunsicherheit zu erwarten.

3.2.1 Kalibrierung eines Thermoelements an seiner Miniaturfixpunkt-Temperatur

Hintergrund der folgenden Betrachtungen sind die Versuchsmessungen mit einem selbstkalibrierenden Miniaturfixpunkt-Thermoelement im Kraftwerk Westfalen. Die Vorgehensweise bei Abschätzung der Kalibrierunsicherheit ist jedoch unabhängig davon auch auf andere Einsatzfälle übertragbar.

Ein NiCr/NiAl-Thermoelement wird in situ durch Einzelmessung an der Fixpunkttemperatur seiner integrierten Miniaturzelle kalibriert. Die Temperatur der Vergleichsstelle ist konstant bei ϑ_0. Das Thermoelement ist unter Verwendung einer Ausgleichsleitung mit der Vergleichsstelle verbunden. Die von ihm erzeugte Thermospannung (EMK) wird von einem Digitalvoltmeter (Keithley DCV42) mit einer Auflösung von $1\ \mu\mathrm{V}$ im Messbereich $200\ \mathrm{mV}$ gemessen. Die Zuordnung der Fixpunkttemperatur erfolgt anhand des gemessenen Phasenumwandlungsplateaus (Abbildung 2) und ist mit Unsicherheiten behaftet.

Zum Zeitpunkt der approximierten Fixpunkttemperatur beträgt die Temperatur der Messstelle dieses Thermoelements

$$\vartheta_X = \vartheta_{FP_{Al}} + \delta\vartheta_{MFP} + \delta\vartheta_{FPT} \tag{8}$$

Die zugehörige Thermospannung (EMK) kann aus dem vom Voltmeter angezeigten Spannungswert ermittelt werden:

$$E_X(\vartheta_X) \cong C_X \cdot \vartheta_X + \delta E_{AM} + \delta E_{X1} + \delta E_{X2} + \delta E_{X3} + \delta E_{RX} + \delta E_{IX} + \delta E_{LX} + \delta E_{HX} - C_{X0} \cdot \delta\vartheta_0 \tag{9}$$

Dabei sind

ϑ_X die Temperatur (in $^\circ\mathrm{C}$), bei der das Thermoelement vermessen wird,

$\vartheta_{FP_{Al}}$	der Referenzwert der ITS-90 für die Erstarrungstemperatur von Aluminium (660.323 °C),
$\delta\vartheta_{MFP}$	die Drift der Miniaturfixpunkt-Temperatur,
$\delta\vartheta_{FPT}$	Temperaturkorrekturen aufgrund von Differenzen zwischen realer und interpolierter Miniaturfixpunkt-Temperatur,
E_X	die vom Voltmeter angezeigte Spannung,
C_X	die Empfindlichkeit des Thermopaares im Bereich der Fixpunkttemperatur (C_X= 42 µV/K um 660 °C),
δE_{AM}	Spannungskorrekturen aufgrund der Methodik zur Auswertung der gemessenen Phasenumwandlungsplateaus,
δE_{X1}, δE_{X2}	Spannungskorrekturen aufgrund der Kalibrierung und der Auflösung des Voltmeters,
δE_{X3}	Spannungskorrekturen aufgrund temperaturabhängiger Driften des Voltmeters,
δE_{RX}, δE_{IX}	Spannungskorrekturen aufgrund parasitärer Thermospannungen sowie des endlichen Isolationswiderstandes,
δE_{LX}, δE_{HX}	Spannungskorrekturen aufgrund der Ausgleichsleitungen und der unvollständigen Homogenität der Thermodrähte,
C_{X0}	die Empfindlichkeit des Thermopaares bei der Vergleichsstellentemperatur (C_{X0}= 39 µV/K bei 0 °C),
$\delta\vartheta_0$	Temperaturkorrekturen aufgrund der Vergleichsstellentemperatur.

Bei einer herkömmlichen Fixpunktkalibrierung geht man davon aus, dass das Thermoelement und die Spannungsmesseinrichtung nicht dauerhaft gekoppelt sind. Die Thermospannungen werden während der Kalibrierung mit einer Messeinrichtung bestimmt. Spätere Messungen mit dem Thermoelement erfolgen meist mit einer anderen. Ziel ist es deshalb, die tatsächliche (wahre) Thermospannung des Thermoelements an der Fixpunkttemperatur einschließlich der zugehörigen Messunsicherheit möglichst genau anzugeben. Die Werte und Unsicherheiten aller genannter Einfluss- und Korrekturgrößen sind dafür zu ermitteln oder zumindest abzuschätzen.

Ein Vorteil von Miniaturfixpunkt-Kalibrierungen besteht darin, dass das Miniaturfixpunkt-Thermoelement und die übrige Messkette unter Umständen als eine Einheit betrachtet werden können. In diesem Fall ist es nicht zwingend erforderlich, den wahren Wert der Thermoelementspannung an der Fixpunkttemperatur zu bestimmen. Werden Miniaturfixpunkt-Thermoelement und Messkette im Anschluss an die Kalibrierung zusammen betrieben, lassen sie sich auch in ihrer Gesamtheit kalibrieren. Die bei der bekannten Miniaturfixpunkt-Temperatur ermittelte Thermospannung wird der gesamten Messkette zugeordnet. Eine Kalibrierung an der Miniaturfixpunkt-Temperatur bewirkt in diesem Fall eine automatische Korrektur aller, auch der unbekannten Fehlereinflüsse der Messanordnung zu diesem Zeitpunkt. Als Unsicherheiten für die einzelnen Korrekturgrößen verbleiben nur deren zufällige Änderungen und kurzzeitige Driften während des Kalibriervorgangs.

Drift der Miniaturfixpunkt-Temperatur $\delta\vartheta_{MFP}$: Für die Fixpunkttemperatur der Miniaturzelle wurde ermittelt, dass sie bei einer Abweichung vom Referenzwert der ITS-90 von -3 mK mit 39.6 mK Unsicherheit ($k = 2$) behaftet ist (Abs. 3.1).

Vergleichsstellentemperatur $\delta\vartheta_0$: Die Vergleichsstellentemperatur des Thermoelements beträgt $0\ ^\circ\mathrm{C}$, wobei unbekannte Abweichungen innerhalb ± 0.1 K geschätzt werden.

Auswertemethodik δE_{AM}: Eine Methode zur Festlegung der Fixpunkttemperatur anhand der gemessenen Fixpunktplateaus ist die der Schnittpunktberechnung zweier Regressionsgeraden. Diese Geraden können aus den n Messpunkten vor und nach sowie während der Phasenumwandlung geschätzt werden. Vertrauensintervalle für die Geradenparameter Δa_i erhält man aus den Elementen der Hauptdiagonale der Kovarianzmatrix P, dem Wert der statistischen t-Verteilung entsprechend der Anzahl der Freiheitsgrade f bei 5 %-Irrtumswahrscheinlichkeit α sowie der Reststreuung s_R^2 [7]. Letztere kann aus den Werten des Residuenvektors $\overrightarrow{r}$ ermittelt werden.

$$|\Delta a_i| \leq t_{\alpha,f} \cdot s_R \sqrt{P_{ii}} \text{ mit } s_R^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{k=1}^{n} r_k^2 \tag{10}$$

Eine Aussage zur Unsicherheit des berechneten Schnittpunktwertes δE_{AM} lässt sich durch Differentiation der Schnittpunktgleichung (Gl. 2) treffen:

$$\delta E_{AM} = \sqrt{\sum_{j=1}^{4} \left(\frac{dE_{FP}}{da_j} \cdot \Delta a_j \right)^2} \tag{11}$$

Für die hier untersuchte Messanordnung erhält man dabei typischerweise Unsicherheitswerte von $0.5 \ldots 1.5\ \mu\mathrm{V}$.
Eine andere Methode zur Bestimmung der Fixpunkttemperatur ist die Ermittlung des Messwertes im Plateau bei etwa 30 % Erstarrung. Die gemessenen Thermospannungen bei etwa 10 % Erstarrung liegen beispielsweise bis zu $0.8\ \mu\mathrm{V}$ höher, die bei 90 % Erstarrung bis zu $1.2\ \mu\mathrm{V}$ tiefer. Es kann daher angenommen werden, dass eine andere Wahl des Plateauwertes die festgelegte Fixpunkttemperatur um maximal $1.2\ \mu\mathrm{V}$ verändert hätte.

Differenz zwischen realer und interpolierter Fixpunkttemperatur $\delta\vartheta_{FPT}$: Das angewandte Verfahren zur Interpolation der Miniaturfixpunkt-Temperaturen aus den gemessenen Phasenumwandlungsplateaus liefert insbesondere bei größeren Aufheiz- bzw. Abkühlraten oder inhomogenen äußeren Temperaturfeldern Temperaturwerte, die von den tatsächlichen Phasenumwandlungstemperaturen des Fixpunktmaterials abweichen können. Modellrechnungen zeigen, dass mit diesbezüglichen Temperaturdifferenzen von bis zu $50\ \mathrm{mK}$ zu rechnen ist.

Kalibrierung des Voltmeters δE_{X1}: Es wird ein Digitalvoltmeter verwendet, das zuvor kalibriert worden war. Dabei ermittelte Korrekturen werden bei den Messungen berücksichtigt. Der Hersteller gibt an, dass zwei Jahre nach der Kalibrierung des Voltmeters dessen Genauigkeit im $200\ \mathrm{mV}$-Messbereich $2{\times}10^{-4}$ mal Anzeigewert plus $6\ \mu\mathrm{V}$ beträgt [1]. Bei einem zu erwartenden Thermospannungswert von etwa $27.5\ \mathrm{mV}$ sollte deshalb die Unsicherheit für den Messwert $11.5\ \mu\mathrm{V}$ nicht überschreiten. Werden Miniaturfixpunkt-Thermoelement und Digitalvoltmeter längerfristig zusammen betrieben, ist bei der Ermittlung der Unsicherheit nur die Kurzzeitstabilität des Messgeräts von $3{\times}10^{-5}$ mal Anzeigewert plus $6\ \mu\mathrm{V}$ zu berücksichtigen. Unbekannte Messabweichungen betragen danach maximal $6.8\ \mu\mathrm{V}$.

Auflösung des Voltmeters δE_{X2}: Als kleinste auflösbare Einheit des Digitalvoltmeters wird für den $200\ \mathrm{mV}$-Messbereich $1\ \mu\mathrm{V}$ angegeben. Unbekannte Abweichungen aufgrund dieser endlichen digitalen Auflösung liegen demnach innerhalb $\pm 500\ \mathrm{nV}$.

Temperaturabhängige Drift des Voltmeters δE_{X3}: Das verwendete Voltmeter wurde bei einer bestimmten Umgebungstemperatur kalibriert. Bei davon abweichenden Einsatztemperaturen oder bei kurzzeitigen Temperaturschwankungen während des Kalibriervorgangs muss mit zusätzlichen Messabweichungen gerechnet werden. Nach Herstellerangaben betragen diese höchstens 10^{-4} mal Anzeigewert plus 1 µV bei Abweichungen bis zu ± 5 K. Für den hier diskutierten Fall ergeben sich dadurch zusätzliche Unsicherheiten von maximal 3.75 µV.

Parasitäre Thermospannungen δE_{RX}: Unbekannte Offsetspannungen, die in den thermoelektrisch nicht vollkommenen Kontaktverbindungen ihre Ursache haben, werden innerhalb ± 1 µV zu Null geschätzt. Bleiben Thermoelement und Messkette verbunden, lassen sie sich durch die Selbstkalibrierung weitestgehend korrigieren. Es kann dann von einer Unsicherheit von weniger als 0.5 µV ausgegangen werden.

Isolationswiderstand δE_{IX}: Endliche elektrische Isolations- und vorhandene Leitungswiderstände können unbekannte Abweichungen bei der Spannungsmessung verursachen, die innerhalb ± 0.5 µV zu Null geschätzt werden. Auch hier gilt, dass durch Selbstkalibrierung der gesamten, gekoppelten Messkette die Unsicherheit mindestens halbiert wird.

Ausgleichsleitungen δE_{LX}: Unbekannte Spannungsunterschiede zwischen Ausgleichsleitungen und Thermodrähten aufgrund einer nicht vollkommenen Anpassung werden innerhalb ± 5 µV als Null angenommen. Bei Selbstkalibrierung einer gekoppelten Messkette wird diese Unsicherheit auf maximal 2 µV geschätzt.

Inhomogenitäten δE_{HX}: Aufgrund von Inhomogenitäten der Thermodrähte kommt es zu unbekannten Spannungsunterschieden. Eine diesbezügliche Prüfung des Thermoelements wird häufig mit beweglichen Heizquellen durchgeführt. Erfahrungsgemäß können diese während des Kalibriervorgangs auftretenden inhomogenitätsbedingten Spannungsunterschiede als Null innerhalb ± 4 µV angenommen werden.

Die dem EMK-Wert des Thermoelements an der Miniaturfixpunkt-Temperatur ($\vartheta_{MFP} = 660.320$ °C) beigeordnete erweiterte Messunsicherheit ($k = 2$) [2] beträgt somit

$$U = k \cdot u\,(E_X) = 2 \cdot 8.4\ \mu\text{V} \cong 0.4\ \text{K} \tag{12}$$

Unter der Annahme, dass die übrigen Komponenten der Messkette langfristig dem Miniaturfixpunkt-Thermoelement zugeordnet bleiben, ergibt sich mit $k = 2$ eine erweiterte Messunsicherheit $U\,(E_X)$ von 11.8 µV (Tabelle 5). Dies entspricht etwa einem Temperaturwert von 0.28 K.

Den größten Anteil an der Standard-Messunsicherheit liefert in diesem Beispiel das Digitalvoltmeter mit seiner vergleichsweise geringen Genauigkeit und zeitlichen Stabilität.

3.2.2 Messunsicherheiten von Miniaturfixpunkt-Thermoelementen

Die entscheidende Frage ist letztlich, mit welchen Unsicherheiten Temperaturmessungen mit solchen Miniaturfixpunkt-Thermoelementen behaftet sind. Wie bei anderen Kalibrierverfahren auch gelten die bei der Selbstkalibrierung eines Miniaturfixpunkt-Thermoelements ermittelten Messunsicherheiten (Abs. 3.2.1) nur für das jeweilige Prüfverfahren und den Prüfgegenstand während der Prüfung [2]. Eine Aussage zur Messunsicherheit des geprüften Thermometers zu anderen Zeiten oder bei anderen Temperaturen lässt sich daraus nur bedingt ableiten. Parameter wie die Zeitintervalle zwischen den Selbstkalibrierungen, der Abstand von Fixpunkt- und Einsatztemperatur, das

Größe X_i	Schätzwert x_i	Standard-unsicherheit $u(x_i)$	Statist. Verteilung	Divisor d_i	Empfindlichkeit c_i	Unsicherheitsbeitrag $u_i(y)$
ϑ_{MFP}	-3 mK	39.6 mK	Normal	2	42 µV/K	0.83 µV
$\delta\vartheta_0$	0 mK	0.1 K	Rechteck	$\sqrt{3}$	-39 µV/K	-2.25 µV
$\delta\vartheta_{FPT}$	0 mK	50 mK	Rechteck	$\sqrt{3}$	42 µV/K	1.21 µV
δE_{AM}	0 µV	1.5 µV	Normal	2	1	0.75 µV
δE_{X1}	0 µV	11.5 µV (6.8 µV)	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	6.64 µV (3.93 µV)
δE_{X2}	0 µV	0.5 µV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2 µV
δE_{X3}	0 µV	3.75 µV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2.16 µV
δE_{RX}	0 µV	1 µV (0.5 µV)	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	0.58 µV (0.29 µV)
δE_{IX}	0 µV	0.5 µV (0.25 µV)	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	0.29 µV (0.14 µV)
δE_{LX}	0 µV	5 µV (2 µV)	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2.89 µV (1.15 µV)
δE_{HX}	0 µV	4 µV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2.31 µV
E_X						8.4 µV (5.9 µV)

Tabelle 5: *Messunsicherheitsbudget für E_X als EMK eines Thermoelements bei einer Kalibrierung an seiner Miniaturfixpunkt-Temperatur. Die Werte in Klammern gelten unter der Annahme regelmäßiger in-situ-Selbstkalibrierungen einer über längere Zeit unveränderten Messkette.*

Ausmaß zeitlicher oder temperaturabhängiger Kennliniendriften bestimmen bei Miniaturfixpunkt-Thermoelementen zusätzlich über die Unsicherheit gemessener Thermospannungswerte.

Ausgehend vom Beispiel in Abs. 3.2.1 soll angenommen werden, dass sich die zu messende Temperatur ϑ_X überwiegend im Bereich um 630 °C (903 K) bewegt und dass periodisch im Abstand weniger Tage eine Rekalibrierung der gesamten Messkette an der Fixpunkttemperatur durchgeführt wird. Die Bestimmungsgleichung für den Thermospannungswert (EMK) an den Drähten (Gl. 9) ist in diesem Fall um einen Spannungskorrekturwert δE_K zu erweitern:

$$\begin{gathered} E_X(\vartheta_X) \cong C_X \cdot \vartheta_X - C_{X0} \cdot \delta\vartheta_0 + \delta E_X + \delta E_K \\ \text{mit } \delta E_X = \delta E_{X1} + \delta E_{X2} + \delta E_{X3} + \delta E_{RX} + \delta E_{IX} + \delta E_{LX} + \delta E_{HX} \end{gathered} \tag{13}$$

Alle Einflussgrößen sind auch weiterhin soweit bekannt bei der Ermittlung des Thermospannungswerts zu berücksichtigen. Die ihnen zugeordneten Unsicherheiten fließen in das Messunsicherheitsbudgets ein.

Selbstkalibrierung der Messkette δE_K: Bei der Kalibrierung des Thermoelements an seiner Miniaturfixpunkt-Temperatur ist ein Thermospannungswert und die ihm zugeordnete erweiterte Messunsicherheit $U(E) = 11.8$ µV ermittelt worden (Abs. 3.2.1). Anhand der erhaltenen korrigierten Abweichungsfunktion $\Delta E_R^\circ(\vartheta_X)$ lassen sich Spannungskorrekturen durchführen, die bei Messtemperaturen gleich der Fixpunkttemperatur mit eben dieser Kalibrierunsicherheit behaftet sind. Bei anderen Temperaturwerten ist wegen der Einpunktkalibrierung mit ihrer Korrekturfunktion 0. oder 1. Ordnung (Offset- oder Anstiegskorrektur) zusätzlichen unbekannten Spannungsunterschieden auszugehen.

Angenommen, die bei der Miniaturfixpunkt-Kalibrierung des Thermoelements festgestellte Abweichung des gemessenen Thermospannungswerts ΔE_{MFP} vom Referenzwert beträgt 20 µV ($\simeq$ 0.5 K). Korrigierte man daraufhin die Kennlinie durch Parallelverschiebung (Offsetkorrektur), ergebe sich für die Thermospannung bei Einsatztemperatur (630 °C) ein neuer Wert von etwa $E^{\circ}_{O}(\vartheta_X) = 26.199$ mV. Zu einem etwas anderen Ergebnis käme man, wenn eine Korrektur 1. Ordnung – eine Anpassung des Kennlinienanstieges – durchgeführt würde:

$$E^{\circ}_{A}(\vartheta_X) = E_R(\vartheta_X) + \frac{\vartheta_X}{\vartheta_{MFP}} \Delta E_{MFP} = 26.198 \text{ mV bei } 630 \text{ °C} \tag{14}$$

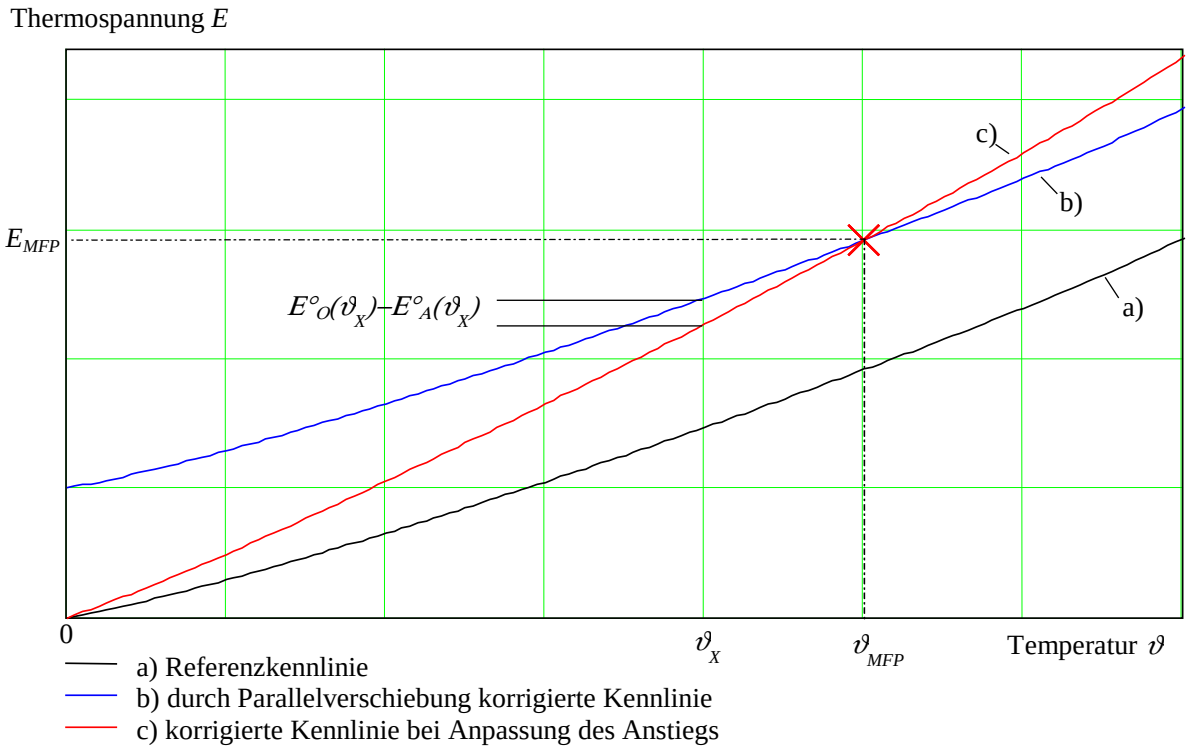

Abbildung 23: *Varianten der Kennlinienkorrektur von Thermoelementen nach einer Einpunkt-Kalibrierung an der Fixpunkttemperatur* ϑ_{MFP}

Diese Differenz zwischen den beiden Korrekturmöglichkeiten liefert einen zusätzlichen, einsatztemperaturabhängigen Beitrag zur Rekalibrierunsicherheit und ist neben der erweiterten Unsicherheit der Miniaturfixpunkt-Kalibrierung $U\,(E_{MFP})$ und einer ggf. bekannten erweiterten Unsicherheit der Referenzfunktion $U(E_R(t_{90_X}))$ (jeweils $k = 2$ angenommen) bei deren Abschätzung zu berücksichtigen:

$$U(\delta E_K) = \sqrt{U(E_{MFP})^2 + U(E_R(\vartheta_X))^2 + \left(E^{\circ}_{O}(\vartheta_X) - E^{\circ}_{A}(\vartheta_X)\right)^2} \tag{15}$$

Kalibrierung des Voltmeters δE_{X1}**:** Zum Zeitpunkt der Kalibrierung einer Messkette an der Miniaturfixpunkt-Temperatur ist nur die Kurzzeitstabilität (24 h) des Digitalvoltmeters von 3×10^{-5} mal Anzeigewert plus 6 µV für die Unsicherheitsabschätzung von Bedeutung. Im Anschluss daran unterliegt die Kennlinie des Messgeräts zeitabhängigen Driften, die nach Herstellerangaben [1] zu zusätzlichen Messabweichungen von maximal 3.7×10^{-5} mal Anzeigewert führen können (90 Tage-Stabilität). Bei einem angenommenen Spannungswert von etwa 26.2 mV (bei 630 °C) ist demnach von unbekannten Messabweichungen bis zu 7.8 µV auszugehen.

Inhomogenitäten δE_{HX}: Inhomogenitäten der Thermodrähte verursachen unbekannte Spannungsunterschiede. Lokale Veränderungen in der Materialzusammensetzung, hervorgerufen durch Eindiffusion von Fremdatomen, durch Legierungsbildung, chemische Reaktionen oder mechanische Einflüsse, führen zu Thermospannungsänderungen in Abhängigkeit von den jeweiligen Einsatzbedingungen [6]. Während bei der Unsicherheitsabschätzung für die Kalibrierung an der Miniaturfixpunkt-Temperatur (Abs. 3.2.1) nur kurzzeitige Schwankungen zu berücksichtigen waren, sind bei späteren Messungen vor allem Langzeiteffekte die Quelle für Messunsicherheiten. Je häufiger in-situ-Kalibrierungen vorgenommen werden, um so besser lassen sich die Langzeitdriften der Thermoelementkennlinie erkennen und korrigieren sowie daraus resultierende Messunsicherheiten abschätzen. Für das hier behandelte Beispiel soll von unbekannten, inhomogenitätsbedingten Spannungsunterschieden innerhalb ± 20 µV ausgegangen werden. Bei realen Messungen lässt sich anhand der bei wiederholten Miniaturfixpunkt-Kalibrierungen in unterschiedlichen Temperaturfeldern (z. B. durch Variation der Einbautiefe) ermittelten Abweichungen eine genauere Aussage dazu treffen, inwieweit das jeweilige Thermoelement unter den spezifischen Einsatzbedingungen zu inhomogenitätsbedingten Kennlinienendriften neigt.

Größe X_i	Schätzwert x_i	Standard-unsicherheit $u(x_i)$	Statist. Verteilung	Divisor d_i	Empfindlichkeit c_i	Unsicherheitsbeitrag $u_i(y)$
δE_K	ΔE_{MFP} oder $\frac{\Delta E_{MFP} \cdot \vartheta_X}{\vartheta_{MFP}}$	11.83 µV	Normal	2	2	5.91 µV
$\delta\vartheta_0$	0 mK	0.1 K	Rechteck	$\sqrt{3}$	-39 µV/K	-2.25 µV
δE_{X1}	0 µV	7.8 µV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	4.5 µV
δE_{X2}	0 µV	0.5 µV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	0.29 µV
δE_{X3}	0 µV	3.62 µV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	2.09 µV
δE_{RX}	0 µV	0.5 µV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	0.29 µV
δE_{IX}	0 µV	0.25 µV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	0.14 µV
δE_{LX}	0 µV	2 µV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	1.15 µV
δE_{HX}	0 µV	20 µV	Rechteck	$\sqrt{3}$	1	11.55 µV
E_X						14.1 µV

Tabelle 6: *Messunsicherheitsbudget für E_X als EMK eines sich periodisch an seiner Miniaturfixpunkt-Temperatur kalibrierenden Thermoelements*

Ergebnis der Unsicherheitsabschätzungen ist ein Messunsicherheitsbudget für E_X von 14.1 µV (Tabelle 6). Den bei etwa 630 °C gemessenen Thermospannungswerten dieses Miniaturfixpunkt-Thermoelements, welches regelmäßig an seiner Fixpunkttemperatur kalibriert wird, ist demnach eine erweiterte Messunsicherheit ($k = 2$) von

$$U = k \cdot u(E_X) = 2 \cdot 14.1 \text{ µV} \cong 0.7 \text{ K} \tag{16}$$

zuzuordnen. Mit mehr als zwei Drittel liefern hierbei Unsicherheitskomponenten aufgrund von Drifteffekten durch Inhomogenitäten der Thermodrähte den größten Anteil. Vor allem sie lassen sich durch eine häufige Selbstkalibrierung deutlich verringern, so dass sich in der Praxis die Messunsicherheiten des Thermoelements den Kalibrierunsicherheiten an der Miniaturfixpunkt-Temperatur (Abs. 3.2.1) weitgehend annähern lassen.

4 Zusammenfassung

Zielstellung dieses Forschungsvorhabens war die Entwicklung neuartiger, selbstkalibrierender Thermoelemente mit integrierter Miniatur-Fixpunktzelle und Außendurchmessern von 6 mm. Sie sollten eine ausreichende thermische und mechanische Langzeitstabilität aufweisen und sich in Heißdampfleitungen von Kraftwerken betreiben lassen. Eingesetzt als Referenzthermometer zur periodischen Überprüfung anderer Thermometer oder dauerhaft eingebaut als Arbeitsthermometer sollten sich mit ihnen deutliche Verringerungen der Messunsicherheiten bei der Bestimmung der Heißdampftemperaturen erreichen lassen.

Zur Erfüllung dieser Aufgabenstellungen wurden eine Reihe von Untersuchungen und Entwicklungen durchgeführt. Neben Reinstmetallen wie Aluminium und Antimon wurden verschiedene binäre Legierungen, die Phasenumwandlungen im Heißdampftemperaturbereich zwischen 600 °C und 660 °C zeigen, umfangreichen Untersuchungen bezüglich ihrer Eignung als Fixpunktmaterialien in Miniatur-Fixpunktzellen unterzogen. Als Ergebnis konnten neben Aluminium auch 4 geeignete Legierungen ermittelt werden, deren Schmelzvorgänge sich als sehr reproduzierbare Temperaturfixpunkte in diesem Temperaturbereich nutzen lassen.

Entwickelt wurde eine neue Bauform von Miniatur-Keramiktiegeln einschließlich der zugehörigen Füll- und Verschlusstechnologien. Sie zeichnet sich durch eine deutlich verbesserte Kapselung und somit einen erhöhten Schutz vor Verunreinigung der Fixpunktsubstanz aus und ist auch bezüglich ihrer mechanischen und thermischen Eigenschaften früheren, bekannten Bauformen von Miniaturtiegel überlegen. Vor allem mittels detaillierter Modellrechnungen nach der Finite-Elemente-Methode ist es gelungen, trotz nahezu unveränderter äußerer Abmessungen das Füllvolumen des Tiegels um ca. 50% zu erhöhen und so die Dauer der nutzbaren Phasenumwandlungsprozesse zu verlängern. Gleichzeitig wurde durch Optimierung der Tiegelgeometrie eine signifikante Verbesserung der thermischen Kopplung zwischen Fixpunktmaterial und Temperatursensor erreicht. Auch bei relativ schnellen Aufheiz- oder Abkühlraten können auswertbare Phasenumwandlungsplateaus mit vergleichsweise geringer Unsicherheit erfasst werden.

Zur Induzierung der zur Kalibrierung genutzten Phasenumwandlungen bei nahezu konstanten Einsatztemperaturen ist ein geeignetes Verfahren entwickelt und erfolgreich getestet worden. Eine elektrische Miniaturheizung um die Fixpunktzelle, ebenfalls in das Thermoelement integriert, ermöglicht unter Einsatzbedingungen definierte und reproduzierbare Temperaturänderungen des Fixpunktmaterials von einigen 10 K. Rekalibriervorgänge lassen sich damit unabhängig von den Einsatzbedingungen steuern.

Der Prototyp eines Miniaturfixpunkt-Thermoelements mit integrierter Fixpunktzellen-Heizung ist unter industriellen Bedingungen über ein Jahr erprobt worden. Eingebaut in die Heißdampfleitung eines Kraftwerks, erwiesen sich alle Komponenten des getesteten Miniaturfixpunkt-Thermometers auch unter den dortigen Temperatur- und Einbaubedingungen als ausreichend robust und langzeitstabil.

Auf der Basis Neuronaler Netze sind geeignete Algorithmen und Verfahren entworfen worden, um auch in stark gestörten Messreihen charakteristische Phasenumwandlungsplateaus mit hoher Sicherheit automatisch erkennen und auswerten zu können. Dies ist eine der Grundfunktionen eines noch zu entwickelnden industrietauglichen elektronischen Messumformers für Miniaturfixpunkt-Thermoelemente. Das im Rahmen der Versuchsmessungen eingesetzte portable, rechnergesteuerte Mess- und Kalibriersystem kann dafür als Basis dienen.

Für den Messaufbau der Versuchsmessungen wurde abgeschätzt, dass auch unter ungünstigen Bedingungen Rekalibrierunsicherheiten von etwa 0.25 K und, bei regelmäßiger Selbstkalibrierung der Messkette, in einem Temperaturbereich von ±30 K um die jeweilige Fixpunkttemperatur Unsicherheiten bei der Dampftemperaturmessung von unter 1 K realisierbar sind. Statisch-thermische

Messfehler durch Wärmeableitung sind dabei mit weniger als $100\ \mathrm{mK}$ weitgehend vernachlässigbar, wie sich anhand entsprechender Modellrechnungen nachweisen lässt.

Als Ergebnis der Forschungsarbeiten sind Prototypen von Miniaturfixpunkt-Thermoelemente mit einer nachgewiesenen hohen thermischen und mechanischen Langzeitstabilität unter Kraftwerksbedingungen verfügbar. Die Zielstellungen des Forschungsvorhabens wurden damit vollständig erreicht. Industrietaugliche Temperaturmesssysteme auf der Basis solcher selbstkalibrierenden Miniaturfixpunkt-Thermoelemente sind auch über den Kraftwerksbereich hinaus verbreitet einsetzbar und können zur Verringerung der oftmals noch vergleichsweise großen Unsicherheiten bei vielen industriellen Temperaturmessungen beitragen.

Die Bearbeitung des Forschungsthemas erfolgte nicht zuletzt aufgrund der konstruktiven Mitarbeit eines Arbeitskreises der Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e. V. (VGB) äußerst anwendungsorientiert und praxisnah. Eine Industrieüberführung der Forschungsergebnisse mit dem Ziel eines Einsatzes solcher Miniaturfixpunkt-Thermometer in Wärmekraftwerken ist in Vorbereitung. Parallel zur Bearbeitung diesbezüglicher technologischer Problemstellungen sollten weitere wissenschaftliche Untersuchungen

- zur Optimierung der Miniaturfixpunkt-Heizung insbesondere der Heizleistungsverteilung über die Tiegellänge,
- zu Verfahren der Integration eines zweiten Temperatursensors in das MFP-Thermometer, um die Heizleistung regeln oder während eines Kalibrierzyklusses die Mediumstemperatur messen zu können,
- zum Einfluss von Dicke und Porösität der Tiegelkeramiken auf beobachtete Diffusionseffekte und
- zur Vervollkomnung der Erkennungs- und Auswertealgorithmen

durchgeführt werden, um die Praxistauglichkeit der Miniaturfixpunkt-Thermoelemente noch weiter zu verbessern.

5 Veröffentlichungen und Schutzrechte

- SILKE AUGUSTIN, DIRK BOGUHN, HELGE MAMMEN und HEIKO THUST: *Miniatur-Fixpunktzelle zur automatisierbaren Mehrpunkt-in-situ-Kalibration von Temperatursensoren*, 1. 9. 1999. Offenlegungsschrift DE 199 41 731 A1.
- DIRK BOGUHN, SILKE AUGUSTIN, FRANK BERNHARD und HELGE MAMMEN: *Temperatursensoren mit integrierten Miniatur-Fixpunktzellen für den Kraftwerkseinsatz*. 44. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium, Ilmenau, 1999.
- SILKE AUGUSTIN und DIRK BOGUHN: *Phase Transformation Temperatures of Binary Alloys in Miniature Fixed-Point Cells*, 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science TEMPMEKO, Berlin, 2001.
- SILKE AUGUSTIN, FRANK BERNHARD, DIRK BOGUHN, HELGE MAMMEN und ANDREJ DONIN: *Miniature Fixed-Point Thermocouples Applicable for Industrial Purposes*, 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science TEMPMEKO, Berlin, 2001.

Literatur

[1] *SmartLink KNM-DCV41&42, Users's Manual & Programmer's Reference*. Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, 1998.

[2] ISO: *Guide to the expression of uncertainty in measurement*. ISO, Genf, 1995.

[3] QUINN, TERRY J.: *Temperature*. Monographs in Physical Measurement. Academic Press Inc., London, 1983.

[4] TISCHLER, M. und W. NEUBERT: *Miniature thermometric fixed-points, calibration of a pressure-controlled heat-pipe furnace, and the vapor pressure of Na (660˚C to 1064˚C) Part I : Instrumentation and measurement techniques*. In: SCHOOLEY, JAMES F. (Herausgeber): *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Band 6, Seiten 1049 – 1054. American Institute of Physics, New York, 1992.

[5] UBBELOHDE, A. R.: *Melting and Crystal Structure*. Clarendon Press, Oxford, 1965.

[6] V. KÖRTVÉLYESSY, LÁSLÓ: *Thermoelement Praxis*. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen Nachf. GmbH & Co KG, Essen, 1981.

[7] WERNSTEDT, JÜRGEN: *Experimentelle Prozeßanalyse*. Verlag Technik, Berlin, 1989.

[8] ZELL, ANDREAS: *Simulation neuronaler Netze*. Addison-Wesley, Bonn, 1994.