

Klaus Irrgang

Altes und Neues zu thermoelektrischen Effekten und Thermoelementen

 Springer Vieweg

Altes und Neues zu thermoelektrischen Effekten und Thermoelementen

Klaus Irrgang

Altes und Neues zu thermoelektrischen Effekten und Thermoelementen

Klaus Irrgang
Geraberg, Deutschland

ISBN 978-3-662-60883-8 ISBN 978-3-662-60884-5 (eBook)
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-60884-5>

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© Springer-Verlag GmbH Deutschland, ein Teil von Springer Nature 2020

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von allgemein beschreibenden Bezeichnungen, Marken, Unternehmensnamen etc. in diesem Werk bedeutet nicht, dass diese frei durch jedermann benutzt werden dürfen. Die Berechtigung zur Benutzung unterliegt, auch ohne gesonderten Hinweis hierzu, den Regeln des Markenrechts. Die Rechte des jeweiligen Zeicheninhabers sind zu beachten.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag, noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Springer Vieweg ist ein Imprint der eingetragenen Gesellschaft Springer-Verlag GmbH, DE und ist ein Teil von Springer Nature.

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Heidelberger Platz 3, 14197 Berlin, Germany

Vorwort

Das Anspruchsvolle an der Temperaturmesstechnik ist u.a. ihre unablässige Weiterentwicklung in verschiedene Richtungen. Dazu trägt die Vielzahl der neu- und weiterentwickelten Materialien bei, deren Eigenschaften mehr oder weniger temperaturabhängig sind und die so teilweise den Ansatz zu einem temperatursensorischen Element in sich tragen. Wie auch die Propagierung des *Riesen-Seebeck-Effektes* zeigt, wartet auch die Festkörperphysik immer wieder mit überraschenden Effekten auf. Letztlich erweitert sich das bereits unübersichtliche Feld der industriellen Thermometerapplikationen stetig und bringt so neue konstruktive Adaptionen hervor. Letztere konnte ich größtenteils in den vielen Kunden- und Erzeugnisberatungen mit praxiserfahrenen Fachleuten aus der Industrie zur Kenntnis nehmen, denen an dieser Stelle mein Dank gilt.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Prof. Dr.-Ing. habil. L. Michalowsky und Prof. Dr.-Ing. habil. K. Bärner, die mich stets zum Schreiben des Buches angehalten und unterstützt haben. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. K. Bärner danke ich speziell dafür, dass er die Anfangsgedanken zur modellhaften Übertragung der Temperaturabhängigkeit der Austauschwechselenergie magnetischer Werkstoffe auf die thermoelektrische Spannung auf die festen Füße der Festkörperphysik gestellt und ein weiterführendes Modell hierzu entwickelt hat. Prof. Dr. rer. nat. T. Redeker danke ich für die Durchsicht der sicherheitsrelevanten Kapitel und Kontrolle der Normenaktualität.

Eine Reihe der in diesem Buch verankerten Erkenntnisse wurden im Rahmen kooperativer Forschungsprojekte mit Partnern aus Industrie-, Instituts- und Hochschulfeldern erarbeitet. Bei diesen möchte ich mich nachhaltig bedanken, voran bei den Partnern der Universität Ilmenau: Prof. Dr. Ing. habil K. Augsburg, Dr. Ing.F. Bernhard und Prof. Dr. Ing. habil Th.Fröhlich.

Ausfallstatistiken können allgemeine Schwerpunkte eines Sachgebietes widerspiegeln. Im Forschungs- und Fertigungsbereich elektrischer Thermometer der mittleren und höheren Temperaturbereiche stellen sich schwerpunktmäßig Materialfragen. Für Temperaturfühlerproduzenten sind daher Werkstoffspezialisten als Kooperationspartner mehr als vorteilhaft. Dankenswerterweise konnte ich bei schwierigen Materialproblemen die Hilfe von Herrn Hofmann, Fa. MHW in Schwarzach, und von Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Merker, Ernst-Abbe-Hochschule Jena, stets in Anspruch nehmen. Mein Dank gilt auch den Mitgliedern der VDI/VDE Arbeitsgruppe 2.5

„Berührungsthermometer“, die in absolut offener und kreativer Atmosphäre bei der Erarbeitung der VDI-Richtlinie 3512 und 3522 mitarbeiteten. In besonderer Weise möchte ich mich bei meinen engeren Mitarbeitern sowie meinem Freundes- und Familienkreis bedanken.

Das Buch umfasst ein inhaltliches breites Spektrum. Ich danke allen, die sich der Mühe unterzogen, Hilfestellungen und Korrekturanmerkungen zu den verschiedenen Kapiteln bzw. Problemen zu erstellen. Insbesondere danke ich daher:

1. Herrn Dr.-Ing. G. Bauer,
2. Herrn Dipl.-Ing. A. Beckmann,
3. Herrn Dipl.-Ing. A. Bojarski,
4. Herrn Dipl.-Ing. W. Fichte,
5. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Th. Fröhlich,
6. Herrn Dipl.-Ing. Frank Hofmann
7. Frau Dipl. Wirtsch.-Ing.(FH) B. Irrgang,
8. Herrn Dipl. Ing. Uwe Meiselbach
9. Herrn Prof. Dr Ing. Jürgen Merker,
10. Herrn Dr. Ing. Klaus Roth,
11. Frau Prof. Dr. rer. nat. habil S. Vogel,
12. Frau Dipl. MW. A. Irrgang,

Last but not least verbindlichen Dank allen nachfolgend aufgelisteten Firmen und Instituten für die informelle und bildtechnische Unterstützung sowie die im Vorfeld der Bucherarbeitung erfolgten Kooperationen, Konsultationen und Erfahrungsaustausche.

- Firma Klinger Kempchen GmbH, Oberhausen
- Firma tmg Temperaturmeßtechnik Geraberg GmbH (Martinroda)
- Firma Endress+Hauser Wetzer GmbH + Co. KG, Nesselwang
- Firma AB Elektronik Sachsen GmbH, Klingenberg,
- Technische Universität Ilmenau, Institut für Prozeß-, Meß- und Sensortechnik
- Ernst-Abbe-Hochschule Jena, Bereich Scitec
- Institut für Sicherheitstechnik GmbH, Freiberg
- Firma digiraster GmbH, Stuttgart
- Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS Dresden Gruna
- Firma T.V.P. Gerds GmbH, Altenstadt
- Firma SensyMIC GmbH, Alzenau
- Firma Martin Hoffmann, Werkstofftechnik, Schwarza
- Firma Isabellenhütte Heusler GmbH & Co.KG, Dillenburg

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Überblick zur Thematik des Buches	1
1.2	Thermoelektrische Begriffe und Erläuterungen	4
2	Zur Geschichte der Thermoelektrik	7
2.1	Die Anfänge	7
2.2	Die Erfindung des Thermoelementes	9
2.3	Die Entdeckung weiterer thermoelektrischer Effekte durch Peltier und Thomson	9
2.4	Magnus-Gesetz versus Benedicks-Effekt	11
2.5	Praktische und theoretische Weiterentwicklungen bis zur Neuzeit ..	13
	Literaturverzeichnis	14
3	Elektrophysikalische Effekte mit thermischem Einfluss oder thermischer Wirkung	17
3.1	Übersicht	17
3.2	Beschreibung ausgewählter Effekte	17
3.2.1	Benedicks-, Thomson-, Seebeck- und Peltier-Effekt	17
3.2.2	Kristallrichtungsabhängige thermische Effekte	18
3.2.3	Thermoelektrischer Druckeffekt	18
3.2.4	Thermoelektrische Effekte bei transversaler magnetischer Durchflutung	20
3.2.5	Thermoelektrische Effekte bei longitudinaler magnetischer Durchflutung	20
	Literaturverzeichnis	22
4	Thermoelektrischer Basiseffekt	23
4.1	Definition und Erläuterung des Basiseffektes	23
4.2	Physikalische Systematik thermoelektrischer Metallwerkstoffe	25
4.2.1	Klassifikation klassischer metallischer Thermomaterialien ...	25
4.2.2	Charakteristische Temperaturbereiche der Thermomaterialien	27
4.2.3	Energieniveaus thermisch angeregter Elektronen	29
4.2.4	Quantenmechanische Korrekturfaktoren im thermoelektrischen Basismodell	31

4.3	Berechnung des absoluten Seebeck-Koeffizienten	33
4.3.1	Einführung	33
4.3.2	Allgemeiner Thermodiffusionseffekt	34
4.3.3	Einfluss der thermischen Ausdehnung auf die Ladungsträgerdichte	36
4.3.4	Einfluss des Temperaturverlaufes längs des Thermodrahtes	38
4.3.5	Absoluter Seebeck-Koeffizient $ASC(T)$ bzw. $ASO(T)$	40
4.3.6	Absoluter Seebeck-Koeffizient $aso(T)$ im offenen Thermokreis mit Bezug auf beliebige Temperaturdifferenzen T	43
4.3.7	Absoluter Seebeck-Koeffizient $ASG(T)$ im geschlossenen Thermokreis mit Bezug auf Kelvintemperatur	44
4.4	ASC -Berechnung von Übergangsmetallen	46
4.4.1	Übersicht	46
4.4.2	Berechnung des ASC von nichtmagnetischen Übergangsmetallen (offener Kreis)	47
4.4.3	ASC -Berechnung für magnetisch geordnete Werkstoffe – der thermoelektrische Spin-Basiseffekt (ASS)	48
4.4.4	Der ASC von binären Metallverbindungen bzw. Mischmetallen (ASM)	53
4.5	Verknüpfung von ASC und Wärmekapazität	55
4.5.1	Wärmekapazität und spezifische Wärme	55
4.5.2	ASC -Berechnungen mittels γ -Koeffizient der Wärmekapazität	57
	Literaturverzeichnis	58
5	Verknüpfung des thermoelektrischen Basiseffektes	61
5.1	Der Seebeck-Effekt im Zweileiterkreis	61
5.1.1	Beschreibung	61
5.1.2	Praktische Kenngrößen des Seebeck-Effektes	62
5.2	Der Thomson-Effekt	67
5.2.1	Allgemeines	67
5.2.2	Vergleich von $ASC(T)$ und $\tau(T)$	70
5.3	Der Benedicks-Effekt – Wirkung des Basiseffektes im homogenen Leiter	72
5.3.1	Vorbemerkungen	72
5.3.2	Berechnung der Benedicks-Spannung	72
5.3.3	Temperaturfeldeinfluss und Temperaturfeldkorrektur	75
5.4	Der Peltier-Effekt	76
5.4.1	Erläuterungen	76
5.4.2	Berechnung des Peltier-Koeffizienten	76
5.5	Relationen zwischen den Kenngrößen und Temperaturen	78
5.5.1	Erste Thomson-Gleichung	78
5.5.2	Zweite Thomson-Gleichung	78
5.5.3	Das thermoelektrische Dreieck	79
	Literaturverzeichnis	81

6	Thermoelektrische Basisapplikationen	83
6.1	Thermoelement	83
6.2	Thermosicherung	84
6.3	Thermogenerator	85
6.4	Thermoelektrische Kühlelemente	85
	Literaturverzeichnis	86
7	Temperaturmesspraxis mit Thermoelementen	87
7.1	Thermoelektrische Basisschaltungen und Basisapplikationen	87
7.1.1	Schaltungsprinzipien	87
7.1.2	Klassische Zweidrahtbeschaltung	88
7.1.3	Verkettete Schaltungsanordnungen	91
7.2	Messung mit Thermoelementen	94
7.2.1	Messprinzip und Kennwertfunktion	94
7.2.2	Messunsicherheit einer Thermoelement-Messkette	96
7.2.3	Faktoren mit Einfluss auf das thermoelektrische Signal	98
7.2.4	Driftverhalten und Voralterung	107
7.2.5	Selbstdiagnose bei Thermoelement-Messungen	109
7.3	Technische Ausführungen von Thermoelementen	111
7.3.1	Einleitung und Begriffe	111
7.3.2	Klassische und DIN-gemäße Thermoelemente	114
7.3.3	Kabel-Thermoelemente und thermoelektrische Leitungen	114
7.3.4	MIMS-Thermoelemente (Mantelthermoelemente)	116
7.3.5	Sonderbauformen von Thermoelementen	120
7.3.6	Sicherheitsrelevante Thermoelemente	127
7.4	Dynamisches Verhalten von Thermoelementen	136
7.4.1	Begriffsdefinition	136
7.4.2	Grundlagen	137
7.4.3	Größen mit Einfluss auf die Dynamik	138
7.4.4	Maßnahmen zur Verbesserung der Dynamik	139
7.4.5	Messvorrichtungen zur Ermittlung des dynamischen Verhaltens und typische Dynamikwerte	140
	Literaturverzeichnis	142
8	Werkstoffe und Bauteile für Thermoelemente	145
8.1	Einführung	145
8.2	Thermopaare auf Basis edler, Ni- und Cu-basierter und refraktärer Werkstoffe	145
8.2.1	Einleitende Klassifikation	145
8.2.2	Standardisierte edle Thermopaare	147
8.2.3	Nichtstandardisierte edle Thermopaare	151
8.2.4	Unedle Cu- und Ni-basierte Thermopaare	155
8.2.5	Hochtemperatur-Thermopaare	160
8.2.6	Vergleich der Hochtemperatur-Thermopaare	162
8.2.7	Tiefemperaturthermoelemente	164
8.3	Metallschutzrohre für die Hochtemperaturmesstechnik	165
8.3.1	Anforderungen an Schutzrohrmaterialien im Hochtemperaturbereich	165

8.3.2	Schutzrohre aus Superlegierungen auf Fe-, Co- und Ni-Basis	171
8.3.3	Schutzrohre aus hochschmelzenden Legierungen	176
8.4	Keramische, metallkeramische und keramisch-beschichtete Schutzrohre	181
8.4.1	Überblick	181
8.4.2	Schutzrohre aus oxidischer Keramik	182
8.4.3	Schutzrohre aus nichtoxidischer Keramik	183
8.4.4	Metallkeramische superlegierte Schutzrohre	184
8.4.5	Keramische Beschichtung von Schutzrohren	184
8.5	Mantelwerkstoffe für Mantelthermoelemente	185
8.5.1	Überblick zur Verwendung von Mantelthermoelementen	185
8.5.2	Werkstoffauswahl für Mantelmaterialien	185
8.5.3	Wärmedehnung/ Wärmespannung ausgewählter Mantelmaterialien in Verbindung mit den Thermopaaren Typ K und Typ N	186
	Literaturverzeichnis	188
9	Ausblick und Perspektive	193
	Sachverzeichnis	197



Kapitel 1

Einführung

Zusammenfassung Das Kapitel 1 führt überblicksmäßig in die einzelnen Themenschwerpunkte dieses Buches ein. Insbesondere werden anfangs die thermoelektrischen Grundbegriffe erläutert.

1.1 Überblick zur Thematik des Buches

Thermoelemente sind ein wichtiger Bestandteil der über 100.000 unterschiedlichen und in großer Zahl produzierten elektrischen Thermometer. Bei Temperaturmessungen im hohen Temperaturbereich gelten sie als unverzichtbar.

Thermoelemente weisen eine Reihe überraschender Besonderheiten auf. Beispielsweise stellen sie die einfachsten Temperaturmessgeräte innerhalb der umfangreichen Riege der verfügbaren Thermometer dar. Sie ergeben sich bereits durch eine einseitige Verbindung zweier materialverschiedener Einzeldrähte. Dem steht gegenüber, dass die ihnen zugrunde liegende Theorie ausgesprochen anspruchsvoll ist.

Bezogen auf die fachspezifischen Kapitel stellen sich die inhaltlichen Schwerpunkte wie folgt dar:

- Historische und elektrophysikalische Einordnungen der thermoelektrischen Effekte in Kapitel 2 und Kapitel 3
- Theoretische Betrachtung zur Thermoelektrik von Metallen in Kapitel 4 u.5
- Allgemeine und Thermoelement-Applikationen in den Kapiteln 6, 7 und 8.

Das vorliegende Buch wird die Grundlagen zur Wirkungsweise der Thermoelemente deutlich erweitern. Dabei knüpft es an die von Pollock in seinen diesbezüglichen Büchern so propagierte »Moderne Theorie der Thermoelektrik« an. Diese Theorie gilt als Voraussetzung für das Grundverständnis thermoelektrischer Wirkungen. Die in diesem Buch zu findenden theoretischen Darlegungen zu verschiedenen klassifizierten Metallen gehen über den aktuellen Stand der Thermoelektrik hinaus. Eine Reihe der hier weiterhin beschriebenen technischen Temperaturfühlerdetails sowie Applikationshinweise und der für die Hochtemperaturmesstechnik geeigneten Refraktärmetalle erweitert auch für langjährige Praktiker die Übersicht.

Vor diesem Hintergrund ist das Ziel des Autors, ein für Praktiker und Theoretiker gleichermaßen interessantes Buch zu verfassen, erreicht. Dem widerspricht auch nicht, dass ein in sich geschlossenes Theoriekapitel zur Thermoelektrik, welches

zwangsläufig auch auf festkörperphysikalische Gegebenheiten zurückgreift, in den Inhalt aufgenommen wurde.

Langjährige praktische Erfahrungen in der Industrie, vielfältige Produktentwicklungen und unzählige Problemstellungen bzw. Lösungen in Sachen thermoelektrischer Messtechnik verweisen letztendlich immer wieder auf die Wichtigkeit eines belastbaren Theoriefundamentes. Daher sind auch die Theoriedarlegungen für Thermodynamiker und Messtechniker mehr als interessant.

Dem pragmatischen Aspekt dieses Buches geschuldet, sind die thermoelektrischen Gleichungen eindimensional bezogen. Das heißt, dass auf mögliche dreidimensionale Feldgleichungen bzw. Vektordarstellungen verzichtet wurde. Der jeweilige eindimensionale Modellbezug zur thermoelektrischen Felddarstellung richtet sich mehr an den Maschinenbauer als an den Physiker.

Seit der Zeit, als Thomas Johann Seebeck den nach ihm benannten Effekt entdeckte, ist dieser in der Vorstellungskraft der Allgemeinheit an zwei verschiedene Thermomaterialien gebunden. Kontrovers dazu beschreibt der Benedicks-Effekt, dessen Entdeckung sich im Jahr 2018 zum 100. Mal jährte, die Entstehung einer thermoelektrischen Spannung in nur einem homogenen Leitermaterial. Er wurde erst in den 60iger Jahren des 20. Jahrhunderts experimentell nachgewiesen. In diesem Buch erfolgt auf der Basis des thermischen Längenausdehnungseffektes die diesbezügliche theoretische Berechnung. Die Historie hierzu ist im Kapitel 2 beschrieben. Im nachfolgenden Kapitel 3 finden sich unter dem Titel *Elektrophysikalische Effekte* weitere mit der Temperatur verbundene elektrische Effekte. Zu diesen zählen auch die Effekte, die sich bei einem Magnetfeldeinfluss ergeben. Alle vier Fundamenteffekte der Thermoelektrik, d.h. der Seebeck-, der Thomson-, der Peltier- und der Benedicks-Effekt sind im Kapitel 5 zusammenfassend erläutert. Sie beruhen auf dem in Kapitel 4 so definierten und ausführlich dargelegten Basiseffekt. Bei der Analyse der Zusammenhänge von Temperatur und elektrischer Spannung wird allgemein von einem Wirkungs-dreieck *Gitter-Spin-Ladungsträger* (s.Abb. 1.1) ausgegangen.

An dieser Stelle sei eingefügt, dass die vorliegende Arbeit vorrangig Thermoelemente und die Thermoelektrik in festen Metallen betrachtet und daher auf halbleitende Materialien nicht eingeht. Nicht behandelt werden ebenfalls flüssige und amorphe Metalle (Metallpasten), bei denen unter anderem z.B. schwierig darzustellende Paarkorrelationsfunktionen wichtig werden.

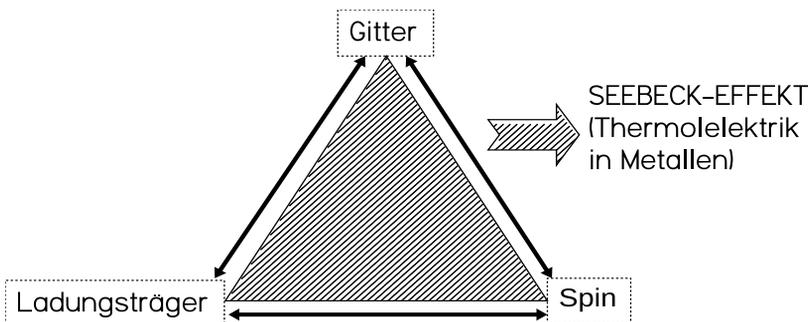


Abb. 1.1 Wirkungs-dreieck zur Thermoelektrik

Zur weiteren Vereinfachung wird im Kapitel 4 nur für metallische Thermoelektrika der Basiseffekt über ein *Feldstärke-Modell* hergeleitet. Dieses berücksichtigt sowohl die Thermodiffusion als auch einen Fickschen Ausgleichsstrom, der sich als Folge thermischer Ausdehnung des Thermoleiters ergibt. Ziel der jeweiligen Berechnung ist die übersichtliche Darstellung des absoluten Seebeck-Koeffizienten, kurz ASC. Die sich für einfache Metalle ergebende ASC-Formel findet sich in gleicher Form auch bei Pollok, der momentan den theoretischen Stand der Thermoelektrik vorgibt. Der in diesem Buch abgeleitete ASC-Term besitzt jedoch demgegenüber eine Erweiterung in Form eines quadratischen Gliedes, das von der Temperatur abhängt.

Die exakte Darstellung des jeweiligen materialspezifischen ASC machte eine stark auf die Materialsituation abgestimmte ASC-Klassifizierung erforderlich (... z.B. für magnetische Thermoelektrika...). Sie wird zu Beginn des vierten Kapitels vorgegeben. Sowohl die ASC-Berechnung magnetischer Werkstoffe als auch nichtmagnetischer Übergangsmetalle stützt sich auf eine sogenannte CEM-Berechnung nach Bärner.

Von der Theorie der Kapitel 4 und 5 wird der Bogen auf allgemeine Applikationen in Kapitel 6, thermische Messtechniken in Kapitel 7 und thermoelektrische Werkstoffe in Kapitel 8 geschlagen. Dabei enthält das Kapitel 7 nicht nur eine Übersicht über die standardgemäße Messtechnik mit Thermoelementen, sondern es enthält auch für Praktiker überraschende Fühlerlösungen bereit, wie z.B. thermoelektrische Dichtungen. Da am Markt eine steigende Nachfrage nach sicherheitsrelevanten Fühlern zu beobachten ist, wird den sicherheitsrelevanten Thermoelementen im Kap.7 ein ausführliches Unterkapitel gewidmet. Darin werden explizit die explosionsgeschützten, die sicherheitstemperaturbegrenzenden, die funktional sicheren und die zünddurchschlagssicheren Thermoelemente betrachtet.

Bei den allgemeinen industrieüblichen Temperaturmessungen können große Messfehler entstehen. Insbesondere die thermischen Messfehler sorgen dafür, dass der relative Gesamtfehler mitunter 10% überschreitet - so auch bei thermoelektrischen Messungen.

In älteren, aber auch jüngeren Ausgaben von Temperaturhandbüchern u. ä. wird diese Problematik umfangreich analysiert. Das vorliegende Buch betrachtet angesichts der umfangreichen Literatur und auch der verfügbaren VDI/VDE Richtlinie 3511 die Messfehlersituation nur knapp und pragmatisch. In die Betrachtung fließen die der Thermoelektrik entsprechend zuordenbaren Effekte und verschiedene Sondereinflüsse, inklusive möglicher Korrekturvarianten, ein.

Die Applikationen thermischer Multipunkt- und Multisensormessanordnungen, auch solche mit integrierten Thermoelementen, nehmen zu. Obwohl die Multisensorik sich als ein zukunftssträchtiges Einsatzgebiet offeriert, das sich zur erweiterten Temperaturfeld- und/oder Stofffeld-Erkennung eignen würde, bleibt es in diesem Buch bei der Darstellung einzelner spezieller Ausführungen im Rahmen des Kapitels 7.

Eine umfassende Temperaturfeldererkennung auf der Basis multipler thermischer Sensoren in Rohren oder Behältern erfordert das Vorliegen einer theoretischen Beschreibung der jeweiligen Temperaturfelder. Solche Feldbeschreibungen, ähnlich denen der Strömungsmechanik, sind nicht mit ganzzahligen Ableitungen der Feldvariablen, sondern nur mit gebrochenen Ableitungen nach Riemann / Louville machbar. Diese liegen aber z. Zt. nicht vor.

Das Kapitel 8 gibt eine Übersicht zu klassischen und zu nicht standardgemäßen Werkstoffen, sowohl die Schutzrohre als auch die Thermodrähte betreffend. Einen Schwerpunkt bilden dabei die refraktären Metalle. Allgemein gilt anzumerken, dass besondere Einsatzbedingungen auch den Einbau nicht normgemäßer Thermolemente erfordern. In diesem Sinne nimmt der Einbau von Spezialschutzrohren und Spezialtemperaturfühlern zu, wenngleich der Standardisierungsgrad in der Temperaturmesstechnik beeindruckend hoch ist.

Nach wie vor stellt die obere Temperatureinsatzgrenze den wichtigsten elementaren Funktionsparameter dar. Dabei ist zu beachten, dass immer mehr eine Verschiebung der Einsatzgrenzen zu noch höheren Temperaturen stattfindet. Parallel dazu erhöhen sich im Rahmen optimierter Prozesse und Verfahren auch die mechanischen Belastungen bei Thermoelementen. Einsatzparameter, wie Temperaturwechsel von 500...800 K/s und Strömungsgeschwindigkeiten von 150...250 m/s am Messort, finden öfter Eingang in die Pflichtenhefte der Entwickler. Problematisch sind in diesen Fall die Verfügbarkeit bzw. die Ermittlung mechanischer Kennwerte bei 1000 Grad Celsius und darüber. Alle diesbezüglichen Angaben sind daher sehr kritisch zu analysieren, gegebenenfalls praktisch zu testen bzw. müssen stets im Einzelfall getestet oder separat beim Hersteller hinterfragt werden. Dies betrifft zum Teil auch die zu diesem Buch im Rahmen von F/E-Arbeiten sowie im Rahmen einer Graduierungsarbeit von B. Irrgang recherchierten und teils ausgemessenen Werkstoffkennwerte und kommentierten Ausführungen des Kapitels 8.

Insgesamt gesehen soll das Buch einen erweiterten Überblick zu Thermolementen und zu den thermoelektrischen Effekten geben. Mit verschiedenen Darstellungen gelingt es auch verschiedene in der Literatur bestehende Lücken zur Theorie, zum Materialeinsatz und zu konstruktiven Fühlerlösungen zu schließen.

1.2 Thermoelektrische Begriffe und Erläuterungen

Die Thermoelektrizität betrifft ein elektrophysikalisches Sachgebiet, welches die wechselseitige Beeinflussung von Temperatur bzw. Wärme und elektromagnetischen Größen (Strom, Spannung, Leistung u.a.) in besonderen halbleitenden oder elektrisch leitenden Materialien (Thermoelektrika) beinhaltet (s. Abb. 1.2) Die im Rahmen der Wechselbeeinflussung von Temperatur und elektrischen Größen entstehenden Effekte nennt man thermoelektrische Effekte. Langjährig wurde auf drei grundlegende Effekte verwiesen: Seebeck-, Peltier- und Thomsons Effekt. Nach seinem späten Nachweis rückt nun der Benedicks-Effekt in diese Reihe nach. Während Thomson- und Bendedicks-Effekt als Homogeneffekte (Entstehung in nur einem Leitermaterial) gelten, werden Seebeck- und Peltier-Effekt als Heterogeneffekte angesehen, die den Einsatz von mindestens zwei verschiedenen Materialien voraussetzen. Markante quantitative Kennzeichen dieser Effekte sind die namenssynchronen Koeffizienten (Seebeck-, Thomson-, Peltier-Koeffizient), die die Verknüpfung zur Temperatur



Abb. 1.2 Thermoelektrizitätsprinzip

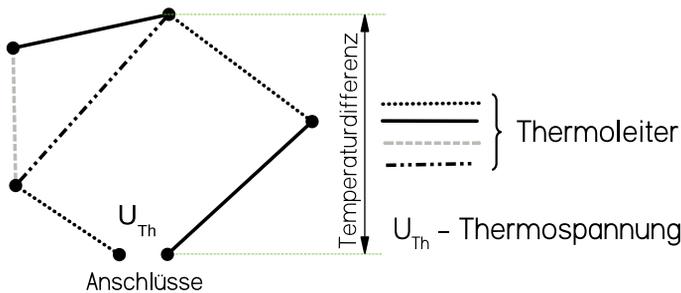


Abb. 1.3 Thermoelektrisches Netzwerk

bilden. Nur der Benedicks-Effekt wird ausschließlich über die Benedicks-Spannung charakterisiert.

Die zum Einsatz kommenden thermoelektrischen Materialien (Thermomaterial, Thermoelektrika) sollen durch hohe Materialreinheit, besondere Dotierungen bei Halbleitern oder spezielle Zusätze bei Legierungen jeweils große Effekte erzielen. Bei den großen Applikationsgebieten *thermoelektrische Messtechnik* (Messung mit Thermoelementen) und *Thermogeneratorenbau* zeigte sich ihre effektive Wirkung auch in der Höhe der Thermospannung (s. Abb. 1.3). Die Thermospannung definiert sich als elektrische Spannung zwischen zwei elektrischen Kontaktpunkten einer Anschlussstelle eines allgemeinen thermoelektrischen Netzwerkes. Über diesem Netzwerk liegt ein Temperaturfeld, so dass zwischen der Anschlussstelle und einem thermisch relevanten Bezugspunkt im Netzwerk eine Temperaturdifferenz wirksam ist. Diese Temperaturdifferenz erzeugt dann die Thermospannung unter Beachtung der vorliegenden schaltungstechnischen Verknüpfungen, wobei diese im einfachsten Fall Reihen- oder Parallelschaltungen oder komplizierte Strukturen gemäß Abb. 1.3 sein können. Der Relationskoeffizient zwischen der Thermospannung und der Temperatur bzw. Temperaturdifferenz wird im Falle beliebiger elektrischer, thermischer und materialtechnischer Situationen als Seebeck-Koeffizient bezeichnet. Ältere Literaturstellen führen dafür bevorzugt den Begriff Thermokraft. Um diesen Begriff Seebeck-Effekt eindeutig zu halten, wird sich nachfolgend an diesem älteren Begriff orientiert. Für den Zusammenhang zwischen Thermospannung und Temperatur kann man also bei beliebigen thermoelektrischen Netzwerken auch mit unterschiedlichsten Materialien formulieren:

$$\text{Thermospannung} = \text{Thermokraft} * \text{Temperaturdifferenz}$$

Die Abhandlungen dieses Buches beziehen sich ausschließlich auf Metalle. Die Mehrzahl der thermoelektrischen Anordnungen besteht dabei aus zwei unterschiedlichen Materialien (A und B), die oft in Form einer Zweidrahtanordnung zusammengefügt sind und so als Thermopaar bezeichnet werden. In diesem Fall des Vorliegens eines Thermopaars bei beliebigen Temperaturkonstellationen gilt bezeichnungs- bzw. formelgemäß:

$$\text{Thermospannung } U_{AB} = PTC_{AB} * \text{Temperaturdifferenz}$$

wobei PTC_{AB} Paarthermokrafft bedeutet und die Thermokrafft der Zweidrahtanordnung A, B ist.

Damit Thermospannungen miteinander verglichen werden können, wird eine temperaturtechnische Einschränkung vorgenommen. Dies bedeutet, dass man bei der Temperatur der elektrischen Anschlussstelle einen Bezug zum Eispunkt vornimmt, d.h. die Temperatur der Anschlussstelle, die der Temperaturmesstechniker als Vergleichsstelle bezeichnet, soll 0°C betragen. Die sich dabei einstellende Thermospannung wird wegen dieser Relation als relative Thermospannung U_{ABrel} definiert.

Für sie gilt entsprechend:

$$\textit{Relative Thermospannung } U_{ABrel} = RSC * \textit{Celsius-Temperatur}$$

wobei mit RSC der *relative Seebeck-Koeffizient* bezeichnet ist.

In diesem Fall des Bezuges auf 0°C wechselt die Bezeichnung Paarthermokrafft zu relativem Seebeck-Koeffizient. Im Unterschied hierzu wird bei einer Generierung einer Thermospannung U_A in nur einem Material (A) der Relationskoeffizient als absoluter Seebeck-Koeffizient ausgewiesen. Als Temperatur muss hierbei grundsätzlich die Kelvin-Temperatur herangezogen werden, so dass gilt:

$$\textit{Absolute Thermospannung } U_A = ASC * \textit{Kelvin - Temperatur}$$

mit ASC = absoluter Seebeck-Koeffizient.

Thermodynamiker und Messpraktiker stellen sich die Wirkung des absoluten Seebeck-Koeffizienten in einer modellhaften Zweidrahtanordnung vor, in der ein Drahtteil aus einem Supraleiter besteht. Beim absoluten Seebeck-Koeffizienten gibt es aber auch einen Bezug zur eingesetzten Materialart und zum Status des thermoelektrischen Kreises (z.B. »offen«).

Einführend in die Thematik des ASC bzw. der thermoelektrischen Wirkungsmechanismen im homogenen Leiter, wird der Begriff *thermoelektrischer Basiseffekt* definiert und erläutert, da er eine wichtige Größe für das Verständnis und die theoretische Beschreibung thermoelektrischer Vorgänge ist. In diesem Zusammenhang wird die *thermoelektrische Diffusionskonstante* A_D als Substitutionsgröße eingeführt. Sie wird aus mehreren Größen gebildet, wobei im Nenner des A_D -Terms die Fermi-Energie steht und so den Bezug zur materialrelevanten Thermodiffusion dokumentiert. Mit der Einführung dieser Konstante A_D werden alle diesbezüglichen theoretischen Gleichungen deutlich übersichtlicher und verständlicher.

Kapitel 2

Zur Geschichte der Thermoelektrik

Zusammenfassung Dieses Kapitel gibt einen geschichtlichen Überblick zur Entstehung und Weiterentwicklung der Thermoelektrik mit starkem Bezug zur thermoelektrischen Messtechnik. Dabei wird auch der in der Vergangenheit oft gestellten Frage nach dem Benedicks-Effekt und nach dem Entstehungsort der Thermospannung Raum gegeben.

2.1 Die Anfänge

Die Historie der Thermoelektrik ist eingebettet in die geschichtliche Entwicklung der allgemeinen Elektrotechnik und so auch verbunden mit dem »Großvater der Elektrotechnik« Hans Christian Oersted. Dieser fasste viele elektrische Effekte und Phänomene in eine noch heute gültige Form und führte in diesem Zusammenhang auch als Erster die Benennung »thermoelektrischer Kreis« ein. Die Erstentdeckung thermoelektrischer Erscheinungen wurde nach Angaben von G. Wiedemann [2.12] um die Jahrhundertwende 18./19. Jahrhundert den beiden Forschern J. W. Ritter und Johann Schweigger aus Halle zugesprochen. Dem trat später Carl Benedicks entgegen. Seinen Widerspruch begründete Benedicks mit dem Hinweis auf die von Ritter und Schweigger verwendeten Messanordnungen.

Demgemäß wurden frisch erstellte Froschpräparate als *Galvanometer* verwendet, d.h. die eingesetzten Froschmuskeln dienten als Indikator für Stromreizungen (s.

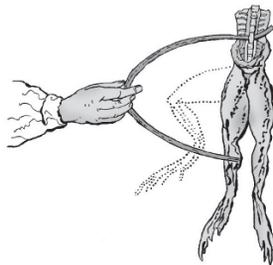


Abb. 2.1 Froschschenkel-Messmethode

Abb. 2.1). Die Reizschwelle des Froschschenkels (mit ca. 25 mV) liegt aber über den möglichen zu erwartenden thermoelektrischen Signalen der benutzten Metalle.

Benedicks schloss richtigerweise daraus, dass bei den Versuchen ein Potentialeffekt und kein thermoelektrischer Effekt aufgetreten ist. Entscheidende Entwicklungsschritte in der Elektrotechnik ergaben sich mit der Entwicklung der Galvanometer. Sie waren die ersten elektromechanischen Messgeräte zur Bestimmung der elektrischen Spannung.

In den Arbeiten von J. S. Christoph Schweigger im Jahr 1820 wird erstmals auf ein Galvanometer als Messgerät hingewiesen. Es folgten verschiedene Arbeiten hierzu, z.B. von Poggendorf bis hin zur Entwicklung eines sehr empfindlichen Spiegelgalvanometers durch W. Thomson (s. Abb. 2.2).

Insgesamt stellte sich der wissenschaftliche Stand der Elektrotechnik inklusive Thermoelektrik Mitte des 19. Jahrhunderts wie folgt dar [2.4]:

Entdeckungen auf dem Gebiet der Elektrotechnik bzw. Thermoelektrik in der 1. Hälfte des 19. Jahrhunderts:

- 1821 Entdeckung des magnetischen Effektes durch den elektrischen Strom von H. Ch. Oersted.
- 1821 Beschreibung des thermoelektrischen Effektes durch T. J. Seebeck
- 1826 Beschreibung des Ohmschen Gesetzes durch G. S. Ohm.
- 1826 Beschreibung einer Thermoelementkonstruktion mit Platin und Palladium durch A.C. Becquerel.
- 1834 Entdeckung durch J. Ch. A. Peltier, dass Stromdurchfluss eine Temperaturdifferenz erzeugen kann (Peltier-Effekt).
- 1856 Entdeckung des Thomson-Effektes durch W. Thomson

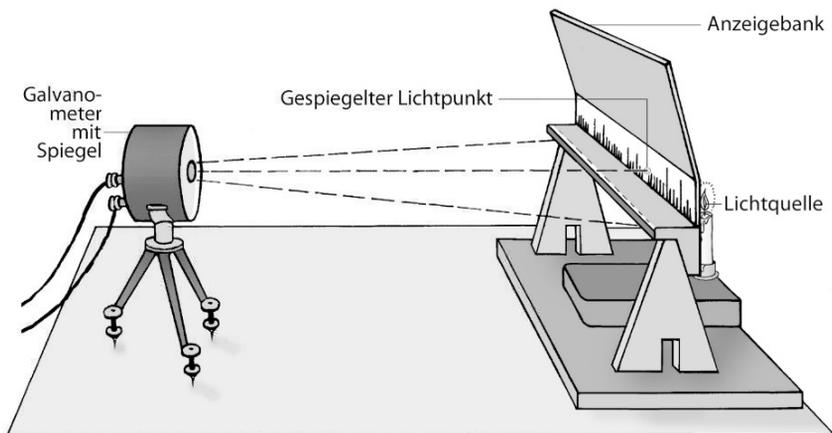


Abb. 2.2 Nachzeichnung eines Spiegelgalvanometers von Thomson

2.2 Die Erfindung des Thermoelementes

Im Jahre 1821 veröffentlichte J. T. Seebeck eine wissenschaftliche Arbeit zu seinem gefundenen thermoelektrischen Effekt. Der an der Akademie der Wissenschaften in Berlin arbeitende Wissenschaftler fügte Wismut und Kupfer gemäß der dargestellten Versuchsanordnung nach Abb. 2.3 zusammen und konnte so einen Thermostrom darstellen, wenn die beiden Metallenden eine Temperaturdifferenz aufwiesen.

Unter dem Titel »Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz – Abhandlungen der Preußischen Akademie der Wissenschaften« [2.2] veröffentlichte Seebeck erstmals eine sogenannte *Thermoelektrische Spannungsreihe*. Wie auch der Titel der Abhandlung indirekt zeigt, beschäftigte er sich vorwiegend mit magnetischen Erscheinungen. Der von ihm gewählte Versuchsaufbau beinhaltete kein Galvanometer, sondern eine Magnetnadel, die in einem Kupfer-Wismut-Ring gelagert ist. Beim Vorliegen eines Temperaturfeldes entsteht ein Thermostrom und mit ihm ein Magnetfeld, welches die Ausrichtung der Magnetnadel beeinflusst.

In einer Erstinterpretation seines Effektes verwies Seebeck nicht auf die Entstehung eines thermoelektrischen Stromes, sondern auf eine temperaturfeldbedingte Magnetisierung der Metalle. Trotz dieser Fehleinschätzung ist Seebeck, welcher im Übrigen wegen seines Interesses an der Farblehre freundschaftliche Kontakte zu Goethe pflegte, das Thermoelement-Prinzip bzw. der thermoelektrische Effekt voll zuzurechnen.

Dieser stellt sich so dar: Verbindet man zwei Drähte aus unterschiedlichen elektrisch leitenden Materialien jeweils an den beiden Enden und haben diese Verbindungsstellen unterschiedliche Temperaturen, so entsteht ein Thermostrom.

2.3 Die Entdeckung weiterer thermoelektrischer Effekte durch Peltier und Thomson

J. Ch. A. Peltier entdeckte im Jahre 1834 nach Seebeck einen weiteren thermoelektrischen Effekt. Der zunächst als Uhrmacher tätige und erst nach seinem 30. Geburtstag wissenschaftlich experimentierende Peltier wandte sich in seiner zweiten

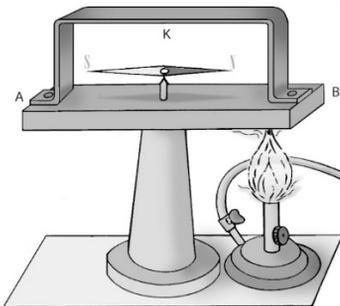


Abb. 2.3 Seebeck'scher Versuchsaufbau



Abb. 2.4 T. J. Seebeck (1770-1831)



Abb. 2.5 Peltier-Denkmal in Ham

Lebenshälfte der Thermodynamik zu. Bei seinen Experimenten entdeckte er, dass in einem isothermalen Kreis aus zwei unterschiedlichen Metallen bei Stromdurchfluss eine Temperaturdifferenz zwischen den Kontaktstellen der beiden Metalle entsteht, also den nach ihm benannte Peltier-Effekt (s. Kap. 5.4). Seine Arbeiten veröffentlichte er 1838. Ebenso wie sein Fachkollege Seebeck, interpretierte er seine Experimentalergebnisse zunächst falsch. Peltier glaubte Unregelmäßigkeiten des von G. S. Ohm im Jahre 1826 gefundenen Ohmschen Gesetzes entdeckt zu haben. Seine Arbeiten fanden erst Anerkennung, als E. Lenz sie im Jahre 1838 bestätigte.

Der hoch angesehene Erfinder und Wissenschaftler W. Thomson (Abb. 2.7), später auch als Lord Kelvin bekannt, beschrieb 1854 den nach ihm benannten dritten thermoelektrischen Effekt. Der Thomson-Effekt bezieht sich auf den geschlossenen Thermokreis und entsteht über einem metallischen Leiter bei Vorliegen eines Temperaturgradienten. Eine längs dieses Leiters festzustellende Erwärmung oder Abkühlung hängt von der Richtung des Temperaturfeldes und den verwendeten Materialien ab.

Bei entsprechend vorliegendem Stromdurchfluss (s. Abb. 2.6) überlagert sich der Thermoeffekt nach Thomson mit dem Stromwärmeeffekt nach Joule (s. Kap. 5.2).

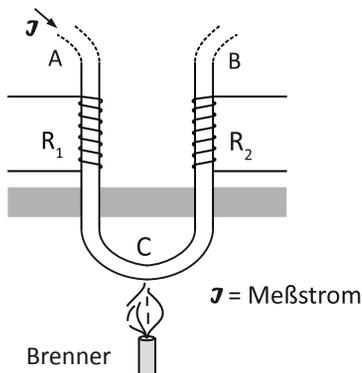


Abb. 2.6 Versuchsaufbau von Thomson



Abb. 2.7 W. Thomson (1824-1907)

2.4 Magnus-Gesetz versus Benedicks-Effekt

Kurz nach der Entdeckung des Seebeck-Effektes traten natürlicherweise Fragen nach seiner Entstehungsweise und auch nach dem Entstehungsort auf. Ein Teil der Wissenschaftler, u.a. L. Nobili und W. Sturgeon, neigten von Anfang an dazu, die Entstehung der Thermoströme im homogenen Kreis anzunehmen. Die meisten Wissenschaftler sahen jedoch den Effekt an einen heterogenen Kreis gebunden. Zweifelsfreie Untersuchungen im homogenen elektrischen Thermokreis erforderten Materialien, die in sich frei von Materialeinschlüssen und Materialinhomogenitäten waren. Daher wurde gern flüssiges Quecksilber bei derartigen Arbeiten verwendet.

Auch H. G. Magnus (Abb. 2.8), ein bedeutender Berliner Wissenschaftler und Begründer einer der wichtigsten Physikerschulen des 19. Jh., arbeitete bei der Erforschung der Thermoelektrizität mit Quecksilber. Da er trotz hochempfindlicher Galvanometermessungen im Quecksilber keine Thermoströme feststellen konnte, formulierte er den sogenannten *Satz von Magnus*: »In einem homogenen Kreis kommen keine permanenten Ströme vor bei noch variierender Gestalt der Temperaturverteilung des Leiters...«!

Der schwedische Wissenschaftler C. A. F. Benedicks (s. Abb. 2.11), ein Pionier der Metallmikroskopie und Mitglied des Nobelkomitees, war Anhänger der *Homogenentheorie*. In seinen beiden Veröffentlichungen 1918 [2.1] und 1929 [2.3] verwies Benedicks auf seinen gefundenen homogenen Effekt wie folgt: »In einem geschlossenen Kreis aus nur einem homogenen Material tritt bei einer (stark) unsymmetrischen Temperaturverteilung längs des Leitermaterials eine Thermospannung auf, wobei diese Thermospannung der 3. Potenz des größeren bzw. schroffen Temperaturgradienten proportional ist...« (s. Abb. 2.9 und Abb. 2.10). Lange Zeit wurde der schwer nachweisbare Effekt nicht anerkannt.

Nach ihren Untersuchungen zum Benedicks - Effekt [2.5] berichtet Frau I. Dietrich 1951 folgendes: »...Die theoretischen wie die experimentellen Untersuchungen zeigen, daß der Effekt - wenn überhaupt vorhanden - wohl auch mit empfindlichen Messmethoden kaum nachweisbar sein dürfte«. Einige Jahre danach gelang Frau G. Kocher [2.8] jedoch durch eine von Prof. W. Meißner vorgegebene Messanordnung



Abb. 2.8 G. H. Magnus (1802-1870)