

TESTOVÁNÍ ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ KERAMICKÝCH KOMPONENT PRO TEPELNĚ NAMÁHANÉ ČÁSTI VYSOKOTEPLTNÍ HÉLIOVÉ EXPERIMENTÁLNÍ SMYČKY

Jan Berka^{1,2}, Antonín Rotek¹, Jan Vít¹

¹Centrum výzkumu Řež, s.r.o., Husinec-Řež, Hlavní 130, 25068 Řež, jan.berka@cvrez.cz

²Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 1905, 16628 Praha 6,

Topné těleso je jednou z důležitých komponent vysokoteplotní heliové smyčky HTHL. Pomocí tohoto tělesa je zajištěn ohřev testovací sekce smyčky na požadovanou teplotu i při vyšších průtocích plynu. Pro výrobu tělesa byl zvolen keramický materiál typu kordierit. Při zkušebním provozu smyčky se však ukázalo, že nelze dosáhnout s tímto topným tělesem maximální projektové teploty (900 °C), nýbrž jen cca 630 °C kvůli klesajícímu elektrickému odporu mezi topnými spirálami. Následně byla provedena série testů s cílem zjištění příčiny problému a následně i ověření vlastností vhodnějšího keramického materiálu pro výrobu nového topného tělesa, konkrétně keramického materiálu na bázi korundu.

Klíčová slova: keramické materiály, cordierit, korund, elektrický odpor, helium, vysokoteplotní heliová smyčka

Došlo 28. 10. 2013, přijato 30. 11. 2013

1. Úvod

Vysokoteplotní heliová experimentální smyčka (HTHL) je nové zařízení pro výzkum materiálů a chemie chladiva pro pokročilé vysokoteplotní plynem chlazené reaktory (VHTR a GFR) [1, 2]. Zařízení je rozděleno na dva základní celky: Tzv. aktivní kanál, v němž je umístěn prostor pro umístění vzorků, a paralelní okruh pro čištění, kontrolu čistoty a dávkování příměsí do cirkulujícího média. Teplota v prostoru pro umístění vzorků má dosahovat až 900 °C a to i nepřetržitě při dlouhodobých testech trvajících i několik tisíc hodin. Při provádění testů by měla být zaručena spolehlivost a stálost parametrů po celou dobu experimentu, přitom jakékoliv výpadky nebo odstávky jsou nežádoucí. Z tohoto důvodu je třeba věnovat náležitou pozornost výběru materiálů zejména pro tepelně namáhané součásti zařízení.

2. Topné těleso elektroohříváku smyčky HTHL

Jednou z nejvíce tepelně namáhaných součástí smyčky jsou elektroohříváky prostoru pro umístění vzorků. Jedná se o těleso válcového tvaru o celkové délce 315 mm. Skládá se ze sedmi dutých keramických válečků (izolace) dlouhých 45 mm a vnějším průměru 35 mm. Topné dráty jsou vedeny skrz těleso otvory o průměru 4 mm, zapojeny jsou tři fáze, přičemž spirála pro jednu fázi je vedena čtyřmi otvory. Tvar topného tělesa a umístění topných drátů je patrný z obrázku 1. Celkový příkon topného tělesa je max. 15 kW. Pro izolaci byl zvolen keramický materiál typu kordierit (materiál na bázi alumosilikátů hořčíku a železa [3]). Keramické materiály tohoto, v elektrotechnice hojně využívaného, typu se vyznačují především nízkým koeficientem teplotní roztažnosti (dále KTR) a odolností vůči náhlým změnám teploty [4, 5]. Topná spirála je vyrobe-

na z odporového drátu Resistohm Y (Kanthal AF) o měrném odporu 1,39 Ω mm²/m.

Při zkušebním provozu smyčky HTHL bylo zjištěno, že při ohřevu a snaze dosáhnout maximální provozní teploty se výrazně snižují odpory mezi jednotlivými topnými spirálami. Z tohoto důvodu rostlo riziko vzniku elektrického zkratu a nebylo proto možné dosáhnout maximální provozní teploty. Bylo proto potřeba zjistit příčinu problému nízkých odporů topných spirál a přijmout opatření k jejich odstranění.

3. Experimentální část

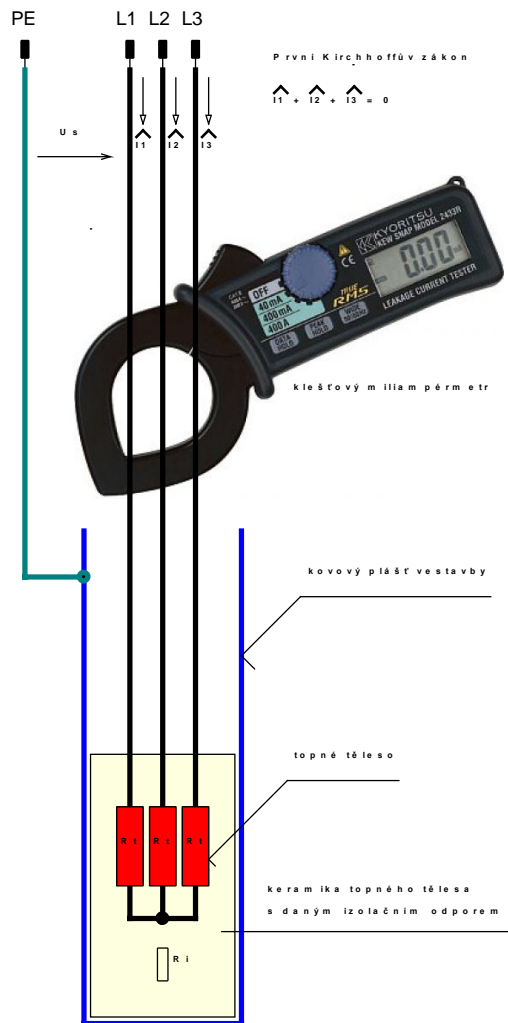
3.1. Měření unikajících proudů

Cílem tohoto experimentu bylo zjištění závislosti tzv. unikajících proudů na provozních parametrech smyčky HTHL, především teploty v aktivní části smyčky. Smyčka byla naplněna heliem čistoty 4.8 a poté byl zahájen provoz. Teplota byla postupně zvyšována a v pravidelných intervalech byly měřeny tzv. unikající proudy [6].

Měření unikajícího proudu je založeno na prvním Kirchhoffovu zákonu, podle kterého je algebraický součet všech proudů vstupujících do uzlu roven nule. Unikající proud, tedy proud protékající keramikou topného tělesa do pláště vestavby aktivního kanálu smyčky, je roven rozdílu mezi vstupujícím a vystupujícím proudem do a z topných spirál. Unikající proudy byly měřeny klešťovým miliampérmetrem, zapojeném přes všechny tři fáze; viz. obr. 2. Během provozu smyčky bylo cirkulující helium kontinuálně čištěno průchodem skrz lože s molekulovými síty. Byla monitorována jeho čistota optickým hygrometrem a plynovým chromatografem s HID detektorem [1, 2]. Zjištěné unikající proudy byly porovnávány s limitem udávaným normou ČSN 33 1610 [7], která pro spotřebiče s výkonem vyšším než 3,5 kW stanovuje horní limit pro unikající proud 1 mA na 1 kW, tedy pro těleso s výkonem 15 kW je maximální povolený unikající proud roven 15 mA.



Obr. 1 Topné těleso aktivní části smyčky HTHL

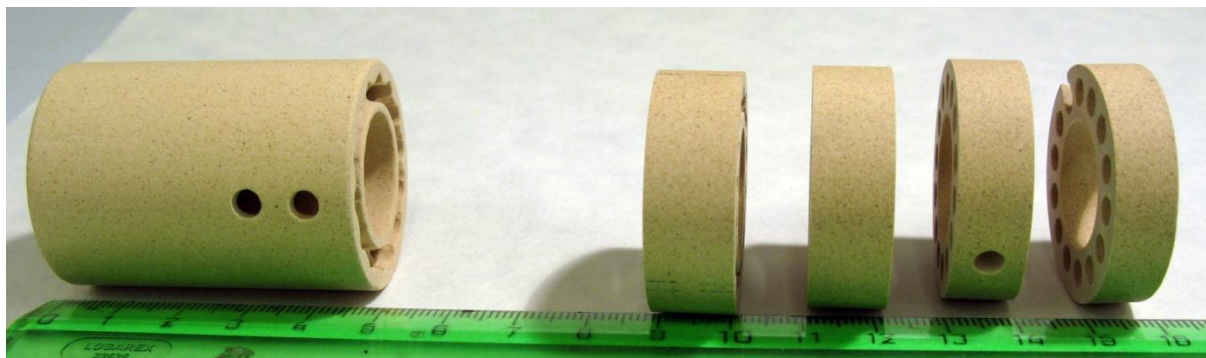


Obr. 2 Měření unikajících proudů mezi topnými spirálami a pláštěm vestavby při provozu HTHL

3.2. Experiment 2: Elektrické vlastnosti keramiky topného tělesa po žhání na vzduchu a v heliu

Cílem tohoto experimentu bylo zjistit změnu izolačního odporu po expozici v peci při teplotě 900 °C na vzduchu a následně pod atmosférou helia čistoty 4.8. Keramická část byla rozřezána na vzorky č. 1–4 (obr. 3), které byly podrobeny testům; viz. tabulka 2. V počátečním stavu i po expozici byl změřen povrchový

a vnitřní odpor vzorků. Vnitřní odpor byl měřen po přiložení kovových destiček na oba konce vzorku a následným změřením odporu přístrojem METEX M-3610D. Povrchový odpor byl měřen mezi měděnými fóliemi přiloženými na vnější a vnitřní plochu vzorku; viz. obr. 4. Měření odporů bylo provedeno za pokojové teploty.



Obr. 3 Rozdělení keramické části topného tělesa na vzorky. Z leva: kompletní část topného tělesa, vzorek 1–4

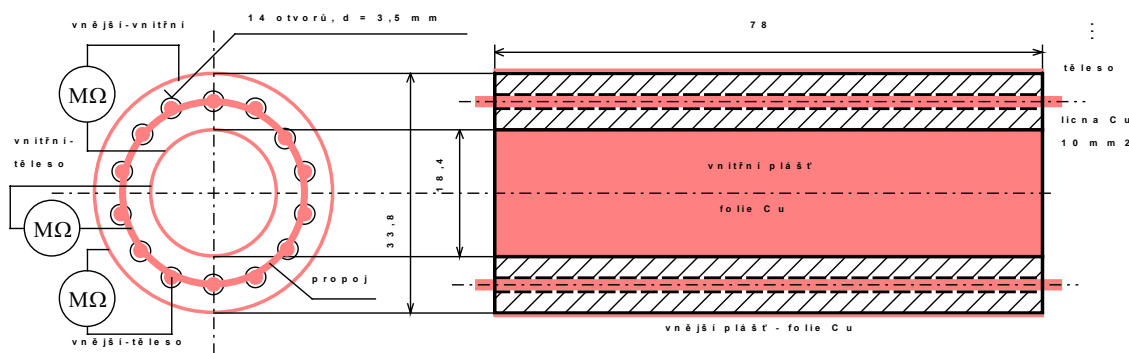


Obr. 4 přiložení měděné fólie na vnitřní a vnější povrch vzorku před měřením povrchového odporu vzorku

3.3. Experiment 3: Měření závislosti izolačního odporu keramické části topného tělesa a tělesa z keramiky na bázi korundu

Cílem tohoto experimentu bylo zjistit aktuální hodnoty izolačního odporu při teplotách do 900 °C keramického tělesa z keramiky na bázi kordieritu a tyto hodnoty porovnat s hodnotami zjištěnými při testu keramického materiálu na bázi korundu, který je uvažován jako náhrada stávajícího materiálu při výrobě nových topných elementů do smyčky HTHL. Základní vlastnosti testované kordieritové keramiky v porovnání s korundovou keramikou (obchodní název Luxal 203 (C799)) jsou uvedeny v tabulce 1.

Testy byly provedeny v trubkové peci umožňující přesné nastavení požadované teploty, která byla postupně zvyšována s krokem 20 °C. Keramické těleso topného elementu bylo před vložením do pece upraveno pro měření izolačních odporů mezi těmito elementy: Topnou spirálou a vnějším pláštěm, topnou spirálou a vnitřním pláštěm a mezi vnějším pláštěm a vnitřním pláštěm (obr. 5 a 6).



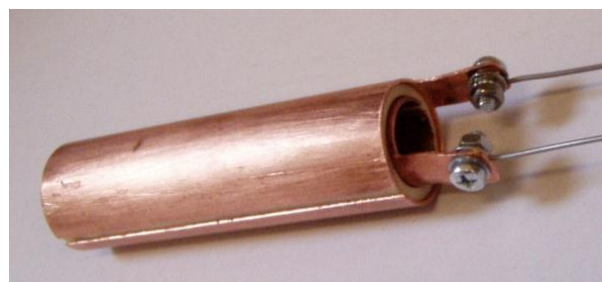
Obr. 5 Schéma keramického tělesa upraveného pro měření izolačních odporů

Do otvorů pro topnou spirálu bylo provlečeno měděné lanko a vnější a vnitřní plášť byl ovinut měděnou fólií po celém povrchu keramiky. K měděnému lanku a oběma fóliím byly připojeny vodiče pro měření izolačního odporu. K měření byl použit multimetr METEX M-3610D.

Obdobným způsobem byl měřen izolační odpor zkušební tělesa korundové keramiky C799 při vzrůstající teplotě. Úprava zkušební tělesa ve tvaru válce o délce 100 mm, vnějším průměru 26 mm, vnitřním průměru 20 mm a tloušťce stěny 3 mm před vložením do pece je patrná z fotografie na obr. 7. Na tomto tělese byl měřen odpor mezi vnějším a vnitřním pláštěm.



Obr. 6 Keramické těleso před vložením do pece



Obr. 7 Zkušební těleso z korundové keramiky C799 s měděnou fólií na vnějším a vnitřním plášti a vyvedenými elektrodami

Tabulka 1 Některé parametry testovaných keramických materiálů [5, 8]

Označení dle ČSN EN 60672		CORDIERIT C410	Korundová keramika C799
Obchodní název		TH 7/7 R12 BM	Luxal 203
	Symbol	Jednotka	
Otevřená pórovitost	ρ_a	[%]	0,5
Objemová hmotnost	ρ_a	[g.cm ⁻³]	2,1
Pevnost v ohybu	σ	[MPa]	60
Střední součinitel lineární teplotní roztažnosti	α_{30-600}	[10 ⁻⁶ K ⁻¹]	2 - 4
Tepelná vodivost	λ_{30-10}	[Wm ⁻¹ K ⁻¹]	1,2 - 2,5
Odolnost proti náhlé změně teploty	ΔT	[K]	250
Relativní permitivita	ϵ_r	[-]	5
Obsah Al ₂ O ₃		% hm.	-
	$\rho_{v,30}$	[Ω.m]	10 ¹⁰
Vnitřní odpor v závislosti na teplotě	$\rho_{v,200}$	[Ω.m]	10 ⁶
	$\rho_{v,600}$	[Ω.m]	10 ³
			min. 3,8
			min. 300
			7 - 8
			min. 150
			min. 99,5
			10 ¹²
			10 ⁸

Výpočet měrného odporu:

Pro měrný odpor válcové stěny (obr. 8) lze odvodit vztah následujícím postupem:

Odpor proužku radiální stěny dr se rovná

$$dR = \rho \frac{dr}{2\pi r l} \tag{1}$$

Celkový odpor stěny je

$$R = \int_{r_1}^{r_2} \rho \frac{dr}{2\pi r l} = \frac{\rho}{2\pi l} [\ln r]_{r_1}^{r_2} = \frac{\rho}{2\pi l} \ln \frac{r_2}{r_1} \tag{2}$$

Výpočet měrného odporu ρ [Ω.m]:

$$R = \frac{\rho}{2\pi l} \ln \frac{r_2}{r_1} \Rightarrow \rho = \frac{2\pi l R}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \tag{3}$$

kde R je naměřený odpor dle postupu uvedeného výše, ρ je měrný odpor, ostatní symboly jsou patrné z obr. 8.

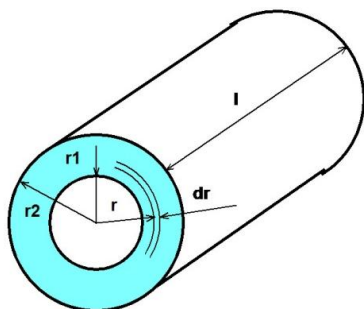
Unikající proud lze odhadnout z následujících vztahů:

$$I_U = \frac{U_s}{R_i} \tag{4}$$

kde U_s je sdružené napětí vyjádřené vztahem:

$$U_s = \frac{U_f}{\sqrt{3}} \tag{5}$$

ve kterém U_f vyjadřuje napětí na jedné fázi.



Obr 8 Rozměry válcové stěny

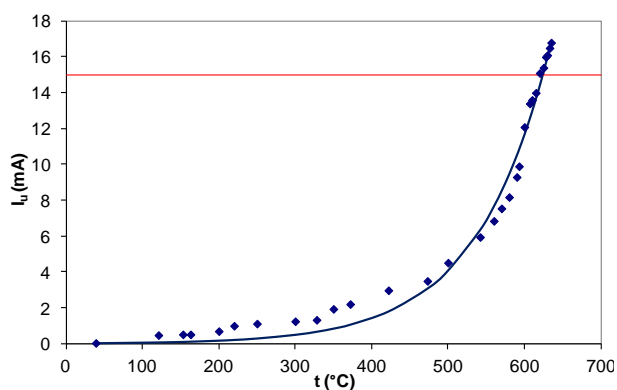
3.4. Experiment 4: Měření závislosti absolutní hodnoty impedance a fázového posunu korundové keramiky na kmitočtu a teplotě

Kvůli zjištění závislosti sledovaných elektrických vlastností na teplotě byla u korundové keramiky C799 zjišťována závislost impedance a fázového posunu na teplotě a kmitočtu protékajícího proudu. K experimentu bylo využito stejné těleso jako při experimentu 4 (obr. 7). Na přívodní vodiče na výstupu z pece byl připojen spektrální analyzátor Gamry Reference 600. Spektra byla měřena v dvouelektrodovém zapojení při teplotách v rozmezí 400–900 °C (s krokem 100 °C). Měření bylo prováděno za konstantní amplitudy 500 mV ve frekvenčním rozsahu 1 MHz – 1 Hz.

4. Výsledky a diskuse

4.1. Experiment 1

Během provozu HTHL nebyly plynovou chromatografií detekovány žádné organické látky v cirkulujícím heliu. Po celou dobu experimentu byla také odstraňována z cirkulujícího hélia vlhkost, takže její koncentrace se pohybovala pod 1 vppm. Hodnota unikajících proudů se zvyšovala se zvyšující se teplotou v aktivní části smyčky přibližně s exponenciální závislostí na teplotě, při teplotě cca 620 °C byl překročen limitní unikající proud daný normou ČSN 33 1610; viz. graf na obr. 9. Při vyšších teplotách byly hodnoty unikajících proudů již nadlimitní. Experiment byl proto ukončen při dosažení 635 °C.



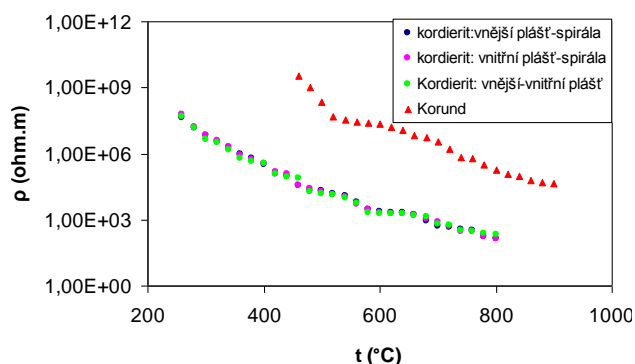
Obr. 9 Závislost unikajících proudů mezi topným tělesem a pláštěm vestavby aktivního kanálu HTHL na teplotě v aktivní části smyčky

4.2. Experiment 2

Výsledky experimentu jsou shrnuty v tabulce 2. Hmotnostní úbytky vzorků po expozici oproti výchozímu stavu byly pouze nepatrné. Po expozici vzorků na vzduchu při teplotě 900 °C nebyly zjištěny změny elektrického odporu vzorků měřeného při pokojové teplotě. Po následné expozici vzorků v heliu již byly zjištěny změny povrchového izolačního odporu u vzorků 2–4. Elektrický odpor se pohybuje ale i u těchto vzorků v řádu stovek MΩ. Oproti vzorkům ve výchozím stavu byly u vzorků po expozici v heliu vizuálně zjištěny menší změny ve zbarvení. Lze předpokládat, že změny izolačního odporu vzorků mohou souviset se změnami ve složení a struktuře keramiky při expozici v inertním prostředí při vysoké teplotě.

4.3. Experiment 3

Zjištěná závislost měrného odporu testované keramiky na bázi kordieritu (C410) a korundu (C799) na teplotě je znázorněna v grafu na obr. 10. Zjištěné měrné odpory mezi vnějším pláštěm a topnou spirálou, vnitřním pláštěm a topnou spirálou a mezi vnitřním a vnějším pláštěm tělesa z kordieritu jsou téměř identické. Měrné odpory zjištěné u tělesa z korundové keramiky C799 se dosahují v daném rozmezí teplot cca o dva řády vyšších hodnot. Bylo vypočteno, že při 700 °C bude při napětí 400 V na jedné fázi unikající proud dosahovat cca. 18 mA, v případě příkonu tělesa 15 kW půjde o překročení normy ČSN 33 1610 o 3 mA. Při vyšších teplotách by hodnoty unikajících proudů dosahovaly ještě vyšších hodnot. Z tohoto důvodu byl experiment v případě měření odporu kordieritu ukončen při dosažení hodnoty 800 °C.



Obr. 10 Závislost měrného odporu testovaných keramických materiálů na teplotě

Zajímavé je srovnání hodnoty unikajícího proudu naměřeného přímo při provozu smyčky HTHL (experiment 1) a hodnoty unikajícího proudu vypočteného na základě měření odporu při experimentu 3. Při provozu smyčky byl naměřen unikající proud 15 mA při 620 °C, dle výpočtu měl dosahovat jen cca 4 mA, tedy pod limitní hodnotou udávanou příslušnou normou. Je otázkou, do jaké míry se na elektrických vlastnostech topného tělesa ve smyčce HTHL projevuje jeho opotřebením a nečistoty usazené během provozu. Topné

těleso v HTHL bylo v provozu cca. několik set hodin, během kterých mohlo dojít např. k usazení vyšších organických látek, které byly v první etapě zkušebního provozu v cirkulujícím plynu přítomny na různých částech vnitřních povrchů smyčky [9]. Na horkých částech mohlo dojít k následné karbonizaci těchto organických látek. Znečištění keramiky topného tělesa látkami na bázi uhlíku pak mohlo mít vliv na elektrické vlastnosti. Navíc dle výsledků experimentu 2 by mohlo dojít k trvalým změnám elektrických vlastností keramiky vlivem teploty. Pro experiment 4 byl použit keramický díl nový, před tímto experimentem neexponovaný, proto mohly být při tomto testu zjištěny vyšší hodnoty elektrického odporu. V případě korundové

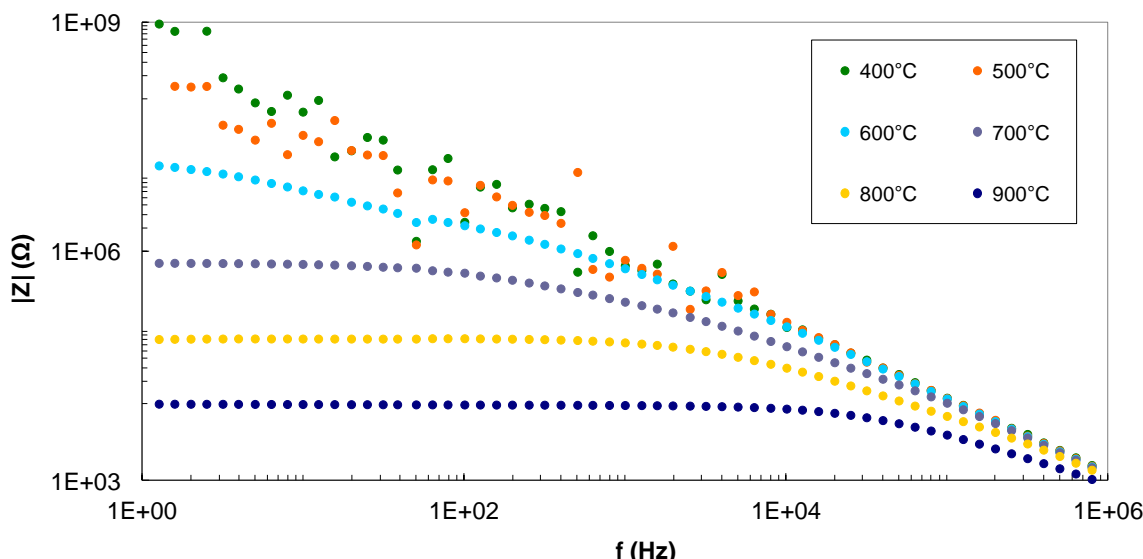
keramiky C799 lze vypočítat hodnotu unikajícího proudu při 900 °C 12 mA. Keramický díl z tohoto materiálu by měl tedy z hlediska normy vyhovovat při provozu smyčky HTHL na maximálních parametrech, nebude-li po určité době provozu izolační odpor tohoto materiálu také klesat, jako tomu bylo v případě kordieritu. Dalším řešením by mohla být např. úprava designu topného tělesa, která by zaručila dosažení ještě vyšších hodnot izolačního odporu.

Pokles elektrického odporu s rostoucí teplotou lze očekávat u většiny druhů keramických materiálů [10], konkrétní tvar této závislosti však záleží na několika faktorech, mimo jiné na chemickém složení, výrobním postupu a druhu konkrétního materiálu.

Tabulka 2 Vlastnosti vzorků keramické části topného tělesa po expozici v peci

Vzorek č.	Výchozí stav		Expozice na vzduchu (900 °C)				Následná expozice na vzduchu (900 °C)			
	R_{povrch} (25 °C) [MΩ]	$R_{\text{vnitřní}}$ (25 °C) [MΩ]	Trvání [h]	Δm [mg/g]	R_{povrch} (25 °C) [MΩ]	$R_{\text{vnitřní}}$ (25 °C) [MΩ]	Trvání [h]	Δm [mg/g]	R_{povrch} (25 °C) [MΩ]	$R_{\text{vnitřní}}$ (25 °C) [MΩ]
1	> 2000	> 2000	24	0,65	> 2000	> 2000	24	0,92	> 2000	> 2000
2	> 2000	> 2000	48	0,56	> 2000	> 2000	24	1,2	246	> 2000
3	> 2000	> 2000	72	0,45	> 2000	> 2000	24	0,82	158	> 2000
4	> 2000	> 2000	Neex- ponován	-	-	-	24	0,87	420	> 2000

R_{povrch} – izolační odpor povrchový, $R_{\text{vnitřní}}$ – izolační odpor vnitřní, Δm – úbytek hmotnosti vzorku oproti jeho hmotnosti ve výchozím stavu vztážený na 1 g vzorku

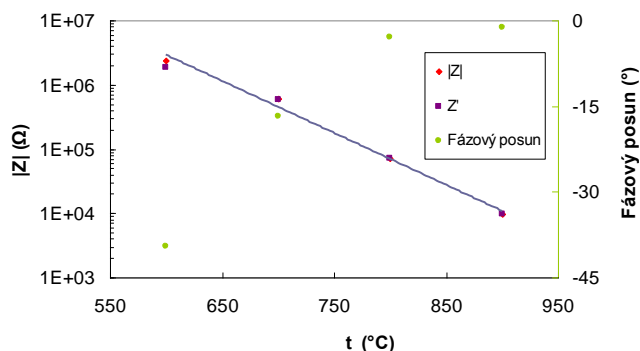


Obr. 11 Závislost impedance tělesa z korundové keramiky C799 na teplotě a frekvenci f

4.4. Experiment 4

Závislost absolutní hodnoty impedance na frekvenci střídavého proudu při teplotách 400 až 900 °C pro těleso z korundové keramiky (C799) je uvedena v grafu na obr. 11, závislost impedance a fázového posunu při frekvenci 50 Hz v grafu na obr. 12. Bylo zjištěno, že při vyšších kmitočtech se testované těleso

chová jako téměř ideální kondenzátor s fázovým posunem -90 ° (kdy roli nejspíše hraje prostorové uspořádání měděných elektrod, mezi kterými byla vlastní keramická dielektrická vrstva). Při nižších frekvencích se charakter mění na rezistivní a hodnota impedance stoupá. Při nízkých frekvencích impedance téměř lineárně klesá s teplotou.



Obr. 12 Závislost impedance a fázového posunu tělesa z korundové keramiky C799 na teplotě při frekvenci 50 Hz

Z praktického hlediska jsou důležité vlastnosti při frekvenci 50 Hz. Při teplotě 900 °C a frekvenci 50 Hz měla impedance testovaného tělesa téměř čistě rezistivní charakter, absolutní velikost impedance se téměř shodovala s reálnou složkou, hodnota se pohybovala kolem 10 kΩ.

5. Závěr

Byly testovány elektrické vlastnosti keramiky na bázi kordieritu, která byla použita pro výrobu topných těles vysokoteplotní héliové experimentální smyčky HTHL. Bylo zjištěno, že při teplotách nad 600–700 °C dochází k výraznému poklesu elektrického odporu materiálu. V důsledku toho se hodnota tzv. unikajícího proudu dostává nad limit stanovený příslušnou normou a roste riziko elektrického zkratu. Dlouhodobým provozem se může elektrický odpor materiálu při vyšších teplotách dále ještě snížit. Tyto vlastnosti keramického materiálu neumožňují dosažení maximální provozní teploty héliové smyčky. Z těchto důvodů je třeba najít jiný keramický materiál pro výrobu nových topných těles, který by zaručil dostatečný elektrický odpor i při vyšších teplotách do 900 °C. Jedním z vhodných materiálů je keramika na bázi korundu C799. Dle výsledků testů bude při použití korundové keramiky unikající proud pod limitem daným normou i při 900 °C. V potaz je však nutno vzít i jiné vlastnosti tohoto materiálu, např. odolnost proti náhlým změnám teploty, která závisí mimo jiné na KTR. Ten je v případě korundové keramiky oproti keramice na bázi kordieritu vyšší, a tedy méně příznivý.

Poděkování

Předložená práce vznikla také za finančního přispění projektu SUSEN CZ.1.05/2.1.00/03.0108, který je realizován v rámci Evropského fondu regionálního rozvoje (ERDF).

Předložená práce vznikla za finančního přispění projektu TAČR, programu alfa TA03010849.

Literatura

- Berka J., Matěcha J., Černý M., Viden I., Sus F., Hájek P.: Nuclear Engineering and Design 251, 2012, 203
- Berka J., Černý M., Matěcha J.: Paliva 2, 2010, 64
- dostupné z: <http://www.velebil.net/minerals/cordierit>
- staženo z: ozeas.sdb.cz/panska/ 1.3.2013
- Tomečková N.: Vliv Mineralizátorů na slinování a fázové transformace v soustavě Li₂O-Al₂O₃-SiO₂, diplomová práce, Brno 2010, dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=25680
- dostupné z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=25910
- dostupné z: <http://nahledy.normy.biz/nahled.php?i=71705>
- dostupné z: <http://www.estcom.cz/data/soubory/slozeni-vlastnosti-hmot.pdf>
- Berka J., Viden I., Kozmík V.: Chem. Listy 106, 2012, 980
- Kutzendorfer J., Tomšů F.: Žárovzdorné materiály I, díl I., ČSVTS – Silikátová společnost České republiky, Praha 2008

Summary

Jan Berka^{1,2}, Antonín Rotek¹, Jan Vít¹

¹Centrum výzkumu Řež, s.r.o., Husinec-Řež, Hlavní 130, 25068 Řež

²Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 1905, 16628 Praha 6

Testing of electric properties of ceramic components for thermally stressed parts of High Temperature Helium Loop

Heating elements are one of the important components of High Temperature Helium Loop. By means of heating elements the heating of test section of the loop to required temperature is provided even in high gas flow rates in the loop. The insulation of heating elements was manufactured of cordierite ceramics. With these elements the maximum projected temperature 900 °C could not be reached because of decreasing of electric resistance among the spirals. Therefore several tests were done in order to discover the reason of the problem. Consequently properties of new ceramic material based on corundum for manufacturing of the new heating elements were verified.