

## 浅谈铂铑热电偶测温准确性的影响因素

李雪娇<sup>1,2</sup>, 屈新鑫<sup>2</sup>, 熊雅玲<sup>2</sup>, 金英杰<sup>2</sup>, 施卫锋<sup>2</sup>

(1. 南京理工大学 材料学院, 南京 210094; 2. 无锡英特派金属制品有限公司, 江苏 无锡 214192)

**摘要:** 贵金属热电偶具有优良的测温性能。综述了热电偶的制作和使用过程中影响测温准确性的主要因素。在生产过程中要保证原料的纯度, 避免杂质污染, 控制热电偶不均与热电势; 熔炼过程中, 合理的浇铸温度、设备和工艺条件能降低热电势的不均匀性。热电偶使用前应充分退火, 消除其加工应力产生的晶格畸变; 良好的使用环境和必要的防潮保存条件能延长热电偶使用寿命。

**关键词:** 金属材料; 热电偶; 热电势; 测温; 生产; 使用

**中图分类号:** TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)04-0074-09

### Discussion on the Influence Factors for Temperature Measurement Accuracy of Pt-Rh Thermocouple

LI Xuejiao<sup>1,2</sup>, QU Xinxin<sup>2</sup>, XIONG Yaling<sup>2</sup>, JIN Yingjie<sup>2</sup>, SHI Weifeng<sup>2</sup>

(1. Material Academy, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Wuxi International Platinum Co. Ltd., Wuxi 214192, Jiangsu, China)

**Abstract:** The precious metal thermocouples have excellent temperature measuring performance. The main factors influencing the accuracy of the temperature measurement during the manufacture and use of thermocouples were reviewed. In the production process, the raw materials should have high purity, and any impurity contamination should be avoided, and thermocouple unevenness and thermoelectric potential should be minimized. Optimum pouring temperature, technology conditions and appropriate equipment can reduce the inhomogeneity of electromotive force during smelting process. Thermocouples should be fully annealed before using, and the annealing process can eliminate lattice distortion from the processing stress. The service life of the thermocouples can be prolonged under good use environment and dry storage conditions.

**Key words:** metal material; thermocouple; EMF; temperature measurement; production; use

随着测温技术的发展, 测量仪器和测量系统性能的不断提升, 对测温精度、准确度的要求也越来越严格。热电偶在测温时可直接把温度量转换成电学量, 特别适用于温度的自动调节和自动控制, 已被广泛应用于-200~2500℃的气体、液体和蒸汽等介质温度。在大范围温度测量中, 热电偶因其体积小、灵敏度高、输出信号稳定, 已被广泛应用于电厂、生产企业、科研院所等部门行业<sup>[1-2]</sup>。

热电偶在使用过程中以热电势(Electromotive

Force, EMF)的形式显示在测量仪表中, 进一步根据温度-热电势关系曲线转换为被测量温度。由于电势的产生是热传递引起的, 所以称为热电势。热电偶的热电动势是热电偶测温的主要体现。标准级热电偶的生产非常困难, 工业热电偶的质量稳定性控制也需加强, 本文分析了热电偶在生产和使用过程中可能对热电势产生影响的因素, 以对提高热电偶的测温准确性和延长热电偶的使用寿命提供参考。

## 1 热电偶的种类及特点

热电偶根据不同使用方式,可分为普通热电偶、铠装热电偶、装配式热电偶、薄膜热电偶等类型;按其材料组成,热电偶又可以分为廉金属热电偶和贵金属热电偶<sup>[3]</sup>。钨、铑、钨、钨、铑、铂、金和银8种元素称为贵金属,由贵金属及其合金组成的热电偶称为贵金属热电偶。贵金属热电偶有铂/铂-铑热电偶,这类热电偶主要使用的材料为铂和铂铑合金,如S型热电偶,其构成为Pt/Pt-10Rh;R型热电偶,其构成为Pt/Pt-13Rh;B型热电偶,其构成为Pt-6Rh/Pt-30Rh;贵金属热电偶还有铂合金/金合金、钨合金热电偶,这类热电偶主要使用材料为铂合金、金合金和钨合金,如Au-40Pd/Pt-10Rh;Pt-10Rh/Au-10Pt-10Pd等热电偶;此外,贵金属热电偶还有一些非标准型铂族金属及其合金组成的热电偶,如Pd/Pt-15Ir、Ir/Ir-10Rh等。除贵金属以外的热电偶称为廉金属热电偶。

### 1.1 廉金属热电偶

廉金属热电偶也称为贱金属热电偶,其组成材料的熔点较低,多用于低温场所的测量。工业中使用较为广泛的廉金属热电偶经过国际标准化的有镍铬-铜镍热电偶(E型)、铁-铜镍热电偶(J型)、镍铬-镍硅热电偶(K型)、铜-铜镍热电偶(T型)和镍铬硅-镍硅镁型热电偶(N型)等几种类型。其中E型热电偶热电动势最大、灵敏度最高,可在氧化、惰性气氛中连续使用,使用温度0~800℃;J型热电偶能够耐氢气及一氧化碳气体腐蚀,既可用于氧化性气氛(使用温度不大于750℃),也可用于还原性气氛(使用温度不大于950℃),多用于化工及炼油;K型热电偶是所有廉价热电偶中使用最为广泛的热电偶,

其抗氧化能力强,宜在惰性、氧化性气氛下连续使用,长期使用温度1100℃,短期使用温度1200℃;T型热电偶通常用于300℃以下的测温场合,是所有廉金属热电偶中精确度等级最高的热电偶;N型热电偶热电动势的短期热循环的复现性及长期稳定性好,耐低温性能及耐核辐射性能也好,1300℃下高温抗氧化能力强,能够部分代替S型热电偶。

除上述几种廉金属热电偶外,还有一些难熔金属热电偶,这类热电偶大部分由钨、钼、铌或它们的合金组成,这类热电偶具有测温上限高、成本低等优点,但因其熔点高这一特性,所以制备工艺较为复杂。另外,还有一些特殊的热电偶,其主要由具有高熔点、高稳定性的碳化物、硼化物、硅化物、氮化物等组合而成,这种类型的热电偶常用于特别高的温度测量,以及一些特殊场合的测温。热电偶的制备工艺成熟、种类繁多,成品热电偶的大小、体积和形状各异。用户可以根据使用环境和特定的要求,采取不同的安装方法和保护管材料,以便选择合适的热电偶。

### 1.2 贵金属热电偶

贵金属热电偶与廉金属热电偶相比具有测温准确度高,稳定性好、测温温区宽、使用寿命长等诸多优点。因其物理、化学性能良好,高温下抗氧化性强及热电势稳定性好,多用于一些精密测温的领域,一些特殊的贵金属热电偶也用作温度传递的标准。铂铑合金具有诸多优点,如:适度的电阻率、熔点高、催化活性好、热电性能稳定、抗蠕变性能好、高温持久强度高、抗腐蚀性好和高温抗氧化性强等,铂和铂铑合金因此成为贵金属热电偶的组成材料是铂和铂铑合金,表1列出了常见铂铑热电偶丝的一些物理性能。

表1 铂铑热电偶合金丝的物理参数(GB/T 1598-2010 附录A)<sup>[4]</sup>

Tab.1 Physical parameters of thermocouple Pt-Rh alloy wire (GB/T1598-2010 appendix A)<sup>[4]</sup>

合金丝	熔点/℃	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	Φ0.5 mm 偶丝 每米质量/(g/m)	20℃电阻 率/(μΩ·cm)	平均电阻温度系数 (0~1200℃)/(10 <sup>-4</sup> /℃)	抗拉强度/ MPa	延伸率 (L <sub>0</sub> =100 mm)/%
Pt	1769	21.46	4.21	10.4	31.0	137	40
Pt-6Rh	1826	20.60	4.04	17.5	20.6	276	35
Pt-10Rh	1847	20.00	3.93	18.9	14.0	314	35
Pt-13Rh	1860	19.61	3.82	19.6	13.3	344	35
Pt-30Rh	1927	17.60	3.45	19.0	13.3	483	30

在目前国际电工委员会(IEC)颁布的贵金属热电偶型号中,工业上最常用的有Pt/Pt-10Rh(S型)、

Pt/Pt-13Rh(R型)及Pt-6Rh/Pt-30Rh(B型)3种贵金属热电偶。S型热电偶正极(SP)为Pt-10Rh,负极(SN)

为纯铂；R 型热电偶正极(RP)为 Pt-13Rh，负极(RN)为纯铂。由于其负极均为纯铂，故 S 型和 R 型热电偶被称为单铂铑热电偶。B 型热电偶正极(BP)为 Pt-30Rh，负极(BN)为 Pt-6Rh，被称为双铂铑热电偶。

不同型号的贵金属热电偶使用环境温度不同。S 型和 R 型热电偶长期最高使用温度为 1300℃，短期最高使用温度为 1600℃。B 型热电偶长期最高使用温度为 1600℃，短期最高使用温度为 1800℃。S 型和 R 型热电偶具有准确度最高，稳定性最好，测温温区宽，响应时间快，使用寿命长等优点。铂铑热电偶的物理化学性能良好，热电势稳定性及高温下抗氧化性良好，适用于惰性气体及氧化性气氛。特别是 S 型热电偶具有优良的综合性能，在行业内又有着“标准合金”的美誉。B 型热电偶除了拥有单铂铑热电偶的优点，它还可以短时间在真空中使用，因为 B 型热电偶在 0~50℃ 范围内，它的热电势波动小于 3 μV，所以使用时不需要补偿导线进行热电势补偿。因其热电偶的组成两极都是铂铑合金，铂铑合金抗污染能力大于纯铂，所以双铂铑热电偶比单铂铑热电偶抗污染能力强。

铂与铂铑合金最重要的物理性质之一是它们在高温时具有稳定的热电势，这一特性是实现测温重复性及稳定性良好的先决条件。在贵金属热电偶的制作与使用过程中有许多影响热电偶测温准确度的影响因素，如原材料纯度、加工过程中的杂质污染，熔铸工艺过程热平衡的保持，热电偶使用前是否充分退火，加工应力的消除，以及热电偶的使用环境、条件等，都会对热电偶的热电性能有很大影响。仔细研究这些影响因素，有助于节约生产成本和使用成本，提高热电偶的测温精度。

## 2 热电偶的热电势及其影响因素

### 2.1 热电偶的热电势

热电偶的测温原理基于赛贝克温差。两种不同金属丝 A 和 B 按照图 1 所示方式相连接，且两连接点处在不同温度  $T_1$  和  $T_2$  时，在电路中就出现因温差引起的热电势  $E(AB)$ ，并可通过连接点在 C 点的万用表上测量热电势，在 C 点引入第三种金属(如铜导线)，不会改变热电势，这就是赛贝克温差效应。构成的回路中将产生温差电势和接触电势。温差电势指同一导体两端因温度不同而产生的电势，不同的导体具有不同的电子密度，所以它们产生的电势也不同；接触电势指两种不同导体接触时，由于两

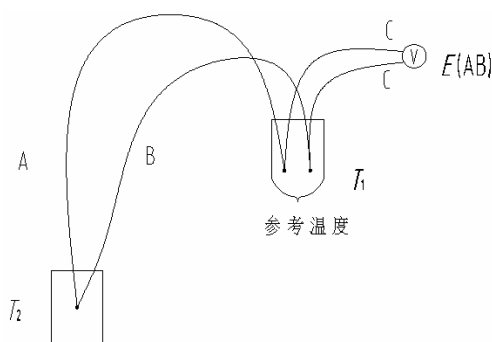


图 1 热电偶测试原理示意图

Fig.1 The measurement principle of thermocouples

种导体组成材料不同，它们的电子密度不同，产生一定的电子扩散，当它们达到一定平衡后所形成的电势。接触电势的大小取决于两种导体的材料性质及它们的接触点温度。

1982 年美国橡树岭国家实验室的 Mossman 等通过采用介质法证明了热电偶不均匀性的存在，发现热电偶的不均匀性可以影响热电偶的测温精度，以及可以作为判断热电偶优劣的依据。2002 年，日本研究人员 Tamu 等采用比较法对 T 型(铜-康铜)热电偶做了不均匀性测试，研究发现正极的材质较为均匀，负极均匀性较差。2003 年，澳大利亚国家测量实验室 Ferdouse 等采用两介质法对铂铑热电偶的不均匀性进行了研究，实验结果表明通过固定退火后热电极的电阻值变化和均匀性变化存在一定关系。2004 年，日本的 Hatnada 等在 800℃ 热炉中对 K 型热电偶进行了不均匀性实验研究，结果表明由热电偶不均匀性引起的热电势变化超过 10℃。2006 年，克罗地亚的 Zvizdic 等通过对 K 型热电偶进行测量，研究表明在不确定度的计算过程中，不均匀性的检测很有必要，研究指出热电势的不均匀性偏差和温度存在一定关系。2008 年，韩国的 Gu 等通过改变铂-钨热电偶的退火条件，使得铂-钨热电偶的热电势不均匀性也随之改变，表明热电偶的热处理条件对热电偶的不均匀性产生很大影响<sup>[5]</sup>。2009 年，Kim 等对 K、N、E 型热电偶进行了不均匀性研究，结果表明热电偶热电势不均匀性的大小与温度高低是相关的。同年，埃及的 Abdelaziz 和德国计量局的 Edler 通过使用非接触法对纯铂电极各个温度点的热电势不均匀性进行测量，结果表明在不同温度点，热电偶的不均匀性热电势占热电偶的比例几乎是定值<sup>[6]</sup>。

自 20 世纪 80 年代起，国内兰州物理所，上海

有色金属研究院、重庆仪表材料研究所、华中科技大学等研究机构都对热电偶进行了很多研究<sup>[7]</sup>。2003年,中国计量科学研究院郑玮等对新型铂-钯热电偶的均匀性、稳定性做了测试,通过在银凝固点,逐渐改变铂-钯热电偶测温端的位置,检测其热电势,得到不均匀性的结论。四川仪表一厂的于朝清等在铂铑合金熔炼过程中采用中频熔炼取代高频熔炼,配用结构合理的水冷铜模铸锭工艺,可以较为显著的改善热电偶丝热电势的不均匀性。重庆仪表厂采用连续退火炉,对热电偶整个长度范围内的热电势可以任意检测和定量评估,极大的提高了热电偶丝热电势不均匀性的监督作用,使得整卷偶丝不均匀性的数据更为客观准确。

## 2.2 杂质元素对热电偶热电动势的影响

铂铑热电偶丝电极材料容易受杂质污染,原材料纯度要求不达标都会影响热电偶的热电动势,进而体现为测温准确性不好<sup>[8-9]</sup>。要提高测温精度首先要保证原材料的纯度,用于制作热电偶的原材料必须使用符合相关标准要求材料。贵金属产品标准规定纯铂(GB/T 1419-2015 海绵铂)需分析12种元素、铑(GB/T 1421-2004 铑粉)需分析16种元素,质量分数低于99.99%的原材料都难以满足热电偶生产原料要求。国家标准<sup>[4]</sup>对于制作热电偶的铂丝纯度做出了进一步的规定:用电阻比( $R_{100}/R_0$ ),即铂丝在100℃的电阻和在0℃的电阻之比,来表征铂丝的纯度。该标准规定:用于制作标准极热电偶的铂丝满足 $R_{100}/R_0 \geq 1.3922$ ;用于制作I级、II级工业热电偶的铂丝,需满足 $R_{100}/R_0 \geq 1.3920$ 。依据文献<sup>[10]</sup>,一个电阻比单位对应3~5 μV热电动势。

除了要保证原材料的纯度外,热电偶的制作过程中也要避免杂质的混入<sup>[11-13]</sup>,尤其是硅(Si)、铁(Fe)、镁(Mg)等低熔点杂质对贵金属的污染。如果制备过程中混入杂质,污染偶丝,整炉热电偶的热电动势都会受到严重影响,整体数据不达标就必须报废,增加损耗。杂质污染对纯铂的影响比铂铑要大的多,如对Pt-10Rh产生1 μV的影响,对铂就可能产生十几个微伏的影响<sup>[14]</sup>,表2列出了铂丝负极中杂质铁和铑的含量对其热电势的影响。

铂负极对杂质污染及其敏感。当铂负极混入少量杂质后,热电势升高,偶丝配对热电势降低,数据不满足标准要求概率增大,成品合格率降低。要保证热电偶热电动势满足要求,一方面要保证原材料的纯度和配比要求,严格执行标准要求<sup>[15]</sup>;另一方面要尽量避免制作过程中混入杂质元素,污染偶

表2 原材料中铁和铑含量对铂负极热电势的影响<sup>[14]</sup>

Tab.2 Effect of iron and rhodium content on the thermoelectric potential of platinum anode in raw materials<sup>[14]</sup>

样品	$\omega(\text{Fe})/\%$	$\omega(\text{Rh})/\%$	EMF(Pt)/μV
SM-Pt 99.99	<0.001	<0.003	—
1#Pt 丝	0.0008	0.0005	1.3
2#Pt 丝	0.0035	0.004	7.0

丝。在制作热电偶的过程中如何降低杂质的影响至关重要。经过大量的工艺验证发现,在铂丝的制作过程中,将铂条用氢氧气高温均匀退火,可以将铂条表面附着低熔点杂质及气泡有效去除。为了避免退火过程中引入二次污染,用于退火的氢氧气焊枪外边缘需要包裹一层铂金,退火的操作台也要保证绝对干净。这样不仅可以去除大部分杂质,还能减少铂丝后期拉丝过程中因气泡引起的断丝现象。

## 2.3 熔铸工艺对热电偶热电动势的影响

热电偶丝的不均匀热电动势是衡量热电偶测温精度一致性的重要指标,也是体现热电偶复现性、稳定性等重要参数的指标,同时也是热电偶在分度、检定、校准过程中不确定度的主要来源之一。表3列出了不同偶丝、不同级别不均匀热电动势的国家标准要求。

表3 偶丝不均匀热电动势 (GB/T1598-2010)<sup>[4]</sup>

Tab.3 Non-uniform thermoelectric of wire(GB/T1598-2010)<sup>[4]</sup>

丝材名称	测量端温度/℃	不均匀热电动势/μV			
		标准级	I级	II级	III级
铂丝	1084.62	3	3	6	—
铂丝 10	1084.62	9	9	18	—
铂铑 13	1084.62	10	10	20	—
铂铑 30	1200	10	—	10	20
铂铑 6	1200	12	—	13	25

不均匀热电动势的检测,国家标准<sup>[4]</sup>推荐将一炉热电偶丝在6个不同部位取样测试,每部位取样2m,共6段样品,6段样品热电动势的最大差值为该卷偶丝的不均匀热电动势值。该标准还规定了不同等级铂丝和铂铑合金丝的不均匀热电动势允许值。

贵金属热电偶丝制作过程中,合金熔铸工艺是热电偶丝制作过程中最关键的一个步骤,对热电偶丝热电动势的不均匀性有着直接的影响<sup>[16]</sup>。一方面可以通过控制浇铸过程的热平衡控制热电偶的不均匀热电动势,另一方面可以通过增加合金的重熔次数

降低热电偶不均匀热电动势。目前铂铑合金熔铸一般采用中频感应熔炼浇铸法,将搅拌均匀的铂铑合金连续固溶体快速浇铸于水冷铜模中<sup>[17]</sup>,可以有效防止合金成分的偏析,从而达到降低热电偶不均匀热电势的目的<sup>[18-19]</sup>。但是采用此法制作的合金铸锭会产生缩孔,缩孔会增加后期拉丝过程的断丝现象。如何在浇铸过程中既能有效的防止成分偏析又能减小缩孔是熔铸过程的工艺难点。保持好熔铸过程的热平衡,能有效降低合金铸锭偏析,使合金铸锭成分均匀,降低热电偶丝的不均匀热电势。而保持热平衡需要通过控制合金铸锭的浇铸速度和浇铸温度<sup>[20-21]</sup>,当铸锭坩埚内的热量与冷却水带走的热量始终保持平衡状态,通过合理的浇注速度和浇注温度可以达到降低不均匀热电动势的目的。

当热电偶的不均匀热电势在允差范围内,其检测样品从头部到尾部的热电势-温度线性趋势,理想状态下是一条趋于平直的直线。当合金浇铸速率一定,浇铸温度过低时,先浇铸的部分(尾部)由于结晶温度过低,热电势偏低,使得整根电极热电势从头至尾呈下降趋势,不均匀热电势增加。对于此种现象,在合金浇铸前可以使熔炉恒温约 30 min,使熔炉内的温度达到稳定状态后再操作。或者可以适当加快浇铸速度,也可以在浇铸速率不变的情况下,适当减小水冷模的水流速度,提升浇铸温度,这都可以升高结晶温度,以此达到降低热电偶不均匀热电势的目的<sup>[22]</sup>。但是如果浇铸温度过高,结晶温度也高,这样先浇铸的部分热电势就会偏高,整根热电极会呈现从头至尾升高的趋势,不均匀热电势也会增加,这样就要采取和结晶温度过低时相反的操作,调节工艺,达到降低不均匀热电势的目的。铸锭质量不同、偶丝型号不同,浇铸速率不同。所以要想很好地控制热电偶丝的不均匀热电势,需要熟练的掌握浇铸技巧和长时间的浇铸操作经验。

增加合金重熔次数,可以增加合金中分子运动程度,使合金中元素组成成分更均匀,使合金中的低熔点杂质挥发,降低杂质含量,最终达到降低热电偶不均匀热电势的目的。重熔 1 次即可明显降低不均匀热电势<sup>[18]</sup>。如 Pt-30Rh 在经过 1 次重熔后比重熔前的不均匀热电势降低了 3  $\mu\text{V}$ 。但是重熔次数太多会使坩埚融化,坩埚中的杂质又会进入合金,所以,一般合金的重熔 2 次为宜。

## 2.4 热处理条件对热电动势的影响

热电偶热电极内部应力分布不均匀是热电偶丝热电势不满足要求的影响因素。热电偶在加工过程

中会经过锻造、轧制和拉拔等工艺,这些操作都会使热电偶材料内部产生晶格畸变,形成内应力,从而导致热电极的热电势明显升高<sup>[23]</sup>。因此,热电偶在使用前充分退火不仅可以消除因为偶丝加工过程产生的缺陷和应力<sup>[24]</sup>,还可以使偶丝表面的一些微量杂质氧化物挥发,从而达到降低热电偶不均匀热电势的目的。由于原材料铂负极要求严格,纯度满足电阻比  $R_{100}/R_0 \geq 1.3920$ ,所以铂热电势比较固定,波动较小。铂铑合金中铑含量越低,偶丝不均匀热电势波动越大。双铂铑热电偶丝两极合金都为铂铑,所以国家标准<sup>[4]</sup>要求铂铑 10-铂/铂铑 13-铂/铂铑 30-铂铑 6 热电偶丝中双铂铑偶丝配对热电势范围比单铂铑大的多。根据该标准,S、R 和 B 型热电偶在规定的测量端温度的热电动势标称值分别为 10575、11640 和 10099  $\mu\text{V}$ ,S 型、R 型 I 级允差分别为  $\pm 13$ 、 $\pm 15 \mu\text{V}$ ,B 型 II 级允差为  $\pm 43 \mu\text{V}$ 。

不同型号的热电偶检定前退火条件不同。工作用贵金属热电偶检定规程(JJG 141-2000)对不同型号热电偶检定前的退火条件有不同规定,见表 4。

表 4 不同热电偶<sup>a</sup>的退火温度(JJG 141-2000)

Tab.4 Annealing temperature of different thermocouples

产品名称	充分退火通电条件
Pt	10.5 A/3 h
Pt-6Rh	11 A/2 h
Pt-10Rh	11.5 A/2 h
Pt-13Rh	11.5 A/2 h
Pt-30Rh	12 A/1.5 h

\*注:偶丝直径为 0.5 mm,允许偏差-0.015 mm。

退火不充分时,单铂铑回路中总热电势是降低的,也即 S 型、R 型热电偶使用前退火不充分热电势偏低。因为退火越不充分,铂的热电势越高,铂铑热电势越低。所以回路中总的热电势降低。对于两极都是铂铑合金的双铂铑,检定前退火越不充分,Pt-6Rh 负极热电势降低的幅度比 Pt-30Rh 正极大,所以总的热电势是升高的<sup>[25]</sup>。

在一个批次的热电偶在退火充分的情况下,其热电势的后期变化很小。如果出现同一批次测温差异很大的现象,首先应考虑热电偶使用之前是否经过充分退火。退火过程要严格执行规程规定的退火条件。退火温度过低无法消除加工过程产生的内应力;退火温度过高,丝材晶粒长大,强度降低,后续生产使用过程中容易断丝<sup>[26-28]</sup>。

### 3 使用环境对热电偶热电势的影响

#### 3.1 长期高温气氛的影响

在氧化气氛环境中使用的单铂铑, 当使用温度超过 1400℃ 时, 铂负极晶粒会长大再结晶, 降低偶丝的抗拉强度。测量端铂铑正极中的铑会沿焊接点向铂负极原子扩散, 使测量端附近的合成成分发生改变, 造成铂负极热电势增加, 热电偶总的输出热电势降低, 影响测温准确性。有资料显示 0.01% 的质量分数的铑对应约 4  $\mu\text{V}$  的热电动势<sup>[29]</sup>。所以高温端因铑的原子扩散、迁移导致电极成分的不均匀是影响热电势的又一重要影响因素。

在高温还原性气氛中使用的热电偶则容易脆断。脆断的因素很多, 如高温下氢原子渗透到铂负极的内部, 因氢脆而引起断裂; 高温下碳能够溶解到铂金中, 冷却后以石墨状从铂金中析出使铂丝变得易脆断; 还原性气氛中 CO、H<sub>2</sub> 与坩埚材料中的 SiO<sub>2</sub> 接触反应, SiO<sub>2</sub> 会被还原为单质硅, 单质硅与铂发生反应生成熔点仅为 830℃ 的 Pt<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> 低熔点共晶物。硅化铂高温溶化后引起空穴脆断, 俗称“铂中毒”现象。

解决高温还原气氛引起热电偶测温不准的问题时, 常采用热电偶外加保护套管使用的方法, 或者保护管内充入惰性气体等措施。保护套管材料要求致密度高、光洁度好, 这样在高温下使用时套管材料微孔扩散性小, 有毒气体进入的量少, 可以增加热电偶的使用寿命。另外, 用户可以根据自己的使用温度需求选择使用不同型号热电偶, 不仅能够保证热电偶测温精度, 热电势稳定性, 还能提高热电偶的使用寿命<sup>[30-40]</sup>。

#### 3.2 漏电对热电偶热电势的影响

漏电原因引起热电偶测温不准的现象较多, 尤其是钢厂钢水测温使用的快偶及铠装热电偶。钢水测温使用的热电偶(S、B 型较多)多为直径比较细的偶丝, 一般在 0.004~0.055 mm, 因为每支热电偶使用一次后就报废, 不可重复使用, 所以也俗称为“快偶”。钢厂测量钢水时对温度有着严格的要求, 温度的准确程度关系着钢材成分的差异<sup>[41-42]</sup>。很多钢厂在测温时, 会遇到同一批次热电偶测温数据差异较大, 温度显示没有规律等现象。在排除了退火不充分、操作不规范等因素后发现, 这类情况大多发生在潮湿季节。如果将这些热电偶放回烘干炉中, 90℃ 左右烘干 72 h, 测温的一致性明显提升很多。由此

判断如果在快偶的制作过程中, 使用的辅料添加了过量水分, 或者潮湿季节存放不当(热电偶在使用前没有充分烘干), 都有可能产生因为水引起的漏电现象, 从而导致测温不准的问题<sup>[43-44]</sup>。铠装热电偶也有类似的现象, 如果使用的填充材料含水量过多, 或是填充时, 内部热电偶和外层不锈钢管绝缘措施做的不够好, 也会导致漏电, 引起测温不准。

解决此类问题, 一方面在特殊季节使用热电偶时要做好防潮措施, 另一方面可以选用不漏气的氧化铝热电偶保护管, 或者经过防漏处理的保护管。偶丝装配完成后, 必须将热电偶的热端两个穿丝孔仔细密封, 尽量不漏气或经防漏处理。

### 4 结语

贵金属热电偶具有测温准确度高、稳定性好、测温温区宽、使用寿命长等诸多优点, 在制造和使用过程中, 以下问题会影响热电偶的测温准确性。

1) 原材料中的杂质成分会影响热电偶的测温准确性。因此热电偶的制作和使用过程中, 要保证原材料的纯度及避免杂质的污染, 否则会增加热电偶不均匀热电势, 影响测温准确性。

2) 熔铸工艺中合金的浇铸速率会影响热电偶的测温准确性。因此热电偶熔炼过程中, 合理的控制浇铸温度和浇铸时间能够降低热电偶热电势的不均匀性, 选择合适的熔铸坩埚、适当的增加重熔次数都能够提高热电偶测温准确性。

3) 热电偶检定前热处理条件会影响热电偶的测温准确性。所以不同型号的热电偶使用前应该严格执行国家标准规定的退火条件, 消除其加工应力产生的晶格畸变, 恢复热电势对热电偶测温有着至关重要的影响。

4) 热电偶在高温还原气体中使用会影响热电偶的测温准确性。通过正确的选择和装配热电偶保护套管, 使热电偶与还原性气体有效隔离, 能够确保热电偶的稳定性、延长热电偶的使用寿命。

5) 热电偶漏电会影响热电偶的测温准确性。因此热电偶在使用前要确保其绝缘电阻足够大, 绝缘性能良好, 使用时尽量避免潮湿还原性气氛, 减小漏电对热电势准确性的影响。

#### 参考文献:

- [1] 宋川川, 李永新. 铜-康铜热电偶热镀锡膜焊及其性能对比研究[J]. 电子测量技术, 2014, 37(4): 15-18.

- SONG C C, LI Y X. Hot tinning welding method of copper-constantan thermocouple and performance research by comparison[J]. *Electronic measurement technology*, 2014, 37(4): 15-18.
- [2] 濮加佳, 秦振华, 曹丹丹. 装配式热电偶保护套管对测量的不确定度影响和误差分析[J]. *中国新技术新产品*, 2015, 11(1): 26-28.
- PU J J, QIN Z H, CAO D D. The Effect of prefabricated thermocouple protection tube for measurement uncertainty and error analysis[J]. *China new technology and products*, 2015, 11(1): 26-28.
- [3] 杨振华. 热电偶不均匀性分析及实验测试方法研究[D]. 天津: 天津大学, 2016: 1-27.
- YANG Z H. Characteristic analysis and experimental method study of thermocouple inhomogeneity[D]. Tianjin: Tianjin University, 2016: 1-27.
- [4] 全国仪表功能材料标准化技术委员会. 铂铑 10-铂热电偶丝、铂铑 13-铂热电偶丝、铂铑 30-铂铑 6 热电偶丝: GB/T 1598-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- SAC/TC419. Platinum-10%rhodium/platinum thermocouple wires-platinum-13%rhodium/platinum thermocouple wires - platinum-30%rhodium/platinum-6%rhodium thermocouple wires: GB/T 1598-2010[S]. Beijing: China Standard Press, 2010.
- [5] 杨斌, 王惠玲. 热电偶不均匀性研究现状与进展[J]. *仪器仪表用户*, 2015, 22(3): 8-13.
- YANG B, WANG H L. A review of the investigation of the thermoelectric inhomogeneity of thermocouple wires [J]. *Instrumentation*, 2015, 22(3): 8-13.
- [6] PRICE R. The platinum resistance thermometer-a review of its construction and application[J]. *Platinum metals review*, 1959, 3(3): 78-87.
- [7] 杨斌. 稀磁铜铁低温热电偶丝材不均匀性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015: 1-40.
- YANG B. An investigation of the thermoelectric inhomogeneity of dilute magnetic CuFe thermocouple wire[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2015: 1-40.
- [8] 李国纲, 王云春, 潘勇. 铂铑热电偶材料的生产及应用[J]. *贵金属*, 2008, 29(1): 60-63.
- LI G G, WANG Y C, PAN Y. Production and application of the platinum-rhodium thermocouple materials[J]. *Precious metals*, 2008, 29(1): 60-63.
- [9] 赵秀健. 浅谈热电偶的均匀性[J]. *工业计量*, 2011, 21(6): 62.
- ZHAO X J. The brief discussion for the uniformity of thermocouple[J]. *Industrial metrology*, 2011, 21(6): 62.
- [10] 陈龙, 陈跃飞, 扬子锷, 等. 热电偶测量误差及其注意事项[J]. *计量与测试技术*, 2017, 44(2): 39-41.
- CHEN L, CHEN Y F, YANG Z E, et al. Thermocouple measurement error and its matters needing attention[J]. *Meterage and test technology*, 2017, 44(2): 39-41.
- [11] 高红. 热电偶固有特性引起的误差分析[J]. *中国计量误差与不确定度*, 2017, 1(1): 86-87.
- GAO H. Error analysis caused by thermocouple inherent characteristics[J]. *Journal of China's measurement error and uncertainty*, 2017, 1(1): 86-87.
- [12] 李海燕. 热电偶不均匀性及实验测试方法的分析研究[J]. *工业技术*, 2012, 24(1): 84.
- LI H Y. The analysis and research for thermocouple inhomogeneity and experimental test methods[J]. *Industrial technology*, 2012, 24(1): 84.
- [13] WILKINSON R. Safeguarding thermocouple performance [J]. *Platinum metals review*, 2004, 48(2): 88.
- [14] 宁远涛, 杨正芬, 文飞, 等. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 263-265.
- NING Y T, YANG Z F, WEN F, et al. Platinum[M]. Beijing: Metallurgy industry press, 2010: 263-265.
- [15] 刘庆宾, 曹旭东, 潘勇, 等. 贵金属热电偶丝热电均匀性能研究[J]. *工业计量*, 2006(S2): 1-3.
- LIU Q B, CAO X D, PAN Y, et al. A study for the uniformity of precious metal thermocouple wires[J]. *Industrial metrology*, 2006(S2): 1-3.
- [16] 李国刚, 吴保安, 汪建胜, 等. 重调工艺对 PtRh30/PtRh6 热电偶热电特性的影响研究[J]. *工业计量*, 2010(S2): 29-32.
- LI G G, WU B A, WANG J S, et al. A study of reset process for PtRh30-PtRh6 thermocouple thermoelectric properties[J]. *Industrial metrology*, 2010(S2): 29-32.
- [17] 陈兴汉, 李燕青, 潘勇, 等. 制造铂铑热电偶微细丝的关键问题[M]. *功能材料*, 2007(A02): 584-587.
- CHEN X H, LI Y Q, PAN Y, et al. Analysis of main problems in production of platinum rhodium thermocouple thin wires[M]. *Function materials*, 2007(A02): 584-587.
- [18] 陈兴汉. 熔铸工艺对铂铑热电偶丝不均匀热电动势的影响[J]. *稀有金属快报*, 2008, 27(11): 32-35.
- CHEN X H. Research on reducing  $\Delta$ EMF of Pt-Rh thermocouple wires[J]. *Rare metals letters*, 2008, 27(11): 32-35.

- [19] 徐华. 减小铂铑热电偶丝不均匀热电动势[J]. 四川兵工学报, 2009, 30(5): 34-36.  
XU H. Reduce uneven platinum rhodium thermocouple wire thermoelectric emfs[J]. Journal of Sichuan armaments factories, 2009, 30(5): 34-36.
- [20] 陈兴汉. 影响铂铑热电偶细丝生产的主要问题的分析[J]. 贵金属, 2007, 28(2): 70-74.  
CHEN X H. Discussion of the main problems in the production of thin Pt-Rh thermocouple wires[J]. Precious metals, 2007, 28(2): 70-74.
- [21] 陈兴汉, 徐华, 王云春, 等. 改善铂铑热电偶丝热电性能研究[J]. 功能材料, 2009, 40(S1): 201-202.  
CHEN X H, XU H, WANG Y C, et al. Improvement on EMF of Pt-Rh thermocouple wires[J]. Function materials, 2009, 40(S1): 201-202.
- [22] 金英杰, 李树屏, 杨志先, 等. 铂铑热电偶丝在等幅载荷下的疲劳寿命的研究[J]. 工业计量, 2016, 26(5): 20-25.  
JIN Y J, LI S P, YANG Z X, et al. A study for fatigue life of platinum rhodium thermocouple wire under load[J]. Industrial metrology, 2016, 26(5): 20-25.
- [23] 侯素兰, 王浩, 苗丽, 等. 新制工作用廉金属热电偶退火问题的研究与实验[J]. 工业计量, 2015, 25(5): 69-70.  
HOU S L, WANG H, MIAO L, et al. The research and experiment for new inexpensive metal thermocouple annealing problems[J]. Industrial metrology, 2015, 25(5): 69-70.
- [24] 郭淑萍, 李宗生, 张健, 等. 热电偶自动退火装置的研制[J]. 环境试验设备, 2012, 8(1): 53-55.  
GUO S P, LI Z S, ZHANG J, et al. The development of automatic annealing device for thermocouple[J]. Environmental test equipment, 2012, 8(1): 53-55.
- [25] 侯晓娟, 李莉. 浅析铂铑 10-铂热电偶几种常见误差[J]. 一重技术, 2003(2): 58-59.  
HOU X J, LI L. The discussion of several common errors for platinum rhodium 10-platinum thermocouple [J]. Yi Zhong technology, 2003(2): 58-59.
- [26] 潘雄, 邓世平, 郭卫民, 等. 工艺参数对报警热电偶热性能的影响[J]. 功能材料, 2004, 35(S1): 1752-1755.  
PAN X, DENG S P, GUO W M, et al. Effect of process on alarm thermocouple properties[J]. Function materials, 2004, 35(S1): 1752-1755.
- [27] 王慧龄, 黄良壁, 刘梦宇. 廉金属稀磁铜铁合金低温热电偶实验研究[J]. 工程热物理学, 2015, 36(9): 2032-2035.  
WANG H L, HUANG L B, LIU M Y. Experimental investigation of dilute magnetic Cu-Fe low temperature thermocouple[J]. Journal of engineering thermocouple, 2015, 36(9): 2032-2035.
- [28] 吴霏. 浅谈铂铑热电偶细丝的热电动势测量方法[J]. 工业计量, 2006, 4(6): 4-6.  
WU F. The discussion of thermoelectric EMF measurement method for platinum rhodium thermocouple wire[J]. Industrial metrology, 2006, 4(6): 4-6.
- [29] 张雯, 任婷婷. 谈标准铂铑 10-铂热电偶的污染[J]. 计量与测试技术, 2008, 35(11): 18.  
ZHANG W, REN T T. The brief discussion about the pollution of standard platinum rhodium 10-platinum thermocouple[J]. Meterage and test technology, 2008, 35(11): 18.
- [30] 朱田, 侯明华, 温建波. 防止热电偶择优氧化的几种方法[J]. 热处理技术与装备, 2014, 35(1): 54-55.  
ZHU T, HOU M H, WEN J B. Several methods of preventing thermocouple preferential oxidation[J]. Heat treatment and equipment, 2014, 35(1): 54-55.
- [31] 黄福祥, 张津, 杜长华. 铂铑 10-铂热电偶断裂失效分析[J]. 金属热处理, 2005, 30(9): 74-76.  
HUANG F X, ZHANG J, DU C H. Failure analysis on fracture of PtRh10-Pt thermocouple wire[J]. Metal heat treatment, 2005, 30(9): 74-76.
- [32] 王云春, 陈兴汉, 李国纲, 等. 铂铑 10-铂热电偶的脆断失效分析[J]. 贵金属, 2011, 32(3): 82-84.  
WANG Y C, CHEN X H, LI G G, et al. Brittle failure analysis of PtRh10-Pt thermocouple wire[J]. Precious metals, 2011, 32(3): 82-84.
- [33] WILKINSON R. Minimising drift of thermocouple performance[J]. Platinum metals review, 2004, 48(3): 145-152.
- [34] WILKINSON R. Thermocouple-open circuit faults[J]. Platinum metals review, 2005, 49(1): 60-66.
- [35] 陈兴汉. 高精度铂铑热电偶特细丝的批量制造工艺[J]. 贵金属, 2007, 28(4): 21-24.  
CHEN X H. Batch production technology of ultrathin Pt-Rh thermocouple wires with high accuracy[J]. Precious metals, 2007, 28(4): 21-24.
- [36] DARLING A S, SELMAN G L, RUSHFORTH R. Platinum and the refractory oxides[J]. Platinum metals review, 1970, 14(3): 95-102.
- [37] DARLING A S, SELMAN G L, RUSHFORTH R. Platinum and the refractory oxides[J]. Platinum metals



review, 1971, 15(1): 13-18.

[38] SELMAN G L, RUSHFORTH R. The stability of metal-sheathed platinum thermocouple[J]. Platinum metals review, 1971, 15(3): 82-89.

[39] MACFARLANE J C. The use of rhodium-platinum for precise low-temperature resistors[J]. Platinum metals review, 1979, 13(4): 150-152.

[40] 高福生, 左月, 刘娜, 等. 热电偶在使用过程中需要把握的几个问题[J]. 轻工标准与质量, 2016(3): 62-63.  
GAO F S, ZUO Y, LIU N, et al. Several matters need attention for thermocouple under the using[J]. Light industry standard and quality, 2016(3): 62-63.

[41] 黄振军. 某斯特林用铠装热电偶使用寿命与其影响因素的研究[J]. 柴油机, 2016, 38(4): 50-52.  
HUANG Z J. Study on service life and its influencing factors of armored thermocouple for certain stirling engine[J]. Diesel engine, 2016, 38(4): 50-52.

[42] 秦彩霞, 翟小英, 牛晓利. 铠装热电偶绝缘电阻的分析与改进[J]. 仪器仪表用户, 2014, 21(1): 22-23.  
QIN C X, ZHAI X Y, NIU X L. The analysis and improvement of the insulation resistance of the armored thermocouple[J]. Journal of instrument user, 2014, 21(1): 22-23.

[43] 张健康, 刘毅, 李伟, 等. 贵金属铠装热电偶的发展及应用[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 23-27.  
ZHANG J K, LIU Y, LI W, et al. The development and application of armored thermocouple of precious metals[J]. Precious metals, 2016, 37(1): 23-27.

[44] 张金枝, 周芳芳, 崔超. 工业热电偶技术标准评价体系及注意事项[J]. 中国标准化, 2017(3): 8-9.  
ZHANG J Z, ZHOU F F, CUI C. Industrial thermocouple technology standard evaluation system and matters needing attention[J]. China standardization, 2017(3): 8-9.

\*\*\*\*\*

### 《贵金属》征订启事

《贵金属》季刊，大 16 开，每期约 90 页。2019 年起，定价每期 25 元，全年 100 元（含邮政印刷品邮费，若需快递采用到付形式）；海外订户全年 40 美元。可按以下方式订阅（参见《贵金属》网站“联系我们”栏目）：

- 银行汇款：  
开户银行：工行昆明分行营业室 户 名：昆明贵金属研究所 账 号：2502010309020106938
- 邮局汇款：650106，昆明市高新技术开发区科技路 988 号 贵金属编辑部（收）  
欢迎国内外相关专业的专家、学者、科研人员、大专院校师生以及科研院所和企业单位赐稿、订阅。

### 《贵金属》季刊订阅回执

订刊信息（2019 年第 1~4 期：100 元/年）	期刊邮寄信息（普通邮政印刷品及挂号信）
订刊份数：____份； 汇款方式： 银行 <input type="checkbox"/> / 邮局 <input type="checkbox"/>	邮编： 地址： 单位： 收件人：_____手机：_____
汇款金额：¥____.00	
发票抬头：	
纳税人识别号：	

建议将此表内容以电子邮件发送至：[bjba@ipm.com.cn](mailto:bjba@ipm.com.cn) 或 [gjsz@chinajournal.net.cn](mailto:gjsz@chinajournal.net.cn)

《贵金属》编辑部联系电话：0871-68328632

网站：<http://www.j-preciousmetals.com>