

温度计量测试丛书(八)

热电偶原理 及其检定

REDIANOU YUANLI
JIQI JIANDING

黄泽铨 编著
石质彦 审

中国计量出版社

温度计量测试丛书 (八)

热电偶原理及 其 检 定

黄泽铨 编著 石质彦 审

中国计量出版社

新登(京)字 024 号

内 容 提 要

本书系“温度计量测试丛书”之八。主要内容包括：热电温度计测温的基本原理，热电效应的热力学理论，金属与合金的热电特性，对热电极材料的要求和选配，热电偶的种类和性能，热电偶的绝缘和保护，热电偶的分度和检定等。

本书可供从事温度计量、测试、控制和检定人员以及广大工程技术人员阅读，亦可供大专院校有关专业师生参考。

北京和平里西街甲2号

中国计量出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

—*—

开本787×1092/32 印张9.75字数218千字
1993年6月第1版 1993年6月第1次印刷

印数1—4000

ISBN 7-5026-0587-8/TH·9

定价7.50元

温度计量测试丛书编委会

主任委员

王良楣

副主任委员

凌善康

委 员

(以姓氏笔划为序)

石质彦 朱国柱 师克宽

汪时雍 陈守仁 陈锡光

张立儒 周本灏 赵 琪

秦永烈 崔均哲 窦绪昕

戴乐山

前 言

本丛书是根据中国计量出版社关于按学科分类组编丛书的总体规划和统一安排，在中国计量测试学会的热情关怀和实际支持下，由温度计量测试丛书编辑委员会组织编写的。

党的“十二大”确定了到本世纪末力争使我国工农业总产值翻两番的宏伟目标，并决定把农业、能源、交通、教育、科学作为经济发展的战略重点。计量是现代化建设中一项必不可少的技术基础，在计量测试科学领域中，温度的计量与测试又是一个非常的重要的方面。温度是一个基本的物理量，它与其它许多物理参数有着密切的关系，因而在工农业生产、科学研究和日常生活中，都离不开温度的准确测量和精密控制。广泛传播温度及温度测量仪表的基本知识，介绍国内外测温技术的先进经验，交流各项成果，培养技术人材，促进各项工作，为实现社会主义现代化创造条件，这就是组编本丛书的宗旨。

应该看到，目前，在基层企业中，受过计量测试训练的技术人员严重不足，很多职工渴望增长专业知识和提高操作技能；尤其是近年来，大批青年技术人员参加工作，这是发展计量测试科学的一支新生力量，但是他们深感知识不足，迫切需要系统地学习一些计量基础知识，熟悉各类仪器仪表的原理、特性、检定和使用方法，以便更快地掌握专业技术，提高生产效率。这套丛书主要是针对这部分人员编写的，当然也可作为温度计量短训班的教材及有关学校师生、工程技术人员和科研工作者的参考书。

本丛书计划分成16分册，每一分册独立地、深入浅出地加以阐述，将陆续出版与读者见面。本丛书在组编过程中得到广大计量工作者和工矿企业技术人员的关心与支持，在此一并致谢。丛书编委会热忱地期望我国广大科学工作者共同促进本丛书的编辑出版工作，努力为我国早日实现四个现代化贡献力量。

限于我们的经验和水平，本丛书可能存在不少缺点和错误，恳请广大读者批评指正。

温度计量测试丛书编辑委员会

序 言

热电偶是一种常用的测温元件（或称温度传感器），其工作原理是温差电效应。

热电温度计——系指用热电偶作为感温元件，配上适当的电测仪表和其他构件的整个系统。由于其测温准确，结构简单，使用方便，故在工业和科学研究的温度测量和控制中得到广泛应用。迄今为止，研究和使用过的热电偶有300多种，其中有8种已大量生产，成为国际标准化产品。工业热电偶的测温范围，从 -270°C 到 2500°C ，几乎覆盖了整个工程领域测温范围，测温精度可达 $0.1\%t$ （ t 为被测温度）。据估计，目前约有50%的工程温度测控工作是用热电偶来完成的，特别是在钢铁、有色金属、火力发电站、航空发动机、原子能反应堆、石油精炼、化工、机械热处理等高温领域中，热电偶是最主要的测温手段。另一方面，在实验室中，铂铑系热电偶在 $300\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 温区内被用作温度标准器和精密温度计。热电偶在现代温度计中占有十分重要的地位。《温度计量测试丛书》中将《热电偶原理及其检定》专列一册出版，足见其在科学和工业中温度测量和控制的重要作用。

从结构上看热电偶是十分简单的，但其理论却比较复杂；它是一种能获得高测量准确度的仪器，但也是一种容易出现误差的仪器。对热电温度计的理论和特性如果不作较深入的了解，不仅其潜力不能充分发挥，往往还会发生选配错误和使用不当之虞，造成较大的测温误差。

由于热电偶的使用范围非常广泛，提高现场测温精度所遇到的问题也是多种多样的。

首先，热电偶测温是通过测量参考端两电极间的热电动势来确定参考端与测量端间的温差。对于理想的匀质热电偶，其热电动势只与两端的温度差有关；但是，对于一支实际的热电偶，处于温度梯度场中的偶丝的不均匀性也会影响产生的热电动势，这是影响热电偶示值精度的主要因素。

为了能很好地理解不均匀性对热电动势的影响，在本书前三章中对温差电效应和材料的热电特性的理论作比较系统的介绍，以便让读者明白：材料的内禀热电特性——绝对热电势率与金属中的电子结构、费米面的形状、传导电子的动力学性质，以及电子-声子散射、电子-杂质散射密切相关。从而理解各种热电极材料，不同金属合金的热电特性之所以千差万别，明了热电极丝的化学成分、组织结构、微量杂质和缺陷、偶丝的制造工艺和热处理方法以及所处的环境气氛等因素如何使热电极丝的绝对热电势率发生变化，造成热电不均匀性，影响热电偶的热电动势。另外也简要介绍在高压、强磁场和核辐照等外界因素作用下，材料热电特性发生的变化。

为了有助于在特定使用环境条件下使用者正确选用热电偶材料，在第四、五两章中对各种热电极材料和热电偶组合的热电特性作了较为详细的介绍。此外，在第六章中对热电偶的绝缘和保护问题，可拆卸热电偶和铠装热电偶元件的结构特点作了简要介绍。

应当强调的是：尽管热电偶采取了完善的绝缘和保护措施，以及新制的热电极丝在出厂之前已通过完善退火处理，获得均匀一致的初始状态，但是，由于热电偶在随后分度

时，特别是在测温过程中，处于温度梯度场中的热电极那部分长度内（热电偶的热电势正是这部分电极的贡献），在不同位置上将发生不均衡的物理冶金过程和化学反应，因而在热电极中导致化学成分、显微组织以及物理状态的不均匀，使热电极的热电特性发生变化。这些变化使热电势的读数随时间逐渐漂移，或出现不可捉摸的变化。

因此，热电偶不仅在出厂时要进行严格检验；而且在随后的使用过程中还要进行周期性的校验或监督性的检定，必要时还需就地检定，以判明热电偶是否变质，超差。第七章中将介绍热电偶分度和检定方面的内容。

需要指出的是：热电偶测温误差不完全是由热电极不均匀性所致，其中还有由于参考端温度变化所引起的误差，以及热电偶安装不当，通过传热、对流换热和热辐射造成的误差，或者由于高温时绝缘体导电、绝缘体因吸潮引起绝缘电阻下降产生的误差，以及热电偶热惰性大造成的响应滞后，补偿导线选择不当或极性误接等造成的误差等等，由于篇幅所限未作深入讨论。

作者在编写本书时参阅了较多文献资料。此外，石鑫、陈兴荣和利华莹等同志参加过部分工作。全书由作者执笔和最后定稿。

作者特别感谢石质彦先生对本书的审定，中国计量出版社窦绪昕编辑的大力帮助。

由于作者水平所限，书中存在的错误和不足之处，敬请读者批评指正。

黄泽铨

1992年6月于重庆

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 热电温度计的基本原理.....	(1)
第二节 热电偶的基本结构.....	(15)
第三节 基本的热电偶回路.....	(19)
第四节 热电温度计的特点和测温误差源.....	(21)
第五节 热电偶的发展概况.....	(28)
第二章 热电效应的热力学理论	(34)
第一节 与电流有关的两种可逆热效应.....	(34)
第二节 热电效应的热力学关系式.....	(39)
第三章 金属与合金的内禀热电特性及理论	(49)
第一节 金属与合金的内禀热电特性.....	(49)
第二节 材料内禀热电特性的测试.....	(58)
第三节 金属与合金的热电机理.....	(67)
第四节 金属与合金的热电性能.....	(77)
第五节 影响金属与合金热电特性的因素.....	(93)
第四章 热电极材料	(122)
第一节 对热电极材料的要求和选配.....	(122)
第二节 常用热电极材料的品种和性能.....	(128)
第三节 非标准化热电极材料的品种和性能.....	(166)
第五章 热电偶的种类和性能	(175)
第一节 国际标准化热电偶.....	(177)
第二节 其他标准化热电偶.....	(191)
第三节 非标准化热电偶.....	(199)
第六章 热电偶的绝缘和保护	(205)
第一节 可拆卸工业热电偶用绝缘材料.....	(206)

第二节	可拆卸工业热电偶用保护管.....	(214)
第三节	铠装热电偶和铠装热电偶材料.....	(228)
第七章	热电偶的分度和检定	(245)
第一节	1990年国际温标 (ITS-90)	(245)
第二节	温标传递和标准温度计.....	(254)
第三节	外观检查、清洗、退火和焊接.....	(262)
第四节	热电偶的分度和标准分度表的制作.....	(270)

第一章 概 述

第一节 热电温度计的基本原理

热电效应是热电温度计测温的基础。该效应系德国医生塞贝克 (T. J. Seebeck) 于 1821 年所发现, 后来很快就被用于温度测量。塞贝克当时对于他的发现还不能予以正确解释。对于热电回路中出现的热电动势的本质, 一开始就存在“接触电势”和“温差电势”之争论。直到今天, 在有关热电偶的专著和文献以及在科技人员中, 仍然流传着一些似是而非的概念。本节将对这些基本概念进行必要的历史追述和讨论, 以便使读者对热电温度计的基本原理有所了解, 这对以后的讨论是有益的。

热电效应是一个典型的不可逆现象。显然, 不可逆过程热力学要比经典热力学更能有效地处理这类问题。尽管如此, 这些理论也不能说明一种金属的热电势特性为何不同于另一种金属, 或者为什么金属的绝对热电势率不总是随温度线性增加。要回答这些问题, 需要用现代量子力学理论, 这已超出本书所讨论的范围, 本书只能作一般的简要叙述。应当指出, 即使用现代量子力学理论, 今天对热电效应也还不能作尽善尽美的解释, 有待今后进一步研究。

在此情况下, 目前仪表工程师对热电回路作一些近似处理和假设, 从而导出理想热电偶回路的一些定律。这些定律作为热电温度计的基本原理, 在温度测量中得到广泛应用。

一、塞贝克效应和热电偶

人们常把热电效应的发现归功于塞贝克。但热电效应的理论(热电学)和热电温度计原理的确立,却不是一人一时的天才发现,而是经历了很长一段时间,由许多科学家和工程师不断研究和改进的结果。热电效应一经发现,就被用于测温实践。热电温度计的发展,反过来推动了对金属和半导体热电性能的研究。随着半导体材料的发展,又出现了半导体温差发电器件和半导体致冷器件的开发和应用。

(一) 塞贝克效应

热电效应发现的渊源,可以追溯到1800年伏打(A. Volta)研究伽伐尼电(galvanic electricity)时的发现。他观察到当用一根金属棒去接触蛙腿和蛙脚的神经时,如果金属棒的两端处于不同的温度,蛙腿将发生象用两种金属棒去接触时一样的剧烈抽搐。但是,当棒的两端的温度相同时,蛙腿的抽搐几乎完全消失。这些实验的结论可以说是温差电学说的先驱;其后的发现,多少受它的影响。不过,伏打当时没有强调“温差电”这一点,而是强调他与伽伐尼的结论不同。他指出,引起蛙腿抽搐的电源不在青蛙的神经中,而是在两种金属棒的接触处,即不是“动物电”,而是“金属电”——金属的“接触电势”。伏打的“接触电势”学说,在热电学领域中至今还不时地影响着一些人。

“温差电效应”被发现的直接诱因,是1819年奥斯特(H. C. Oersted)的电磁感应实验。为了验证电力和磁力的相似性,奥斯特把通电的导线垂直地放在磁针的上方时,磁针未显示可觉察的运动。但当他将导线与磁针平行放置时,发现磁针有很大振动,他将电流方向掉转时,磁针向相反方向偏转,这就是轰动世界的奥斯特实验。当时,许多科学家

到处都在重复他的观察。

1821年，塞贝克为了验证关于电流的磁性机理，他建造了部分用 Cu 部分用 Bi 的电路来研究奥斯特实验。他把一个金属接点握在手中时，发现放在回路附近的磁针发生偏转，显示出有磁的效应。他认为这可能是由于他的手的热引起接点温度的改变。于是他加热这个接点，发现磁针偏转显著增加；当他冷却接点时，也发现类似的磁针偏转。他将 Cu 和 Bi 的位置交换时，发现磁针偏转方向改变；而将 Cu 丝两端颠倒时，未观察到不同的结果。他用 Sb 代替 Cu 时，发现磁针偏转角度更大，如图 1-1 所示。他用许多不同的金属组成回路作实验，发现磁针偏转随着金属的不同而改变，其中以 Sb-Bi 两种金属组成的回路磁针偏转最大。由此，他确认磁针的偏转是由于两接点间的温度差，而不是金属接头的形状不同；而且温差越大，磁针偏转越大。由于回路中的电流如此之小，他当时无法检知。于是他把这种现象错误地称为“热-磁效应” (Thermo-Magnetism)。因为他认为地磁

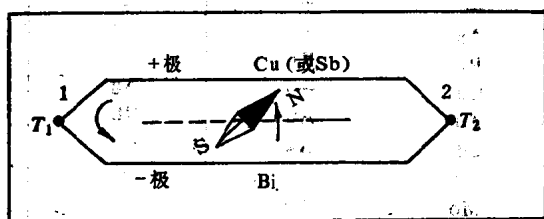


图 1-1 塞贝克效应示意图

现象是由于地球两极和赤道之间的温度差所引起的。后来，奥斯特把这种效应改称为“热-电” (Thermo-electricity) 效应时，他还表示异议。

尽管塞贝克在解释此效应时有些错误，但他的实验是正

表 1-1 材料的热电序与接触电势序

热 电 序			接 触 电 势 序	
塞 贝 克	迈 斯 纳 (1957)	科技百科全书 (1977)	科技百科全书 (1977)	伏 打
—	—	Si	—	—
Bi	Bi	Bi	—	—
Ni	Ni	Co	—	—
Co	Co	Ni	—	—
Pd	Pd	Pd	—	—
Pt ^{*1}	Pt	Pt	Pt	—
U	—	—	As	—
Cu ^{*0}	—	—	Pd	—
Mn	—	—	Re	—
黄铜 ^{*1}	—	—	—	—
Au	—	—	Ni	—
Ti	—	—	Ge	—
Cu ^{*1}	—	—	—	—
黄铜 ^{*2}	—	—	Te	—
Pt ^{*2}	—	—	—	—
Hg	Hg	Hg	Sn	—
Pb	Pb	Sn	Cd	—
Sn	Sn	Pb	—	—
Pt ^{*3}	—	—	—	—
Cr	—	—	—	—
Mo	—	—	Au	Au
Cu ^{*3}	Ag	—	Cu	Ag
Rh	Rh	Rh	—	Cu
Cr	Cu	—	Ag	—
Au ^{*2}	Au	Au	Rh	—
Ag	Cd	Ag	—	—
Zn	Zn	Cu	—	—
Cu ^{*3}	Mo	Zn	—	—
W	—	W	Fe	Fe
Pt ^{*4}	—	Mo	—	—
Cd	—	—	—	—
钢	—	—	W	Sn
Fe	Fe	Fe	—	—
As	—	—	Si	—
Sb	Sb	Sb	Sb	—
Te	Te	Te	Pb	Pb
—	—	Ge	Mg	Zn

确的。他排列的 28 种材料的热电序 (Thermoelectric Series), 即将实验的材料按其室温的热电势的相对正负大小排列的顺序与现代的实验结果很一致。此外, 他还注意到该热电序与伏特的接触电势序不同, 见表 1-1。他指出, 如果在回路中有电流流过时, 电流方向和磁针偏转方向应遵守毕奥特-萨伐尔定律 (Biot-Savart Law)。

塞贝克的发现, 当时也引起不少科学家的兴趣, 继续他的研究。首先是奥斯特, 他将塞贝克效应与伏打电池类比。1823年, 他和傅里叶将 6 对 Sb-Bi 热电偶象伏打电池一样串接起来, 获得了使热电流增大数倍的效果。无疑这是世界上的第一个热电堆。此外, 欧姆 (G.S. Ohm) 于 1826 年用热电偶作为稳定的电源使用, 解除了他作电阻实验时因伏打电堆不稳定之苦。

1823年, 剑桥大学的卡明 (J. Cumming) 曾报道用温差电作电源来驱动仪器转动。他还提出过温差电序学说。他发现几种金属与 Fe 配对, 当温度升到足够高时, 会出现热电极性变化的现象。这些早期关于温差电的研究都是定性的。由于他们不可能确切解释热电回路中产生电动势的缘故, 因此伏打的“接触电势”有时就被接受沿用。

(二) 热电温度计的初期发展

塞贝克的发现很快就被利用来测量温度。1823年, 物理学家贝克勒尔 (H. Becquerel) 首先用一种类似现代“低阻检流计”的装置 (他将导线在木制框架上绕几圈, 将磁针悬挂在木框的中间) 测定了 $0\sim 300^{\circ}\text{C}$ Fe-Cu 热电偶的热电流与温度的关系。他发现此函数关系是非线性的; 到 140°C 热电流与两接点间的温差成正比。此后, 随着温度的升高, 热电流增长减慢, 达到极大值后, 反而减小, 直至出现反向电流。他发现几种金属与铁配对时都会出现这种热电偶极性反

转的现象。他研究了高熔点金属的热电流与温度的关系，指出最合适测高温的是Pt-Pd热电偶。并发现热电效应与线材的直径无关。不纯的Pt与纯Pt配对时，也会产生热电效应。他指出，需要在硝酸中清洗Pt，以免由于沾污而出现虚假热电势。1826年，他提出热电流的“相加定律”，即 $I_{1,3} = I_{1,2} + I_{2,3}$ 。这里 $I_{x,y}$ 是指热电偶的接头温度分别在 x 和 y 时产生的热电流。这相当于现代热电回路的“中间温度定律”。

继贝克勒尔后，研究热电偶的是普来(Pouillet)，他研制的“磁高温计”，用今天的标准看，这个所谓的仪器几乎难以令人接受。他将一根Pt丝装进一根钢管内，为了防止Pt丝与管壁接触，在管中填充MgO或石棉。这是第一支最原始的Pt-Fe热电偶。

使热电偶成为一种真正适用的高温计，应归功于列·卡特列尔(Le Chatelier)。为了测量水泥制造过程中500℃的高温，他研究过Fe、Ni、Pd、Pt和PtRh₁₀合金材料的热电性能。他花了很长时间研制和改进PtRh₁₀-Pt热电高温计的结构，并将最后设计成功的仪器交卡彭特尔工厂制造。从此以后，热电高温计成为一种大量生产的常用测温仪器，在工业上获得广泛应用。此外，卡特列尔还采用一些纯物质的沸点和熔点来分度热电偶。

二、热 电 温 度 计

塞贝克效应表明：由两种（或两种以上）不同的导体（或半导体）A、B在一端焊接，组成的闭合回路，当其两接点保持在不同的温度时，回路中将有电流(I)流动。此回路称为热电回路，其中出现的电流称为热电流。实验表明：只要回路两接点间存在温度差，热电流就将永流不息，也