

目 录

(上)

第一章 误差计算和实验数据处理

- § 1. 实验误差的来源
- § 2. 误差的表示方法
- § 3. 有效数字与计算规则
- § 4. 可疑观测值的捨弃
- § 5. 间接测量中的误差
- § 6. 实验数据列表表示法
- § 7. 实验数据图形表示法
- § 8. 实验数据方程表示法
- § 9. 插值法

第二章 高温的获得

- § 1. 获得高温的一般方法
- § 2. 电阻加热法
 - 1. 常用的电热材料及特性
 - 2. 电热体的表面负荷
 - 3. 绝热材料
 - 4. 实验室用管式炉
 - 5. 电阻炉制作计算举例

第三章 温度及其测量方法

- § 1. 温标及温度的测量方法
- § 2. 热电偶高温计
 - 1. 热电偶的工作原理

2. 热电偶材料
3. 热电偶的绝缘管与保护管材料
4. 铠热电偶
5. 热电偶的检定
6. 热电偶的使用及其误差
- § 3. 辐射式高温计

第四章 实验室用耐火材料

- § 1. 选择合适的耐火材料的重要性
- § 2. 耐火氧化物材料
- § 3. 复合氧化物耐火材料
- § 4. 石墨和碳化物耐火材料
- § 5. 氮化物耐火材料
- § 6. 硼化物耐火材料
- § 7. 硫化物耐火材料
- § 8. 高熔点金属容器
- § 9. 金属陶瓷
- § 10. 耐火氧化物制品的成型和烧结方法
- § 11. 某些常用耐火物制品性质及制备
- § 12. 结论

第五章 真空技术

- § 1. 真空的获得及真空泵
 1. 真空泵的主要技术性能
 2. 机械真空泵
 3. 蒸汽流泵
 4. 表面吸附泵

- § 2. 真空测量——真空计
- § 3. 真空的检漏技术
- § 4. 真空管道, 阀门及其它附件
- § 5. 真空系统和真空设备

第六章 气体净化及气氛控制

- § 1. 概述
- § 2. 气体的制备, 保存和安全使用
- § 3. 气体净化的基本方法
- § 4. 常用气体净化剂
- § 5. 常用气体的净化方法
- § 6. 气体流量的测定
- § 7. 定组成混合气体的配制
- § 8. 关于装置中气体的置换问题

第七章 量 热

- § 1. 基本概念
- § 2. 量热计的分类及一般构造
 - 1. 量热计分类
 - 2. 液体量热计
 - 3. 固体量热计
 - 4. 等温量热计
 - 5. 双量子量热计
 - 6. 高温量热计
- § 3. 近代量热方法的基本原理
- § 4. 量热计热当量的标定
- § 5. 量热学中的温度测量

- § 6. 外套等温法量热实验与热交换改正值的计算
- § 7. 温度控制及绝热条件的获得
- § 8. 减少热交换的方法
- § 9. 量热误差
- § 10. 溶解热的测定
- § 11. 用弹式量热计测定燃烧热
- § 12. 热容的测定
- § 13. 混和热的测定
- § 14. 量热方法的比较

第八章 固体电解质原电池及其在冶金物理化学研究中的应用

- § 1. 引言
- § 2. 电动势法在测定化学反应热力学函数上的应用
- § 3. 电动势的测定方法
- § 4. 保证电池可逆的条件
- § 5. 固体电解质电池的工作原理
- § 6. 固体电解质
- § 7. 参比电极
- § 8. 被测电极
- § 9. 电极引出线
- § 10. 固体电解质电子导电性的修正及特征氧分压的测定
- § 11. 用固体CaS做电解质的硫浓差电池
- § 12. 电动势测量时应当注意的问题
- § 13. 电动势测定的误差问题
- § 14. 固体电解质电池在冶金物理化学研究中应用举例
- § 15. 用固体电解质已研究过的工作概况

第三章 温度及其测量方法

温度是一个基本的物理量。无论是冶金、石油、化工，还是国民经济其它部门，都要碰到温度测量问题。因此，准确地测量与控制温度，对提高产量、降低燃料消耗、节约能源等都是重要的。

冶金物理化学专业是紧密结合生产实际的专业，也是处处需要温度参数。如热力学计算、动力学反应速度的研究、高温炉的设计与制造以及冶金熔体性质的测定等都与温度分不开。本章因篇幅所限，只能重点介绍热电高温计算和光学高温计，为开展温度测量工作打下一定基础。

§ 1 温标及温度的测量方法

1. 温标

温标就是温度的数值表示方法。温度的高低必须用数字来说明。各种温度计的数值都是由温标决定的。在我国经常使用的是摄氏温标和热力学温标。而温标是以一些纯物质的相平衡点（即定义固定点）为基础建立起来的。这些点的温度数值是指定的。（见表1），这些点中间的温度可以用在这些定点上分度的标准温度计内插。固定点间温度内插或外推是根据插补公式。国际实用温标是采用三种标准仪器分段复现热力学温准：

1) 在 13.81K ~ 630.74 °C 温度范围内，标准仪器为基准铂电阻温度计。

2) 在 630.74 ~ 1064.43 °C 的温度范围内，标准仪器为基准铂铑-铂热电偶。热电偶的热电势 E 和温度 t 的关系为：

$$Et = a + bt + ct^2 \quad (1)$$

平衡状态	国际实用温度 指定值	
	T K	t °C
平衡氢固态、液态、汽态间的平衡 (平衡氢三相点)	13.81	-259.34
平衡氢液态、汽态在 33330.6 帕 (25/76 标准大气压) 压力下的平衡	17.042	-256.108
平衡氢液态和汽态间的平衡 (平衡氢沸点)	20.28	-252.87
氖液态和汽态间平衡 (氖沸点)	27.102	-246.048
氧固态、液态和汽态间的平衡 (氧三相点)	54.361	-218.789
氧液态和汽态间的平衡 (氧沸点)	90.188	-182.962
水固态、液态和汽态间的平衡 (水三相点)	273.16	0.01
水液态和汽态间的平衡 (水沸点)	373.15	100
锌固态和液态间的平衡 (锌凝固点)	692.73	419.58
银固态和液态间的平衡 (银凝固点)	1235.08	961.93
金固态和液态间的平衡 (金凝固点)	1337.58	1064.43

注: 除各三相点和一个平衡氢点 (17.042K) 外, 温度的给定值都是指在 $P_0 = 1$ 标准大气压下的平衡态。

3) 在金点 (1064.43°C) 以上的标准仪器为基准光学高温计。

1064 °C 以上的温度是用下式来推求得,

$$\frac{L_{\lambda T}}{L_{\lambda T_{Au}}} = \frac{\exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T_{Au}}\right) - 1}{\exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} \quad (2)$$

C_2 ——第二辐射常数, $C_2 = 0.014388$ 米 · K。

2. 温度的测量方法

温度的测量方法有接触式与非接触式两种。接触式就是被测物体要与测温元件有良好的热接触，使两者同处于相同温度，由测温元件得知被测物体的方法。非接触式与接触式相反，被测物体不同测温元件接触，而是利用物体的热辐射或电磁性质来测定物体温度的方法。使用两种测温方法的必要条件及其特点见表2

接触式与非接触式测温方法

表 2

	接 触 式	非 接 触 式
必要条件	1) 被测物体要与测温元件有良好的热接触。 2) 被测物体虽与测温元件接触，但实际上温度并不变化。	被测物体的热辐射能够充分的到达检测元件。
特 点	1) 由于要同测温元件接触，可能引起温度变化。所以，测量小物体是困难的。 2) 测量运动物体的温度也是困难的。 3) 能够测定任何部位的温度。	1) 由于不与测温元件接触来进行测定，因而，不改变被测物体的温度。 2) 可以测量运动物体的温度 3) 通常是测量物体表面温度
温度范围	很容易测定 1000 °C 以下的温度	适于高温测量
精 度	一般为刻度范围的 1%，	一般为 1.0 °C
惰 性	一般情况下是大的。	一般情况下是小的

3. 温度标准的传递

通常测温仪器的分类方法是按测温元件的作用原理来划分。各种温度计的种类及其使用的温度范围见表3。也有按元件的精度等级分为：基准、

各种温度计的种类及其使用温度范围

表3

温 度 的 种 类			可能使用的温度℃		常用温度℃	
			下 限	上 限	下 限	上 限
接 触 式	封入液体的玻璃温度计	水银温度计①	-55	650	-35	350
		有机液体温度计	-100	200	-100	100
	双金属温度计		-50	500	-20	300
	压力式温度计	液体膨胀式压力温度计	-40	500	-40	400
		蒸汽压式压力温度计	-20	200	40	180
	电阻温度计	铂电阻温度计	-200	500	-180	500
		镍电阻温度计	-50	150	-50	120
		铜电阻温度计	0	120	0	120
		热敏电阻温度计	-50	300	-50	200
	热电温度计	铂铑热电偶	0	1600	200	1400
		镍铬热电偶	-200	1200	0	1000
		铁康铜热电偶	-200	800	0	600
		铜康铜热电偶	-200	350	-180	300
非接 触式	光学高温计		700	2000	900	2000
	辐射温度计		50	2000	100	2000

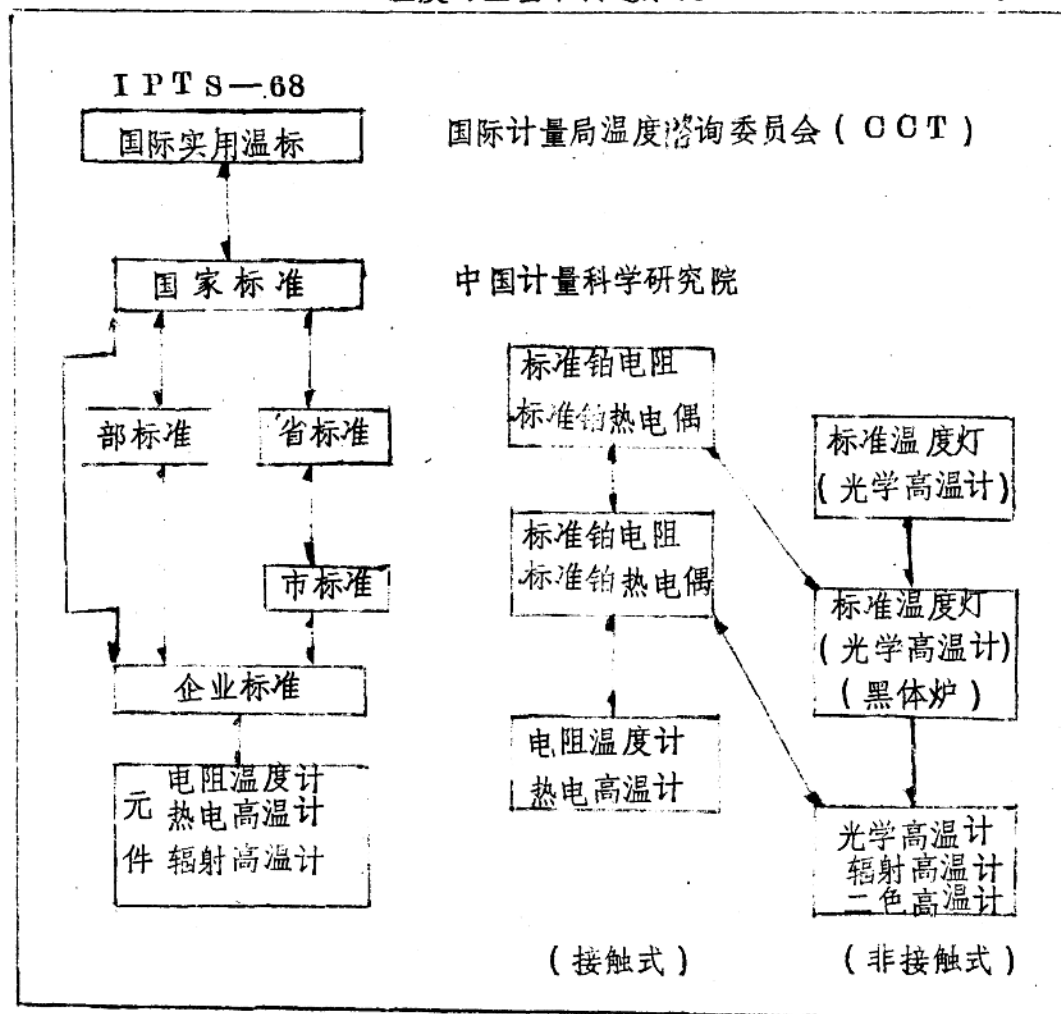
注①感温液体中含有汞齐。

一等标准、二等标准、工业用等各种温度计。国际上温度的最高标准计器是由国际计量局保存。我国的温度计量标准由中国计量科学研究院保存。

为了保持温度量值的统一，测温仪器的准确可靠，并同国际实用温标一致，温度计应定期按规定进行检定。温度计量的基本传递系统如下(见表4)：

温度计量基本传递系统

表4



§ 2 热电偶高温计

在温度测量中，常用热电偶测量 $300\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围的温度。有的难熔金属或合金热电偶在保护气氛下可测 $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的超高温，有的热电偶还可测至 $2\text{K}(-273^{\circ}\text{C})$ 的深低温。用热电偶测温具有结构简单，精度高，使用方便，适于远距离测量和自动控制等优点。无论在生产中或实验室内，热电偶都是主要的测量工具。因此，了解热电偶测温的基本原理、熟悉常用的热电偶材料，是必要的。

1. 热电偶的工作原理

热电偶是一种测温元件，其工作原理是基于 1821 年塞贝克发现的热电现象。在一个由两种不同的金属导体 A 和 B 组成的闭合回路中，当回路的两个接点保持在不同的温

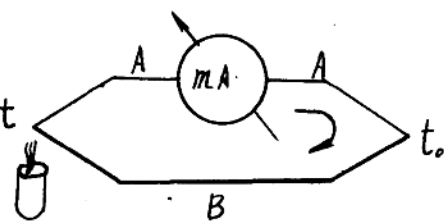


图 1 塞贝克效应示意图

度 t_1 和 t_0 时（见图 1），只要能保持两接点有温差，在回路中就会产生电流而永流不息。说明回路中存在一个电动势，这就是著名的“塞贝克温差电动势”，简称“热电势”，记为 E_{AB} 导体 A、B 称为热电偶的热电极。接点 1 通常是用焊接法连在一起的，工作时将它置于被测温的场所，故称为工作端（或测量端，热端）。接点 2 要求恒定在某一温度下，称为自由端（或参考端，冷端）。简单说，热电偶是一种换能器，它是将热能转换为电能，用所产生的电能的量（热电势）来计量温度的。

实验证明：当热电极材料选定后，热电偶的热电势仅与两个接点的温度有关，即

$$dE_{AB}(t_1, t_0) = \alpha_{AB} \cdot dt \quad (3)$$

比例系数 α_{AB} 称为“塞贝克系数或热电势率”，它是一支热电偶最重要的特征量。其大小与符号，取决于组成热电偶的一对电极材料的相对特性。当两

个接点的温度分别为 t_1 、 t_0 时，回路的热电势则为：

$$E_{AB}(t_1, t_0) = \int_{t_0}^{t_1} \alpha_{AB} \cdot dt = e_{AB}(t_1) - e_{AB}(t_0) \quad (4)$$

式中 $e_{AB}(t_1)$ 、 $e_{AB}(t_0)$ 为接点的分热电势。

角标 A、B 均按正电极在前，负电极在后的顺序书写。当 $t_1 > t_0$ 时 $e_{AB}(t_1)$ 与总热电势的方向一致， $e_{AB}(t_0)$ 与总热电势方向相反。热电偶的热电势即为两个接点分热电势之差。由此可见，总热电势仅与热电偶的材料和两个接点温度有关。

对于已经选定的热电偶，当其自由端温度 (t_0) 恒定时，那么， $e_{AB}(t_0)$ 为常数，则总的热电势就变成工作端温度 t_1 的单值函数：

$$E_{AB}(t_1, t_0) = e_{AB}(t_1) - C = f(t) \quad (5)$$

上式说明，当 t_0 恒定时，热电偶所产生的热电势只随工作端温度的改变而变化，一定的热电势对应着一定的温度，所以，可用测量热电势的办法达到测温的目的。

基本定律及其应用 在实际测温时，必须在热电偶回路引入连接导线和测量仪表。因此，要正确地运用热电偶测量温度，不仅需要了解热电偶测温原理，还要掌握热电偶测温的基本规律。

(1) 均质导体定律，“由一种均质导体组成的闭合回路，不论导体的截面、长度以及各处的温度分布如何，都不产生热电势”。本定律说明：如果热电偶的两根热电极是由两种均质导体组成，那么，热电偶的热电势仅与两接点温度有关，而与沿热电极的温度分布无关。如果热电极为非均质导体，当它处于具有温度梯度的温场中，将产生附加电势，如果此时仅从热电偶的热电势大小来判断温度的高低，就会引起误差。所以，热电极材料的均匀性是衡量热电偶质量的主要标志之一。同时也可以依此定律校验两根热电极的成分和应力分布是否相同。如不同则将有电流产生。这是同

名极法检定热电偶的基础。

(2)中间金属定律²在热电偶测温回路内，串接第三种导体，只要它的两端温度相同，则热电偶所产生的热电势与串接的中间金属无关”。在热电偶实际测温线路中，必须要有连结导线和显示仪表（图2）；若把连结导线和显示仪表看作是串接的第三种金属，只要它们两端温度相同，就不影响热电偶的热电势。因此，在测量液态金属、固态合金表面温度时，常常不是把热电偶先焊好再去测温，而是把热电偶丝的端头直接插入或焊在被测金属上。这样就可以把液态金属或固态合金看作是串接的第三种导体

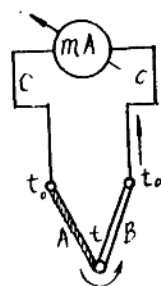


图2 有中间导体的热电偶测温回路

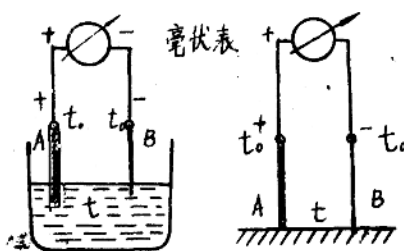


图3 利用第三种金属测量表面温度示意图

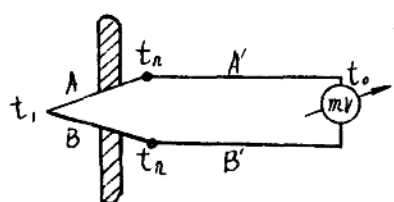


图4 用导线连接的测温回路示意图

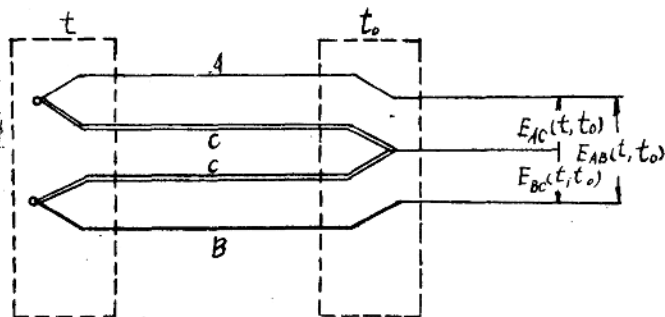


图5 参考电极回路

(见图3), 只要保证电极丝A、B插入处的温度相同, 那么对热电势就不产生任何影响。假如插入处的温度不同, 就会产生附加电势, 附加电势的大小取决于导体的性质和接点的温度。

(3)中间温度定律“在热电偶测温回路中, 热电偶工作端的温度为 t_1 , 连接导线各端点温度分别为 t_n 、 t_0 (见图4), 若A与A'、B与B'的热电性质相同, 则总的热电势仅取决于 t_1 、 t_0 的变化, 与热电偶自由端温度 t_n 变化无关”。回路总的热电势为:

$$E_{AB}(t_1, t_n, t_0) = E_{AB}(t_1, t_n) + E_{AB}(t_n, t_0) \quad (6)$$

在实际进行测温过程中, 为了消除热电偶自由端温度变化的影响, 常常根据中间温度定律来采用补偿导线。

如果连结导线A'与B'具有相同性质, 那么, 按中间金属定律, 测温回路的总热电势只取决于 t_1 、 t_n 的变化与 t_0 变化无关。在实验室内用热电偶测量时, 常用紫铜线连接热电偶自由端和电位差计。因为这时热电偶的自由端温度处于 t_n (常常是冰点); 所以, 测温精度只决定于 t_1 和 t_n ; 而 t_0 处的温度变化对测量结果无影响。值得注意的是, 只有是在同一根导线上取的两段导线, 才有可能在化学成分和物理性质上尽可能相同。

(4)参考电极定律“如果两种合金电极A、B分别与参考电极C (也称标准电极) 组成热电偶, 若它们所产生的热电势为已知, 那么, A、B两热电极配对后的热电势可按下式求得,

$$E_{AB}(t_1, t_0) = E_{AB}(t_1, t_0) - E_{BC}(t_1, t_0) \quad (7)$$

由此可见, 已知两种导体分别与参考电极组成热电偶的热电势, 就可以依据参考电极定律计算出由这两种导体组成热电偶时的热电势。因而简化了热电偶的选配工作。由于铂丝的物理、化学性质稳定, 熔点高、易提纯。

所以, 人们常用高纯铂丝作为参考电极。

2. 热电偶材料

热电偶是利用塞贝克效应产生的热电势进行测温的元件。而在实际测量中单采用热电偶是不够的，必须用热电温度计。热电温度计是由热电偶、测量热电势的毫伏计或电位差计、导线或补偿导线组成的。一支热电偶往往由如下四部分构成：热电极丝、绝缘管、保护管和接线盒。为了保证热电偶正常工作，对热电偶的结构提出如下要求：①热电偶工作端焊接要牢固，②热电极丝间必须有良好的绝缘，③热电偶自由端与导线的连接方便可靠，④在测量对热电极有害介质的温度时，要用保护管将热电偶同介质完全隔绝开来。下面将分别介绍热电偶的主要组成部分的特点，性能及要求。

1) 热电偶材料

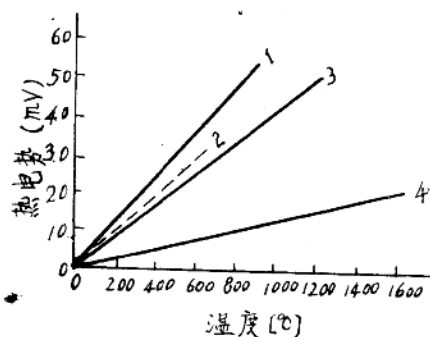
对热电偶材料的基本要求：1) 热电势要足够大。热电势与温度关系最好呈线性或近似线性关系。2) 使用时，热电势稳定，寿命长。3) 在高温下，仍能保持足够的机械强度。4) 耐腐蚀，对气体等是稳定的。5) 同种类热电偶的热电特性相同，互换性好。6) 加工性能好。价格便宜、资源丰富。在实际使用中，很难找到完全能满足上述要求的热电偶材料，只能按照使用条件选择适宜的热电偶材料。

2) 热电偶的性能与特点 (1) 标准化热电偶。这类热电偶包括贵金属铂铑——铂和贱金属的镍铬——镍铝(硅)热电偶等。这些热电偶材料的特点是：发展早、研究较详细、性能优良、稳定，在生产上和实验室中应用最广、最普遍，是最基本的测温材料，工业发达的国家都将这些热电偶列为标准产品(见表5)。几种热电偶的热电势与温度的关系如图6，裸丝热电偶的线径与使用限度的关系如表6，各种热电偶的特点见表7。

(2) 贵金属热电偶与贱金属热电偶的特性比较。在上述的标准化热电偶中，大致可分为两类热电偶，它们的特点与缺点见表8由表中看出，两者

热 电 偶 标 准	正 极	铂10 铑	铂13 铑	铂30 铑	镍 铬	镍 铬	铁	铜	HK
	负 极	铂	铂	铂6铑	镍硅 (铝)	考(康) 铜	康铜	康铜	CA
中国 JB913-66		✓		✓	✓	✓	✓		
美国 ASTM E230-63		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
苏联 ГОСТ 3044-61		✓		✓	✓	✓			✓
英国 B.S. 1826-1829		✓	✓		✓		✓	✓	
西德 DIN 43710-61		✓			✓		✓	✓	
日本 JIS 1602-60			✓		✓		✓	✓	

裸丝热电偶的线径与使用限度 表 6



1. 铁—康铜热电偶 (IC)
2. 铜—康铜热电偶
3. 镍铬—镍硅(铝)热电偶
4. 铂铑13—铂热电偶

图 6 热电偶的热电势

种类	线径 mm	常用温度 °C	最高使用温度 °C
PR	05	1400	1600
CA	0.65	650	850
	1.00	750	950
	1.60	850	1050
	2.30	900	1100
	3.20	1000	1200
IC	0.5	400	500
	0.65	400	500
	1.00	450	550
	1.60	500	650
	2.30	550	750
CC	0.5	200	250
	0.65	200	250
	1.00	250	300
	1.60	300	350

贵金属热电偶与贱金属热电偶的特性

表 8

	特 点	缺 点
贵 金 属 热 电 偶 (LB等)	1) 测量精度高, 常作标准仪器使用。 2) 由于采用高纯金属, 热电特性偏差小。 3) 经时变化小, 稳定性好。 4) 可在 1000°C 以上高温使用。 5) 抗氧化, 耐腐蚀性强。 6) 电阻低。	1) 灵敏度差 (即热电势率低)。 2) 热电势与温度关系线性不好。 3) 不适于在还原性气氛中使用。 4) 由于没有高精度的补偿导线故补偿接点误差大。 5) 不能测 0°C 以下的温度。 6) 价格昂贵。
贱 金 属 热 电 偶 (EU等)	1) 灵敏度高。为贵金属热电偶的数倍。 2) 热电势—温度关系呈线性。 3) 容易得到高精度的补偿导线。 4) 有的可在还原性气氛中使用。 5) 可测 0°C 以下的温度。 6) 价格便宜。测温场所多点化及使用长热电偶都是可以的。	1) 同贵金属热电偶相比、热电势特性偏差大。 2) 同贵金属热电偶相比 经时变化大, 寿命短。 3) 不适于测定 1000°C 以上的高温。 4) 电阻大。 5) 同贵金属热电偶相比, 抗氧化、耐腐蚀性差。

的特点与缺点, 几乎在所有项目中恰好相反。为了充分发挥贱金属热电偶的特长, 利用价格便宜的优点。在测温时可多按装热电偶。还可以利用灵敏度度高和热电特性线性好的性能, 来达到高精度测量的目的。(3)非标准

化热电偶。这类热电偶包括：钨铼系热电偶、钨钼热电偶、铱铼和铂铼系热电偶等其主要性能见表9。在非标准化热电偶中，使用较为普遍的是钨

高温用非标准化热电偶的使用温度限度

表9

热电偶的种类	常用限度℃	最高限度℃	备 考
Pt·20%Rh—Pt·40%Rh	1700	1900	热电势小。
PtRh(5/20)	1600	1800	——“——。
Ir—Ir·40%Rh	1800	2000	在N ₂ 、He真空中使用。
Ir—Ir·60%Rh	1900	2100	——“——。
W—Ir	2000		在还原性气氛中寿命长。
WRe(5/26)	2300	2700	在真空、惰性或弱还原性气氛中使用。
WRe(5/20)	2000	2400	——“——。
WRe(0/26)	2500	2600	——“——。
W—Mo	2000		在还原性气氛中使用、热电势小。

铼及铂铼系热电偶。钨铼系热电偶是六十年代发展起来的较好的一种高温热电偶。该电偶的最高使用温度受绝缘材料的限制，目前，可用到2500℃左右。在保护性气氛(H₂)，惰性气体或真空中稳定性好。该系电偶中以W·5%Re—W·26%Re电偶的热电势最大，稳定性最好。我国目前仅生产一种W·5%Re—W·20%Re热电偶，热电极的直径通常为φ0.5~1.0毫米。WRe热电偶从1370℃起，灵敏度开始下降，在2450℃达5.1微伏/℃。高温下Re极易沾污，并有热脆的缺点，在高于2000℃分度时数值很分散，使用温度一般在2000℃以下。实践证明，W·5%Re—W·20%Re热