

RADIANT HEAT SOURCE

[苏] И. Л. 罗格利贝格 В. М. 别伊林 著

刘先曙 译 王 鲁 校

热电偶合金手册

宇航出版社



热电偶合金手册

〔苏〕 И.Л.罗格利贝格 著
В.М.别伊林

刘先曙译

王 鲁校

冶金工业出版社

内 容 简 介

本手册综合了现代测量超低温 (-270°C) 至高温 (3000°C) 的热电偶合金的成分、结构、物理化学性能和计量性能方面的资料, 提供了热电偶的热电动势温度关系曲线和灵敏度、分度表、热电动势容许公差及有关热电偶的使用寿命、读数漂移和精度方面的资料, 分析了热电极合金的特殊性能: 即热电动势不均匀性和不稳定性原因, 讨论了热电偶的特殊使用条件: 即高压、强电场和强磁场及反应堆辐射对热电极合金的性能及热电偶读数的影响。

本手册可供国民经济各部门从事温度检测的工程技术人员使用, 对生产和使用特殊物理性能的合金的人员也是有益的。

СПЛАВЫ ДЛЯ ТЕРМОПАР СПРАВОЧНИК

П. Л. СОГЕЛЬБЕРГ

В. М. БЕЙЛИН

Москва "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1983.

热 电 偶 合 金 手 册

И. Л. 罗格利贝格 著
В. М. 别 伊 林

刘先曙 译

王 鲁 校

宇航出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

天津静一胶印厂印刷

开本: $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张: 17.125 字数: 430 千字

1987年3月第1版 1987年3月第1次印刷

印数: 1—3,000 册 定价: 3.40 元

统一书号: 15244.0041

序 言

热电极合金的研制与摆在工业主管部门面前的改善燃料——能源利用的主要任务有着颇大的关系。该项任务已在《1981—1985年和1990年前的苏联经济和社会发展的主要方向》中得到了肯定。

在有关特殊物理合金的少数文献中，热电极合金所占的篇幅不多：在国内和国际的文献中，有关这一问题的文献寥寥无几。一般的热电偶合金只在有关温度计、金属的物理性能的书籍或某种特定金属和合金的专著的相应章节中有所描述。

作者试图在本手册中填补有关工业热电偶合金性能的空白。

在手册的前几章中论述了金属和合金中的热电现象和热电动势机理方面的必要知识。手册的主要内容是苏联和经互会国家中生产、使用和标准化的工业热电极合金的性能。特别详细地介绍了计量特性：热电动势的温度关系曲线和灵敏度、分度表，有关工作气氛、使用寿命和热电偶读数漂移的知识。热电极合金最重要的性能：专门用几章描述热电动势的均匀性和稳定性，在这几章中同时用丰富的实际材料分析了冶金因素和冶金过程对这些性能的影响。在最后几章中研究了热电偶的特殊使用条件：辐射、高压、强磁场和强电场对热电极合金热电特性的影响。

手册中综合了截至1980年公布的有关热电极合金性能方面的文献资料。

本书没有收入非金属热电极材料、一些使用范围比较窄的热电偶合金和薄膜热电偶等方面的资料，简要介绍了非计量性能方面的资料，包括机械和物理性能方面的资料。对热电极合金的一系列生产工艺和使用特性方面的问题，本手册未作介绍。

引 言

温度几乎是国民经济所有部门中工艺过程的最重要的检测参数之一。据了解，在工业和科学研究中，所有测量工作大约有40%是温度测量。在所有温度测量中用热电温度计或常规的热电偶测量部分要占60%以上。用热电偶测量的温度区包括0.5至3000K的范围。

在工业和科学研究中广泛采用热电偶，首先应归功于它的简单、安装方便、可以测量难接近部位的和局部的温度。测量的温度范围大、惰性小、可以测量表面温度和高速过程的温度和微小温度差等等都是热电偶的优点。热电偶可以保证高的精度（在某些情况下精度可达0.01K）和高的灵敏度（达80~100 $\mu\text{V/K}$ ）。

热电温度计的主要参数取决于敏感元件的性能，同样也取决于制造敏感元件的热电极合金的性能。热电极合金的主要特性之一是热电偶在高温和低温下的各种介质中和在各种外界影响（机械的和电气的）下热电性能的稳定性。热电极合金和用它制成的热电偶在工业生产条件下良好的工艺性和均匀性及热力学性能的重现性都具有很大的意义。

各种有色金属、贵金属和难熔金属及其合金都可用作热电极材料。广泛采用过渡金属和以过渡金属为基的合金是因为这些合金具有比较高的热电动势。近来，在低温区使用的是含铁磁合金元素的并具有高热电动势的非过渡金属。

人们常常对热电极合金提出大量相互矛盾的要求，以致难于获得所需材料。在许多情况下，热电偶的使用条件或保证测量精度的要求迫使人们不得不利用灵敏度不高，但在一定温度下和在其它条件下具有良好稳定性的合金。

看来，将来研究新的热电极合金时，最好只研究在特殊条件下，例如在某种特殊极端条件下工作的合金，因为在这种条件下现有的合金无法使用。

2k 203/05

目 录

序 言

引 言

第一章 热电现象 热电温度计	(1)
1.1 热电现象	(1)
1.2 热电温度计	(9)
第二章 金属和合金的热电动势	(13)
2.1 金属和合金热电动势的机理	(13)
2.1.1 扩散热电动势	(13)
2.1.2 声子增益热电动势	(14)
2.1.3 存在几种散射机理时的热电动势	(16)
2.1.4 有几种载流子时的热电动势	(18)
2.2 金属的热电动势	(19)
2.2.1 非过渡金属	(19)
2.2.2 过渡金属	(21)
2.3 合金的热电动势	(23)
2.3.1 以非过渡金属为基的合金	(23)
2.3.2 以过渡金属为基的合金	(28)
第三章 热电偶合金	(35)
3.1 对热电极合金的要求	(35)
3.2 工业热电偶合金	(36)
3.3 热电偶和热电极合金的标准化	(36)
第四章 测量高温的非贵金属及其合金热电偶	(46)
4.1 测量1100°C以下温度的铜镍合金 (考铜或康铜)	

	热电极热电偶.....	(48)
4.1.1	测量600°C以下温度的铜-康铜MK _H (铜-考铜MK) 热电偶.....	(51)
4.1.2	测量1100°C以下温度的铁-康铜ЖК _H 热电偶	(58)
4.1.3	测量1100°C以下温度的镍铬-考铜XK (镍铬-康铜XK _H) 热电偶.....	(68)
4.2	测量1300°C以下温度的镍合金热电偶.....	(84)
4.2.1	测量1300°C以下温度的镍铬-镍铝锰XA热电偶.....	(91)
4.2.2	测量1200°C以下温度的镍合金热电偶HKCA	(125)
4.2.3	测量1300°C以下温度的镍铬硅合金 (СИЛЬ X) 和镍硅合金热电偶CC.....	(132)
第五章	测量高温的贵金属及其合金热电偶.....	(137)
5.1	测量1400°C以下温度的含钨合金热电偶.....	(137)
5.1.1	测量1300°C以下温度的含钨合金热电偶ППЗ-ЗП.....	(141)
5.1.2	测量1400°C以下温度的含钨合金热电偶ППР-ПЗП.....	(149)
5.2	测量1850°C以下温度的铂和铂铑合金热电偶.....	(156)
5.2.1	测量1600°C以下温度的铂铑 (10%Rh)-铂热电偶 (ПР10/0) 和铂铑 (13%Rh)-铂热电偶ПР13/0	(162)
5.2.2	测量1800°C以下温度的铂铑 (30%Rh)-铂铑 (6%Rh) 热电偶ПР30/6.....	(196)
5.2.3	测量1850°C以下温度的铂铑 (40%Rh)-铂	

铈 (20% Rh) 热电偶 ПР40/20.....	(211)
5.3 测量2200°C以下温度的铈和含铈钨的	
铈合金热电偶.....	(220)
5.3.1 铈和含铈40~60%的铈铈合金热电偶 ИР40/	
0, ИР50/0和НР60/0.....	(224)
5.3.2 含铈50%的铈合金和含钨10%的铈合金热电偶	
ИР50 - ИР _γ 10.....	(235)
第六章 测量高温的难熔金属及其合金热电偶.....	(238)
6.1 测量2400°C以下温度的钨和钼及其	
合金热电偶.....	(238)
6.1.1 测量2400°C以下温度的钨钼	
热电偶 ВМ.....	(241)
6.1.2 测量2400°C以下温度的钨和含钼的钼合金 热	
电偶 ЦНИИИМ - 1	(257)
6.2 测量3000°C以下温度的钨铼合金热电偶.....	(260)
6.2.1 测量3000°C以下温度的钨铼合金热电偶 ВР5/	
20, ВАР5 - ВР20和ВР10/20.....	(265)
第七章 测量低温的热电偶.....	(289)
7.1 测量20~300K温度的铜 - 考铜热电偶 МК、铜 - 康	
铜热电偶 МК _н 、铁 - 康铜热电偶 ЖК _н 、镍铬 - 考铜	
热电偶 ХК、镍铬 - 康铜热电偶 ХК _н 和镍铬 - 镍铝锰	
热电偶 ХА.....	(289)
7.2 测量1~300K温度的含铁或钴低合金化的金合金和	
铜合金负电极热电偶。.....	(312)
7.2.1 测量1~300K温度的用金铁合金作负电极的铜 -	
金铁 _{0.07} (М - 3Ж _{0.07})、铜 - 金铁 _{0.02} (М -	
3Ж _{0.02})、镍铬 - 金铁 _{0.02} (Х - 3Ж _{0.07})、	
镍铬 - 金铁 _{0.02} (Х - 3Ж _{0.02})、银金 - 金铁 _{0.02}	

	(HC-3Ж0.07)、银金-金铁0.02 (H C -3Ж _{0.02}) 热电偶.....	(317)
7.2.2	测量10~300K温度的用金钴合金作负电极的热电偶; 铜-金钴 (M-3K)、镍铬-金钴 (X3K)、 和银金-金钴 (HC-3K) 热电偶.....	(345)
7.2.3	测量2~30DK温度的负电极为铜铁合金的热电偶; 铜-铜铁 (M-Mж) 和镍铬-铜铁 (X-Mж) 电偶.....	(350)
第八章	热电极合金的热电不均匀性.....	(359)
8.1	热电不均匀性的表现.....	(359)
8.2	热电不均匀性的分类.....	(362)
8.3	测量热电不均匀性的方法.....	(366)
8.3.1	比较 (对照) 法.....	(367)
8.3.2	接触法.....	(367)
8.3.3	非接触法.....	(368)
8.3.4	用包括双介质法在内的各种非接触法测量热电 不均匀性TЭH的比较分析.....	(373)
8.3.5	热电动势不均匀性引起的热电偶误差.....	(378)
8.4	热电极丝、热电极和热电偶的热电 不均匀性的原因.....	(380)
8.5	工业用热电极合金的热电动势不均匀性.....	(397)
第九章	热电极合金和热电偶的热电不稳定性.....	(403)
9.1	总的评价	(403)
9.2	关于热电动势不稳定性的测量	(406)
9.3	热电极合金和周围的气氛相互作用引起的热电动势不 稳定性.....	(407)
9.4	热电极和绝缘、保护材料及其它材料相互作用引起的 热电动势不稳定性.....	(414)

9.5	热电极之间彼此相互作用引起的 热电动势不稳定性.....	(418)
9.6	在热电极本身中进行的过程所引起的 热电动势不稳定性.....	(420)
9.7	几种原因同时引起的热电动势不稳定性。热电动 势不稳定性预测.....	(422)
9.8	提高热电极合金和热电偶的热电稳定性的方法...	(425)
第十章	反应堆照射对热电极合金和热电偶热电动势的 影响.....	(431)
10.1	一般评价。照射原因和照射效应的分类.....	(431)
10.2	照射引起的热电动势变化的测量.....	(434)
10.3	热电极和热电偶的热电动势的积分漂移.....	(435)
10.4	热电偶的瞬时漂移.....	(443)
第十一章	磁场和电场对热电极合金和热电偶的 热电动势的影响.....	(448)
11.1	静磁场.....	(448)
11.1.1	电磁效应的分类.....	(448)
11.1.2	金属和合金的磁 - 热电动势.....	(453)
11.1.3	静磁场对热电偶读数的影响.....	(468)
11.2	静电场和电磁场.....	(468)
第十二章	压力对热电极合金和热电偶的热电动势的影响...	(470)
12.1	在高压条件下用热电偶测量温度的特点.....	(470)
12.2	热电动势在高压作用下的变化机理.....	(475)
12.3	有关高压对金属和合金热电动势影响的资料.....	(477)
12.4	高压对工业热电偶特性的影响.....	(479)
12.5	冲击对热电动势的影响.....	(486)
附 录		(487)
附录 1	实用温标(ГОСТ8.157 - 75)	(487)

附录 2	国际实用温标 - 68 (МПТШ - 68) 的主要基准 (恒温) 点 (ГОСТ 8.157 - 75)	(488)
附录 3	第二基准 (恒温) 点 (ГОСТ 8.157 - 75)	(488)
附录 4	国际实用温标 - 68 (МПТШ - 68) 和国际实用温 标 - 48 (МПТШ - 48) 的温度差 ($t_{0.8} - t_{4.8}$) 的 近似值, K [9]	(493)
附录 5	热电偶分度时可达到的精度 [11]	(495)
附录 6	在室温时, 热电偶外电路使用的各种金属和合金相 对于铜的微分热电动势	(499)
附录 7	纯金属和固溶体的热电动势	(500)
参考文献		(515)

第一章 热电现象 热电温度计

1.1 热 电 现 象

决定热流和电流之间关系的现象称为热电现象。现在，已经建立了研究固体中的热电性能和载流子的散射过程和能谱特性之间关系的微观热电学理论（或动力学理论），也建立了说明热电效应的宏观规律性和不同热电效应之间关系的热力学理论。

在热力学理论中，利用的是“流”和引起这种“流”的广义上的“力”之间的线性关系。这种关系在个别场合下就是确定等温导体中电流（流）和电场（电势梯度）之间的比例关系的欧姆定律，以及确定在没有电流时热流和温度梯度之间的比例关系的傅利叶（Фурье）定律。这些定律中的比例系数相当于没有电流时的等温电导率和导热系数。在较一般的情况下，当导体中同时存在温度梯度 ∇T 和电动势梯度 ∇V （广义力）时，就产生两种流——电流 I 和热流 Q 力。和流之间的线性关系有以下形式：

$$I = L_{11} \nabla V + L_{12} \nabla T, \quad (1.1)$$

$$Q = L_{21} \nabla V + L_{22} \nabla T, \quad (1.2)$$

式中 L ——系数。

关系式（1.1）和（1.2）原则上可以预言已由实验证明

了的三种热电效应的存在：塞贝克 (Зеебек) 效应、珀尔帖 (пельтье) 效应和汤姆逊 (ТОМСОН) 效应。

塞贝克效应

在两根不同的金属导体A和B组成的闭合回路中 (图1.1a), 当导体两个接点的温度不同时, 就会出现电流。当接点温度不同时, 在两根不同金属组成的断开电路两端的电动势或电势差称AB热电偶的热电动势 Θ (积分热电动势) 并用 E_B 表示 (图1.16)。这种电路叫做温差电偶或 (在温度计量中) 热电偶。当接点的温度差 dT 无穷小时, 热电动势

$$dE_{AB} = e_{AB}dT,$$

式中 e_{AB} ——AB热电偶的微分热电动势 Θ

珀尔帖效应

如果在两种不同的导体接触区流过电流 I , 那么在该接触区就会放热或吸热, 在单位时间内的放热量或吸热量 Q_{π}

⊖ 根据关系式 (1.1), 在没有电流的均质导体中产生电场或电势梯度 $\nabla V = \frac{L_{12}}{L_{11}} \nabla T$, 而导体两端之电势差 ΔV (热电动势),

$$\Delta V = - \int \frac{L_{12}}{L_{11}} \nabla T (x) dx = - \int k \nabla T (x) dx, \quad (1.3)$$

式中 $k = L_{12}/L_{11}$, 在一般情况下为温度的函数;

x ——沿导体长度上的坐标。

⊖ e_{AB} 的量值 (E_{AB} 随温度的变化速率) 也叫做热电动势的温度系数、塞贝克系数、灵敏度或热电偶的微分热电动势。

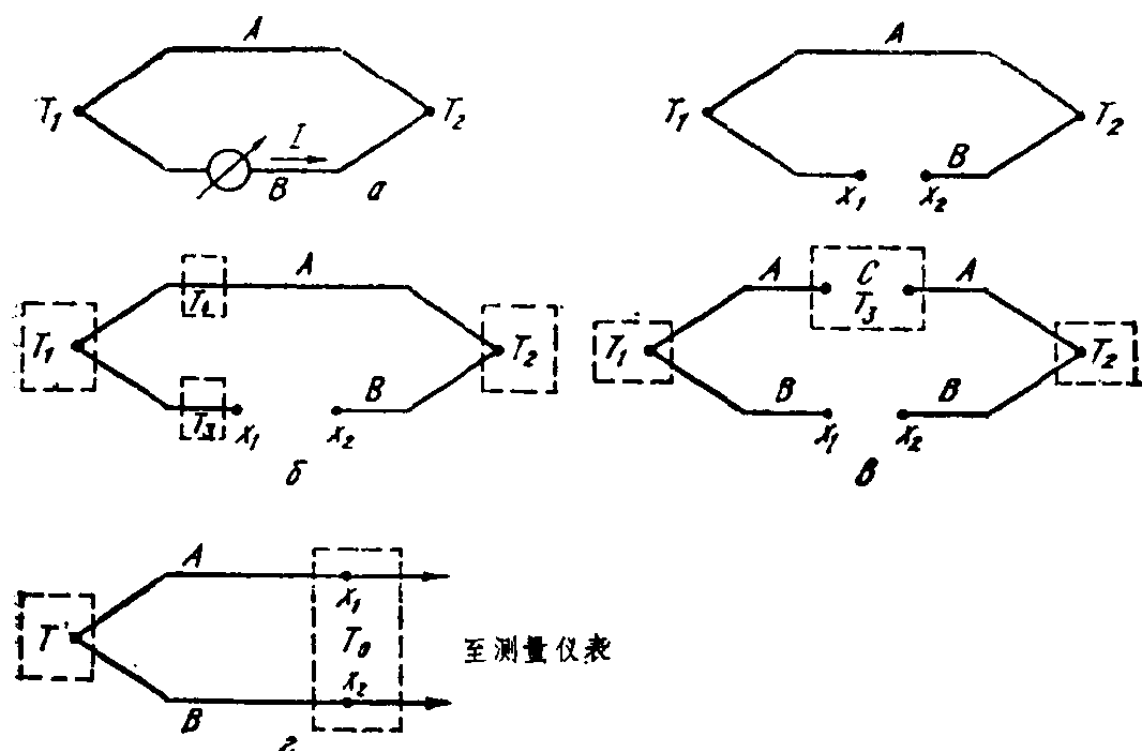


图 1.1 热电回路和热电定律

a—在闭合回路中的热电流 I 和在断开回路中的电势差 V ；б—均质回路的热电定律 $V_{X_1 X_2} = E_{AB}(T_1, T_2)$ ；B—中间金属的热电定律 $V_{X_1 X} = E_{AB}(T_1, T_2)$ ；Г—热电偶温度测量示意图。

用下面的公式确定：

$$Q_{\Pi} = \Pi I$$

式中 Π —珀尔帖系数。珀尔帖热和焦耳热不同，焦耳热和电流强度的平方成正比并且总是在导体中放出热量，而珀尔帖热的特点正相反，也就是说，随电流方向的不同可能是放热

也可能是吸热。

汤姆逊效应

汤姆逊效应是指在均质导体中流过电流 I 并沿导体存在温度梯度 ∇T 时的放热或吸热现象。单位时间内的汤姆逊热由下式确定：

$$Q_{\sigma} = 6 \nabla T I \quad (1.5)$$

式中 6 —汤姆逊系数。

在有电流流动的闭合回路中，当存在温度梯度时会产生所有三种热电效应，三种热电效应之间的关系由开尔文（Кельвин）比值确定：

$$6 = T dS/dT; \pi = TS, \quad (1.6)$$

式中 S —绝对微分热电动势。

由于通常是在没有电流时用热电偶测量温度，因此可以认为，热电偶工作时存在的主要效应是塞贝克效应，其它两种效应在这种情况下没有什么作用。

大量的热电回路性质的实验研究使人们有可能建立下面的三个经验性定律：

均质导体定律（马格努沙定律）在均质导体组成的闭合回路中，不可能靠温度差产生电流：

$$E_{AA}(T_2, T_1) = 0. \quad (1.7)$$

这一定律的结果说明，在两根不同导体组成的回路中，当回路的两个接点保持在两种不同的温度 T_1 和 T_2 时，热电动势与导体上的温度分布无关，而只与接点的温度有关（图1.16）。

中间金属定律 这一定律主要说明：如果整个回路都处于同一温度时，由各种金属组成的回路中的热电动势的代数