

热电偶测温

〔美〕P. A. 金齐

原子能出版社

热 电 偶 测 温

[美] P. A. 金 齐 著

陈道龙 译

陈丽姝 校

内 容 简 介

本书从使用的角度，比较全面地介绍了低温、中温及高温难熔金属和非金属热电偶，贵金属、廉金属及贵-廉金属混合式热电偶的特性，综述了通用的和特殊的热电偶及其材料和性能。书末附有热电偶类型、特性和延伸导线的文献资料。

本书可供从事热电偶测温工作的工程技术人员和科学研究人员参考，对于制造热电偶的生产厂及高等院校的有关专业人员亦有参考价值。

Thermocouple Temperature Measurement

P. A. Kinzie

A Wiley-Interscience Publication 1973

热 电 偶 测 温

[美] P. A. 金 齐 著

陈道龙 译

陈丽姝 校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787 × 1092 1/32 · 印张 11 · 字数 246 千字

1980年3月北京第一版 · 1980年3月北京第一次印刷

印数 001—9800 · 定价：1.50元

统一书号：15175 · 179

原 序

从事科学技术工作的人通常需要有关学科方面的参考书。当需要测量温度时，就会发现，有些这类参考书介绍的是一些常规技术，其中也包括热电测温的方法。然而对于热电测温问题，一般只讨论那些通常使用的热电偶，尽管有许多其它类型的热电偶适合于某些特定的用途。本书目的在于提供通用的及很少使用的这两类热电偶的一些综合性数据和参考文献，并为某些特殊要求的解决办法提供合适的资料。

近几年来热电偶的类型急骤增多，为避免混乱，提出了要实现更高程度标准化的某些建议。我希望这本书不致阻碍标准化工作的进展。这里选择的几种类型热电偶是应用于具有特殊要求的场合的，同热电偶应用的全部总数相比，在数量上它是很少的。另一方面，有了这些资料便于比较两个待取舍的方案，以便在可以选择通用热电偶时，优先选用它们，而不用那种不常见的热电偶。

热电偶通常按术语“贵金属”、“廉金属”及“高温或难熔金属”来分类，本书也采用了这种普通的分类方法，这可在目录中看出。然而，书中把贵-廉金属混合式热电偶单独列为一章，还把非金属热电偶列为一节，这样做是合适的。书中综述了每一种可以得到其数据的热电偶类型的使用特性。关于热电偶材料的其它一些物理特性方面的数据，只是做了非常简短而一般的讨论，因为这种类型的物理数据在工程手册及物理手册中比本书所能包含的要多得多。

概述一章扼要地评述了某些应用于实际测量的热电原

理，而且定义并讨论了在其它章节中用到的专门用语，以便弄清本书使用的概念和术语。这里不打算充分讨论基本原理，因为认为读者在这方面已经具备了某些一般性的基础知识，或者可以查阅有关的教科书或论文。

最后，在附录中有一节专门列出了比较重要的热电偶及其最独特的特性，并指出了那些通常使用的相当标准化的组合。附录中另外一节列出了有关这方面的评论性及综述性文章的目录。全部参考文献附在本书的末尾，可以用作书目索引。

P . A . 金 齐

于加利福尼亚州

阿卡迪亚

目 录

原序.....	i
第一章 基础知识概述.....	1
一、一些基本情况和原理.....	1
二、热电势率.....	4
三、实际热电偶的其它性能.....	6
四、通用热电偶.....	12
五、热电偶对其使用环境的要求.....	12
六、延伸导线和附件.....	15
七、参考资料用法.....	16
第二章 贵金属热电偶.....	19
一、贵金属的性质.....	19
二、热电偶贵金属的特性和处理.....	23
三、单体铂及二元铂合金热电偶.....	25
四、含铂的多成分系统.....	74
五、不含铂的单体金属及合金系统.....	90
六、其它各种贵金属的热电数据.....	104
第三章 贵-廉金属混合式热电偶.....	107
一、单体和二元合金系统.....	107
二、多成分系统.....	148
三、其它各种贵-廉金属的热电数据.....	153
第四章 低温和中温廉金属热电偶.....	155
一、通用材料.....	155
二、含铜的热电偶.....	157
三、不含铜的热电偶.....	181
四、其它各种廉金属的热电数据.....	217

35206

第五章 中温和高温廉金属热电偶及非金属热电偶	223
一、难熔金属	223
二、热电偶用的绝缘陶瓷	225
三、含钨及钨合金的热电偶	228
四、不含钨的金属热电偶	273
五、非金属热电偶	280
附录	303
A. 热电偶的类型和特性一览表	303
B. 热电偶名义成分中出现的各种元素	312
C. 热电偶的延伸导线	314
D. 评论及综述性文章目录	316
E. 正文中使用的缩写词一览表	318
参考文献	318

第一章 基础知识概述

一、一些基本情况和原理

T.J.西贝克(Seebeck)于1821年发现了热电现象,大约就在那个时候,欧姆(Ohm)进行了电阻的研究工作。根据亨特(Hunt, 1964)*文章所载,把热电效应应用于测量高温的第一个建议是由A.C.贝克雷尔(Becquerel)于西贝克发现了热电现象之后的五年内提出的。贝克雷尔的测量仪表是一根放在有热电流流过的闭合回路电磁场中的磁针。贝克雷尔由他的实验结果断定,铂和钯是作为温度测量用的最合适的配对材料。铂至今还广泛的用作测温元件和基准材料,其它材料可以和铂进行比较。钯只能在限定的范围内使用。

在图1-1的(a)中示出了贝克雷尔研究的那种类型的电路。假如 T_1 和 T_2 是恒定且不等的温度,而且假定导线是两段均质而不同的材料,那么在回路中就有恒定的热电流**。热电偶的大小取决于回路电阻,但产生热电流的西贝克电势是由材料分界处的两个接点温度和两种材料的成分确定的。电流流动的方向取决于哪一种材料的热电特性为正也取决于 $T_1 > T_2$ 或 $T_1 < T_2$ 。图中电流方向是任意假定的。

在回路中引入第三种材料C时,若这第三种材料也是均质的,并且新形成的两个接点处于相同的温度下,则可以通

* 全部参考文献均按ABC次序,列在书末。

** 真实材料决不是完全均质的,因此严格说来,这种假设只适用于理想条件。

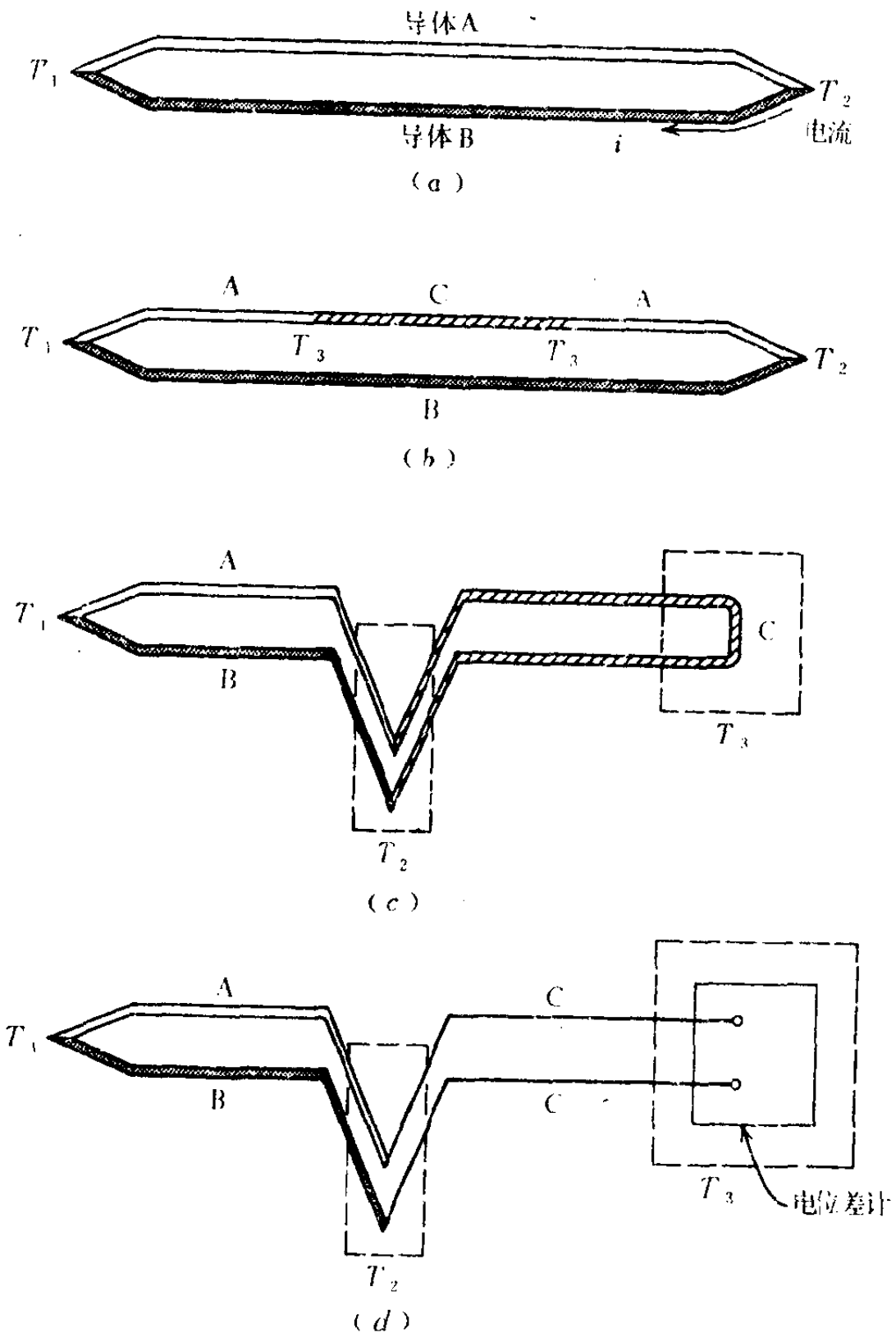


图 1-1 基本的热电回路(a); 引入第三种导体材料不会改变热电势(b); 在导体A, B 之间接入第三种导体不会改变热电势(c); 测量热电偶电势的实际电路(d)。

过实验直接证明引入第三种材料不会改变热电势。原则上讲，对于材料C的其它位置上的温度没有限制，温度可以改变但不会影响热电势。当然，回路电阻稍有变化都会改变回路的热电流。图1-1的(b)的线路可以推广到任意数目的附加材料，并且还可以指出，材料C的位置相对于两个原始接点来说是不重要的。图1-1的(c)是一个例子，在A、B材料之间引入第三种材料C，其中两个新接点处于温度 T_2 ，而材料C的一部分处于任意的温度 T_3 。

这些结果就是三条可论证的基本关系的结论，通常称为热电现象三定律。在罗塞(Roeser, 1941)和芬奇(Finch, 1962)的文章中讨论过这三条定律。在后一篇文章中芬奇利用基本原理叙述了带有三种不同导体的电路演变过程。在美国试验和材料协会(American Society For Testing and Materials)的热电偶手册(1970, P.12)中对实际使用的热电偶电路也进行了类似的讨论。

在图1-1d中示出了测量由热电偶A、B所产生的热电势的实际电路，其接点温度为 T_1 、 T_2 。假如要确定 T_1 ，那么作为参考温度的 T_2 必须是已知的，因为热电偶的电势是温差 $T_1 - T_2$ 的函数。一种简单而又满意地获得恒定已知温度 T_2 的方法是把参考接点保持在杜瓦瓶中，瓶中装有正在溶解的碎冰和水的搅拌均匀的混合物*。

可以应用图1-1d的电路来比较材料A对铂(材料B)的热电输出。使 T_2 保持在 0°C ，把另一接点放在已知的温度 T_1 下，那么用户可以作出一张热电势-温度的关系曲线或表格。虽然有时也用其它金属作对照材料，但是新型材料通常

* 通常把热电偶的两个接点称为热接点和冷接点，但冷接点不一定总是参考点，虽然一般惯例往往是指这种关系。

都以这种方式以铂作对照来进行检定。

在给定的热接点温度下，两种材料相对于铂的热电势之差给出了一种材料相对于另一种材料的热电势值。为了证明这一点，采用了如图1-2的电路，它表示以铂作对照的导体A与B，因此可以分别测出各自相对于铂的电势 V_a 与 V_b 。随后把测量仪表接到A，B的终端上，就可以得到由导体A、铂丝及导体B组成的线路两端的电势。现在铂丝只是作为第三种材料，它的两个接点处于相同的温度下，因此A，B两端的电势必定是仅由A与B组成的热电偶的电势，这个输出电势等于 $V_a - V_b$ 。若二者相对于铂的电势各为 $V_a = 1V$ ， $V_b = -2V$ ，那么净输出电势为 $1V - (-2V) = 3V$ 。

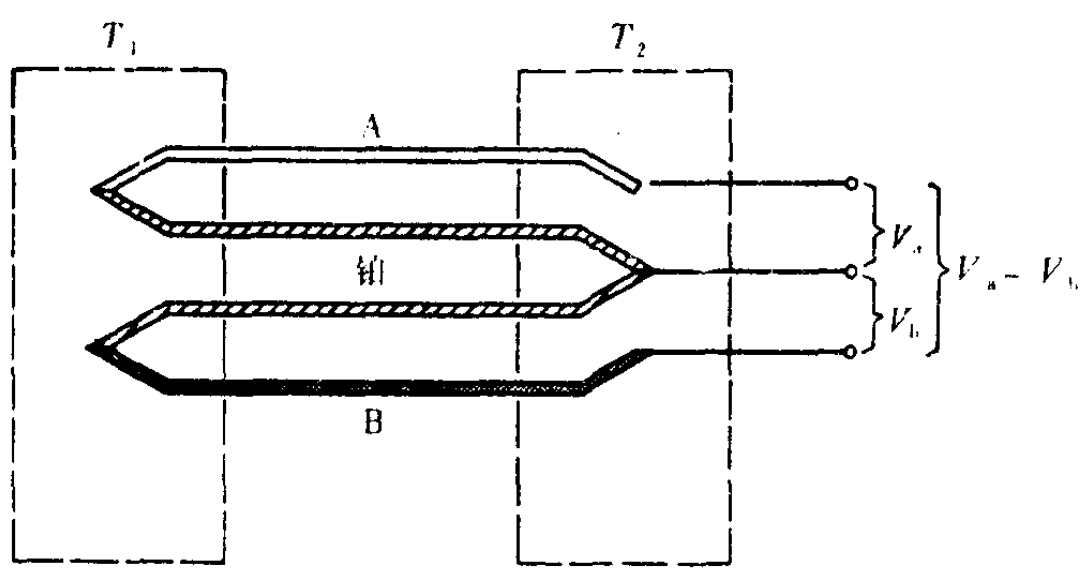


图 1-2 热电偶材料对铂的热电势和相互之间的热电势的关系

二、热电势率

构成热电偶的材料对是根据使用标准来选择的。对它的要求是在所要测量的温度范围内有合用的热电势-温度输出特

性。灵敏度或热电势率是衡量一对材料在这方面是有用或无用的一种标准。热电偶的热电势率 S 是输出电势对测点温度的变化率，简单地说，就是电势对温度的导数。它可以由电势-温度曲线的斜率求出；或者当 T_2 保持恒定， T_1 增加到 $T_1 + \delta T$ 时，直接测量1-1d电路所产生的小的电势变化量 δV 来求出热电势率。因此在给定的温度下， S 的数值近似为

$$S = \frac{\delta V}{\delta T}$$

或者，在 δT 非常小的极限情况下，由精确的关系式

$$S = \frac{dV}{dT}$$

表达。图1-1d中给定的那个温度 T_2 是一个固定的参考温度，那么热电偶的灵敏度就是在温度为 T_1 的接点处的热电势率。以前在大多数场合使用时认为 S 的数值低到不能用的热电偶，如今也可以使用，并能得到满意的结果，这是因为目前测量仪表灵敏度较高的缘故。热电势率只有几个微伏/°C的热电偶并不稀罕。

S 的大小几乎总是随温度而变化的，换句话说，灵敏度取决于温度。因此，除非把测温范围有意地取得很小，否则没有几种热电偶是线性的。有几种材料对的电势-温度曲线出现最大值和最小值，而且随着极性的变化可以通过零电势，这种异常的性质一般足以把这些热电偶从实际应用中排除掉。在抗化学腐蚀这样一些其它方面的性能很突出时，出现例外情况。

第二章到第五章在讨论大多数热电偶时，给出了热电势率的有代表性的数值。在许多情况下，除了电势-温度曲线之外得不到其它数据，因此在这种情况下，就用图解法确定在

给定温度点上的曲线斜率，或者在一定的温度范围内作出平均斜率，以此得出热电势率的数值，这样得到的数据通常只有一位或两位有效数值，其准确度是不高的。尽管如此，还是给出了这些结果，因为在实际使用过程中用它们来估计和比较热电偶的灵敏度还是有用的。

三、实际热电偶的其它性能

图1-1的热电偶回路中的每一种材料在所有的点上性质都相同，这是按照理想材料来讨论的，然而即便是最好的真实材料也不是到处都是均质的，在出现显著偏离平均值的地方，其结果相当于在回路中插入一段不同的材料。因此一支真实材料的热电偶，当沿其长度方向出现温度梯度时就可能产生误差电势。芬顿(Fenton, 1971)讨论了这类情况的错综复杂性，并指出以理想材料为依据的热电定律的概念可能使人误解。幸好，通常由于非理想性材料引入的误差很小，所以实际测量是有可能的。

热电性能的差异是由化学的和物理的这两种因素造成的。当制造的成分逐点变化时，或者在后来出现局部污染或成分有损耗的地方，都有化学方面的差异存在。当材料的结晶构造改变时造成了物理方面的差异，结晶构造的变化是下列因素造成的，即：热电偶丝最初的拉伸和热处理、加工期间的硬化，或者在使用期间遭受不等量的高温。

鲍威尔、凯伍德和本奇(Powell, Caywood and Bunch, 1962), 赫斯特(Hust)、鲍威尔和斯帕克斯(Hust, Powell and Sparks, 1971), 以及斯帕克斯和鲍威尔(Sparks and Powell 1971, p. 19)的文章根据所涉及到的导体长度, 按照不同的分类方

法讨论了这些效应。本书所用的分类体系与他们的有点相似，即长度大约在20厘米以内的小范围内的效应称为不均匀性，而中等范围或大范围内的效应则划规为非一致性。

不 均 匀 性

在图1-1 b中，假定材料C的长度就是导体A中的不均匀长度。那么当材料C的两端处于同样的温度 T_3 时，由材料C产生的误差就等于零；然而当材料C的两端有温差 ΔT 存在时，就产生了一个正比于 ΔT 的误差电势*。这种误差电势的大小还取决于材料C的热电势率与材料A的热电势率差别有多大。这是一个简单的概念，然而要获得一些材料的实用数据，并在使用期间应用这些数据，却是一件非常难的事。

对一些比较普通的热电偶材料的均匀性进行过研究。但大多数数据是由简单的实验比较得到的，根据这些实验，在一组给定的条件下从几种类型热电偶中选出了最为均匀的热电偶。因为大多数材料几乎都没有什么详细的数据，因此本书将只包括“相互比对”的不均匀性数据；“不均匀性”这个术语适用于长度大约为20厘米或更短些的导体内的效应。

在新买到的热电偶丝中可能呈现不均匀性，但旧的热电偶丝在使用过程中由于各种污染作用，或者仅仅由于导体的某些部分在使用期间不可避免地会有热处理量的差别（这和它们所处的位置有关），那么出现不均匀性就更为经常或者不均匀性程度变得更加明显。

在使用期间出现的不均匀性可能影响到使用后取出作检定。如果用后取出来的热电偶丝的沿线温度分布和使用条件

* 假如材料C本身是均匀的，那么这种关系是正确的。一短段真实的材料可以近似为这种条件。可以应用加法技术来模拟较长的长度。

下的温度分布不完全相同，那么使用后取出来作的检定结果可能不会和就地检定的结果相同。例如，如果重新检定是用当时处于小温度梯度区内由不均匀加热所产生的不均匀段进行的，那么使用期间出现的不均匀性误差在重新检定时将不再出现，结果把热电偶错误地断定为满意的。因此就导致了通常的建议：热电偶一旦安装好，就不要再变动了，并且尽可能地就地进行检定。否则，最好在安装之前就进行检定*。

一 致 性

在沿热电偶丝的长度方向上，材料性能有大范围的和中等范围的变化一般会影响到长丝热电偶的热电特性，或者影响到由不同组或不同批材料做成的热电偶的热电特性。在非金属热电偶情况下，由某一批原材料造的棒或管之间以及不属一批料的导体之间也表现出有类似的变化。在沉积过程的同一次作业中制作的薄膜热电偶可以相互进行比较，或者可以同另一次作业得到的类似结果相比较。可以预料，无论制造过程怎样，由同一批材料制造的热电偶的特性通常要比不同批材料制造的热电偶特性互相吻合得更好些。所有这些特性将以“一致性”这个术语来讨论，该术语定义为在特定温度下热电偶的输出偏离标准热电偶输出(或几支热电偶试样的平均输出)的百分误差。

不稳定性 and 漂移

热电偶的输出电势和热电势率在一段时间内有可能发生

* 甚至使用期间布线位置有微小变化也可能造成热电偶输出的变化。可通过热电偶在一种特殊炉子或其它热源中插入深度的变化及其对热电偶电势的影响来进行这类误差的研究。

变化，这种变化是由一种或多种因素造成的。在温度梯度很陡的区域中不均匀性的程度或性质有变化是极为平常的事情。不管起因如何，热电偶输出在短期内的变化都称作为不稳定性。本书对于几分钟到 1 小时时间内出现的变化都用“不稳定性”这个术语。通常使用的其它术语还有“短期漂移”、“偏移”或“波动”。术语“漂移”在这里定义为暴露时间大于 1 小时时输出的长期变化量，这也称作为检定值的偏移、偏离检定、或者简单地称作为检定值的变化。

重 复 性

“重复性”、“精密度”或“再现性”在描写下述情况下所观察到的误差时可以通用：重复测量某特定的标定点；或者为重新建立先前的一组条件，而产生某个温度，该温度的大小可以不必精确已知，但是条件要求严格地可以重复。这里的“重复性”定义为在特定的温度条件下，热电偶电势的单次测定值和同样的一组测定值的平均值之间的差别，把它表示成平均电势的百分数或表观温度差。在那些不可能进行重新标定的实际应用中，重复性的测量结果是判断热电偶的工作是否令人满意或其品质是否恶化的唯一准则。

十分明显，不稳定性会导致重复性变坏，而且如果两次测量之间的时间间隔太长，那么漂移也会影响结果的重复性。因此不稳定性，重复性和漂移这三个量往往是相互有关系的。然而，如果热电偶的稳定性高，而且测量是在短期内进行的，那么重复性就可以用来作为热电偶性能或整个测量系统性能的一种度量，或者作为精密地复现一个检定点或复现任意温度条件的能力的一种度量。

准 确 度

广义来说热电偶的准确度是指测量某特定温度时的总误差，并以该温度的百分数表示(或者以热电偶最高额定温度、检定温度或使用温度的百分数表示，这取决于讨论中用到的是哪种术语)。在测量某特定的温度时，也可以用准确度来表示绝对误差($^{\circ}\text{C}$ 或 K)。热电偶的准确度最好是这样的：对于某种确定类型的热电偶，经过实验室条件下精密检定之后，在最佳的使用条件下测出温度，其误差小于 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 或 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。遗憾的是，要达到这样的准确度需要花费时间，而且需要贵重的仪表；另一方面，实际使用很少要求有这样的准确度，因此可以采用一些比较经济而适用的方法。

显然，用户可以决定放宽对检定方法的要求，使用不太准确但比较方便的检定设备，取少数几个点，使用比较简单的曲线拟合法等。更为重要的是，可以从所用的全部热电偶中只抽出少数几支来进行检定。这就要求用户能够作出或搞到关于给定的一批热电偶丝一致性的资料，如果需要的话还要能搞到各批热电偶丝一致性的资料。

对工业中使用的热电偶要求既方便又经济，因而就需要为最广泛使用的材料对制定出检定值的标准对照表。这些表是根据大量的高精度测量得到的检定数据的平均值编制的(通常采用几家不同厂商的样本)。因此，一张表格不是单个热电偶的检定结果，而是一组有代表性的数据，并且可以在一定的误差范围内和用户的热电偶数据相符合。这些表格一经公布，生产热电偶材料的厂商就应该在制造与质量监督方面采取措施，保证它生产出来的热电材料和热电偶探头在指定的误差范围内连续地与标准表相符合。中温热电偶的典型