

测温热电偶应用手册

美国材料与试验协会温度测量E-20委员会 主编
和热电偶第Ⅱ小组委员会

机械工业出版社

测温热电偶应用手册

美国材料与试验协会温度测量E-20委员会
和热电偶第IV小组委员会 主编

卢锦宝 译

金元生 校

目 录

第1章 引言	1
第2章 热电测温原理	3
2.1 基本关系式的发展史	3
2.1.1 塞贝克	3
2.1.2 珀尔帖	5
2.1.3 汤姆逊	6
2.1.4 中间小结	7
2.1.5 开尔芬关系式	8
2.1.6 翁萨格关系式	11
2.2 热电回路定律	14
2.2.1 均质金属定律	15
2.2.2 中间接入金属定律	15
2.2.3 连续或间隔温度定律	15
2.3 基本的热电回路	17
2.4 文献目录	19
2.4.1 早期历史文献	19
2.4.2 近期参考文献	20
2.5 术语表	20
第3章 热电偶材料	22
3.1 普通热电偶的类型	22
3.1.1 一般应用数据	23
3.1.2 热电极材料的性质	27
3.2 延伸导线	37
3.2.1 一般情况	37
3.2.2 误差的原因	39
3.3 非标准化热电偶类型	42

3.3.1 铂类型	43
3.3.2 铱—铑类型	53
3.3.3 Platine1 (皮拉蒂尼尔) 类型	53
3.3.4 镍—铬类型	56
3.3.5 镍—钼类型	61
3.3.6 钨—铼类型	63
3.4 高温下的适应性问题	67
3.5 参考文献	69
第4章 热电偶元件与制造	70
4.1 温度感受元件的组装	71
4.2 非陶瓷绝缘	72
4.3 硬化耐热陶瓷绝缘套管	75
4.4 保护套管	78
4.4.1 影响选择保护套管的因素	78
4.4.2 保护套管的一般结构	79
4.5 线路的连接	81
4.6 热电偶装置总成	82
4.7 保护套管选用指南	83
4.8 参考文献	92
第5章 套装陶瓷绝缘热电偶	93
5.1 一般见解	93
5.2 构造	94
5.3 绝缘	97
5.4 热电偶导线	99
5.5 套管	99
5.6 套管、绝缘和热电偶导线的组合	102
5.7 基本材料的限制因素	105
5.8 试验	106
5.9 测量接点	111

IV

5.10 终端装置	113
5.11 成品热电偶的安装	114
5.12 套装陶瓷绝缘热电偶的应用	115
5.13 参考文献	118
第6章 电动势的测量	120
6.1 一般见解	120
6.2 电位计的原理	121
6.2.1 电位计的线路	122
6.2.2 标准电池	123
6.3 精密的电动势测定法	124
6.3.1 实验室高精密电位计	124
6.3.2 工厂用精密电位计	125
6.3.3 便携式精密电位计	125
6.4 半精密电动势测定法	126
第7章 参考接点	127
7.1 一般见解	127
7.2 参考接点的技术	128
7.2.1 固定的参考温度	128
7.2.2 电流补偿	132
7.2.3 参考接点的机械补偿	133
7.3 误差的原因	134
7.3.1 浸入误差	134
7.3.2 电流误差	135
7.3.3 导线的匹配误差	135
7.4 参考文献	136
第8章 热电偶的校准	137
8.1 一般见解	137
8.1.1 温度标尺	137
8.1.2 工作标准	142

8.1.3	退火	144
8.1.4	电动势的测量	145
8.1.5	均匀性	146
8.1.6	一般的校准方法	147
8.1.7	校准的不准确度	149
8.2	使用固定点进行校准	152
8.2.1	凝固点	153
8.2.2	熔点	154
8.3	使用比较方法进行校准	154
8.3.1	实验室炉	155
8.3.2	搅拌液浴	159
8.3.3	固定装置	160
8.4	插入法	161
8.5	单体热电极的材料	168
8.5.1	实验试样	169
8.5.2	工作标准	169
8.5.3	参考接点	169
8.5.4	测量接点	169
8.5.5	提供实验温度的装置	170
8.5.6	电动势的指示器	170
8.5.7	试验程序	171
8.6	参考文献和书目	172
第9章	安装效应	174
9.1	流体中的温度测量	174
9.1.1	反应灵敏度	174
9.1.2	修正	176
9.1.3	热电偶套管	178
9.1.4	热电偶装置的热分析	178
9.2	表面温度的测量	180

VI

9.2.1 一般情况	180
9.2.2 安装方法	181
9.2.3 误差的原因	187
9.2.4 误差的确定	188
9.2.5 使误差最小化的措施	190
9.2.6 常用的表面热电偶	190
9.3 参考文献	193
第10章 热电偶的参考表格	197
10.1 热电偶的类型和误差极限	197
10.1.1 热电偶的类型	197
10.1.2 误差极限	199
10.2 热电偶的参考表格	199
10.3 平稳的温度和电动势关系的产生方法	200
10.3.1 保持平稳的温度和电动势关系的重要性	200
10.3.2 产生的方法	200
10.4 参考文献	330
第11章 低温实验法	331
11.1 概述	331
11.2 材料	331
11.3 参考表格	333
11.4 参考文献	345
第12章 文献目录	346
12.1 前言	346
12.2 文献目录	346
12.3 期刊名称代号	363
第13章 名词解释	366

第 1 章 引 言

第一版 · 1970年

这本手册是由 ASTM(美国材料与试验协会)有关温度测量的 E-20委员会第 IV 小组委员会编制的。E-20委员会的责任包括: 编制一部涉及有关测温方法的精度、应用和实用性等各方面的综合参考书。这本手册所论述的就是这一职责中的热电偶部分。

手册内容包括原理、线路、标准电动势 (emf) 表格、稳定性和适用性数据、安装技术以及其它为帮助热电偶的新老用户所必需的知识。虽然预定这本手册是综合性的, 但是并不足以能解决与应用有关的所有问题。在这种情况下, 为了进一步帮助使用者, 而编入了大量的参考文献和目录。除了介绍技术知识外, 还试图适当地面向未来的热电偶用户。因此, 我们希望读过本手册的人将比未读过者少犯错误。

在本手册当中, 不论阐述了多少情况, 也不管保留百分之几, 必须牢记一个简单而重要的事实, 即热电偶报出的温度只是它“感受”到的, 这也可能是我们关心的温度, 也可能不是, 否则, 一切都将是徒劳的。热电偶要受周围环境的影响, 而且将趋于同整个环境而不仅是它的一部分取得热平衡。因而在用其它方法查明之前, 应把每个热电偶安装的环境都看成是个独特的条件。如果不是这样做的话, 设计人员也许会忽略一些异常的、意外的影响。

所有通用的温度传感器, 在个别特殊应用场合, 为什么要选用热电偶呢? 这是因为考虑到它有许多优越性: 从物理

学的角度讲,热电偶本来很简单,只有两根导线连接在测量端;根据使用寿命的预定期、漂移特性和反应时间的要求,可以把热电偶制造成大的或者小的;它不但灵活和坚固,而且一般说来,容易进行操作和安装;热电偶通常适用于很大的温度范围,并在这个温度范围内具有合理的线性输出;热电偶不同于许多其他温度传感器,它没有自热问题;在实践中,在一定误差范围内,同类热电偶可以互换;此外,热电偶材料价格适中,易于采用,在多数情况下,费用很少。

手册的大部分用来讲述材料特性和讨论应用技术。其每个章节对理解热电偶的应用都很重要,应给予仔细的研究,不应和使用脱节。应要求用户在各方面都能加以注意,这是总的宗旨。

第二版·1974年

在筹编这版手册中,委员会力争把对用热电偶测温有很大影响的四个重要变化内容编进去。在1968年,第一版正在筹编阶段,国际实用温度标尺已经进行了更改。这个新的标尺(IPTS-68)现已纳入国家标准,为了能反映这一点,本版的第8章已重新编写。在1972~1973年中,国家标准局发布了新的热电偶对照表,因此,第10章作了修订,以便编入工业上最常用的各种热电偶的最新温度—电动势的对照表。国家标准局还以相同的方式,发布了供计算机应用而制定新对照表值的新方法,这些作为温度函数给出电动势的幂级数关系,现编入第10章第3节中。最后,热电偶材料成分有了一些重要的变化,这些变化在手册各适当的章节中都作了说明。委员会更致力于改正第一版中的各种错误,并在第12章中提供了更完全的书刊目录。

第2章 热电测温原理

热电效应原理或理论的基础，不是由一个人在一个时期内确定下来的，而是从A. 伏打 (Alessandro Volta) 开始，由许多科学家经多年工作才建立起来的。A. 伏打在 1800 年推断出两种不同金属的接触是致使伽伐尼接叉 (Galvani's frog) 产生抽动电流的原因的结论，这个结论是热电偶原理的先驱。其他人的发现都是在这个基础上建立的，例如塞贝克 (T. J. Seebeck 1821)、珀尔帖 (J. C. A. Peltier 1834) 和汤姆逊 (W. Thomson) 及随后的开尔芬 (L. Kelvin 1848~1854)。在这同期，傅里叶 (J. B. J. Fourier) 发表了基本热传导方程 (1821)，欧姆 (G. S. Ohm) 发现了著名的电传导公式 (1826)，焦耳 (J. P. Joule) 建立了热力学第一定律和重要的 I^2R 热效应原理 (1840~1848)，以及克劳修斯 (R. J. E. Clausius) 发表了热力学第二定律的原理，并引进了熵的概念 (1850)。

2.1 基本关系式的发展史

2.1.1 塞贝克

塞贝克在观察与铋—铜和铋—锡线路相关联的电磁效应中，发现有热电流存在。他的试验表明，当将组成闭合回路的两种金属的两个接点放在不同的温度中时，就产生一个净热电动势，并由这个热电动势引起一种连续的电流。

塞贝克效应涉及的是热能向以电流形式表现为电能的

基本转变。塞贝克电压指的是零电流条件下的热电偶所形成的净热电动势。塞贝克电压 E_s 的方向和大小，决定于两个接点的温度和组成热电偶的材料。在特定的 A 和 B 材料结合中，对一个很小的温差，其关系式是：

$$dE_s = \alpha_{A,B} dT \quad (1)$$

这里的 $\alpha_{A,B}$ 是一个比例系数，称为塞贝克系数（通常称为热电功率） $\ominus$ 。塞贝克系数一般用以下两种方法之一求得：

(1) $\alpha_{A,B}$ 作为相对塞贝克系数 α_{AR} 和 α_{BR} 的代数和求出， α_{AR} 和 α_{BR} 是构成热电偶的两种材料 A 和 B ，分别相对于任意一种材料 R ，在给定温度和温差下所获得的电动势。(2) 对一个给定的参考温度 T_R ，按照下列关系式，用微分法求出 E_s 对 T 的系列数值，再列表。

$$E_s = \int_{T_R}^T \alpha_{A,B} dT \quad (2)$$

无论用哪种方法，对一个给定的材料结合，塞贝克系数代表的均是单位温差引起的热电动势的净变量，即

$$\alpha_{A,B} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E_s}{\Delta T} = \frac{dE_s}{dT} \quad (3)$$

因此，如果用校准法决定出 $E = aT + 1/2bT^2$ ，则有 $\alpha = a + bT$ 。根据试验关系式的有效性注意到：

$$E_s = \int_{T_2}^T \alpha dT = \int_{T_1}^T \alpha dT - \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT \quad (4)$$

式中 $T_1 < T_2 < T$ ，这表明 α 完全同所采用的参考温度无关。换句话说，在一个给定材料的结合中，塞贝克系数仅仅是温度的函数。

$\ominus$ 也叫做温差电势——译注。

2.1.2 珀尔帖

珀尔帖在从外部向塞贝克的铋—碲热电偶导入小电流时，发现了特殊的热效应。他的试验表明，当外部小电流在同一方向上通过两种不同金属的接点时，接点被冷却（它起退热作用），因而从周围吸热。当电流方向相反时，接点被加热（它起热源作用），因而向周围放热。

珀尔帖效应同热的可逆吸收或可逆放出作用有关，这种现象通常在一种电流通过两种不同金属之间的接点时发生（一些金属的结合，在某些温度下，有一些热电中性点，很明显，在这些点上没有珀尔帖效应）。无论电流是从外部导入，还是热电偶本身感应的，都发生珀尔帖效应。早期就已发现珀尔帖热与电流成比例关系，可以写成：

$$dQ_p = \pi I dt \quad (5)$$

式子中的 π 是一个比例系数，通称珀尔帖系数或珀尔帖电压。注意 π 代表的是可逆热，这种热是当单位电流在单位时间内通过接点时在接点处被吸收或被放出的，并且它有与电压相同的量纲。珀尔帖电压的方向和数值取决于接点温度和组成接点的材料，但是，在一个接点的 π 同别的接点温度无关。

接点的外部加热或者冷却，导致珀尔帖效应的逆变向。即使没有各种别的热电效应，当一个接点温度（参考接点）保持恒定，其它接点温度由外部加热而上升时，也会产生单向的净电流。如果这个接点温度由外部冷却而低于参考接点温度时，那末，电流的方向将是相反的。由此看来，珀尔帖效应和塞贝克效应有密切关系。珀尔帖自己观察到一个热电接点的热吸收或释放的速率，在一定的电流情况下，取决于两种材料的塞贝克系数 α 。

2.1.3 汤姆逊

把 α 和 π 用绝对温度联系起来的问题就有待于汤姆逊（见下面讨论的开尔芬关系式）来说明了（现在我们该适当地提一下珀尔帖热效应产生一个与热电流相反的电位差，这样就否定了永恒运动的问题）。汤姆逊得出了一个值得注意的结论，即电流产生的不同热效应，取决于它在同一金属中从热到冷或从冷到热的通过方向。汤姆逊通过把热力学新原理（当时的）应用到热电偶上，并且（不客气地讲）不顾不可逆的 I^2R 和热传导过程而进行推论得出，如果电流只产生可逆的珀尔帖热效应，那末净珀尔帖电压将等于塞贝克电压，并和热电偶的接点温差成线性比例关系。

这个推论导致与所观察到的特征（即 $dE_s/dT \neq \text{常数}$ ）相矛盾的结果，所以汤姆逊推断净珀尔帖电压不是热电偶回路的唯一电动势源，而且对单个导体本身来说，只要把它置于一个纵向的温度梯度内，必定也会产生电动势（当时贝奎雷尔（Becquerel）已经发现了一个热电中性点，即 $E_s = 0$ ，对铁—铜偶来说约在 280°C 。汤姆逊赞同贝奎雷尔的结论，并由此阐述了他的热力学推论）。

汤姆逊效应和热的可逆吸收或放出作用有关，每当有电流通过一个保持着一定温度梯度的均质导体时，不管这个电流是从外面导入的，还是由热电偶本身感应的，都会出现这种热。导体单元体积内的汤姆逊热的吸收量或放出量和温差及电流成比例关系，即

$$dQ_r = \pm \sigma dT I dt \quad (6)$$

式子中的 σ 是一个比例系数，叫做汤姆逊系数。汤姆逊把 σ 叫做电的比热，因为 σ 和一般热力学的比热 c 很类似。注意 σ 是代表单位温差通过单位电流吸热或放热的速率，而 c 代

表单位温差在单元质量上热传导的速率。汤姆逊系数也可看作是代表每单位温差的电动势，因此，在一个导体中产生的总汤姆逊电压可以表示为：

$$E_T = \int_{T_1}^{T_2} \sigma dT \quad (7)$$

它的方向和数值取决于温度高低、温差大小和材料特性。注意汤姆逊电压不能单独在组成闭合回路的一个均质导体中维持电流，因为在从热端到冷端的两个线路上会产生相等和相反的电动势。

紧接着他的启发式推论之后，汤姆逊间接地论证了预想的汤姆逊电动势的存在。他把外电流通入一个由承受温度梯度的均质导体组成的闭合回路，发现了由于从冷端到热端或从热端到冷端的线路中可逆性汤姆逊热的影响，使 I^2R 热可能略有增加或减少，而这取决于电流方向和试验的材质。

2.1.4 中间小结

总之，每当使至少由两种不同金属组合的回路接点置于不同温度时，就会产生热电流。这个温差始终伴有不可逆的傅里叶热传导，而电流的通过始终伴有不可逆的焦耳热效应。同时，电流的通过始终在不同金属的接点上伴有可逆的珀尔帖热效应或冷效应，而累计温差及电流的通过始终沿导体伴有可逆的汤姆逊热效应或冷效应。这两个可逆的加热—冷却效应是构成塞贝克净电动势的四个不同电动势的综合表现：

$$\begin{aligned} E_S &= \pi_{A,B}|T_2 - \pi_{A,B}|T_1 + \int_{T_1}^{T_2} \sigma_A dT - \int_{T_1}^{T_2} \sigma_B dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{A,B} dT \end{aligned} \quad (8)$$

通过开尔芬关系式可把 α 、 π 、 σ 这三个系数联系起来。

2.1.5 开尔芬关系式

假定可以完全忽视不可逆的 I^2R 热和热传导效应（实际上，只能尽量使它们减到最小，因为如果减小导热率，一般就提高了电阻率，反之亦然），那末在有电流情况下为保持平衡，热电偶所需热量的净吸收率是：

$$q = \frac{Q_{\text{净}}}{t} = \left[\pi_2 - \pi_1 + \int_1^2 (\sigma_A - \sigma_B) dT \right] I = E_s I \quad (9)$$

这是同热力学第一定律一致的，根据这点，热和功是可相互转换的。因此，吸收的净热量就应等于电所做的功，或者就单位电荷量来说，应等于塞贝克电动势 E_s ，它可以用微分式表示为：

$$dE_s = d\pi + (\sigma_A - \sigma_B) dT \quad (10)$$

热力学第二定律也可以应用于热电偶回路，再把单位电荷量看成：

$$\Delta S_{\text{rev}} = \sum \frac{\Delta Q}{T_{\text{abs}}} = 0 \quad (11)$$

上式中 ΔQ 是指吸收的净热量的各分量（即 E_s 的各分量）， T_{abs} 是指在此温度下热量传导系统边界的绝对温度。方程式 (11) 可用下面的微分式来表示：

$$dS_{\text{rev}} = d\left(\frac{\pi}{T}\right) + \frac{(\sigma_A - \sigma_B)}{T} dT = 0 \quad (12)$$

把热力学第一和第二定律的微分式联系起来，我们就得到开尔芬关系式：

$$\pi_{A,B} = T_{\text{abs}} \left(\frac{dE_s}{dT} \right) = T_{\text{abs}} \alpha_{A,B} \quad (13)$$

$$(\sigma_A - \sigma_B) = -T_{abs} \left(\frac{d^2 E_s}{dT^2} \right) \quad (14)$$

当作为 T 的一个函数而求得 E_s 时, 我们由上述关系式可以确定 α 、 π 和 $\Delta\sigma$ 。因此, 如果取

$$E_s = aT + 1/2bT^2 + \dots \quad (15)$$

代表热电偶的热电特性, 它的参考接点保持在 0°C 温度, 并且通过校准数据对应的曲线获得了系数 a 和 b , 则有:

$$\alpha = (a + bT + \dots) \quad (16)$$

$$\pi = T_{abs} (a + bT + \dots) \quad (17)$$

$$\Delta\sigma = -T_{abs} (b + \dots) \quad (18)$$

在表 1 中列举了应用这些系数的实例。

表 1 应用于热电偶的各热电量的确定

已知, a 和 b 两个常数是相对铂并经方程 (15) 确定:

金属	a , $\text{V}/^\circ\text{C}$ ①	b , $\text{V}/(^\circ\text{C})^2$ ①
铁 (Fe)	+16.7	-0.0297
铜 (Cu)	+2.7	+0.0079
康铜 (Con)	-34.6	-0.0558

作为实例, 考虑以下材料的结合: 铁—铜及铁—康铜, 测量接点为 200°C , 参考接点为 0°C 。

铁—铜

$$a_{\text{Fe}-\text{Cu}} = a_{\text{Fe}} - a_{\text{Cu}} = 16.7 - 2.7 = 14 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

$$b_{\text{Fe}-\text{Cu}} = b_{\text{Fe}} - b_{\text{Cu}} = -0.0297 - 0.0079$$

$$b_{\text{Fe}-\text{Cu}} = -0.0376 \mu\text{V}/(^\circ\text{C})^2$$

铁—康铜

$$a_{\text{Fe}-\text{Con}} = a_{\text{Fe}} - a_{\text{Con}} = 16.7 - (-34.6) = 51.3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

$$b_{\text{Fe}-\text{Con}} = b_{\text{Fe}} - b_{\text{Con}} = -0.0297 - (-0.0558)$$

$$b_{\text{Fe}-\text{Con}} = 0.0261 \mu\text{V}/(^\circ\text{C})^2$$

由于塞贝克电压 $E_s = aT + 1/2bT^2$, 所以将已知数代入

铁—铜

$$E_s = 14(200) + 1/2(-0.0376)(200)^2$$

$$E_s = 2048 \mu\text{V}$$

(续)

铁—康铜

$$E_s = 51.3(200) + 1/2(0.0261)(200)^2$$

$$E_s = 10782\mu V$$

注意：材料的不同结合会给出很大不同的热电动势

现在我们开始写出 α 、 π 和 $\Delta\sigma$ 的式子，说明怎样由各个电动势累计而产生(净)塞贝克电动势：由于 $\alpha_{A,B} = \alpha_{A,B} + b_{A,B}T$ = 塞贝克系数，所以

铁—铜

$$\alpha_0 = 14 + (-0.0376)(0) = 14\mu V/^\circ C$$

$$\alpha_{200} = 14 + (-0.0376)(200) = 6.48\mu V/^\circ C$$

铁—康铜

$$\alpha_0 = 51.3 + 0.0261(0) = 51.3\mu V/^\circ C$$

$$\alpha_{200} = 51.3 + 0.0261(200) = 56.52\mu V/^\circ C$$

注意两种结合的塞贝克系数(热电功率)有很大差别，这说明其热电动势的差别

$$E_s = \int_{T_c}^T \alpha_{A,B} dT$$

由于 $\pi_{A,B} = T_{A,B}\alpha_{A,B}$ = 珀尔帖系数 = 珀尔帖电压，所以

铁—铜

$$\pi_0 = 273(14) = 3822\mu V$$

$$\pi_{200} = 473(6.48) = 3065\mu V$$

铁—康铜

$$\pi_0 = 273(51.3) = 14005\mu V$$

$$\pi_{200} = 473(56.52) = 26734\mu V$$

要注意在铁—铜结合的情况下，是 $\pi_{\text{冷}} > \pi_{\text{热}}$ ，而在更为通用的铁—康铜结合中却是 $\pi_{\text{热}} > \pi_{\text{冷}}$ 。

由于 $\Delta\sigma_{A,B} = -b_{A,B}T$ = 汤姆逊系数，并且

$$E_T \int_{T_{A,B}}^{T_{B,A}} \Delta\sigma dT = \frac{1}{2}b_{A,B}(T_{A,B}^2 - T_{B,A}^2) = \text{汤姆逊电压，所以}$$

铁—铜

$$E_T = -\frac{0.0376}{2}(273^2 - 473^2) = 2805\mu V$$

铁—康铜

$$E_T = \frac{0.0261}{2}(273^2 - 473^2) = -1947\mu V$$