

# 贵金属铠装热电偶的发展及应用

张健康, 刘毅\*, 李伟, 虞坤, 许昆, 罗锡明  
(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

**摘要:** 贵金属铠装热电偶具有特殊的结构和特性, 对套管、偶丝、绝缘材料进行了介绍, 列出了贵金属铠装热电偶相关标准, 并介绍了其应用领域。对贵金属铠装热电偶的发展方向进行了展望。

**关键词:** 金属材料; 铂基合金; 铠装热电偶

**中图分类号:** TP212.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0023-05

## The Development and Application of Armored Thermocouple of Precious Metals

ZHANG Jiankang, LIU Yi\*, LI Wei, YU Kun, XU Kun, LUO Ximing  
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,  
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** The armored thermocouple of precious metals have special structures and properties. The thermowell, thermocouple wires, insulation material were introduced, the standards were listed and the applications of armored thermocouple of precious metals were described. Lastly, the development trends of armored thermocouple of precious metals were proposed.

**Key words:** metal materials; platinum alloy; armored thermocouple

贵金属热电偶具有测温准确度高、稳定性好, 测温区宽, 使用寿命长等优点, 被广泛应用于钢铁、冶金、石油化工、玻璃纤维、电子、航空和航天等领域。但是贵金属热电偶在高温环境下强度降低, 对环境污染敏感, 难以适应在复杂环境下或空间狭窄区域要求弯曲且热响应时间短的场所。

贵金属铠装热电偶是在贵金属热电偶的基础上发展出的一种新型测温材料, 其采用氧化镁或其它绝缘材料, 将偶丝和绝缘材料装配在一根贵金属合金管中经反复拉拔和退火处理, 加工成一体的细长的不可拆卸的坚固实体, 其具有抗振动、耐高压、耐介质化学腐蚀、能弯曲、响应时间短和坚固耐用等优点。我国对贵金属铠装热电偶的研制工作起步较晚, 主要对贵金属铠装热电偶的外套管材料、绝缘材料、偶丝材料的选取, 铠装热电偶的加工工艺,

贵金属铠装热电偶的性能等方面开展了一些研究工作, 但相关的文献报道较少。

## 1 贵金属铠装热电偶的结构和特性

### 1.1 贵金属铠装热电偶的结构

贵金属铠装热电偶主要由贵金属套管、绝缘材料、偶丝材料构成, 通常在贵金属外套管和偶丝之间充填氧化镁或其它绝缘材料, 在保持高温绝缘的情况下使偶丝处于气密状态, 从而防止由于空气或高温下气体使热电偶腐蚀和劣化。图1为贵金属铠装热电偶的断面结构示意图。贵金属铠装热电偶的热端可作成接壳式、绝缘式、露端式以及用于测量高速瞬变气流温度的带阻滞室式, 如图2所示。

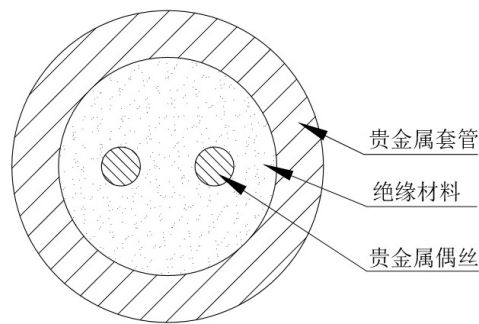
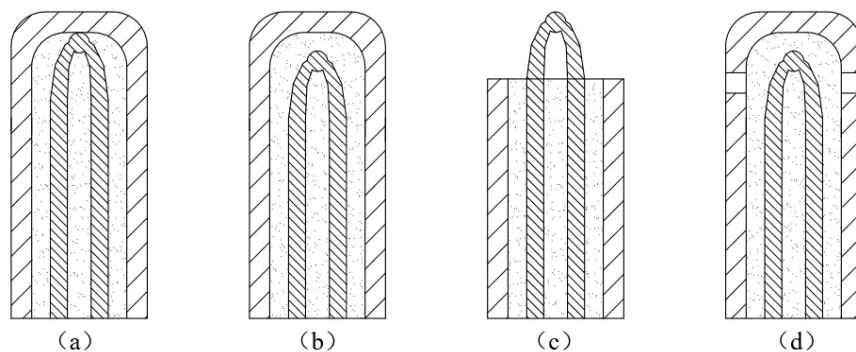


图 1 贵金属铠装热电偶断面结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the cross-section of armored thermocouple of precious metals



[(a). 接壳式; (b). 绝缘式; (c). 露端式; (d). 带阻滞室式]

图 2 贵金属铠装热电偶热端结构形式示意图

Fig.2 Hot-end type of armored thermocouple of precious metals

[(a). Bottom-touched type; (b). Insulated type; (c). Exposed type; (d). Blocked type]

## 1.2 贵金属铠装热电偶的特性

贵金属铠装热电偶的特性可概括为<sup>[1]</sup>: 1) 耐腐蚀, 由于受金属管的保护, 贵金属铠装热电偶丝被气密性保护, 即使在氧化、易腐蚀环境下也可使用; 2) 热电势稳定性好, 长期使用热电势漂移小; 3) 使用温度上限高; 4) 铠装热电偶端部被气密性封闭, 内部无残留气体, 热电偶丝不易应化学反应而恶化; 5) 绝缘电阻高, 贵金属铠装热电偶在室温下可达到 50 MΩ 以上; 6) 产品规格、保护管材料可根据用户要求加工, 适用多种环境场合, 经久耐用; 7) 易弯曲, 挠性好, 安装、装配简单, 安装条件不苛刻; 8) 耐压、耐震动; 9) 热响应时间短; 10) 寿命长, 因受外金属管的保护, 使热电偶丝的恶化得到抑制, 恶化周期变长, 因此比普通热电偶的使用寿命长。

## 2 贵金属铠装热电偶用套管

铠装热电偶的套管材料通常选用不锈钢(如

SUS310s、SUS316、AISI446 等)、高温合金(GH39、Hastelloy X 等)、钽、钼、铌合金<sup>[2-4]</sup>, 但是这些金属材料通常对氮、氧、氢和碳具有化学活性, 在测量复杂环境温度时受到限制难以得到广泛应用, 仅在原子能工业中为了测量熔融金属铋、钠、钾、铅、钠-钾合金的温度以及特殊腐蚀介质的温度而采用钽或铌作为外套管的铠装热电偶。文献[2]报道了一种铠装热电偶, 这种热电偶由 Pt-Rh<sub>10</sub>/Pt 偶丝, 氧化镁绝缘材料和 GH39 高温合金管构成, 文献[3]介绍了 Hastelloy X 合金作为外管的铠装热电偶材料, 它和绝缘材料、热电偶材料具有良好的相容性。

贵金属铠装热电偶的套管材料通常采用铂及铂合金或铱及铱铑合金构成。铂及铂合金具有如下特性<sup>[5]</sup>: 1) 高的熔点; 2) 在 900℃ 以上大气气氛中具有高的抗氧化性和热稳定性; 3) 具有高的抗腐蚀性, 能经受像 HNO<sub>3</sub>、HCN、HF 以及高至 1600℃ 熔融玻璃和其他硅酸盐熔体的严重腐蚀; 4) 高的高温强度及力学稳定性; 5) 良好的延展性和可加工性

能,可制作成所要求的结构部件和产品;6)良好的可焊接性能,可通过焊接制备所要求的构件。

从铂及铂合金的特性不难看出,铂及铂合金是理想的贵金属铠装热电偶套管材料。纯铂在高温下强度较低往往因受自身重量及高温冲击、振动而致损坏,因此在铂中添加铑元素以提高材料的高温强度和高温冲击能力,通常含铑量低的铂铑合金在大气中可使用到 1500℃,Rh 质量分数大于 20%的铂铑合金在大气中可使用到 1700℃。除铂及铂铑合金制作贵金属铠装热电偶套管材料外,文献[3]中介绍了一种铂钨铠装热电偶,其外套管采用 PtMo<sub>5</sub>合金,在氦气气氛外采用与 321 型不锈钢相连接。文献[6]介绍了一种双层套管铠装热电偶,其外套管采用钽管或铌管,内套管采用铂或铂铑合金,从而避免偶丝在高温下遭受外套管材料(如 Ta、Nb)所引起的污染,保证了偶丝的热点性能的稳定。贵研铂业股份有限公司在贵金属铠装热电偶用套管材料方面进行了深入的研究,开发的铂铑合金外套管的铠装热电偶已成功用于某型号航空发动机的研制,表 1 列出了几种常用的贵金属铠装热电偶用套管材料。

表 1 贵金属铠装热电偶用套管材料

Tab.1 The thermowell of armored thermocouple of precious metals

套管材料	熔点 /℃	长期使用温度/℃	最高使用温度/℃	使用气氛
Pt	1769	1300	1600	氧化、中性
PtRh10	1850	1500	1800	氧化、中性
PtRh20	1903	1700	1800	氧化、中性
PtRh30	1933	1700	1800	氧化、中性

### 3 贵金属铠装热电偶丝

贵金属铠装热电偶丝主要分为标准型 Pt/PtRh 热电偶丝和非标准型热电偶丝两大类。标准型 Pt/PtRh 热电偶有 3 个类型,即 S 型(Pt/PtRh<sub>10</sub>)、R 型(Pt/PtRh<sub>13</sub>)和 B 型(PtRh<sub>6</sub>/PtRh<sub>30</sub>)。S 型热电偶是以纯铂丝作为负极, PtRh<sub>10</sub> 合金丝作为正极构成的热电偶, S 型热电偶可在氧化性气氛、真空和中性气氛中长期使用到 1300℃,短期可到 1600℃,是 1000~1300℃温区内应用最广泛的热电偶;R 型热电偶是以纯铂丝作为负极, PtRh<sub>13</sub> 合金丝作为正极构成的热电偶, R 型热电偶的电动势输出稍高于 S 型热电偶,其灵敏度和测量范围则与 S 型相同<sup>[7-8]</sup>;B 型热电偶是以 PtRh<sub>6</sub> 合金丝作为负极, PtRh<sub>30</sub> 合金

丝作为正极构成的热电偶,在 1000~1400℃温区内, B 型热电偶的灵敏度与 S 型和 R 型热电偶相同, B 型热电偶主要用于 1400℃以上温度测量,短期可用到 1800℃,温度误差为 3℃<sup>[7-8]</sup>。标准型贵金属热电偶因具有良好的热稳定性,良好的塑性加工性能而推荐用于贵金属铠装热电偶丝。

非标准型热电偶丝主要包括 PtRh<sub>5</sub>/PtRh<sub>20</sub> 型、PtRh<sub>20</sub>/PtRh<sub>40</sub>、由铂合金/金合金或钯合金构成的热电偶以及 IrRh 合金热电偶等,非标准型热电偶大多数具有某些方面的优点,在一些特殊场合如测量燃气轮机温度、核场温度测量等方面得到应用,非标准型贵金属铠装热电偶的相关报道较少。表 2<sup>[9]</sup>为铂铑合金铠装热电偶测温范围。文献[6]研究了铂铑合金作为外套管材料, S 型或 B 型热电偶为铠装用偶丝的贵金属铠装热电偶,研究发现 S 型的铠装热电偶具有热电势随外径的减小而逐渐降低的性能,而 B 型铠装热电偶其热电势随外径的减小而逐渐有所增大的特性。

表 2 铂铑合金铠装热电偶测温范围<sup>[9]</sup>

Tab.2 Temperature-measuring range of platinum-rhodium armored thermocouple

正极	负极	长期使用温度/℃	最高使用温度/℃
PtRh <sub>10</sub>	Pt	1300	1600
PtRh <sub>13</sub>	Pt	1400	1600
PtRh <sub>13</sub>	PtRh <sub>1</sub>	1450	1600
PtRh <sub>20</sub>	PtRh <sub>5</sub>	1500	1700
PtRh <sub>30</sub>	PtRh <sub>6</sub>	1600	1800
PtRh <sub>40</sub>	PtRh <sub>20</sub>	1700	1880

### 4 贵金属铠装热电偶的绝缘材料

贵金属铠装热电偶的绝缘电阻与绝缘材料直接相关,绝缘材料的纯度、形态(粉状或管状)以及绝缘层的厚度均会对贵金属铠装热电偶的绝缘电阻造成影响。秦彩霞等<sup>[12]</sup>对影响铠装热电偶绝缘电阻的因素进行了研究,研究发现将绝缘粉烧结成绝缘管,其绝缘电阻将比相同粉体材质提高 10 倍。铠装热电偶常用的绝缘材料是粉状的陶瓷氧化物如氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化铍、氧化钽等,表 3 列出了热电偶常用绝缘材料的性质<sup>[1, 10-11]</sup>。在这些绝缘材料中氧化镁与贵金属偶丝及贵金属套管具有良好的相容性,容易获得,成本低廉,是目前贵金属铠装热电偶产品优先选用的绝缘材料。但氧化镁材料易

表 3 铠装热电偶常用绝缘材料的性质<sup>[1, 10-11]</sup>

Tab.3 Properties of insulation materials commonly used armoured thermocouple

绝缘材料	化合物性质	最小纯度/%	熔点/℃	耐火度/℃	使用温度/℃	平均膨胀系数(25~700℃)/10 <sup>-6</sup>
氧化镁(MgO)	碱性	99.4	2800	2400	1650	12.9
氧化铝(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	中性	99.5	2010	1950	1540	7.1~8.0
二氧化锆(ZrO <sub>2</sub> )	酸性	99.4	2680	2500	1650	4.2~5.2
氧化铍(BeO)	碱性	99.8	2510	2400	2310	8.1
二氧化钍(ThO <sub>2</sub> )	碱性	99.5	3288	2700	2500	12.9

吸潮, 使得其对油气、空气中的湿气、汗液及绒毛等污染敏感, 被污染后绝缘电阻会降低, 因此在加工时要采取必要的预防措施加以避免。氧化锆在高温下绝缘性能下降, 氧化锆在高温下在含卤素、硫和碳的介质中不稳定, 当温度高于 1900℃时在氢或其它还原介质中会分解; 氧化铍在温度为 1800℃的含氢气介质中也会分解, 当温度高于 2200℃时产生毒气; 氧化钍在温度为 1600~2200℃时有放射性, 因此氧化锆、氧化铍、氧化钍均不适宜用作贵金属铠装热电偶的绝缘材料。

## 5 贵金属铠装热电偶相关标准

随着铠装热电偶制备技术的进步与发展, 包括中国、美国、日本等国家均制订了相应的铠装热电偶的标准以满足产品的生产和质量要求, 表 4 为国内外现行铠装热电偶相关标准。

表 4 国内外现行铠装热电偶相关标准<sup>[13-17]</sup>

Tab.4 The current standard of armoured thermocouple

标准号	标准名称
GB/T 18404-2001	铠装热电偶电缆及铠装热电偶
JB/T 8901-1999	贵金属铠装热电偶电缆
JB/T 5582-2014	工业铠装热电偶技术条件
JB/T 8205-1999	廉金属铠装热电偶电缆
JJF 1262-2010	铠装热电偶校准规范
HB 8421-2014	航空用铠装热电偶电缆规范
EJ 660-1992	核级铠装热电偶
ASTM E839-2011	铠装热电偶及其电缆的标准测量方法
ASTM E1350-2013	铠装热电偶、热电偶组件和电源连接安装前后及使用期间测试指南
ASTM E780-2006	测量室温下矿物绝缘的金属铠装热电偶和热电偶电缆绝缘电阻的试验
JIS C1605-1995	铠装隔绝式热电偶

表 4 所列的标准主要规定了铠装热电偶的技术条件及检验规则等要求, 其中 GB/T18404-2001《铠装热电偶电缆及铠装热电偶》<sup>[13]</sup>规定了铠装热电偶电缆及铠装热电偶的要求, 但不包括参考端密封、接口、连接件及其它配件的要求。国家标准适用于由一对廉金属偶丝构成的一般工业用铠装热电偶电缆和铠装热电偶, 但不适用于贵金属铠装热电偶电缆及铠装热电偶。而 JB/T 8901-1999《贵金属铠装热电偶电缆》<sup>[14]</sup>仅规定了热电偶丝为铂铑 10-铂、铂铑 13-铂的贵金属铠装热电偶电缆的产品分类、技术条件、试验方法和检验规则, 对目前商用贵金属铠装热电偶的其它形式未作规定。

## 6 贵金属铠装热电偶的应用

贵金属铠装热电偶因其测温准确、稳定性好、耐腐蚀、抗氧化、易弯曲、寿命长等诸多优点在钢铁冶金行业的真空炉、石油化工行业裂解炉、原子能工业中的核反应堆燃料元件包壳温度测量等领域得到应用。近年来随着现代航空技术的发展, 航空发动机燃烧室的工作温度和压力正在不断提高, 航空发动机燃烧室的燃气温度测量成为发动机测试中的关键技术, 贵金属铠装热电偶的研发成功为该项关键技术的突破提供了手段。贵金属铠装热电偶在新型燃烧室内的高温、高速、高压条件下能够测试燃气的温度, 为航空发动机燃烧室部件的设计与性能试验提供科学依据, 如美国普拉特-惠特尼公司、英国史密斯公司、英国桑格姆-惠斯顿公司等研制的航空铠装热电偶供最新发动机的使用<sup>[18]</sup>, 国内贵研铂业股份有限公司开发的铂铑贵金属铠装热电偶已成功应用于某型航空发动机燃烧室燃气温度的测量试验等。

## 7 展望

贵金属铠装热电偶经过几十年的发展, 形成了一系列贵金属铠装热电偶产品, 贵金属铠装热电偶在我国钢铁、冶金、石油化工、玻璃纤维、电子、航空和航天、原子能工业等领域发挥了极其重要的作用, 但目前商用的贵金属铠装热电偶仍难以满足某些特殊温场的测温需要, 因此开发新型的贵金属铠装热电偶势在必行。未来贵金属铠装热电偶的发展将朝着如下方向发展:

1) 贵金属铠装热电偶将逐渐朝耐高温、高可靠方向发展以满足未来航空、航天及原子能工业等特殊领域对高温或超高温环境下的测温需求, 如开发 Ir 或 IrRh 合金铠装热电偶等。

2) 开发具有高响应特性及高温绝缘电阻的微型贵金属铠装热电偶以满足窄小空间对测温的需求。

3) 贵金属铠装热电偶生产专用设备如微型贵金属铠装热电偶焊接设备的设计与研发等。

4) 贵金属铠装热电偶的研发和生产将向系列化、标准化和自动化方向发展。

## 参考文献

- [1] 冯东阁. 铠装热电偶的基本构造和特性[J]. 工业仪表与自动化装置, 1981(4): 55-63.
- [2] 重庆仪表材料研究所. 贵金属套管热电偶[J]. 仪表材料, 1973(z1): 49-51.
- [3] BENEDICT R P, HOERSCH H. Manual on the use of thermocouples in temperature measurement[M]. American Society for Testing and Materials, 1974.
- [4] 黄美超. 高温热电偶金属套管材料[J]. 仪表材料, 1975(3): 61-64.
- [5] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [6] 韩启荣, 马文凤. 几种金属材料铠装热电偶[J]. 功能材料, 1978(3):15-20.
- [7] BENER L S, SUZUKI T, MEGURO K, et al. Precious metals science and technology[M]. Austin in USA: The international precious metals institute, 1991: 49, 525.
- [8] 孙加林, 张康侯, 宁远涛, 等. 贵金属及其合金材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 461.
- [9] 黎鼎鑫, 张永俐, 袁弘鸣. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991: 313.
- [10] 王兴斌. 高温测量用热电偶[J]. 仪表材料, 1976(1): 39-50.
- [11] 徐文璧. 一种新型结构热电偶—铠装热电偶[J]. 江西冶金, 1983(3): 102-105.
- [12] 秦彩霞, 翟小英, 牛晓利. 铠装热电偶绝缘电阻的分析与改进[J]. 仪器仪表用户, 2014(1): 22-23.
- [13] 重庆仪表材料研究所. 铠装热电偶电缆及铠装热电偶: GB/T 18404-2001[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [14] 重庆仪表材料研究所. 贵金属铠装热电偶电缆: JB/T 8901-1999[S]. 北京: 机械工业出版社, 1999.
- [15] 蒋幼夫. 铠装热电偶材料标准分析[J]. 仪器仪表标准化信息, 1990(1): 57-61.
- [16] 一机部仪表材料研究所技术情报室. 测温材料国内外发展概况(上)[J]. 仪表材料, 1971(1): 16-28.
- [17] 侯素兰, 王浩. JJF1262-2010《铠装热电偶》校准规范解读[J]. 中国计量, 2011(8): 131-132.
- [18] 王九阜. 机载高温传感器的发展[J]. 航空精密制造技术, 2006, 42(3): 1-4.