

# 高温下 Pt-13Rh/Pt 热电偶的热电动势衰减机理研究

熊雅玲<sup>1,2</sup>, 陆玖鹏<sup>2</sup>, 耿怀亮<sup>2</sup>, 李雪娇<sup>2</sup>, 梅若冰<sup>2</sup>

(1. 南京理工大学, 南京 210094; 2. 无锡英特派金属制品有限公司, 江苏 无锡 214194)

**摘要:** 模拟 1400°C 富含 Pt-Rh 的使用环境, 研究 R 型热电偶(Pt-13Rh/Pt)在高温下的衰减机理。分析竹节状缩颈现象的形成原因, 讨论引起热电动势衰减的因素。结果表明, 在富含气相 Pt-Rh 的高温环境下, 热电偶外瓷珠表面沉积了固态的 Pt、Rh, 导致绝缘电阻的降低以及实际测温点向低温区转移, 最终导致热电动势衰减。

**关键词:** 金属材料; R 型热电偶; 高温; 热电动势; 衰减机理

**中图分类号:** TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)02-0007-04

## Study on the Attenuation Mechanism of Thermocouple Electromotive Force of Pt-13Rh/Pt at High Temperature

XIONG Ya-ling<sup>1,2</sup>, LU Jiu-peng<sup>2</sup>, GENG Huai-liang<sup>2</sup>, LI Xue-jiao<sup>2</sup>, MEI Ruo-bing<sup>2</sup>

(1. Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. Wuxi International Platinum Co. Ltd., Wuxi 214194, Jiangsu, China)

**Abstract:** By simulating the operating environment of type R thermocouple (Pt-13Rh/Pt) with rich Pt-Rh gas phase at 1400°C, the attenuation mechanism of thermocouple at high temperature was studied. The causes of the bamboo-like necking phenomenon are analyzed and the factors induced the attenuation of thermal electromotive force (EMF) are discussed. The results showed that solid platinum and rhodium were deposited on the surface of the outer porcelain beads of the thermocouple in high temperature environment which was rich in gas phase platinum and rhodium. This led to a decrease in insulation resistance and a shift of the actual temperature measuring point to a lower temperature region, which ultimately resulted in the attenuation of EMF.

**Key words:** metal materials; type R thermocouple; high temperature; thermal EMF; attenuation mechanism

Pt 熔点高(1772°C)、化学性质稳定、抗氧化耐腐蚀性强<sup>[1]</sup>, 可在高温氧化性气氛中长期使用。Pt 及 PtRh 合金组成的贵金属热电偶塞贝克系数较大, 具有优异的热电特性<sup>[2]</sup>, 适合在高温大气环境和其他氧化性环境中连续测温。若环境气氛中有 Pb、Zn、As、Sb、Si 和 P 等低熔点金属或非金属及其挥发蒸气, 可能会污染 Pt, 导致热电动势输出下降, 测温偏低。贵金属热电偶在使用时, 应注意清洁, 避免任何可能的污染<sup>[3-5]</sup>。Pt-13Rh/Pt 组成的贵金属热电偶(即 R 型热电偶)用于 PtRh 合金制品的测温, 长期

在 1100~1400°C 氧化性环境以及气相 Pt-Rh 环境中使用<sup>[6-7]</sup>。在高温氧化性环境中, PtRh 会发生氧化反应<sup>[1,8]</sup>, 氧化物又会分解, 挥发沉积。随着使用时间的推移, 热电动势值反映的测量温度与实际温度出现明显负偏差, 即热电偶的衰减现象。

本文通过自制实验装置, 模拟出高温且富含气相 Pt-Rh 的 R 型热电偶实际使用环境并进行实验, 研究热电偶在富含气相 Pt-Rh 的高温环境下热电动势衰减的机理, 以便寻找解决或延缓热电偶衰减问题的方案, 保证热电偶长期连续测温的稳定性。

## 1 实验

将2支 $\phi 1.0$ 和 $\phi 0.5$  mm的Pt-13Rh/Pt热电偶(R型)进行恢复热电动势退火,置于 $1400^\circ\text{C}$ 高温模拟装置(试验炉)内进行实验。模拟装置如图1所示。

$\phi 1.0$  mm的R型热电偶(记为R1.0)为实验用热电偶,将其正负极穿上瓷珠后置于Pt-20Rh的套管中。 $\phi 0.5$  mm的R型热电偶(记为R0.5)为比对用热电偶,在靠近焊点的热端刚玉管管口用氧化铝粉充实封闭,置于高温炉内Pt-20Rh的套管外。高温炉

控温使用插入刚玉管的B型热电偶(记为B0.5),为 $\phi 0.5$  mm的Pt-30Rh/Pt-6Rh热电偶。

Pt-20Rh合金套管在高温炉内产生气相Pt-Rh,用于强化模拟实际使用环境。测量热电动势时,将高温试验炉升温至 $1400\pm 1^\circ\text{C}$ 恒温,热电偶热端置于被测区,冷端置于 $0^\circ\text{C}$ 恒温冰水瓶内。每隔一段时间分别测量2支实验热电偶的热电动势值,实验总时长为940 h(40 d)。实验完毕,拆解出实验用热电偶丝,观察其外观变化并用扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌。

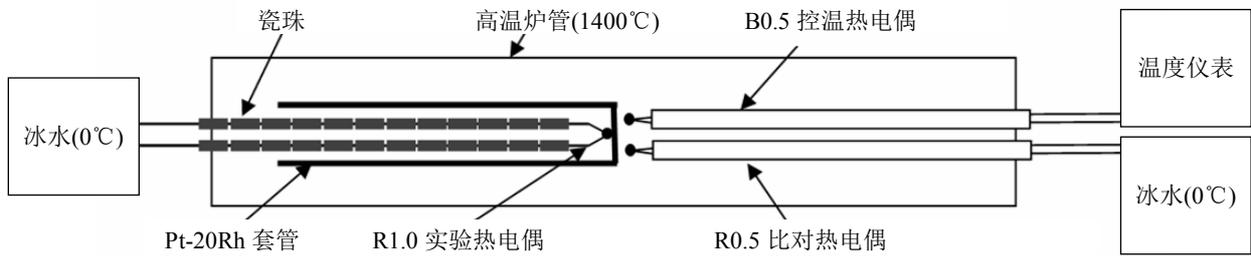


图1 测试装置示意图 Fig.1 Schematic diagram of test device

## 2 结果与讨论

### 2.1 R1.0 热电偶的热电动势衰减速率

测定得到R1.0和R0.5两支热电偶的热电动势随实验时间变化的曲线如图2所示,图内同时提供了R1.0数据的拟合直线及参数。从图2可以看出,置于套管外的R0.5热电偶的热电动势随时间逐渐

上升, $1400^\circ\text{C}$ 保温940 h后其热电动势上升 $197\ \mu\text{V}$ 。这是由于控温热电偶长时间使用时热电动势衰减,使得高温炉的实际温度高于其所显示的温度,因此R0.5热电偶的热电动势不断上升。

置于Pt-20Rh套管内的R1.0热电偶的热电动势值随时间逐渐衰减, $1400^\circ\text{C}$ 保温940 h后热电动势衰减为 $492\ \mu\text{V}$ 。将R1.0热电偶数据采用线性回归拟合,热电动势衰减表现出较好的线性(相关系数 $R^2=0.9716$ ),由斜率可得衰减速率为 $0.486\ \mu\text{V}/\text{h}$ 。以R0.5热电偶为参比,将R1.0热电偶热电动势值扣减R0.5热电偶的变化值再次进行拟合,衰减速率为 $0.68\ \mu\text{V}/\text{h}$ 。据此认为R1.0热电偶的衰减率为 $0.48\sim 0.68\ \mu\text{V}/\text{h}$ 。

### 2.2 热电偶用后比对

采用2种方式比对测定实验完成后3支热电偶的热电动势。

1) 试验炉比对。将一支标准热电偶放入试验炉高温端,分别测量R1.0、R0.5和B0.5热电偶的热电动势,换算出对应的温度。

2) 检定炉检定。从高温试验炉中取出并拆解装置,剪开Pt-20Rh套管,再完成形貌观测后,将R1.0热电偶偶丝上的瓷珠取出并套上新的瓷珠,再将R1.0、R0.5和B0.5热电偶同时与标准热电偶捆扎,放入热电偶检定炉中,分别检测其在 $1400^\circ\text{C}$ 时的热

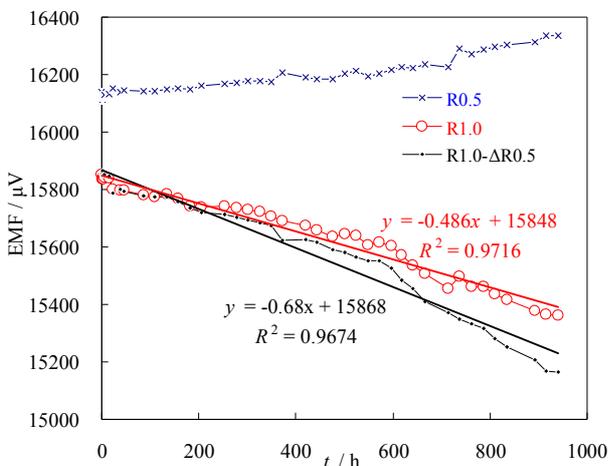


图2 R型热电偶热电动势随时间的变化

Fig.2 Thermal EMF variations with time for type-R thermocouple

电动势值, 换算为对应的温度。

测定结果列于表 1。由表 1 可以看出, R0.5 热电偶的热电动势值基本一致, B0.5 热电偶热电动势值有 2℃的轻微差距, 而 R1.0 热电偶热电动势值有 62℃的差距。

表 1 实验后热电偶实际热电动势值

Fig.1 Actual thermoelectric EMF of thermocouple after test

热电偶	热电动势/ $\mu\text{V}$			温度/ $^{\circ}\text{C}$		
	试验炉	检定炉	$\Delta E$	试验炉	检定炉	$\Delta T$
R1.0	15027	15955	928	1332	1394	62
R0.5	16001	16002	1	1398	1398	0
B0.5	8904	8930	26	1395	1397	2

因实验前对 R0.5 热电偶进行了封闭处理, 其热电动势值比较稳定, 这在表 1 测定结果中得到证实。由于 B0.5 控温偶未做封闭处理, 其在实验过程中热电动势发生衰减变化 ( $-26 \mu\text{V}$ ), 从而导致真实炉温高于设定的  $1400^{\circ}\text{C}$ , 使得 R0.5 热电偶在实验过程中测得热电动势上升, 这也在表 1 中得到证实。表 1 数据进一步证实, 试验炉内的 R1.0 热电偶发生了明显的热电动势衰减, 在更换瓷珠后, 检测温度 ( $1394^{\circ}\text{C}$ ) 基本回复正常。

### 2.3 热电偶用后形貌观察

在富含气相 Pt-Rh 的高温氧化环境下长期使用的热电偶丝, 其表面出现不同程度的周期性竹节状缩颈形貌。观察拆解出的实验用 R1.0, 发现周期性竹节的长度尺寸与外套的氧化铝瓷珠长度一致。在热端区域保护热电偶丝的瓷珠内、外层表面沉积有肉眼清晰可见的金属颗粒。热端区瓷珠两端金属沉积最为严重, 个别晶面生长成形完好且光洁。这一现象表明, 瓷珠可有效抑制热电偶丝的氧化挥发。在瓷珠之间因布线、折弯等原因会形成间隙。在高温氧化气氛条件下, 间隙处氧浓度比瓷珠遮挡住的部分高, 热电偶丝会优先发生高温氧化, 氧化物分解后再挥发沉积。高温长时间服役后, 氧化-挥发-沉积反复发生, 形成了热电偶丝竹节状缩颈的外观。

拆解出的 R1.0 热电偶丝竹节区表面呈现出氧化挥发腐蚀后凹凸不平的沟槽状蚀沟形貌。图 3 为竹节区的 SEM 图像。图 3 显示, 热电偶丝在高温氧化性的特殊环境中挥发出气相 Pt-Rh。瓷珠端面间隙提供了适宜的温度场和空间场, 使气相 Pt-Rh 沉积于瓷珠表面。

### 2.4 热电动势的衰减原因分析

1) Rh 元素转移。Wilkinson<sup>[5]</sup>的研究表明, 热

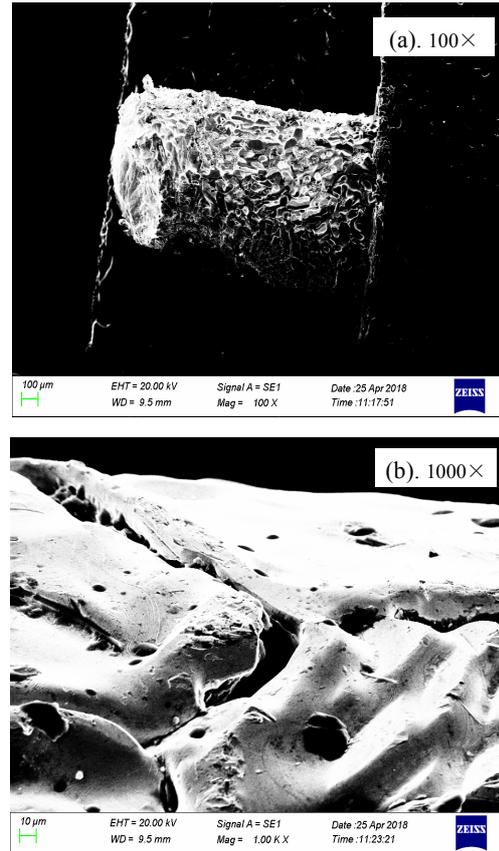


图 3 热电偶竹节区的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of bamboo joint area of thermocouple

电偶丝材料在高温使用过程中, Pt 和 Rh 在高温下的氧化挥发会导致成分不均匀。PtRh 合金中的 Rh 元素由富 Rh 区向贫 Rh 区转移, 即 Rh 元素从偶丝的正极转移到偶丝的负极。因此正极热电动势降低、负极热电动势增加, 使得热电偶的热电动势值降低。根据本文表 1 的数据, R0.5 热电偶在  $1400^{\circ}\text{C}$  下使用了 940 h 后热电动势变化仅为  $1 \mu\text{V}$ , 可以忽略不计, 由此认为 Rh 元素的转移而对热电偶的热电动势衰减影响非常低。

2) 纯 Pt 负极被 Rh 掺杂。偶丝材料在 Pt-20Rh 套管内使用时, Pt、Rh 的沉积改变偶丝正、负极材料中 Rh 的质量分数。其中纯 Pt 负极因 Rh 沉积使得热电动势增加更加明显, 导致热电偶实际热电动势的衰减。根据本文表 1 的数据, 实验结束后对比测定在检定炉内的热电动势, R1.0 ( $15955 \mu\text{V}$ ) 比 R0.5 ( $16002 \mu\text{V}$ ) 低  $47 \mu\text{V}$ , 折合约  $3.3^{\circ}\text{C}$ 。此衰减基本为 Pt、Rh 的沉积改变偶丝正、负极材料的 Rh 质量分数而导致的。

3) 绝缘电阻降低。套管中的 Pt、Rh 挥发凝固在瓷珠表面, 导致正负电极间绝缘电阻降低。将热电偶等效为电源, 测定体系的等效电路如图 4 所示。

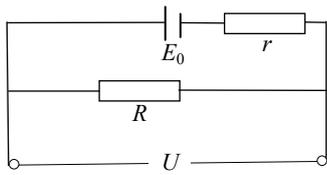


图 4 等效电路图

Fig.4 Equivalent circuit diagram

测得热电偶丝的热电动势( $U$ )为:

$$U = \frac{E_0 \times R}{R+r} = \frac{E_0}{1+r/R} \quad (1)$$

式(1)中,  $E_0$  为偶丝因温差所产生的等效电源的电压;  $R$  为线路中的绝缘电阻;  $r$  为连接线路和偶丝本身的电阻和。

从式(1)可以看出, 当  $r/R \rightarrow 0$  时, 电压表测得的热电动势  $U$  等于偶丝因温差所产生的热电动势  $E_0$ 。线路中的电阻  $r$  基本不变, 在实验刚开始时, 偶丝正负极间的绝缘电阻很大, 则  $r/R \rightarrow 0$ ,  $U=E_0$ 。高温炉中 Pt、Rh 挥发形成的气相 Pt-Rh 有一部分在瓷珠表面凝结, 导致热电偶的绝缘电阻( $R$ )降低,  $r/R$  增加, 从而导致电压表测得的热电动势  $U$  低于偶丝因温差所产生的热电动势  $E_0$ 。

根据前文图 2, 热电偶的热电动势是随着时间的变化连续衰减的, 衰减速度约为  $0.48\sim 0.68 \mu\text{V}/\text{h}$ 。偶丝本身的电阻较低, 如果热电偶的热电动势衰减是因为绝缘电阻的降低而产生的话, 热电动势衰减值不会很高。如果热电偶衰减是因为在瓷珠间的导通而导致热电偶测温向低温区转移, 那么热电偶的热电动势衰减曲线图应呈现为阶梯性的, 在每一段瓷珠被导通时, 热电动势会有一个明显的降低。由此判断, 绝缘电阻降低是热电动势衰减的重要原因但不是主要原因。

4) 测温点向低温区转移。随着气相 Pt-Rh 沉积的进行, 热电偶正负极在瓷珠与瓷珠间绝缘电阻的降低, 最终导致热电偶丝在瓷珠与瓷珠的接触位置导通, 使得实际测温点向低温区转移, 产生热电动势测量信号分流, 造成热电偶测量的热电动势衰减, 这一过程如图 5 所示。根据图 5, 由于瓷珠的导通, 导致实际测量点与热电偶测量点产生偏移。结合表 1 数据, R1.0 热电偶在更换瓷珠后热电动势回升  $928 \mu\text{V}$ , 测温提高  $62^\circ\text{C}$  至  $1394^\circ\text{C}$ , 接近  $1400^\circ\text{C}$  的设定温度, 表明高温区气相 Pt-Rh 沉积导致的瓷珠正负极导通, 造成测温点向低温区转移, 是热电动势衰减的主要原因。

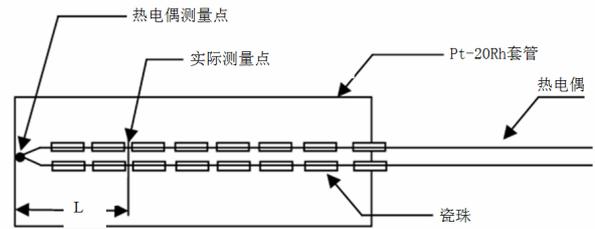


图 5 温度测量点转移示意图

Fig.5 Schematic diagram of temperature measurement point transfer

### 3 结论

本文用自制  $1400^\circ\text{C}$  高温试验炉, 用 Pt-Rh 套管模拟富含气相 Pt-Rh 的环境, 连续 40 天(940 h)对实验和比对 R 型热电偶(Pt-13Rh/Pt)进行测定, 研究热电动势衰减规律。结果表明:

1)  $\phi 1.0 \text{ mm}$  的实验热电偶发生了明显的热电动势衰减, 衰减率为  $0.48\sim 0.68 \mu\text{V}/\text{h}$ 。实验结束后, 将热电偶外套瓷珠换新, 热电动势明显恢复。

2) 形貌观察发现, 使用后的热电偶丝高温段呈现出与瓷珠等长的周期性竹节状缩颈的宏观形貌, SEM 图像表现出明显的氧化挥发腐蚀后凹凸不平的沟槽状蚀沟形貌。瓷珠内、外层表面沉积有肉眼清晰可见的金属颗粒。会使偶丝在瓷珠表面形成导电回路, 导致信号的短路与分流, 造成热电动势的衰减。

3) 机理分析认为, 在富含气相 Pt-Rh 的高温环境下, 热电偶外瓷珠表面金属 Pt 和 Rh 沉积, 导致实际测温点向低温区转移、绝缘电阻的降低, 是热电动势衰减的主要成因。因此, 高温下长期使用 R 型热电偶应强化套管的保护作用, 使用瓷珠护套时应适时更换瓷珠。

### 参考文献:

- [1] 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: 33-42, 311.  
LI D X, ZHANG Y L, YUAN H M. Materials science of precious metals[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991: 33-42, 311.
- [2] 贵金属材料加工手册编写组. 贵金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 97-133.  
ANON. Precious metal material processing manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978: 97-133