

高 温 测 量 技 术 (I)

赵 琪

(中国计量科学研究院)

一、引 言

温度是七个基本物理量之一¹⁾。温度的宏观定义是“冷热程度的表示”或是“互为热平衡的两物体,其温度相等”。热力学第零定律为建立温度的概念提供了实验基础。第零定律说,如果两个热力学系统的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡,则它们彼此也必定处于热平衡。该定律说明,处于热平衡状态的所有热力学系统都具有共同的宏观性质。这一宏观特性用温度表示,即一切互为热平衡的系统具有相同的温度。

温度的微观概念是大量分子运动平均强度的表示,即分子运动愈激烈其温度表现愈高。温度与物质贮存的内能有关,所以较热的物体才能向较冷的物体传递热能,而其本身温度降低。温度决定了物体本身内能的贮存。分子运动和热能都与温度有关。这是指大量分子运动的平均效果,并不是对单个分子而言;所以温度是统计的概念,对单个分子而言不存在温度的概念。

温度测量在国民经济、国防建设、科学研究及日常生活中的作用是显而易见的。钢水测温,如果温度控制不好会使一炉钢报废;金属热处理、玻璃、陶瓷、硅酸盐等生产过程中的温度测量和控制也十分重要;新兴的材料工业中测温是一个重要课题,必须测量材料在各种温度状态下的特征参数,包括比热、导热系数、膨胀系数、发射系数等,并测定最高熔化温度;国防事业中也离不开温度测定,如喷气发动机燃烧室

壁温测定,烧蚀材料表面温度测定等:热物理学研究中温度是其最重要的参数之一。因此,如何选择测温仪器,并正确运用它是个很重要的问题。

我们常常把温度测量分成高、中、低三种温度范围。一般称 0℃ 以下为低温,0—630℃ 为中温,630℃ 以上称高温。4000℃ 以上常称超高温,进入等离子体测温范畴。630—4000℃ 这段高温较为常见,且为大家熟悉,本文主要讨论该段温度测量问题。

温度的标尺是温标,它的作用在于统一实际应用中的这一物理量。我们大家现在用的温标是“1968 年国际实用温标”(简称 IPTS-68),是 1968 年国际计量大会通过的。它给出 11 个固定点的温度值及相应各段的插入公式和插入仪器^[1],并规定水三相点为热力学温标的唯一定义点: 273.16K (0.01℃)。符号 K 和 °C 分别表示开尔文和摄氏度,它们都是热力学温度,其一度的大小是一样的。开尔文定义是:水三相点热力学温度的 1/273.16。开尔文与摄氏度的关系是

$$T = t + 273.15,$$

这里 T 为开尔文温度 K, t 为摄氏温度 °C。

在温度测量的结果中常给出精确度 (precision), 不确定度 (uncertainty) 或准确度 (accuracy)。精确度只表示用该种仪表测量的精确程度,即其重复性误差,并没有说明其绝对值的

1) 七个基本物理量及其单位是: 长度——米 (m); 质量——千克 (kg); 时间——秒 (s); 电流强度——安培 (A); 热力学温度——开尔文 (K); 光强度——坎德拉 (cd); 物质的量——摩尔 (mol)。

正确程度。而不确定度或准确度则表示测量值相对 IPTS-68 温标值的可靠程度。因此,温度测量工作者应该概要地了解国际实用温标及其含意。

根据 IPTS-68 温标规定, 630—1064.43℃ 这段温标用铂铑 100% 铂热电偶做为内插仪器, 用内插公式及金、银、铯三个固定点复现这段温标。1064.43℃ 以上的国际实用温标规定用金凝固点温度及黑体辐射的普朗克公式复现。一般用精密光电高温计或光学高温计实现它。我国复现了 IPTS-68 温标, 并保存在中国计量科学研究院。全国使用的温度量值是由中国计量科学研究院分级传递下去的。

二、直接测温法

所谓直接测温法就是测温敏感元件与被测物体直接接触的方法。当敏感元件与被测对象达到热平衡时, 根据温度的定义可知, 此时敏感元件的温度就指示了被测物体的温度。热电偶, 电阻温度计, 噪声温度计, 石英频率温度计等都是直接测温的仪器。石英频率温度计上限温度不太高, 主要在中温使用, 最高使用温度在 500℃ 左右。噪声温度计是利用噪声电压与温度的关系来测温。这种新型测温方法所测量的温度是热力学温度, 它可以检查国际实用温标与热力学温标的接近程度。因此, 是一种很有前途的测温方法, 测量的最高温度可达 1800K。但它对电测线路及元件要求很高^[2], 目前尚处研究阶段, 不能广泛应用。热电偶在高温测试中是大量使用的, 高温铂电阻温度计有其特殊的意义, 而且很有前途。

下面介绍热电偶的原理及其使用, 并简要介绍一下高温铂电阻温度计。

1. 热电偶

热电偶(有时也简称为热偶)是由两种不同的金属丝组成闭合回路, 由于两接点处温度不同而产生电势差, 用此电势差的大小来衡量温度的高低。

金属中都含有自由电子, 自由电子不断地

快速运动。它要想从金属中挣脱出来必须克服金属本身的电场力。也就是说, 电子具有的动能大于金属的逸出功时电子才可能挣脱出来, 才能形成电流。两根相连的不同金属其逸出功不同。自由电子密度也不相同, 正是由于这两个原因才产生接触电位差。闭合回路的两金属丝如图 1 所示。

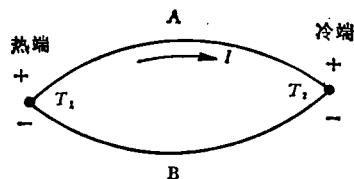


图 1 温差电现象

设 U'_{AB} 为逸出电位不同引起的接触电势, U''_{AB} 为电子密度不同引起的接触电势。

$$U'_{AB} = U_B - U_A,$$

$$U''_{AB} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_A}{n_B}.$$

总的接触电势为

$$U_{AB} = U'_{AB} + U''_{AB} \\ = U_B - U_A + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_A}{n_B},$$

k 为玻耳兹曼常数, e 为电子电荷, n_A 为金属 A 的电子密度, n_B 为金属 B 的电子密度, T 为接点温度。当两金属丝为闭合回路(图 1)时, 产生的总电势应为

$$E = U_{AB}(T_1) + U_{BA}(T_2) = U_{AB}(T_1) - U_{AB}(T_2) \\ = \frac{k(T_1 - T_2)}{e} \ln \frac{n_A}{n_B}.$$

由上式可得出下述结论:

(1) 当材料一定时(即 n_A, n_B 已知), 热电势 E 是 T_1 (热接点温度) 和 T_2 (冷接点温度) 的函数; 当冷接点温度 T_2 固定时, 则热电势 E 是热接点温度的单值函数。

(2) 闭合回路的两金属丝其接点温度处于相同温度 ($T_1 = T_2$) 时, 热电势 $E = 0$ 。

(3) 两金属丝为相同材料, ($n_A = n_B$), 即使冷热接点处于不同温度下 ($T_1 \neq T_2$), 也不能产生热电势。

所以产生热电势的条件是两种金属的电子

密度不等($n_A \neq n_B$),且两端温度不相等($T_1 \neq T_2$). 实用时应选择 $n_A \gg n_B$ 的两种材料搭配,以便在同样的温差下,得到较大的热电势,即具有较高的灵敏度。

热电偶有 300 多种,常用的有七种,都有标准化的分度表。这七种是: T 型(铜-康铜), E 型(镍铬-康铜), J 型(铁-康铜), K 型(镍铬-镍铝或镍铬-镍硅), S 型(铂铑 100%-铂), R 型(铂铑 13%-铂), B 型(铂铑 30%-铂铑 6%)。其中, K, S, R, B 型可在高温下使用。

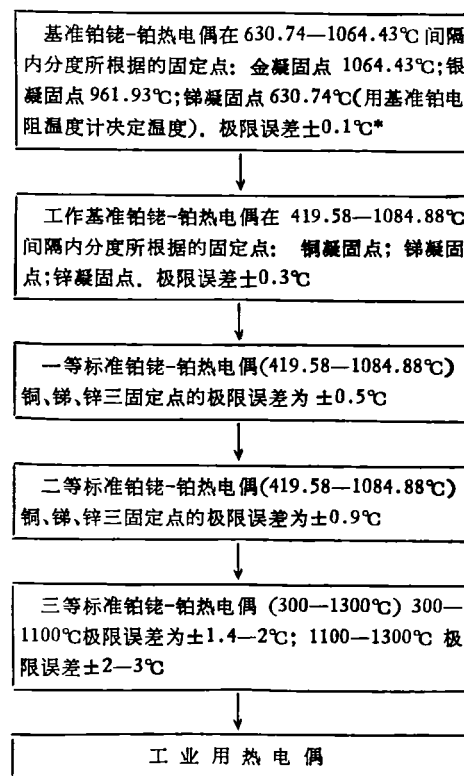
测量时应首先正确选择热电偶材料,这主要决定于测温范围,特别是最高使用温度。有人^[5]将热电偶按温度范围分成三类: 0—450℃; 450—1100℃; 1100℃以上。K, S, R, B 型属于后两类(K 型热电偶也有属于 0—450℃ 范围的)。我国 1971 年开始研制的新型镍铬-镍硅(K 型)热电偶可以用到 1200℃,在 1260℃ 时用 1000 小时,电势变化为原电势的 $\pm 0.75\%$ 。S, R, B 型具有抗氧化、高稳定性的优良性能, S 型热电偶是国际实用温标(IPTS-68)规定的标准热电偶。S 型和 R 型最高使用温度为 1480℃ (0.5mm 直径)。B 型热电偶最高使用温度为 1700℃ (0.5 mm 直径)。另外一种有前途的热电偶是镍铬硅-镍硅,可用于氧化气氛,改善了原 K 型热偶。1000℃ 时使用 100 小时,其漂移率为 $0.1\mu\text{V}/\text{h}$,此值比同样温度下 K 型热偶的漂移率低。铱铑合金热偶最高使用温度可达 2150—2250℃,但机械性能差,灵敏度低(Seebeck 系数低),稳定性不好,故不宜用于精密测试。通常高温下用的是钨铼热偶(W-3%Re/W-25%Re),其最高使用温度可达 2400℃ 以上,一般在中性气氛或真空中使用,在氧化气氛中使用时应加保护套。

热偶丝的绝缘子和保护管的选择也十分重要。绝缘套管的作用是防止两金属丝短路和防止由其它电源引起的漏电。应选择电阻率高,化学性能稳定,高温下与热偶丝材料不发生变化的材料。500℃ 以上的绝缘套管主要是玻璃或陶瓷的。氧化铝和氧化铍的电阻率随纯度增加而增加,因此现在用的绝缘陶瓷管纯度常要求为 99%。氧化铍管的电阻率、热导率高,同时

抗热冲击性能好,但是价钱昂贵,且生产过程中有毒,因此还是尽可能选用氧化铝绝缘子为宜。如需用保护管时,除考虑温度范围外,应考虑与热偶材料,绝缘子材料,周围气氛相匹配。常发现保护管的成分在高温下与热偶丝材料起化学作用,影响热偶的稳定性。

精密测温用的热电偶最好单独分度。铂铑 10%-铂热偶作为标准,可以分度次级热偶。基准热偶在金、银、铟凝固点分度,工作基准在铜、铈、铈凝固点分度,一、二、三等热电偶采用比较分度。表 1 为我国热电偶传递系统表^[4]。

表 1 标准热电偶传递系统表



* 新的标准中该项极限误差大于 $\pm 0.1\%$ 。

分度过的热偶如使用不当会产生附加误差。安装时应防止由于机械应力引起的寄生电势。为减小导热误差,热偶应处于均匀温场一段距离后再引出。周围辐射热较大时,热接点应有辐射屏防护,防止辐射热直接照射。转换开关、导线接头应不产生附加电势,故必须采用无热电势转换开关。各导线接头应用相同的金属如

铜导线、铜接线柱，而不应使用镀镍接线柱。

2. 高温铂电阻温度计

电阻温度计是常用的接触式测温仪器，在 500°C 以下的中温范围应用广泛。其原理是利用电阻值与温度的函数关系，即用测量电阻或电阻比的方法来决定被测对象的温度。由于电阻温度计有很多优点，所以人们很早以前就想扩大它的温度范围。特别是铂电阻温度计灵敏度高、稳定性性能好，适于精密测温。1927年以来的国际温标都是以它作为 $0-630^{\circ}\text{C}$ 这段温标的插入仪器。1968年国际实用温标将铂电阻温度计的下限延伸到平衡氢三相点 13.81K 。人们也希望它的使用上限能够提高。

高温铂电阻温度计的迅速发展主要是由于国际实用温标的推动。IPTS-68规定 $630-1064^{\circ}\text{C}$ 这段温度范围的插入仪器是铂铑10%-铂热电偶。多年来人们对它的重复性和可靠性并不十分满意，因为材料的不均匀性和铑氧化，热电偶无论如何也不能避开系统误差。另外，发现它与热力学温标有较大的偏离，在 800°C 偏离 0.5°C 。最近的实验证明，热电偶的最好的复现性为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。因此，人们总想找出一种重复性、稳定性更好，且更加接近热力学温标的方法来代替它。热电偶作为国际实用温标的内插仪器将被取消，这是毫无疑问的。目前只提出两种仪器可能用来代替热电偶，即高温铂电阻温度计和以黑体辐射普朗克公式为基础的光谱辐射高温计。从目前的趋势看，高温铂电阻温度计更加合适，更加有前途。

如果用高温铂电阻温度计代替铂铑10%-铂热电偶复现 $630-1064^{\circ}\text{C}$ 的国际实用温标，它必须在材料选择、结构设计和工艺上加以改进。近年来，中国计量科学研究院、云南仪表厂、北京玻璃研究所等单位为此开展了大量的工作。

高温铂电阻温度计由铂丝、骨架、引线和保护管四部分构成，主要有三种结构型式：

(1) 片状骨架

这种结构(图2)的骨架用石英制造，铂丝双绕在齿槽里。为了使铂丝受力均匀，绕制时片状骨架两侧各加一半圆形衬垫。

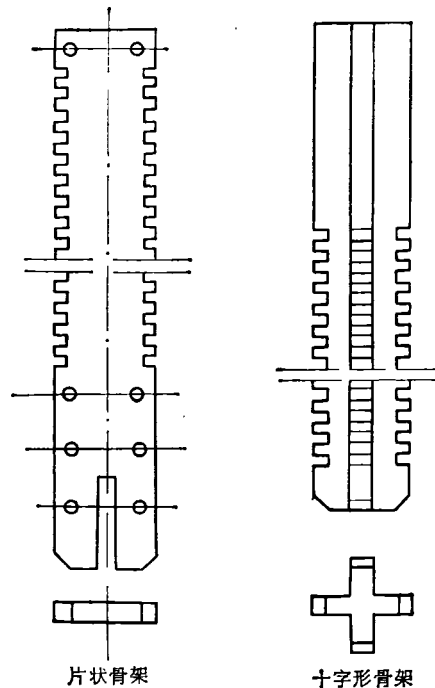


图 2

图 3

(2) 十字形骨架

十字架形骨架(图3)用石英制成，铂丝绕法与片状骨架基本相同。

(3) 鸟笼式骨架

鸟笼式骨架结构1962年由美国Evans首创，它由四个人造宝石片或石英圆片支撑铂丝构成；铂丝用八根串接而成。目前各国广泛采用这种结构。

电阻温度计的质量取决于铂丝电阻的稳定性。 R_0 (0°C 时的电阻值)为 0.25Ω 时，铂丝直径为 $0.4-0.5\text{mm}$ ； R_0 为 25Ω 时，铂丝直径为 $0.07-0.08\text{mm}$ 。将铂丝先绕成弹簧，然后绕在骨架上。铂电阻的稳定性应从两方面保证：首先铂丝质量要好，其纯度要高， $R_{100}/R_0 \leq 1.39250$ ；其次在制造和装配中应保持铂丝清洁，不受污染。所选用的骨架和保护管应保证在高温下不污染铂丝。另外，在加工和装配过程中应防止铂丝外伤，并使其应力最小。

骨架及保护管由石英或蓝宝石制成，应耐高温，即高温下性能稳定不污染铂丝，绝缘性能好，绝缘电阻引起的误差要小于百万分之一，即

$R_0 = 25\Omega$ 时,绝缘电阻应不小于 $25M\Omega$; $R_0 = 0.25\Omega$ 时,绝缘电阻不小于 $1M\Omega$ 。我国制造的高温铂电阻温度计 $R_0 = 0.25\Omega$, 1064°C 时,绝缘电阻高达 $27M\Omega$,引起的测量误差为 0.05mK 。另外,骨架在高温下应有足够的机械强度来支撑铂丝。氧化铝骨架现在很少用,主要是其纯度难以保证,而云母 500°C 时脱水,绝缘性能及机械性能都下降,不宜于高温使用。因此,目前的高温铂电阻温度计骨架以石英和蓝宝石材料为宜。

为消除引线误差,高温铂电阻温度计采用四根引线,即两条电流引线,两条电位引线。电阻温度计在精密电桥上测试。

高温铂电阻温度计的制造是十分困难的。主要的问题是高温 (1100°C) 稳定性,即要求电阻温度计阻值的高温漂移率小,要求温度计经受高温后阻值仍然稳定。因此,温度计必须经几百小时的退火以便消除应力,并进行多次冷热循环使材料老化。目前,高温铂电阻温度计在 1100°C 下退火几百小时后电阻变化引起的温度

变化为 10mK 左右,最好的可达 $1-2\text{mK}$ 。在水三相点重复测量的标准偏差为 $\pm 0.2\text{mK}$ 。很多国家进行了金、银、锌、铟、锡、水三相点定点研究。我国银点标准偏差为 $2.3 \times 10^{-3}\text{K}$ 。预计高温铂电阻温度计在金凝固点下分度,其不确定度可达 $\pm 0.01\text{K}$ 。

铂电阻温度计易碎,价格昂贵,工艺复杂,且必需配备极精密的电桥测量。因此,只适于计量单位和科研中使用。高温铂电阻温度计目前在我国仍处于研究阶段,尚未大量生产。有些国家(如日本)已有产品出售。估计这种仪器将在计量和精密测试中起重要作用。

(未完,待续)

参 考 文 献

- [1] CIPM, *Metrology*, 2, (1969), 35.
- [2] L. Crovini, *Temperature measurement 1975*, 398.
- [3] L. A. Guildner, *High temperature and High Pressures*, 11-2 (1979), 173.
- [4] 计量总局, *计量器具检定规程汇编(温度部分)*, 技术标准出版社, (1977), 213.

新实验技术在材料研究中的应用讲座

第一讲 正电子湮没技术 (PAT) 在金属及合金材料研究中的应用

何元金 郁伟中 (清华大学工程物理系)

编者按: 1981年3月以来,中国金属学会和北京金属学会,中国电子学会和应用磁学学会,北京电子学会分别举办了“新实验技术在材料研究中的应用专题讲座”、“磁性材料微结构分析方法讨论会”和“电子材料和器件显微结构分析技术”讲座。现择其部分报告连同我们收到的有稿件,在讲座栏陆续发表。

一种不大为材料研究工作者所熟悉的基本粒子——正电子闯入了实验物理学的大门。六十年代末,当人们发现了正电子对点阵缺陷的极端敏感性以后,正电子湮没技术 (Positron Annihilation Technique, 简写 PAT) 引起了材料研究工作者广泛的兴趣而蓬勃发展了起来。今天, PAT 在金属及合金的研究中成为一种常规

的手段,人们已经把 PAT 广泛地应用于金属及合金空位形成能的测定;研究形变以及退火过程对材料缺陷结构的影响;研究辐照效应、疲劳、蠕变、无损检验,钢的氢脆、马氏体相变、非晶态金属及合金的相转变以及合金中 G. P.¹⁾区

1) G. P. 区,指某些过饱和固溶体在经过一定时效处理以后,溶质原子富集形成的微区。