

Study on the Reset Process Effect for the Thermoelectric Properties of the PtRh30/PtRh6 Thermocouple Wire

Guo-gang Li, Bao-an Wu, Jian-sheng Wang, Yun-chun Wang, Xiao-jun Chen, Qing-bin Liu

Chongqing Instrument Materials Research Institute, Chongqing, China, 400700

Email: lgg343@hotmail.com

Abstract: The change rule of thermoelectricity of PtRh30/PtRh6-type (B-type) thermocouple wire refused for adjusting thermal electromotive force were investigated. Including four respects: the homogeneity of thermal electromotive force, the linearization change trend of thermal electromotive force, the thermal electromotive force data deviation of refused B-type thermocouple wire and the difference influence to paired thermal electromotive force between adjusting the thermal electromotive force of PtRh30 and PtRh6. Analysed the reasons of leading to the changes from material property and technique.

Keywords: Thermocouple Wire; PtRh30/PtRh6; Platinumrhodium Alloy; Thermoelectricity

重调工艺对 PtRh30/PtRh6 热电偶热电特性的影响研究

李国纲, 吴保安, 汪建胜, 王云春, 陈小军, 刘庆宾

重庆仪表材料研究所, 重庆, 中国 400700

Email: lgg343@hotmail.com

摘要: 研究了 PtRh30/PtRh6 (B 型) 热电偶丝回炉调整热电势后, 热电特性的变化规律。包括热电偶丝热电势的均匀性和线性变化趋势、调整热电势数据的偏差、分别调整正 (PtRh30)、负 (PtRh6) 极热电势对配对热电偶电势影响的区别等四方面。并从材料性能和工艺环节等方面分析了引起这些变化的原因。

关键词: 热电偶丝; PtRh30/PtRh6; 铂铑合金; 热电特性

1 引言

PtRh30/PtRh6 (B 型) 铂铑热电偶广泛应用于冶金、化工、玻纤、电子、航空航天等领域。因其比单铂铑热电偶 S 型 (PtRh10/Pt) 和 R (PtRh13/Pt) 型具有更好的耐高温性和测试稳定性, 因此测温精度要求高及测试环境较恶劣的地方一般选用 B 型热电偶。在生产过程中, 经常会将不合格品进行回炉重调热电势, 回炉重调后的 PtRh30/PtRh6 型热电偶丝热电特性会发生一些微弱变化, 掌握其中的变化规律对其生产和使用具有积极意义。基于以上目的, 笔者对这个问题进行了研究。

2 实验方法

2.1 实验原理

铂铑合金热电偶丝的热电势因铂、铑的含量差异而不同, 含铑量越高, 合金的对铂热电势越高[1]。所以, 往铂铑合金中加入铑可以使合金热电势升高, 加

入铂可以使合金热电势降低, 利用这个原理可以调节 B 型热电偶丝的某一极热电势, 来达到调节配对热电势的目的。

B 型热电偶丝的配对热电势 $E = E_{30} - E_6$ (E_{30} 、 E_6 分别代表 PtRh30 和 PtRh6 的对铂热电势, 下文同), 通常情况下, 调节 B 型热电偶丝的配对热电势有两种方法, 如要调高 E 可以通过调高 E_{30} 或调低 E_6 来实现, 如要调低 E 则恰好相反。

2.2 实验设计

选择本所生产批号为 B2009-4 的 B 型热电偶丝进行实验分析, 该批热电偶丝由于 1200℃ 配对热电势 E 为 6.758 mV, 接近国标二级下限[2]。B 型热电偶丝热电势国家二级标准范围为 6.755mV~6.817mV 之间。因 B 型热电偶丝 1200℃ 配对热电势 E 的标准值为 6.786 mV, 根据国标要求将偶丝电势调高 25 μ V~50 μ V 比较理想。本实验设计了四种调整配对热电势的实验方法进行对比分析:

- (1) 将 E30 调高 25 μV , 调整后热电势记为 E30 (1), E30 (1) 与 E6 组成配对热电势 $E1 = E30 (1) - E6$ 。
- (2) 将 E6 调低 25 μV , 调整后热电势记为 E6 (1), E6 (1) 与 E30 组成配对热电势 $E1' = E30 - E6 (1)$ 。
- (3) 将 E30 调高 50 μV , 调整后热电势记为 E30 (2), E30 (2) 与 E6 组成配对热电势 $E2 = E30 (2) - E6$ 。
- (4) 将 E6 调低 50 μV , 调整后热电势记为 E6 (2), E6 (2) 与 E30 组成配对热电势 $E2' = E30 - E6 (2)$ 。

2.3 回炉调热电势 B 型热电偶丝的制备

通过理论计算对需要调节的热偶丝配入相应量的铂或铑, 配入的铂或铑的纯度应分别达到 99.99% 和 99.95%, 然后通过真空熔炼、锻打、轧条、拉丝等工序, 制成 $\Phi 0.5\text{mm}$ 的丝材, 丝材经碱洗、酸洗和去离子水清洗后烘干。

2.4 热电性能检测

按照 GB/T 2902-1998 标准, 对回炉 B 型热电偶丝进行热电势均匀性测试和热电势的线性测试, 测试结果见表 1 和表 2。

Tab1. The test of thermoelectric power unif ormity of thermocouple wire unit: μV

表 1: 偶丝的热电势均匀性测试

单位: μV

测试点	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均电势	不均匀热电势
E ₃₀	-30	-34	-33	-37	-35	-44	-42	-41	-33	-29	-36.2	15
E ₃₀ (1)	-8	-7	-11	-14	-12	-9	-10	-6	-7	-10	-9.3	8
E ₃₀ (2)	+25	+23	+25	+18	+21	+22	+16	+19	+23	+20	+21.2	9
E ₆	+25	+27	+16	+9	+11	+4	+7	+16	+21	+18	15.4	23
E ₆ (1)	+1	-3	0	-8	-1	-9	-12	-4	-10	-6	-4.7	13
E ₆ (2)	-25	-27	-31	-34	-26	-39	-28	-34	-30	-24	-29.5	15

Tab2. The test of thermoelectric power linear of pared thermocouple wire unit: μV

表 2: 偶丝配对热电势线性测试

单位: μV

测试温度	1100 $^{\circ}C$	1200 $^{\circ}C$	1400 $^{\circ}C$	1500 $^{\circ}C$	1554.8 $^{\circ}C$
E0	5780	6786	8956	10099	10735
E	5758 (-22)	6761 (-25)	8928 (-28)	10047 (-52)	10657 (-78)
E1	5778 (-2)	6778 (-2)	8953 (-3)	10091 (-8)	10704 (-31)
E1'	5776 (-4)	6775 (-5)	8949 (-7)	10084 (-15)	10693 (-42)
E2	5805 (+25)	6807 (+21)	8981 (+25)	10123 (+24)	10752 (+17)
E2'	5795 (+15)	6799 (+13)	8984 (+18)	10116 (+17)	10711 (-24)

注: 表中 E0 为 B 型热电偶丝的国标热电势标准值, E 为未调整热电势前 B 型热电偶丝的配对热电势。() 中数据为 B 型偶丝配对热电势与国标标准值的偏差。

3 实验结果与讨论

3.1 热电偶丝热电势的均匀性

表 1 中可看出, PtRh6 和 PtRh30 热偶丝经过二次回炉后, 热电偶丝热电势的均匀性均有较大程度的改善。虽然调整热电势后的 PtRh6 不均匀热电势仍大于

PtRh30 调整前后的不均匀热电势, 但它的不均匀热电势得到的改善程度明显好于 PtRh30 调整热电势后得到的改善程度。调整热电势后, PtRh30 的不均匀热电势值从 $15\ \mu\text{V}$ 到 $10\ \mu\text{V}$ 以内, 下降约 30%; PtRh6 的不均匀热电势值从 $23\ \mu\text{V}$ 到 $12\sim 15\ \mu\text{V}$, 不均匀热电势值下降约 42%。

实际生产中大量生产数据统计得出, PtRh6、PtRh10 和 PtRh30 的最大不均匀热电势分别约为 $30\sim 50\ \mu\text{V}$, $25\sim 40\ \mu\text{V}$ 和 $15\sim 30\ \mu\text{V}$ 。对于 Pt-Rh 合金来说, Pt 和 Rh 的原子量分别为 195.08 和 102.906, PtRh6、PtRh10 和 PtRh30 三种合金中 Pt 和 Rh 的原子比分别为 8.26:1, 4.75:1 和 1.23:1。由此可以看出, PtRh6、PtRh10 和 PtRh30 三种合金 Pt 和 Rh 的原子比逐渐接近 1:1, 合金的最大不均匀热电势逐步减小, 这可能是由于两种元素的原子比越接近 1:1, 对合金成分的均匀性更有利, 而真正的原因或机理则需要进一步的微观结构的研究。

本实验中 PtRh6 和 PtRh30 合金经回炉后热电势均匀性得到一定的改善, 其主要原因是因为合金进行了重熔, 而不是调整合金成分。理论上, 合金的熔炼时间越长其成分也越均匀, 但对于本实验的 PtRh6 和 PtRh30 合金来说, 并不是熔炼的时间越长越好, 因为两种合金的熔点都较高, 熔炼时坩埚材料中的微量元素易与合金反应, 这对合金的热电势性能是不利的。

3.2 热电偶丝调整热电势值偏差

在实际生产中, 我们一般是通过生产经验总结的经验公式, 对调整 B 型热电偶丝热电势需加入的 Pt 或 Rh 的量进行理论计算。其理论是往合金中加入一定百分比的 Pt 或 Rh, 使合金的热电势调整到我们需要的范围, 但通常情况下, 通过调整得到合金的实际热电势值与理论计算值有一定偏差。比如, 理论上通过计算往 PtRh6 中加入 $x\%$ 的 Rh 可以使其电势值增加 $A\ \mu\text{V}$, 而实际得到的电势值可能是 $A\pm B\ \mu\text{V}$, 这里的 $\pm B\ \mu\text{V}$ 就是调整热电势偏差值, $|B|/|A|\times 100\%$ 为热电势偏差率。通常情况下, 需要调整的热电势 A 绝对值越大, 产生的调整偏差 B 绝对值也越大, 观察表 1 中的数据可以得到证明。

表 1 中 PtRh30 未回炉调整热电势前, 平均热电势为 $-36.2\ \mu\text{V}$, 按经验公式计算热电势调高 $25\ \mu\text{V}$ 后, 得到实际热电势平均值为 $-9.3\ \mu\text{V}$, 偏差率为 7.6%, 而 PtRh30 按理论计算热电势调高 $50\ \mu\text{V}$ 后, 得到实际热电势平均值为 $21.2\ \mu\text{V}$, 偏差率为 14.8%。观察 PtRh6

的热电势调整结果可以得到相同的结论,

产生这种热电势调整偏差的主要原因: a、调整热电势的经验计算公式有一定的误差; b、热电偶丝回炉加工过程中带入新的杂质; c、配入原料的纯度差异也会引起调整热电势的差异。

3.3 配对热电势的线性变化趋势

从表 2 中数据不难看出, 当 B 型热电偶丝各温度点的配对热电势高于国标标准值时, 随着温度的升高, 热偶丝的热电势变化趋势会越来越靠近国标标准值; 当 B 型热电偶丝各温度点的配对热电势低于国标标准值时, 随着温度的升高, 热电偶丝的热电势变化趋势会越来越远离国标标准值, 也有在较低温度偶丝热电势高于国标标准值, 而在较高温度热电势低于国标标准值的现象, 如表 2 中 $E2'$ 。以上三种现象可以总结出同一个规律: 随着温度的升高, B 型热电偶丝的热电势变化趋势由陡变缓。图 1 和图 2 分别为 E、 $E1'$ 和 E、 $E2'$ 与 B 型热电偶丝热电势国标标准值 $E0$ 的高温 ($1480^\circ\text{C}\sim 1560^\circ\text{C}$) 线性比较, 图中可以较明显地看出这种变化趋势。

这种变化规律与材料自身的纯度有很大关系[3]。B 型热电偶丝国标数据是由纯度非常高的 Pt 和 Rh 制造的热电偶丝测量所得到的, 工业用 Pt 和 Rh 的纯度一般低于它的纯度, 而且热电偶丝在回炉过程中会有新的杂质带入。由于 Pt 和 Rh 的熔点较高, 合金中的杂质熔点一般低于 Pt、Rh 及其合金的熔点, 热电偶在使用过程中, 随着使用温度的升高和使用时间的增长, 部分低熔点杂质会挥发出来, 当热电偶在较高温度 ($1400^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$) 使用一段时间后, 热电偶中的杂质大部分能挥发出来 (假设使用环境对热偶丝无影响), 此时热电偶合金中仍有少量的杂质残留, 但合金的成分达到相对的稳定状态。

由于 Pt-Rh 合金中杂质的增加会引起热电势的升高, 回炉后的 B 型热电偶丝由于受低熔点杂质的污染, 所以热电势偏高, 随着使用温度的升高和使用时间的增长, 部分低熔点杂质逐步挥发出来后, 热电偶丝的热电势也逐渐降低, 当热电偶在较高温度 ($1400^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$) 使用一段时间后, 热偶丝中的杂质大部分挥发出来, 合金的成分达到相对的稳定状态, 热电偶的热电势线性也达到相对稳定状态。所以回炉 B 型热电偶丝的热电势的线性会随着温度的升高, 变化趋势由陡变缓, 而最终达到一个相对稳定的状态。通常情况下, 一次生产合格的 B 型热偶丝热电势变化规律也具

有这种特点，但变化趋势不如回炉料明显。

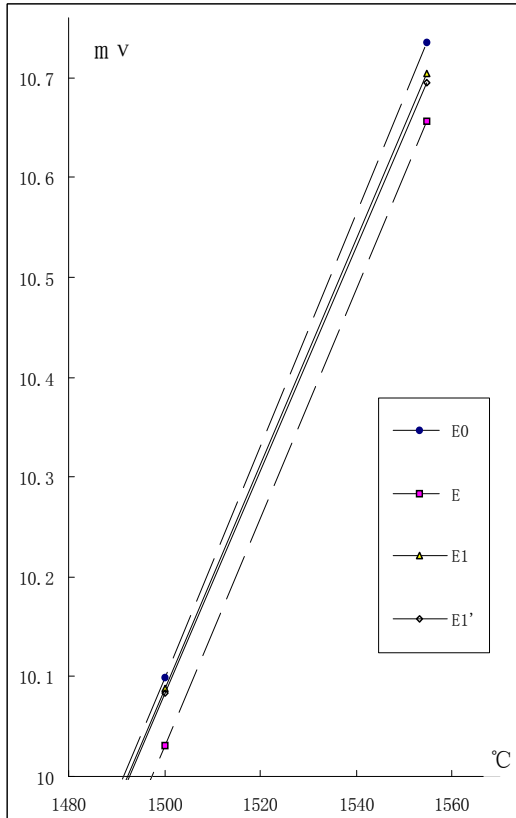


Fig1.Comparison E、E1、E1' and National standard value E0

图 1: E、E1、E1' 与国标标准值 E0 比较

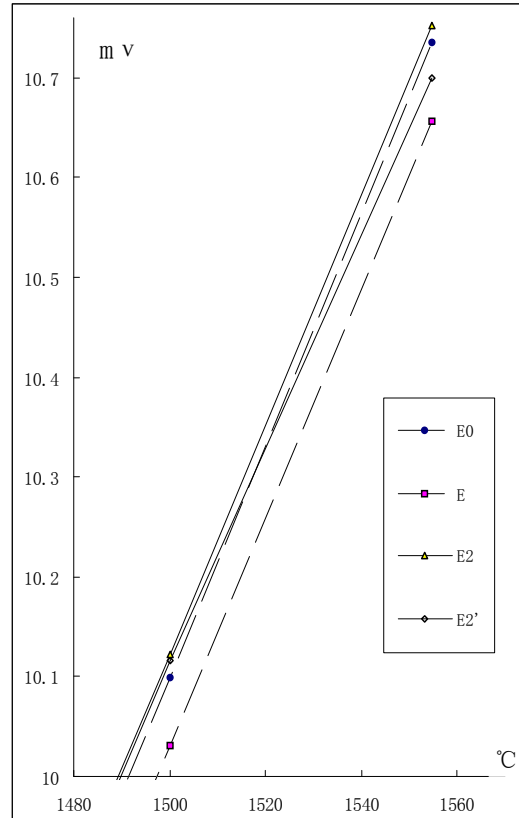


Fig1.Comparison E、E2、E2' and National Standard standard value E0

图 2: E、E2、E2' 与国标标准值 E0 比较

3.4 调整 PtRh30 和 PtRh6 对配对热电势影响的区别

理论上，调整 B 型热电偶丝的电势都可以选择调整 PtRh30 或 PtRh6 的热电势来实现，但这两种方法得到的 B 型热电偶丝的配对热电势的性能有一些差异，这种差异主要表现在两方面：热电势的均匀性和热稳定性。

2.1 已经分析了 PtRh30 和 PtRh6 单极热电势调整后，热电势的均匀性能优于调整前。因为一般情况下，一次加工的 PtRh30 热偶丝的热电势均匀性比 PtRh6 好，如果通过调整 PtRh6 的热电势来调整合金的配对热电势，PtRh6 热电偶丝经过回炉再加工后，热电势的均匀性会得到较大的改善，因此配对热电势均匀性也会得到较大的改善；但如果通过调整 PtRh30 的热电

势来调整合金的配对热电势，虽然 PtRh30 热电势的均匀性得到较大改善，但由于热电势均匀性较差的一极 PtRh6 的热电势保持不变，所以后者得到的配对热电势的均匀性不如前者。

表 2 中，E1 和 E1' 分别是调整 PtRh30 和 PtRh6 得到的配对热电势，在 1100°C~1400°C，E1' 比 E1 低 2~4 μV，而在 1554.8°C 却低了 11 μV；同样在 1100°C~1400°C，E2' 比 E2 低 7~10 μV，在 1554.8°C 低了 41 μV。可以看出，调整 PtRh30 得到的配对热电势的高温热稳定性更好。这主要是由于铂铑合金材料在加工过程中，铂受污染后对合金热电势热稳定性的影响比铑受污染后对合金热电势热稳定性的影响更大。而 PtRh6 中 Pt 的百分含量远大于 PtRh30 的含量，所以通过调整 PtRh6 得到的 B 型偶丝的配对电势热稳定性要差一些。

另外,从经济价值的角度考虑调整 PtRh6 的电势更有利,因为变化定量的热电势值需要向 PtRh30 中加入更多的铑或铂,增加了产品的生产成本。所以实际生产中,生产厂家一般是通过调节 PtRh6 的电势来达到调节 PtRh30/PtRh6 热电偶配对电势的目的。

4 结论

(1) B 型热电偶丝回炉调整热电势后,热电势性能会发生一些微小的变化,这种变化主要是加工过程中材料受到污染引起的,随着使用温度的提高和使用时间的增加,B 型热电偶丝中的大部分杂质会挥发,合金的成分达到相对稳定,热电偶的热电性能也达到相对稳定。

(2) 回炉调整热电势后的 B 型热电偶丝,在使用温度低于 1400℃时,其热电势的线性有微小的变缓趋势,当温度高于 1500℃时,其热电势的线性变缓趋势明显。

(3) 通过理论计算来调整 B 型热电偶丝的热电势,通常会产生一定的偏差,调整的热电势绝对值越大,

产生的偏差也越大,可以通过提高原材料的纯度和减少加工工序的污染来减少这种偏差。

(4) 回炉调整热电势后,B 型热电偶丝热电势均匀性得到改善,但热电势的高温热稳定性降低。通过调整 PtRh6 得到的 B 型热电偶丝热电势的均匀性效果更好;通过调整 PtRh30 来得到的 B 型热电偶丝热电势的热稳定性更好。

References (参考文献)

- [1] Dingxin Li. Precious Metals Science, Hunan: Central South Industry University Publishing House, 1991. 312.
黎鼎鑫. 贵金属材料学, 湖南: 中南工业大学出版社, 1991. 312.
- [2] GB/T2902 PtRh30/PtRh6 thermocouple wire[S] Chongqing, Chongqing Instrument Materials Research Institute, 1995.
GB/T2902 铂铑 30-铂铑 6 热电偶丝[S]. 重庆: 重庆仪表材料研究所, 1995.
- [3] Guogang Li, Yunchun Wang, Yong Pan. The Production and Application of the Platinum-rhodium Alloy Thermocouple Material[J]. Precious Metals, 2008, 29 (1): 60-61.
李国纲, 王云春, 潘勇. 铂铑热电偶材料的生产及应用[J]. 贵金属, 2008, 29 (1): 60-61.