

工业用铠装热电偶技术发展研究

王于金¹, 袁鸿梵², 邓馨怡³, 薄新维¹, 王小宇¹, 何浩然¹, 姚志远¹, 韩校宇¹

(1. 重庆材料研究院有限公司, 重庆 400700; 2. 重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074;
3. 山西大学 环境与资源学院, 山西 太原 237016)

摘要: 铠装热电偶作为石油化工、光伏军工等重大装备制造领域中的重要测温传感器, 其用量大、用途广、寿命长。综述了工业用铠装热电偶技术研究现状, 以贵、廉金属铠装热电偶为例, 分析了工艺方法对其使用寿命和测温性能的影响, 探讨了铠装热电偶中存在的问题, 并基于当前发展趋势, 结合新型单管多点式铠装热电偶技术阐述了今后重点研究方向, 以期为铠装热电偶的高性能/轻量化制造提供理论依据。

关键词: 传感器; 铠装热电偶; 工艺方法; 使用寿命; 测温性能

中图分类号: TH811

文章编号: 1000-0682(2024)01-0092-06

文献标识码: A

DOI: 10.19950/j.cnki.CN61-1121/TH.2024.01.020

Research on technical development of industrial armored thermocouple

WANG Yujin¹, YUAN Hongfan², DENG Xinyi³, BO Xinwei¹, WANG Xiaoyu¹, HE Haoran¹, YAO Zhiyuan¹, HAN Xiaoyu¹

(1. Chongqing Materials Research Institute Co., Ltd., Chongqing 400700, China;

2. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;

3. College of Environment and Resources, Shanxi University, Shanxi Taiyuan 237016, China)

Abstract: As an important temperature sensor in the field of petrochemical, photovoltaic military and other major equipment manufacturing, the armored thermocouple has large consumption, wide use and long life. In this paper, the technological research status of industrial armored thermocouples is reviewed. Taking precious metal and base metal armored thermocouples as an example, the effects of process methods on their service life and temperature measurement performance are analyzed, and the problems existing in the armored thermocouples are discussed. Based on the current development trend, combined with the new single-tube multi-point armored thermocouple technology, the key research directions in the future are expounded, in order to provide a theoretical basis for the high performance / lightweight manufacturing of armored thermocouple.

Keywords: sensor; armored thermocouple; process method; service life; temperature measurement performance

0 引言

热电偶作为钢铁冶炼、光伏传导和核电火电等现

代工业中的关键测温元器件, 具有精度高, 范围广, 寿命长等特点^[1-3]。将 2 种不同成分的导体连接成闭合回路, 当工作端和冷端存在温差时便会在回路中产生热电动势, 这种现象即为塞贝克效应。热电动势随着工作端温度升高而增长, 其大小只和导体材质以及两端温差有关, 和热电极长度、直径无关^[4]。根据内部结构不同, 热电偶可主要分为装配式热电偶和铠装热电偶, 装配式热电偶通常由细丝形导线、保护外壳和接线头等组成, 具有响应快, 灵活性高等特点, 铠装热电偶是在装配热电偶的基础上为解决直径大、测温

收稿日期: 2023-10-28

第一作者: 王于金 (1997—), 男, 2022 年硕士毕业于桂林理工大学材料科学与工程学院, 工程师, 主要研究领域为功能材料先进加工技术。E-mail: wyj821991554@163.com

通信作者: 薄新维 (1975—), 男, 正高级工程师, 长期从事于难熔金属性能开发及热工仪表和传感器的研发工作。

E-mail: cqccy@qq.com

区多、难批量生产而发展起来的,主要由偶丝,绝缘材料,套管经焊接密封、拉拔装配制成^[5-6]。与前者相比,铠装热电偶耐腐蚀性、耐高温性更强,机械强度更高,更易服役与某些特殊极端环境中,同时亦可作为装配式热电偶的感温元件,因此广泛应用在石油化工、电站军工等温度监测领域^[7-8]。

自上世纪 50 年代荷兰成功研制出第一支铠装热电偶以来,世界各国在其技术要求、产品研发及标准体系方面取得了飞速发展^[9-13]。我国自 1966 年开始研制和生产铠装热电偶,截止目前,已有重庆材料研究院、中国船舶 713 所等 20 余家单位实现批量生产。根据偶丝材质不同,可主要分成贵金属铠装热电偶和廉金属铠装热电偶,由于铠装热电偶的寿命、精度会受到辐射、高温等特殊环境的影响,在很大程度上限制了其工业发展,因此评估铠装热电偶的使用寿命,分析其测温性能的影响规律并在服役结束时及时更换新的铠装热电偶迫在眉睫。

该文在国内外众多学者研究的基础上,综述工业用铠装热电偶技术研究现状,以贵、廉金属铠装热电偶为研究对象,分析工艺参数对其使用寿命和测

温性能的影响,探讨铠装热电偶中存在的问题并阐述其重点研究方向,以期对铠装热电偶的高性能/轻量化制造提供理论依据。

1 贵金属铠装热电偶技术

1.1 贵金属铠装热电偶工艺研究

近年来随着航空航天、石化矿冶等工业领域的快速发展,贵金属铠装热电偶的应用越发广泛,独特的内在结构和偶丝材质使其具备优秀的稳定性及高温测量能力,如采用 PtRh10 作为导线材料,可在氧化性气氛、真空和中性气氛中工作达 1300 °C,是 1000 ~ 1600 °C 温区内应用最广泛的铠装热电偶^[14]。但值得注意的是^[15-16],在设计和研制时需考虑贵金属偶丝、绝缘材料、套管间的物理性能是否匹配,避免膨胀系数差异过大而产生内、外应力,造成尺寸、晶粒组织变化,最终影响使用寿命和测量精度。根据热端断面结构不同,贵金属铠装热电偶可分为露端式、绝缘式、接壳式及带阻滞室式,如图 1 所示。实际生产中发现为保证产品优良的绝缘性能,绝缘式贵金属铠装热电偶工业应用最为广泛。

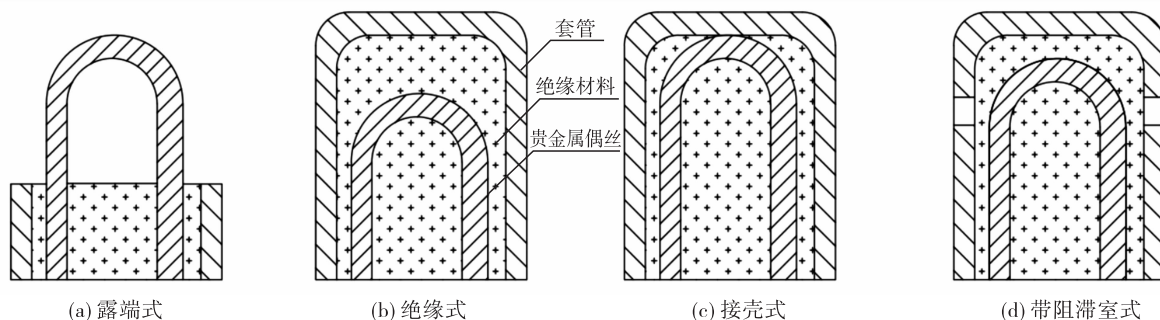


图 1 贵金属铠装热电偶热端结构形式

铠装热电偶失效的主要形式为绝缘破坏,诸多学者对贵金属铠装热电偶的绝缘性能开展了卓有成效的研究。从工艺流程而言,各环节应保证清洁、干燥,工作端应进行封装、包覆或绝缘点胶^[17-19]。从影响因素和质量改进等方面发现绝缘材料质量和形态是确保热电偶优秀高温绝缘性能的首要条件,若将其由粉末状烧结成管状绝缘电阻能提高近 10 倍^[20]。但当绝缘材料为氧化镁时,由于其吸湿性很强,潮气易残留在铠材内,导致绝缘性能下降。因此封装过程中应在测量端保留排气孔,利用燃烧炉加热烘烤,同时用兆欧表反复测量绝缘电阻,当其达到技术要求时,迅速用点焊封死。此外,由于偶丝位于套管内部,通过肉眼难以准确辨识工作端位置,故热电偶在使用和校准过程中必然存在测量误差,X 射线探伤技术不仅能解决此类难题,还能对焊接质量

进行检查,为指导贵金属铠装热电偶焊接成形提供了一定的理论依据^[21-22]。

1.2 贵金属铠装热电偶测温性能

国内外学者对贵金属铠装热电偶测温性能研究主要集中在高温绝缘性能控制、测温精度影响因素及电势衰减机理上,张立新等^[15]对某航空用贵金属铠装热电偶进行了分析,结果表明产品使用温度可达 1500 °C,精度达到 $\pm 0.25\%$ t,高温绝缘性能较好,但遗憾的是并未探明此性能提升的原因。研究发现随着偶丝直径减小,绝缘电阻降低,热电动势逐渐减小,将产生分流误差,同时对比后发现 K 型铠装热电偶比 S 型铠装热电偶更易产生分流误差^[23-24]。由此可见,通过控制偶丝材质及直径可以实现对铠装热电偶高温条件下的测温精度控制,这与文献[4]结论有所差别。随着使用时间推移,热

电动势值的测量温度与实际温度的明显偏差即为电势衰减。熊雅玲等^[25]对 Pt-13Rh/Pt 铠装热电偶在高温环境下热电动势衰减机理进行了深入研究,图 2 所示为 $\Phi 1.0$ 的 R 型铠装热电偶丝竹节区 SEM 形貌^[25]。由图可以看出竹节区表面为凹凸不平的沟槽状蚀沟形貌,说明在高温氧化性环境中偶丝挥发出气相 Pt-Rh 并最终沉积于瓷珠表面,使得实际测温点向低温区转移,绝缘电阻降低,最终导致电势衰减。

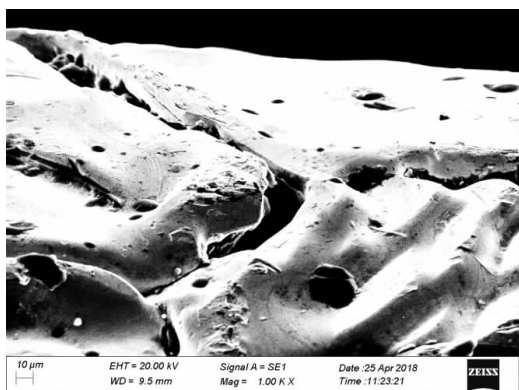


图 2 $\Phi 1.0$ 的 R 型铠装热电偶丝竹节区 SEM 形貌

迄今为止,贵金属铠装热电偶研究大部分集中在过程工艺、测温精度控制两方面,针对其偶丝材质的不均匀性研究非常有限。然而,偶丝的不均匀性是反映产品质量和工艺稳定性的重要指标,对于同样待测温度会因为长度方向上塞贝克系数的差异而产生不同的热电动势^[26-27],最终影响测量精度。因此,下一步工作需对此类问题进行重点研究。

2 廉金属铠装热电偶技术

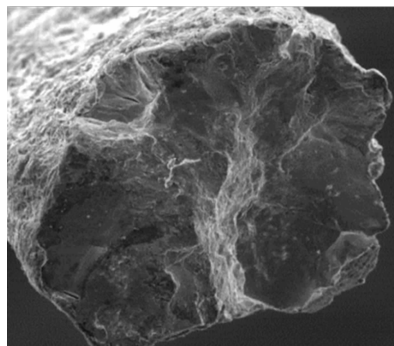
2.1 廉金属铠装热电偶工艺研究

近年来,随着如铂/铑等贵金属价格的不断上涨,有关廉金属铠装热电偶的研究与应用引起了世界各国注意^[28-29]。廉金属铠装热电偶整体形貌如图 3 所示,与贵金属铠装热电偶相比,其灵敏度更高,成本更低廉,可低温工作,逐渐成为火电化工、大型裂解炉及核反应堆等重大装备制造领域应用最广泛的铠装热电偶^[30]。K 型铠装热电偶具有使用温度范围广、塞贝克系数大、灵敏度高、抗氧化性能优异等特点,是目前工业市场用量最大的廉金属铠装热电偶^[31-32]。

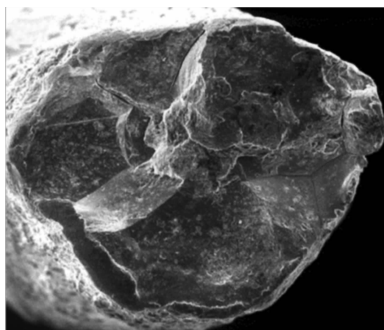


图 3 廉金属铠装热电偶

响应时间是反映温度传感器动态特性的重要参数,是近 10 年来的重点研究内容。实验研究表明,采用热管法可有效解决数据采集复杂,测试精度不足的问题^[33]。保护套管在高温条件下会影响廉金属偶丝的有效热交换,使动态误差进一步增大^[34]。构建动态补偿模型具有成本低、效果好、易实现的优点,能有效改善上述情况。王志超等^[35]提出了一种新的动态补偿模型设计方法,研究发现使用该模型时间常数可减小至 1.91 s,工作频率可拓宽至 1.56 Hz。在此基础上,刘波等^[36]利用数值模拟技术分析发现,随着填充密实度增大,绝缘层热导率增大,热电偶响应速度加快,这为动态特性的工艺设计、校准提供了一种新思路。由于铠材在拉拔过程中添加了有机润滑剂,使得热处理过程中易出现致密黑色氧化皮,导致产品外观劣化。研究发现通过酸洗+抛光工艺可有效去除氧化皮,并对比分析了不同酸洗方法对热电势的影响,为铠装热电偶外观养护、检修提供了理论依据与实践指导^[6]。图 4 为某焦炉用 K 型铠装热电偶镍铬丝、镍硅丝的热端断口形貌^[37],由图可以观察到各断口均存在严重氧化现象,镍铬丝断口呈明显河流花样状,为解理断裂,镍硅丝断口存在明显粗大晶粒和晶界开裂现象,为沿晶断裂,各向测试结果综合表明镍铬端发生了择优氧化,造成镍硅端过热,组织粗大,最终导致偶丝断裂,并认为合理选择热电偶工艺,采用较小的长径比及尽量避免介质介入和氧化皮产生可有效避免此类问题。此外,为避免套管出现锈蚀、爆裂等情况,在研制时应使外套管材质与外壳材质尽量一致,装配时选用钢丝绑扎,安装时避免弯折^[38]。若套管内壁存在凹坑或嵌入了氧化镁,则内壁易遭受较大应力而出现成分偏析,导致套管断裂^[39]。与此同时,王京慧、叶丹等^[40-41]重点介绍了廉金属铠装热电偶的加工工艺规范,结构特点及注意事项,为后续的精度控制试验和工业应用提供了可靠的理论依据。



(a) 镍铬丝



(b) 镍硅丝

图 4 不同热端断口形貌

2.2 廉金属铠装热电偶测温性能

电势漂移是指热电偶在使用过程中由于温度梯度而引起的电势变化。近年来,诸多学者对廉金属铠装热电偶电势漂移方面进行了大量研究,Chen 等^[3]研究发现电势漂移主要由可逆和不可逆 2 种变化组成,通过高剂量辐照后热电动势显著增大,在 400 °C 时最高漂移可达 +173 μV 。肖琳等^[31]成功试制出某高温合金/高性能偶丝的铠装热电偶,试验表明其高温稳定性大大提高,在 850 °C 和 1000 h 条件下,热电动势变化不超过 ± 5 °C。图 5 所示为 1000 °C 下保护套管材质为 316 不锈钢、2520 不锈钢以及 GH3039 合金的热电偶电势变化情况^[42],由图 5 可以看出,保护套管为 GH3039 的热电偶使用寿命最短,电势漂移最高可达 470 μV ;进一步分析表明,保护套管为 2520 不锈钢的热电偶使用寿命最长,能连续工作 270 h 且电势漂移较低。可见,通过选择更高质量的保护套管能有效降低电势漂移。此外,当材料成分、加工工艺或检测方法不当时都易导致廉金属铠装热电偶的测温偏差,研究提出了提高测温精度的方法:(1)选用纯净度、均匀性高的偶丝;(2)压实绝缘物,避免在惰性气体中使用;(3)合理制定热处理工艺和测试方法^[43]。

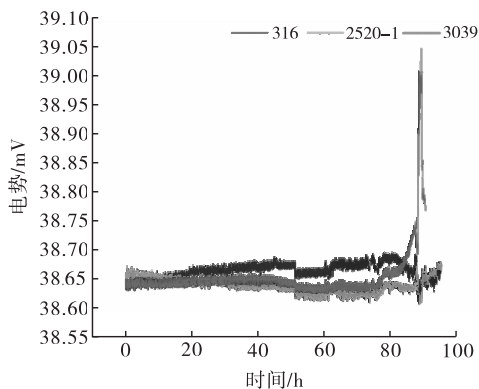


图 5 1000 °C 下不同护套材料热电偶电势变化

综上所述,通过分析动态响应、电势漂移等方面对廉金属铠装热电偶测温性能的影响,提出了改进

其测温精度的措施与方法,一方面可利用 ANASY 等数值模拟软件详细分析测温过程变化,另一方面可进行线扫描分析等科学实验表征测温精度与宏观工艺参数间的定量关系。但仍存在一些不足,如廉金属铠装热电偶热端既要焊牢又不过烧,对操作者技术要求很高,尤其是某些核场、军工用的高性能热电偶。因此,对用户而言,工作端质量必须严格进行入厂检测,不合格产品必须放弃。对生产厂家而言,测量端必须科学选材、制定合理装配工艺以便更好地制造出高寿命、高精度产品。

3 铠装热电偶技术发展趋势

近年来,随着车辆工程、能源工程、热工自动检测等工业领域的快速发展,铠装热电偶的应用得到全面提升,其用量大,用途广,寿命长。国内外学者从工艺方法、动态响应特征、高温绝缘特性等多方面进行了详细阐述,取得了诸多有益成果。然而,随着铠装热电偶向着高性能、高寿命和轻量化的逐步发展,对其低成本制造,多区域测温和高测量精度提出了更高要求。新型单管多点式铠装热电偶结构如图 6 所示,作为一种能同时检测多个温度点的测温传感器,其相比传统铠装热电偶具有如下优点:(1)分布灵活,测温点多。外保护套管内最高能集成 30 个测温点,能更全面地反映工件内部温度和底部靠近出口及顶部靠近入口温度;(2)响应时间快,测量精度高。由于外保护管壁厚多为 1.5 ~ 3.0 mm,其热传导效果更好,能有效减少温度测量的滞后性;(3)密封性好,安全性高。采用二级密封技术,若第一级密封泄漏,产品不仅能继续工作,还能通过压力指示仪立即检测出泄漏处以便及时维护;(4)安装更换便携灵活。产品可根据用户需求定制,各长度可调,能从反应器顶部、底部或侧面安装,无需额外加厚承压外保护套管。当前,新型单管多点式铠装热电偶的外保护套管多为奥氏体不锈钢,若在还原性介质中工作测温性能难以满足用户要求,在实际生产中可替换成热传导性更好、气密性更高且耐高温、耐腐蚀的石英套管,进行装配效果会更佳。

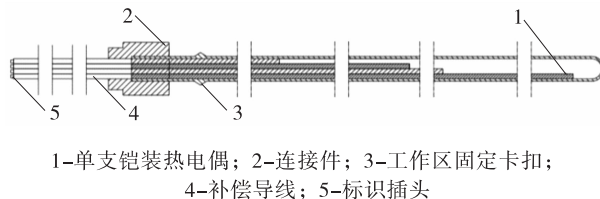


图 6 新型单管多点式铠装热电偶

新型单管多点式铠装热电偶测温效率高,安装

便捷,安全可靠^[44-45],通过研究其工艺质量与测量精度控制,推进其工业化及轻量化生产,不仅能为全面准确反映工件多区域温度变化提供一种高效率、低成本的生产方法,还能为类似单管多支式的铠装热电偶技术提供理论依据,实现高性能、高精度及高寿命的控性/控形一体化制造。因此,未来铠装热电偶技术还应就以上方面开展重点研究。

4 结语

铠装热电偶由于独特的内在结构,能充分保证耐腐蚀、耐高温和高强度等性能,广泛应用在光伏扩散炉、航空发动机燃烧室、核电反应堆等尖端领域。经过多年研究,已成功实现贵、廉金属铠装热电偶的工业化生产,前者是 1000 ~ 1600 °C 内应用最广泛的铠装热电偶,具有精度高,稳定性好等特点;后者是工业领域应用最广泛的铠装热电偶,具有成本低,测温区域宽等特点。该文在国内外众多学者研究的基础上综述了工业用铠装热电偶技术,根据偶丝材质不同,对贵金属铠装热电偶和廉金属铠装热电偶进行了详细介绍,分析了工艺参数对其使用寿命和测温性能的影响规律,探讨了铠装热电偶中存在的问题,并结合当前工业市场前景,基于多区域测温需求,拓展了铠装热电偶的重点研究方向,即大力推广和发展新型单管多点式铠装热电偶技术,通过单管多支的方式实现更高效集中,更低成本的温度测量,完善了铠装热电偶的技术理论,为铠装热电偶的“性”/“形”一体化制造提供了理论依据。

参考文献:

- [1] HOLMSTEN M, IVARSSON J, Falk R, et al. Inhomogeneity measurements of long thermocouples using a short movable heating zone[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2008, 29(3): 915 - 925.
- [2] MANGANO A, COGGIOLA G. Stability of K -, N - and S - type thermocouples in the temperature range from 0°C to 1060°C[J]. *Measurement*, 1993, 12(2): 171 - 182.
- [3] CHEN J, PENG X, XIE W, et al. Influence of high dose γ irradiation on the calibration characteristics of type K mineral - insulated metal - sheathed thermocouples[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 696: 1046 - 1052.
- [4] 王旭. 铠装热电偶在化工生产中常见故障及处理[J]. *中氮肥*, 2010(05): 47 - 48.
- [5] 王魁汉. 温度测量实用技术[M]. 北京:机械工业出版社, 2007.
- [6] 赵容斌,李冠军. 18 - 8 型铠装热电偶 K 分度偶材酸洗对热电势的影响[J]. *材料保护*, 2001(06): 22 - 23 + 42.
- [7] 李叶,梁庭,王凯,等. 基于高温环境下高绝缘高响应性铠装热电偶的研究[J]. *化工自动化及仪表*, 2012, 39(03): 335 - 338.
- [8] 苏杏丽. 铠装热电偶电缆及铠装热电偶国内外标准化情况分析[J]. *自动化仪表*, 2017, 38(08): 68 - 72.
- [9] ROBERTS I L, CONEY J E R, GIBBS B M. Estimation of radiation losses from sheathed thermocouples[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2011, 31(14 - 15): 2262 - 2270.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局. 工作用贵金属热电偶检定规程:JJG 141 - 2013[S]. 2013.
- [11] KIM Y G, LEE Y H, JOUNG W. Temperature dependence of the thermoelectric inhomogeneity for type B thermocouples from 180°C to 960°C[J]. *Measurement Science & Technology*, 2017, 28(5): 1 - 6.
- [12] PEARCE J V, EDLER F, ELLIOTT C J, et al. A systematic investigation of the thermoelectric stability of Pt - Rh thermocouples between 1300°C and 1500 °C[J]. *Metrologia*, 2018, 55(4): 558 - 567.
- [13] TAMBA J, YAMAZAWA K, MASUYAMA S, et al. Evaluating the inhomogeneity of thermocouples using a pressure - controlled water heat pipe[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2011, 32(11 - 12): 2436 - 2451.
- [14] 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.
- [15] 张立新,肖翔,陈洁,等. 航空用贵金属套管铠装热电偶研究[J]. *传感器世界*, 2020, 26(08): 27 - 30.
- [16] 侯素兰,刘迎. 铠装金属热电偶存在的问题及解决方法[J]. *工业计量*, 2004(04): 33 - 34.
- [17] WILKINSON R. Safeguarding thermocouple performance[J]. *Platinum Metals Review*, 2004, 48(2): 88 - 88.
- [18] WILKINSON R. Thermocouple open circuit faults[J]. *Platinum metals review*, 2005, 49(1): 60 - 60.
- [19] WILKINSON R. Minimising drift of thermocouple performance[J]. *Platinum metals review*, 2004, 48(3): 145.
- [20] 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, 21(01): 22 - 23.
- [21] 何明,王潮都. 铠装热电偶焊接质量的 X 射线探伤研究[J]. *功能材料*, 1997(01): 33 - 35.
- [22] 侯运安,赵雪茹,王兵利,等. 铠装贵金属热电偶测量端位置的确定方法[J]. *计测技术*, 2015, 35(04): 65 - 67.
- [23] 高爱民,爰建军,于国强,等. K 型热电偶动态特性试验与建模分析[J]. *中国电力*, 2016, 49(10): 12 - 16.
- [24] 王晔然. 铠装热电偶的分流误差分析[J]. *中国高新技术企业*, 2007(06): 64 - 65.
- [25] 熊雅玲,陆玖鹏,耿怀亮,等. 高温下 Pt - 13Rh/Pt 热电偶的热电势衰减机理研究[J]. *贵金属*, 2020(02): 041.
- [26] 黄泽铨. 热电偶原理及其检定[M]. 北京:中国计量

