

# 热电偶的检定和校准

郑玮

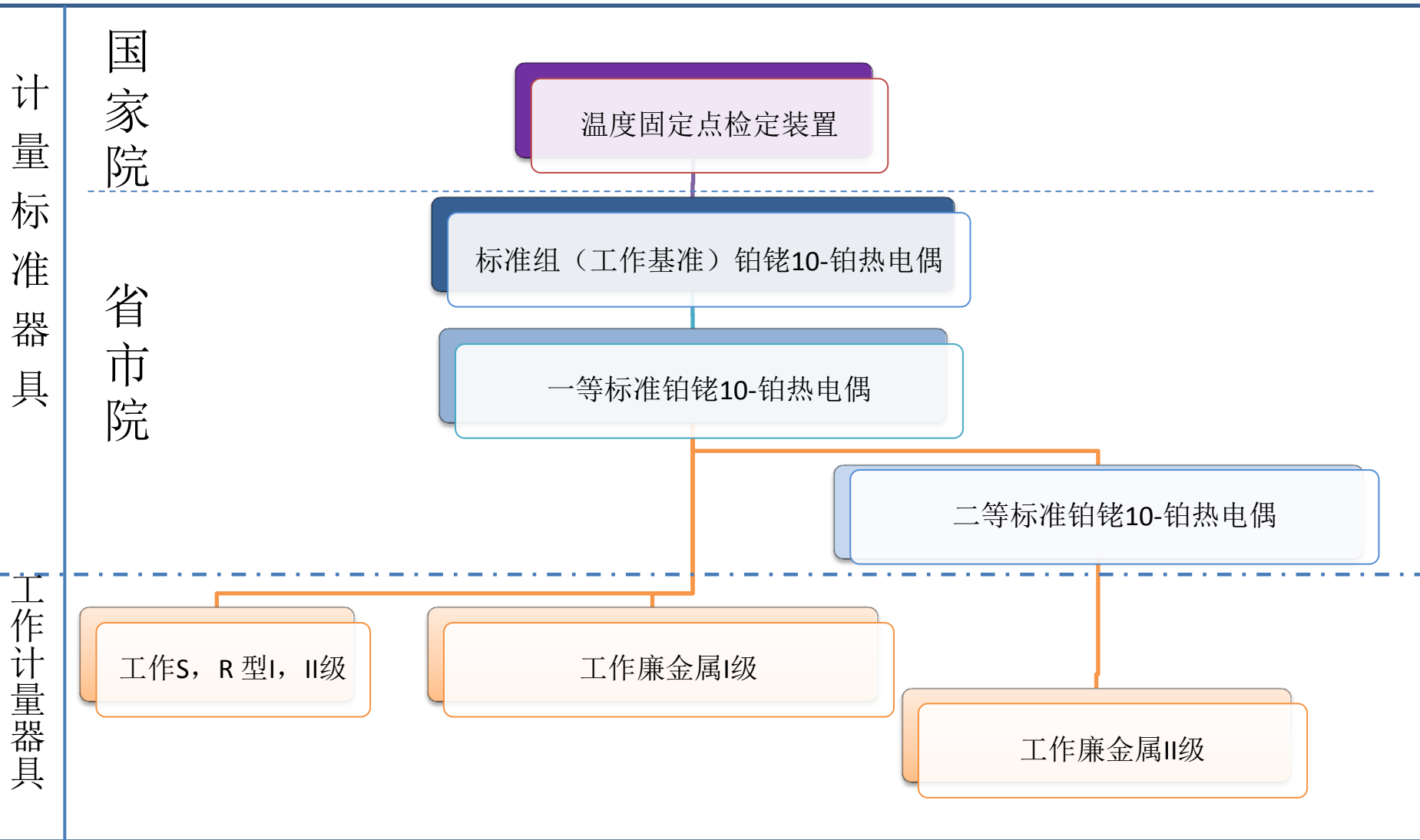
# 热电偶

- 将两种不同材料的导体一端相连接，基于塞贝克效应来测量温度的温度计。
  - 特点：
    - 优点：简单可靠、范围广、便宜
    - 缺点：精度、冷端、均匀性
- 应用条件
  - 热电稳定性
  - 标准化

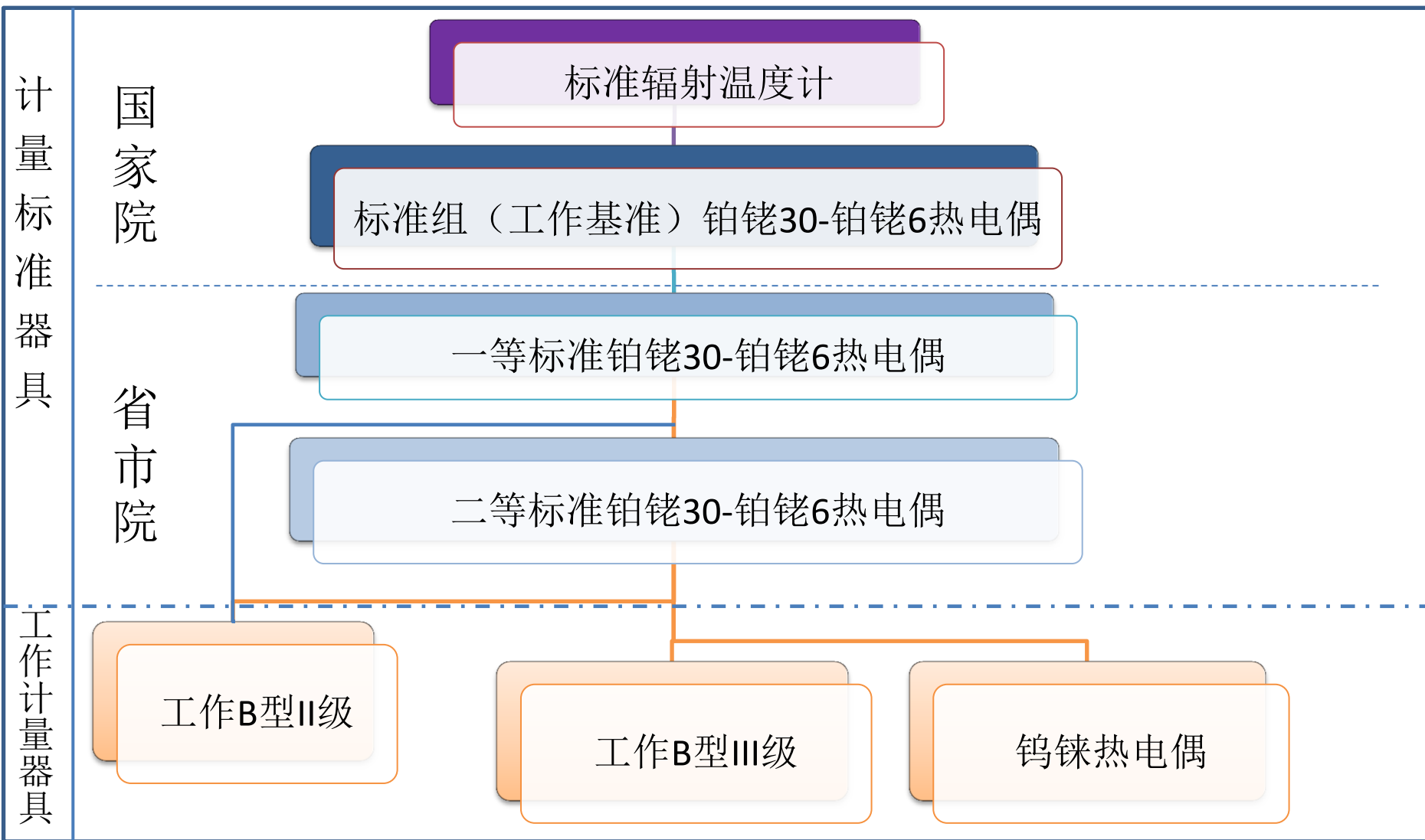
# 名词介绍

- 标准热电偶
  - 用于温度量值传递，在传递中确定标准的温度值。
  - 主要计量器具
    - 标准铂铑10-铂热电偶
    - 标准铂铑30-铂铑6热电偶
- 工作用热电偶
  - 配接温度仪表直接用于测量温度和控制。
  - 标准化热电偶
    - “分度号S” 铂铑10-铂热电偶
    - “分度号R” 铂铑13-铂热电偶
    - “分度号B” 铂铑30-铂铑6热电偶
    - “分度号K” 镍铬-镍硅（铝）热电偶
    - “分度号N” 镍铬硅-镍铬(镍铬镁)热电偶
    - “分度号E” 镍铬-铜镍(考铜)热电偶
    - “分度号J” 铁-铜镍（康铜）热电偶
    - “分度号T” 铜-铜镍（康铜）热电偶

# $(300\sim 1100)^{\circ}\text{C}$ 热电偶检定系统示意图



# (1100~1500)℃ 热电偶检定系统示意图



# 检定和校准

- 检定
  - 标准热电偶
    - 标准组（工作基准）,一等，二等
  - 工作用热电偶
    - I级，II级，III级
- 校准
  - 标准热电偶
  - 工作用热电偶

# 常用技术规范

- 检定

- JJG833-2007 标准组铂铑10-铂热电偶检定规程
- JJG75-1995 标准铂铑10-铂热电偶检定规程
- JJG167-1995 标准铂铑30-铂铑6热电偶检定规程
- JJG 115-1995 标准铜-铜镍热电偶检定规程
- JJG 351-1996 工作用廉金属热电偶检定规程
- JJG141-2013 工作用贵金属热电偶检定规程
- JJG668-1997 工作用短型铂铑10-铂,铂铑13-铂热电偶检定规程
- JJG 368-2000 工作用铜-铜镍热电偶检定规程
- JJG542-1997 金-铂热电偶检定规程

- 校准

- JJF1262-2010 铠装热电偶校准规范
- JJF1176-2007 (0~1500) °C 钨铼热电偶校准规范
- JJF 1098-2003 热电偶、热电阻自动测量系统校准规范
- JJF 1184-2007 热电偶检定炉温场测试技术规范

# 国外通用技术文件

- 美国
  - NIST
    - Calibration Thermocouples and Thermocouple Materials 250-35
  - ASTM
    - NML12 MANUAL ON THE USE OF THERMOCOUPLES IN TEMPERATURE MEASUREMENT
    - E 220 Standard Test Method for Calibration of Thermocouples By Comparison Techniques
    - E839 standard test method for sheathed TC and TC materials
    - E1751 standard guide for No-letter designated TC EMF table
- 欧洲
  - EURAMET
    - cg-8 Calibration of Thermocouples

# 热电偶检定

- 计量检定装置的法制要求
  - 设备
    - 标准器
    - 温度炉
    - 电测
    - 辅助设备和材料
  - 技术规范
    - 适用的检定规程
  - 环境条件和设施
    - 温湿度条件
    - 安全
  - 人员
    - 熟练操作
    - 处理问题
  - 文件管理
    - 记录和档案

# 热电偶检定分类

- 标准热电偶检定
  - 标准组铂铑10-铂
  - 标准铂铑10-铂
  - 标准铂铑30-铂铑6
  - 标准铜-铜镍
- 工作用热电偶检定
  - 工作用贵金属
  - 工作用廉金属

# 标准铂铑10-铂热电偶检定

- 准备工作
- 预处理
- 安装
- 测量
- 数据处理
- 证书与合格判定

# 准备工作

## — 检查

- 上周期证书和历史数据
- 外观
  - 几何尺寸
    - » 长度（新制，在用）
    - » 直径
  - 丝材（缩径，污染）
  - 焊点（多接点）
  - 陶瓷绝缘管（污染，多段，直径，耐温）
  - 塑料管
- 记录
  - 文字
  - 图片

# 预处理（一）

- 工作台
- 清洁
- 退管
  - 整理平直偶丝
  - 除去标签，塑料管
  - 辨认热电偶极性
  - 标记磁管正负极
  - 退管
  - 标记和记录

# 预处理（二）

## 酸洗清洗

- 目的：除去热电偶丝材上表面沾染的其他金属，提高丝材的纯度，以免污染到标准器
- 操作过程
  - 盘丝
    - 10cm
  - 酸洗
    - 30%HCl,
    - 浸泡1h
  - 除酸
    - 蒸馏水冲洗
- 注意点
  - 塑料标记固定牢靠
  - 个人防护

# 预处理（三）

## 硼砂清洗

- 目的：除去丝材表面的金属氧化物，提高丝材纯度。
- 操作方法
  - 挂丝
    - 挂钩
  - 通电
    - 10.5A，11A
  - 硼砂洗
    - 2~3次
  - 除去硼砂
    - 蒸馏水煮沸2~3次
- 注意点
  - 挂丝位置记录
  - 个人防护

# 预处理（四）

## 通电退火

- 目的：高温使一些金属和非金属挥发，提高偶丝纯度
- 操作过程
  - 挂丝
    - 夹角
  - 通电
    - 10.5A, 11A
  - 观察
    - 1100℃ 1h ; 1250℃ 2h 亮度均匀性
  - 复查
    - 2min
  - 降温
    - 1~2min
- 关注点：
  - 丝亮度
  - 防止气流流动
  - 防火

# 预处理（五）

## 炉内退火

- 目的：消除穿管带来的机械应力造成的影响，提高热电稳定性和均匀性。
- 操作方法
  - 穿管
    - 按记录将热电偶组装
  - 装炉
    - 插入退火炉中40~45cm
  - 升温
    - 1100℃(±20℃)
  - 稳定
    - 2h
  - 冷却
    - 随炉冷却
- 注意点
  - 磁管正负极
  - 退火炉保护管
  - 防绝缘塑料管被烤化

# 装炉(一)

## 捆扎

- 目的：使得标准与被检热电偶的测量端温度一致或使得电路联通。
- 操作方法
  - 磁管捆扎
    - 0.5mm ,
  - 测量端捆扎
    - 同名级，双极法
    - 0.2~0.3mm细丝，
  - 塑料管捆扎
    - 固定塑料管与双孔管
- 注意点
  - 数量（5）
  - 捆扎适度
  - 避免搭接
  - 避免磁管外端短路

# 装炉(二)

## 安装

- 目的：将热电偶束放在温度炉的均匀温场内，与温度炉一同达到检定温度。
- 操作方法
  - 插入炉内
    - 根据温场位置，确定插入深度
  - 同轴
    - 使用清洁的通管，同轴与温度炉轴向
- 注意点
  - 复查插入深度
  - 平顺插入

# 装炉(三)

## 冷端接线

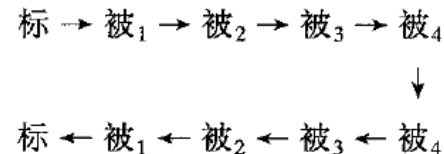
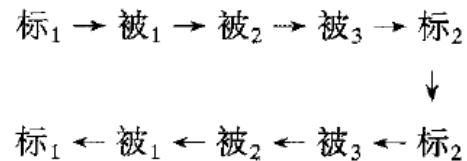
- 目的：将热电偶的热电势通过铜导线引出到热电仪表。并将其参考端放在到固定温度。
- 操作过程
  - 连接测量线
    - 可靠连接
    - 无附加热电势
  - 连接端插入冰点瓶
    - 深度10~15cm
    - 插入深度一致,保持冷端温度一致
- 注意点
  - 铜导线氧化
  - 铜导线产生附加热电势
  - 屏蔽空间干扰
  - 铂铑30-铂铑6热电偶无须零度
  - 再次核对插入深度
  - 记录编号与测量导线编号的对应关系

# 温度炉的升温 and 恒温 and 降温

- 目的：将热电偶加入到指定温度，并达到热平衡
- 操作方法
  - 温度检定点
    - 检定点的设计
    - 温度控制器设定
    - 温度偏离和修正
    - 控温方式选择
  - 恒温
    - 温场形成
    - 温场波动
  - 降温
    - 随炉冷却
- 关注点：
  - 温度的偏离
  - 温场的波动

# 热电势测量

- 目的：得到热电偶在检定点温度下的的热电势，以确定被检热电偶的温度热电势关系。
- 操作方法
  - 测量顺序
    - 标准测量顺序
    - 4次
  - 热电势读取
    - 数字表采样时间
    - 采样频率
  - 热电势扫描
    - 等待时间
- 注意点：
  - 数字表数字滤波
  - 转换开关热平衡



# 数据处理

- 目的：计算被检热电偶温度与热电势的关系，判断测量过程是否合格

$$E_{\text{被}}(t) = E_{\text{标证}}(t) + \Delta e(t)$$

$$\Delta e(t) = \bar{E}_{\text{被}}(t) - \bar{E}_{\text{标}}(t)$$

$$\Delta e(t) = \bar{e}_{\text{P}}(t) - \bar{e}_{\text{N}}(t)$$

# 再次测量

- 再次捆绑装炉
- 再次测量
- 数据处理

# 合格判定

- 数据
  - 取两次测量值的平均值作为最终结果
  - 两次测量值的差值应满足要求
- 合格判据
  - 外观
  - 满足热电偶热电势的基本要求
  - 满足周期变化的基本要求。
  - 没有上周期数据不能进行合格判定。

# 工作热电偶检定

- 贵金属
- 廉金属

# 工作用廉金属检定几个问题

## — 检定炉

加热到检定点温度，并维持稳定,形成等温区.使得标准与被检的温度相一致，并使得热电偶测量端有一定的插入深度。

- 技术要求

- 温度范围
- 温场均匀性
- 温场稳定度
- 温场形成时间

## — 热电偶安装

- 数量和直径
- 插入到工作区
- 防止漏热
- 均热块的使用

# 工作用廉金属检定几个问题

## — 热电偶冷端

- 冰点法

- 冰水混合物

- » 冰水的比例和纯度
    - » 足够的容量和保温措施
    - » 插入直径和深度

- 电子冰点

- » 0°C监测
    - » 漂移和波动周期
    - » 孔差
    - » 负载

- ~~• 环境温度法~~

- ~~• 端点温度法~~

- ~~• 电子补偿器~~

## — 补偿导线的使用

- 编号
- 修正值的测量
- 20, 25, 30

# 热电偶校准

- 不符合现有检定规程
- 原则：
  - 标准器溯源
  - 方法需要确认
  - 合理的不确定度分析
  - 数据验证

# 考虑的影响因素

- 热电偶的热传导（插入深度不足）
- 热源工作区温度漂移及空间温度分布的变化
- 参考端温度的变化
- 由于接头或使用扫描器及转换开关带来的寄生热电势
- 延长导线或补偿导线带来的影响
- 电磁干扰
- 机械应力或形变
- 不均匀性
- 氧化或其他化学污染
- 合金成分变化，物理条件或晶格结构变化
- 绝缘电阻下降

# 注意的问题

- 等温区的长度和水平
  - 热电势是测量端和参考端温度的函数。更确切地说热电势是延着导体长度方向上所存在的温度梯度产生的。只有当测量端放在等温区并且插入深度足够克服热损失（或热增加），并且保证每一个测量端实际上达到了它所处的环境温度时，测量和校准才是有效的。
- 热电势的大小依据于制作热电偶的导体材料以及它的金相条件所决定
  - 当其使用后，材料的成分变化、污染，机械应力或热冲击等因素也会影响或改变热电势以及相关的校准结果。然而这样的变化只有在它所处的位置有温度梯度，才能显现。如果在进行再次校准时，热电偶劣化受破坏的部分放在恒温槽的等温区域时，这中显现就没法看到。
- 校准周期
  - 随着使用时间和频度增加，热电偶的劣化和热电偶的校准应该常规化。因此从长期看定期检查和更换应该建立制度和保持长效。
  - 对于用于高温的廉金属热电偶应该更换而不是重新校准。

- 热处理
- 初始检查
- 热源
- 插入深度
- 热电偶丝材的不均匀性
- 测量过程
- 特性
- 后续校准

- 谢谢

# 思考题

- 判断下列说法是否正确，并解释理由
  - 热电偶的热电势是由热电端产生的。
  - 工业K型热电偶检定时，使用补偿导线连接被检热电偶的测量端和铜导线即可进行冷端补偿。
- 问答题
  - 标准热电偶进行检定是否可以不进行测量端的捆扎。



# 热处理

- 每一支需要校准的热电偶应该是均匀的。不均匀的热电偶当其使用在异于校准条件下，特别是不同的温度梯度环境中，将得到错误的测量结果，有时这种系统偏差达到几摄氏度。
- 热处理或退火的目的是使得热电偶退火的部分能够在物理特性上更加均匀。在重新校准热电偶中，它应该被看作是一种调整。这种热处理仅仅在得到客户正式认可的条件下进行才能进行。
- 为了获得最佳的结果，被校准热电偶在校准前应该在最大的插入深度和将使用的最高温度下退火数小时。使用在500°C左右或者更高温度的K型热电偶，应该按照从低温到高温的顺序进行校准。在完成全部的检定点后，第一个校准点应该进行复测。对于其它廉金属热电偶则很少有这种考虑。

# 初始检查

- 热电偶可以采用不同的绝缘管保护套管或者是裸丝的形式。因此初始检查要根据它的结构和用途。明显的机械损伤和污染等缺陷应记录下来，如果实验室觉得这些缺陷可能带来测量结果的不可靠应该通知你的客户。任何的湿气，特别是在补偿或延长电缆与热电偶的连接处都应进行检查，这可能会降低绝缘电阻或导致由于电解作用产生附加热电势。绝缘电阻的测量是一种便捷的方法来判断热电偶内的湿气。

# 热源

- 7.1 热电偶校准的测量可以在一系列（熔点/凝固点）固定点温度下进行，或者是在恒温槽或炉子通过与参考标准或标准温度计进行比较进行，或者是采用比较法与固定点法综合技术。固定点和标准温度计应该溯源到国家基准上。一般意义上说，只有铂铑热电偶或者更高精度上的测量才需要固定点上进行。
- 7.2 用于校准的恒温槽或炉子应该满足一定要求，应该使用到二支或更多的标准温度计进行温场的测量，通常是在中间点以及在工作区域的两端，以检查是否能够满足要求。尽管检定炉的温度分布受插入炉内的热电偶直径的影响很大，但是热源的校准证书的温度分布图依然可以帮助解决插入深度的问题。
- 7.3 恒温槽和炉子的温度梯度可以通过放置带均热块来减低或者最小化。均热块上面钻一些孔用于插入标准温度计和被校准温度计。对于一些多区的温度控制的炉子或者是用于高温，这些均热块不是必须的，因为在封闭空间的辐射热传导更有效。没有均热块可以更快的实现热稳定。
- 7.4 热电偶安装到恒温槽中应该保持1cm的间隔，不能碰到槽体的底部和侧壁，因为此处的温度与液体有一些微小的差异。
- 7.5 标准和被校准的热电偶放到炉子前，应该插入到配合紧密的一端封头的薄壁再结晶氧化铝保护管中，这样可以避免污染。然而也许需要更长的插入深度以补偿由此带来的变差的热交换。

# 插入深度

- 8.1 如果可能的话，热电偶校准时的插入深度应该与使用时保持一致。无论如何，热电偶的插入深度应该足以克服高温中的热散失和低温时热增加的影响。对于使用大直径的热电偶和厚壁的绝缘管和保护管这个影响将增大。如果可能的话可以不断的增加插入到热源设备的深度，当插入更深时热电势不变了，这就表明插入深度达到了要求。在某些情况下，可以将保护套管和内衬从热电偶上拆除，使用更轻的更合适的绝缘管来替代。
- 8.2 这些方法可以应用于比较法和固定点法。热电势达到稳定，并不意味着达到真正的温度。足够的插入深度只是表明，如果将热电偶抽出1~2cm热电势变化比于测量结果的不确定度小。

# 热电偶丝材的不均匀性

- 热电偶丝材的不均匀性
- 9.1 很多情况下热电偶丝材的不均匀性限制了测量结果的不确定度。对于更高精度的校准，有必要对热电偶丝材的不均匀性进行测量。使用的方法包括通过加热或者制冷来改变沿着热电偶长度方向上的温度分布情况，同时保持热电偶测量端和参考端温度恒定，例如0℃。加热和制冷的区域沿着热电偶长度上缓慢移动，在经过热电偶不均匀的区域时，热电偶的输出将显现出变化。
- 9.2 另外一种方法是通过在一个均匀的温度区（有搅拌的液体槽或固定点容器）内移动热电偶测量端。在这个过程中，最大的温度梯度区域（液体的表面或炉口）沿着热电偶丝材移动，热电势的变化标明了这个温度梯度区热电偶的不均匀。
- 9.3 在测量不确定度评估中，对热电偶不均匀性分量推荐使用矩形分布，测量结果中找到的任何两点的最大差值，作为矩形的宽度。如果测量仅仅覆盖热电偶的一小部分区域，找到的热电势的最大差值可作为矩形分布的半宽。如果没有进行独立的不均匀性测量，推荐使用此类型热电偶II级允差的至少20%作为不均匀性的不确定度分量（ $k=1$ ）。
- 9.4 对于校准温度点以外的不均匀性评估，可以按照不均匀性是全部热电势的百分比的形式推算。

# 测量过程

- 在固定点测量中，应该使用专门的参考标准温度计来在熔化和凝固所复现的每温度点上进行仔细的测量。错误的和失败的温度平台主要是使用三段温度控制所导致的炉子温度过于靠近，而产生的温度不是固定点温度。非常重要的一点是要看的熔化和凝固曲线，以及过冷，在过冷后温度将回升到凝固点温度并可以维持。
- 10.2 在比较法测量中，建议使用两个标准以便自己进行交叉检查和校准系统。为了减小热源温度漂移的影响，建议采用以下测量顺序。
- $S_1, X_1, X_2 \dots X_n, S_2, S_2, X_n \dots X_2, X_1, S_1$
- 
- 上式中， $S_1$ 和 $S_2$ 为参考标准， $X_1, X_2 \dots X_n$ 为被校准热电偶。
- 按照上面的测量顺序重复四次或更多。平均值可以计算出来，一些修正（例如电压表）应该考虑进去。温度值应该使用两个标准 $S_1$ 和 $S_2$ 的结果的平均值来计算。

# 电量测量

- 电量的测量通常是使用数字表或使用温度显示表直接读取温度值。手动的电位差计目前很少使用了但是由于其具有良好的长期稳定性，它通常可以用作的相互参照或者用于核查。所有的电量测量系统应该在温度对应的热电势范围内进行溯源性校准。
- **11.2** 选择开关、换向开关和电位差计上的手动拨盘，齿轮应该每天进行轻柔的运动，基本上可以通过20次转动就可以清除氧化膜和可能存在的接触电阻。
- **11.3** 在进行最精密的测量时，应通过换向开关来正向和反向转换极性测量。测量的平均值（忽略明显的变化）可以消除或减小测量系统中的杂散热电势。杂散热电势产生于测量回路中任何一个接点的温度变化以及接点的材料不匹配，例如铜导线和黄铜接头。对环境隔离，温度的记录和控制是非常必要的。如果数字电压表使用转换极性测量，那么它需要正反极性都要求校准，因为数字电压表的正负极测量是有差异的。对于任何存在于测量回路中的寄生的热电势，都应该进行检查和修正。这种方法可以通过在热电偶的输入端进行短路来实现

# 特性

- 12.1 热电偶可以用于某个范围内进行温度测量，不仅只在一个温度点。因此校准实验室在很多情况下给客户提供的热电偶特性的内插方程  $V=f(t)$
- 12.2 热电偶是标准化的，对于大多数通用热电偶的型号在84-1中进行了规定。每一支热电偶的特性通常是靠近参考公式。因此推荐使用与参考公式的偏差公式计算出被校准热电偶的结果  $g(t)=(V-V_{ref})$ 。
- 12.3 偏差公式  $g(t)$  通常使用低阶的多项式。很多条件下二阶偏差公式就很好。但这也依赖于温度的范围，热电偶的型号和测量不确定度。也可以使用线性的偏差，或者采用三阶多项式的来拟合偏差公式。
- 12.4 偏差公式的系数可以通过最小二乘法拟合来得到。测量点的数量应该比拟合公式系数的数量至少大于2。
- 12.5 被校准热电偶的特性应该给出一个参考公式的附加偏差公式。在这种情况下，参考公式的第一个系数通常要调整，而更高阶的系数则保持不变。
- 12.6 如果  $0^{\circ}\text{C}$  包含在测量范围内， $0^{\circ}\text{C}$  通常是必须要校准的温度点，方法与其他温度点一样。

# 后续校准

- 因为热电偶数量庞大，而且热电偶的型号、温度范围、结构，使用的强度的差异很大，因此没有特别正式再次校准的时间周期的规定。很难指望一个质量管理机构给出一个时间表能涵盖满足客户要求的检查和后续校准程序和经验。
- 13.2 对于长期安装的热电偶，最好是在线校准。当需要时校准时，可采用将一支标准插在工作热电偶旁。或者用一支标准热电偶临时替换被校准的热电偶进行热电势比较。实际应用中，周期性的更换也许是好的选择。
- 13.3 作为一个校准结果，甚至是校准可立刻使用的结果，热电势的变化和热电偶的校准可以进行量化。在某个温度下，将热电偶插入到恒温槽或者是炉子中，在一系列的插入深度下，（深度应该覆盖正常的工作区）测量的热电势输出。如果最终热电偶基本上全部浸没超过了任何以前的工作深度，测量的热电势很接近以前相应温度下第一次校准证书上的值，这可以证实这两个校准系统（可能不同）有效。否则，当评估热电偶的测量不确定度时，热电偶丝材的不均匀性应该考虑在内。
- 13.4 对于廉金属热电偶，替换旧热电偶而不是重新校准是最好的解决问题的方法。否则的话，建议使用在线校准或检查。仔细的热处理有时能够改进热电偶的均匀性。

# 标准热电偶检定设备

		标准铂铑10-铂检定装置	标准铂铑30-铂铑6检定装置
标准器	等级	标准组、一等、二等	一等、二等
	数量	2~3	2~3
	证书	周期内（锌，铝，铜三点热电势）	周期内（1100~1500热电势）
检定炉	温度范围	（300~1200）℃	（900~1600）℃
	温场，稳定度	0.4℃/cm@±2cm，0.1℃/min	0.5℃/cm@±2cm，0.2℃/min
退火炉	温度范围	1100	
	温场	距炉口10cm开始±20℃@40cm	
电测设备	数字表，电位差计	0.01%，0.1uV ;0.02%，1uV	
	转换开关	0.4uV	
附属设备和材料	操作台	1.5~1.8m长，玻璃板，硫酸纸	
	退火柜	交流 稳压器3KW 220VAC；调压器3KW；20A交流电流表0.1级	
	冰点瓶	插入深度15cm，（0±0.05）℃	
	双孔陶瓷绝缘管	外径φ4mm×510mm,孔径φ0.8+mm,刚玉97%氧化铝，1700℃+烧结	
	清洗	盐酸或硝酸，蒸馏水，硼砂，酒精，无水乙醇	
	丝捆绑	（0.2~0.3）mm 铂丝，0.5mm 铂或铂铑	
	测量线	单芯铜线	

# 自动测量装置的基本要求

## — 硬件

- 温度炉
- 数字表
- 转换开关
- 冰点

## — 软件

- 数据采集
- 计算正确
- 直观验证

## — 运行安全可靠

- 无人值守
- 保护措施

## — 操作符合检定员操作习惯

# 思考

- 影响测量重复性因素
  - 检定炉性能
  - 热电偶性能
  - 热电偶冷端处理
  - 捆扎技术
- 限制检定准确度的客观因素
  - 方法
  - 被测对象
  - 设备