

鉑銠合金熱電偶晶粒成長與使用壽命之研究

F. C. Peng (彭富正), A. H. Tan (譚安宏)*, C. K. Lee (李正國)
Ching-Yun University (清雲科技大學)

Study of grain growth and life cycle of Platinum/ Rhodium alloy thermocouple

F. C. Peng, A. H. Tan*, C. K. Lee
Ching-Yun University

* 連絡作者：ahtan@cyu.edu.tw

摘 要

本研究探討鉑銠合金熱電偶在不同加熱時間對晶粒成長之影響，進而預測熱電偶的使用壽命。將鉑銠合金熱電偶置於 1000°C 的爐中，加熱 0 到 1000 小時，以觀察其晶粒尺寸和溫度測量的偏差量。利用光學顯微鏡觀察晶粒的結構，以截線法計算晶粒尺寸大小；再以經不同加熱時間之熱電偶來量測溫度，與標準件熱電偶所測得之溫度作比對，以觀察其溫度的偏差值。實驗結果發現，鉑銠合金熱電偶加熱 1000 小時，晶粒大小由原材 12.55 μm 成長到 74.78 μm ；熱電偶在 1000°C 加熱 200 小時，造成 0.28°C 溫度偏差；加熱 1000 小時，則溫度偏差增加至 1.18°C。鉑銠合金熱電偶在長時間使用後，因熱電偶素線之晶粒粗化，導致溫度量測偏差，且加熱時間、晶粒尺寸及溫度偏差三者呈良好之線性關係。利用此線性關係以作為業界使用鉑銠合金熱電偶之溫度校正及使用壽命的依據。

關鍵詞：熱電偶 (Thermocouples)、晶粒尺寸 (Grain size)、鉑銠合金 (Platinum/Rhodium alloy)。

Abstract

The purpose of this study is to study the life time of Platinum/ Rhodium alloy thermocouple, the relationship of heating temperature/time vs. grain growth, Firstly, we assembly the thermocouples, put it into calibration furnace then heat the thermocouples with different times, use calibrated standard wires to calibrate the heated wires, compare the output voltage values with standard wires. The wires were heated for a period, voltage output signal will decrease gradually, and it will cause temperature deviation condition. We checked the grain structure of the wires by optic-microscope, also, measured and calculated the grains size, we find the temperature deviation condition when the grain size greater than 94 μm , if the grain size within 94 μm , the wires can be calibrated again and will get a offset value for continuing use, it can lower the cost.

Keywords: Thermocouples, Grain size, Platinum/Rhodium alloy.

1、前 言

在眾多溫度量測儀器中，以熱電溫度計（熱電偶 Thermocouple）的應用最為普遍，其用量也最大。熱電溫度計是以熱電偶作為量測溫度的元件，用熱電偶測得與溫度相對應的熱電動勢（emf），由儀表顯示出溫度的一種溫度計。它是由熱電偶補償導線及測量儀錶所構成，它廣泛用來測量-200~1300 $^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍內，在特殊情況下可測至 1800 $^{\circ}\text{C}$ 的高溫或-269 $^{\circ}\text{C}$ 的低溫。另外，熱電偶的韌性強、可靠性佳和反應時間快速使其成為各種熱工作環境的首選。

熱電偶最早是由 Thomas Seebeck 於 1821 年所發現的，即所謂的席貝克效應（Seebeck Effect）⁽¹⁾，當兩種金屬連接在一起時，而形成一個封閉迴路，使其兩端產生溫差，就會有電流通過，而產生電位差，其電位差的大小為 $\Delta E = \alpha \Delta T$ ，其中 α 為席貝克係數（Seebeck coefficients），這個效應被廣用於熱電偶。50 年之後 William Siemens 發現純白金（Pt, Platinum）⁽²⁾的電阻值與溫度的變化呈現線性關係，近幾年來在這方面的研究也已有不少的文獻探討⁽³⁻⁶⁾。

隨著貴金屬行情日漸增加，貴金屬型熱電偶（主要為鉑銠合金）成本也相對提高，在長時間使用後將會因熱電偶素線老化、雜質污染⁽⁷⁾等因素導致熱電動勢逐漸偏差，導致誤差產生。此時最佳的處理方式除了更換新品外，也可以透過溫度校正方式修正讀值，又因無法確定其使用壽命是否有斷線之疑慮，為求謹慎且不浪費時間的情況下，本文將討論鉑銠合金熱電偶晶粒結構和溫度量測之偏差值，以 ASTM E230-1993 R 型熱電偶之容許差為依據判斷其使用壽命，如表 1 所示。

2、實驗步驟

2.1 試片準備

準備六組實驗熱電偶和一組標準件熱電偶進行實驗，長 100cm 線徑為 0.5mm 的鉑銻合金 R 型熱電偶，電偶成份為 Pt87%&Rh13% 和 Pt100%，放置於高溫爐 1000°C 中，分別進行 100、200、400、600、800 和 1000 小時的熱處理。熱處理完畢後，將熱電偶線鋸下 5mm 試片進行鑲埋、研磨、拋光等作業，再予以腐蝕，並以光學顯微鏡 (optical microscope, 簡稱 OM) 觀察晶粒大小、微縮孔、及析出物之顯微組織型態觀察。本實驗所使用的腐蝕液為沸騰王水 (20mL HNO₃ 與 60 mL HCl 之混合物)，腐蝕時間為 25 分鐘；計算晶粒大小是採用截線法 (Interception Method)⁽⁸⁾。

2.2 測量儀器

實驗量測器統以高溫爐 (校正爐) 為主，配上 R 型標準熱電偶，以相互比對方法，測量實驗熱電偶溫度。標準熱電偶和實驗熱電偶連接數位電壓計，經 IEEE-488 介面卡進入電腦，擷取量測資料。如圖 1 所示為熱電偶比較量測系統圖⁽⁹⁾，表 2 為儀器規格表。熱電偶以補償線接至冰點槽作熱電動勢補償⁽¹⁰⁾。

2.3 校正方法

本校正之實施依據為貴金屬型熱電偶溫度計比較校正程序⁽¹¹⁾。將標準件與待校件同置於高溫爐中，做比較校正。其沒入深度約為 60cm，所使用之氧化鋁絕緣管直徑約為 3mm。校正時，在冰點槽內使用補償導線作為參考溫度。熱電動勢值為數位電壓計之電壓讀值，校正結果之熱電動勢值以平均值換算成溫度值表示。量測時之參考接點至於冰點槽中，參考接點溫度為 0°C。

3、結果與討論

3.1 結構分析

實驗在 1000°C 高溫加熱情況下，鉑銻合金熱電偶線進行金相觀察，如圖 2 (a) ~ (g) 所示；再以截線法計算晶粒大小的三點平均值和標準差，如圖 3 所示。我們把各個數據加以線性迴歸分析，計算出鉑銻合金熱電偶在 1000°C 時，加熱時間與晶粒成長的關係式：晶粒尺寸 = 0.061 × 加熱時間 + 11.211，R² = 0.98。

3.2 溫度量測之偏差值

在高溫爐中設定 600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C 作定溫量測，降溫時也做相同溫度點量測，探求電壓值相對溫度的影響，評估之溫度點係採用 1990 年所訂定之國際溫標 (ITS-90)⁽¹²⁾。

實驗結果鉑銻合金熱電偶使用 200 小時內，在 1000°C 時仍保持 0.3°C 以內的溫度偏差值，鉑銻合金熱電偶在使用 600 小時後，在 1000°C 量測時會產生超過 0.6°C 的偏差值，如表 1 所示，R 型熱電偶高級等級的誤差範圍 (0~1450°C 誤差不得超過 0.6°C)，表示鉑銻合金熱電偶使用超過 600 小時，其偏差量不適用於 R 型熱電偶高級等級規範，如圖 4 所示。

將高溫爐加熱至 1000°C，觀察鉑銻合金熱電偶熱處理不同使用期間的偏差值，將所有偏差值做線性迴歸分析，求得鉑銻合金熱電偶加熱 1000 小時對於溫度偏差量的關係式：溫度偏差量 = 0.001x × 加熱時間 + 0.089，R² = 0.97，如圖 5 所示。

3.3 晶粒成長與溫度偏差值關係

檢查晶粒尺寸大小由原材 12.55 μm ，加熱時間至 1000 小時後，晶粒成長到 74.78 μm ，溫度偏差量則隨加熱時間增加，熱電偶素線逐漸粗化⁽¹³⁾，造成溫度量測誤差產生。當晶粒成長為 40 μm 時，溫度偏差 0.58 $^{\circ}\text{C}$ ；晶粒成長為 50 μm 時，溫度偏差 0.75 $^{\circ}\text{C}$ ；晶粒成長為 60 μm 時，溫度偏差 0.92 $^{\circ}\text{C}$ ；晶粒成長為 70 μm 時，溫度偏差 1.09 $^{\circ}\text{C}$ ，如圖 6 所示。我們加以觀察晶粒尺寸和溫度偏差值的關係，綜合圖 3 與圖 5 中的數據進行計算分析，鉑銱合金熱電偶晶粒成長對於溫度偏差量的關係式：溫度偏差量 = $0.016 \times \text{晶粒尺寸} - 0.083$ ， $R^2 = 0.94$ 。

3.4 校正方法判斷

在 ASTM E230-1993 規範中 R 型熱電偶標準等級的誤差範圍(0~1450 $^{\circ}\text{C}$ 誤差不得大於 $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$) 和 R 型熱電偶高級等級的誤差範圍 (0~1450 $^{\circ}\text{C}$ 誤差不得大於 $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$)，利用圖 5 中鉑銱合金熱電偶和溫度偏差量的關係式，偏差值分別代入 0.6 及 1.5，則在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 爐溫加熱情況下，當使用時間在 464 小時以下，偏差量在 R 型熱電偶高級等級的誤差範圍內，當使用時間在 1282 小時以下，偏差量還在 R 型熱電偶標準等級的誤差範圍內，可以進行校正，確保正確的修正讀值。

再以晶粒尺寸加以判斷，當晶粒成長尺寸在 40.93 μm 內，合乎 R 型熱電偶高級等級的誤差範圍，當晶粒成長尺寸在 94.82 μm 內，便合乎 R 型熱電偶標準等級的誤差範圍，當接近此晶粒尺寸範圍時，就應該進行溫度校正加以修正讀值，確保溫度的準確性。

4、結 論

- ◆ 在爐溫 1000 $^{\circ}\text{C}$ ，鉑銱合金熱電偶晶粒尺寸對於加熱時間 1000 小時的關係式：
晶粒尺寸 = $0.061 \times \text{加熱時間} + 11.211$ ， $R^2 = 0.98$ 。
- ◆ 在爐溫 1000 $^{\circ}\text{C}$ ，鉑銱合金熱電偶加熱時間 1000 小時對於溫度偏差量的關係式：
溫度偏差量 = $0.001 \times \text{加熱時間} + 0.089$ ， $R^2 = 0.97$ 。
- ◆ 在爐溫 1000 $^{\circ}\text{C}$ ，鉑銱合金熱電偶晶粒尺寸對於溫度偏差量的關係式：
溫度偏差量 = $0.016 \times \text{晶粒尺寸} - 0.083$ ， $R^2 = 0.94$ 。
- ◆ 對於 R 型熱電偶普通標準等級，在爐溫 1000 $^{\circ}\text{C}$ 加熱下，當晶粒尺寸成長在 94.82 μm 內或加熱時間在 1282 小時以下，可以進行校正，確保正確的修正讀值。
- ◆ 對於 R 型熱電偶高級標準等級，在爐溫 1000 $^{\circ}\text{C}$ 加熱下，當晶粒尺寸成長在 40.93 μm 內或加熱時間在 464 小時以下，應當進行校正，確保溫度的準確性。

5、致謝

感謝創恆有限公司及所有協助人員對實驗之準備及建議。

參考文獻

- (1) L. D. Patino Lopez, M. A. Salhi, S. Dilhaire, S. Grauby, J. M. Rampnoux, S. Jorez and W. Claeys, "Thermal study of PN thermoelectric couple by laser induced Seebeck EMF measurement," *Superlattices and Microstructures*, Vol. 35, 2004, pp. 375-387.
- (2) Omega, *The temperature handbook*, 1989, pp. 126-137.
- (3) H. Ogura, M. Izuchi, Y. Yamada and M. Arai, "Thermoelectric properties of Pt/Pd thermocouples exposed to high temperature," *SICE 2002*, 02-0444, August 5-7, Osaka, 2002, pp. 501-502.
- (4) M. Gotoh, "Study of the immersion characteristic of thermocouples with a heat-pipe up to 960°C," *SICE 2002*, 02-0596, August 5-7, Osaka, 2002, pp. 503-506.
- (5) Z. M. Rdzawski and J. P. Stobrawa, "Microstructure and properties of the new Pt-Rh based alloys for high-temperature applications," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 153-154, 2004, pp. 681-687.
- (6) T. J. Bajzek, "Thermocouples: a sensor for measuring temperature," *IEEE Instrumentation and Measurement Magazine*, March 2005, pp. 35-40.
- (7) Y. Tamura and C. Uematsu, "Inhomogeneity of each thermoelements of type T thermocouples," *SICE02-0024*, 2002, pp. 1035-1036.
- (8) G. F. Vander Voort, "Grain size measurement," *Practical Applications of Quantitative Metallography*, ASTM STP 839, 1984, pp. 85-131.
- (9) P. Zhang, Y. X. Xu, R. Z. Wang and M. Murakami, "Fractal study of the fluctuation characteristic in the calibration of the cryogenic thermocouples," *Cryogenics*, Vol. 43, 2003, pp. 53-58.
- (10) 鄭玉鈺, "溫度量測技術理論與實務", 工研院量測技術發展中心 2004 年 3 月。
- (11) 溫博浚, "貴金屬型熱電偶溫度計比較校正程序", 工研院量測技術發展中心, 2004 年。
- (12) H. Preston-Thomas, "The international temperature scale of 1990," *Metrologia*, Vol. 27, 1990, pp. 3-10.
- (13) T. C. Chou, A. Mishra and D. Anderson, "Loss of precious metal from Pt-Rh alloy under refractory oxide environments," *Journal of Materials Science* 25, 1990, pp. 2562-2568.

圖表說明：

表 1 R 型熱電偶之容許差與規格表

規格 種類	組成材料	ASTM E230-1993		
		溫度範圍	等級	容許差 ($^{\circ}\text{C}$)
R	+ : Pt87% & Rh13% - : Pt100%	0 $^{\circ}\text{C}$ ~ 1450 $^{\circ}\text{C}$	標準	± 1.5 or $\pm 0.25\%$
			高級	± 0.6 or $\pm 0.1\%$

表 2 儀器規格表

儀器名稱	廠牌型號
R 型熱電偶線	Innoever Corporation
氫氧焰焊接機	EP-320 EPOCH
高溫爐	Innoever Corporation
冰點槽	Innoever Corporation
數位電壓計	KEITHLEY7002
掃描器	KEITHLEY2182
介面卡	IEEE-488
個人電腦	IBM 相容 PC，使用 IEEE-488.2 介面
製冰機	力頓製冰機 281A

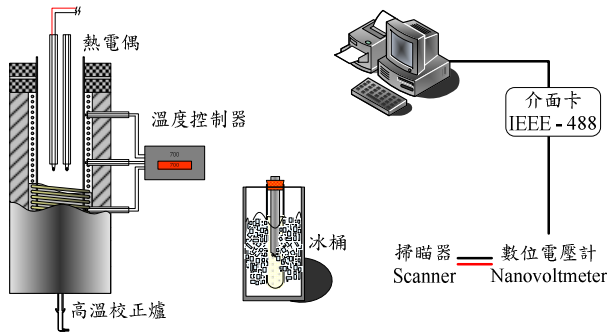
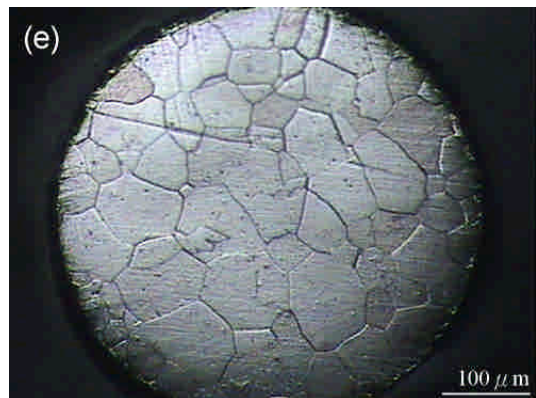
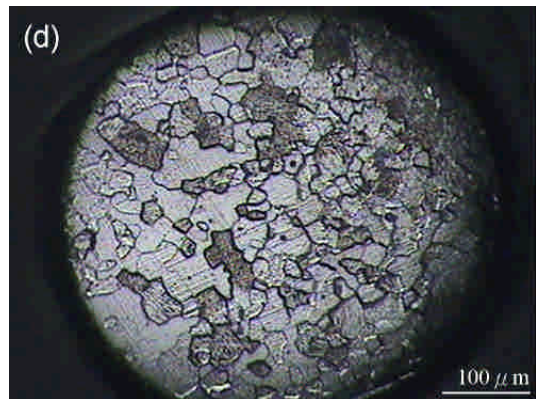
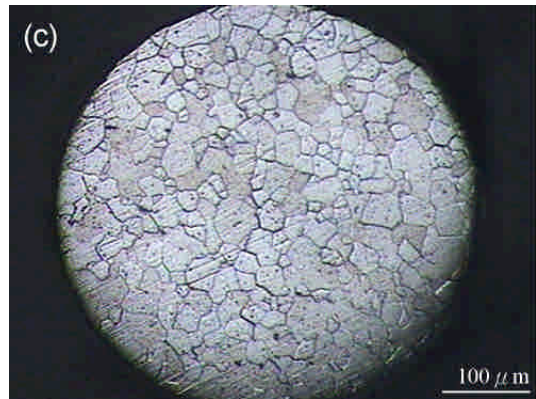
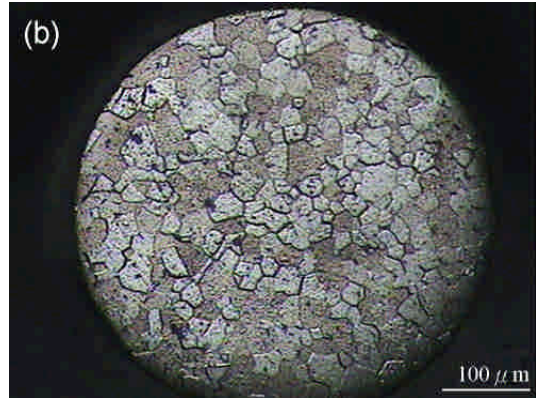


圖 1 熱電偶比較量測系統圖



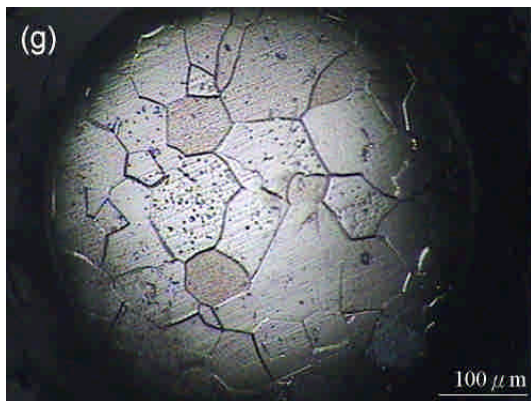
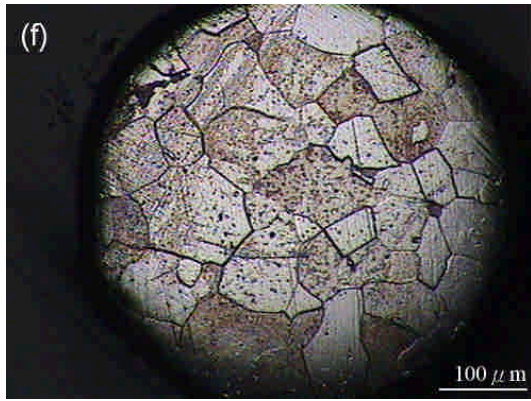


圖 2 鉑銠合金熱電偶加熱金相圖(a) 0hr (b) 100hrs (c) 200hrs (d) 400hrs (e) 600hrs (f) 800hrs (g) 1000hrs.

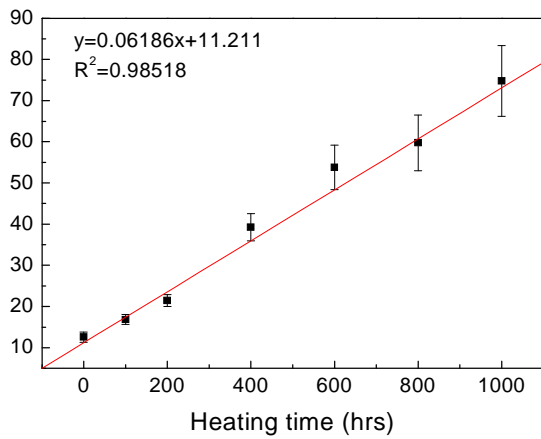


圖 3 晶粒大小和加熱時間之關係圖

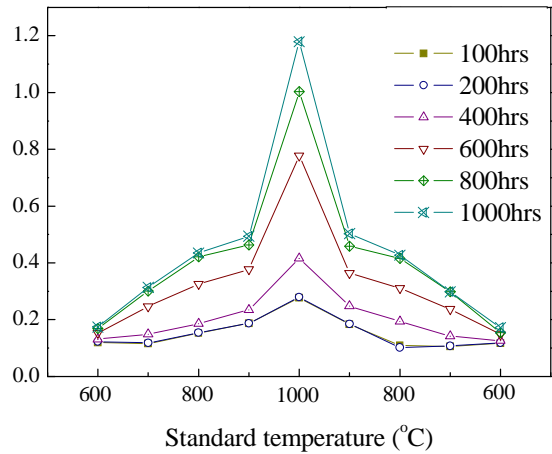


圖 4 不同加熱時間之溫度偏差值

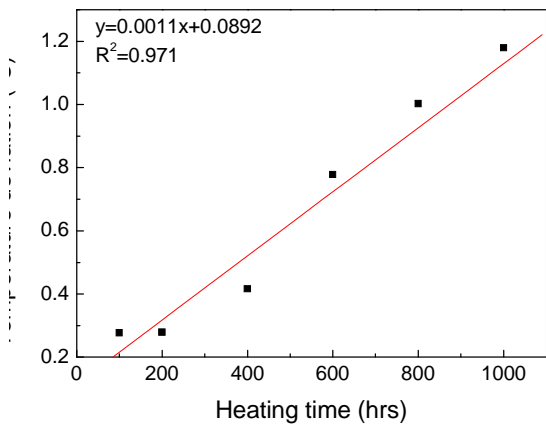


圖 5 加熱時間在 1000°C 時的溫度偏差值

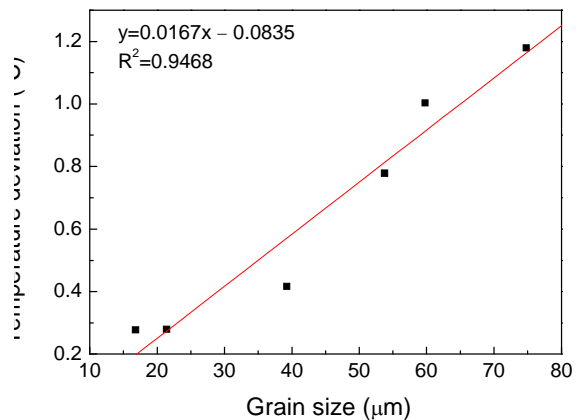


圖 6 溫度偏差值和晶粒大小之關係圖