

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99100067.6

[43]公开日 1999年9月22日

[11]公开号 CN 1229189A

[22]申请日 99.1.6 [21]申请号 99100067.6

[30]优先权

[32]98.1.12 [33]JP [31]14745/1998

[32]98.1.19 [33]JP [31]20134/1998

[71]申请人 株式会社五十铃硅酸盐研究所

地址 日本神奈川县

[72]发明人 北英纪 铃木隆元

[74]专利代理机构 隆天国际专利商标代理有限公司

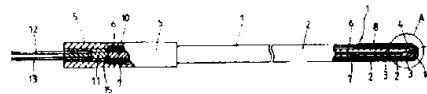
代理人 潘培坤

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 测量金属熔液温度用的热电偶

[57]摘要

一种测量金属熔液温度用的热电偶,在一端封闭而另一端敞开的保护管内填充有由耐热多孔型陶瓷的填充材料,并且在该填充材料中配置有组成成分彼此不同的一对 W-Re 热电偶丝。保护管具有由以 Mo 为主相的金属陶瓷层,和由 C、MgO、CaO、Al₂O₃ 和/或 ZrO₂ 构成的层交替叠层构成的叠层结构。金属陶瓷层形成为最外层,并且由热膨胀系数小且难以与铁相反应的 Mo-ZrN、Mo-ZrB₂、Mo-ZrO₂ 和/或 Mo-ZrC 构成。该保护管由纤维沿圆周方向嵌入的层和减弱各层间的结合力的分界层构成。该热电偶可反复使用且使用寿命长。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种测量金属熔液温度用的热电偶，它具有呈一端封闭而另一端部敞开的保护管（1、21），填充在所述保护管（1、21）内的填充材料（8、25），以及配置在所述填充材料（8、25）内且构成为与其前端部相结合的温度测量部（9、29）的、组成成分彼此不同的一对温度测量用合金热电偶丝（6、7、26、27），而且所述保护管（1、21）的结构为相对于其中心轴呈同心圆形状的、由不同材料构成的层（2、3、22、23）交替叠层构成的。

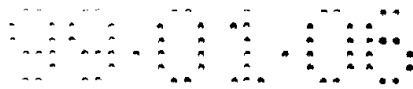
2. 根据权利要求1所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在于所述温度测量用合金热电偶丝为钨-铼丝。

3. 根据权利要求1所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在于构成所述保护管（1）的所述叠层结构用的所述层由以Mo为主相的金属陶瓷层（2），和至少由C、MgO、CaO、Al₂O₃、ZrO₂中的一种以上材料构成的层（3）构成，所述填充材料（8）由耐热多孔型陶瓷构成，而且所述保护管（1）上的开口部由致密的耐热部件和玻璃部件（10）实施封口。

4. 根据权利要求3所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在于所述保护管（1）中的所述金属陶瓷层（2）至少形成为最外层，并且是由热膨胀系数小且难以与铁相反应的Mo-ZrN、Mo-ZrB₂、Mo-ZrO₂、Mo-ZrC中的某一种或它们的复合物构成的。

5. 根据权利要求3所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在于所述填充材料（8）中的所述耐热多孔型陶瓷为添加有Ti的反应烧结氮化硅类材料。

6. 根据权利要求3所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在于



所述填充材料（8）中的所述耐热多孔型陶瓷为由包含有 Si_3N_4 粉末的有机硅类聚合物转化而成的无机物和耐热型陶瓷粉末的混合物构成的材料。

7. 根据权利要求3所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在于在所述混合物中包含有碳或BN中的至少一种材料。

5 8. 根据权利要求3所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在于所述填充材料（8）中的所述耐热多孔型陶瓷由包含有Zr、O、Al、P等的材料构成。

9. 根据权利要求1所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在于在构成所述保护管（21）的所述叠层结构构成用的所述层（22）的基材
10 内，纤维（24）沿圆周方向优先配置，而且在所述层（22）之间的分界部（23）处，还夹装设置有由和所述基材相比，其结合力比较弱的物质构成的分界层（23）。

10. 根据权利要求9所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在于所述保护管（21）中的所述各层（22）的基材为由陶瓷、碳和陶瓷构
15 成的复合材料。

11. 根据权利要求9所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在于所述保护管（21）中的所述各层（22）的基材为由Mo和W等金属和陶瓷构成的金属陶瓷。

12. 根据权利要求9所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在于定向配置在所述各层（22）中基材内的所述纤维（24）为碳纤维或陶
20 瓷纤维。

13. 根据权利要求9所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在于所述碳纤维由Mg、CaO、 ZrO_2 和 Al_2O_3 中的至少一种材料覆盖着。

14. 根据权利要求9所述的测量金属熔液温度用的热电偶，其特征在
25 于所述分界层（23）由碳或BN材料构成。

说明书

测量金属熔液温度用的热电偶

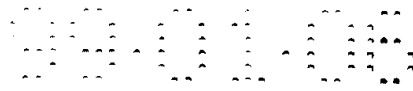
5 本发明涉及对铁等金属的熔液实施温度测量的、具有保护管的测量金属熔液温度用热电偶。

现有的对大约 1700 °C 的钢冶炼熔液实施温度测量用的热电偶，所使用的结构通常为采用其熔点比材料熔点高、在空气中稳定的铂 (Pt) — 铑 (Rh) 作为热电偶丝，并且将这种 Pt — Rh 热电偶丝固定在由矾土硅石纤维制成的管中。这种热电偶在对钢冶炼熔液实施一至两次的温度测量之后，便不再能够用于正确地进行温度测量，而要将其废弃，因此目前的热电偶不能反复地多次重复使用，这使得热电偶的使用成本非常昂贵。

15 目前已知的一种铠装型热电偶是以钨-铼 (W — Re) 为热电偶丝，以可在高温下使用的金属铠壳型部件作为保护管，并且是采用不锈钢 (SUS) 等金属实施制作的。这种 SUS 铠装型热电偶可以在 1000 °C 以上的温度环境中使用，而且在这种场合中，它是用包含有铬和铁的镍基合金 (铬镍铁耐热合金 (Inconel)) 等的特殊耐热合金制作的。目前已知的一种热电偶的结构是用金属陶瓷制作保护管，用 Pt — Rh 材料制作设置在保护管内部的热电偶丝。

20 日本特开平 6-160200 号公报中公开了一种具有气密型端子的铠装型热电偶。这种热电偶为了能够在由于温度变化的过渡状态而在端子部产生有温度梯度时，也不会产生测量误差，而将由镍铝合金丝和镍铬耐热合金丝等特种金属丝构成的 CA 型热电偶的热电偶丝，与无机绝缘材料一起以相互绝缘的方式收装在不锈钢制作的铠壳内，并且在该铠壳的基端侧用气密型端子部实施封口。在安装于气密型端子部处的陶瓷端板上的两根科瓦铁

25



镍钴合金（Kovar）（铁—镍—钴合金）制造的贯通管的内部还插入有绝缘套管，各热电偶的热电偶丝由其内部穿过，并且以不与贯通管直接接触的方式引出至外部。

然而，金属陶瓷（cermet）保护管的耐热冲击强度为 Si_3N_4 保护管的 1.5 倍，而且将具有 Si_3N_4 保护管的热电偶直接浸入在超过 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 的铁熔液中时，保护管会在比较短的时间里产生裂纹，甚至会产生破损。

而且，Pt—Rh 型热电偶不能在惰性气体环境中使用，它在空气中可使用的极限温度为 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

W—Re 型热电偶可以在空气中和惰性气体环境中使用，它在空气中可使用的极限温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ，在惰性气体环境中可使用的极限温度为 $2300\text{ }^\circ\text{C}$ 。

而且，使用 Pt—Rh 作为热电偶丝的 PR（铂铑-铂）型热电偶的热电动势仅为 CA（铬镍-铝镍）型热电偶的大约 $1/15$ ，为 W—Re 型热电偶的大约 $1/7$ ，所以和这些热电偶相比，它存在有温度测量精度低，灵敏度差等问题。

在现场操作时，为了用如上所述的热电偶对炼铁炉中的熔液实施温度测量，操作者要来到熔炉附近，而且在直到温度稳定前的大约 8 秒钟里要一直待在该测量位置处。

而且，原有的热电偶还存在有下述问题。即在对熔液实施温度测量时，铁熔液容易附着在其上，而使其响应性降低的问题。当有熔溶态的铸铁附着在热电偶的 Pt—Rh 热电偶丝和保护管上时，将其去除所需的工作相当麻烦复杂，而且目前使用的制品的寿命仅能进行两次左右的温度测量，所以还存在有需要麻烦地对热电偶进行更换作业等问题。而且热电偶中的 W—Re 热电偶丝在空气中容易氧化，因而不能用来对铸铁熔液实施温度测量。而且还存在铁熔液容易附着在外侧保护管上的问题。

5 本发明的目的就是要解决上述问题，提供一种响应性好且使用寿命长的测量金属熔液温度用的热电偶，这种测温热电偶采用钨—铼丝作为热电偶丝，并且具有由难以与铁反应的材料钼为主相的金属陶瓷层和对铁的抗衡力比较大的层叠层构成的保护管，从而使这种热电偶具有良好的耐热冲击强度，并且可以反复多次的使用。

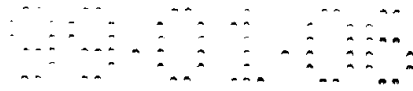
本发明的另一目的在于提供一种耐热性纤维在构成保护管的叠层构造的各层中沿圆周向方向、即沿产生热应力和拉伸应力的方向配置，从而使保护管具有良好的耐热冲击强度，进而构成可以反复多次使用的测量金属熔液温度用的热电偶。

10 为此，本发明提供了一种测量金属熔液温度用的热电偶，它具有一端封闭而另一端敞开的保护管，填充在所述保护管内的填充材料，以及配置在所述填充材料内且构成为与其前端部相结合的温度测量部的、组成成分彼此不同的一对温度测量用合金热电偶丝，而且所述保护管的结构为使相对于其中心轴呈同心圆形形状的、由不同材料构成的层按交替叠层方式构
15 成的叠层结构形式。

而且，所述温度测量用合金热电偶丝还可以采用钨—铼（W—Re）热电偶丝，这种钨—铼丝的熔点在 2300℃ 以上，利用保持密封状态的方式便可以提高耐热温度，从而使其可以承受炼钢时的铁熔液温度。

而且，还可以使构成所述保护管的叠层结构的所述层，由以钼（Mo）
20 为主相的金属陶瓷层和至少由 C、MgO、CaO、Al₂O₃、ZrO₂ 中的一种以上材料构成的层构成，使所述填充材料由耐热多孔型陶瓷构成，并且使所述保护管上的开口部由致密的耐热部件和玻璃部件实施封口。

这样，由于保护管中的叠层结构是由对铁的抗衡力比较大的碳、或氧化镁和氧化钙等构成的，所以即使受到热冲击而使最外层发生裂纹或称龟
25 裂，这种裂纹也不能直接连续地向内层延伸，由于设置有由 C、MgO、



CaO 等构成的层，而这些部分可使裂纹的延伸方向发生偏转，所以可以增大到破损为止所需要的损坏能量，提高保护管的强度，延长保护管的使用寿命，进而可以提高热电偶的耐用性，使得热电偶可以被重复使用。

而且，由于所述保护管中的所述金属陶瓷层至少形成为最外层，并且是由热膨胀系数小且难以与铁相反应的 Mo - ZrN、Mo - ZrB₂、Mo - ZrO₂、Mo - ZrC 中的某一种或它们的复合物构成的，所以可以防止铁熔液的附着，提高测温性能。特别是钼基金属陶瓷的熔点温度在 2000 °C 以上，故具有良好的耐热冲击性，从而可以承受炼钢时的铁熔液温度所产生的耐热冲击温度。

而且，还可以使所述填充材料中的所述耐热多孔型陶瓷为添加有钛 (Ti) 的反应烧结氮化硅类材料。因此，由于所述填充材料中的所述耐热多孔型陶瓷为添加有 Ti 的反应烧结氮化硅类材料，所以不会产生烧结收缩，故不会在所述保护管的内面与 W - Re 热电偶丝之间产生间隙，这也有助于提高其耐用性。

而且，还可以使所述填充材料中的所述耐热多孔型陶瓷是由包含有 Si₃N₄ 粉末的有机硅类聚合物转化而成的无机物和耐热型陶瓷粉末的混合物构成的材料。

而且，还可以在构成耐热多孔型陶瓷用的所述混合物中包含有碳或氮化硼 (BN) 中的至少一种材料。这样，由于和钨-铼丝相比，碳和 BN 更容易与氧气相化合，所以包含在所述混合物中的氧气将不会使钨-铼丝氧化，而是与碳和 BN 发生氧化而生成气体，并且以这种气体状态残存在所述耐热多孔型陶瓷中，因而这可以防止钨-铼丝的氧化，提高热电偶的耐用性。

而且，还可以使所述填充材料中的所述耐热多孔型陶瓷由含有 Zr、O、Al、P 等材料构成。

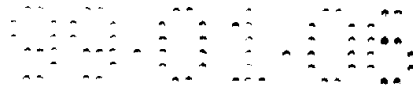
这种测量金属熔液温度用的热电偶如上所述，保护管由叠层结构构成，因而由于热冲击所产生的裂纹不能直接连续地向内部延伸，而是在由碳等构成的分界层部分产生方向偏转，从而可以增大损坏能量而使其难以被损伤，因此这种结构构成可以改善保护管的使用寿命。

5 而且，这种测量金属熔液温度用的热电偶还如上所述，保护管呈由以 Mo 为主相的金属陶瓷层和至少由 C、MgO、CaO、Al₂O₃、ZrO₂ 中的一种以上材料构成的交替叠层形成的叠层结构，所以铁不会附着在热电偶的外表面处，保护管上出现的裂纹不能直接连续地向内部延伸，从而使得它可以高精度地对金属熔液进行 500 次以上的重复温度测量，进而可以快
10 速地测温，提高耐用性，延长其使用寿命。

而且，这种测量金属熔液温度用的热电偶可以利用保护管内的、由多孔型陶瓷构成填充材料，而将热电偶温度测量区域处的温度限制在该区域内，使其难以通过保护管内部向后方处传递，这可以减小温度测量区域处的热容量，并提高热电偶的测温灵敏度。

15 而且这种测量金属熔液温度用的热电偶还可以在构成所述保护管的所述叠层结构的所述层的基材内，使纤维沿圆周方向优先配置，而且在所述层之间的分界处，还可以夹装设置由和所述基材相比，其结合力比较弱的物质构成的分界层。而且，还可以使所述保护管中的所述各层的基材是由陶瓷、碳和陶瓷构成的复合材料，或是由 Mo 和 W 等金属和陶瓷构成的金
20 属陶瓷。这样，由于所述保护管中的各基材均是由分散的热膨胀系数小且难以与铁相反应的 ZrO₂ 等等的 Mo 为主的材料（Mo - ZrO₂ 等）构成的，所以可以防止铁熔液的附着，从而使其可以重复使用，进而提高温度测量性能。

而且，还可以使定向配置在所述各层中基材内的所述纤维为碳纤维或
25 陶瓷纤维。而且，还可以在所述碳纤维的外表面处覆盖上由 Mg、CaO、



ZrO₂ 和 Al₂O₃ 中选择出的至少一种材料。

而且，还可以使所述分界层由碳或 BN 材料构成。

这种测量金属熔液温度用的热电偶如上所述，由于纤维是沿构成保护管的叠层结构的各层基材的圆周方向配置的，所以由于热冲击所产生的裂纹不能直接连续地向内部延伸，而是在由碳等构成的分界层部分产生方向偏转，这可以增大损坏能量而使其难以被损伤，因此这种结构可以延长保护管的使用寿命。

而且，这种测量金属熔液温度用的热电偶还如上所述，耐热性纤维在所述各层基材中是沿周向优先配置的，在所述层之间的分界处，还夹装设置有和所述基材相比，其结合力比较弱的物质构成的分界层，所以可以提高对金属熔液进行温度测量时的耐热冲击性，而且纤维和分界层可以使裂纹的延伸轨迹发生方向偏转，抑制裂纹向设置有填充材料的芯部的延伸，从而使得它可以高精度地对金属熔液进行 800 次以上重复的温度测量，进而可以快速地实施温度测量，提高耐用性，并使其具有相当长的使用寿命。

图 1 为表示根据本发明的测量金属熔液温度用热电偶的第一实施例的剖面图。

图 2 为图 1 所示的测量金属熔液温度用热电偶的前端部的示意图，它表示的是由图 1 中的参考标号 A 所示区域的放大图。

图 3 为表示根据本发明的测量金属熔液温度用热电偶的第二实施例的剖面图。

图 4 为表示如图 3 所示的保护管处的叠层结构构成的示意图，它表示的是由图 3 中的参考标号 B 所示区域的放大图。

图 5 为表示测量金属熔液温度用热电偶浸入金属熔液中的状态示意图。

图 6 为说明如图 5 所示的测量金属熔液温度用热电偶的保护管中的裂



纹发生原理的示意图，它表示图 5 中 I—I 的剖面图。

图 7 为说明发生在如图 4 所示的保护管处的裂纹延伸状态的示意图。

图 8 为说明发生在具有叠层结构的保护管处的裂纹的延伸状态的示意图。

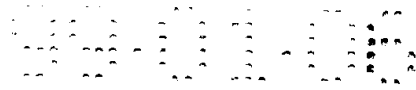
5 图 9 为说明发生在具有整体结构的保护管处的裂纹的延伸状态的示意图。

下面参考图 1 和图 2，说明根据本发明的测量金属熔液温度用的热电偶的第一实施例。

这种测量金属熔液温度用的热电偶，其位于温度测量区域中的保护管 1
10 由叠层结构构成，而且保护管 1 的叠层结构，是用以 Mo 为主相的金属陶瓷层 2 构成最外层，然后配置由 C、MgO、CaO、Al₂O₃、ZrO₂ 中的至少一种以上材料构成的层 3，随后在这种叠层状态下实施重复操作，由金属陶瓷层 2 和层 3 交替叠层构成 20~50 层的叠层体。也就是说，保护管 1
15 具有由 Mo 为主相的金属陶瓷层 2 和由 C、MgO、CaO、Al₂O₃、ZrO₂ 中的至少一种以上材料构成的层 3 反复重叠设置而构成的叠层结构。

这种热电偶主要包括有具金属陶瓷层 2 与其它层 3 交替叠层构成的保护管 1，填充在保护管 1 内的填充材料 8，以及配置在保护管 1 内的填充材料 8 中的、其组成成分彼此不同的一对温度测量用合金热电偶丝 6、7。填充材料 8 可以由耐热多孔型陶瓷构成，保护管 1 的开口部由致密的耐热
20 部件和由玻璃构成的封口部件 10 实施封口。保护管 1 的结构为使构成温度测量区域 4 的端部 14 封闭，并使另一端敞开，而且在敞开端部 15 处还安装有由不锈钢管构成的封口管 5。

保护管 1 中的金属陶瓷层 2 构成为减少与铁熔液相接触用的最外层，而且它可以由热膨胀系数小且难以与铁相反应的 Mo—ZrN、Mo—
25 ZrB₂、Mo—ZrO₂、Mo—ZrC 中的某一种材料或它们的复合物构成。



温度测量用合金热电偶丝 6、7 为钨—铼丝，其中的一根热电偶丝 6 由 W—5Re 构成，另一根热电偶丝 7 由 W—26Re 构成。W—5Re 热电偶丝 6 和 W—26Re 热电偶丝 7 以嵌埋在保护管 1 内的填充材料 8 中的方式彼此分离配置着。W—5Re 热电偶丝 6 和 W—26Re 热电偶丝 7 的一个端部在位于其前端部处的温度测量区域 4 彼此结合而构成为温度测量部 9。W—5Re 热电偶丝 6 和 W—26Re 热电偶丝 7 的另一端部由保护管 1 端部处的封口部件 10 向外延伸，并且在填充在封口管 5 内的固定用的陶瓷水泥 11 中，通过诸如科瓦铁镍钴合金管内的导线（补偿导线）与由保护管 1 端部处向外延伸的端子 12、13 分别相连接。封口管 5 固定在保护管 1 的端部处，并且构成为支撑连接件。

作为填充材料 8 的耐热多孔型陶瓷可以采用添加有 Ti 的反应烧结氮化硅类材料，也可以采用由包含有 Si_3N_4 粉末的有机硅类聚合物转化而成的无机物和耐热型陶瓷粉末的混合物构成的材料。对于填充材料 8 是由无机物和耐热型陶瓷粉末的混合物构成的场合，混合物中至少要包含有碳或 BN 中的至少一种材料。当填充材料 8 采用耐热多孔型陶瓷时，它可以采用包含有 Zr、O、Al、P 等的材料。

填充在保护管 1 内的填充材料 8 可以用由 Si_3N_4 类反应烧结陶瓷等材料构成的多孔型材料制造，以便使它的热传导率比较低。如果举例来说就是，填充材料 8 可以由多空隙的结构构成，以便使其热传导率比较低。因此，这种测量金属熔液温度用热电偶的构成结构使得它在插入铁等的金属熔液中时，可以抑制由位于保护管 1 位置处的温度测量区域 4 至后方侧区域的热传导，从而可以使温度测量区域 4 处的热容量比较小，进而可以提高温度测量的灵敏度。

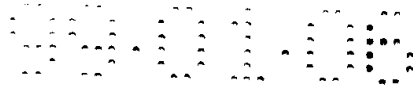
具有这种叠层结构的保护管 1 具有良好的耐热性、耐熔损性，而且由于其具有多重结构，所以即使受到热冲击而使最外层发生裂纹，也可以缓

和裂纹向内部层方向的延伸，使其免遭破坏，诸如原有的由陶瓷构成的外壳所会受到的毁灭性破坏便不会再发生。而且，由于保护管 1 的最外层是由 Mo 为主相的金属陶瓷层 2 构成的，所以铁熔液不会附着其上，故可以重复使用。而且在保护管 1 的内部填入填充材料 8 时，还可以封装入诸如 N₂ 和 Ar 等的惰性气体，并在这一状态下将封口部件 10 嵌装在保护管 1 的端部处，以形成密闭状态。

— 实施例 1 —

首先采用制作未烧结带的刮刀刀片法，用以 Mo 为主相的、作为金属陶瓷的 Mo - ZrO₂、Mo - ZrN、Mo - ZrB₂ 和 Mo - ZrC 制作出厚度大约为 100 微米的薄片。然后在这种薄片的一个侧面上，以喷射方式吹附上 C（碳）、MgO（氧化镁）或 CaO（氧化钙）粉末。将这种薄片缠绕在不锈钢棒上，并使其一端呈封闭状态，再利用 CIP 方法将其压入橡胶模型内以进行压实，从而构成呈整体型的成型体。在这儿，当按 CIP 方式加压后再释放荷重时，成型体由于弹性复原而会略微增大一点，故可以将不锈钢棒由成型体中拔出来。在对成型体实施脱脂后，在氢气环境中实施烧结，便可以制作出具有多层叠层结构的、一端部封闭而另一端敞开的保护管 1。将直径为 0.2 毫米、长度为 200 毫米且具有不同组成成分的一对 W - 5Re 热电偶丝 6 和 W - 26Re 热电偶丝 7，通过熔接方式使其一端结合而形成温度测量部 9。

在向保护管 1 内填充入包含有 Si₃N₄ 粉末的有机硅类聚合物（PCS）溶液后，在保护管 1 内，一端相结合着的 W - Re 热电偶丝 6、7 的结合部，要一直插入并结合在保护管 1 的封闭端处附近。而且，还用致密型玻璃（B₂O₃ - ZnO）制造的封口部件 10 对保护管 1 上的敞开着的一端实施封口。这时，也可以在向保护管 1 内注入诸如 N₂ 和 Ar 等的惰性气体后，再对封口部件 10 实施封口。而且，在保护管 1 的端部还可以通过弹簧夹头



等，固定安装有不锈钢材料制作的支撑管，或称封口管 5，从而制作出如图 1 所示的热电偶。

— 实施例 2 —

在本实例的热电偶制作工序中，在向保护管 1 内填充入填充材料 8 之前，先向填充材料 8 中添加入分别为 5% 的碳和 BN，这样便可以使填充材料 8 具有可防止 W - Re 热电偶丝 6、7 氧化的组成成分，然后按与如上所述相同的制造工序对热电偶实施制作。换句话说就是，当向填充材料 8 中添加有碳和 BN 时，即使在填充材料 8 中包含有氧气，也可以使该氧气与碳和 BN 相化合，从而可以防止 W - Re 热电偶丝 6、7 发生氧化，并可以提高 W - Re 热电偶丝 6、7 的耐用性。

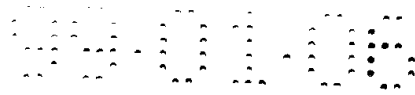
— 实施例 3 —

在本实例的热电偶制作工序中，在保护管 1 内的填充材料 8 采用的是由氧化锆和磷酸铝、氢氧化铝构成的胶浆，然后按与如上所述相同的制造工序制作热电偶。如前所述的胶浆可通过脱水反应而固化，从而构成为具有耐热性的材料。

使用按如上所述的实施例 1、实施例 2、实施例 3 制作的热电偶，对大约为 1750 °C 的钢冶炼熔液进行温度测量。

这种热电偶在到达稳定之前的时间大约为 10 秒。而且，利用这种热电偶可以对大约为 1750 °C 的钢冶炼熔液重复进行 500 次以上（如果具体地讲，其使用寿命为 521 次）的温度测量，从而可以确认这种热电偶可以良好地用于金属熔液的温度测量。在对铁熔液进行多次温度测量之后，对这种热电偶进行观察，可以发现它发生有裂纹，但这种裂纹状态由碳层部分而发生延伸方向偏转，因此可以确认在内部的叠层结构层可以抑制裂纹的延伸，即裂纹未直接向内部延伸。

为了进行比较，再次制作不设置叠层结构的保护管，而是由一层构成



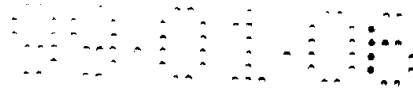
的整体材料制成的保护管，进而利用这种保护管制作出作为比较品用的热电偶。这时，作为比较品用的保护管也由 Mo - ZrO₂ 金属陶瓷制作。如果利用这种作为比较品用的热电偶按如上所述相同的方式，对大约为 1750 °C 的钢冶炼熔液进行温度测量，则在数十次（如果具体的讲就是，其使用寿命为 12 次）温度测量之后，在保护管上便会由于热冲击而产生裂纹，而且这种裂纹将一直延伸至保护管的内部，即填充材料处，从而使得它不能再用于金属熔液的温度测量。

下面参考图 3 ~ 图 6，对根据本发明的测量金属熔液温度用热电偶中的实施例 2 进行说明。

10 正如图 3 ~ 6 所示，这种测量金属熔液温度用的热电偶由以下构成，一端封闭而另一端敞开的、具有叠层结构的保护管 21，在保护管 21 内的填充材料 25，以及配置在填充材料 25 中，且其前端部相结合的构成为温度测量部的、组成成分彼此不同的一对温度测量用合金热电偶丝 26、27。在这种测量金属熔液温度用的热电偶中，保护管 21 由以 Mo 为主相的金属陶瓷层等的若干层 22 构成，而且其叠层结构为相对于各层 22 中的中心轴呈同心圆形状设置。在保护管 21 的各层 22 中的基材内，纤维 24 以沿圆周方向优先的方式配置。而且在各层 22 之间的分界部，还夹装设置有由和层 22 的基材相比其结合力比较弱的物质构成的分界层 23。如果举例来说，保护管 21 的叠层结构可以是由金属陶瓷层 22 和其它分界层 23 叠层构成的、达 20 ~ 50 层的叠层体。

保护管 21 中的各层 22 的基材可以采用陶瓷、由碳和陶瓷构成的复合材料，也可以采用由 Mo 和 W 等金属和陶瓷构成的金属陶瓷材料。

定向配置在各层 22 中基材内的纤维 24 可以采用具有耐热性的碳纤维，也可以采用陶瓷纤维。对于这种场合，在碳纤维的外面，即在碳丝的外面至少应覆盖有由 Mg、CaO、ZrO₂ 和 Al₂O₃ 中选择出的一种材料，以



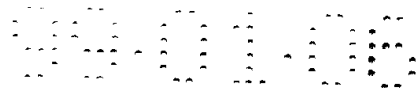
构成可以防止碳氧化的结构。而且分界层 23 可以由碳或氮化硼类 (BN) 材料构成。

如果举例来说, 这种测量金属熔液温度用的热电偶由以下构成, 具有由交替叠层构成的金属陶瓷层 22 和其它层 23 构成为温度测量区域 28 的端部封闭而另一端敞开的保护管 21, 在保护管 21 内的、由耐热多孔型陶瓷构成的填充材料 25, 配置在保护管 21 内的填充材料 25 中的、其组成成分彼此不同的一对温度测量用合金热电偶丝 26、27, 设置在保护管 21 开口部处的、由致密耐热材料和玻璃构成的封口部件, 以及安装在保护管 21 的敞开端部的、由不锈钢材料制成的封口管。

10 保护管 21 中的金属陶瓷层 22 的构成为至少接触金属熔液的最外层, 而且它可以由热膨胀系数小且难以与铁相反应的 Mo - ZrN、Mo - ZrB₂、Mo - ZrO₂、Mo - ZrC 中的某一种或它们的复合物构成。

温度测量用合金热电偶丝 26、27 为钨-铼丝, 其中的一根热电偶丝 26 由 W - 5Re 构成, 另一根热电偶丝 27 由 W - 26Re 构成。W - 5Re 热电偶丝 26 和 W - 26Re 热电偶丝 27 以嵌埋在保护管 21 内的填充材料 25 中的方式彼此分离配置着。W - 5Re 热电偶丝 26 和 W - 26Re 热电偶丝 27 的一端在位于其前端部的温度测量区域彼此结合而构成为温度测量部 29。W - 5Re 热电偶丝 26 和 W - 26Re 热电偶丝 27 的另一端由保护管 21 端部的封口部件 (图中未示出) 向外延伸, 并且在填充在封口管内的固定用陶瓷水泥中, 通过诸如科瓦铁镍钴合金管内的导线 (补偿导线) 等与由保护管 21 端部向外延伸的端子分别相连接。封口管固定在保护管 21 的端部, 并且构成为支撑连接件。

25 作为填充材料 25 的耐热多孔型陶瓷可以为添加有 Ti 的反应烧结氮化硅类材料, 也可以为由包含有 Si₃N₄ 粉末的有机硅类聚合物转化而成的无机物和耐热型陶瓷粉末的混合物构成的材料。对于填充材料 25 为由无机物和



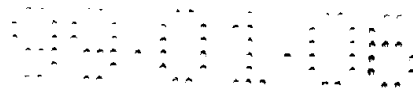
耐热型陶瓷粉末的混合物构成的场合，混合物中至少要包含有碳或 BN 中的至少一种材料。当填充材料 25 采用耐热多孔型陶瓷时，它可以采用包含有 Zr、O、Al、P 等的材料。而且，在保护管 21 内的填充材料 25 还可以用由 Si_3N_4 类反应烧结陶瓷等材料构成的多孔型材料制造，以便降低其热传导率。

具有这种叠层结构的保护管 21 也具有良好的耐热性、耐熔损性，而且由于其具有多重结构，所以即使受到热冲击而使最外层发生裂纹，也可以缓和裂纹向内部层方向的延伸，使其免遭破坏，诸如，不会再发生原有的由陶瓷构成的外壳所会受到的毁灭性破坏。而且，由于保护管 21 的最外层是由 Mo 为主相的金属陶瓷层 22 构成的，所以即使实施温度测量而浸入在铁熔液 28 中，铁熔液 28 也不会附着其上，故可以重复使用。

下面说明根据本发明的这种测量金属熔液温度用热电偶的制造方法。

首先采用制作未烧结带的刮刀刀片法，用以 Mo 为主相的金属陶瓷，即，Mo - ZrO_2 制成薄片。而且在碳纤维的外面覆盖上由 Mg、CaO、 ZrO_2 和 Al_2O_3 中选择出的至少一种材料，以构成可以防止碳纤维氧化的结构。然后在 Mo - ZrO_2 薄片使碳纤维朝向一个方向定向设置。在 Mo - ZrO_2 薄片处重叠上另一 Mo - ZrO_2 薄片，并且一边向其内侧吹附入石墨粉末，一边将重叠设置着的薄片缠绕在不锈钢制作的棒上，以制作出具有叠层结构构成的管。使缠绕在芯棒上的一端呈封闭状态，然后，利用 CIP 方法将其压入在橡胶模型内以进行压密的二次成型，从而构成呈整体型的成型体。在对成型体实施脱脂处理后，在氢气环境中、 1800°C 的温度下实施烧结，便可以制作出具有多层叠层结构的、一端部封闭而另一端敞开的保护管 21。按上述方法制作出的保护管 21 的一部分已经示出在图 3 和图 4 中。

而且直径为 0.2 毫米、长度为 220 毫米且具有不同的组成成分的一对



W - 5Re 热电偶丝 26 和 W - 26Re 热电偶丝 27，为形成温度测量部 29 而在一端实施熔接结合。

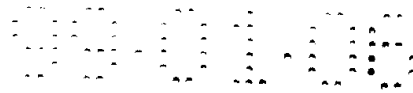
然后，在向保护管 21 内填充入包含有 Si_3N_4 粉末的有机硅类聚合物 (PCS) 溶液后，在保护管 21 内一端部相结合着的 W - Re 热电偶丝 26、27，其结合部要一直插入并结合在保护管 21 的封闭端部附近。而且，还用致密型玻璃 ($\text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$) 制造的封口部件对保护管 21 上的敞开的另一端部实施封口。而且在保护管 21 的端部还可以通过弹簧夹头等，固定安装有不锈钢制作的支撑管，或称封口管，从而制作出热电偶。

在这种热电偶的制作工序中，还可以在向保护管 21 内填充填充材料 25 之前，先向填充材料 25 中添加入分别为 5% 的碳和 BN，这样便可以使填充材料 25 具有可防止 W - Re 热电偶丝 26、27 氧化的组成成分，然后按与如上所述相同的制造工序制作热电偶。换句话说，当向填充材料 25 中添加有碳和 BN 时，即使在填充材料 25 中包含有氧气，也可以使该氧气与碳和 BN 相化合，从而可以防止 W - Re 热电偶丝 26、27 发生氧化，可以提高 W - Re 热电偶丝 26、27 的耐用性。

为了对如图 4 所示的本发明的保护管 21 和具有其它结构的保护管进行比较，还可以进一步制作出如图 8 所示的、具有由 Mo - ZrO_2 各层 32 和其分界层 33 构成的叠层结构的保护管 31，以及如图 9 所示的、不具有叠层结构而仅由一层 Mo - ZrO_2 构成的整体材料制作的保护管 41。

利用分别具有保护管 21、保护管 31 或保护管 41 的各热电偶对大约为 1750°C 的钢冶炼熔液、即铁熔液实施温度测量，各热电偶的温度测量实验结果如下所述。

具有保护管 31 的热电偶在进行 300 次左右测量时发生破损。对保护管 31 进行观察，结果如图 8 所示，即由于保护管 31 的剖面呈叠层结构构成，所以裂纹会在分界层 33 处发生延伸方向偏转，然后再进一步向内部延伸，



20

因此它可以抑制裂纹的发生,和保护管 41 相比其温度测量次数可大幅度提高,因而提高了耐用性。

具有保护管 41 的热电偶在进行 20 次左右测量时发生破损。对保护管 41 进行观察可知,由于保护管 41 的剖面呈整体型结构,所以如图 9 所示,5 裂纹将一直连续地向其内部延伸。

根据本发明具有保护管 21 的热电偶可以进行 800 次左右的温度测量。对保护管 21 进行观察可知,由于保护管 21 的剖面具有在叠层结构上还缠绕有纤维 24 的结构,所以如图 7 所示,裂纹将沿碳纤维 24 周向偏转延伸,进而沿分界层 23 方向再次偏转延伸,因而它可以抑制裂纹的产生,并可以10 和保护管 31、保护管 41 相比大幅度提高温度测量次数,进而延长其使用寿命。

正如图 6 所示,对于各热电偶,当将热电偶的保护管 31、保护管 41 浸入在钢冶炼熔液 28 中时,保护管 31、41 的外侧温度 T_1 与内侧温度 T_2 之间的温度差 $\Delta T (=T_1 - T_2)$ 比较大,因而会沿保护管 31、41 的圆周15 方向产生拉伸应力 S ,这就是产生裂纹的原因。

然而,当将根据本发明的热电偶的保护管 21 浸入在钢冶炼熔液 28 中时,由于保护管 21 如图 4 和图 7 所示,在各层 22 中嵌埋有碳纤维 24,而且碳纤维 24 是沿产生拉伸应力 S 的圆周方向定向配置的,所以可以提高对20 由温度差产生的拉伸应力 S 的抗衡力,而且如上所述,通过碳纤维 24 和分界层 23 这两种部件各自的转向作用,可以有效地抑制裂纹向内部的延伸,从而可以延长保护管 21 的使用寿命。

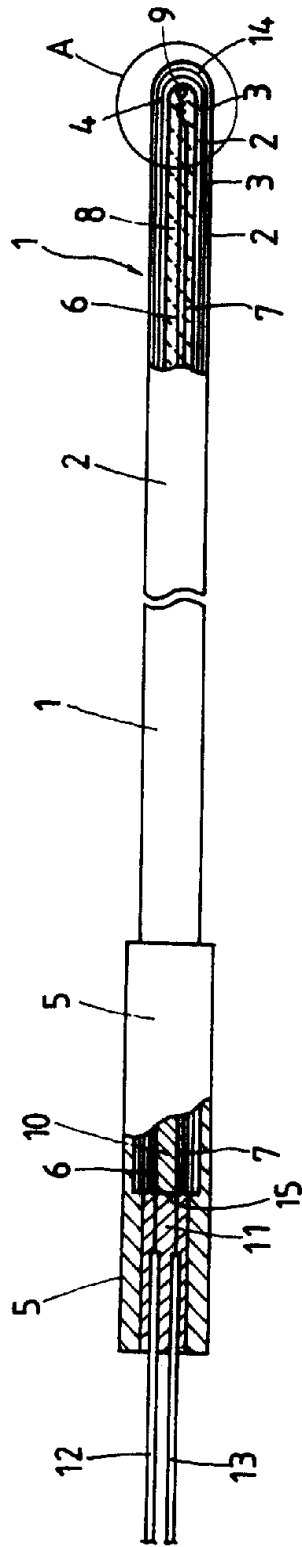


图 1

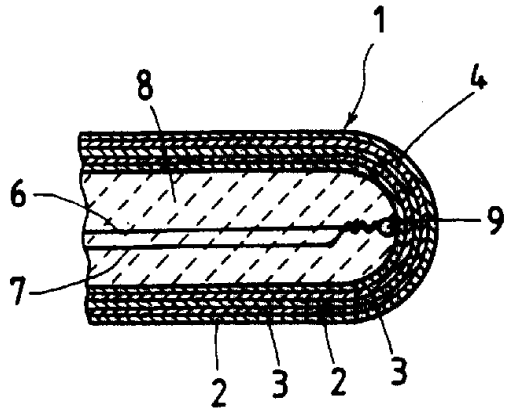


图 2

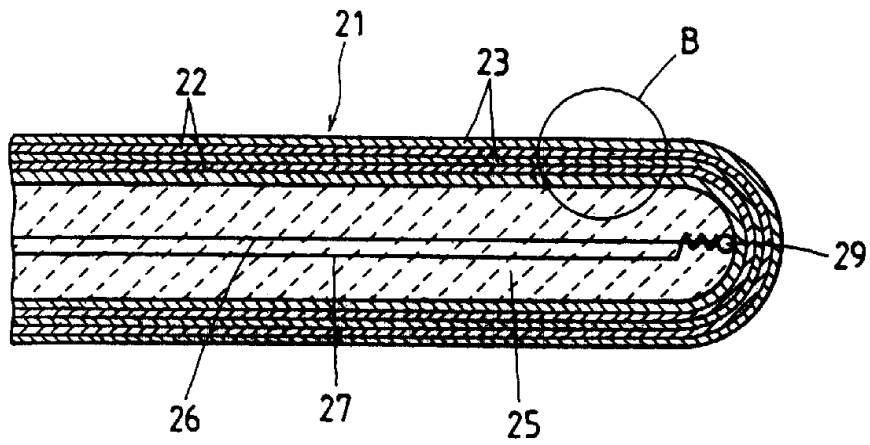


图 3

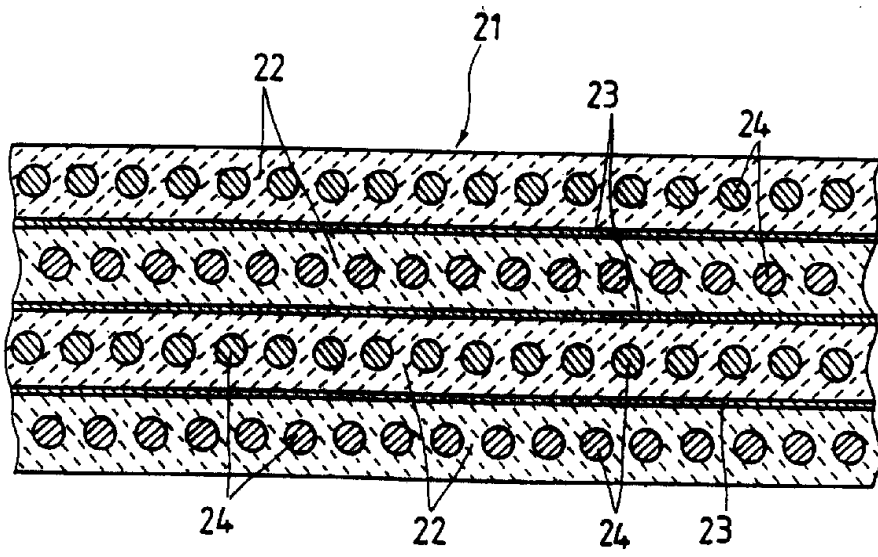


图 4

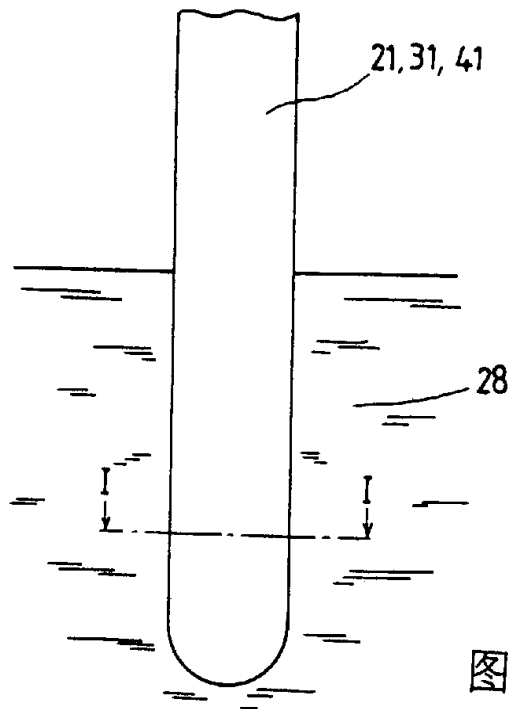


图 5

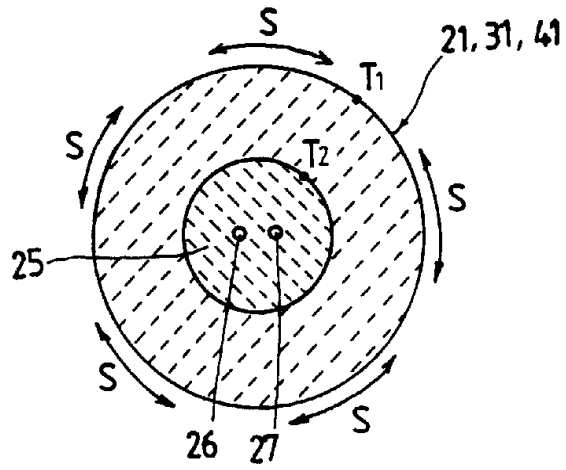


图 6

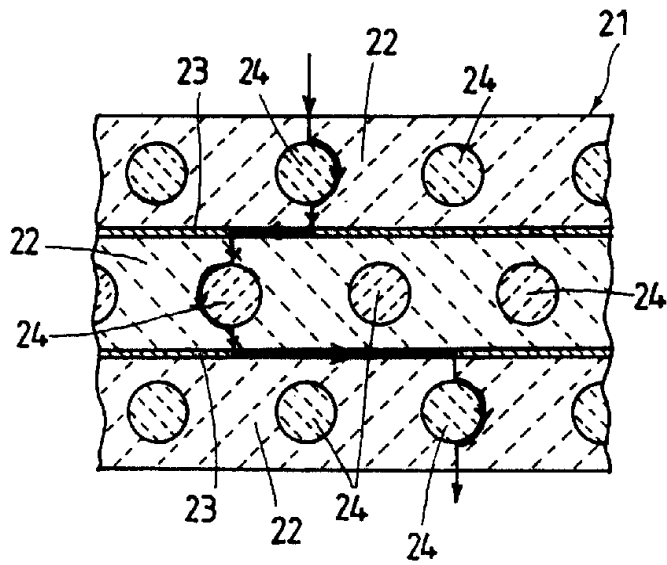


图 7

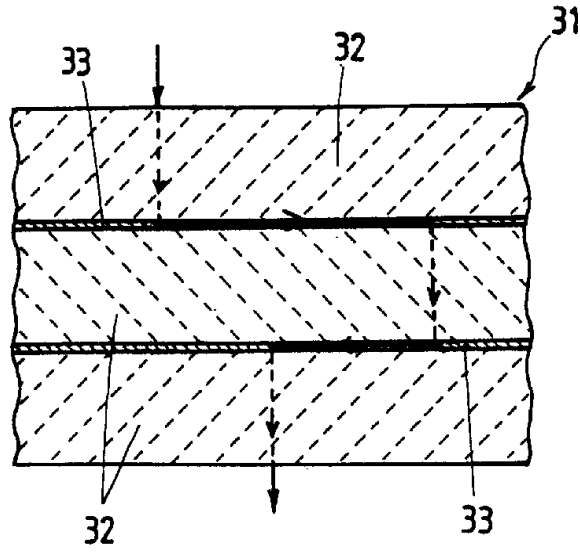


图 8

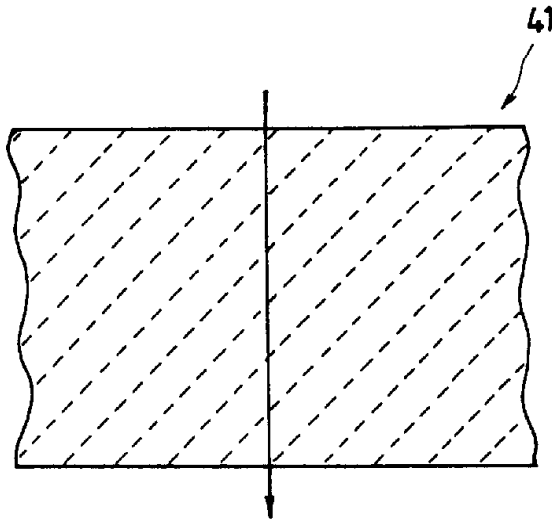


图 9