



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103180985 B

(45)授权公告日 2017.09.19

(21)申请号 201180018082.7

(22)申请日 2011.03.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103180985 A

(43)申请公布日 2013.06.26

(30)优先权数据

1005509.3 2010.03.31 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.10.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2011/000506 2011.03.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/121313 EN 2011.10.06

(73)专利权人 剑桥企业有限公司

地址 英国剑桥

(72)发明人 米奇埃莱·谢尔威尼 凯西·雷

(74)专利代理机构 北京三高永信知识产权代理
有限责任公司 11138

代理人 何文彬

(51)Int.Cl.

H01L 35/20(2006.01)

(56)对比文件

CN 201038192 Y, 2008.03.19,

CN 101493359 A, 2009.07.29,

CN 201038192 Y, 2008.03.19,

审查员 张思秘

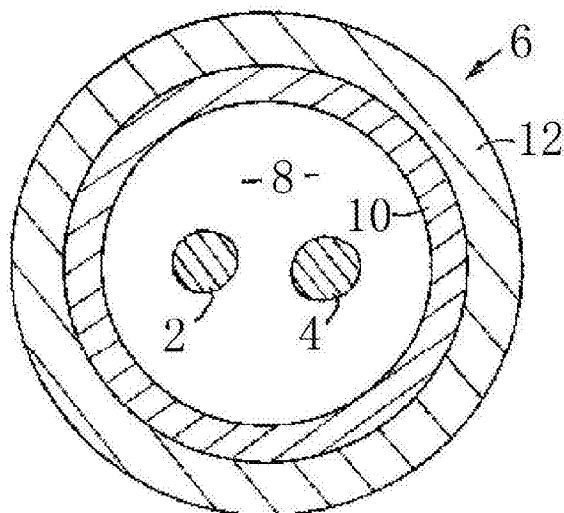
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

热电偶装置和方法

(57)摘要

在热电偶中，一对热电元件(2、4)在保护护套(6)内延伸。热电元件由绝缘体(8)与护套间隔。护套包括由金属合金形成的外部护套(12)，该合金适于在热电偶使用期间，通常是在高温下，提供机械支撑和耐腐蚀性。护套进一步包括位于外部护套和热电元件之间的内部护套(10)，并由包含少于10wt%的Cr的镍基合金形成，以防止Cr和/或Mn从外部护套至热电元件的扩散。



1. 一种热电偶,其中,热电元件在金属外部护套内延伸,包括包含低于10wt%的铬的镍基内部护套,该护套位于热电元件和金属外部护套之间。
2. 根据权利要求1所述的热电偶,其中,内部护套包括纯度等于或大于99wt%的镍。
3. 根据权利要求1所述的热电偶,其中,内部护套包括镍270。
4. 根据权利要求1所述的热电偶,其中,内部护套包含少于5wt%的浓度的铬。
5. 根据权利要求1所述的热电偶,其中,内部护套包含少于0.1wt%的铬。
6. 根据权利要求1所述的热电偶,其中,内部护套具有低于0.2wt%的锰浓度。
7. 根据权利要求2至5任一所述的热电偶,其中,内部护套具有低于0.2wt%的锰浓度。
8. 根据权利要求1至6任一所述的热电偶,其中,内部护套包含低于0.01wt%的锰。
9. 根据权利要求1至6任一所述的热电偶,其中,外部护套和内部护套为同轴管的形式。
10. 根据权利要求1至6任一所述的热电偶,其中,外部护套与内部护套接触。
11. 根据权利要求1-6之一所述的热电偶,包括2个热电元件和2个内部护套,每个热电元件在各自的内部护套内延伸。
12. 根据权利要求1至6任一所述的热电偶,其中,热电元件由Ni合金形成,其中,Ni为重量最大的成分。
13. 根据权利要求1至6任一所述的热电偶,其中,外部护套的外表面的至少一部分由金属间化合物涂覆或使用渗铬的方法涂覆。
14. 根据权利要求13所述的热电偶,其中,金属间化合物是镍铝或掺铂镍铝。
15. 根据权利要求1至6任一所述的热电偶的制造方法,其中,外部护套和内部护套通过混合挤压成型或模锻的方式同时形成。
16. 一种热电偶,其中,热电元件在外部护套内延伸,包括位于热电元件和外部护套之间的内部护套,其中,内部护套适于在热电偶暴露在高于1000℃的温度下期间,防止污染物从外部护套至热电元件的扩散,如果该污染物被热电元件吸收,则会改变其塞贝克系数;
其中,内部护套为镍基内部护套,其包含少于10wt%的铬。

热电偶装置和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种热电偶装置和方法,特别地,涉及一种MIMS(Mineral Insulated Metal Sheathed,铠装)热电偶。

背景技术

[0002] 铠装热电偶广泛用于工业,某些类型已作为工业标准而普遍使用。在高温应用中,这些类型包括K型和N型热电偶。然而,在大约1000℃以上的高温下,传统的铠装热电偶存在二个问题,称之为氧化(当使用在氧化气氛中时)和漂移,例如,在热电偶暴露在高温期间,测得的电压随时间而改变,这限制了温度测量的可靠性。对于传统的镍基铠装热电偶来说,漂移通常在1000℃以上更为严重。由此,不利地是,在约1000℃以上的温度下进行的温度测量需要使用由贵金属制造的更为昂贵的热电偶,例如由铂制造的。

[0003] 在铠装热电偶中,正负热电元件包含在一个管状金属护套中,通过压紧的陶瓷或矿物材料相互绝缘并与护套绝缘(除了在热电偶顶端,在该处,热电元件相互连接并在一些热电偶设计中,可能与护套电接触)。护套设计用来提供抗氧化性,例如,防止热电元件的氧化,但是,其也能够影响热电偶的漂移特性。特别地,使护套的抗氧化性优化的合金通常包含锰,众所周知的是,由于高温下的扩散而导致锰从护套至热电元件的迁移,可改变热电元件的塞贝克系数,从而引起漂移。该问题在例如US专利5043023中进行了说明。这是镍基热电偶所存在的特别问题,不幸地限制了这些热电偶的高温性能。

发明内容

[0004] 本发明提供一种如所附独立权利要求限定的热电偶和方法,现在对其参考引用。本发明优选的或有利的特征在从属权利要求中体现。

[0005] 由此,在第一方面,本发明提供一种热电偶,其中,热电元件在金属外部护套内延伸,包含低于10wt%(重量百分比)的铬的镍基内部护套位于热电元件和金属外部护套之间。

[0006] 术语镍基的意思是,内部护套包括镍合金,该镍合金包含合金的组分中wt%最大的镍,优选大于50wt%的镍。

[0007] 有利地,金属外部护套可用于在热电偶工作期间保护热电元件,以及外部护套内的热电偶的其它部件与环境隔离。例如,如果热电偶应用于氧化的环境,则外部护套可有利地保护热电元件不会氧化。这是一种对于例如在高温下的空气中工作的热电偶的常规需求。对于在其它环境下工作的热电偶来说,外部护套可有利地设计用来保护热电偶在工作期间与那些环境隔离。

[0008] 如上所述,众所周知的是,包含在传统热电偶的外部护套中的锰可能污染热电元件并引起漂移。此外,发明人目前意识到,包含在传统热电偶的外部护套中的铬也可能污染热电元件并引起漂移。许多用于铠装热电偶的传统护套都基于镍铬合金,由此发明人认识到一个显著的问题。实际上,镍铬合金具有热电偶护套迫切需要的特性(例如,镍铬合金显

示出高抗氧化性和机械强度),但是,发明人意识到,这些金属的使用虽然提供了令人满意的氧化保护,但由于引起漂移而限制了热电偶的高温性能。实际上,如果达不到足够的抗氧化性,则不太可能将铬排除在热电偶护套合金之外。

[0009] 为了将传统铠装热电偶的最大工作温度从例如1000℃提高到1200℃或更高,需要保证保护热电偶与环境充分地隔离(通常与氧化隔离)并防止漂移。通过将传统的抗氧化合金用于护套,可达到良好的耐环境(氧化)性,但是,在现有技术的热电偶中,由在合金中加入合金成分而造成的热电元件的污染,由于产生不可接受的漂移而限制了最大工作温度。由本发明的内部护套所提供的扩散阻挡层可有利地使铠装热电偶的最大工作温度由于漂移的防止或减少而得到提高。有利地,本发明的实施例可使铠装热电偶工作在1100℃或更高,或1200℃或更高。这可有利地提供从例如1100℃或1150℃或1200℃至1250℃或1300℃或1350℃的工作温度范围。

[0010] 在本发明的各个方面中,可推荐多种材料用于内部护套。这些材料包括纯镍护套,大于99wt%的镍,或优选地,大于99.5wt%的镍。例如可以是镍270(UNS N02270/W.Nr.2.4050)。可选地,可使用镍基护套,该护套不包含铬,或具有少于10wt%的铬,或少于9wt%,优选少于5wt%以及更优选少于3wt%的铬。

[0011] 一个优选的可选方案为一种镍基护套,该护套不包含锰,或具有低于0.2wt%或0.1wt%的锰浓度,也不包含铬,或包含少于10wt%、少于9wt%、少于5wt%或少于3wt%的铬浓度。

[0012] 本发明的又一个方面可有利地提供一种热电偶,其包括镍基内部护套,该护套不包含锰,或具有低于0.2wt%,或优选低于0.1wt%的锰浓度。在本发明的这一方面中,内部护套可包括10wt%的Cr或更多。该内部护套可用于如下场合,其中,热电元件受Mn的污染要避免,但在内部护套中的更高的Cr浓度,以及由此导致的热电元件的Cr污染的可能性可接受。

[0013] 上述每一种内部护套都使用镍基合金形成,该合金包括有限的Cr和/或Mn浓度。如上所述,术语镍基的意思是合金中包含的Ni的含量(以wt%计)高于其它任一种成分。鉴于此,本领域技术人员将能够根据本发明实施例来制造内部护套,并考虑热电偶的内部护套所需的热特性和机械特性,该热电偶设计工作于1100℃或更高,或在1100℃和1200℃之间,或甚至1300℃或1350℃。

[0014] 在第一优选实施例中,镍可以形成除了上述的Cr和/或Mn含量以外的全部合金成分,或Ni可以形成至少80%、90%、95%或98%的其余合金成分。可选地,合金的镍含量可大于50wt%、60wt%、70wt%、80wt%、85wt%或90wt%。

[0015] 在Ni和Cr和/或Mn不是构成合金的仅有成分的情况下,其余成分可包括以下1个或多个:

[0016] Fe和/或Co,每一种最多49wt%,或优选最多40wt%、30wt%、20wt%或10wt%;

[0017] Mo,最多25wt%,或优选最多15wt%、10wt%或5wt%;

[0018] W,最多15wt%,或优选最多10wt%或5wt%;

[0019] Nb、Ta、V、Ti、Al、Si、Mg、Cu和/或Hf,每一种最多5wt%,或优选最多3wt%、2wt%或1wt%,这些成分的累计最大值最多15wt%,或优选最多10wt%或5wt%。

[0020] 在所有情况下,正如本领域技术人员意识到的,合金可通过已知的方式包括其它

微量元素或能接受的低浓度的污染物,而不会影响合金的性能。

[0021] 在本发明的一个实施例中,热电偶可包括一对在内部护套内部延伸的热电元件,外部护套包围内部护套。内部护套和外部护套可以是一对同心或同轴管的形式,这对管可以互相接触。在一个优选实施例中,内部护套和外部护套可采用双层护套结构的形式,内部和外部护套可选地由混合挤压成型或模锻的方式同时形成。

[0022] 在一个可选的实施例中,内部护套和外部护套可相互间隔,可选地相互绝缘。

[0023] 热电偶包括二个或多个热电元件,在本发明的一些方面中,一个、二个或多个热电元件可在同一内部护套内延伸。

[0024] 在另一个实施例中,二个热电元件的每一个可在二个独立的内部护套的一个内延伸。在该结构中,每个内部护套可有利地提供用于其各自的热电元件的扩散阻挡层,不仅仅防止来自外部护套的元素的扩散,还防止由来自其它热电元件的元素的扩散造成的对一个热电元件的污染。

[0025] 在本发明的实施例中,热电偶优选为镍基热电偶。在该热电偶中,热电元件为镍基热电元件,或由Ni合金形成,即包含Ni的wt%含量最多的合金。该合金通常包括多于50wt%的Ni。

[0026] 在每一种情况下,提供内部护套作为外部护套和一个或多个热电元件之间的扩散阻挡层,这样可有利地在不强制避免在外部护套中使用锰和/或铬的情况下,使外部护套的设计能够最优化热电偶的环境保护,锰和/或铬的使用会导致热电元件的污染以及由于这些污染物在改变热电元件的塞贝克系数方面的影响而导致的高温下的漂移。

[0027] 传统铠装热电偶,例如K型或N型热电偶,可用于测量最高至约1000℃的温度,但是,如果使用传统热电偶护套,这些热电偶通常会遇到在更高的温度下漂移量增加的问题,例如在1100℃、1200℃或1300℃下。可使用传统合金(例如铬镍铁合金600)来制造铠装热电偶的护套,以提供在这些高温下的抗氧化性,但是,这些合金包含的成分将随后在高于1000℃的温度下导致热电元件的污染,引起漂移。铬镍铁合金600是传统热电偶护套的常用材料,包含最多1wt%的Mn并通常包含0.3wt%至0.5wt%之间的Mn。根据上述本发明的一些方面,以内部护套的形式提供的扩散阻挡层,可在将耐高温合金(例如,铬镍铁合金600)用于外部护套的情况下,有利地克服热电偶漂移的问题,并使热电偶,例如K型或N型热电偶,或其它热电偶,特别包括镍基热电偶的工作能够处于或高于更高的温度,例如,1100℃、1200℃或1300℃。

[0028] 内部护套需要足够的厚度来用作扩散阻挡层或污染阻挡层。例如,护套厚度约为300微米。

[0029] 本发明的每个实施例中的热电元件或每个热电元件与内部护套或每个内部护套、以及每个其它的热电元件电绝缘,至少在热电偶的长度方向上绝缘,如热电偶的功能所需。例如,绝缘材料可使热电元件或每一个热电元件与内部护套或每一个内部护套间隔并绝缘。为免存疑,在本文件中此处或其他地方提到的与内部护套间隔和/或绝缘的热电元件指的是热电偶或热电偶线的长度,不包括热电偶顶端。在热电偶顶端,热电偶的热电元件连接在一起,电接触,在一些热电偶的设计中,热电元件可在热电偶顶端处,与外部和/或内部护套电连接。例如,在具有非接地配置的热电偶中,热电元件可互相连接,但在热电偶顶端处不与内部或外部护套连接,而在接地配置中,热电元件在热电偶顶端处与外部和/或内部护

套电连接,内部和/或外部护套可分别与地面或地表电连接。

[0030] 在本发明的实施中,外部护套可由任何合适的材料制造,而无需避免使用可能污染热电元件的元素。外部护套可以是镍基的,或可以基于某些其它的材料。在传统的铠装热电偶中,护套通过用于管制造的传统方法制造,例如挤出和/或冲压。在本发明的实施例中,内部和外部护套可类似地由用于管制造的传统方法制造。接着,以与传统铠装热电偶相同的方式,内部和外部护套的组合物,热电元件,以及绝缘材料(例如陶瓷或矿物材料)可被挤出或模锻至所需的尺寸或直径,以形成铠装线缆。在该过程中,热电元件和绝缘体可用与传统热电偶相同的方式制造,正如本领域技术人员所意识到的。

[0031] 为了形成热电偶,目前,铠装线缆的长度的一端通常是卷曲的且是焊接的(通常是TIG焊接),从而形成密封端。这种应用于本发明的双护套热电偶的直接方法会导致在顶端局部产生低铬浓度的合金(由此具有低抗氧化性),这是因为低Cr含量的内部护套和高Cr含量的外部护套之间的混合。三种用于解决该问题的可能的密封方法如下:

[0032] ■通过钻孔的方式在要密封的一端将内部护套去除,并使用标准的现有技术将外部护套密封。一旦将铠装线缆切断,在其开口端,可使用直径与内部护套的外径相等的钻头或切割工具,移除内部护套的一个预定的长度,在线缆的一端仅剩下外部护套。可使用环孔钻或切割工具来防止对护套内的热电元件的端部造成损伤。然后,外部护套的端部可例如是卷曲的或是焊接的,而不会影响其合金成分。

[0033] ■使用Cr含量高于外部护套的填充金属:将少量填充金属置于或插入铠装线缆的开口端处的间隙中,然后,将铠装线缆的该端焊接。选择填充金属的组成和量来补偿低Cr含量的内部护套和高Cr含量的外部护套之间的混合。

[0034] ■内部护套卷曲和内部护套焊接之后,密封外部护套。这可能涉及外部护套的低功率卷曲和焊接,以实现外部护套的焊接而不使内部护套再熔化。可选地,可在外部护套低功率焊接之前提供填充金属,以实现外部护套和填充金属的焊接而不会使内部护套再熔化。

[0035] 在上述本发明的实施例中,内部和外部护套的组合物通过挤出和/或冲压和/或模锻形成铠装线缆,内部和外部护套通常可沿热电偶的整体长度方向延伸。在大多情况下,这样可以提供一种令人满意而有效的方法来制造热电偶,但是,为了实现内部护套在防止由于来自外部护套的金属的扩散而造成的热电元件的污染方面的优势,在一个可选的实施例中,内部护套只需要沿热电偶的部分的方向延伸,该部分在使用期间暴露于高温下。

[0036] 需要注意的是,在上述用于密封热电偶线缆的一端的一些技术中,热电元件的一小部分可能在热电偶的一端处,没有通过内部护套而与外部护套隔离。例如,如果内部护套的一端部被移除且外部护套的这一端是卷曲且焊接的,或如果提供填充金属(例如高Cr含量填充金属)且内部和外部护套同时是卷曲的和焊接的,则内部护套可能不是连续的或可能具有开口端。在该情况下,位于或接近热电偶的一端的热电元件的部分可能不利地不能全部由内部护套隔离。实际上,这样不太可能对内部护套的作用具有显著影响,因为在使用期间暴露于高温下的在热电偶的部分内延伸的热电元件的全部长度都由内部护套隔离,除了热电偶顶端处的一小部分。

[0037] 随着铠装热电偶的工作温度升高至约1000℃以上,由护套提供的抗氧化性可能不再足够。由此,本发明的又一个方面在于,护套的外表面的至少一部分可由金属间化合物涂

覆或使用渗铬的方法涂覆。有利地,金属间化合物可以是镍铝或掺铂镍铝。该涂层可优选仅涂覆在暴露于高温下的部分热电偶护套上。

[0038] 例如,在本发明的一个优选实施例中,如果如上所述,外部护套的外表面的至少一部分用金属间化合物涂覆或使用渗铬的方法涂覆,则包括外部护套和内部护套(用作上述的污染物阻挡层)的热电偶可在更加高的温度下工作。

[0039] 虽然在包括外部护套和内部护套的热电偶的外部护套上涂覆耐高温涂层,可特别有利,但是,本发明的该方面也可用于增强不包括内部护套,只包括一个护套的热电偶的护套的性能。例如,如果使用金属间化合物涂层或通过渗铬得到的涂层,则用于护套的合金可选择不包含在给定工作温度下污染热电元件的元素,但在给定的工作温度下不提供足够的环境保护的合金。例如,可使用用于制造根据本发明的前述方面的热电偶的内部护套的上述任何一种合金。然后,由护套提供的环境保护(例如,抗氧化性)可由在护套的外表面的至少一部分(优选在热电偶的使用期间暴露于高温下的外表面的部分)上用金属间氧化物或使用渗铬的方法涂覆涂层来增强,从而涂覆有涂层的护套在给定的工作温度下确实提供足够的环境保护。由此,可提供能够工作于高温下的热电偶,例如在1100℃、1200℃、1300℃或甚至1350℃的温度下或之上。

[0040] 本发明的实施例可用于适于热电偶的任何工业温度测量,例如燃气涡轮、高温处理控制、炉温控制等。然而,有利地,本发明的一些方面可使热电偶的传统类型,例如K型和N型热电偶能够工作在比前述更高的温度下。

附图说明

[0041] 现在通过示例的方式对本发明的特定实施例进行说明,参考附图。

[0042] 图1是根据本发明的第一实施例的热电偶的示意截面图;

[0043] 图2是根据本发明的第二实施例的热电偶的示意截面图;

[0044] 图3是根据本发明的第三实施例的热电偶的示意截面图。

具体实施方式

[0045] 图1是热电偶的截面图,该热电偶包括2个在组合护套6内延伸的热电元件2、4。热电元件为传统热电偶,例如K型或N型热电偶。沿着热电偶的长度方向,热电元件通过绝缘陶瓷材料8互相绝缘,并与护套的内表面绝缘,与传统热电偶的绝缘方式相同。

[0046] 护套为管状,并包括内部护套10和外部护套12。外部护套为传统抗氧化合金,例如铬镍铁合金600,但也可以是任何传统的耐环境合金。内部护套为镍基合金270(镍270),但也可以是上述任何镍基成分。热电偶用于工作在高温下,例如1000℃以上。在该温度范围内,在传统热电偶中,铬镍铁合金600中的锰和铬的含量将引起热电元件的污染,随之产生漂移。在该实施例中,内部护套提供扩散阻挡层,并防止由外部护套中的锰或铬造成的热电元件的污染。

[0047] 外部护套具有与传统热电偶护套相似的尺寸,无论是直径还是厚度。内部护套的厚度在300至500微米之间。

[0048] 图2是热电偶的截面图,该热电偶包括2个在外部护套56内延伸的热电元件52、54。每个热电元件包含在各自的内部护套58、60内。沿着热电偶的长度方向,通过绝缘陶瓷材料

62,每个热电元件与其各自的内部护套绝缘,每个内部护套与其它内部护套和外部护套绝缘。热电元件的材料、内部和外部护套以及绝缘材料可以与第一实施例相同。

[0049] 如第一实施例所述,内部护套提供污染物阻挡层以防止由元素造成的热电元件的污染,该元素例如是外部护套中的锰和铬。此外,每个热电元件通过内部护套与其它热电元件隔离,从而防止由来自另一热电元件的元素的扩散造成的一个热电元件的任何污染。

[0050] 图3是热电偶的截面图,该热电偶具有与图1所示的热电偶相同的结构。由此使用与图1中相应的附图标记。图3所示的热电偶包括2个在组合护套6内延伸的热电元件2、4,该组合护套6包括内部护套10和外部护套12。沿热电偶的长度方向,热电元件通过绝缘陶瓷材料8与内部护套以及相互之间绝缘。外部护套的外表面用镍铝层或掺铂镍铝层14涂覆,厚度约为100至200微米。可选地,外部护套的外表面可使用渗铬的方法涂覆。涂层增强了外部护套的抗氧化性。

[0051] 镍铝或掺铂镍铝涂层,或使用渗铬方法产生的涂层,与外部护套结合,在提供热电偶的抗氧化性和保护护套方面特别有效。外部护套通常由镍铬合金或镍铬铝合金制成,涂层与这些合金结合良好。涂层通常比镍铬合金护套材料更为昂贵,因此,该涂层有利地仅选择性地用于在使用期间暴露于高温下的热电偶的部分上,例如,紧靠热电元件之间的连接处的热电偶护套的部分上。

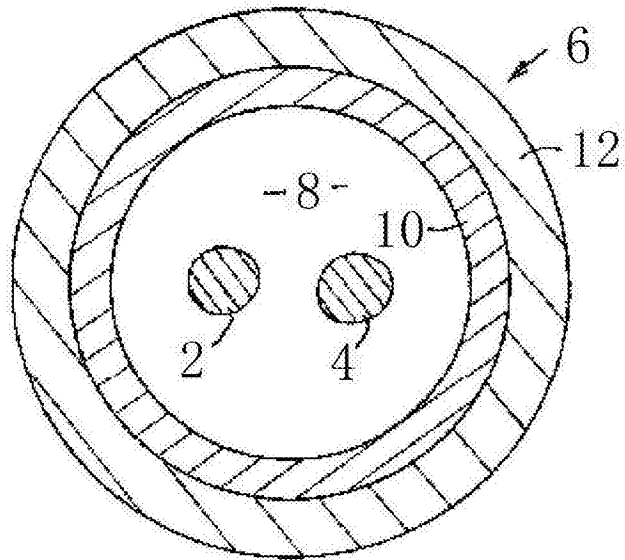


图1

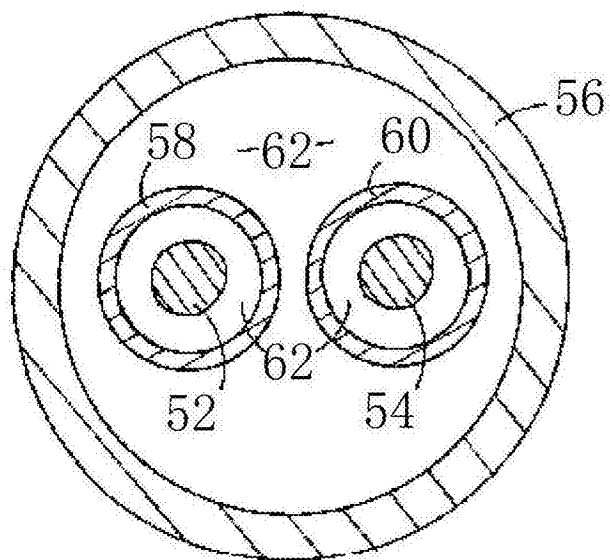


图2

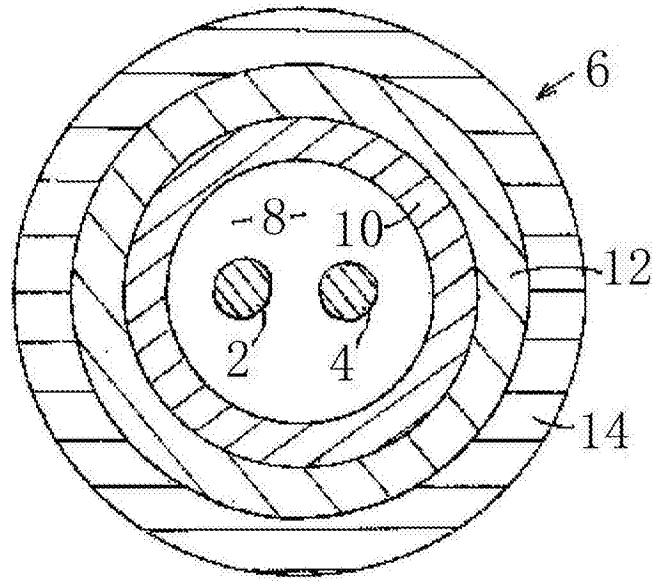


图3