

Опыт использования вольфрамрениевых термопар BP5/20 в высокотемпературной термометрии

Как известно, вольфрамрениевые термопары являются наиболее высокотемпературным из контактных средств измерения температуры. Термопары на основе сплавов вольфрама и рения впервые были предложены в СССР для высокотемпературных измерений в 1956 году /1/. В 1964 г. сплавы BP5 и BP20 рекомендовались как наилучшее сочетание термоэлектродов вольфрамрениевой термопары /2/. Добавка рения до 5% в положительный термоэлектрод термопары улучшает его пластичность (повышает температуру рекристаллизации вольфрама). В отрицательном термоэлектроде содержание рения должно быть существенно больше для того, чтобы иметь максимально возможную термоЭДС, однако на практике повышение содержания рения выше 32% в α -твердом растворе системы W-Re приводит при 1100°C к появлению интерметаллидных σ -фаз в сплаве. ТермоЭДС термопары будет заметно меняться. Кроме того, при больших концентрациях трудно добиться хорошей однородности сплава, а при высоких температурах рений будет заметно испаряться, что также ведет к дрейфу термоЭДС. В итоге исследователи из США остановились на предельном содержании рения 25-26% /3/, а в СССР ограничились содержанием рения 20%, снизив чувствительность термопары в пользу более высокой однородности термоэлектрода и стабильности (Рис.1). Однако, нам неизвестны работы, в которых бы проводились прямые сравнительные испытания стабильности термопар BP5/20 и BP5/26 (BP3/25). Как видно на рис.2 дифференциальная чувствительность термопары BP5/20 в диапазоне 900-2100°C уменьшается по линейному закону, что позволяет хорошо аппроксимировать НСХ во вторичных измерительных приборах. Кроме того, верхний предел измеряемого диапазона термопары достигает 2500°C. Известны работы, где измерения с помощью данных термопар производились при температуре до 2800°C /4/.

Дальнейшая разработка термопар этого типа была направлена на повышение их стабильности при высоких температурах, в частности, путем добавления кремнещелочных присадок в сплав BP5 (0,1÷0,5% KCl; 0,1÷0,5 SiO₂, 0,1÷0,5 Al₂O₃). Была запатентована термопара BAP5/20 /5/. Введение легирующих присадок позволило повысить температуру начала собирательной рекристаллизации термоэлектрода BP5 и увеличило стабильность термопары в диапазоне 1500÷2000 °C в 2-3 раза. В 1968 году была опубликована

градуировочная характеристика вольфрамрениевых термопар ВР5/20 /6/. Наиболее полно вопросы разработки вольфрамрениевых термопар освещены в работе /7/, проведенной под руководством д.т.н., проф. Гордова А.Н.(ВНИИМ). В работе исследована градуировочная характеристика термопары ВР5/20, оценена погрешность ее градуировки вследствие неоднородности термоэлектродов и шунтирования изоляции при высоких температурах, исследована термоэлектрическая стабильность термопар. Технические условия на изготовление термоэлектродной проволоки были разработаны в 1974 г. /8/, которые включали в себя как термопары ВР5/20, так и ВАР5/20. Термопары впервые были внесены в ГОСТ 6616-74. Стандартизованная номинальная статическая характеристика была опубликована только в 1977 г. в ГОСТ 3044-74, разработанном на основе шкалы температур МПТШ-68.

Градуировка термопары ВР5/20 определялась независимо в нескольких организациях: Уральский институт метрологии (Екатеринбург), КБ «Термоприбор» (Львов) и НПО «ЛИУЧ» (Подольск). НСХ термопары определялась в вакуумной печи методом плавления проволочек Ag, Cu, Ni, Pt, Rh, Ir, Ta, навиваемых на рабочий спай термопары. Среднеквадратичная погрешность градуировки до точки плавления платины оценивалась $\pm 1^\circ$, в точке родия $\pm 3^\circ$. В работе /7/ градуировка термопары ВР5/20 проводилась методом сравнения с показаниями термопары ПР30/6 (до 1800°C) и оптического пирометра. Анализ всех исследований показал, что 80% термопар ВР5/20 имели близкие градуировки с разбросом значений не более $\pm 1\%$, распределение было близким к нормальному.

Минимальный допуск по отклонениям термоЭДС от НСХ для термопары ВР5/20 2 класса был установлен на уровне допуска термопары типа В (ПР30/6) 3 класса $\pm 0,5\%$. Термопара ВР5/20 3 класса имеет допуск $\pm 0,7\%$.

Согласно техническим условиям на термоэлектродную проволоку содержание рения в сплавах контролируется на уровне $\pm 0,5$ мас.%, содержание примесей и присадок на уровне 0,1%. Это приводит к заметному разбросу термоЭДС в разных партиях проволоки. В пределах одной бухты проволоки неоднородность нормируется на уровне ± 50 мкВ при 1500°C. В ГОСТ 3044-77 приведены три близкие градуировки для одной термопары ВР5/20: А-1, А-2 и А-3. Градуировки А-2 и А-3 идут выше и ниже, соответственно, основной градуировки А-1, рабочий диапазон которой был установлен от 1000 до 2500 °С. Верхние пределы градуировок А-2 и А-3 были ограничены 1800°C (см.рис.1).

Объем производства термоэлектродной проволоки ВР5(ВАР5) и ВР20 в 80-х годах прошлого века составлял около 150 кг в год. Эти термопары широко применялись в научных высокотемпературных исследованиях, производстве композитных материалов,

авиастроении. Наибольший объем потребления термоэлектродов был в металлургии для проведения кратковременных измерений температуры в расплавах металлов. ВР-термопары с успехом заменили термопары из платинородиевых сплавов, сократив расход драгоценных металлов. Эти термопары также широко применялись в других странах Восточной Европы. В начале 90-х годов из-за резкого снижения промышленного производства произошел спад потребления термоэлектродной проволоки ВР5/20. Сейчас развитие промышленности требует надежного измерения температуры на уровне 1600÷2000 °С, что может быть обеспечено только ВР-термопарами, которые снова востребованы.

Единственным производителем термоэлектродной проволоки ВР5 и ВР20 в России был Московский электроламповый завод. В настоящее время из-за финансовых трудностей производство на заводе прекращено, оно перенесено на предприятие ООО «РИНИЙ» (г.Москва). Кроме того, для повышения надежности поставок термоэлектродных материалов их производство планируется начать в Саратове, ЗАО «Промэлектроника».

Существующий объем производства проволоки около 90 кг в год или до 20000 м пары термоэлектродных проволок ВР5 и ВР20 диаметров 0,35 и 0,5 мм. В настоящее время пока не удалось существенно улучшить воспроизводство термоэлектрических характеристик проволоки из-за неопределенности содержания рения в сплавах ВР5% и ВР20%. Изготовление сплавов ведется методами порошковой металлургии путем смешивания порошков вольфрама и соли аммония перрената (NH_4ReO_4), их прессования в штабики и сплавления. Однако внедрение последних достижений микрометаллургии, в т.ч. путем введения легирующих нано-добавок в сплавы, современных методов анализа металлов, позволяет надеяться на радикальное изменение ситуации в лучшую сторону.

В настоящее время производство термопреобразователей на основе термопары ВР5/20 нормируется стандартом стран СНГ ГОСТ 6616-94 /9/, а ее номинальные технические характеристики - ГОСТР 8.585-2001 /10/, разработанным в соответствии с МТШ-90. Еще в 1987 г. была разработана методика аттестации стандартных образцов термоэлектродных материалов (СОТМ) для сплавов ВР5 и ВР20 /11/. Для данной термопары были разработаны компенсационные провода Медь-сплав МН2,4, которые воспроизводят НСХ термопары ВР5/20 до температуры 100°С. Данную термопару можно также подключать к вторичному прибору через токовые преобразователи со стандартным выходным сигналом 4...20 мА. Они выпускаются российскими приборостроительными фирмами.

Термопреобразователи на основе вольфрамрениевых термопар ВР5/20 производятся на двух предприятиях России: ФГУП НПО «Луч» и ООО «Обнинская термоэлектрическая компания». Главным метрологом НПО «Луч» является д.т.н., профессор П.П.Олейников,

принимавший непосредственное участие в разработке термопар этого типа. Термопреобразователи внесены в Реестр средств измерений РФ. Т.к. данные термопары могут использоваться только в вакууме или инертной среде, область их применения была расширена путем разработки новых конструкций термопреобразователей с герметичным чехлом. Герметичный чехол заполнен инертным газом и обеспечивает защиту термопары в средах с высоким углеродным потенциалом (вакуумные печи с графитовыми нагревателями) и даже в окислительных средах. Так, НПО «Луч» разработало герметичный термопреобразователь (рис.3) в молибденовом чехле для контроля температуры внутри вакуумных печей спекания топливных таблеток, рабочий ресурс которого достигает 1000 ч при 1750°C в агрессивной среде /12/. ООО «ОТК» предлагает к поставке герметичные вольфрамрениевые термопреобразователи (рис.4) в чехлах из монокристалла алюминия (лейкосапфира), рабочий ресурс которых достигает 2000-3000 ч при температурах до 1600°C в окислительных средах/13/. Кроме того, они широко применяются в термозондах для кратковременного измерения температуры расплавленного металла, солей или стекла (рис.5). Применение таких преобразователей оправдано в особо агрессивных средах, когда рабочий ресурс определяется только стойкостью рабочего чехла. В диапазоне от 1000 до 1700°C они могут заменить платинородиевые термопары, если требования по точности не будут меньше $\pm 0,5\%$. ООО «ОТК» также разработало методику поверки термопар и аттестации бухт термоэлектродных материалов ВР5/20 в обычной высокотемпературной печи сопротивления на воздухе. Термопары ВР, скомплектованные из участков термоэлектродной проволоки, отрезанной от начала и конца бухт, помещаются в чехол из лейкосапфира и герметизируются в нем. Далее калибровка термопар ведется по эталонной термопаре ПР30/6, вводимой внутрь печи вместе с термопарами ВР. Диапазон калибровки 600-1700 °С. Такая калибровка намного проще и дешевле калибровки в вакуумной печи, и при этом покрывает до 90% заявок на аттестацию термоэлектродных материалов.

Согласно рекомендациям Международного Бюро Мер и Весов (BIPM, Париж) при калибровке вольфрамрениевых термопар в стандартных точках плавления международной шкалы температур МТШ-90 от 1000 до 2000°C (Au, Ni, Pd, Pt, Rh) неопределенность калибровки будет колебаться от 0,5 до 5,0 градусов, соответственно /14/. Общая неопределенность интерполяционной зависимости термоЭДС от температуры будет колебаться от 2,7 до 7,0 градуса, соответственно. Это в 1,5-2 раза лучше, чем точность, предъявляемая к термопаре ВР5/20 по ГОСТ-6616-94 (0,05% для 2 класса и 0,07% для 3 класса).

Таким образом, термопреобразователи на основе термопары ВР5/20 представляют собой достаточно надежное, а во многих случаях и единственно возможное, средство измерения температуры на уровне 1500÷2500°С. Данный тип термопары внесен в национальные стандарты стран СНГ и в настоящее время востребован промышленностью. Предлагаем внести данный тип термопары и ее градуировку А-1 в стандарт МЭК 584-1, а допуска по точности воспроизводства НСХ в стандарт МЭК 584-2.

Литература:

1. Данишевский С.К., Гуревич А.М., Смирнова Н.И., Павлова Е.И., Ипатова С.И., Константинов В.И. Термопары для измерения высоких температур с применением термоэлементов на молибденовой или вольфрамовой основе. АС СССР №108438 (опубл. В «Бюллетень изобретений», №4, 1958), приоритет 1957 г.
2. А.Н.Гордов Основы пирометрии. М., Металлургия, 1964 г., с.188.
3. Edward D. Zysk Thermocouple having tungsten-rhenium alloy leg wires. US patent, 3296035 (Jan.3, 1967), priority April 01,1963.
4. И.И.Федик, В.П.Денискин, В.И.Наливаев, В.С.Константинов, Н.Я. Паршин Проблемы высокотемпературных измерений ТВС ЯРД. Ж. "Приборы+Автоматизация", 3, 2002, С.20-27.
5. Амосов В.П., Данишевский С.К., Ипатова С.И., Олейникова Л.Д., Олейников П.П., Павлова Е.И., Смирнова Н.И. Трахтенберг Л.И. Термопара для измерения высоких температур. АС СССР №268698 (11.67), приоритет от 27.01.67 г.
6. Данишевский С.К., Олейникова Л.Д., Олейников П.П., Смирнова Н.И., Трахтенберг Л.И. Градуировочные характеристики вольфрамрениевых термопар ВР5\20. ж. Измерительная техника, №7, 1968 г.
7. Л.Д.Олейникова Исследование новых типов термопар для измерения высоких температур. Диссертация на соискание ученой степени к.т.н., ВНИИМ, Ленинград, 1969 г.
8. СУО.021.142 ТУ. Проволока из сплава вольфрама с рением отожженная градуированная для термоэлектродов термопар. Технические условия.
9. Межгосударственный стандарт ГОСТ 6616-94ю Преобразователи термоэлектрические. Общие технические условия. Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, Минск, Издательство стандартов, 2000.
10. Государственный стандарт РФ. ГСОЕИ. Термопары. Номинальные технические характеристики преобразования. Госстандарт России, Москва, Изд-во стандартов, 2002.
11. МИ 1745-87 Методические указания. ГСИ. Стандартные образцы свойств термоэлектродных материалов из сплавов ВР 5 и ВР 20 (СОТМ ВР 5/20). Методика аттестации.
12. В.Б.Пампура, В.А.Поваляев, д.т.н. П.П.Олейников, А.Г.Хоткин Высокотемпературные термопреобразователи для печей спекания топливных таблеток. ж. ФА по Атомной Энергии «Новые промышленные технологии», №6, 2007, с.61-63.
13. А.А.Улановский, Б.Л.Шмырев, Ю.Н.Алтухов Универсальные вольфрамрениевые термопреобразователи в высокотемпературной термометрии. Ж.Приборы, №5(71), 2006, с. 4-13.
14. R.E.Bedford, T.J.Quinn Techniques for approximating the international temperature scale of 1990. Paris, VIPM reprint, 1997.

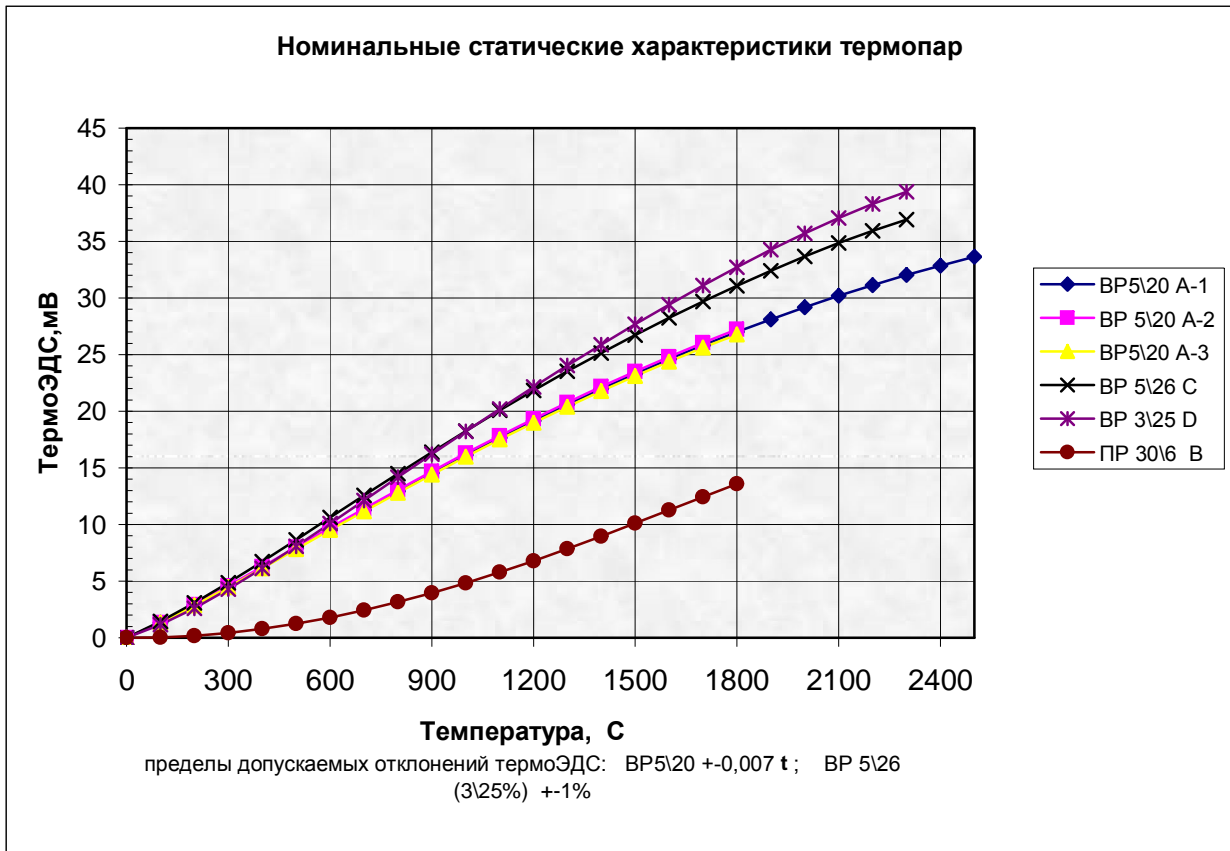


Рис.1

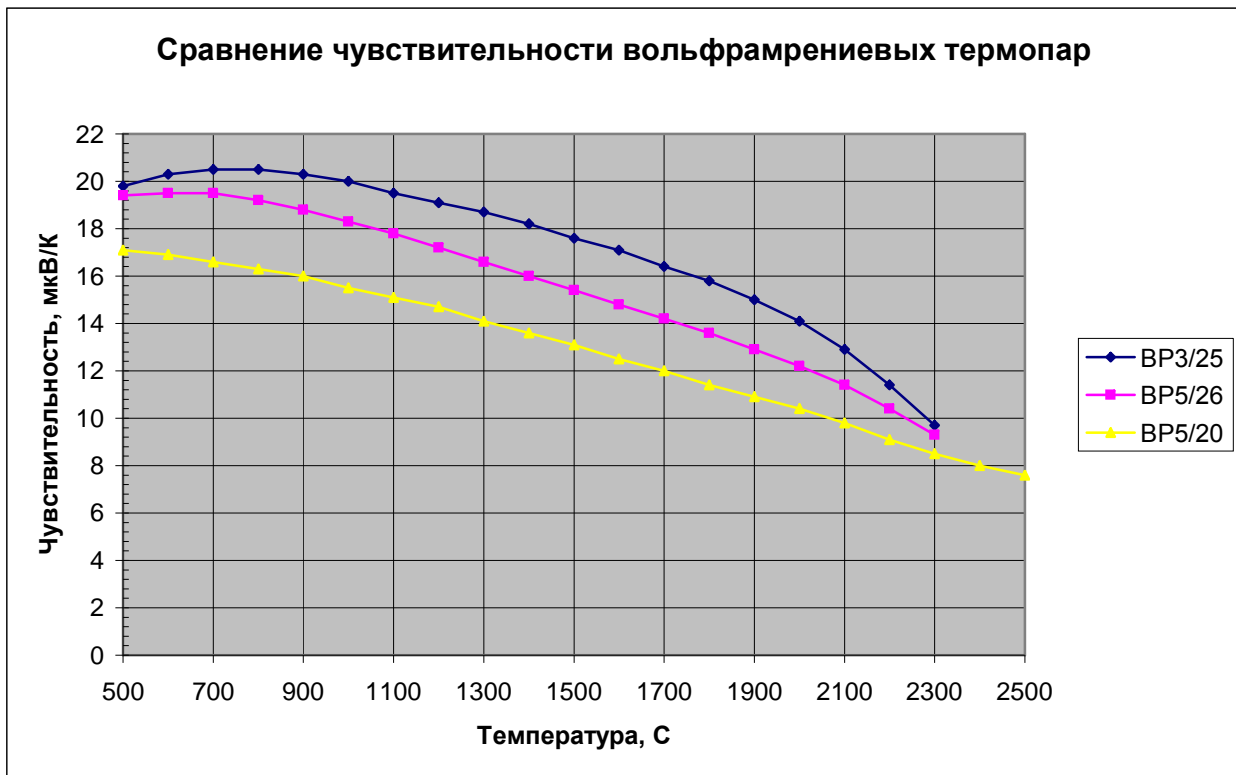
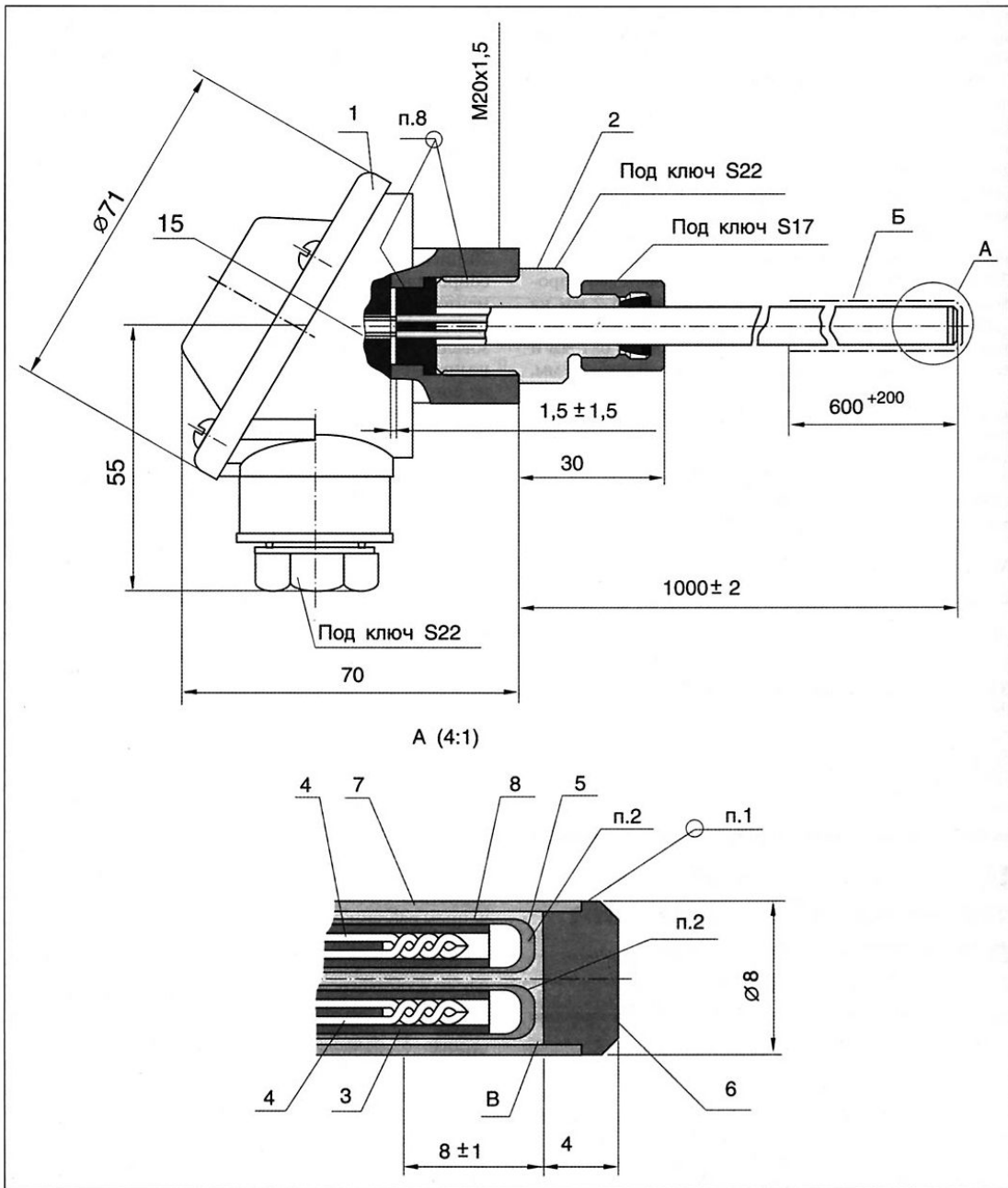


Рис.2



Устройство высокотемпературного ТЭП типа ТВР:

1 – клемная коробка; 2 – резьбовой штуцер; 3 – электроизоляция; 4 – чувствительные элементы ВР; 5 – дно защитных чехлов; 6 – заглушка корпуса ТЭП; 7 – общий корпус ТЭП; 8 – защитный чехол; п. 1 – электронно-лучевая сварка; п. 8 – заливка клеем К-400; Б – покрытие $MoSi_2$ толщиной 50–70 мкм; В – полость, заполняемая аргоном

Рис.3



Рис.4 Герметичные термопреобразователи в чехлах из лейкосапфира



Рис.5 Термозонд с вольфрамрениевой термопарой для кратковременного измерения температуры в расплаве металла