

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТЕРМОМЕРИИ.

Федик И.И., Олейников П.П.,

ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ», г.Подольск, Московской обл.,

Улановский А.А.

ООО «Обнинская термоэлектрическая компания», г.Обнинск Калужской обл.

История разработки и применения в различных областях науки и техники наиболее высокотемпературных на сегодня термоэлектрических первичных преобразователей температуры на основе вольфрамениевых сплавов насчитывает уже полвека. Еще с 1957 года авторским свидетельством СССР, выданным Данишевскому С.К., Гуревичу А.М., Смирновой Н.И. и др. [1], закреплен приоритет в создании термопар с применением термоэлементов на молибденовой и вольфрамовой основе.

В последующем в диссертационных работах Данишевского С.К., Стадныка Б.И., Олейниковой Л.Д., Столержука П.Г. и др. были рекомендованы сплавы ВР5 и ВР20 как наилучшее сочетание термоэлектродов вольфрамениевой термопары, исследована воспроизводимость ее градуировочной характеристики, оценено влияние на ее НСХ неоднородности термоэлектродов и их шунтирования при высоких температурах, стабильность в различных условиях применения, включая влияние радиационных полей различной интенсивности.

Несколько позже в США были запатентованы термопары ВР0/ВР26, ВР5/ВР26, а затем ВР3/ВР25 [2].

Градуировка отечественных термопар ВР5/20 проводилась независимо в ЦЛАЧерМет (г.Москва), Уральском институте метрологии (г.Свердловск), КБ «Термоприбор» (г.Львов), НПО «Луч»(г.Подольск). НСХ термопары определяли в вакуумной печи методом плавления проволочек Ag, Cu, Ni, Pt, Rh, Ir, Ta, навиваемых на рабочий спай термопары или в аргоне методом сравнения с показаниями термопары ПР30/6 (до 1800°C) и оптического пирометра ЭОП-66. В первом случае среднеквадратичная погрешность градуировки до точки плавления платины оценивалась  $\pm 1^\circ\text{C}$ , в точке родия  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

Анализ всех исследований показал, что 80% термопар ВР5/20 имели близкие градуировки с разбросом значений не более  $\pm 1\%$ , распределение в опытных партиях было близким к нормальному [3].

Технические условия на изготовление термоэлектродной проволоки на МЭЛЗ (г.Москва) были разработаны в 1974г. [4]. Изготовление сплавов велось методом порошковой металлургии путем предварительного смешивания порошков вольфрама и соли аммония перрената ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ), прессования смеси в штабики, сплавления и последующей проковки.

Согласно техническим условиям на термоэлектродную проволоку содержание рения в сплавах контролировалось с точностью  $\pm 0,5$  мас.%, а содержание примесей и присадок - на уровне 0,1%. Это приводило к заметному разбросу термоЭДС в разных партиях проволоки. В пределах каждой бухты неоднородность термоэлектродов нормировалась на уровне  $\pm 50$  мкВ при 1500°C.

Стандартизованная номинальная статическая характеристика (НСХ) термопары ВР5/20 впервые была включена в ГОСТ 3044-77. Таблица содержала три близкие градуировки: А-1, А-2 и А-3. Последние две шли выше и ниже основной градуировки А-1. Их верхние пределы были ограничены 1800°C, а основной - 2500°C (рис.1). На том же рисунке, для сравнения, приведены характеристики термопар ВР3/25 и ВР5/26, а также платинородиевой ПР30/6.

Дифференциальная чувствительность вольфрамрениевых термопар сопоставлена на рис.2. В диапазоне 900-2100°C у термопары ВР5/20 она снижается практически линейно, что очень удобно для аппроксимации НСХ во вторичных приборах.

Минимальный допуск по отклонениям термоЭДС от НСХ для термопары ВР5/20 2-го класса был установлен на уровне  $\pm 0,5\%$ , а в 3-его класса -  $\pm 0,7\%$ . Методика аттестации стандартных образцов термоэлектродных материалов (СОТМ) сплавов для поэлементного сличения ВР5 и ВР20 описана в [5].

В 80-х годах прошлого века объем производства термоэлектродной проволоки составлял почти 150 кг в год. Для термопары ВР5/20 были разработаны компенсационные провода «медь-сплав МН2,15», которые воспроизводили НСХ до температуры 100°C.

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. Термопары также широко применялись в научных исследованиях, производстве композитных материалов, в авиационной и ракетной технике.

Одним из примеров успешного их использования послужил комплекс разработок зонных, консольных и антенных термопар ядерного ракетного двигателя. Итоги этих работ были детально изложены в докладе на «8-th Temperature Symposium» в октябре 2002 в Чикаго США [6].

Отличительной особенностью начального этапа применения вольфрамрениевых термопар, было относительно ограниченное время их эксплуатации, не превышающее десятков часов.

В начале 90-х годов из-за резкого снижения промышленного производства произошел определенный спад потребления термоэлектродной проволоки. Из-за финансовых

трудностей производство на заводе «МЭЛЗ» стало неритмичным и, в конце концов, было остановлено.

Только спустя десятилетие потребность в высокотемпературных измерениях в России начала увеличиваться. Помимо традиционного интереса металлургии резко возрос спрос из-за развития в целом ряде областей техники таких переделов как высокотемпературное спекание тугоплавких металлов, оксидов, карбидов, нитридов и т.п., газостатическое прессование различных конструкционных элементов, их металлизация, пайка различными высокотемпературными припоями. Высокотемпературный вакуумный отжиг - одна из основных подготовительных операций при изготовлении широкой номенклатуры металлокерамических узлов, которыми насыщены современные промышленные установки. Их примером являются различные высоковольтные проходки на АЭС.

Все это заставило возобновить производство вольфрамрениевых термоэлектродов на ООО «РИНИЙ». Кроме того, для повышения надежности поставок термоэлектродных материалов их дублирующие производство планируется организовать в ЗАО «Промэлектроника». Достигнутый к настоящему времени объем выпуска проволоки составляет около 90 кг в год (до 20000 м термоэлектродов диаметров 0,35 и 0,5 мм).

В настоящее время производство термопреобразователей на основе термопар ВР5/20 нормируется стандартом стран СНГ ГОСТ 6616-94 [7], а ее номинальные статические характеристики - ГОСТР 8.585-2001 [8], разработанным уже в соответствии с МТШ-90.

Существенным отличием современного этапа применения высокотемпературных термопар стало резко возросшие требования к их ресурсу. Так например, НПО «Луч» разработало герметичный термопреобразователь (рис.3) в молибденовом чехле для контроля температуры спекания топливных таблеток ТВЭЛов на ОАО «МСЗ» (г.Электросталь), рабочий ресурс которого превышает 1000 ч при 1750°C [9]. ООО «ОТК» предлагает к поставке герметичные вольфрамрениевые термопреобразователи (рис.4) в чехлах из лейкосапфира, рабочий ресурс которых достигает 2000-3000 ч при температурах до 1600°C в окислительных средах [10]. 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 прежде всего стойкостью рабочего чехла.

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. Калибровка термопар ведется по эталонной

термопаре ПР30/6 в диапазоне 600÷1700 °С. Такая процедура 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°С (Au, Ni, Pd, Pt, Rh) неопределенность калибровки колеблется от 0,5 до 5,0 градусов, соответственно [11]. Общая неопределенность интерполяционной зависимости термоЭДС от температуры должна колебаться от 2,7 до 7,0 градуса, соответственно.

В связи с резко возросшими требованиями по ресурсу, запланированы работы по повышению стабильности термопреобразователей за счет ультрадисперсного упрочнения термоэлектрода ВР5, как это предлагалось ранее в [12]. Напомним, что положительный эффект был достигнут за счет добавления кремнешелочных присадок в сплав ВР5 (0,1±0,5% KCl; 0,1±0,5 SiO<sub>2</sub>, 0,1±0,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что позволило повысить температуру начала собирательной рекристаллизации термоэлектрода ВР5 и увеличило стабильность термопары в диапазоне 1500÷2000°С в 2-3 раза, не изменяя ее термоэлектрической характеристики.

Конечно же, в работе того времени не удавалось точно зафиксировать и масштабировать мелкодисперсные включения в объеме термоэлектродов, но можно предположить, что применение наночастиц только улучшит ситуацию. Рассматривая предварительно эти результаты как модельные, был спрогнозирован ход последующих исследований, начиная с выбора электронейтральных добавок и кончая экономической эффективностью работы.

Пилотная часть проекта «Модернизация на базе нанотехнологий производства первичных преобразователей температуры повышенной точности и стабильности для нужд АЭС и атомной промышленности» [13] включала:

- прогнозируемые результаты выполнения НИОКР: технологию, степень её завершенности после выполнения НИОКР;
- перспективы создания объектов интеллектуальной собственности;
- планируемый выпуск опытных партий продукции;
- потенциальные объемы внутреннего и внешнего рынков создаваемой при выполнении НИОКР продукции с указанием возможных основных потребителей и конкурентов;
- оценку конкурентоспособности продукции, ее преимуществ по сравнению с аналогами (импортзамещающие и экспортно-ориентированные материалы);
- оценку обеспеченности организации научно-техническим потенциалом

(производственная, экспериментальная базы, квалифицированные кадры);

- анализ возможностей коммерциализации.

Актуальность подобной работы резко возросла в связи с тем обстоятельством, что по предложению координатора рабочей группы №5 ТК 65 МЭК Эриха Тегелера в 2008 году начаты работы по международному признанию НСХ высокотемпературных термопар и включению их в стандарт МЭК.

Презентация термопары ВР5/20 проведена директором Обнинской термоэлектрической компании на заседании рабочей группы №5 ТК65 МЭК в Токио в мае 2008 года.

По итогам обсуждения представители США признали нецелесообразным ставить вопрос о включении в стандарт НСХ двух термопар ВР 5/26 и ВР 3/25 с похожими характеристиками и диапазонами измеряемых температур (рис.1). Более перспективным было признано включение в новый проект международного стандарта МЭК 60584 НСХ термопары ВР5/20, но российской стороне предложено подготовить образцы и провести контрольные калибровки образцов термопары в метрологических центрах Германии, США и Японии.

В настоящее время подготовлен график совместных работ для реализации этих предложений, одобренный на заседании ТК по метрологии «Температурные, теплофизические и дилатометрические измерения» при Управлении метрологии Федерального Агентства РФ по техническому регулированию и метрологии. Контрольные сроки поставки образцов термопреобразователей ВР 5/20 с диаметрами термоэлектродов 0,35 и 0,5 мм выполнены в декабре 2008 года.

Результаты этой работы запланировано обсудить на заседании рабочей группы №5 ТК 65 МЭК в мае 2009 г. во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева (С.-Петербург). Было бы целесообразно подключиться к этой работе и специалистам Украины. Образцы термопар для этих исследований могут быть переданы украинской стороне в ходе проведения настоящего форума.

### **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, «Бюллетень изобретений», №4, 1958 (приоритет 1957 г.)

2. Edward D. Zysk Thermocouple having tungsten-rhenium alloy leg wires. US patent, 3296035 (Jan.3, 1967), priority April 01,1963.

3. 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.
4. СУО.021.142 ТУ. Проволока из сплава вольфрама с рением отожженная градуированная для термоэлектродов термопар. Технические условия.
5. МИ 1745-87 Методические указания. ГСИ. Стандартные образцы свойств термоэлектродных материалов из сплавов ВР 5 и ВР 20 (СОТМ ВР 5/20). Методика аттестации.
6. Федик И.И., Денискин В.П., Константинов В.С., Наливаев В.И., Паршин Н.Я. «Высокотемпературные измерения в топливных сборках ядерных ракетных двигателей» Доклад «8th Temperature Symposium» 21-24 октября 2002 г. США, г Чикаго.
7. Межгосударственный стандарт ГОСТ 6616-94. Преобразователи термоэлектрические. Общие технические условия. Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, Минск, Издательство стандартов, 2000.
8. Государственный стандарт РФ. ГСОЕИ. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования. Госстандарт России, Москва, Изд-во стандартов, 2002.
9. Пампура В.Б., Поваляев В.А., Олейников П.П., Хоткин А.Г. Высокотемпературные термопреобразователи для печей спекания топливных таблеток. Ж. «Новые промышленные технологии», №6, 2007, с.61-63.
10. А.А.Улановский, Б.Л.Шмырев, Ю.Н.Алтухов Универсальные вольфрамрениевые термопреобразователи в высокотемпературной термометрии. Ж. «Приборы+Автоматика», №5(71), 2006, с. 4-13.
11. R.E.Bedford, T.J.Quinn Techniques for approximating the international temperature scale of 1990. Paris, BIPM reprint, 1997.
12. 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, приоритет от 27.01.67 г.
13. Алексеев С.В., Олейников П.П. Перспективы нанотехнологий в термометрии. Доклад на 3-ей конференции по метрологическому обеспечению измерений в Росатоме. ССК «Знание», Сочи, 8-10 октября 2008 г.

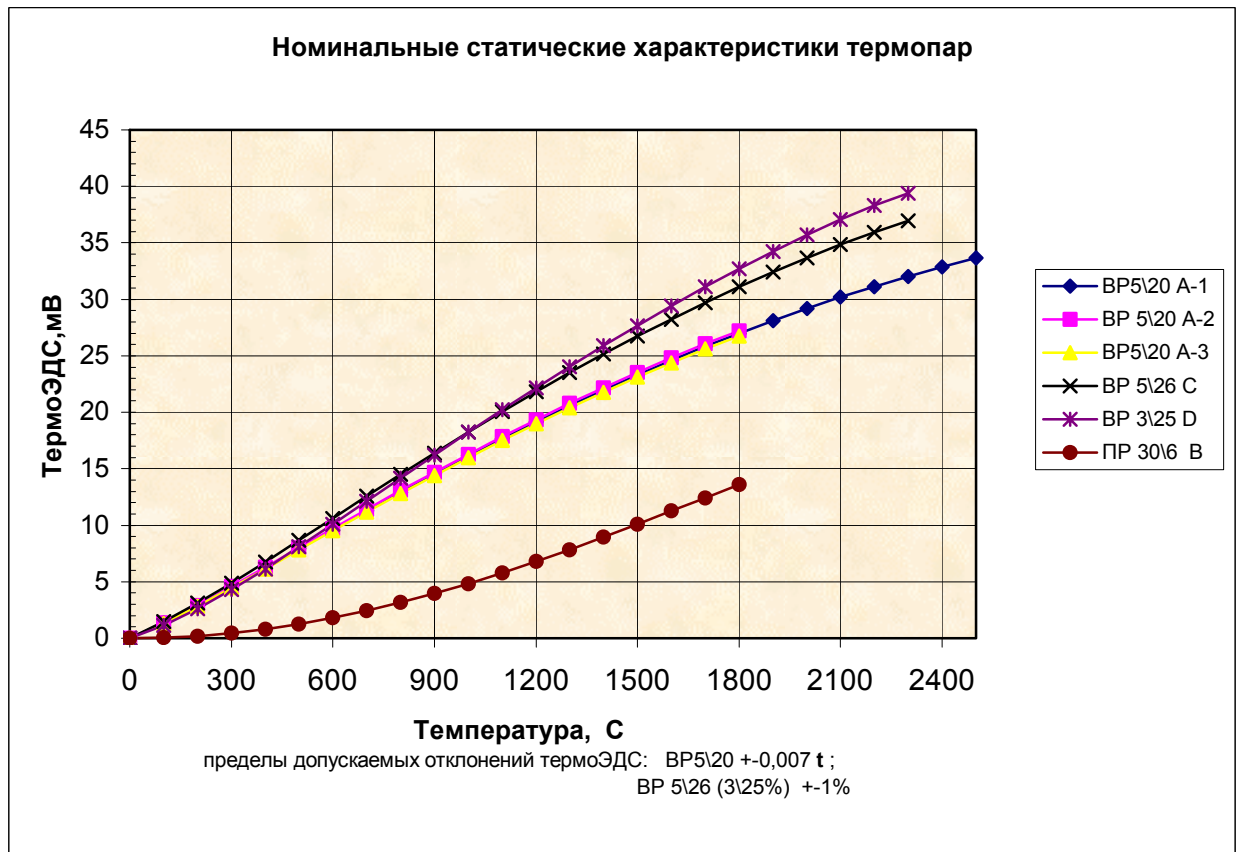


Рис.1

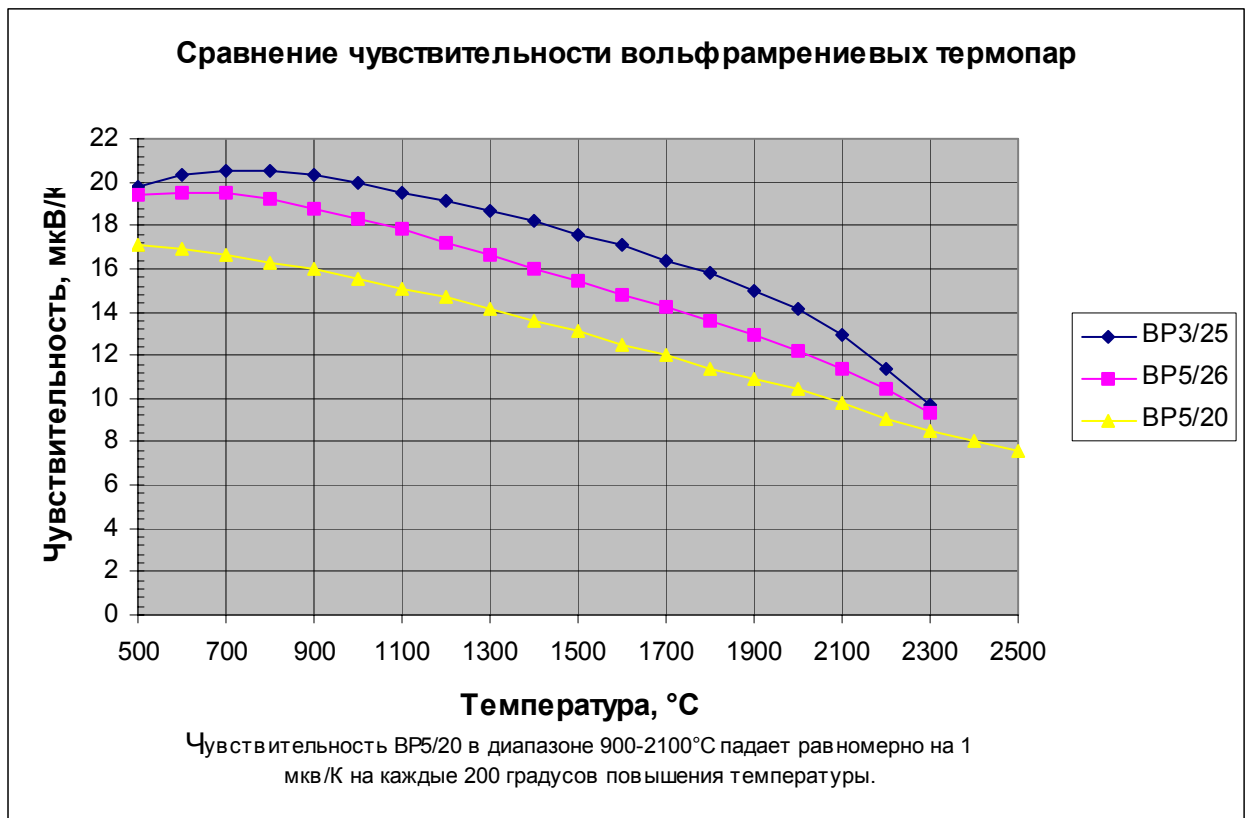
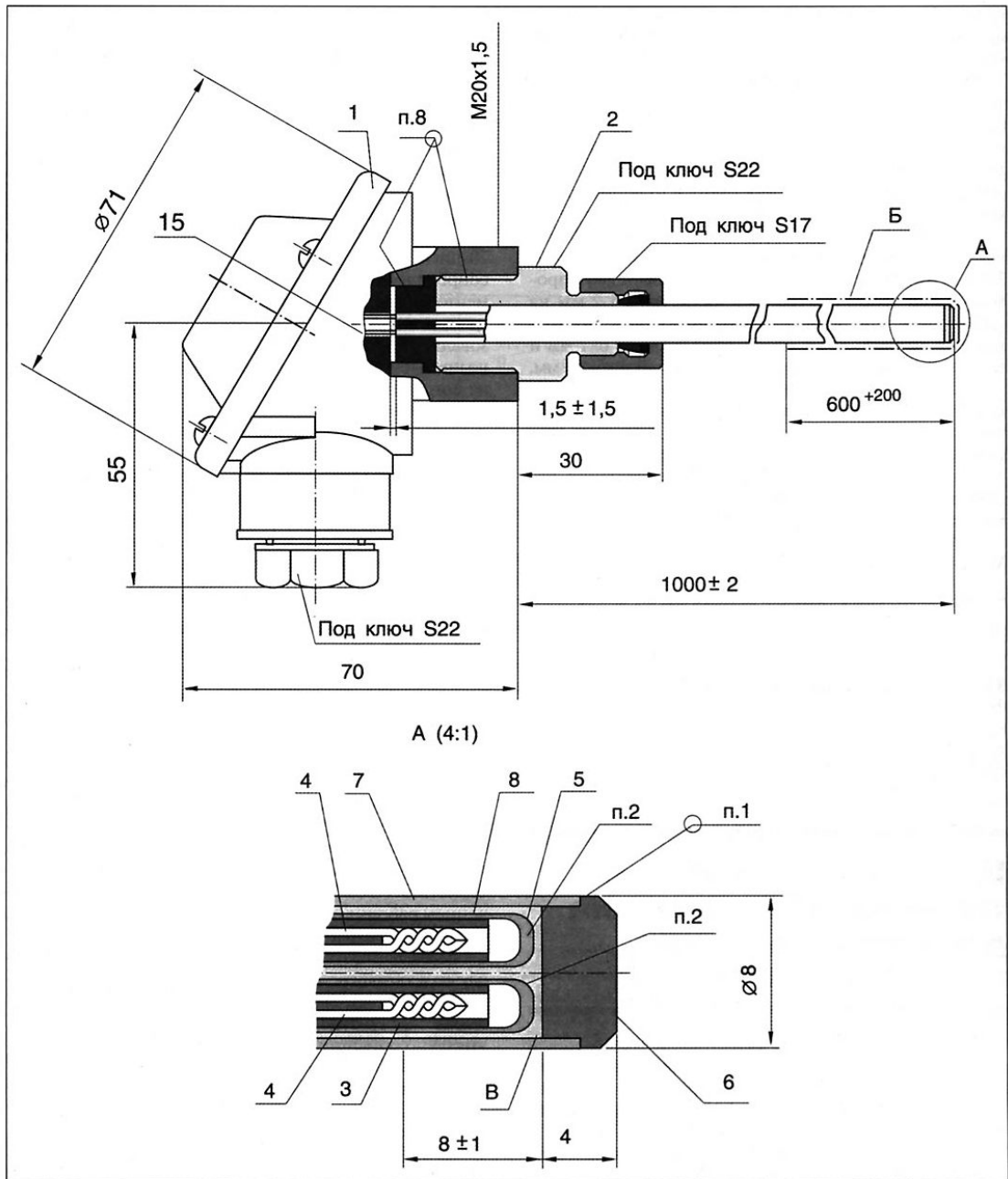


Рис.2



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  $\text{MoSi}_2$  толщиной 50–70 мкм; В – полость, заполняемая аргоном

Рис.3





Рис.4 Герметичные ВР- термопреобразователи в чехлах из лейкосапфира



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