



**А.А.Улановский**  
**Обнинская Термоэлектрическая Компания**  
**г.Обнинск, Калужской области**

## ТЕРМОМЕТРИЯ: ЗАБЫТЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВОЛЬФРАМ-РЕНИЕВЫХ ТЕРМОПАР

Многие технологические процессы требуют контактного измерения температуры рабочей среды и поверхности обрабатываемого материала в диапазоне 1200÷1800°С. По ГОСТ 6616-94 [1] в странах СНГ для этого диапазона температур стандартизованы и широко применяются три типа термопар, представленные в табл.1. В таблице приведены рекомендуемые рабочие атмосферы для этих типов термопар [2, с.34], а также их дифференциальная чувствительность и пределы допускаемых отклонений термоЭДС от номинальной статической характеристики (НСХ) по ГОСТР 8.585-2001 в указанных диапазонах температур [3].

*Таблица 1*

Тип термопары	Рабочие атмосферы				Чувствительность и пределы допускаемых отклонений от НСХ в диапазоне температур		
	Окислительная	Восстановительная	Инертная	Вакуум	диапазон, °С	dE/dt; мкВ/К	±Δt, °С
ТПП ( S )	++	–	+	+	1000÷1300	11,6 ÷ 12,1	0,0025·t для 2 кл.
ТПР ( В )	++	–	+	+	1000÷1700	9,2 ÷ 11,6	0,0025·t для 2 кл. 0,005·t для 3 кл.
ТВР ( А )	–	H <sub>2</sub> ++	++	++	1000÷1800	15,5 ÷ 11,4	0,005·t для 2 кл. 0,007·t для 3 кл.

**Примечания:** ++ рекомендуемая атмосфера; – не рекомендуемая атмосфера.  
+ эксплуатация в данной атмосфере возможна; t – температура, °С

Как видно из таблицы, для высокотемпературных (более 1200°С) применений пригодны, в основном, две термопары: платинородиевая ТПР(В) и вольфрамрениевая ТВР.

По совокупности свойств платина и платинородиевые сплавы являются уникальными материалами для термопар. Их основное свойство – хорошее сопротивление газовой коррозии, особенно на воздухе при высоких температурах. Указанное свойство в сочетании с высокой температурой плавления и достаточно большой термоЭДС, хорошей совместимостью со многими изолирующими и защитными материалами, а также с хорошей технологичностью и воспроизводимостью метрологических свойств, делает их незаменимыми для изготовления электродов термопар, измеряющих высокие температуры в окислительных средах. Эти сплавы устойчивы в аргоне и гелии, не растворяют азота и водорода и не образуют нитридов и гидридов, не взаимодействуют с СО и СО<sub>2</sub>. Кроме того, малая чувствительность термопары ТПР в диапазоне 0÷100°С делает возможным применение термопары с медными удлинительными проводами.

К недостаткам термопар из драгоценных металлов можно отнести высокую чувствительность их термоэлектродов к любым загрязнениям, появившимся при изготовлении, монтаже или эксплуатации термопар, а также их высокую стоимость и дополнительные расходы по организации учета и хранения драгоценных металлов. Кроме того, применять платинородиевые термопары в восстановительных атмосферах не рекомендуется, т.к. в этом случае происходит загрязнение платинородиевых сплавов элементами, восстановленными из защитной или изолирующей керамики. При высоких температурах, особенно в вакууме, становится заметен также перенос паров родия с положительного термоэлектрода(30%Rh) на отрицательный (6% Rh), что понижает термоЭДС термопары.

Для обеспечения метрологической стабильности платинородиевых термопар из платины и ее сплавов необходима надежная изоляция термоэлектродов высокочистой оксидной керамикой, а также защита газоплотными корундовыми ( $Al_2O_3$ ) чехлами хорошего качества, что увеличивает и без того высокую стоимость термопреобразователя. Имеющийся в Обнинской термоэлектрической компании опыт изготовления платинородиевых термопреобразователей в вакуум-плотных чехлах из монокристаллического оксида алюминия показал их абсолютное превосходство над аналогами в чехлах из поликристаллической керамики, но цена термопреобразователя доступна далеко не каждому потребителю. Пока он делает выбор в пользу более дешевых термопреобразователей, хотя повышение метрологических требований к контролю высокотемпературных технологических процессов неизбежно приведет к востребованности защитной арматуры термопар более высокого качества.

В этих условиях заслуживающей пристального внимания, по-нашему мнению, является стандартизованная вольфрам-рениевая термопара ТВР. В России применяются термоэлектродные сплавы вольфрама с 5%(положительный) и 20% рения (ВР5/20, тип А), за рубежом применяются термопары с другим содержанием рения в электродах ВР 3/25 или ВР5/26 (тип С). Вольфрам-рениевые термопары имеют самую высокую температуру длительного применения (до 2200°C), но могут использоваться только в инертной газовой и водородной среде или в вакууме (см.табл.1), т.к. взаимодействие с кислородом воздуха начинается при температуре выше 300°C, а при 500-600 термоэлектроды дымно «горят».

Основной недостаток – сравнительно низкая (по сравнению с платинородиевыми термопарами) воспроизводимость термоЭДС, обусловленная разбросом по содержанию рения в разных партиях проволоки и вынуждающая группировать термоэлектродные пары по группам с номинальными статическими характеристиками А-1, А-2, А-3 [4]. Но нужно отметить, что линейность номинальной статической характеристики этой термопары выше, чем у платинородиевых термопар (см. рис.1) что важно для воспроизводства НСХ термопары в цифровых вторичных приборах. Кроме того, как видно из табл.1, дифференциальная чувствительность вольфрам-рениевой термопары до 1500°C на 50-30% выше, чем у платинородиевой термопары. Механическая же прочность проволоки выше в 10-15 раз.

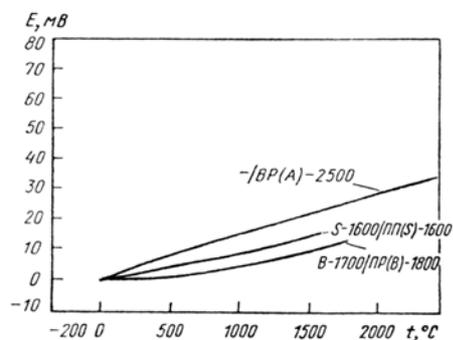


Рис.1 НСХ высокотемпературных термопар [5, с.7]

Допускаемые отклонения термоЭДС от НСХ вольфрам-рениевой проволоки и ее термоэлектрическая неоднородность (до  $\pm 50$  мкВ при  $1550 \pm 20$  °C) вполне приемлемы для многих областей применений. Стабильность вольфрам-рениевых термопар также приемлема в пригодных для их эксплуатации средах. Материалы исследований [5÷9] свидетельствуют о том, что наибольшие изменения термоЭДС происходят в первый час работы (до 1%), в атмосфере чистого аргона показания наиболее стабильные. Отжиг термопар в условиях высокого вакуума ( $\sim 10^{-6}$  Па) приводит к резкому отрицательному дрейфу термоЭДС с ростом температуры (5 и 180 градусов за 500 ч при температуре 1930°C и 2130°C, соответственно) [6]. Это происходит вследствие большой (до 20%) потери рения в обоих термоэлектродах термопары. Поэтому в условиях вакуума термоэлектроды необходимо защищать, чтобы уменьшить испаряемость рения. Длительные измерения температуры оголенными термоэлектродами в условиях глубокого вакуума возможны лишь до 1950°C. Стабильность термопар также зависит от их металлургической и термической предисторий, в частности от качества предварительного отжига, проведенного изготовителем проволоки. Предварительный отжиг вольфрам-рениевой проволоки приемлем в случаях, когда требуемая точность измерения температур 1600...2000°C составляет 1,5-2,0%. Для измерений с точностью 0,5-1,0% необходимо проводить дополнительный отжиг термоэлектродов продолжительностью не менее 1 ч с целью устранения начального интенсивного изменения термоЭДС и стабилизации термоэлектрических характеристик.

Вольфрам-рениевые термопары широко применялись для измерения температуры в вакуумных и водородных электропечах, а также для кратковременных замеров температуры расплавленного металла в металлургии. Экономические трудности 90-х годов, свертывание высокотехнологических производств в авиационной и аэрокосмической промышленности, процессов высокотемпературной химико-термической обработки металлов привели к резкому сокращению потребления вольфрам-рениевой термоэлектродной проволоки и датчиков температуры на ее основе. Был остановлен процесс производства термоэлектродной проволоки на Московском электроламповом заводе, единственном производителе в России. Последние 10 лет высокотемпературные измерения проводятся вольфрам-рениевыми термопарами, изготовленными из еще советских запасов проволоки. Но они все же заканчиваются, и все чаще потребители обращаются к производителям термопреобразователей в поисках этой проволоки. Согласно последней, имеющейся у автора, информации, производство термоэлектродной проволоки на МЭЛЗ восстановлено, но запуск технологического процесса возможен при объеме производства не менее 10 000 пог.м проволоки в месяц (в пересчете на рений, 10÷20 кг). При этом выход годной по метрологическим характеристикам продукции составляет 30÷50%. К сожалению, набрать такие постоянные объемы заказов пока не удастся. Для преодоления этих трудностей Обнинская термоэлектрическая компания готова выступить в роли координатора для аккумуляирования заказов на термоэлектродную проволоку.

В связи с тем, что Обнинской термоэлектрической компанией в 2005 году заключен Государственный контракт с Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере на проведение НИОКР по разработке конструкции и метрологического обеспечения первичных датчиков измерения температуры в диапазоне 1300÷2200°C, мы заинтересованы в значительном расширении области применения вольфрам-рениевых термопар. Разработаны технические условия на их изготовление, термопреобразователи ТП-А внесены в Государственный реестр средств измерений, утверждена методика первичной поверки вольфрам-рениевых термопар, предназначенных для эксплуатации в качестве чувствительного элемента общепромышленных термопреобразователей.

Предварительный анализ и результаты первых испытаний показывают, что расширение области применения вольфрам-рениевых термопар вполне возможно. Но серьезного увеличения объема потребления вольфрам-рениевых термопреобразователей можно добиться при условии их использования в окислительной среде, а также увеличения их рабочего ресурса в вакууме и восстановительных средах при температуре до 1800°C (при более высоких температурах они вне конкуренции). Для этого необходима очень хорошая защита термоэлектродов от воздействия среды. Защитный чехол должен быть герметичным и заполнен сухим, чистым инертным газом. Как уже говорилось, наибольшая стабильность термоЭДС вольфрам-рениевой термопары наблюдалась в чистом аргоне.

Герметичные термопары ТВР можно предложить для замены термопар из драгоценных металлов (типы S и B), кроме случаев повышенных требований к точности измерения температуры. Стоимость этих термопреобразователей будет от 1,5 до 5 раз ниже, в зависимости от вида защитной арматуры. Отпадает необходимость в учете драгоценных металлов. Кроме того, при температурах верхних пределов длительного применения платинородиевых термопар (1300°C для типа S и 1700°C для типа B) стабильность вольфрам-рениевых термопар достаточна для надежного контроля температуры.

Наружный чехол вольфрам-рениевого термопреобразователя может быть металлическим или керамическим. Для металлического чехла используется молибден (вакуум, водородные и инертные среды). Термопары в молибденовом чехле с защитным покрытием из дисилицида молибдена могут применяться в щелочной среде для измерения температуры расплава жидкого стекла [5]. В работе [10] сообщалось, что в графитсодержащих средах лучшую стойкость показал защитный чехол из сплава молибдена с цирконием МЦ-10.

Керамический чехол должен сохранять герметичность в течение рабочего ресурса в широком диапазоне температур. На эту роль годится пока только монокристаллический оксид алюминия - лейкосапфир, хотя на уровне температур 1000-1300°C герметичной может быть и другая керамика. Полезно также защитное покрытие поверхности термоэлектродов.

В рамках проводимых НИОКР специалистами Обнинской термоэлектрической компании была разработана и запатентована конструкция герметичного вольфрам-рениевого термопреобразователя (патент на полезную модель №42311 от 27.11.2004 г.). Общий вид термопреобразователя представлен на рис.2, и он практически не отличается от общепромышленных термопреобразователей, представлен стандартным типоразмерным рядом исполнений.



Рис.2 Герметичный вольфрам-рениевый термопреобразователь

Для испытаний были изготовлены опытные образцы вольфрам-рениевых термопар в чехлах из лейкосапфира. Первые результаты показали, что даже простое помещение вольфрам-рениевой термопары в защитный чехол внутри вакуумной камеры спекания твердых сплавов ( $1400\div 1450^{\circ}\text{C}$ ), без герметизации чехла, - увеличивает ее срок службы в десятки раз. При этом, если корундовый чехол требовалось заменять раз в месяц, то лейкосапфировые чехлы отработали более года и находятся в рабочем состоянии.

Два герметичных вольфрам-рениевых термопреобразователя отработали около двух недель при температуре  $1400^{\circ}\text{C}$  в печи обжига огнеупоров без потери работоспособности, испытания продолжаются. Потребитель отмечает и некоторые трудности при использовании этих термопреобразователей, в частности, необходимость закупки специальных компенсационных проводов М-МН2,4, которых нет на рынке кабеля из-за отсутствия спроса. Но эта проблема может быть решена путем использования терморегуляторов с выносным компенсатором холодного спая термопары (например производства фирмы «ЭРГОС», г.Харьков, сертифицированных в России), который может быть размещен в головке термопреобразователя (рабочая температура до  $110^{\circ}\text{C}$ ). В головке термопреобразователя также может быть размещен токовый преобразователь 4...20 мА с входной характеристикой для термопары ВР5\20. Оба эти решения позволят обойтись без компенсационных проводов.

Наиболее показательны результаты испытаний герметичного термопреобразователя в вакуумной камере-реакторе для силицирования и термообработки углеродных композитных материалов. Цикл термообработки длится около 12 ч, выдержка 2,5 ч при максимальной температуре до  $1750^{\circ}\text{C}$ , разрежение порядка 4000 Па. Электронагреватель и теплозащитные экраны из графита. Недостаточная защита вольфрам-рениевой термопары приводила к выходу ее из строя при первом же выходе на предельные температуры. По техническому заданию ФГУП «Институт термохимии» (г.Пермь), используя наши конструктивные решения и опыт специалистов Института, был разработан и изготовлен термопреобразователь монтажной длиной 1660 мм (рис.3).



Рис.3. Герметичный вольфрам-рениевый термопреобразователь для монтажа в вакуумной камере.

Термопреобразователь помещался в дополнительный защитный чехол из углеродного композитного материала УКМ и устанавливался внутри рабочего пространства камеры на удалении 20 мм от поверхности графитового нагревателя. Термопреобразователь выдержал 5 циклов термообработки и остался в рабочем состоянии. Метрологические характеристики термопары контролировались с помощью штатного пирометра печи. В настоящее время изготавливаются аналогичные термопреобразователи для малых печей-реакторов. Этот результат свидетельствует об устойчивости лейкосапфира в условиях высокого углеродного потенциала рабочей среды. Максимальная рабочая температура применения лейкосапфира достигает 1950°C, что достаточно для большинства применений.

При более высоких температурах почти вся электроизолирующая керамика становится электропроводной, что приводит к шунтированию сигнала термопары и трудноучитываемым погрешностям. В диапазоне температур 1900...2400°C рекомендуется использовать оксид бериллия. Его электрическое сопротивление и термостойкость максимальны. Однако оксид бериллия токсичен. На верхнем пределе измерения вольфрам-рениевой термопары рекомендуется использовать незащищенные термоэлектроды.

Вольфрам-рениевые термопары хорошо зарекомендовали себя для кратковременного измерения температуры расплавленных металлов в окислительных средах. В этом случае термопары защищают чехлом, устойчивым к многократным термоударам. Испытания термопар, проведенные с помощью термозондов производства Обнинской термоэлектрической компании (см.рис.4) в расплавах стали, показали, что защитный чехол из модифицированной кварцевой керамики выдерживает от 20 до 30 погружений в расплав на время до 40-60 с при температуре 1500°C и до 10 погружений при температуре 1700°C. Одновременные замеры температуры двумя термозондами показали расхождения в показаниях на 1÷2 градуса. Замена рабочего спая и близлежащего участка термоэлектродов требовалась через 5-10 измерений, при этом дрейф термоЭДС не превышал 4-8 градусов. Аналогичные результаты приведены в [7, с.39], когда термопары ВР5\20 при кратковременном погружении в расплав металла зарекомендовали себя не хуже платинородиевых. Термозонд полностью автономен (питание =4,5В) и имеет цифровой индикатор температуры класса точности 0,25. Возможно изготовление как небольших термозондов для контроля температуры расплава в индукционных печах, так и специальных термометрических штанг длиной до 3 м для контроля температуры в сталеразливочных ковшах. В настоящее время ведутся работы с участием специалистов Брянского машиностроительного завода по доработке конструкции термозондов с целью большего удобства и надежности в эксплуатации.

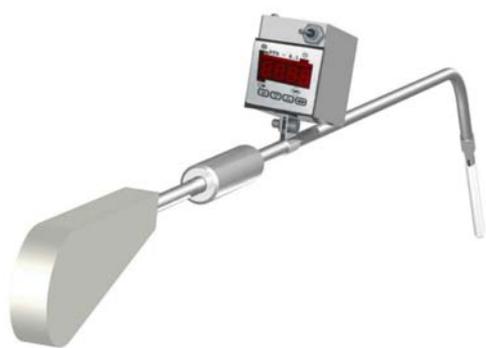


Рис.4 Термозонд с вольфрам-рениевой термопарой для кратковременного измерения температуры расплава жидкого металла

Суммируя все вышеизложенное, можно сделать заключение, что вольфрам-рениевая термопара и термопреобразователи на ее основе имеют технический потенциал, который в настоящее время используется далеко не полностью. Как показывает первый опыт, надежные конструкции вольфрам-рениевых термопреобразователей возможны, условия для их серийного производства и метрологического обеспечения имеются, производитель вольфрам-рениевой проволоки ждет заказов. Решение задачи надежной защиты термоэлектродов от воздействия рабочей среды серьезно расширит область их применения. Это позволит произвести частичное замещение термопреобразователей с термопарами драгоценных металлов в диапазоне температур 1000÷1700°C. Выбор за потребителем.

**Список использованной литературы:**

1. Межгосударственный стандарт ГОСТ 6616-94. Преобразователи термоэлектрические. Общие технические условия. Минск, изд-во стандартов, 1998.
2. И.Л.Рогельберг, В.М.Бейлин. Сплавы для термопар. Справочник, М., Metallurgia, 1983.
3. Государственный стандарт РФ ГОСТР 8.585-2001. ГСОЕИ. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования. Москва, изд-во стандартов, 2002.
4. СУО.021.142 ТУ. Проволока из сплава вольфрама с рением отожженная градуированная для термоэлектродов термопар. Технические условия
5. . И.П.Куритнык, Г.С.Бурханов, Б.И.Стаднык Материалы высокотемпературной термометрии. М., Metallurgia, 1986.
6. G.W.Burns, W.S.Hurst . Studies of performance of W-Re type thermocouples. National Bureau of Standards, USA. In Proceedings : "Properties and performance of thermocouple materials", pp.1751-1766, 1972.
7. О.А.Герашенко, А.Н.Гордов, А.К.Еремина, В.И.Лах, Я.Т.Луцик и др. Температурные измерения. Справочник, Киев, Наукова Думка, 1989.
8. Б.И.Стаднык, С.П.Яцишин Пути стабилизации эксплуатационных характеристик высокотемпературных термоэлектрических термометров. М., ЦНИИТЭИприборостроения, 1977, с.41. .
9. Б.И.Стаднык, С.П.Яцишин, Солянык Л.М. О причинах изменения термоЭДС вольфрамрениевых сплавов. ж.ТВТ, 1976 (14), №3, с.533-537.
10. А.А.Фрактовникова, Б.В.Кебадзе, В.П.Корнилов Опыт разработки и применения высокотемпературных термопар в ГНЦ РФ ФЭИ. Тез.докл. 2-ой Всероссийской конференции по проблемам термометрии «Температура-2004», изд.ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ», г.Подольск, март 2004 г.