

ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ ТЕРМОМЕТРІЇ

І.І. Федик¹, П.П. Олейников¹, А.А. Улановський²

(¹ФГУП НДІ НВО «Луч», Подольськ, Московської обл.; ²ООО «Обнінська термоелектрична компанія», Обнінськ, Калузької обл.)

- Наведено коротку історичну довідку про розвиток високотемпературної термоелектричної термометрії. Показано, що найбільше поширення в промисловій практиці одержали первинні перетворювачі із чутливими елементами, виготовленими з вольфрамнієвих сплавів [1]. У Росії й країнах СНД термоелектроди містять 5 і 20% ренію. У США найбільш популярні перетворювачі із 5 і 26% ренієвої добавки в термоелектродах. Деяке поширення одержали перетворювачі із 3% ренію в одному з електродів [2]. Про номенклатуру вольфрамнієвих перетворювачів Китаю дає уявлення інтернет-сайт китайської компанії Wuxi Guotao Tungsten Rhenium Alloy Factory. Обсяг споживання термоелектродних сплавів у Росії в останні роки зберігається на рівні 100 кг/рік. Розглянуто основні технологічні процеси й особливості конструкцій засобів вимірювань, що виготовляють у Росії, [3-5]. Охарактеризовано стан метрологічного забезпечення. У зв'язку з різко зрослим інтересом у розвинених країнах до високотемпературних вимірювань робоча група №5 ТК65 МЕК почала роботу з міжнародного визнання НСХ вольфрамнієвих термопар. Презентація термопар ВР5/20 проведена директором Обнінської термоелектричної компанії на засіданні робочої групи №5 ТК65 МЕК у Токіо в травні 2008 року. У підсумку російській стороні запропоновано підготувати зразки й провести контрольне калібрування зразків термопар ВР5/20 у метрологічних центрах Німеччини, США і Японії. Результати цієї роботи будуть обговорюватися на засіданні робочої групи №5 ТК65 МЭК, наміченому на травень 2009 р. у ВНДІМ ім. Д.І. Менделєєва (С.-Петербург). Було б доцільно підключитися до цієї роботи й фахівцям України. Зразки термопар для подібних робіт підготовлені. На базі досліджень по ультрадисперсному зміцненню вольфрамнієвих сплавів [6] підготовлена й розпочата реалізація пілотної частини проекту «Модернізація на базі нанотехнологій виробництва первинних перетворювачів температури підвищеної точності й стабільності для потреб атомної промисловості» [7].

Історія розробки і застосування в різних областях науки і техніки найбільш високотемпературних на сьогодні термоелектричних первинних перетворювачів температури на основі вольфрамнієвих сплавів налічує вже півстоліття. Ще з 1957 року авторським свідоцтвом СРСР, виданим Данішевському С.К., Гуревичу А.М., Смірновій Н.І. і ін. [1], закріплений пріоритет у створенні термопар із застосуванням термоелементів на молібденовій і вольфрамовій основі.

У подальшому в дисертаційних роботах Данішевського С.К., Стадника Б.І., Олейникової Л.Д., Столярчука П.Г. та ін. було рекомендовано сплави ВР5 і ВР20 як найкраще поєднання термоелектродів вольфрамнієвої термопар, досліджено відтворюваність її градууювальної характеристики, оцінено вплив на її номінальну статичну характеристику неоднорідності термоелектродів і їх шунтування за високих температур, стабільність в різних умовах застосування, включаючи вплив радіаційних полів різної інтенсивності.

Деяко пізніше в США були запатентовані термопар ВР0/ВР26, ВР5/ВР26, а потім ВР3/ВР25 [2].

Градування вітчизняних термопар ВР5/20 здійснювалося незалежно в ЦІАЧермет (Москва), Уральському інституті метрології (Свердловськ), КБ «Термоприлад» (Львів), НВО «Луч» (Подольськ). Номінальну статичну характеристику (НСХ) термопар визначали у вакуумній печі методом плавлення дротів *Ag*, *Cu*, *Ni*, *Pt*, *Rh*, *Ir*, *Ta*, навитих на робочий спай термопар або в аргоні методом порівняння з показами термопар ПР30/6 (до 1800°C) і

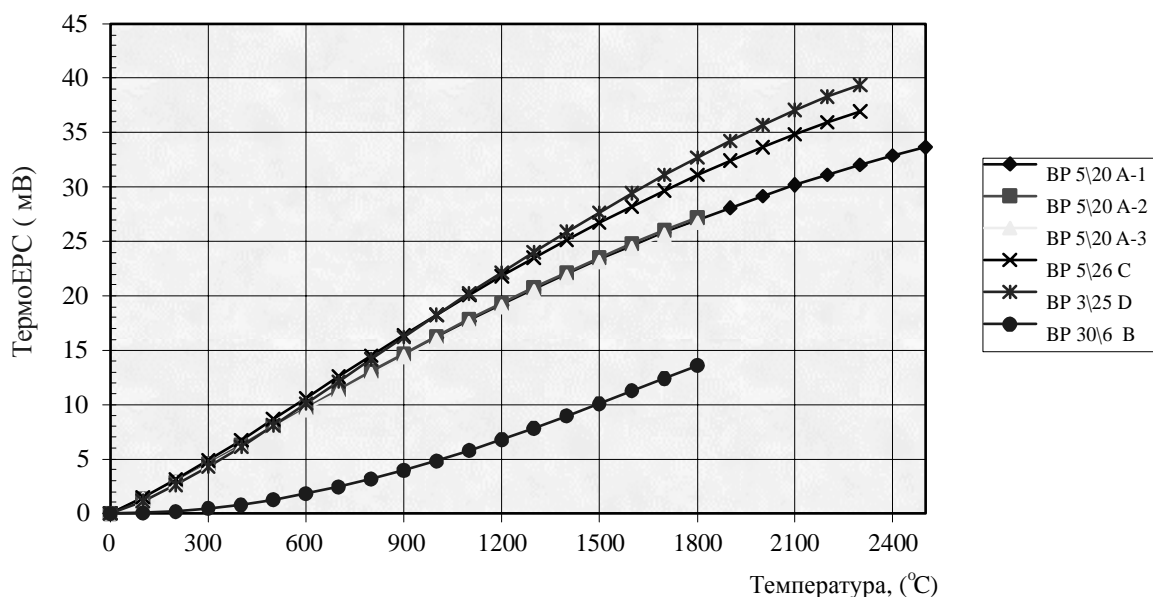
оптичного пірометра ЕОП-66. У першому випадку середньоквадратична похибка градування до точки плавлення платини оцінювалася $\pm 1^\circ\text{C}$, в точці родію $\pm 3^\circ\text{C}$.

Аналіз усіх досліджень показав, що 80% термопар ВР5/20 мали близькі градування з розкидом значень не більше $\pm 1\%$, розподіл в дослідних партіях був близьким до нормального [3].

Технічні умови на виготовлення термоелектродного дроту на МЕЛЗ (Москва) були розроблені 1974 р. [4]. Виготовлення сплавів велося методом порошкової металургії шляхом попереднього змішування порошоків вольфраму і солі амонія перенату (NH_4ReO_4), пресування суміші в штабики, сплавлення і подальшого проковування.

Згідно з технічними умовами на термоелектродний дріт вміст ренію в сплавах контролювався з точністю ± 0.5 мас.%, а вміст домішок і присадок – на рівні 0.1 мас.%. Це призводило до помітного розкиду термоЕРС в різних партіях дроту. В кожній бухті неоднорідність термоелектродів нормувалася на рівні 50 мкВ за 1500°C .

Стандартизована НСХ термопар ВР5/20 вперше була включена до ГОСТ 3044-77. Таблиця містила три близькі градування: А-1, А-2 і А-3. Останні дві були вище і нижче основного градування А-1. Їх верхні межі були обмежені 1800°C , а основна – 2500°C (рис. 1). На тому ж рисунку для порівняння наведені характеристики термопар ВР3/25 і ВР5/26, а також платинородієвої ПР30/6. Диференціальна чутливість вольфрамренієвих термопар зіставлена на рис. 2. У діапазоні $900\text{--}2100^\circ\text{C}$ у термопар ВР5/20 вона знижується практично лінійно, що дуже зручно для апроксимації НСХ у вторинних приладах.



Межі можливих відхилень термоЕРС: ВР 5\20 + 0.7 % ; ВР 5\26 (3\25%) + 1 %

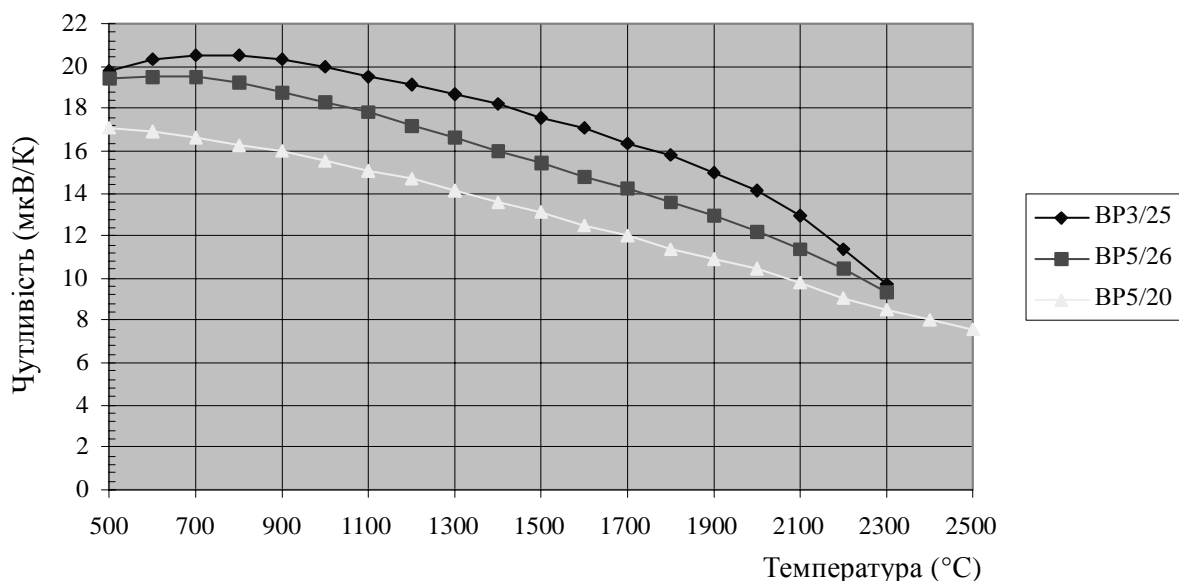
Рис. 1. Номінальні статичні характеристики (НСХ) термопар.

Мінімальний допуск відхилень термоЕРС від НСХ для термопар ВР5/20 2-го класу було встановлено на рівні $\pm 0.5\%$, а 3-го класу – $\pm 0.7\%$. Методику атестації стандартних зразків термоелектродних матеріалів (СОТМ) сплавів для термоелектродного зв'язу ВР5 і ВР20 описано в [5].

У 80-х роках минулого сторіччя об'єм виробництва термоелектродного дроту становив майже 150 кг в рік. Для термопар ВР5/20 було розроблено компенсаційні дроти «мідь-сплав МН2.15», які відтворювали НСХ до температури 100°C .

Найбільший об'єм споживання термоелектродів був у металургії для проведення короточасних вимірювань температури в розплавах металів. ВР-термопар з успіхом замінили

термопар з платинородієвих сплавів, скоротивши витрату дорогіших металів. Термопар також широко застосовувалися в наукових дослідженнях, виробництві композитних матеріалів, в авіаційній і ракетній техніці.



Чутливість BP5/20 в діапазоні 900-2100°C спадає рівномірно на 1 мкВ/К на кожні 200 градусів підвищення температури.

Рис. 2. Порівняння чутливості вольфрамренієвих термопар.

Одним з прикладів успішного їх використання послужив комплекс розробок зонних, консольних і антенних термопар ядерного ракетного двигуна. Підсумки цих робіт було детально викладено в доповіді на «8-th Temperature Symposium» в жовтні 2002 р. в Чикаго, США [6].

Відмітною особливістю початкового етапу застосування вольфрамренієвих термопар був відносно обмежений час їх експлуатації, що не перевищує десяти годин.

На початку 90-х років через різке зниження промислового виробництва відбувся певний спад споживання термоелектродного дроту. Через фінансові труднощі виробництво на заводі «МЕЛЗ» стало неритмічним і, врешті-решт, було зупинено.

Тільки через десять років потреба у високотемпературних вимірюваннях в Росії стала зростати. Крім традиційної зацікавленості металургії різко зріс попит завдяки розвитку в багатьох областях техніки таких розділів, як високотемпературне спікання тугоплавких металів, оксидів, карбідів, нітриду тощо, газостатичне пресування різних конструкційних елементів, їх металізація, паяння різними високотемпературними припоями. Високотемпературний вакуумний відпал – одна з основних підготовчих операцій під час виготовлення широкої номенклатури металокерамічних вузлів, якими насичені сучасні промислові установки, як, наприклад, різні високовольні проходки на АЕС.

Все це змусило відновити виробництво вольфрамренієвих термоелектродів на ТОВ «РІНІЙ». Крім того, для підвищення надійності постачань термоелектродних матеріалів їх дублююче виробництво планується організувати в ЗАТ «Промелектроніка». Досягнутий до цього часу об'єм випуску дроту становить близько 90 кг на рік (до 20000 м термоелектродів з діаметрами 0.35 і 0.5 мм).

Наразі виробництво термоперетворювачів на основі термопар BP5/20 нормується стандартом країн СНД ГОСТ 6616-94 [7], а їх номінальні статичні характеристики – ГОСТ Р 8.585–2001 [8], розробленим вже відповідно до Міжнародної температурної шкали МТШ-90.

Істотною відмінністю сучасного етапу застосування високотемпературних термопар стали різко збільшені вимоги до їх ресурсу. Наприклад, НВО «Луч» розробило герметичний термоперетворювач (рис. 3) в молібденовому чохлах для контролю температури спікання паливних таблеток ТВЕЛів на ВАТ «МСЗ» (Електросталь), робочий ресурс яких перевищує 1000 годин за 1750°C [9]. ТОВ «ОТК» пропонує до постачання герметичні вольфрамрениєві термоперетворювачі (рис. 4) в чохлах з лейкосапфіру, робочий ресурс яких досягає 2000-3000 годин за температур до 1600°C в окислювальних середовищах [10]. Крім того, вони широко застосовуються в термозондах для короткочасного вимірювання температури розплавленого металу, солей або скла (рис. 5). Застосування таких перетворювачів виправдане в особливо агресивних середовищах, коли робочий ресурс визначається перш за все стійкістю робочого чохла.

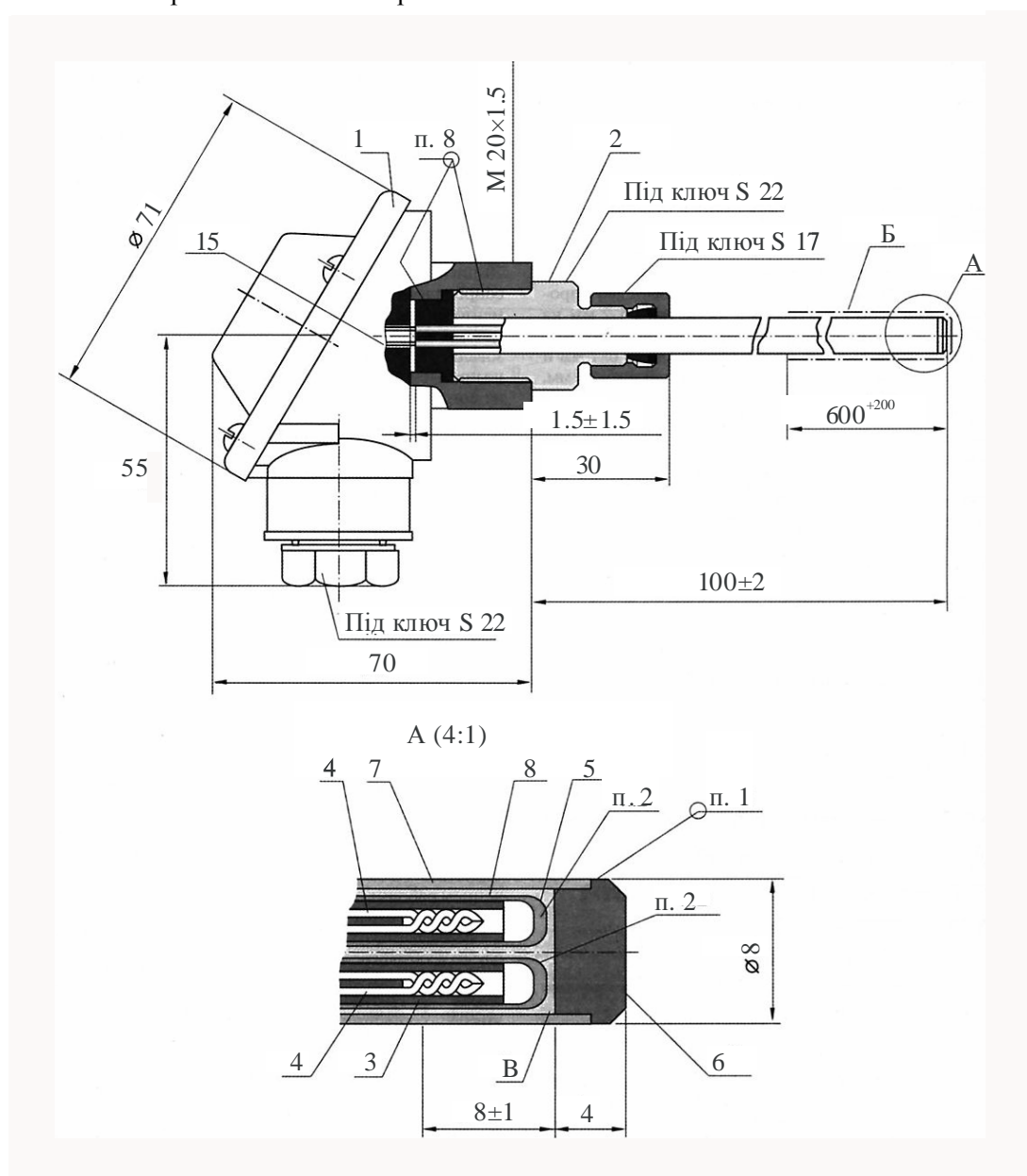


Рис. 3. Пристрій високотемпературного ТЕП типу ТВР:
 1 – клемна коробка; 2 – різьбовий штуцер; 3 – електроізоляція; 4 – чутливі елементи ВР; 5 – дно захисних чохлах; 6 – заглушка корпусу; 7 – загальний корпус ТЕП; 8 – захисний чохол; п.1 – електронно-променева зварка; п.8 – заливка клеєм К-400; Б – покриття $MoSi_2$ товщиною 50-70 мкм; В – порожнина, наповнювана аргоном.

ТОВ «ОТК» також розробило методику перевірки термопар і атестації бухт термоелектродних матеріалів ВР5/20 у звичайній високотемпературній печі опору на повітрі. Термопари ВР, скомплектовані з ділянок термоелектродного дроту, відрізаного від початку і кінця бухт, поміщаються в чохол з лейкосапфіру і герметизуються в ньому. Калібрування термопар здійснюється за еталонною термопарою ПР30/6 у діапазоні 600 – 1700 °С. Така процедура набагато простіша і дешевша за калібрування у вакуумній печі і при цьому покриває до 90% заявок на атестацію термоелектродних матеріалів.

Згідно з рекомендаціями Міжнародного Бюро Мір і Ваг (BIPM, Париж) під час калібрування вольфрамрениєвих термопар у стандартних точках плавлення міжнародної шкали температур МТШ-90 від 1000 до 2000°С (*Au, Ni, Pd, Pt, Rh*) невизначеність калібрування коливається від 0.5 до 5.0 градусів відповідно [11]. Загальна невизначеність інтерполяційної залежності термоЕРС від температури повинна коливатися від 2.7 до 7.0 градуса відповідно.



Рис. 4. Герметичні термоперетворювачі ВР- в чохлах з лейкосапфіру.



Рис. 5. Термозонд з вольфрамрениєвою термопарою для короточасного вимірювання температури в розплаві металу.

У зв'язку з різко збільшеними вимогами щодо ресурсу заплановані роботи стосовно стабільності термоперетворювачів за рахунок ультрадисперсного зміцнення термоелектрода ВР5, як це пропонувалося раніше в [12]. Нагадаємо, що позитивного ефекту було досягнуто за рахунок додавання кремнієволужних присадок у сплав ВР5 (0.10.5% – *KCl*; 0.10.5 – *SiO₂*, 0.10.5 ÷ *Al₂O₃*), що дало можливість підвищити температуру початку збірної рекристалізації термоелектрода ВР5 і збільшило стабільність термопари в діапазоні 1500÷2000°С в 2–3 рази, не змінюючи її термоелектричної характеристики.

Звичайно ж, в роботі того часу не вдавалося точно зафіксувати і масштабувати мілкодисперсні включення в об'ємі термоелектродів, але можна припустити, що застосування наночасток тільки поліпшить ситуацію. Розглядаючи заздалегідь ці результати як модельні, спрогнозували хід подальших досліджень, починаючи з вибору електронейтральних добавок і закінчуючи економічною ефективністю роботи.

Пілотна частина проекту «Модернізація на базі нанотехнологій виробництва первинних перетворювачів температури підвищеної точності і стабільності для потреб АЕС і атомної промисловості» [13] містила:

- прогнозовані результати виконання НДДКР: технологію, ступінь її завершеності після виконання НДДКР;
- перспективи створення об'єктів інтелектуальної власності;
- планований випуск дослідних партій продукції;
- потенційні обсяги внутрішнього і зовнішнього ринків створюваної при виконанні НДДКР продукції з вказівкою можливих основних споживачів і конкурентів;
- оцінку конкурентоспроможності продукції, її переваг порівняно з аналогами (імпортозамінні і експортно-орієнтовані матеріали);
- оцінку забезпеченості організації науково-технічним потенціалом (виробнича, експериментальна бази, кваліфіковані кадри);
- аналіз можливостей комерціалізації.

Актуальність подібної роботи різко зросла у зв'язку з тією обставиною, що за пропозицією координатора робочої групи №5 ТК 65 МЕК Еріха Тегелера в 2008 році розпочато роботи з міжнародного визнання НСХ високотемпературних термопар і включення їх у стандарт МЕК.

Презентація термопари ВР5/20 проведена директором Обнінської термоелектричної компанії на засіданні робочої групи №5 ТК65 МЕК в Токіо в травні 2008 року.

За підсумками обговорення представники США визнали недоцільним ставити питання про включення в стандарт НСХ двох термопар ВР 5/26 і ВР 3/25 з подібними характеристиками і діапазонами вимірюваних температур (рис. 1). Перспективнішим було визнано включення в новий проект міжнародного стандарту МЕК 60584 НСХ термопари ВР5/20, але російській стороні запропоновано підготувати зразки і провести контрольні калібрування зразків термопари в метрологічних центрах Німеччини, США і Японії.

Зараз підготовлено графік спільних робіт для реалізації цих пропозицій, схвалений на засіданні ТК з метрології «Температурні, теплофізичні і дилатометричні вимірювання» при Управлінні метрології Федерального Агентства РФ з технічного регулювання і метрології. Контрольні терміни постачання зразків термоперетворювачів ВР5/20 з діаметрами термоелектородів 0.35 і 0.5 мм виконано в грудні 2008 року.

Результати цієї роботи заплановано обговорити на засіданні робочої групи №5 ТК 65 МЕК у травні 2009 р. у ВНДІМ ім. Д.І.Менделєєва (С.-Петербург). Було б доцільно підключитися до цієї роботи і фахівцям з України. Зразки термопар для цих досліджень можуть бути передані українській стороні в ході проведення такого форуму.

Література

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 // Измерительная техника. – №7. – 1968.
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. Високотемпературные измерения в топливных сборках ядерных ракетных двигателей. – Доклад «8-th Temperature Symposium» 21-24 октября 2002, – США, Чикаго.
7. Межгосударственный стандарт ГОСТ 6616-94. Преобразователи термоэлектрические. Общие технические условия. Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Минск: Изд-во стандартов, 2000.
8. Государственный стандарт РФ. ГСОЕИ. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования. Госстандарт России. – М.: Изд-во стандартов, 2002.
9. Пампура В.Б., Поваляев В.А., Олейников П.П., Хоткин А.Г. Високотемпературные термопреобразователи для печей спекания топливных таблеток // Новые промышленные технологии. – №6. – 2007. – С. 61-63.
10. Улановский А.А., Шмырев Б.Л., Алтухов Ю.Н. Универсальные вольфрамрениевые термопреобразователи в високотемпературной термометрии // Приборы + Автоматика. – №5(71). – 2006. – С. 4-13.
11. Bedford R.E., Quinn T.J. Techniques for approximating the international temperature scale // 1990. Paris, VIPM 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.

Надійшла до редакції 10.02.09.