

The Failure Analysis of Tungsten Rhenium Thermocouple

Hao Yang, De-mao Chen, Qi Liu, Xue-jun Xin, Xiao-liang Yang, Zhou Yu

Chongqing Instrument Materials Research Institute Chongqing 400700

Email:yhao_1980@163.com

Abstract: This paper discusses the possible chemical reactions and its condition of Tungsten Rhenium thermocouple in nitrogen gas at high temperature containing graphite by thermodynamic calculation and energy dispersive spectroscopy(EDS) test. The studies show that the complicated chemical reactions among nitrogen gas, graphite and W-Re are the reasons of W-Re thermocouple failed at high temperature. In the assemble process of Tungsten Rhenium thermocouple, it is not suitable for SiC to be used as insulated materials for W-Re thermocouple and tries to avoid the crossed contamination among graphite quartz sand and W-Re. alloy

Keywords: Powder-metallurgy; Tungsten Rhenium alloy; Tungsten Rhenium thermocouple; thermodynamics

钨铼热电偶的失效分析

阳浩, 陈德茂, 刘奇, 辛雪军, 杨晓亮, 於舟

重庆仪表材料研究所 重庆 400700

Email:yhao_1980@163.com

摘要: 本文采用热力学计算和实验检测(EDS)相结合的方法, 探讨了钨铼热电偶在氮气、高温含碳环境中可能发生的反应以及反应进行的条件。研究表明, 在高温时, 氮气、石墨、石英砂、钨铼之间发生的复杂的化学反应是导致钨铼热电偶失效的主要原因; 在装配过程中不宜用 SiC 做钨铼热电偶的绝缘材料, 应避免石墨、石英砂、钨铼合金之间的交叉污染。

关键词: 粉末冶金; 钨铼合金; 钨铼热电偶; 热力学

1 前言

钨铼热电偶作为一种性能优良的高温测量用传感器, 最高使用温度可以达到 2800℃, 是目前可测得 1800℃ 以上的较好的接触式工业热电偶, 被广泛应用于航空发动机的尾焰探测、石油化工的重油裂解炉、煤气化炉、冶金气氛炉、核电反应堆堆芯温度的测量等。

钨铼热电偶丝在惰性和干燥的氢气中热电性能稳定, 但在氧化气氛下极易氧化, 在不同的氧分压下呈线性氧化规律, 当某一极完全氧化而导致材料性质发生质变时, 就会引发其热电性质的根本改变^[1]。为了能使钨铼偶丝应用于氧化气氛中, 国内外学者进行了大量的研究, 采用各种抗氧化技术使其能应用于氧化气氛, 例如, 涂层保护法、抽空密封保护法、抽空充气密封保护法、填充密封保护法等等^[2]。但是关于

钨铼热电偶丝在氮气、高温含碳环境中的稳定性研究尚未见报导, 本文通过对现场失效的钨铼热电偶进行分析, 讨论在氮气、高温含碳环境中, 钨铼热电偶失效的原因, 具有明显的理论意义与实用价值。

2 试验方法

本试样中的钨铼热电偶主要用于含钒钛钢渣的熔炼炉中, 熔液偏碱性, 钨铼热电偶长期使用温度 1600~1700℃, 短期使用温度 1800℃。钨铼热电偶结构如图 1 所示, 钨铼热电偶丝穿入两孔的刚玉绝缘管中, 刚玉绝缘管与刚玉保护管中间填充石英砂, 最外层用石墨作保护管。现场试验表明: 钨铼热电偶工作一段时间后, 二次仪表温度显示出现异常, 炉子处于明显升温状态时, 仪表显示温度恒定、下降或断路。取出此热电偶后其外层的石墨保护管没有破损, 敲碎保护管, 在钨铼热电偶丝的工作部位取样, 其形貌如图 2 所示。把样品制备成金相试样, 进行 SEM-EDS 分析。

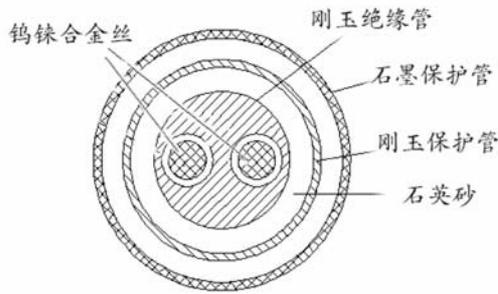


Figure 1 the structure of Tungsten Rhenium thermocouple
图 1 钨铼热电偶结构

3 分析与讨论

从图 2 可以看出，在钨铼合金丝的表面附着一层绿色的颗粒物质，该物质比较坚硬，附着力较强。对其进行金相分析发现（如图 3），附着物中存在一种四方规则的晶粒物质（如谱图 1 标示处），EDS 分析其成分是 SiC（见表 1），绿色的 SiC 为附着物的主要成分，此外，还有类似“粘结剂”的物质，这层物质和 SiC 牢牢地粘附在钨铼合金丝的表面。对“粘结剂”进行 EDS 分析表明（如谱图 2 标示处），除了 Si、C 元素以外，还有 N, Al, O（见表 2）。



Figure 2 Tungsten Rhenium alloy wire failed
图 2 失效后的钨铼合金丝

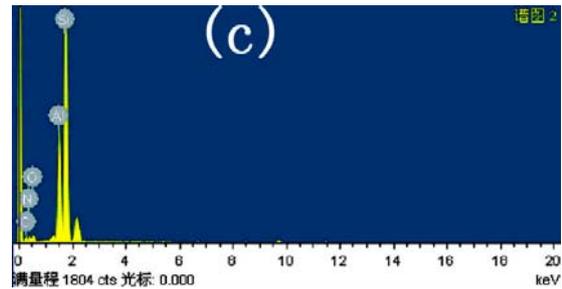
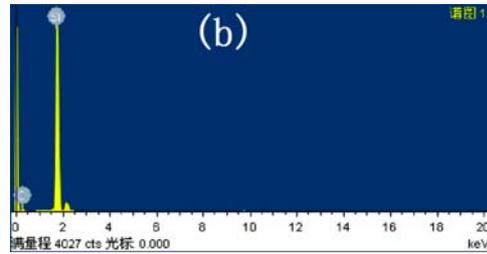
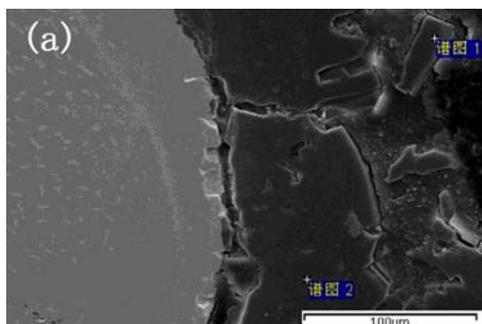


Figure 3 the EDS analysing of the coating material of W-Re alloy wire
图 3 钨铼合金丝表层附着物质的 EDS 分析

Table 1 the component of register 1

表 1 谱图 1 处的成分

元素	重量百分比	原子百分比
C	30.25	50.35
Si	69.75	49.65
总量	100.00	100.00

Table 2 the component of register 1

表 2 谱图 2 处的成分

元素	重量百分比	原子百分比
C	15.51	24.75
N	18.76	25.68
O	8.29	9.94
Al	15.09	10.72
Si	42.35	28.91
总量	100.00	100.00

引用相关热力学数据^[3]，对相关物质的标准摩尔生成吉布斯函数与温度的关系进行曲线拟合，曲线的拟合度 $R^2 \geq 0.99$ 。



$$\Delta G_f^0(\text{SiO}_2) = -910.9218 + 180.2 \times 10^{-3}T \text{ (kJ/mol)} \quad (298.15 \sim 2500\text{K}) \quad (2)$$

$$\Delta G_f^0(\text{SiC}) = -73.12283 + 7.83 \times 10^{-3}T \text{ (kJ/mol)} \quad (298.15 \sim 1700\text{K}) \quad (3)$$

$$= -122.4021 + 37.0 \times 10^{-3}T \text{ (kJ/mol)} \quad (1700 \sim 2500\text{K}) \quad (4)$$

$$\Delta G_f^0(\text{CO}) = -112.885 - 86.52 \times 10^{-3}T \text{ (kJ/mol)}$$

$$(298.15\sim 2500K) \quad (5)$$

$$\Delta_r G_f^0(C)=0 \quad (298.15\sim 2500K) \quad (6)$$

$$\therefore \Delta_r G=\Delta_r G^0+RT\ln J \quad (7)$$

$$\Delta_r G^0=\Delta_r G_f^0(SiC)+2\Delta_r G_f^0(CO)-\Delta_r G_f^0(SiO_2)-3\Delta_r G_f^0(C) \quad (8)$$

$$J=[p(CO)/P]^2 < 1 \quad (9)$$

$\Delta_r G_f^0(B)$: 物质 B 的标准摩尔生成吉布斯函数; $\Delta_r G^0$: 化学反应的标准摩尔吉布斯函数; $\Delta_r G$: 化学反应的摩尔吉布斯函数; $P(B)$: 气态物质 B 在环境中的分压; P : 环境的总压强; $R=8.3145J/mol$; J : 化学反应的平衡常数。

把方程 (2) (3) (4) (5) (6) 代入方程 (8) 得

$$\Delta_r G^0=612.029-345.4\times 10^{-3}T(kJ/mol) \quad (298.15\sim 1700K) \quad (10)$$

$$562.7497-316.3\times 10^{-3}T(kJ/mol) \quad (1700\sim 2500K) \quad (11)$$

把方程 (9) 代入方程 (7) 得

$$\Delta_r G=\Delta_r G^0+2RT\ln(P(CO)/p)$$

若 $\Delta_r G^0=0$, 则根据方程 (10) (11) 得 $T=1780K=1507^\circ C$, 在标准状态下, 化学反应 (1) 向右自发进行的开始反应温度 $T=1507^\circ C$ 。因实际反应生成的 CO 为非标准状态, $2RT\ln(P(CO)/p)<0$ 。所以当 $\Delta_r G<0$ 时, 化学反应 (1) 向右自发进行的开始反应温度 $<1507^\circ C$ 。当热电偶在 $1600\sim 1800^\circ C$ 工作时, 化学反应 (1) 向右进行的速率急剧增大, 生成大量的 SiC, 如图 2 中大量绿色的 SiC。

由于石墨和刚玉管生产工艺的特点, 在高温时其材质不致密, 氮气会通过石墨管和刚玉管, 在其中进行流通。



$$\Delta_r G_f^0(Si_3N_4)=-755.8035+344.3\times 10^{-3}T(kJ/mol) \quad (298.15\sim 2200K) \quad (13)$$

$$\Delta_r G_f^0(N_2)=0 \quad (298.15\sim 3000K) \quad (14)$$

$$\therefore \Delta_r G^0=\Delta_r G_f^0(Si_3N_4)+6\Delta_r G_f^0(CO)-3\Delta_r G_f^0(SiO_2)-6\Delta_r G_f^0(C)-2\Delta_r G_f^0(N_2) \quad (15)$$

$$J=[p(CO)/P]^6/[p(N_2)/P]^2=p(CO)^6/p(N_2)^2 \quad (16)$$

因为氮气作为保护气氛 $p(N_2)>p(CO)$, 所以

$$J=p(CO)^6/p(N_2)^2 < 1 \quad (17)$$

把方程 (2) (5) (6) (13) (14) 代入方程 (15) 得

$$\Delta_r G^0=1299.7-715.42\times 10^{-3}T(kJ/mol) \quad (298.15\sim 2200K) \quad (18)$$

$$\therefore \Delta_r G=\Delta_r G^0+RT\ln J=\Delta_r G^0+RT\ln(p(CO)^6/p(N_2)^2) \quad (19)$$

若 $\Delta_r G^0=0$ 时, 则根据方程 (18) 得 $T=1817K=1544^\circ C$,

在标准状态下化学反应 (12) 向右自发进行的开始反应温度 $T=1507^\circ C$ 。因实际反应的 N_2 , 生成的 CO 为非标准状态, $RT\ln(p(CO)^6/p(N_2)^2)<0$ 。所以当 $\Delta_r G<0$ 时, 化学反应 (12) 向右自发进行的开始反应温度 $<1544^\circ C$ 。当热电偶在 $1600\sim 1800^\circ C$ 工作时, 化学反应 (12) 向右进行的速率急剧增大, 生成大量的 Si_3N_4 , 如图 3 中的“粘结剂”。

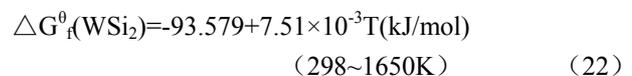
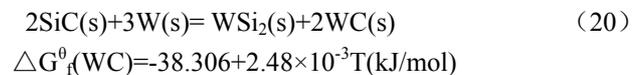
在钨铼热电偶的装配过程中, 如果石英砂或者钨铼合金丝表面被石墨污染, 石英砂漏入进绝缘管中污染钨铼合金丝, 当热电偶在 $1600\sim 1800^\circ C$ 温度工作时, SiO_2 、C 和 N_2 就会发生反应, 生成的 SiC 和 Si_3N_4 会牢牢地附着在钨铼合金丝表面, 阻碍钨铼合金丝的自由伸缩。情况严重时, 当温度降低, 钨铼合金丝收缩时, 钨铼合金丝就会被拉断, 使钨铼热电偶失效, 仪表温度显示为断路状态, 而原本充当保护气氛的氮气, 在反应中却起到了促进反应进行的作用。

钨在室温条件下化学性质比较稳定, 与硫酸、盐酸、硝酸、苛性碱都不发生反应, 但随着环境温度的升高, 钨将与酸碱发生反应, 表 3 列出了部分物质与钨发生明显反应的温度, 从表 3 中可以看出, 当环境温度高于一定温度后碳、硅、碳化硅都能与 W 发生反应, 应避免这些物质与钨接触。

Table 3 the chemical reaction between tungsten and other materials

表 3 钨与部分物质的化学反应^[4,5]

介质		试验条件	反应情况
酸	硫酸、盐酸、硝酸	冷	无化学反应
		热	反应明显
碱	KOH、NaOH	$>100^\circ C$	反应明显
非金属	碳	$>1200^\circ C$	反应明显
	硅	$>900^\circ C$	反应明显
	碳化硅	$>1300^\circ C$	反应明显
气体	水蒸气	$>700^\circ C$	反应明显
	空气	$>300^\circ C$	反应明显
	惰性气体、氮气、氢气	/	无化学反应



$$=-195.47+68.23\times 10^{-3}T(kJ/mol)$$

$$(298\sim 1650\text{K}) \quad (23)$$

$$\Delta G_f^0(\text{W})=0 \quad (298\sim 3300\text{K}) \quad (24)$$

$$\therefore \Delta_r G^0 = \Delta G_f^0(\text{WSi}_2) + 2\Delta G_f^0(\text{WC}) - 2\Delta G_f^0(\text{SiC}) - 3\Delta G_f^0(\text{W}) \quad (25)$$

把方程 (3) (21) (22) (24) 代入方程 (25) 得

$$\Delta_r G^0 = -23.9453 - 3.19 \times 10^{-3} T (\text{kJ/mol}) \quad (700\sim 1650\text{K}) \quad (26)$$

因为反应物和生成物没有气态物质, 所以 $\Delta_r G = \Delta_r G^0$ 。引用化学方式 (20) 中反应物和生成物在 298K~700K 时的热力学数据, 同理可以算出 $\Delta_r G < 0$ 。

$$\therefore \Delta_r G < 0 \quad (298\sim 1650\text{K}) \quad (27)$$



$$\Delta G_f^0(\text{W}_5\text{Si}_3) = -135.3312 - 27.05 \times 10^{-3} T (\text{kJ/mol}) \quad (700\sim 1650\text{K}) \quad (29)$$

$$\therefore \Delta_r G^0 = \Delta G_f^0(\text{W}_5\text{Si}_3) + 3\Delta G_f^0(\text{WC}) - 3\Delta G_f^0(\text{SiC}) - 8\Delta G_f^0(\text{W}) \quad (30)$$

把方程 (3) (21) (24) (29) 代入方程 (30) 得

$$\Delta_r G^0 = -30.8807 - 43.1 \times 10^{-3} T (\text{kJ/mol}) \quad (700\sim 1650\text{K}) \quad (31)$$

因为反应物和生成物没有气态物质, 所以 $\Delta_r G = \Delta_r G^0$ 。引用化学方式 (28) 中反应物和生成物在 298K~700K 时的热力学数据, 同理可以算出 $\Delta_r G < 0$ 。

$$\therefore \Delta_r G < 0 \quad (298\sim 1650\text{K}) \quad (32)$$

从上述分析得出, SiC 与 W 在室温时就能自发发生反应, 生成硅化钨和碳化钨, 当温度 $> 1300^\circ\text{C}$ 时反应变得比较明显^[5]。此化学反应的进行一方面会腐蚀钨铼合金丝, 使钨铼偶丝变细, 另一方面由于生成的硅化钨具有较好的导电性^[6], 其附着在钨铼合金丝表面会改变钨铼热电偶的热电动势值与温度的关系, 导致炉子处于明显升温状态时, 仪表显示温度恒定或者下降。

对钨铼合金丝及其表层附着物进行 Si 元素的“面分析”, 分析的区域为红色方框内区域(如图 4a 所示),

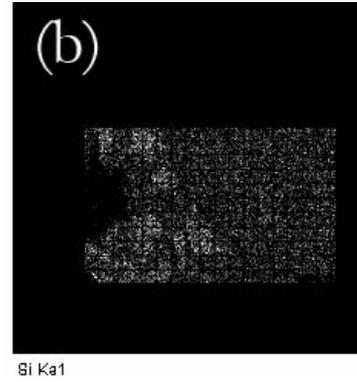
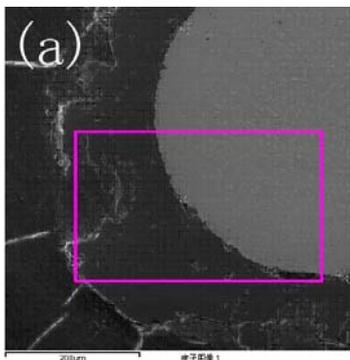


Figure 4 the EDS analysing of W-Re alloy wire and the coating material

图 4 钨铼合金丝和其表层附着物的 EDS 面分析

图 4b 显示 Si 的分布, 其中白点越多说明 Si 的含量越高, 从图 4b 中可以看出除了钨铼合金丝表层附着物中存在大量硅元素之外, 在钨铼合金丝中也分布着大量的 Si 元素。

由于钨铼热电偶使用温度 $1600\sim 1800^\circ\text{C}$, 高于 Si 的熔点 1410°C 。



$$\Delta G_f^0(\text{Si}(\text{g})) = 411.340092 - 122.25 \times 10^{-3} T (\text{kJ/mol}) \quad (1400\sim 2200\text{K}) \quad (34)$$

$$\therefore \Delta_r G = \Delta G_f^0(\text{Si}(\text{g})) + \Delta G_f^0(\text{W}) - \Delta G_f^0(\text{SiC}) + RT \ln(P(\text{Si})/P) = (533.7422 - 159.25 \times 10^{-3} T) \times 1000 + 8.1345 T \ln(P(\text{Si})/P) \quad (1700\sim 2200\text{K}) \quad (35)$$



$$\therefore \Delta_r G = 2\Delta G_f^0(\text{Si}(\text{g})) + \Delta G_f^0(\text{W}) - \Delta G_f^0(\text{WSi}_2) + 2RT \ln(P(\text{Si})/P) = (916.2592 - 252.01 \times 10^{-3} T) \times 1000 + 2 \times 8.1345 T \ln(P(\text{Si})/P) \quad (1700\sim 2200\text{K}) \quad (37)$$

假设生成气态 Si 极少只有 0.1Pa, 环境压强一个大气压约 100000Pa, 根据方程 (35) (37) 计算可得, 化学反应 (33) (36) 向右自发进行的起始温度分别是 1692°C 和 1649°C 。如果气态 Si 的压强 $< 0.1\text{Pa}$ 时, 化学反应 (33) (36) 向右自发进行的起始温度会更低。可见在钨铼热电偶使用温度 $1600\sim 1800^\circ\text{C}$, 有可能产生气态 Si 向钨铼合金丝中扩散, Si 的存在会使钨铼合金丝变脆, 改变其热电特性, 影响钨铼热电偶的机械性能和热电性能。

4 结论

1、当温度 $> 1544^\circ\text{C}$ 时, SiO_2 、C 和 N_2 就会发生明显反应, 生成的 SiC、 Si_3N_4 会牢牢地附着在钨铼合

金丝表面，阻碍钨铼合金丝的自由伸缩。

2、SiC 与 W 在室温下能自发发生反应，生成硅化钨和碳化钨，高温时反应变得比较明显。不宜用 SiC 做钨铼热电偶的绝缘管材料。

3、当温度在 1600~1800℃时，SiC 和 WSi₂ 可能分解，生成气态 Si 向钨铼合金丝的内部扩散，影响钨铼热电偶的机械性能和热电性能。

4 在钨铼热电偶的装配过程中，特别是用石墨作外保护管，石英砂作为中间填充物，氮气作为保护气氛时，尽量避免石墨、石英砂、钨铼合金丝之间的交叉污染。

References (参考文献)

[1] Kuihan Wang Kuihan.The study on the long term stability of

W-Re thermocouples[J].Process Automation Instrumentation, 1997, 18 (8): 6-9

王魁汉。钨铼热电偶长期稳定性的研究[J]。自动化仪表, 1997, 18 (8): 6-9

[2] Kuihan Wang, Hongye He,Chuanmeng.Cui High-temperature Stability of Tungsten Rhenium thermocouple in air[J].Acta metrologica sinica, 1997.10,18 (4): 241-244

王魁汉, 贺鸿业, 崔传孟。钨铼热电偶在空气中的热电动势稳定性及其特性研究[J]。计量学报, 1997. 10, 18(4): 241-244

[3] Ihsan Barin.Thermochemical Data of Pure Substances Third Edition[M].VCH Published,1995

[4] LiangYong Zheng.Tungsten filament technolgy[M].Shanghai sientific and technology press.1986

郑良永。钨丝工艺学[M]。上海科学技术出版社。1986

[5] <http://www.plansee.com/tungsten.htm>

[6] James F Shackeford,William Alexander. CRC Materials Science and Engineering Handbook[M].Boca Raton:CRC Press LLC,2001:291