

УДК 538.975

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ W–Re-ТЕРМОПАР ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. Г. В. Киричук^а*, А. А. Козлов^а, П. А. Прокопович^а,
А. Ю. Гойхман^а, К. Ю. Максимова^а

^аНаучно-образовательный центр “Функциональные наноматериалы”
Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, 236041 Россия

*e-mail: gv.kirichuk@gmail.com

Поступила в редакцию 17.07.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 12.09.2022 г.

Описан метод роста защитного покрытия оксида гафния (HfO_2) на поверхности вольфрам-рениевой (W–Re) термопары, исследованы структурные и морфологические свойства, химический состав покрытия, а также проведены температурные испытания термопар с защитным покрытием. Найден оптимальные условия формирования стойких к окислению и высоким температурам (выше 2000°C) покрытий. В результате испытаний была подтверждена способность покрытия HfO_2 замедлять процессы деградации и разрушения термопары при работе в агрессивной окисляющей среде.

Ключевые слова: теплозащита, теплозащитные покрытия, высокотемпературная термопара, оксид гафния.

DOI: 10.31857/S1028096023050072, **EDN:** KRLPMM

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время растет потребность в высокотемпературных датчиках, способных работать при температурах $\sim 2000\text{--}2500^\circ\text{C}$. Они находят применения в ядерной и аэрокосмической отраслях, а также востребованы в металлургии и медицине [1–3]. Для данных целей хорошо подходят и широко используются высокотемпературные термопары. Одной из наиболее надежных является вольфрам-рениевая термопара [2]. Сплав тугоплавких металлов W и Re характеризуется высокой температурой плавления (3120°C) [4], а также высокой прочностью и пластичностью. Однако W–Re-термопары обладают существенным недостатком: в окислительных средах при температуре $800\text{--}1300^\circ\text{C}$ термопары начинают быстро деградировать и становятся неустойчивой, поэтому существенно снижается срок ее эксплуатации [4, 5]. Стоит заметить, что время функционирования таких термопар можно увеличить за счет создания на поверхности специального защитного покрытия, которое сможет замедлить разрушительное воздействие высокотемпературных окислительных сред, с одной стороны, и не будет вносить погрешности в измерения, с другой стороны [6–8]. Для создания такого покрытия был выбран оксид гафния вследствие его высокой температуры плавления (2780°C) и термостабильности. Дан-

ный материал получил широкое применение в создании термостойкой керамики [9, 10], а также композитов на его основе, которые активно применяются в аэрокосмической отрасли, например, при создании новых высокоскоростных летательных аппаратов [11]. Помимо этого, оксид гафния использовался для создания теплозащитных покрытий в ракетостроении [8, 10]. Рост пленок HfO_2 осуществляют различными способами. Атомно-слоевое осаждение [11, 12] применяют для создания конформных покрытий HfO_2 в транзисторах. Также при изготовлении транзисторов часто используют магнетронное распыление [13, 14] за счет гладкости получаемых покрытий при низких температурах роста. Помимо этого, синтез пленок HfO_2 осуществляют методом импульсного лазерного осаждения [15, 16] и методом золь-гель-осаждения [17].

Для подтверждения способности покрытия из HfO_2 замедлить процесс быстрой деградации W–Re-термопары в окислительных высокотемпературных средах были проведены температурные испытания образцов с защитным покрытием и без него. Было измерено время, в течение которого термопара сохраняла свою функциональность, на основе чего был сделан вывод о способности покрытия оксида гафния противодействовать высокотемпературным окислительным средам.

Таблица 1. Параметры экспериментов

Образцы	Толщина, мкм	Длина волны, нм	Энергия импульса, мДж	Давление (O ₂), мТорр	Частота лазера, Гц
Si//HfO ₂	0.2	532	100	5	20
Si//HfO ₂	0.2			30	
Образец № 1 (W–Re-термопара)	1.0	532	100	30	20
Образец № 2 (W–Re-термопара)	1.5	1064	125		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были получены два образца с покрытием HfO₂ на поверхности подложки Si(100) при давлениях 5 и 30 мТорр. Затем был проведен синтез покрытия HfO₂ на поверхности W–Re-термопары, которое впоследствии проходило температурные испытания в окислительной среде. Все образцы формировали методом импульсно-лазерного осаждения с использованием твердотельного Nd:YAG-лазера с частотой следования импульсов 20 Гц, излучающего на длине волны 1064 и 532 нм. В качестве активной среды выступал кислород (класс чистоты 5.0). Дополнительно в камере во время эксперимента проводили активацию кислорода [18] (табл. 1).

Функциональные испытания стабильности термопар проводили с использованием лабораторного стенда собственной сборки, упрощенная схема которого представлена на рис. 1. Испытания проходили с применением пропан-бутан-кислородной горелки с максимальной температурой пламени 2700–2800°С. Соотношение давлений в горелке составляло O₂ : (C₃H₈ + C₄H₁₀) = 4.5 : 1, вследствие чего преобладало окислительное пламя. Такие условия были выбраны для того, чтобы приблизить лабораторные испытания к реальным техническим условиям, в которых будет работать термопара [19]. Термопара располагалась так, что ее сплавной конец находился в области наивысшей температуры пламени газовой

горелки. Измерение термоэдс проводили с помощью мультиметра Mastech MS8264 серии MS826x, температуру пересчитывали с учетом градуировочной таблицы для W–Re-термопар [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхности образцов № 1 и № 2 исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 2, 3). На основе РЭМ-изображений можно сделать вывод о том, что покрытие обоих образцов получилось однородным, без видимых дефектов, сколов и трещин.

Для определения оптимальных для роста покрытия HfO₂ параметров давления O₂ методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) был исследован стехиометрический состав двух образцов Si/HfO₂, приготовленных при разных давлениях. В пленке, синтезированной при давлении 5 мТорр, были обнаружены кислородные вакансии (HfO_{1,8}), а в случае образца, приготовленного при давлении 30 мТорр, недостатка кислорода в пленке не обнаружено. Из этого следует, что давление O₂ 30 мТорр является наилучшим для дальнейших экспериментов. Толщина обоих покрытий составляла 200 нм (рис. 4). Далее было проведено исследование функциональности по-

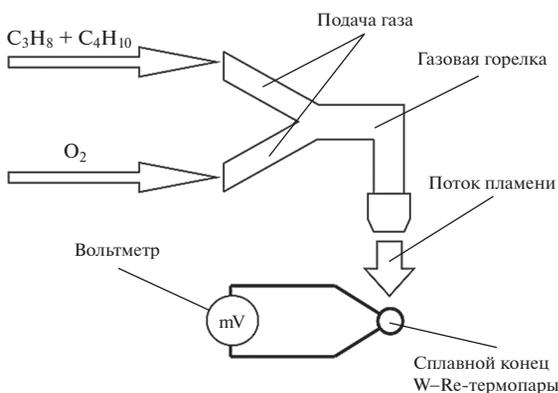


Рис. 1. Схема испытательного стенда.

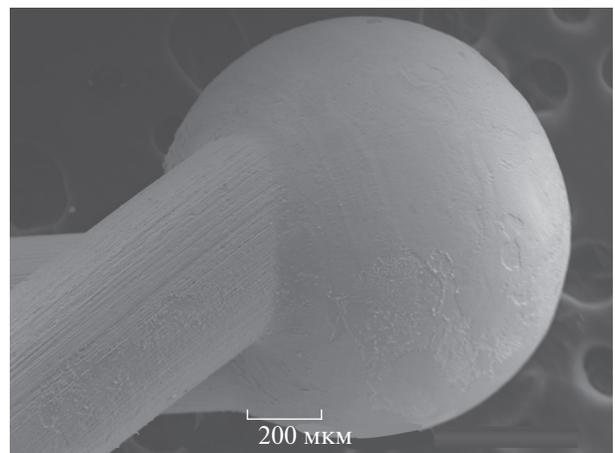


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности образца № 1. Участок поверхности – сглавленная часть термопары.

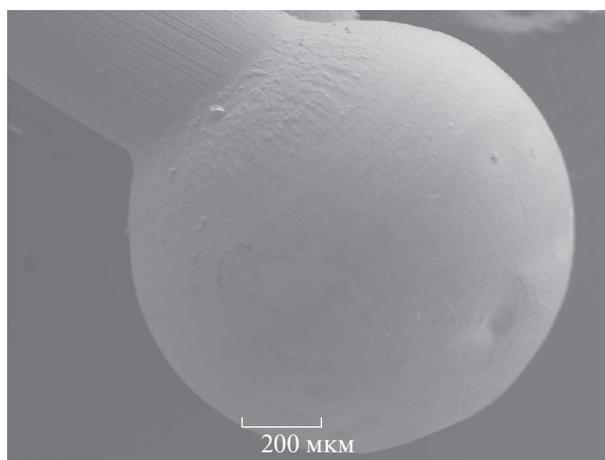


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности для образца № 2. Участок поверхности — сплавная часть термопары.

крытия HfO_2 для образцов № 1 и № 2 на испытательном стенде. Параметры представлены в табл. 2.

Результаты испытаний показывают, что время эксплуатации термопары возрастает в несколько

раз за счет защитного покрытия HfO_2 (образец № 1). Для образца № 2 время эксплуатации составило 8.76 ± 0.1 с. Стоит отметить, что в данном эксперименте помимо высокой температуры очень важную роль играет большая доля кислорода в пламени. Соотношение давлений в горелке составляло $\text{O}_2 : (\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}) = 4.5 : 1$. В эксперименте подтверждена способность защитного покрытия оксида гафния замедлять процесс потери функциональности W-Re -термопарой, связанной с ее окислением при работе при высоких температурах, а также зависимость термостойкости покрытия от его толщины.

С учетом того, что реальные температурные условия применения таких термопар в ракетной отрасли являются близкими (температура около 2500°C), а условия среды более мягкими (среда, обедненная кислородом), можно сделать вывод, что защитное тонкопленочное покрытие оксида гафния замедлит сгорание и окисление вольфрам-рениевой термопары и продлит срок ее эксплуатации.

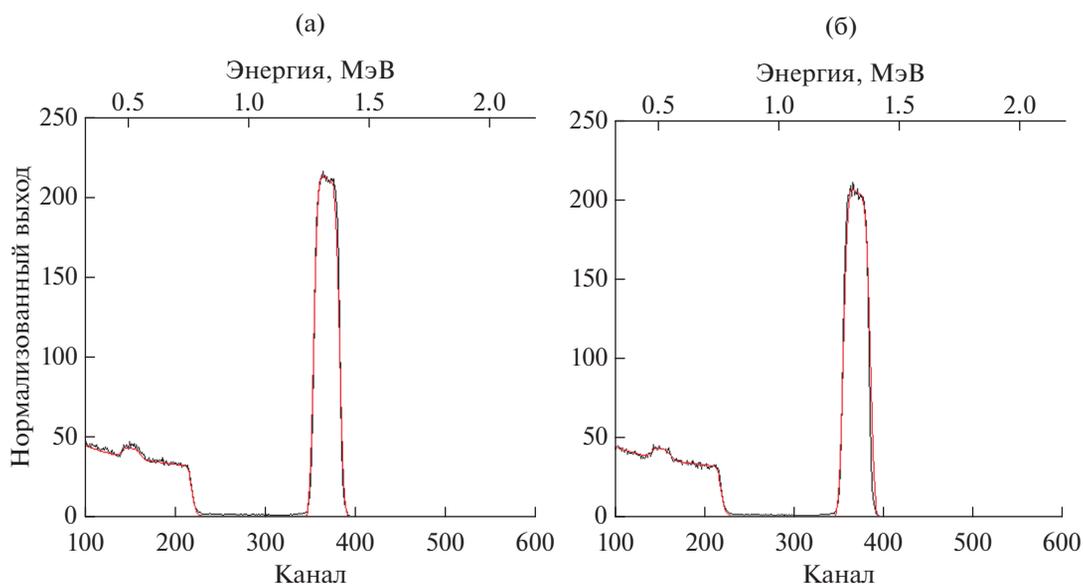


Рис. 4. Спектры POP образцов Si/HfO_2 , напыленных при давлении O_2 : а — 5; б — 30 мТорр. Эксперимент — штриховая линия, теоретическая интерпретация — сплошная линия.

Таблица 2. Параметры испытаний

Образцы	Давление газов, МПа		Температура, $^\circ\text{C}$	Время работы термопары, с	Напряжение на концах термопары, мВ
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$	O_2			
Образец № 1	0.1	4.5	2300 ± 100	5.85 ± 0.1	$(32.092-33.464) \pm 0.167$
Образец № 2				8.76 ± 0.1	
W-Re -термопара без покрытия				1.61 ± 0.1	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были получены образцы защитного тонкопленочного покрытия различной толщины на поверхности W–Re-термопары. Все образцы исследовали на наличие поверхностных дефектов пленки методом РЭМ. Также были получены пленки HfO₂ на подложке Si(100). Эти образцы исследовали с помощью РОР, в результате чего была проведена калибровка параметров для экспериментов и определена стехиометрия полученного покрытия.

Все образцы проходили проверку с использованием испытательного стенда. Была изучена стойкость тонкопленочного покрытия HfO₂ к окислительным средам при испытаниях в диапазоне температур 2300 ± 100°С, и пламя было преимущественно окислительное, что повляло на разрушение покрытия – время эксплуатации термопары существенно снижается в таких условиях. Но, несмотря на вышеописанные факторы, способность защитного покрытия HfO₂ замедлять окисление и деградацию термопары при ее работе при высоких температурах в окислительных средах была подтверждена: время эксплуатации термопары увеличивается как минимум в четыре раза по сравнению с термопарой без покрытия.

По результатам проделанной работы можно сделать вывод о том, что оксид гафния подходит для создания на его основе защитных покрытий в приборах, работающих при высоких температурах в окислительных средах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальная и исследовательская части работы были выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZWM-2020-0008). Закупка комплектующих, конструирование испытательного стенда, а также закупка расходных материалов для испытательного стенда была реализована в рамках проекта Фонда содействия инновациям (договор № 15809ГУ/2020 от 16.07.2020, заявка У-65429).

Конфликт интересов: авторы утверждают, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Asamoto R.R., Novak P.E.* // Rev. Sci. Instrum. 1967. V. 38. № 8. P. 1047.
<https://doi.org/10.1063/1.1720964>
2. *Burns G.W., Hurst W.S.* Some Studies on the Behavior of W–Re Thermocouple Materials at High Temperatures, 1972.
3. *Москаленко Н.Ю.* Разработка термостойкого покрытия проводов коллектора термопар для авиационного двигателя. Выпускная квалификационная работа магистра: направление 22.04. 02 “Металлургия”; образовательная программа 22.04.

- 02_10 “Разработка, технологии и материалы в авиадвигателестроении”.
4. *Рогельберг И.Л., Бейлин В.М.* Сплавы для термопар. Справочник. М.: Metallurgy, 1983. 360 с.
5. *Волькенгау Б.В.* // Изв. Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 1950. Т. 70. № 1. С. 24.
6. *Zhang Z., Tian B., Liu Y., Du Z., Lin Q., Jiang Z.* // Materials. 2019. V. 12. № 12. P. 1981.
<https://doi.org/10.3390/ma12121981>
7. *Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенков Д.В., Сорокин О.Ю., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л.* // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 6. С. 704.
<https://doi.org/10.7868/S0040364417060059>
8. *Mergia K., Liedtke V., Spiliotis T., Apostolopoulos G., Messoloras S.* // Adv. Mater. Res. 2009. V. 59. P. 87.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.59.87>
9. *Борисов А.М., Полянский М.Н., Савушкина С.В., Лантев И.Н., Данькова Т.Е., Ткаченко Н.В., Востриков В.Г., Каменских А.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 7. С. 43.
<https://doi.org/10.7868/S020735281707006X>
10. *Савушкина С.В., Полянский М.Н., Высотина Е.А., Ашмарин А.А.* // Изв. Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 10. С. 30.
11. *Hackley J.C., Gougousi T.* // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 24. P. 6576.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.033>
12. *Ho M.Y., Gong H., Wilk G.D., Busch B.W., Green M.L., Voyles P.M., Muller D.A., Bude M., Lin W.H., See A., Loomans M.E., Lahiri S.K.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 3. P. 1477.
<https://doi.org/10.1063/1.1534381>
13. *Dhanunjaya M., Manikanthababu N., Pathak A.P., Rao S.N.* // AIP Conf. Proceed. 2016. V. 1731. № 1. P. 080071.
<https://doi.org/10.1063/1.4947949>
14. *Ma C.Y., Wang W.J., Wang J., Miao C.Y., Li S.L., Zhang Q.Y.* // Thin Solid Films. 2013. V. 545. № 545. P. 279.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.068>
15. *Kappa M., Ratzke M., Reif J.* // Solid State Phenomena. 2005. V. 108. P. 723.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.108-109.723>
16. *Płóciennik P., Zawadzka A., Strzelecki J., Łukasiak Z., Korcala A.* // Pulsed Laser Deposition (PLD) of Hafnium Oxide Thin Films // 16th Int. Conf. on Transparent Optical Networks (ICTON). IEEE, 2014. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/ICTON.2014.6876620>
17. *Nishide T., Honda S., Matsuura M., Ide M.* // Thin Solid Films. 2000. V. 371. № 1–2. P. 61.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01010-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01010-5)
18. *Баранцев Н.С., Зенкевич А.В., Лебединский Ю.Ю., Синайло И.П., Гладков В.П., Неволин В.Н.* // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 26.
19. *Андрюшкин А.Ю., Цой А.А., Симонова М.А.* // Управление рисками в техносфере. 2016. № 2. С. 37.
20. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.* // Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Protective Coatings of W–Re Thermocouples for Use in Aggressive Enviroments

G. V. Kirichuk^{1, *}, A. A. Kozlov¹, P. A. Prokopovich¹, A. Yu. Goikhman¹, K. Yu. Maksimova¹

¹Research and Education Center “Functional Nanomaterials”, Immanuel Kant Baltic Federal University,
Kaliningrad, 236041 Russia

*e-mail: gv.kirichuk@gmail.com

A method for growing a hafnium oxide (HfO₂) protective coating on the surface of a tungsten–rhenium (W–Re) thermocouple is described, the structural and morphological properties and chemical composition of the coating are studied, and temperature tests of thermocouples with a protective coating are carried out. The optimal conditions for the formation of coatings resistant to oxidation and high temperatures (above 2000°C) are found. The tests confirmed the ability of the HfO₂ coating to slow down the processes of degradation and destruction of the thermocouple when operating in an aggressive oxidizing environment.

Keywords: thermal protection, thermal protection coatings, high-temperature thermocouple, hafnium oxide.