

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°C. 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

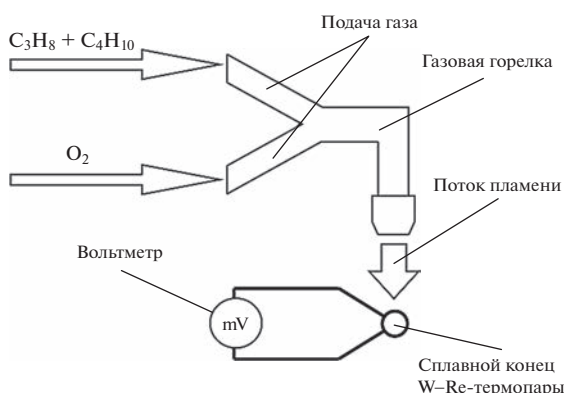


Рис. 1. Схема испытательного стенда.

горелки. Измерение термоэДС проводили с помощью мультиметра Mastech MS8264 серии MS826x, температуру пересчитывали с учетом градировочной 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-

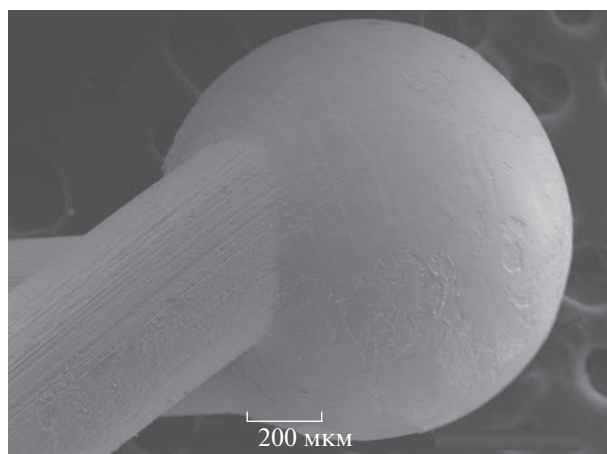


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности образца № 1. Участок поверхности — сплавная часть термопары.

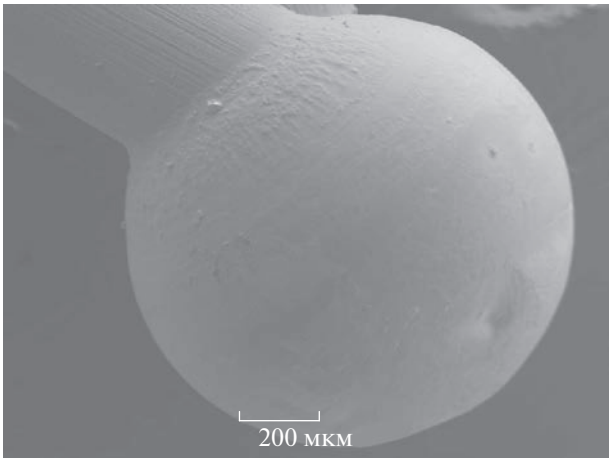


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности для образца № 2. Участок поверхности — сплавная часть термопары.

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.

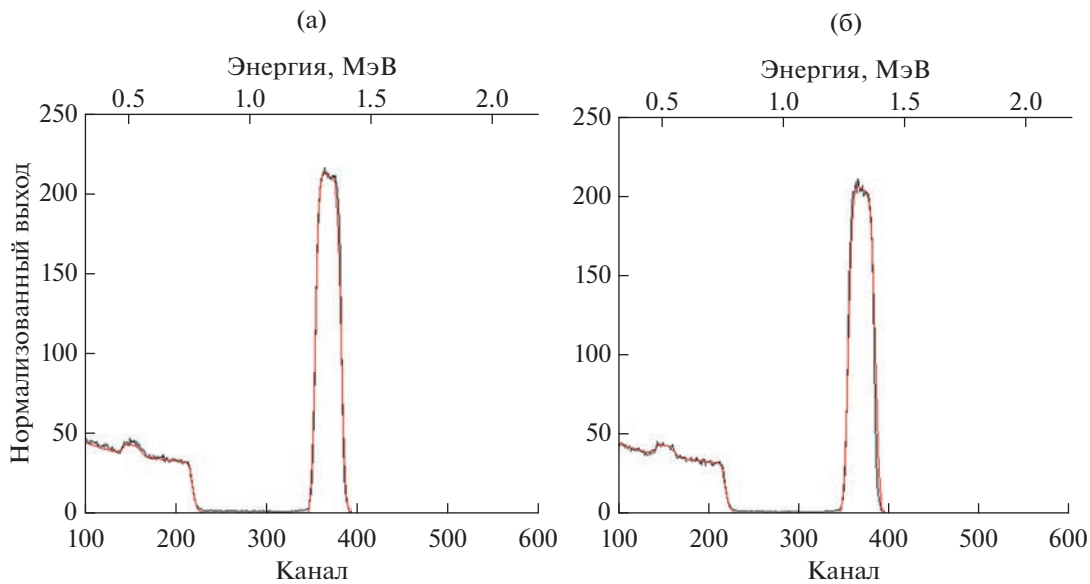


Рис. 4. Спектры РОР образцов Si/HfO_2 , напыленных при давлении O_2 : а — 5; б — 30 мТорр. Эксперимент — штриховая линия, теоретическая интерпретация — сплошная линия.

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	$(32.092\text{--}33.464) \pm 0.167$
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 HfO_2 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 HfO_2 к окислительным средам при испытаниях в диапазоне температур $2300 \pm 100^\circ\text{C}$, и пламя было преимущественно окислительное, что повлияло на разрушение покрытия – время эксплуатации термопары существенно снижается в таких условиях. Но, несмотря на вышеописанные факторы, способность защитного покрытия HfO_2 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.: Металлургия, 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., Сипайло 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

¹*Research 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.