

热处理对 Pt-PtRh₁₃ 薄膜热电偶绝缘层性能的影响及机理分析

张建国, 颜秀文

(中国电子科技集团公司第四十八研究所, 长沙 410111)

摘要: 为了测量航空发动机高温部件表面温度, 利用离子束溅射镀膜技术制备了拥有多层薄膜结构的 Pt-PtRh₁₃ 薄膜热电偶, 包括 Ni 基合金基底、NiCrAlY 黏结层、Al₂O₃ 过渡层、Al₂O₃ 绝缘层、Pt/PtRh₁₃ 薄膜热电偶和 Al₂O₃ 保护层。研究了热处理对 Pt-PtRh₁₃ 薄膜热电偶绝缘层性能的影响, 并利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射分析(XRD)等手段对薄膜热电偶绝缘层性能下降的机理进行了分析。研究表明: 利用 Al₂O₃ 绝缘薄膜开发的 Pt-PtRh₁₃ 薄膜热电偶只用于 900 °C 以下测温, 在 900 °C 以上长时间应用可能会出现测温不稳定问题, 高温诱发 Al₂O₃ 绝缘层发生晶型转变是主要原因。

关键词: 薄膜热电偶; Pt-PtRh₁₃; 离子束溅射; 热处理; 温度稳定性; 航空发动机

中图分类号: V250.3

文献标识码: A

doi: 10.13477/j.cnki.aeroengine.2015.04.017

Effects of Heat Treatment on Performance of Pt-PtRh₁₃ Thin-film Thermocouple Insulating Layer and Its Mechanism Analyzing

ZHANG Jian-guo, YAN Xiu-wen

(China Electronics Technology Group Corporation 48th Research Institute, Changsha 410111, China)

Abstract: In order to measure surface temperature of aeroengine high temperature components, Pt-PtRh₁₃ thin-film thermocouples are fabricated by ion beam sputtering technique. The samples are multi-layer structure which are composed of Ni-based super alloy substrates, NiCrAlY buffer layer, Al₂O₃ layer, Al₂O₃ insulating layer, Pt-PtRh₁₃ thin-film thermocouple and Al₂O₃ protecting layer. The effects of heat treatment on the properties of Pt-PtRh₁₃ thin-film thermocouple insulating layer, and the degradation mechanism about Al₂O₃ insulating layer were analyzed using SEM, XRD. The results show that Pt-PtRh₁₃ thin-film thermocouple using Al₂O₃ insulating layer are compliant with measuring surface temperature below 900 °C, and maybe cause instability trouble when using in more than 900 °C environment long time. High temperature is the main reason that induces crystal phase transition of Al₂O₃ insulating layer.

Key words: thin-film thermocouple; Pt-PtRh₁₃; ion beam sputtering; heat treatment; thermal stability; aeroengine

0 引言

在航空发动机涡轮、燃烧室、压气机等关键部件设计及性能试验中, 准确测量部件的表面温度非常关键和必要^[1-2]。传统的航空发动机高温测量方法有 2 种: 1 种是将线材铠装热电偶直接安装在叶片表面和燃烧室内壁。这种方法会严重干扰发动机涡轮叶片表面和燃烧室的气流状态, 造成测试数据严重失真^[3]。另 1 种方法是在叶片表面和燃烧室内壁喷涂示温漆, 利

用现代数字技术处理示温漆颜色图片进行高温测量。这种方法温度测量精度低、在高温下摄像头易损伤、难安装, 容易造成测量结果与实际情况差别较大。与传统的高温测量技术相比, 薄膜热电偶技术直接将温度测量单元沉积在高温部件表面, 具有不破坏部件结构、功能结构一体化集成、响应迅速、热容量小等特点^[1, 4-6], 在航空发动机设计与验证试验中具有广阔的应用前景。

收稿日期: 2014-06-19

作者简介: 张建国(1970), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事传感技术与微系统、军用新能源等技术研究与项目管理工作; E-mail: zhangjg@cs48.com。

引用格式: 张建国, 颜秀文. 热处理对 Pt-PtRh₁₃ 薄膜热电偶绝缘层性能的影响及机理分析[J]. 航空发动机, 2015, 41(4): 84-87. ZHANG Jianguo, YAN Xiuwen. Effects of heat treatment on performance of Pt-PtRh₁₃ thin-film thermocouple insulating layer and its mechanism analyzing[J]. Aeroengine, 2015, 41(4): 84-87.

20世纪60年代以来,美国NASA Glenn中心系统地进行了航空发动机涡轮叶片表面测温薄膜热电偶的设计、制备和应用研究,在薄膜热电偶技术研究中处于领先地位^[7]。美国NASA GRC中心研究的材料体系主要有:中、低温测量的NiCr/NiSi系K型热电偶薄膜^[3, 8-9],高温测量的Pt/PtRh系R型热电偶薄膜^[10]和ITO等陶瓷热电偶薄膜^[11-13]。国内应用于航空发动机高温测量领域的薄膜热电偶研究鲜见报道。目前,国际上薄膜热电偶技术重点在于开发更稳定、测温范围更高的热敏功能薄膜;提高高温下温度测量的稳定性。

本文将在已有技术基础上,利用离子束溅射镀膜技术制备Pt-PtRh₁₃薄膜热电偶,重点研究热处理对Pt-PtRh₁₃薄膜热电偶绝缘层性能的影响及机理。

1 试验方法

薄膜热电偶测温原理基于赛贝克(seeback)效应,即2种不同成分的导体两端连接成回路,如两端温度不同,则在回路内产生热电流的物理现象。其中,一端由2根不同导线互相焊接,形成热电偶的工作端,另一端(自由端)则与显示仪表相连。

1.1 薄膜热电偶的设计

航空发动机高温端部件的工作温度通常超过1000℃。根据工况环境需要和已有热电偶材料特性,得出不同热电偶材料相关参数比较见表1。从表中可见,K系列NiCr-NiSi材料存在工作温度较低,B系列PtRh₃₀-PtRh₆存在输出信号小、薄膜化后组分控制难等问题,因此,测温薄膜选用了R系列Pt-PtRh₁₃热电偶薄膜材料。同时,由于要实现制备的热电偶薄膜与Ni合金基底的功能结构一体化,绝缘薄膜层显得尤为重要。考虑到1000℃高温、高压冲击、氧化环境条件,选用Al₂O₃为过渡层和绝缘层。

表1 不同热电偶材料相关参数比较

热电偶型号	材料体系	工作温度/℃	输出信号 / (mV/1000℃)
K	NiCr-NiSi	短期 1200	41.27
		长期 1000	
S	PtRh ₁₀ -Pt	短期 1600	9.587
		长期 1400	
R	PtRh ₁₃ -Pt	短期 1600	10.51
		长期 1400	
B	PtRh ₃₀ -PtRh ₆	短期 1800	4.834
		长期 1600	

1.2 薄膜热电偶的制造

设计的Pt-PtRh₁₃薄膜热电偶为5层薄膜结构,如图1所示。其中,基底为Ni基合金,在该基底上通过离子束溅射、CVD等手段依次沉积了NiCrAlY黏结层、Al₂O₃过渡层、Al₂O₃绝缘层、Pt/PtRh₁₃薄膜热电偶和Al₂O₃保护层。Ni基合金基底尺寸为2.5×5.0cm。在处理的Ni基合金基底上溅射1层NiCrAlY黏结层,用于提高基底与薄膜热电偶的结合力。对制备的NiCrAlY黏结层进行热处理,在其表面形成Al₂O₃过渡层。然后,再通过高温CVD方式制备Al₂O₃绝缘层以满足高温绝缘要求。在绝缘层上,采用离子束溅射和掩膜图形化方法制备Pt/PtRh₁₃薄膜功能层。最后,在薄膜热电偶层上沉积1层Al₂O₃作为保护层。在薄膜热电偶的5层结构中,制备的NiCrAlY黏结层约为20~30μm,Al₂O₃过渡层约为2~3μm,Al₂O₃绝缘层约为5~8μm,Pt/PtRh₁₃薄膜热电偶层约为5~10μm,Al₂O₃保护层厚度约为1~2μm。采用上述工艺在相同参数条件下制备了4片试样。其中,2片试样为“Ni基合金基底/NiCrAlY黏结层/Al₂O₃过渡层/Al₂O₃绝缘层”3层结构,用于研究Al₂O₃绝缘层性能;另2片试样为“Ni基合金基底/NiCrAlY黏结层/Al₂O₃过渡层/Al₂O₃绝缘层/Pt-PtRh₁₃薄膜/Al₂O₃保护层”5层结构,用于研究薄膜热电偶性能。

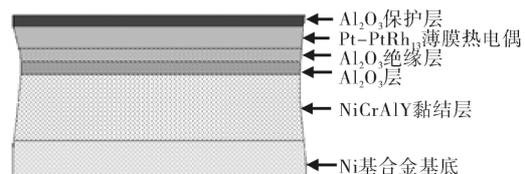


图1 Pt-PtRh₁₃薄膜热电偶结构

对5层结构薄膜热电偶试样进行的绝缘性能测试:将试样置于加热炉内,以10℃/min的速率升温,当测试环境温度升至900℃后,停止加热,降温冷却。在升降温的同时,利用绝缘电阻测试仪实时测量薄膜热电偶结构垂直方向的阻值变化。对3层结构绝缘层试样进行的时效热处理工艺为:在700℃常压大气环境下热处理2h然后在900℃下热处理2h,最后在1100℃下热处理2h。在时效处理过程中,利用日本JEOL的扫描电子显微镜观察试样Al₂O₃绝缘层的表面形貌变化,并对Al₂O₃绝缘层表面进行了XRD测试。

2 试验结果及分析

2.1 Pt-PtRh₁₃ 薄膜热电偶绝缘性能测试

薄膜热电偶绝缘性能与测试温度的关系如图2所示。从图中可见,在室温条件下,薄膜热电偶的绝缘电阻大于100 MΩ,随着加热温度的升高,薄膜热电偶的绝缘性能逐渐下降。当加热温度达到900℃时,薄膜热电偶垂直方向的绝缘电阻约为21 kΩ;当从900℃降温冷却时,薄膜热电偶垂直方向的绝缘电阻随着温度的降低而逐渐增大;当温度降至300℃时,薄膜热电偶垂直方向的绝缘电阻约为100 MΩ。由此表明:测试温度对薄膜热电偶的绝缘性能有着重要影响。测试温度高于900℃时,Pt-PtRh₁₃薄膜热电偶的绝缘性能明显下降,已不能满足工程应用要求。

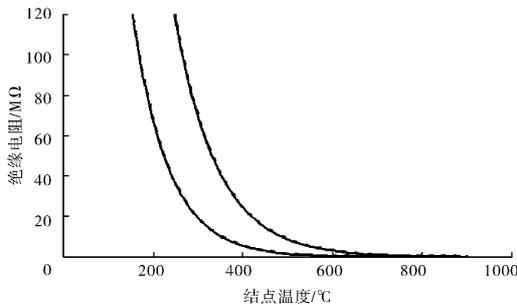


图2 薄膜热电偶绝缘性能与测试温度的关系

2.2 影响薄膜热电偶高温稳定性的机理分析

为了研究Pt-PtRh₁₃薄膜热电偶高温测试条件下绝缘性能退化机理,利用SEM和XRD等手段进行研究。

Al₂O₃绝缘层热处理后的SEM形貌照片如图3所示,通过SEM对Al₂O₃绝缘层表面微区形貌研究发现:在700℃、时效处理2h后的Al₂O₃绝缘层薄膜表面(如图3(b)所示)呈现致密微晶结构,表面微粗糙度小;在900℃、时效处理2h后的Al₂O₃绝缘层薄膜表面(如图3(c)所示)呈现结晶形貌,表面微粗糙度明显增大,局部出现少量“微孔”;在1100℃、时效处理2h后的Al₂O₃绝缘层薄膜表面(如图3(d)所示)出现了较多的“微孔”与“小气泡”,表面微粗糙度有所减小。这表明在900℃、时效处理2h的条件下,Al₂O₃绝缘层薄膜出现的“微孔”等缺陷是导致Pt-PtRh₁₃薄膜热电偶绝缘性能下降的重要原因。

Al₂O₃绝缘层热处理后的XRD衍射结果如图4所示。XRD衍射分析结果进一步表明:在700℃、时效处理2h后的Al₂O₃绝缘层薄膜的主要成分为非晶

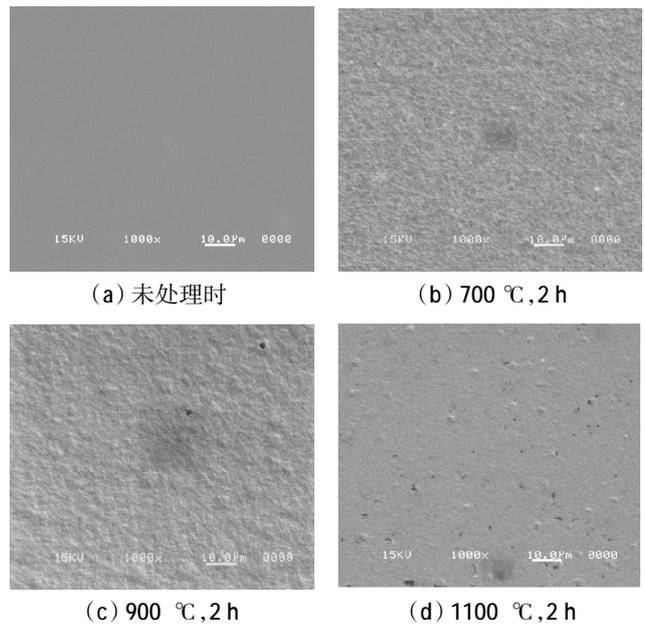


图3 Al₂O₃绝缘层热处理后的SEM形貌照片

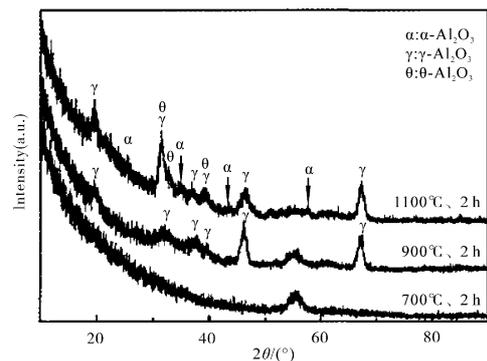


图4 Al₂O₃绝缘层热处理后的XRD衍射结果

氧化铝。在900℃、时效处理2h后的XAl₂O₃绝缘层薄膜主要成分已转变为γ-Al₂O₃。在1100℃、时效处理2h后的Al₂O₃绝缘层薄膜主要成分除了γ-Al₂O₃外,还有较多的θ-Al₂O₃和α-Al₂O₃。表明随着时效处理温度的升高,Al₂O₃绝缘层薄膜的成分与晶型发生了变化,即由非晶Al₂O₃→γ-Al₂O₃→γ-Al₂O₃+θ-Al₂O₃+α-Al₂O₃,形成更致密的晶态Al₂O₃薄膜。这与何迪等^[4]的研究结果一致。

由此可见,在900℃以上高温处理导致Al₂O₃绝缘层薄膜发生晶型转变、引起Al₂O₃薄膜出现少量“微孔”甚至裂纹是影响Pt-PtRh₁₃薄膜热电偶绝缘层性能下降的主要原因。

3 结论

(1)利用Al₂O₃绝缘薄膜开发的Pt-PtRh₁₃薄膜热电偶适用于900℃以下的温度测量。在900℃以上

长时间应用时,可能会出现 Pt-PtRh₁₃ 薄膜热电偶测温不稳定的问题。

(2) Al₂O₃ 绝缘层薄膜在高温下发生的非晶 Al₂O₃ → γ-Al₂O₃ → γ-Al₂O₃+θ-Al₂O₃+α-Al₂O₃ 晶型转变是导致 Pt-PtRh₁₃ 薄膜热电偶绝缘层性能下降的主要原因。

参考文献:

- [1] 黄春峰, 蒋明夫, 毛茂华. 国外航空发动机薄膜热电偶技术发展研究[J]. 航空发动机, 2011, 37(6): 53-57.
HUANG Chunfeng, JIANG Mingfu, MAO Maohua. Development on thin-film thermocouples technology for foreign aeroengine [J]. Aeroengine, 2011, 37(6): 53-57. (in Chinese)
- [2] 闫久坤. 叶型受感部设计及结构优化[J]. 航空发动机, 2010, 36(2): 42-45.
YAN Jiukun. Design and structure optimize of airfoil sensing area [J]. Aeroengine, 2010, 36(2): 42-45. (in Chinese)
- [3] 王从瑞, 蒋洪川, 陈寅之, 等. 功能-结构一体化 NiCr/NiSi 薄膜热电偶的制备[J]. 测控技术, 2011, 30(10): 1-4.
WANG Congrui, JIANG Hongchuan, CHEN Yinzhi, et al. Fabrication of NiCr/NiSi thin-film thermocouples with the incorporating function and structure[J]. Instrument Technique, 2011, 30(10): 1-4. (in Chinese)
- [4] 赵源深, 杨丽红. 薄膜热电偶温度传感器研究进展[J]. 传感器与微系统, 2012, 31(2): 1-3.
ZHAO Yuanshen, YANG Lihong. Research progress of thin-film thermocouple temperature sensor [J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2012, 31(2): 1-3. (in Chinese)
- [5] Martin L C, Wrbanek J D, Fralick G C. Thin-film sensors for surface measurements[R]. NASA-TM-2001-211149.
- [6] Jin-F L, Martin L C, Will H A. Advances in Thin-film sensor technologies for engine applications[R]. NASA-TM-1997-107418.
- [7] Wrbanek J D, Fralick G C. Thin-film physical sensor instrumentation research and development at NASA Glenn research center [R]. NASA-TM-2006-214395.
- [8] 贾颖, 孙宝元, 曾其勇, 等. 磁控溅射法制备 NiCr/NiSi 薄膜热电偶温度传感器[J]. 仪表技术与传感器, 2006(2): 1-3.
JIA Ying, SUN Baoyuan, ZENG Qiyong, et al. Development of NiCr/NiSi thin-film thermocouples temperature sensor by magnetron sputting[J]. Instrument Technique and Sensor, 2006(2): 1-3. (in Chinese)
- [9] 徐静, 孙宝元, 曾其勇, 等. 新型薄膜式热电偶切削温度测量传感器[J]. 仪表技术与传感器, 2005(6): 1-3.
XU Jing, SUN Baoyuan, ZENG Qiyong, et al. New type thin-film thermocouple sensor for cutting temperature measurement [J]. Instrument Technique and Sensor, 2005(6): 1-3. (in Chinese)
- [10] Wrbanek J D, Laster K L. Preparation and analysis of platinum thin-films for high temperature sensor applications [R]. NASA-TM-2005-213433.
- [11] Wrbanek J D, Fralick G C, Gonzalez J M, et al. Thin-film ceramic strain sensor development for high temperature environments[R]. NASA-TM-2008-215256.
- [12] Wrbanek J D, Fralick G C, Hun G W. Thin-film ceramic strain sensor development for harsh environments [R]. NASA-TM-2006-214466.
- [13] 赵文雅, 蒋洪川, 陈寅之, 等. 金属基 Pt/ITO 薄膜热电偶的制备[J]. 测控技术, 2013, 32(4): 23-25.
ZHAO Wenya, JIANG Hongchuan, CHEN Yinzhi, et al. Fabrication of Pt/ITO thin-film thermocouple on metal substrates [J]. Instrument Technique, 2013, 32(4): 23-25. (in Chinese)
- [14] 何迪, 李帅, 刘晓鹏, 等. 退火处理对 MOCVD 氧化铝薄膜成分、晶型及微观结构的影响[J]. 稀有金属, 2012, 36(5): 762-766.
HE Di, LI Shuai, LIU Xiaopeng, et al. Influence of thermal annealing on composition, morphology and crystalline phase of alumina film deposited by MOCVD [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 36(5): 762-766. (in Chinese)

(编辑: 张宝玲)