

·光电器件与材料·

高温光纤传感器传感头材料

魏林¹, 王高², 高志强¹, 曾强¹, 赵辉¹

(1. 中北大学信息与通信工程学院, 山西太原 030051; 2. 中北大学仪器与动态测试教育部重点实验室, 山西太原 030051)

摘要:热辐射高温光纤传感器是以光纤纤芯的热点所产生的黑体辐射现象为基础来传感温度的一种器件, 对于传感器而言关键的是传感头材料。通过对热辐射测温原理进行理论分析, 并简单阐述了高温光纤传感器的工作原理及传感头材料的特点, 进而提出了三种高温传感头材料, 并对其材料的结构和性能进行了深入的研究, 特别是用于超高温测试的氧化锆晶体传感头材料。

关键词:光纤高温传感器; 传感头; 氧化锆

中图分类号: TP212.4⁺4; TN253

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2011)02-0056-05

Sensing Head Materials of High Temperature Optical Fiber Sensor

WEI Lin¹, WANG Gao², GAO Zhi-qiang¹, ZENG Qiang¹, ZHAO Hui²

(1. College of Information and Communication Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Key Laboratory of Instrument Science & Dynamic Measurement Ministry of Education, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Thermal radiation high temperature optical fiber sensor is a device sensing temperature based on the phenomenon of blackbody radiation generated by the hotspot in the core of optical fiber. The material of sensing head is the key to the sensor. Three kinds of materials for sensing head are presented via theoretical analysis for principle of thermal radiation temperature measurement, illustration of the working principle of high temperature optical fiber sensor and the characteristics of materials of sensing head. The structures and performance of these materials are further researched, particularly for the material of zirconia crystal sensing head for superhigh temperature detecting.

Key words: high temperature fiber sensor; sensing head; zirconia

温度的测量与控制在工业生产、国防军事等领域具有十分重要的作用。如炼钢行业的热风炉炉体^[1]、燃气发动机喷射火焰、火箭及导弹燃气射流和超燃冲压发动机燃烧室等许多研究对象需对其燃烧场温度进行高温精确测量^[2]。目前, 高温测量使用的传统温度传感器是由贵金属制造的热电偶传感器来完成, 但在高温状态下抗氧化能力比较差, 长期使用会产生较大误差, 特别是在一些腐蚀性气体的环境下工作, 会有腐蚀、脆化等现象, 这使

热电偶使用寿命急剧缩短, 实际生产中需频繁地更换传感器来完成测量。另外在许多特殊环境和要求如高电压、强电磁、易燃易爆环境及快速动态测量中, 传统温度传感器难以进行有效的实时测量, 如在高频加热炉、微波加热炉内无法实现测温。

近年来随着光纤辐射测温技术的发展, 为高温测试提供了一种更为理想的手段, 热辐射光纤温度传感器^[3]就是用光纤内产生的热辐射来传感温度的一种器件, 它以光纤纤芯的热点所产生的黑体辐射

收稿日期: 2011-01-07

基金项目: 山西省研究生优秀创新项目(20103078)

作者简介: 魏林(1985-), 男, 山西长治人, 硕士研究生, 主要从事光电检测技术研究。

现象为基础,光纤本身作为一种待测温度的黑体腔,若光纤与其周围环境处于热平衡状态,则光纤辐射特性确定的光纤温度就是环境温度。但在进行高温测试时,普通的石英光纤受限于自身熔点的限制,用其研制的光纤温度测试仪在高温领域很难有所作为。通过对光纤高温传感器传感头的热辐射特性进行理论分析,并对比几种高温单晶材料进行对比分析,从而很好地解决了这些问题,并在此基础上研制的新型光纤高温传感器及光纤测温仪,为其实用化奠定了基础。

1 高温光纤传感器

1.1 热辐射测温原理

热辐射,即物体中的原子、分子受热激发而发射电磁辐射的现象,当物体的温度高于绝对零度($T>0\text{ K}$)时,理论上讲物体都存在热辐射。热辐射能力的大小与物体的温度、材料辐射系数等有关,辐射高温光纤传感器的理论基础就是黑体辐射的普朗克辐射定律^[4]。普朗克辐射定律揭示了真空中黑体的单色辐射能量 $E_b(\lambda, T)$ 随波长 λ 的分布规律,其表达式为

$$E_b(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 [\exp(C_2/\lambda T) - 1]} \quad (1)$$

其中, C_1 、 C_2 分别是第一、第二普朗克常数, $C_1 = 3.7418 \times 10^8 (\text{W} \cdot \mu\text{m}^4/\text{m}^2)$; $C_2 = 1.43879 \times 10^4 (\text{W} \cdot \mu\text{m}^4/\text{m}^2)$ 。由式(1)表示的辐射能量 $E_b(\lambda, T)$ 与波长 λ 、温度 T 的关系直观地表示如图1、图2所示。

由图1、图2可以看出:辐射强度随着温度的升高而迅速增加,温度越高,单色辐射强度越大,但在短波段的增长速度比长波段的要快;当温度一定

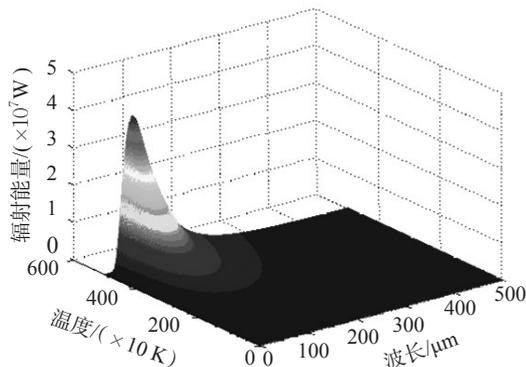


图1 黑体单色辐射强度与波长和温度的关系

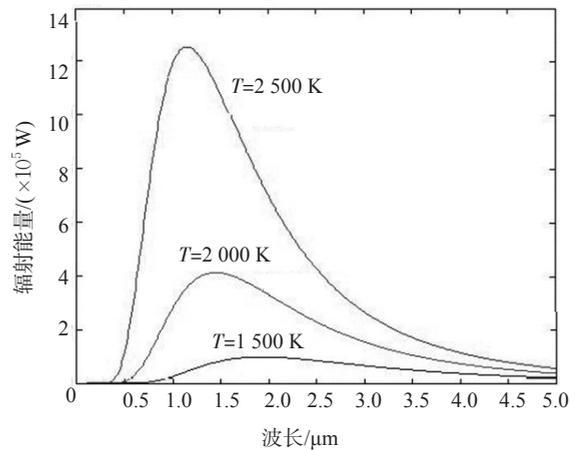


图2 辐射强度和波长的关系

时,单色辐射强度随波长的不同按一定规律变化,在变化中存在一个波长,当温度升高时该波峰向波长短的方向移动,即温度越高,单色辐射强度幅值对应的波长越短。辐射测温即是依赖辐射强度随温度升高而增大这一关系来确定被测温度值的。但普朗克辐射定律反映的是理想黑体的辐射情况,而实际存在的物体都不是理想黑体,且辐射特性差异较大,对于固体的热辐射,热辐射的吸收和发射作用对于非透明固体都发生在物体表面的薄层内,当热辐射穿过厚度为 $0.025 \sim 0.035 \mu\text{m}$ 的金、铂等金属薄膜时其强度大大衰减,并减小到原来入射强度的十分之一左右。薄膜的厚度很小,非透明固体对热辐射的吸收与发射只在表面进行,热辐射不能穿透非透明固体,所以固体辐射有时也称为表面辐射。一般情况下遇到的热辐射主要在红外区,而在该波长范围内,物体的辐射特性一般随波长没有太大变化,可近似认为黑度 $\varepsilon(\lambda, T)$ 与波长无关,即 $\varepsilon(\lambda, T) = \varepsilon(T)$,则式(1)可简化为

$$E(\lambda, T) = \frac{\varepsilon(T)C_1}{\lambda^5 [\exp(C_2/\lambda T) - 1]} \quad (2)$$

式(2)称为灰体的普朗克定律,热辐射满足这个定律的物体称为灰体,而实际表面辐射非常接近灰体辐射,实际中的灰体是在透明的单晶光纤上镀制几层耐高温不透明的固体材料来制作黑体腔,并以此来制作光纤高温传感器及光纤测温仪。

1.2 光纤高温传感器工作原理

光纤高温传感器的工作原理^[5]是由黑体辐射腔感受被测物体的温度,发射出辐射信号,光纤传感头接收到黑体辐射腔发射的辐射信号,经传输光纤

传输到光电检测系统,经数据处理最后在显示系统上进行显示。系统结构图如图3所示。

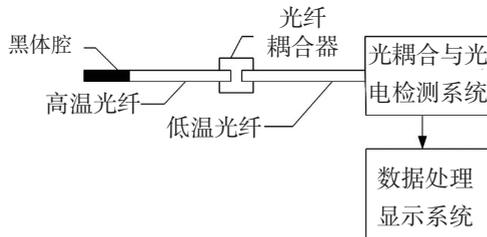


图3 光纤高温光纤传感器系统结构示意图

传感器置于待测温度点上,黑体腔感温形成一个辐射源,沿高温光纤传播。波长为 λ 的辐射通量 $\Phi(\lambda, T)$ 由普朗克黑体辐射定律决定,高温光纤一方面传输辐射能量,另一方面通过光纤耦合器与低温光纤进行耦合并继续传输辐射信号,低温光纤传输的辐射光信号经光电探测器转变为电信号并放大,有存储测试装置采集数据,经数据处理,在显示系统上进行实时显示。

为了应对恶劣的测温环境,光纤高温传感器的黑体腔传感头应能适应高压、强冲击等外在因素的破坏,因此必须制作理想的黑体腔探头,另外高温黑体腔的热辐射特性直接决定了光纤温度传感器的各种性能,是研制光纤高温传感器的基础。

1.3 黑体腔探头

黑体腔探头是热辐射光纤测温中的辐射敏感元件,是光纤高温传感器的重要部件之一,其制作是在高温光纤上镀制一定材料的薄膜层,使腔体的辐射特性接近于普朗克辐射定理所述的理想黑体的辐射特性,这样形成的黑体腔就是所使用的黑体腔探头。

理想的黑体腔探头是制作光纤高温传感器的重要保障,而理想的传感头材料则是制作黑体腔探头的关键,因为传感头材料的选择决定了光纤高温传感器的测温上限、动态响应和使用寿命等,从而直接影响测温精度及稳定性。因此制作黑体腔探头的传感头材料应具备以下特点:(1)自身熔点高,耐高温,在高温下具有稳定的物化性能,如高温下对有机酸和酸性气体以及对碳都有很好的抗腐蚀性等,以保证达到所需要的测温上限;(2)热容量及其被测物体之间的传热热阻足够小,热惯性小,使其对被测温度的响应滞后误差可以忽略;(3)结构尺寸可以加工到很小,使其不仅具有高的空间分辨

率,并且减小对被测温度场的干扰。

2 高温传感头材料

通过对高温光纤传感器的性能及热辐射特性进行理论研究,并分析制作黑体腔探头的传感头材料所具备的条件,提出下面几种晶体材料来进行研究。

2.1 镁铝尖晶石($MgAl_2O_4$)

镁系化合物是极为重要的化学工业品,在化工、冶金、环保、建材、医药、食品、电子等行业具有广泛的用途,其中消耗量最大的是耐火材料级氧化镁,而单晶氧化镁就是一种很好的耐火材料^[6]。单晶氧化镁是指MgO含量在99.95%以上,具有极强的耐高低温(高温2 500 °C,低温-270 °C)、抗腐蚀性、绝缘性、良好的导热性和光学性能(光波长在200~2 000 nm透过率92%,光波长在2.5~7 μm 时透过率大于92%)、无色透明的晶体。

根据研究单晶氧化镁材料的许多性能可以通过掺入不同稀土氧化物进行调节,如掺入4%稀土氧化物的尖晶石具有非常致密的微晶结构,当不参加任何稀土氧化物时的微晶颗粒尺寸为15~20 μm ,添加氧化镱和氧化镧后为10~15 μm ,添加氧化钇后为20~25 μm 。另外 $MgAl_2O_4$ 就是用氧化镁和氧化铝为原料合成的掺杂稀土氧化物的镁铝尖晶石。

镁铝尖晶石(一般简称尖晶石)的化学式为 $MgAl_2O_4$ (缩写为MA),是尖晶石结构,在所有的尖晶石类结构中,氧原子是等同的,以立方密堆积排列。在 $MgAl_2O_4$ 中,由于氧离子比阳离子大得多,铝和镁的金属离子分别按一定的规律插入在 O^2- 最密堆积形成的八面体和四面体空隙中,并保持电中性。 $MgAl_2O_4$ 中MgO含28.3%,Al占20.371.7%。如图4所示,尖晶石仅是 $MgO-Al_2O_3$ 二元系中的一个化合物,其熔点为2 135 °C,系统中形成两个低共熔体,热膨胀系数小、热导率低、热震稳定性好、抗碱侵蚀能力强的高温耐火材料。在尖晶石—方镁石和尖晶石—刚玉分二元系统中,两个低共熔体的组成分别为77/23和11/89,其共熔温度的分别为2 050 °C和1 925 °C。由图4可以看出,在高温下方镁石在尖晶石的溶解度可达最大值10%,刚玉在尖晶石的溶解度更高。在1 900 °C以上时,固溶量可以达到20%以上。

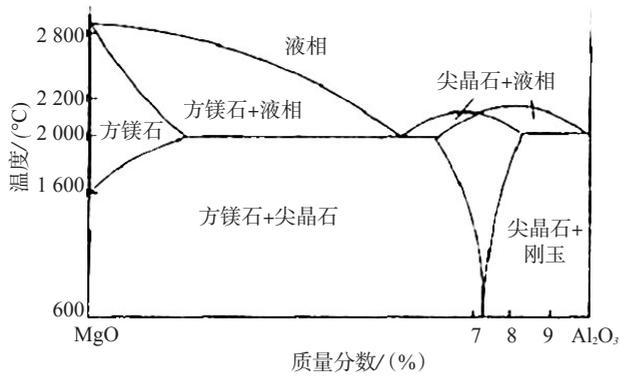


图4 MgO-Al₂O₃二元系相平衡图

在镁铝尖晶石构造中,Al-O、Mg-O之间都是较强的离子键,且静电键强度相等,结构牢固。因此,镁铝尖晶石晶体的饱和结构使其具有良好的热震稳定性能、耐化学侵蚀性能和耐磨性能,能够在氧化或还原气氛中保持较好的稳定性,并且具有良好的机械性能和光学性能^[7],如图5所示。但是在合成镁铝尖晶石时,会伴有5%~8%的体积膨胀对产品性能造成不良影响,而且其再结晶能力差,很难合成致密的镁铝尖晶石制品。

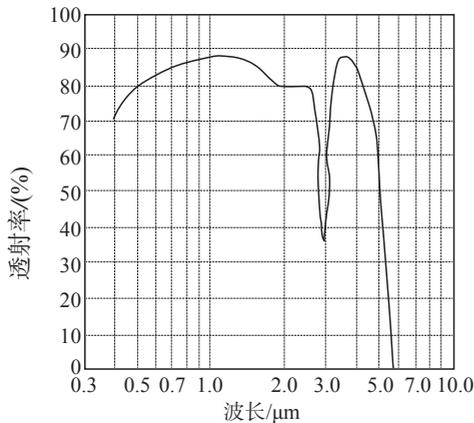


图5 镁铝尖晶石的透射率,厚5.44 mm

2.2 蓝宝石

蓝宝石晶体是自然界中最硬的氧化物晶体,是氧化铝最基本的单晶形态,具有良好的抗腐蚀性^[8]。它具有良好的光学性能,单晶蓝宝石晶体为六方晶结构,蓝宝石晶体可满足高温高压及高腐蚀环境下进行偏振测温需求,机械强度高,本质绝缘,耐腐蚀,在0.3~4.0 μm波段范围内透光性很好,熔点高达2 045 °C,是一种优良的近红外光学材料,蓝宝石单晶光纤既具有蓝宝石单晶的优良特性又有光波导的特点,使它在高温光纤传感和近红外传能等领域具有很好的应用前

景。在高温传感领域目前已研制成宽测温范围、高精度、高分辨率、宽频带的蓝宝石单晶光纤高温计。

α -Al₂O₃属六方晶系,其结构是O²⁻的六方紧密堆积,Al³⁺离子填充在由O²⁻形成的八面体的三分之二的空隙中,单位晶胞为锐角菱面体。具有很好的物理稳定性,其熔点高达2 045 °C,莫氏硬度为9,热稳定性好,热导电率比较大。在可见光及近红外区域,具有很好的光传输特性,在波长为900 nm处,理论损耗仅为2 × 10⁻⁵ dB/m,其透射光谱图如图6所示。

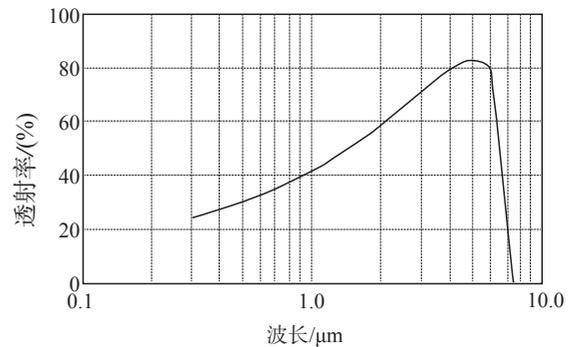
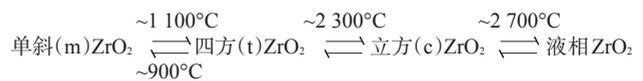


图6 α -Al₂O₃晶体的透射谱

α -Al₂O₃晶体在常温下具有很高的机械性能,但随着温度的升高而明显下降,在制作高温传感器时必须给单晶光纤设计合适的保护套筒,另外晶体具有非常好的化学稳定性,几乎不溶于水、强酸和碱溶液。

2.3 氧化锆晶体

氧化锆是一种十分重要的结构和功能材料,具有非常优异的物理和化学性能,其作为新型材料发展和应用越来越显示其重要地位。氧化锆是一个多晶相体系,纯氧化锆(ZrO₂)在不同的温度范围内通常表现为不同的晶系:单斜、四方和立方,如下所示



纯氧化锆晶相转变过程是可逆的,ZrO₂由单斜向四方结构转变时,通常温度在1 100 °C左右开始转变,但是在冷却时,四方ZrO₂向单斜ZrO₂转变时,由于单斜ZrO₂晶核形成困难,转变温度在900 °C左右开始转变,因此会出现温度的滞后现象。而温度上升到2 300 °C后,四方ZrO₂向立方ZrO₂转变,但温度下降后,立方ZrO₂会变成四方ZrO₂,室温下纯的四方氧化锆和立方氧化锆晶体无法稳定存

在。而在室温下纯的氧化锆是通过掺杂适当的氧化物(如CaO、MgO、Y₂O₃、CeO₂等),保持四方和立方结构的氧化锆固溶体稳定存在。这些稳定的四方和立方氧化锆固溶体具有优良的电学、光学及力学性能,它们在燃料电池、高温传感器、结构和耐磨部件等方面都显示了良好的应用前景。

在2370~2680℃范围内纯氧化锆呈现立方萤石结构,晶格内每个Zr原子与8个O原子等距离配位,每个Zr原子与4个O原子是四面体配位,这种结构中,Zr⁴⁺离子形成面心立方紧密堆积,O²⁻离子也为简单的立方堆积,Zr⁴⁺离子处于O²⁻离子简单立方体的体心位置,其配位数为8。阴离子处于Zr⁴⁺离子四面体中心位置,其配位数为4。在O²⁻离子形成的简单立方体中,只有一半体心位置被Zr⁴⁺离子占据,因此,单位晶胞中心有空位出现。正是这种空位的出现,导致在常温下纯氧化锆立方晶体无法稳定存在,需在ZrO₂晶体中添加某种氧化物与之形成稳定的固溶体,但要求添加氧化物的阳离子半径与Zr⁴⁺半径相近、性质相似并且化合价要小于4+,这样才有可能形成位置稳定的固溶体。研究指出一些氧化物可以和ZrO₂形成固溶体,如:Y₂O₃、CaO、MgO等,其中Y³⁺(0.96埃)的离子半径最接近Zr⁴⁺离子半径(0.82埃),形成的Y₂O₃-ZrO₂固溶体比较完全,稳定效果最好。这种完全稳定的立方氧化锆固溶体,具有强度高、硬度大、化学性能稳定、光学透过率高、高温下有一定的导电能力。

2.4 对比分析晶体材料

上述3种晶体材料都是新型功能材料,自身都有很高的熔点,并且具有耐高温、耐腐蚀、抗冲击、高强度及良好的电绝缘性能等优点,又具有良好的光学性能,在可见光及近红外波段具有良好的透过率。是制作热辐射光纤高温传感器传感头的理想基本材料,但是现实中制作光纤高温传感其最成功的材料还是蓝宝石材料,并且已有成形的蓝宝石光纤高温传感器产品,另外镁铝尖晶石再结晶时会伴有5%~8%的体积膨胀,现实中很难合成致密的镁铝尖晶石制品,从而大大制约了用其来制作光纤高温传感器。

近年来,随着测试温度的提高(大于2000℃),现在已成形的蓝宝石光纤高温传感器产品现已无法完成其测试,氧化锆作为近几年发展起来的一种

新型光学材料,已越来越多地被应用到光纤高温传感器的研究中,由于其自身的高熔点特性,用其研制的高温传感器在理论上完全可以在测试条件恶劣,表面温度高(>2000℃),伴有高压和高速气流等环境下进行高温测量。

3 结论

镁铝尖晶石作为一种功能光学材料,由于其理化性能与蓝宝石非常接近,但是其硬度比蓝宝石小,且实际的生长中因其自身在生长中伴有的体积膨胀,现实中很难生长出致密结构的镁铝尖晶石制品,虽然熔点2500℃大于蓝宝石,但是却小于氧化锆的2700℃,因此用其制作光纤高温传感器如非特别需求很难应用到实际生产中,而实际中正由于高品质镁铝尖晶石的生长困难,前期都是在进行探索性的研究,而测温的上限温度并不高。但是用蓝宝石制作的光纤高温传感器产品已成型,并已用到冶金、炼钢等高温测试领域的实际生产中。例如20世纪浙江大学研制的Model-S101型蓝宝石光纤高温测试仪用在中频电加热石英管控制炉上实测的最高温度达1880℃等。随着测温领域的深入发展,受限于测试温度上限的要求,用氧化锆单晶光纤制作的光纤高温传感器也在研究中,我国浙江大学等已在此领域做了大量的工作。

参考文献

- [1] 张刚. 光电高温传感器在热风炉上的应用[J]. 科技创新导报, 2008(4):104-105.
- [2] 郭予权. 兵器瞬态测温技术的现状及发展方向[C]//中国兵器工业学会测试技术瞬态测试技术研究会会议论文集, 1991.
- [3] R R Dils. High Temperature Optical Fiber Thermometer [J]. Journal of Applied Physics, 1983(3).
- [4] 李兵, 郑魏. 黑体腔光纤高温传感器的原理与应用[J]. 传感器与仪器仪表, 2007(23):159-160.
- [5] 王高, 周汉昌, 李仰军. 蓝宝石光纤瞬态高温传感器技术研究[J]. 传感器世界, 2004, 12:16-18.
- [6] 范恩荣. 高温传感器材料——掺稀土氧化物的镁尖晶石陶瓷制备[J]. 佛山陶瓷, 2003(3):28-30.
- [7] (日)若木守明, 周海宪, 程云芳. 光学材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010:175-178.
- [8] 童利民. 高温单晶光纤与光纤高温传感器及其应用[D]. 杭州: 浙江大学, 1997.