

УДК 621.315.612

ДЛИТЕЛЬНАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ И КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТРУБЧАТЫХ ПАКЕТОВ Mo—AlN—Mo

Кобяков В.П. (Институт структурной макрокинетики РАН)

Используемые в термовакuumных, теплофизических и энергетических устройствах электроизоляционные гермоводные узлы на базе многослойных металлокерамических пакетов в рабочих условиях подвергаются интенсивному тепловому воздействию. Наряду с этим в некоторых случаях они работают к тому же в коррозионно-активных средах. Термическая и коррозионная стабильность металлокерамических пакетов с электроизоляционным слоем из оксида алюминия описана в работах [1—3]. Однако подобной информации для пакетов с электроизоляционным слоем из нитрида алюминия нет. В настоящей работе приводятся результаты исследования длительной термической и коррозионной устойчивости таких пакетов, а также рассматриваются структурные изменения нитридной керамики и зоны контакта между металлом и керамикой.

Металлокерамические пакеты Mo—AlN—Mo изготавливали по газофазной технологии. Слой нитридной керамики на трубчатых подложках диаметром 20 мм из чистого молибдена (марки МЧВП) формировали путем термической диссоциации мономиниаката хлорида алюминия при 1550 К [4]. Для следующего формирования молибденового чехла использовали процесс восстановления пентахлорида молибдена водородом. Трехслойные пакеты испытывали на вакуумную плотность, после чего разделяли так, чтобы сформировать измерительную ячейку с охранными кольцами, как это видно на рис. 1. Чехол разделяли путем проточки до вскрытия керамического слоя. До разделки с обоих концов трубчатого изделия отрезали кольца, которые после изготовления торцевых шлифов служили контрольными образцами с исходной структурой керамики.

У взятых для испытания пакетов предварительно измеряли термическое сопротивление при различной температуре [5]. Испытания на тепловом вакуумном стенде позволяли контролировать электросопротивление пакетов в вакууме и паре цезия при температуре до 1200 К. Образцы испытывали в печи с вольфрамовым нагревателем в виде трубки с толщиной стенок 50 мкм. Микроструктурные исследования выполняли на металлографическом микроскопе МИМ-7. Вакуумную плотность пакетов до и после испытаний контролировали гелиевым теченскалем ПТИ-10.

Результаты испытаний приведены на рис. 2. Удельное объемное электросопротивление керамического слоя измеряли при температуре чехла пакета 1000 К. Напряжение постоянного тока между металлическими слоями составляло 3 В (см. рис. 1). При вакуумных испытаниях остаточное давление в системе составляло 10^{-5} Па. Парциальное давление пара цезия поддерживали в пределах 120—150 Па.

Начальное увеличение удельного электросопротивления пакета, особенно заметное в случае цезиевых испытаний (кривая $\bigcirc$ на рис. 2), по-видимому, связано с процессами очистки керамики от влаги и поверхностных загрязнений. После стабилизации измеряемой характеристики «вакуумный» уровень электросопротивления нитридной керамики составил $\sim(1-3) \cdot 10^6$ Ом·м, что соответствует данным для нитридной керамики, полученной прессованием и спеканием порошка нитрида алюминия [6]. «Цезиевый» уровень электросопротивления из-за утечек по поверхности [7] при-

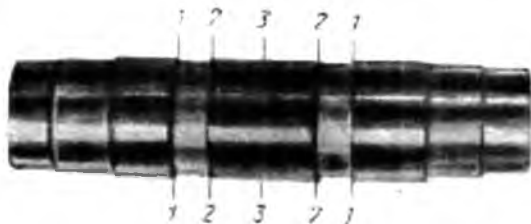


Рис. 1. Внешний вид пакета Mo—AlN—Mo , подготовленного для электро- и теплофизических испытаний: 1—1, 2—2, 3—3 — линии разреза после испытаний для проведения микроструктурных исследований

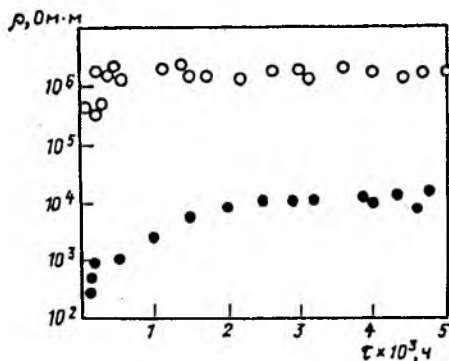
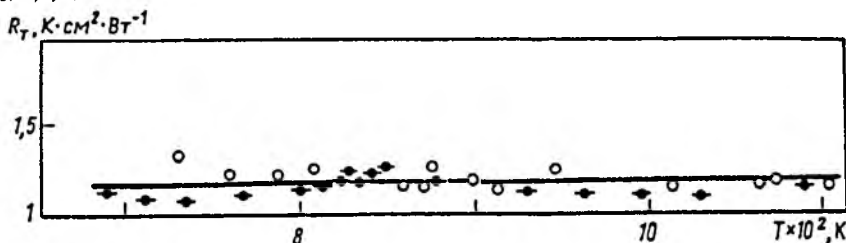


Рис. 2. Длительные термические испытания в вакууме ($\bigcirc$) и цезиевом паре ($\bullet$) пакета Mo—AlN—Mo

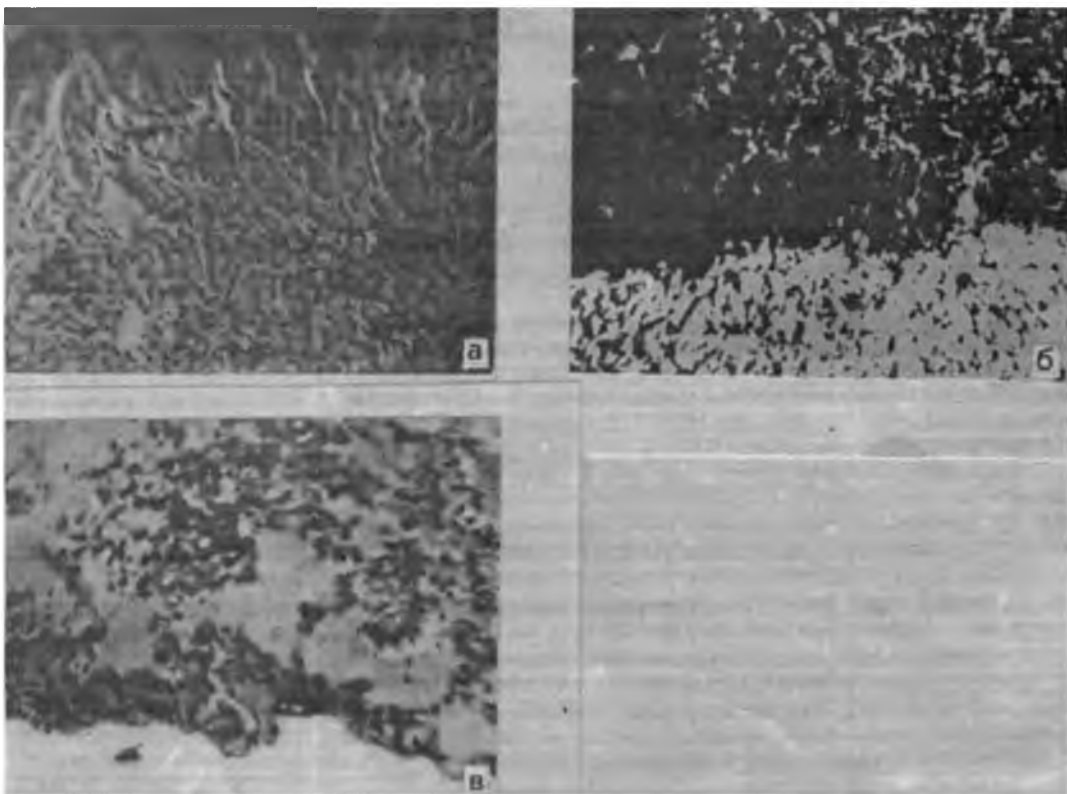
близительно в 100 раз ниже, но достаточен для применения таких пакетов в качестве электроизоляционных гермоводных узлов в приборах и устройствах с цезиевым заполнением. Важно, что электросопротивление пакета сохраняется на протяжении времени испытаний, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости нитридной керамики в условиях высокотемпературного воздействия чрезвычайно коррозионно-активной среды, каковой является цезиевый пар.

После завершения длительных цезиевых испытаний контролировали вакуумную плотность исследуемых пакетов и повторно измеряли температурную зависимость термического сопротивления. Представленные на рис. 3 результаты подтверждают данные о низком термическом сопротивлении и свидетельствуют о необычайно высокой термостойкости пакета Mo—AlN—Mo . Термическое сопротивление пакетов после испытаний фактически не отличается от исходного состояния. Не нарушается и их вакуумная плотность. При этом надо учесть, что в ходе испытаний было проведено шесть плановых и два внеплановых термоудара. Плановые термоудары были связаны с ежемесячной профилактикой стендового оборудования, внеплановые — с отключениями в сети. Во всех случаях отключение было резким, а вывод на режим осуществлялся в течение 30—40 мин.

Результаты исследования микроструктуры пакетов до и после длительных испытаний представлены на рис. 4. Для сравнения даны микрофотографии исходного состояния структуры нитридного керамического слоя (рис. 4, а, б).



Р и с. 3. Температурная зависимость термического сопротивления ($R_T = 1/k$, где k — коэффициент теплопередачи) пакета с электроизоляционным слоем из нитрида алюминия до (○) и после длительных цезиевых испытаний (●)



Р и с. 4. Микроструктура керамического слоя в пакете Mo—AlN—Mo после формирования молибденового керамического слоя ($\times 1350$) (а) и молибденового чехла ($\times 960$) (б), после длительных испытаний в цезиевом паре и двукратного измерения температурной зависимости термического сопротивления ($\times 960$) (в)

Судя по микрофотографии на рис. 4,а, слой нитридной керамики относится к композитному типу [8]. На этой микрофотографии, полученной при большом увеличении, хорошо видна «бимодальная» структура керамического слоя, состоящего из двух кристаллических форм нитрида алюминия — мелкокристаллической матрицы и нитевидных кристаллов, пронизывающих эту матрицу. В обоих случаях с помощью рентгенофазового анализа идентифицируется нитрид алюминия со структурой вюртцита. Механизмы одновременной кристаллизации обеих форм нитрида алюминия с приблизительно одинаковой скоростью в узком температурном интервале ~1550 К подробно обсуждаются в работах [4, 8].

После газофазного нанесения на керамический слой молибденового чехла и связанного с этим дополнительного прогрева керамического слоя при температуре ~1400 К в течение 5 ч структура нитридной керамики немного изменяется, как это видно на рис. 4,б. Происходит фрагментация нитевидных кристаллов нитрида алюминия. Однако при этом не образуется пористости ни внутри слоя, ни на границе между керамическим слоем и металлическими слоями.

После испытаний пакеты разрезали по сечениям, указанным на рис. 1. При сравнении рис. 4,б и 4,в видно, что в результате длительных испытаний при 1000 К произошло дальнейшее спекание и существенное укрупнение структурных составляющих. Однако и в этом случае пористость не возникает ни в керамическом слое, ни между слоями. При этом необходимо иметь в виду, что пакет не только прошел длительные испытания в среде цезиевого пара, но и дважды подвергался измерению температурной зависимости термического сопротивления, при этом по ходу испытаний и измерений наблюдалось многократное термоциклирование.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что изготовленные по газофазной технологии многослойные металлокерамические пакеты с электроизоляционным слоем из нитрида алюминия имеют высокие электро- и теплофизические свойства, высокую термическую и коррозионную устойчивость по отношению к цезиевому пару, вакуумную плотность, а также высокую термостойкость. Они сохраняют все эти свойства после термических испытаний в течение 5000 ч как в условиях вакуума, так и в среде цезиевого пара.

Автор благодарен сотрудникам Сухумского ФТИ Е.В. Циктишвили, С.П. Митрофановой, Л.А. Лозбиной, Ю.Л. Попенко, И.И. Антипиной, Г.Э. Мургулия, принимавшим участие на разных этапах выполнения экспериментальной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belousenko A.P., Lanin A.G., Nikolaev Ju.V. et al. Metal-ceramic units of thermionic converters. — In: Trans. Thermionic Energy Conversion. 2nd Specialist Conf., may 3—7 1993, Goteborg, Sweden, Publ. Chalmers University of Technol., Goteborg, Sweden, 1993, p. 15.
2. Герасимов Л.Ф., Янюк Б.И. Об устойчивости в парах щелочных металлов материалов, используемых в высокотемпературных металлокерамических узлах. — Электронная техника. Материалы, 1967, № 3, с. 125—139.
3. Hargreaves F., Mayo T., Thomas A. A study of the long-term compatibility of thermionic converter materials with caesium. — J. Nucl. Mater., 1966, v. 18, № 2, p. 212—218.
4. Кобяков В.П. Связь термодинамических и технологических параметров процесса получения нитрида алюминия газофазным методом со структурой и свойствами продукта. — Неорг. мат., 1994, т. 30, № 3, с. 371—374.
5. Кобяков В.П. Влияние морфологии слоев газофазного нитрида алюминия на термическое сопротивление цилиндрических пакетов Mo—AlN—Mo. — Инж.-физ. журн., 1995, т. 68, № 6.
6. Рубашов М.А., Бердов Г.И., Гаврилов В.Н. и др. Термостойкие диэлектрики и их спай с металлами в новой технике. М.: Энергоатомиздат, 1980. 246 с.
7. Шахтахтинский Т.И. Экспериментальное исследование разряда по поверхности напыленного корундового покрытия, находящегося в аргоне с примесью азота. — Теплофиз. выс. темп., 1968, т. 6, № 2, с. 346—348.
8. Кобяков В.П. Взаимосвязь морфологии и химического состава покрытий из нитрида алюминия, полученных осаждением из газовой фазы. — Неорг. мат., 1994, т. 30, № 5, с. 642—645.

Поступило 17.03.94

В окончательной редакции 26.06.95