

高压绝缘氧化铝陶瓷涂覆层组织结构分析

The Microstructures of Coats for High-voltage Insulated α - Al_2O_3 Ceramics

郑家贵¹, 蒋立新², 曾家玉¹, 周 辉², 蔡亚平¹, 罗四维², 周心明¹

(1 四川大学材料科学系, 成都 610064; 2 中国工程物理研究院应用电子研究所, 绵阳 621900)

ZHENG Jia-gui¹, JIANG Li-Xin², ZENG Jia-yu¹, ZHOU Hui²,
CAI Ya-ping¹, LUO Si-wei², ZHOU Xinming¹

(1 Department of materials science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2 Institute of Applied Electronics, CAEP, Mianyang 621900, China)

摘要: 用不同配方的 Mn、Cr、Ti 混合物涂覆 α - Al_2O_3 绝缘陶瓷表面, 在适当条件下进行热退火处理, 观测了各样品的二次电子发射系数, 表面电阻率, XRD。发现涂层与陶瓷基体间相互扩散, 结合紧密, 有平整的表面组织结构, 形成不同新相与原 α - Al_2O_3 混合的表面; 样品表面电阻率降低, 二次电子发射系数降幅达 60% ~ 65%。涂覆处理有利于提高真空绝缘子抗表面闪烁, 耐高压击穿的能力。

关键词: 涂覆处理方法; 氧化铝; 绝缘陶瓷; 微结构

中图分类号: TG174.453 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 01-0015-04

Abstract: The mixed coats of Mn, Ti and Cr were applied to α - Al_2O_3 insulated ceramics surface, followed by heat treatment under special conditions. The secondary electron emission coefficient, surface resistivity, XRD and surface morphology of the samples were observed. It is found that the new phases form because the coats penetrate into and mix with the original α - Al_2O_3 during the heat treatment, which results in the denser and smoother surface. The surface resistivity of all the samples decrease, and the decreases in their secondary electron emission coefficient reach 60% ~ 65%. This is helpful for increasing the resistance to surface flashover and the high-voltage breakdown strength of solid insulators in high-vacuum.

Key words: coating treatment method; alumina oxide; insulated ceramic; microstructure

在能源、宇航和高能物理等研究领域, 真空中绝缘体的高压应用极为重要, 例如, 高压真空断路器, 高功率电导开关, 高功率速调管以及空间飞行器系统都要承受高电压作用。一个普遍的问题是, 桥接真空隙的绝缘固体耐高压击穿能力普遍低于隙宽相同的单纯真空隙, 而绝缘体本身的体击穿耐压强度往往高于同尺寸的真空隙, 伴随击穿过程, 绝缘体表面有显著的放电闪烁现象。因此, 提高绝缘体耐高压, 抗表面闪烁能力成为亟待解决的问题。

高真空下绝缘子电击穿现象很早就引起了人们的重视, R. Harley 对早期的研究进行了评述^[1], 人们研究了桥接真空隙的绝缘子击穿前发生的现象, 如漏电, 气体释放和辉光亮点, 电极与绝缘材料的表面光洁度, 几何结构, 气压等影响击穿的因素。一些研究者还研究了绝缘体的表面荷电, 预施电压作用, 表面吸附气体及高压下绝缘体表面闪烁的特征。然而关于绝缘子击穿和表面闪烁形成的机制却存在着相当大

的分歧^[2], 提出了各种模型, 如二次电子发射雪崩, 电子激发气体脱附, 在表面下的电子级联形成的碰撞电离, 热释电子发射和电介质极化等。Miller 归纳为两类基本理论: SEEA (二次电子雪崩) 和 ETRR (电子触发极化弛豫)^[2]。根据被普遍接受的二次电子雪崩理论, 部分三联接区 (电极、绝缘子、真空联接区) 场致发射的电子碰撞绝缘子表面, 通过二次电子发射产生额外的电子, 此过程继续发展成为二次电子雪崩, 最后导致绝缘子完全失压 (击穿)。

人们已经注意到绝缘固体材料的种类, 表面涂层^[3]、掺杂^[4]和改性处理^[5]等对表面闪烁, 损伤和耐压性能的影响。J D Cross 和 T S Sudachan^[6]等人研究了 Cu_2O 和 Cr_2O_3 涂层对真空中 Al_2O_3 陶瓷绝缘子表面闪烁的影响, 指出这两种涂料提高了绝缘子表面闪烁电压, 推测是因涂层降低了表面二次电子发射产额。H C Miller^[7]认为渗进绝缘子外表层的涂层优于仅滞留

于绝缘子表面的涂层, N C Jaitly^[8]等人发现在湿氢中(室温下氢通过水)焙烧氧化铝绝缘子能显著降低其闪烁电压, 接下来在干氢中焙烧可再提高其闪烁电压。然而这些研究仅限于宏观实验规律的认识, 对于绝缘体表面的微观组成, 结构和缺陷以及表面的电子能态, 对电子发射, 电荷积累进而导致宏观的表面闪烁等方面的研究报道上尚不多见。

我们研究了高压绝缘氧化铝陶瓷表面涂层的制作工艺, 表面微观结构、组分, 对二次电子发射系数的影响, 讨论了二次电子发射和表面闪烁的机制, 提出了增强真空绝缘子抗表面闪烁, 耐高压击穿能力的方法。

1 实验方法

1.1 样品制备

95 瓷(95% Al_2O_3 , 5% 其它, 如苏州土、 SiO_2 等)陶瓷样品是由中国工程物理研究院应用电子研究所提供, 烧成温度为 1620°C 。尺寸为 $\phi 40\text{mm} \times 4\text{mm}$, 将其磨成 $\phi 5\text{mm} \times 0.25\text{mm}$, $\phi 5\text{mm} \times 2\text{mm}$ 瓷片, 然后清洗, 烘干。涂层为 Cr/Mn/Ti 混合物, 其配方如表 1。为使涂层充分渗透, 并保证涂层呈氧化物而非金属态, 需对样品退火。对于 Mn/Ti、Mn/Cr/Ti、Mn/Cr 配方涂层的样品, 退火温度为 $1300 \sim 1350^\circ\text{C}$, 气氛为 H_2 , 保温 45min; 而对于 Cr_2O_3 样品, 退火温度为 900°C , 气氛为空气, 保温 8h。

表 1 涂层配方及热处理条件
Table 1 Coats composition and heat treatment conditions

样品	粉料配方	浆料浓度	涂层厚度/ μm	退火温度/ $^\circ\text{C}$	保温时间/min	气氛
2 [#]	Cr_2O_3	1 1 [*]	30	900	480	空气
4 [#]	6 3/Mn Cr	1 4	20	1300	45	湿氢+ 干氢
8 [#]	7 1/Mn Ti	1 1	30	1350	45	湿氢+ 干氢
9 [#]	3 3 2/Mn Ti Cr	1 1	30	1350	45	湿氢+ 干氢
12 [#]	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—
IV ₀	Ti	1 4	30	—	—	—
IV	Ti	1 4	30	1500	40	湿氢+ 干氢
V ₀	Mn	1 4	30	—	—	—
V	Mn	1 4	30	1350	45	湿氢+ 干氢

* 浆料粘合剂用去离子水, 其它配方用硝棉溶液。

1.2 性能测试

测量二次电子发射系数 δ 是用无油超高真空系统二次电子发射系数测试台, 采用双枪脉冲法, 由于测试装置的平衡电子枪不能提供大于 E_{p1} 能量的电子

束, 因而不能测量 $\delta < 1$ 的曲线部分; 表面电阻率的测量采用 ZC-39 型直流微电流高电阻测量仪, 为了保证样品与电极间的良好接触, 在样品上烧制了银电极; 用 Hitachi S-450 型扫描电镜观察形貌, 分析显微组织和晶粒度。用日本理学电机生产公司生产的 D/max-rA 型 X 光衍射仪测量样品的 X 射线衍射谱, 使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射进行 XRD 物相定性分析, 了解样品表面层微观物相组成。

2 实验结果

2.1 二次电子发射系数 δ

我们测量了 Al_2O_3 陶瓷样品及经涂覆, 退火处理后的二次电子发射系数 δ , 结果表明, 经过 Cr/Mn/Ti 涂覆处理后, 二次电子发射系数 δ 降低(如图 1)。其降低的幅度为 60% ~ 65%, E_{pm} 几乎相同, 在 $0.3 \sim 0.4\text{eV}$ 之间, $\delta-E_p$ 关系曲线相似。我们还注意到, 未经热处理的涂覆样品, δ 值低于经热处理的样品, 其中涂覆 Ti 和 Mn 的样品尤为显著(图 2)。这可能与表面金属化有关。

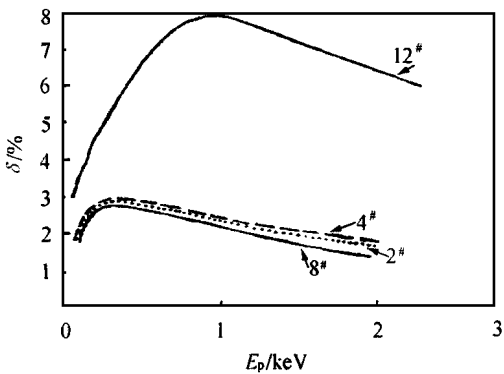


图 1 Al_2O_3 的 $\delta-E_p$ 曲线
Fig. 1 $\delta-E_p$ characteristics of Al_2O_3

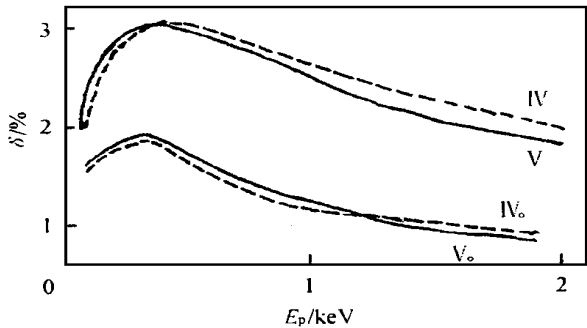


图 2 退火前后的 $\delta-E_p$ 曲线
Fig. 2 $\delta-E_p$ characteristics by heat treatment

2.2 SEM 表面形貌分析

图3给出了涂覆及热处理的 Al_2O_3 陶瓷样品的 SEM 照片, 未涂覆的氧化铝陶瓷样品 (12[#]), 表面结晶度高, 晶粒大小相差很大, 分布层次感强, 显示表面粗糙, 不致密, 孔隙率大。2[#] 是涂覆 Cr_2O_3 的样品, 在高倍放大下 (5000 \times) 都显现晶粒度均匀。颗粒细小致密, 孔隙率小, 表面平整的特征。混合 Mn、Ti 涂覆处理的样品 (8[#]), 其显微结构与涂覆 Mn 的相似,

呈现粗大针状体和层状结晶形态, 而涂覆 Mn、Ti 未经热处理的样品中未出现针状体, 我们推测, 针状体组织是 Mn 参与烧结过程的反应物。9[#] 样品经过 Mn、Ti、Cr 混合涂覆处理, SEM 显现 Ti 的掺入, 促成了晶粒长大。而晶粒间大量粘结成片的程度减少, 但仍有一定的显微缩孔存在。

综上所述, 所有涂覆处理的样品其表面粗糙, 不

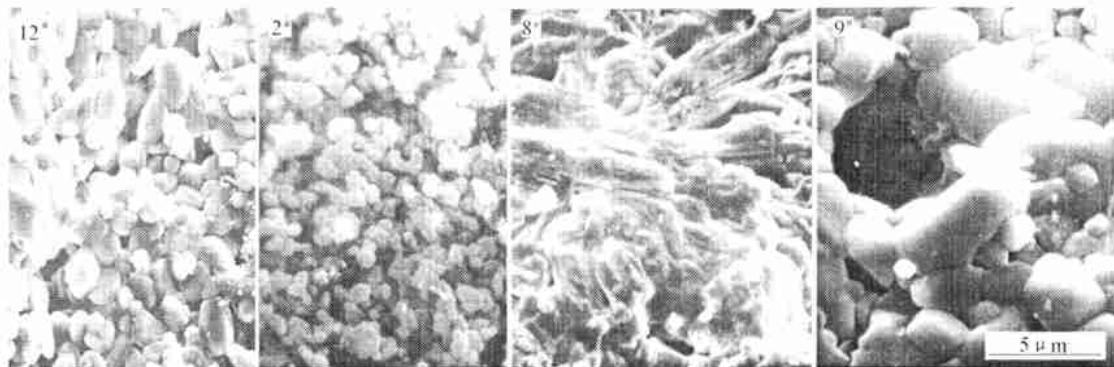


图3 Al_2O_3 及涂覆样品的 SEM 照片
Fig. 3 SEM photographs of Al_2O_3 and coats

致密和孔隙率大等都有不同程度的改善, 晶粒和组织形态上的明显不同表明涂覆处理样品在烧结过程中生成了新相。

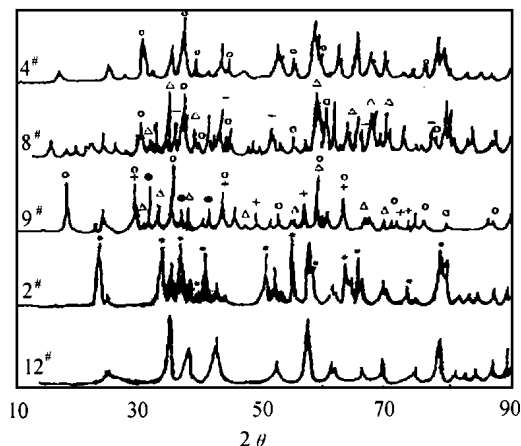


图4 Al_2O_3 及涂覆样品的 XRD 谱
Fig. 4 XRD pattern of Al_2O_3 and coats
 $\Delta\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ MnCrO_3 Mn_2TiO_4 * CrO_3

2.3 表面电阻率

我们测量了各样品的表面电阻率 (即方块电阻 R)。对同一样品的测量不少于三次, 对测量结果取平均值。结果表明, 所有涂覆处理样品的表面电阻率均较未涂覆的减少, 最多减小二个数量级, 涂覆 Mn、Ti 的样品显示, 随涂覆厚度增大, 或/和 Ti 含量增加,

表面电阻率相应减小。

2.4 XRD 分析

我们测量了典型样品的 XRD 图, 并由衍射谱确定物相 (图4)。结果表明, 2[#] 样品含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Cr_2O_3 两种物相; 4[#] 样品 (Mn/Ti 配方) 含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 MnAl_2O_4 两种物相; 8[#] 样品 (Mn/Ti 配方) 有四种物相: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MnAl_2O_4 、 Mn_2TiO_4 和 TiO_2 , 9[#] 样品 (Mn/Ti/Cr 配方) 没有明显的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征衍射峰, 其物相组成较复杂。

上述结果表明, 涂覆 Mn、Ti 及其混合物以及涂覆 Mn、Ti、Cr 混合物处理的样品, 均显示 Mn、Ti、Cr 掺入了基体, 并不同程度地生成了新相。

3 分析讨论

研究二次电子发射的机理, 对于探索绝缘子的表面闪烁和耐压机制有十分重要的意义。我们知道, 当一束原初电子射到固体表面时, 一部分将被表面势垒弹性地反射回来, 贡献给次级电流。进入固体内的原初电子, 一部分或受到卢瑟福散射, 或使晶格中的电子激发而损失一部子能量, 经散射并逸出表面, 成为非弹性反射的初级电子, 也贡献给次级电流。而受激发获得较大能量的电子称为内次级电子, 逸出表面而成为真正的次级电子, 内次级电子在向表面的运动中, 会受到电子, 声子, 杂质, 缺陷的相互作用, 可

能有一部分达不到表面而减少了次级电子发射产额。内次级电子向表面的运动过程遵守指数吸收规律, $n = n \cdot \exp(-\alpha r)$, 经实验测定, 一些金属的吸收系数 $\alpha \sim 10^6 \text{ cm}$ 。因此, 内次级电子的平均自由程约为 10 nm , 这意味着材料表层的物化状态是影响二次电子发射的关键。

据 XRD 和 SEM 的结果, Al_2O_3 绝缘子表面经 Mn 、 Cr 、 Ti 混合物涂覆, 加热退火后, 涂覆物与陶瓷基体的组成元素相互扩散, 其微观结构发生了变化, 形成了不同新相, 使表层和基体牢固结合, 降低了表面电阻率和二次电子发射系数。另外, 我们也注意到, Mn 、 Ti 、 Cr 涂覆处理还将引起价带顶向费米能级靠拢, 能隙减少, 而且会引起能隙中缺陷态、杂质态及表面态增多, 有利于非平衡载流子的跃迁, 从而减少二次电子发射系数 δ 。其结果我们将另文发表。

4 结论

高压绝缘子 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷表面用 Mn 、 Cr 、 Ti 混合物涂覆, 经适当温度退火后, 涂覆物与陶瓷基体间相互扩散, 生成不同新相与原 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合, 形成致密, 平整的表面组织结构; 表面电阻率减少, 有利于二次电子发射所积累的表面电荷泄漏, 遏制二次电子发射雪崩。因此, 高压绝缘子表面涂覆有利于提高真空绝缘子抗表面闪烁, 耐高压击穿能力。

参考文献

- [1] R Hauley. Vacuum, 1968, 18: 383.
- [2] H C Miller, et al. IEEE Trans Electr Insul, 1993, 28: 512.
- [3] T S Sudarshan, et al. IEEE Trans Electr Insul, 1976, 11: 32.
- [4] H Brettschneider. IEEE Trans Electr Insul, 1988, 23: 33.
- [5] N C, Jaitly, et al. IEEE Trans Electr Insul, 1987, 22: 447.
- [6] J D Cros, T S Sudarshan. IEEE Trans Electr Insul, 1974, 9: 146.
- [7] H C Miller. IEEE Trans Electr Insul, 1988, 23: 33.
- [8] N C Jaitly, et al. IEEE Trans Electr Insul, 1987, 22: 447.

基金项目: 中国工程物理研究院院外基金资助 (95025)

收稿日期: 2000-07-17; 修订日期: 2000-11-26

作者简介: 郑家贵 (1964-), 男, 汉族, 副教授。发表论文 40 余篇。联系地址: 四川大学材料系 (610064)

本文编辑: 孙常青

* * * * *

(上接第 11 页)

析出细小的 GP 区可以作为高温时效的基础, 使得与未经低温时效的合金相比, 经过低温时效合金的析出相尺寸要小。而在此合金中, 不论是否经过自然时效, δ 相淬火后就存在, 因此, δ 相不会因为自然时效的作

用使得其尺寸变小。另外, 由于温度低, 与未经自然时效相比, 经过室温长时间的时效 δ 相长大有限, 因此不会因为自然时效的引入, 使得 δ 相的尺寸增加。

由于 Li 与空位高的结合能^[6], 使得在合金中形成大量的 Li-V 对。S 相需要 Cu 和 Mg 原子的扩散形成, 因此, 由于 Cu 原子低的空位结合能, 不能使 Cu 原子有效的扩散以形成 S 相, 所以, S 相容易在位错和晶界形核, 而且与 δ 相相比, S 相的形核速度要慢。在自然时效状态下, 由于 δ 相的形核和长大, 空位将释放出来, Kumar^[7] 认为释放的空位将与 Li 原子再度结合, 形成 Li-V , Li-V 的扩散使得 δ 相长大。但是通过实验观察认为, 由于 Li 原子的大部分已经参与形成 δ 相, 因此, 在基体中固溶的 Li 原子数目已经不多, 释放的空位将与 Cu 或 Mg 原子结合。由于 S 相很难满足均匀形核的要求, 因此, Cu-V 或 Mg-V 将扩散到位错或晶界, 这样与未经自然时效的合金相比, 经过自然时效的合金在位错或晶界上就聚集了相当的 Cu 和 Mg 原子, 有利于随后在人工时效过程中 S 相的沉淀析出。因此, 自然时效对 S 的长大并没有影响, 自然时效使得 S 相的数量增加并且分布均匀。

由于在自然时效过程中, 时效温度较低, 扩散速度缓慢, 与时效 30 天相比, 长时间的时效 (130 天) 对合金的影响程度并不大。

4 结论

(1) 通过在人工时效前引入自然时效可以提高 $\text{Al-2.4Li-1.16Cu-0.8Mg-0.1Zr}$ (wt%) 合金的硬度。合金硬度的增加主要来自于 S 相数量的增加和分布更加均匀。

(2) 在人工时效前引入自然时效对 δ 相的尺寸和分布没有影响。

(3) 长时间的自然时效对合金的影响不大。

参考文献

- [1] R N Wilson, P G Partridge. Acta metall 1965, 13: 1321.
- [2] B Noble, G E Thompson. Metal Sci 1972, 6: 167.
- [3] P J Gregson, S J Harris. Acta metall 1985, 33: 527.
- [4] Williams D B, Edington J W. Met Sci, 1975, 9: 529.
- [5] S F Baumann, D D Williams. Scripta Metall, 1984, 18: 611
- [6] Raman K S. Scripta Metall, 1971, 5: 59.
- [7] K S Kumar, S A Brown, J R Pickens. Acta Mater, 1996, 144, (5): 1899.

收稿日期: 2000-04-10; 修订日期: 2000-08-25

作者简介: 谷亦杰 (1972-) 男, 博士生, 从事有色金属及电子显微学研究。联系地址: 北京航空航天大学材料科学与工程系 (100083)

本文编辑: 孙常青