

К. т. н. **В. В. Загоржевский** (✉), к. т. н. **И. Д. Ковалев**, **Н. И. Мухина**

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова РАН»,
г. Черноголовка, Россия

УДК 666.3:546.62'171]:[544.344.015.4:536.46

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИЦИЙ $AlN-Al_2O_3-Y_2O_3$ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Приведены результаты исследований по синтезу композиций $AlN-Al_2O_3-Y_2O_3$ в режиме горения в промышленном реакторе. Изучено влияние температуры синтеза на формирование микроструктуры, фазового состава композиций и содержание примеси кислорода, растворенного в кристаллической решетке нитрида алюминия. Определена оптимальная температура синтеза. Изготовлены опытные партии композиционных порошков для получения высокотеплопроводной диэлектрической керамики.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), нитрид алюминия, теплопроводная диэлектрическая керамика.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие электроники связано с созданием новых керамических материалов. Одним из таких материалов является высокотеплопроводная диэлектрическая керамика на основе нитрида алюминия, которая используется для отвода избыточного тепла в электронных устройствах разного назначения [1, 2]. Теплопроводность AlN -керамики определяется совершенством микроструктуры [3], зависит от чистоты исходного порошка AlN и понижается в присутствии таких примесей, как кислород [4], кремний [5], железо [6]. Наибольшее влияние на теплопроводность оказывает примесь кислорода, растворенного в кристаллической решетке (КР) нитрида алюминия. Установлено также, что при внедрении атомов кислорода в КР AlN уменьшается параметр s решетки. Таким образом, значение этого параметра коррелирует с концентрацией примеси кислорода в КР нитрида алюминия и, соответственно, с теплопроводностью AlN -керамики [7]. Экспериментально определенная зависимость между теплопроводностью и содержанием кислорода в спеченном AlN описана в статье [8]. Следовательно, значение параметра s может являться количественным индикатором содержания кислорода в КР и, соответственно, про-

гнозировать потенциальную теплопроводность AlN -керамики. Так, порошок нитрида алюминия Grade F производства японской фирмы Tokuyama Soda при общем содержании кислорода 0,8–0,9 мас. % содержит в КР 0,4 мас. % кислорода. При спекании такого порошка в течение 5 ч по рекомендованному режиму при 1850 °С получается керамика с теплопроводностью 160–170 Вт/(м·К). При этом в процессе спекания содержание примеси кислорода в КР спеченного AlN снижается до 0,2 мас. %. Эти результаты хорошо согласуются с ранее полученными экспериментальными данными [9].

Для спекания нитрида алюминия используют спекающую добавку, обычно порошок Y_2O_3 в количестве 3–5 мас. %. Процесс спекания, рекристаллизации и очистки КР AlN от атомов кислорода является диффузионным и происходит с участием жидкой фазы в системе $Al_2O_3-Y_2O_3$ с образованием межзеренных фаз $Al_2Y_4O_9$, $AlYO_3$ и $Al_5Y_3O_{12}$.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет проводить синтез AlN с разным содержанием примеси кислорода в широком диапазоне (1550–2300 °С). В связи с этим определен интерес представляет получение композиции общего состава $AlN-Y_2O_3-Al_2O_3$ в процессе синтеза AlN . Введение в состав реакционной шихты ($Al + AlN$) оксида иттрия позволит частично реализовать при синтезе процессы, протекающие при спекании, и снизить содержание примеси кислорода в КР синтезируемого AlN . Частичная очистка КР AlN при СВС композиции $AlN-Y_2O_3-Al_2O_3$ позволит



В. В. Загоржевский
E-mail: zakvl@ism.ac.ru

повысить теплопроводность керамики, полученной при спекании композиции, или сократить время спекания. Источниками оксида алюминия являются примесь кислорода, растворенная в КР AlN, и пленка оксида алюминия на поверхности частиц исходных компонентов.

Цели настоящей работы — изучение влияния состава реакционной шихты на температуру горения, микроструктуру и фазовый состав композиции AlN–Al₂O₃–Y₂O₃, а также определение взаимосвязи между температурой синтеза, содержанием примеси кислорода в исходных компонентах шихты и параметрами КР AlN.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Синтез композиций осуществляли в одну стадию. Такой подход важен с точки зрения однородного распределения вторичных фаз, формирования межзеренной фазы на этапе синтеза и устранения образования крупных скоплений стеклофазы в синтезируемом материале [10–12].

Эксперименты проводили в промышленном реакторе с рабочим объемом 30 л и максимальным рабочим давлением до 20 МПа. Навеска шихты 3,0 кг. Начальное давление азота 3,0 МПа. Реакционная смесь для синтеза композиции состояла из порошков алюминия, нитрида алюминия, оксида иттрия. Характеристики порошков представлены в табл. 1. Состав шихты рассчитывался таким образом, чтобы содержание Y₂O₃ в композиции составляло 5,0 мас. %.

Порошки исходных компонентов смешивали в шаровой мельнице в течение 1 ч. Полученную шихту загружали на реакционную лодочку и помещали в реактор. Реактор продували азотом для удаления кислорода воздуха, затем заполняли азотом до необходимого давления и осуществляли воспламенение шихты. После охлаждения, спек композиции AlN–Al₂O₃–Y₂O₃ извлекали из реактора и направляли на исследование и переработку. Морфологию продуктов синтеза исследовали с помощью электронно-сканирующего микроскопа LEO 1450 (Carl Zeiss SMT AG Co.). Фазовый состав продуктов синтеза определяли на дифрактометре ДРОН 2М, гранулометрический состав порошков — на лазерном анализаторе MicroSizer 201, удельную поверхность — методом БЭТ по адсорбции на приборе «Сорби-М». Для измерения температуры горения использова-

ли термопары ВР5/ВР20. Запись температурных кривых осуществляли с помощью блока АЦП с соответствующим компьютерным и программным обеспечением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния температуры горения на формирование микроструктуры, состав оксидной фазы, параметры КР при синтезе композиций AlN–Y₂O₃–Al₂O₃ изменяли содержание порошка алюминия в реакционной шихте от 18 до 24 мас. %. В этом диапазоне содержания порошка алюминия в шихте температура горения T_{гор} возрастала от 1553 до 2132 °С (рис. 1). Максимальная температура горения значительно превышала типичную температуру спекания порошка AlN (1800–1900 °С).

Композиции, полученные из шихты с содержанием алюминия 18 и 19 мас. %, представляли собой мягкие, легко разрушаемые спеки. При содержании в шихте 20 и 22 мас. % алюминия периферия спеков рассыпчатая, центр твердый с раковинами. Увеличение твердости и образование раковин свидетельствуют о формировании жидкой фазы состава Al–Y–O. Мягкая периферия спека объясняется градиентом температур между центральной частью спека и его поверхностью. Продукт синтеза, полученный из шихты с содержанием 24 мас. % алюминия, дал усадку (~10 %). Спек жесткий, излом спека белого цвета с бледно-голубым оттенком. Появление голубого оттенка свидетельствует об изменении микроструктуры зерен AlN, произошедшем в процессе синтеза.

Пробы композиций отбирали из зоны, в которой измеряли температуру горения. Образцы разминали агатовым пестиком и протирали через сито с размером ячейки 100 мкм. Результаты изучения микроструктуры показали, что образцы, полученные при температуре горения 1553 и 1666 °С, имеют пористую слабоспеченную структуру, состоящую из частиц округлой формы размерами 1–3 мкм, как и исходный

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов шихты

Компонент	Содержание кислорода, мас. %	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр частиц d ₅₀ , мкм	Параметры КР, Å
AlN	1,1	3,5	1,7	a = 3,1111 (1); c = 4,9785 (2)
Al	0,2	0,1	22,0	–
Y ₂ O ₃	–	3,0	5,5	–

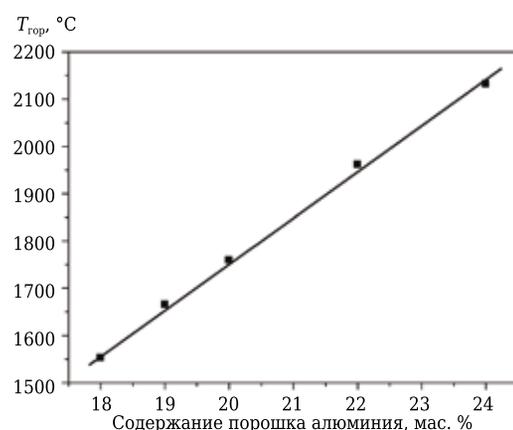


Рис. 1. Влияние содержания в шихте порошка алюминия на температуру синтеза

разбавитель (рис. 2, а). При увеличении доли алюминия в шихте до 20 мас. % происходит частичное спекание частиц AlN с образованием конгломератов (рис. 2, б). При содержании в шихте 22 и 24 мас. % алюминия температура горения составила 1966 и 2132 °С соответственно. Микроструктура продуктов синтеза включает спеченные частицы AlN с отдельными крупными порами (рис. 2, в, г). В структуре спека появляются частицы ограненной формы. Спекание происходит благодаря высокой температуре синтеза, при которой образуется жидкая фаза общего состава Al–Y–O.

Исследование образцов в режиме отраженных электронов позволило изучить распределение оксидной иттрийсодержащей фазы в продуктах синтеза; на фотографиях она выделяется ярким цветом. Установлено, что при температуре синтеза 1553–1760 °С оксидная фаза имеет неоднородное распределение между зернами AlN и представляется в виде отдельных скоплений (рис. 3, а, б). Такое распределение объясняется низкой температурой горения и крупным размером частиц исходного Y₂O₃. В соответствии с диаграммой состояния Al₂O₃–Y₂O₃ такой температуры недостаточно для образо-

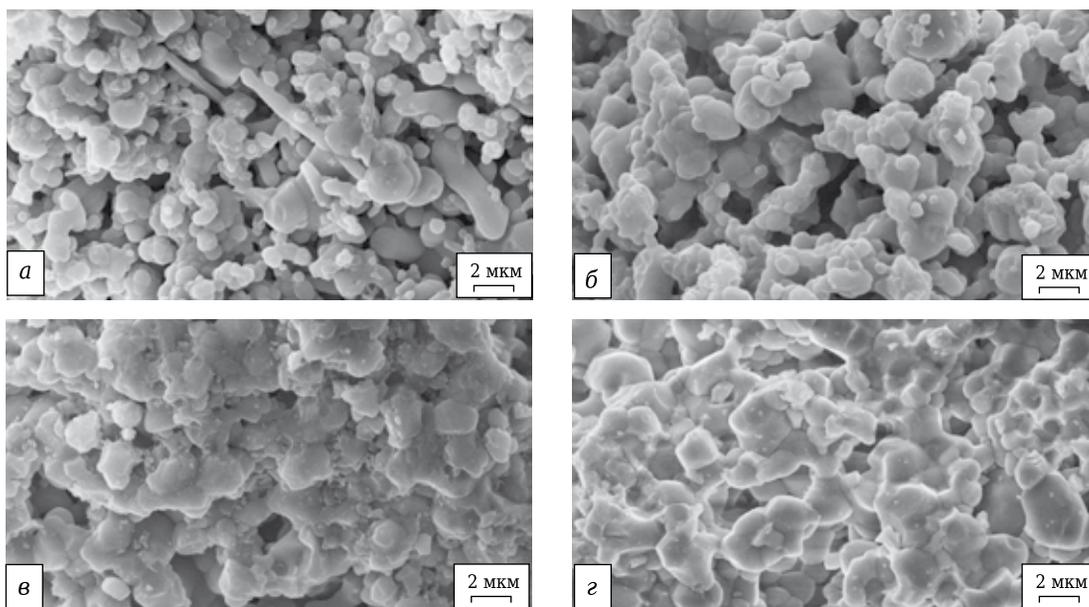


Рис. 2. Микроструктура композиций, полученных при температуре синтеза 1553 (а), 1666 (б), 1966 (в) и 2132 °С (г)

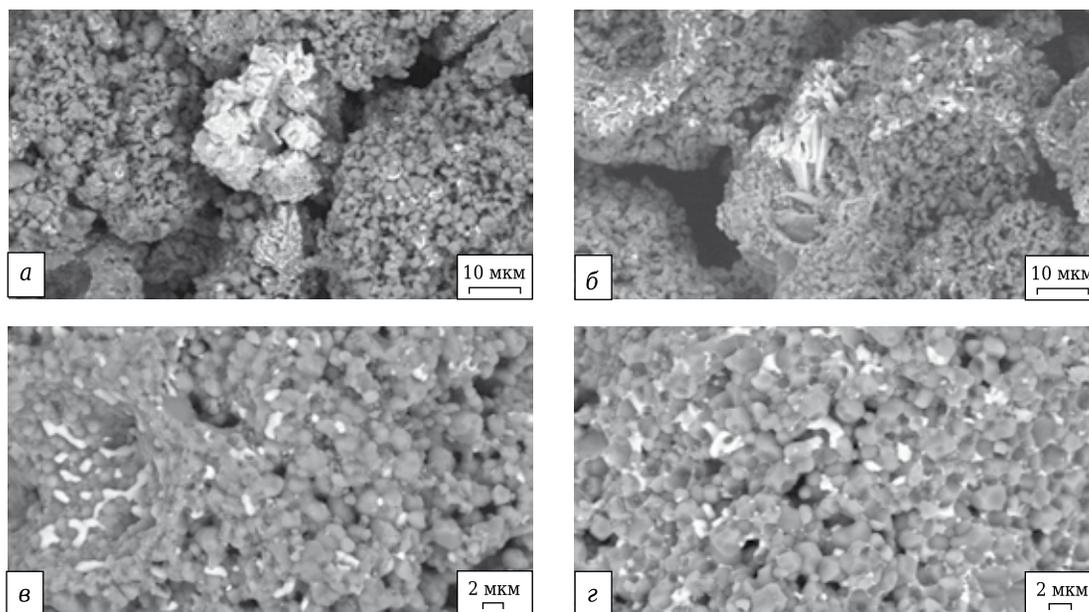


Рис. 3. Распределение оксидной фазы между зернами AlN, полученного при температуре синтеза 1553 (а), 1760 (б), 1966 (в) и 2132 °С (г)

вания жидкой фазы состава Al–Y–O. В связи с этим происходит локальное образование оксидной фазы Al–Y–O в зоне пребывания частицы Y₂O₃ без растекания ее между частицами AlN. При повышении температуры горения до 1966 и 2132 °C оксидная фаза имеет однородное распределение между частицами AlN (рис. 3, в, г), а сами зерна AlN приобретают огранку, что является признаком протекания процессов рекристаллизации. Температуры горения превышают температуры плавления алюминатов иттрия AlYO₃ + Al₂Y₄O₉. Это способствует образованию расплавов алюминатов иттрия и их распределению между зернами AlN. Таким образом, для получения композиции AlN–Al₂O₃–Y₂O₃ с однородным распределением оксидной составляющей содержание порошка алюминия в шихте должно составлять не менее 22 мас. %.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) композиционных порошков, полученных при разных температурах синтеза, показали, что композиции представлены основной фазой — AlN и вторичными фазами — алюминатами иттрия AlYO₃ и Al₂Y₄O₉. Количество и соотношение оксидных фаз меняются в зависимости от температуры синтеза (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что при росте температуры синтеза от 1553 до 1960 °C общее содержание кислорода в оксидной фазе увеличивается. Это видно по повышению интенсивностей пиков вторичных фаз. Результаты РФА показывают, что в условиях синтеза происходит диффузия атомов кислорода из КР AlN в приповерхностный слой частиц AlN с образованием оксидной фазы. С ростом температуры синтеза процесс диффузии усиливается, количество вторичной фазы возрастает. Но при 2132 °C происходит небольшое снижение интенсивностей пиков вторичных фаз. Видимо, когда температура горения превышает температуру плавления Al₂O₃, происходит обратный процесс — внедрение атомов кислорода в КР AlN. Сопоставление параметра с КР и температуры синтеза показало увеличение параметра с с ростом температуры от 4,9786 (3) Å при 1553 °C до 4,9797 (4) Å при 1960 °C, что свидетельствует о снижении содержания кислорода в КР AlN. При росте температуры горения до 2132 °C происходит некоторое уменьшение параметра с до 4,9792 (3) Å (рис. 4). Следует отметить, что у исходного разбавителя — порошка AlN $s = 4,9785$ (2) Å, содержание кислорода в КР около 0,57 мас. % [7]. Из рис. 4 видно, что максимальное значение параметра с соответствует температуре синтеза в интервале 1850–1900 °C. Этот температурный интервал синтеза композиции совпадает с традиционной температурой спекания керамики AlN с добавкой Y₂O₃ и является наиболее оптимальным для этой системы. Максимальное значение параметра с для данного интервала температур равно 4,9798 Å. По данным [7], содержание кислорода, растворенного в КР AlN, составляет 0,3–0,4 мас. %.

Таблица 2. Состав оксидной фазы и параметры КР AlN в зависимости от температуры синтеза

Содержание алюминия в шихте, мас. %	Температура горения, °C	Оксидная фаза, интенсивность пика	Параметры КР, Å
18	1553	AlYO ₃ , 7,2 %	$a = 3,1114$ (1); $c = 4,9786$ (3)
19	1666	AlYO ₃ , 6,9 % Al ₂ Y ₄ O ₉ , 3,1 %	$a = 3,1115$ (1); $c = 4,9792$ (3)
20	1760	AlYO ₃ , 7,9 % Al ₂ Y ₄ O ₉ , 3,6 %	$a = 3,1114$ (8); $c = 4,9795$ (2)
22	1960	AlYO ₃ , 11,9 %	$a = 3,1117$ (1); $c = 4,9797$ (4)
24	2132	AlYO ₃ , 9,6 % Al ₂ Y ₄ O ₉ , 2,2 %	$a = 3,1119$ (1); $c = 4,9792$ (3)

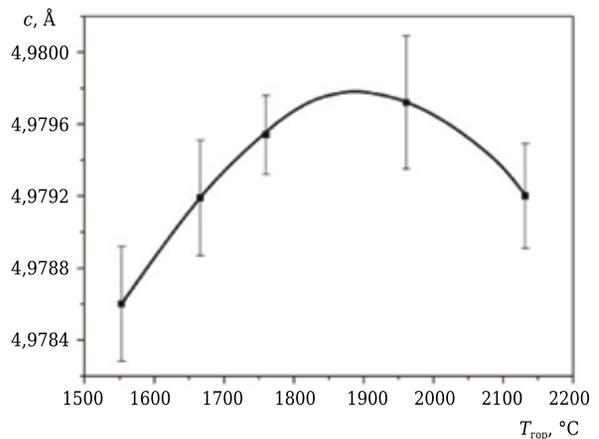


Рис. 4. Зависимость параметра с КР AlN от температуры синтеза

Исходя из концентрации кислорода в КР AlN при спекании данного композиционного порошка по стандартному режиму, можно получить керамику с теплопроводностью 180–190 Вт/(м·К) [9].

После измельчения спеков был получен композиционный порошок для спекания на основе AlN с однородным распределением оксидной фазы, которая представлена частицами AlYO₃ и Al₂Y₄O₉ размерами менее 1 мкм. Образование субмикронных частиц алюминатов иттрия произошло за счет формирования межзеренных границ при синтезе композиции и последующего их разрушения на отдельные зерна при измельчении спеков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез AlN со спекающей добавкой Y₂O₃ в оптимальных температурных условиях позволяет существенно снизить концентрацию примеси кислорода, растворенного в КР AlN. Это обеспечивает получение AlN-керамики с более высокой теплопроводностью. Полученные результаты по влиянию температуры горения на концентрацию кислорода в КР AlN согласуются между собой по изменению таких параметров, как фазовый состав оксидной составляющей и параметр с КР.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00053.

Библиографический список

1. **Sheppard, L. M.** Aluminum nitride: a versatile but challenging material / *L. M. Sheppard* // *Ceram. Bull.* — 1990. — Vol. 69, № 11. — P. 1801–1812.
2. **Knudsen, K.** Aluminum nitride / *K. Knudsen* // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1995. — Vol. 74, № 6. — P. 97–101.
3. **Bellosi, A.** The influence of microstructure on the thermal conductivity of aluminum nitride / *A. Bellosi, L. Esposito, E. Scafe, L. Fabri* // *J. Mater. Sci.* — 1994. — Vol. 29. — P. 5014–5022.
4. **Slack, G. A.** The intrinsic thermal conductivity of AlN / *G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, J. W. Vandersande* // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1987. — Vol. 48, № 7. — P. 641–647.
5. **Baranda, P. S.** Effect of silica on the thermal conductivity of aluminum nitride / *P. S. Baranda, A. K. Knudsen, E. Rah* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1993. — Vol. 76, № 7. — P. 1761–1771.
6. **Sakuma, Kaori.** Effect of cation impurities on thermal conductivity of yttria-doped aluminum nitride / *Kaori Sakuma, Akira Okada, Hiroshi Kawamoto* // *J. Mater. Synth. Process.* — 1998. — Vol. 6, № 5. — P. 315–321.

7. **Kobayashi, R.** Relation between oxygen concentration in AlN lattice and thermal conductivity of AlN ceramics sintered with various sintering additives / *R. Kobayashi, Y. Moriya, M. Imamura* [et al.] // *J. Ceram. Soc. Jpn.* — 2011. — Vol. 119, № 4. — P. 291–294.
8. **Watari, Koji.** Sintering chemical reactions to increase thermal conductivity of aluminum nitride / *Koji Watari, Mitsuru Kawamoto, Kozo Ishizaki* // *J. Mater. Sci.* — 1991. — Vol. 26, № 17. — P. 4727–4732.
9. **Junior, A. F.** Thermal conductivity of polycrystalline nitride (AlN) ceramics / *A. F. Junior, D. J. Shanafield* // *Ceramica.* — 2004. — Vol. 50, № 9. — P. 247–253.
10. **Wang, L.** In situ incorporation of sintering additives in Si₃N₄ powder by a combustion process / *L. Wang, S. Roy, W. Sigmund, F. Aldinger* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1999. — Vol. 19, № 1. — P. 61–65.
11. **Zakorzhevski, V. V.** Specific features of self-propagating high-temperature synthesis of the AlN–Y₂O₃ system and some properties of the final products / *V. V. Zakorzhevski, S. Yu. Sharivker, I. P. Borovinskaya* // *Int. J. SHS.* — 1999. — Vol. 8, № 2. — P. 165–176.
12. **Pampuch, R.** Improvement sinterability and microstructure of covalent ceramics by solid combustion synthesis / *R. Pampuch, J. Lis, L. Stoberski, E. Ermer* // *Int. J. SHS.* — 1993. — Vol. 2, № 3. — P. 49–55. ■

Получено 15.05.20

© В. В. Загоржевский, И. Д. Ковалев, Н. И. Мухина, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR International Colloquium on Refractories

**63-й международный коллоквиум
по огнеупорам 2020
«Огнеупоры для высокотемпературных технологий»**

16–17 сентября 2020 г.

г. Аахен, Германия

Тематика коллоквиума включает следующие разделы:

- Сталь
- Чугун
- Цветные металлы
- Цемент
- Стекло
- Керамика
- Химия и нефтехимия
- Производство энергии
- Защита окружающей среды и переработка отходов

www.ic-refractories.eu