

Р. Ю. Куфтырев, д. т. н. А. В. Беляков, к. т. н. И. Г. Кузнецова

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.762.93

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ AlN–BN (обзор)

Рассмотрены основные методы получения на основе соединений AlN и BN композиционного керамического материала, удачно сочетающего свойства компонентов: высокая теплопроводность и хорошие механические свойства нитрида алюминия дополняются высокими диэлектрическими характеристиками и легкой обрабатываемостью нитрида бора. Приведены методы получения керамики из смеси порошков — обычное спекание, горячее прессование, реакционное спекание, спекание в искровом разряде (SPS), а также методы, позволяющие получать материал с более однородной структурой, с использованием органических и неорганических прекурсоров.

Ключевые слова: композиционный материал, нитрид алюминия, нитрид бора.

Керамика из гексагонального нитрида бора обладает высокими электроизоляционными свойствами, устойчивостью к тепловым ударам, химической стойкостью и прочностью при высоких температурах, повышенной теплопроводностью, устойчивостью в вакууме, большим сечением захвата тепловых нейтронов в сочетании с хорошей обрабатываемостью, а также высокими огнеупорными свойствами. Керамика из нитрида алюминия также обладает высокими показателями физико-технических свойств, такими как теплопроводность и электросопротивление, тугоплавкость, термостойкость, устойчивость в агрессивных химических средах — расплавленных металлах и сплавах [1].

В настоящее время несколько компаний предлагают керамику на основе системы AlN–BN. Характеристика материалов приведена в таблице, из которой видно, что композит AlN–BN обладает набором уникальных свойств — высокая теплопроводность, высокое электросопротивление, хорошие диэлектрические характеристики и хорошие механические свойства. Производители заявляют о высокой коррозионной стойкости и хорошей обрабатываемости материала. Такое сочетание свойств позволяет применять данный композиционный материал в различных областях промышленности: в электронной технике для деталей, требующих отвода большого количества тепла и имеющих высокое электросопротивление; в силовой электронике для деталей, требующих высоких диэлектрических свойств при сверхвысоких частотах (низкие значения диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь); в радиоэлектронике для получения радиопрозрачных деталей; в вакуумной технике для создания различ-

ных огнеупорных деталей и тиглей для вакуумного осаждения; в приборостроении для создания теплоотводов, изоляторов и защитных трубок для специальных печей, деталей и огнеупорных изделий с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР); в других областях в качестве конструкционного материала. Кроме того, благодаря хорошей механической обрабатываемости данного композита существует возможность создания из него деталей сложной формы с высокой степенью точности, что имеет большое значение в электронике.

Попытки создания материала на основе BN и AlN, который бы сочетал в себе положительные качества компонентов, предпринимаются уже достаточно давно. В СССР такие работы проводили под руководством проф. Г. В. Самсонова. Так, в диссертации Л. И. Приходько представлены результаты исследования условий получения плотных изделий из AlN и BN различными методами [5]. В книгах Г. В. Самсонова и Т. Я. Косолаповой представлены обзоры методов получения и некоторые свойства материалов системы AlN–BN [6, 7].

Нами выполнен обзор опубликованных в последние десятилетия статей, посвященных получению материалов системы AlN–BN. Материалы на основе AlN и BN получают всеми основными способами керамической технологии: обычным спеканием, горячим прессованием, реакционным спеканием. Смесь исходных компонентов получают как традиционным способом в шаровой мельнице, так и разнообразными химическими методами.

Характеристика коммерческих материалов из керамики на основе AlN–BN

Показатели	Условия проведения испытания	Керамика		
		Shapal Hi Msoft [2]	BNP-2 [3]	AREMCOLOX 502-1800 [4]
Плотность, г/см ³	4 °С	2,88	2,90	2,43
Пористость, %	25 °С	—	<0,1	9,0
Объемное электросопротивление, Ом·см	25 °С, постоянный ток	—	1,0·10 ¹²	—
Диэлектрические потери	25 °С, 1 МГц	1·10 ^{−5}	—	—
Диэлектрическая постоянная	25 °С, 1 Гц	6,8	7,1	6,4
Электрическая прочность, кВ/мм	25 °С	56	40	43
Теплопроводность, Вт/(м·К)	25 °С	92	92,6	40
ТКЛР, °С ^{−1}	20–600 °С	—	4,5·10 ^{−6}	5,6·10 ^{−6}
Максимальная температура использования, °С	На воздухе	—	1020	700
	В неокислительной атмосфере	—	1900	1200
Термостойкость, °С	Вода	—	400	—
Предел прочности, МПа:				
	при изгибе	320	300	125
при сжатии	25 °С	—	1170	—

СПЕКАНИЕ БЕЗ ПРИЛОЖЕНИЯ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ

Авторы работы [8] проводили исследование влияния добавки BN вплоть до 10 мас. % на основные механические и электрофизические свойства материала, полученного спеканием без приложения давления. Изучали влияние природы исходного порошка AlN на свойства композита. Установлено, что увеличение содержания нитрида бора затрудняет спекание AlN, а также что на свойства композита значительное влияние оказывает природа исходных порошков. Плотный материал был получен с добавкой 4 мас. % BN. Дальнейшее увеличение содержания BN приводило к резкому увеличению пористости.

Авторами работы [9] были получены образцы керамики спеканием в атмосфере азота при 1800 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч. В качестве спекающей добавки использовали Y₂O₃ в количестве 3 мас. %. Исходные порошки AlN и BN совместно со спекающей добавкой смешивали и измельчали в шаровой мельнице в среде этанола в течение 72 ч. Содержание BN в образцах варьировали от 0 до 20 об. %. Образцы формовали под давлением 160 МПа, относительная плотность прессовок примерно 50 %. Исследовали влияние содержания BN на микроструктуру, механические свойства и обрабатываемость керамики. С увеличением содержания BN относительная плотность керамики уменьшалась. Так, при добавлении 20 об. % BN относительная плотность керамики составила 86,2 %, предел прочности при 4-точечном изгибе уменьшился с

340 МПа (для чистого AlN) до 120 МПа. Уменьшение прочности авторы связывают в основном с увеличением пористости материала, которая, в свою очередь, увеличивается из-за плохой спекаемости BN. Уменьшение прочности можно также объяснить наличием в спеченном композите остаточных растягивающих напряжений, развивающихся из-за различия ТКЛР AlN и BN, которое может достигать 130 МПа. α-BN имеет анизотропный ТКЛР: по оси с ТКЛР = 7,15·10^{−6} К^{−1}, а по оси а ТКЛР = 0,77·10^{−6} К^{−1}, тогда как у AlN изотропный ТКЛР равен 5,6·10^{−6} К^{−1}. Кроме того, при увеличении содержания BN уменьшаются трещиностойкость, твердость и модуль Юнга.

В работе [10] рассматривали влияние сухого вибропомола на свойства композита. При увеличении времени помола с 1 до 8 ч удельная поверхность порошка AlN возрастала с 5,3 до 7,5 м²/г, а для порошка BN сохранялась на исходном уровне, т. е. 11,5–12,0 м²/г. Это связано с тем, что AlN хрупкий материал и хорошо подвергается помолу, тогда как порошок BN налипает на стенки мельницы, что резко снижает эффективность помола. Содержание BN в композите варьировали от 10 до 90 мас. % с шагом 10 мас. %. Оптимальное содержание BN составляло 50 мас. %. Используя этот оптимальный состав, исследовали влияние на свойства прессовок давления прессования (100–300 МПа) и температуры спекания (2070–2270 К). Спекание прессовок вели в засыпке из смеси AlN и BN. Оптимальными условиями по уровню полученных свойств оказались давление прессования 200 МПа и температура спекания 2170 К. Установлены зависимости плотности материала, меха-

нической прочности, термостойкости, ТКЛР и электросопротивления от удельной поверхности порошка AlN. Чем более мелкий исходный порошок AlN и, соответственно, больше его удельная поверхность $S_{уд}$, тем выше его плотность, механическая прочность и термостойкость. ТКЛР и электросопротивление при этом почти не изменяются. Свойства композита оптимального состава, полученного из порошка AlN с $S_{уд} = 7,5 \text{ м}^2$, были следующими: плотность $2,5 \text{ г/см}^3$, предел прочности при сжатии 108,8 МПа (какая относительная прочность, если истинную прочность посчитать по аддитивности?), термостойкость воздушная 171 теплосмена 1270–293 К, электросопротивление при 473 К $5 \cdot 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

В патенте [11] компании «Tokuyama Soda» на изготовление композита AlN–BN приведены характеристики образцов, полученных спеканием заготовок. Количество вводимого BN составляло 20 мас. %, в качестве спекающей добавки использовали кристаллогидрат нитрата кальция в количестве 17 мас. %. Компоненты смешивали в шаровой мельнице в среде этанола, заготовки прессовали гидростатическим способом под давлением 200 МПа, спекание проводили в среде азота при 1900 °С с выдержкой 3 ч. Плотность полученных образцов $2,9 \text{ г/см}^3$, предел прочности при трехточечном изгибе 304 МПа. При спекании заготовок под давлением азота 0,96 МПа получали керамику, плотность которой $2,94 \text{ г/см}^3$, предел прочности при изгибе 353 МПа и теплопроводность $90 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

ГОРЯЧЕЕ ПРЕССОВАНИЕ

В статье [12] исследователи показали, что повышение содержания BN в композите AlN–BN от 15 до 85 мас. % приводило к снижению предела прочности при изгибе со 158 до 24 МПа. Для повышения прочности в композит вводили различные упрочняющие добавки: MoSi_2 , ZrO_2 и SiO_2 . Изучали их влияние на фазообразование и свойства горячепрессованного под давлением 30 МПа при 1600–1850 °С композита AlN–BN, полученного из смеси порошков. В процессе спекания образовывались фазы $\text{SiO}_2 \cdot 4\text{AlN}$, ZrN , MoB и MoB_2 . Введение диоксида циркония признано нецелесообразным, так как он вступает во взаимодействие с AlN и BN с образованием ZrN , который имеет низкую стойкость к окислению, начиная окисляться на воздухе уже при 300–400 °С. Введение MoSi_2 и SiO_2 (вместе или по отдельности) способствует повышению прочности в 2–3 раза. При этом возрастает стойкость композита к окислению, а электросопротивление остается примерно таким же, как и без использования добавок. Одна-

ко при этом должна уменьшаться теплопроводность.

В статье [13] рассмотрено влияние добавок Y_2O_3 и CaH_2 на уплотнение, микроструктуру и некоторые механические свойства композита AlN–BN. Количество вводимого BN изменяли от 5 до 30 мас. %. Керамику получали в атмосфере азота или в вакууме (0,1 Па) под давлением 34,5 МПа при 1800–2000 °С (в зависимости от добавки). Относительная плотность полученных образцов от 92 до 98 %. Пористость композита увеличивалась с повышением содержания BN. По уменьшению плотности образцы располагались в ряд: с добавкой CaH_2 ; без добавок; с добавкой Y_2O_3 . Согласно приведенным в статье данным, при использовании добавки CaH_2 плотность выше, а прочность ниже, чем у керамики с добавкой Y_2O_3 , что можно, видимо, объяснить более крупным размером кристаллов в керамике с добавкой CaH_2 . Гексагональный BN остается отдельной фазой, и его пластинчатые кристаллы ориентируются перпендикулярно направлению прессования. В изученном интервале составов композита не выявлено существенных отличий по ТКЛР от чистого AlN, поскольку он образует матрицу композита. Прочность образцов AlN без спекающей добавки была наивысшей — 383 МПа, с добавкой Y_2O_3 она составила 300 МПа, с добавкой CaH_2 — 227 МПа. Это объясняется тем, что образцы AlN без добавок имели кристаллы меньшего размера. Повышение содержания BN сильно снижало предел прочности при 4-точечном изгибе. Применение добавок уменьшало негативное влияние повышения содержания BN. Высокотемпературная прочность (1000–1500 °С) образцов композита без добавки была наибольшая, но с увеличением содержания BN она понижалась для них в большей степени, чем для образцов композита с добавками Y_2O_3 и CaH_2 . Модуль Юнга, определенный при комнатной температуре, уменьшался с увеличением количества BN.

В работе [14] рассмотрено влияние температуры спекания и добавки CaF_2 на уплотнение, диэлектрические свойства и теплопроводность композита AlN–BN с содержанием 15 мас. % BN. Количество вводимой спекающей добавки варьировали от 0 до 4 мас. %. Прессование осуществляли в атмосфере азота под давлением 30 МПа с выдержкой при максимальной температуре 1750–1900 °С 3 ч. Установлено, что введение CaF_2 эффективно снижает температуру обжига и ускоряет уплотнение композита. При добавлении 3 мас. % CaF_2 и спекании при 1850 °С были получены образцы с относительной плотностью 98,53 %. Увеличение содержания CaF_2 и повышение температуры горячего прессования приводи-

ли к возрастанию теплопроводности благодаря росту кристаллов AlN и совершенствованию структуры границ между ними. Повышение температуры спекания способствовало уменьшению относительной диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь, а увеличение содержания CaF₂ повышало ϵ и уменьшало tg δ . Наибольшее достигнутое значение теплопроводности составило 110 Вт/(м·К) при добавлении к композиту 3 мас. % CaF₂ и спекании при 1850 °С. При этих же условиях $\epsilon = 7,54$, а tg $\delta = 6,36 \cdot 10^{-4}$ при 1 МГц.

В патенте [15] на получение композита AlN–BN приведены зависимости диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь при 8,5 ГГц материала с различным содержанием BN (5, 25, 35 об. %) от температуры (вплоть до 1400 °С). Исходные компоненты смешивали в шаровой мельнице в среде ацетона, горячее прессование проводили в среде азота под давлением 46 МПа при 1700 °С и выдержке 90 мин. Кроме того, даны зависимости предела прочности при изгибе и термостойкости композита от содержания BN. Предел прочности при изгибе возрастал при введении от 5 до 25 об. % BN, а далее понижался. Наибольшей термостойкостью характеризовался материал, содержащий 25 об. % BN. Плотность материала изменялась от 3,26 г/см³ для образцов без добавления BN через максимум при содержании BN 5 об. % (3,29 г/см³) до 2,95 г/см³ при содержании добавки 35 об. %. Данный композит рекомендуют для получения электромагнитных окон высокоскоростных летательных аппаратов.

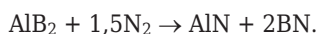
Таким образом, одноосное горячее прессование в пресс-формах позволяет получать из композита AlN–BN достаточно плотную керамику, но метод аппаратурно сложен и не позволяет изготавливать изделия сложной формы. При горячем прессовании частицы BN в композите ориентируются перпендикулярно направлению прессования, что вызывает анизотропию свойств конечного материала и в зависимости от применения может быть как вредным, так и полезным.

РЕАКЦИОННОЕ СПЕКАНИЕ

Метод реакционного спекания позволяет получить материал с более равномерным распределением нитрида бора, так как его образование происходит непосредственно в процессе спекания. По этой же причине могут повышаться механические характеристики композита. С другой стороны, этим методом без применения горячего прессования невозможно получить беспористый материал. Остаточные промежуточные продукты

реакции ухудшают теплопроводность и электрофизические свойства керамики.

В работе [16] в качестве основного компонента был использован диборид алюминия AlB₂. Схему синтеза можно представить следующим уравнением реакции:



Приведенная реакция термодинамически возможна при температуре проведения эксперимента. В соответствии с ней получали композит, который состоял из 37 об. % AlN и 63 об. % BN. Исследователи провели дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы нитрования борида алюминия, которые показали, что процесс состоит из двух основных стадий: 1) быстрое нитрование алюминия при температуре ~1000 °С; 2) нитрование промежуточного соединения Al_{1,67}B₂₂, которое идет очень медленно при температурах ниже 1400 °С и ускоряется при более высоких температурах. Процесс нитрования AlB₂ можно выразить следующими уравнениями реакции:



Установлено, что повышение давления азота ускоряет нитрование. В итоге был подобран оптимальный режим термообработки образцов: давление азота 0,8 МПа (8 ат), выдержка при 1600 °С 5 ч и 1 ч при 1900 °С. При этом режиме достигали максимальной степени нитрования. К исходной реакционной смеси введением добавки AlN были приготовлены 3 состава с различным содержанием BN (15, 30, 63 об. %). В качестве спекающей добавки использовали Y₂O₃ в количестве 5 мас. %. Спекание проводили по оптимальному режиму. Относительная плотность спеченных образцов 92,8, 76,3 и 68 % для составов, содержащих 15, 30 и 63 об. % BN соответственно. Предел прочности при изгибе составил 217 и 127 МПа для образцов с содержанием BN 15 и 30 об. %. Предложен механизм формирования структуры композита. При таком методе получения материал имел мелкокристаллическую структуру, частицы BN были распределены гомогенно и изотропно.

СПЕКАНИЕ В ИСКРОВОМ РАЗРЯДЕ (МЕТОД SPS)

Метод спекания в искровом разряде (СИР), плазменно-искровое спекание, искровое плазменное спекание (Spark plasma sintering — SPS) стал достаточно часто применяться относительно недавно [17]. В графитовую матрицу засыпают порошок исходного материала и помещают между нижним и верхним пуансонами, одновременно являющи-

мися электродами. Далее, как при горячем прессовании, прикладывают давление, а через электроды подают импульсы постоянного тока (~1000 А и выше). Тепловая энергия для спекания обеспечивается из-за прохождения импульсов тока через заготовку и графитовую матрицу. Отмечается возможность воздействия на процесс спекания электромагнитных импульсов, возникающих от импульсов электрического тока, вызывающих высокоскоростную диффузию из-за высокой скорости миграции ионов. Особенность данного метода заключается в большой скорости нагревания заготовки, когда поверхностные слои частиц порошка теряют свою устойчивость и начинают деформироваться, обеспечивая уплотнение заготовки. Резкое повышение температуры в местах соприкосновения частиц может приводить к испарению или плавлению материала с образованием перешейка между ними.

Влияние добавки BN в количестве от 5 до 30 об. % на микроструктуру, механические свойства и теплопроводность композита AlN–BN, полученного методом SPS, исследовали в работе [18]. Спекание проводили в среде азота под давлением 30 МПа, продолжительность выдержки при максимальной температуре 5 мин. В качестве исходных компонентов использовали AlN, BN и Sm₂O₃ (уплотняющая добавка). Рассматривали влияние температуры спекания (1600–1800 °С) на плотность керамики, а также влияние последующей газостатической термообработки (выдержка 4 ч при 1850 °С под давлением азота 5 МПа) на прочность и теплопроводность материала. В работе показано, что достаточно плотную (относительная плотность 98,5 %) керамику на основе композита AlN–BN можно получить и при увеличении содержания BN вплоть до 30 об. %, но при этом необходимо повышать температуру спекания до 1800 °С. Отмечается, что пластинчатые частицы BN не ориентированы в композите. Авторы считают это следствием особого механизма уплотнения материала при СИР. В процессе спекания массоперенос интенсифицируется благодаря ускорению объемной диффузии в приграничных областях кристаллов. Таким образом, спекание композита ускоряется, но значительного роста кристаллов не происходит. Для всех составов предел прочности при трехточечном изгибе не был менее 190 МПа. Отмечается, однако, что теплопроводность спеченных образцов значительно уменьшается с увеличением количества BN. В образцах, прошедших дополнительную газостатическую термообработку, которая способствовала росту зерен AlN и совершенствованию границ между кристаллами, было отмечено повышение теплопроводности. Так, для композита с содержанием

BN 30 об. % значение теплопроводности составило 60 Вт/(м·К). Но такое изменение микроструктуры из-за роста кристаллов ухудшает механические свойства композита.

В работе [19] методом SPS была получена серия образцов композита AlN – 15 мас. % BN с различным содержанием CaF₂ (1, 2, 3, 4 мас. %) в качестве спекающей добавки. Исследовали влияние количества CaF₂ и температуры спекания (1700–1850 °С) на микроструктуру и теплопроводность композита. Режим спекания был аналогичен предыдущему. Добавка фторида кальция эффективно снижала температуру спекания и ускоряла уплотнение композита благодаря образованию жидкой фазы. Относительная плотность керамики и размер зерен AlN в композите увеличивались с возрастанием температуры спекания. Теплопроводность при повышении температуры спекания возрастала, а при увеличении содержания спекающей добавки наблюдали ее максимум при 3 мас. % CaF₂. Наибольшее достигнутое значение теплопроводности в данной работе составило 78,6 Вт/(м·К), его показали образцы с относительной плотностью 98,2 %, полученные спеканием с 3 мас. % CaF₂ при 1800 °С.

Авторы работы [20] для получения композита методом SPS в качестве спекающей добавки использовали Y₂O₃. Помимо изучения влияния на свойства композита количества вводимого BN (от 15 до 30 об. %), исследовали влияние количества оксида иттрия и температуры спекания на плотность, состав фаз, микроструктуру и теплопроводность керамики. Спекание проводили под действием импульсов электрического тока и давления 30 МПа, но в вакууме (<6 Па) и с выдержкой при максимальной температуре (1600–1800 °С) 10 мин. В результате исследования установили, что при увеличении добавки оксида иттрия ускорялся процесс уплотнения материала, повышалась относительная плотность. При увеличении количества BN для сохранения высоких плотности и теплопроводности материала необходимо увеличивать количество спекающей добавки, т. е. для определенного содержания BN в композите необходимо подбирать оптимальное количество спекающей добавки. Например, для композита AlN – 15 об. % BN при увеличении содержания добавки Y₂O₃ с 3 до 8 мас. % теплопроводность возросла с 110 до 141 Вт/(м·К). Подобное явление — рост теплопроводности при увеличении содержания спекающей добавки вплоть до 16 мас. % — характерно только для спекания в условиях SPS. Авторы считают, что при спекании в вакууме происходило испарение вторичной фазы, способствующее улучшению теплопроводности.

Исследователи из Кореи [21] методом SPS получили композит с использованием в качестве спекающей добавки CaF_2 в количестве 3 мас. %. Спекание вели с выдержкой при максимальной температуре 1800 °C 10 мин. Исследовали влияние количества BN на механические свойства, микроструктуру и обрабатываемость керамики. Установлено, что с увеличением количества BN модуль Юнга, прочность и твердость уменьшались, а трещиностойкость возрастала. Трещины, возникающие при испытании материала на твердость, в большинстве случаев отклонялись вблизи пластинчатых частиц BN, указывая на слабую межфазную связь между AlN и BN. Керамика обладала прекрасной обрабатываемостью. Композит, полученный данным методом, имел анизотропную структуру, подобную горячепрессованным образцам, т. е. происходила ориентация пластинчатых частиц BN перпендикулярно направлению прессования. Видимо, ориентации способствовали достаточно большая продолжительность выдержки, присутствие жидкой фазы и рост кристаллов BN.

Неоспоримым достоинством данного метода спекания является получение плотной керамики за короткий цикл, т. е. его повышенная по сравнению с горячим прессованием производительность. Однако при этом усложняется аппаратное оформление. Кроме того, керамика, полученная данным методом, не отличается высокой теплопроводностью, поскольку кристаллы и их границы не успевают усовершенствовать свою структуру.

МЕТОДЫ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ ПОЛУЧАТЬ РАВНОМЕРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ AlN И BN В КОМПОЗИТЕ

Вследствие того что частицы гексагонального BN (α -BN) имеют анизотропную форму кристаллов, возникают проблемы с их равномерным распределением в матрице из AlN. Если эту проблему не решить, то в керамике остаются поры, снижающие эксплуатационные характеристики. Мелкие частицы BN способны образовывать прочные, но содержащие поры агрегаты, которые в спеченной керамике образуют области пониженной плотности, что приводит к негативным последствиям. Далее будут рассмотрены работы, направленные на создание более однородной смеси AlN и BN.

Исследователи из Китая [22] предложили способ получения композита с использованием в качестве исходных компонентов α -BN и порошка Al. Эти вещества брали в различных молярных соотношениях, смешивание проводили в шаровой мельнице в спирте. Высушенную смесь формовали сначала при 50 МПа одноосным прессованием, а затем допрессовывали в гидростате при

200 МПа. Спекание проводили в графитовой печи в азоте без избыточного давления по следующему режиму: выдержка 30 мин при 1050 °C и 1 ч при 1800 °C. Установлено, что увеличение содержания алюминия, превращающегося в AlN, приводило, как и в других описанных выше случаях, к улучшению механических и термических свойств. Лучшими характеристиками обладал материал, полученный из смеси BN и Al, взятых в соотношении 1:1. Плотность материала 2,18 г/см³ (расчет показывает, что в нем содержится 16 мас. % AlN), относительная плотность 92,6 %, предел прочности при изгибе 106 МПа, теплопроводность 72 Вт/(м·K), ТКЛР $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Другая научная группа тоже исследовала эту систему [23]. Были использованы α -BN и порошок Al в молярном соотношении 1:1. В отличие от предыдущего исследования смесь реагентов термообработывали в вакууме при 950 °C. При такой термообработке получали сначала диборид алюминия AlB_2 , который нестабилен при высоких температурах и легко разлагается в среде азота с образованием смеси AlN и BN. Отмечается, что если проводить термообработку при температуре выше 975 °C, то образуется более стабильное вещество AlB_{12} . Полученный по данной методике порошок спекали методом SPS при давлении 30 МПа (время выдержки не указано). Исследовали влияние температуры спекания (1500–1700 °C) на плотность керамики, теплопроводность и относительную диэлектрическую проницаемость. Из приведенных в работе графиков видно, что с повышением температуры синтеза плотность материала возрастала, как и теплопроводность, тогда как диэлектрическая проницаемость снижалась. Материал, полученный при 1700 °C, имел плотность 2,73 г/см³, теплопроводность 75 Вт/(м·K), диэлектрическую постоянную 8,3. Дополнительное преимущество данного метода заключалось в использовании вместо относительно дорогого нитрида алюминия более дешевого алюминия. Кроме того, не возникали проблемы с хранением высокодисперсного AlN, который, как известно, легко гидратируется на воздухе.

Наилучшей гомогенности смеси можно достичь при использовании прекурсоров, которые получают из органических веществ, содержащих алюминий и бор. В статье [24] предложен метод синтеза прекурсора по реакции между Me_3NAlH_3 (Me — метильная группа) и NH_3BH_3 , взятыми в соотношениях 1:1 и 1:2. Процесс проводили в толуоле. В результате получали соединение, содержащее связи Al–N–B. Полученный прекурсор подвергали пиролизу в аммиаке при 1000 °C. Отмечено, что исходное соотношение Al:B сохранилось в конечной смеси, причем ее выход состав-

лял 60–75 %. В качестве побочных продуктов образуются только H_2 и Me_3N . Исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что смесь состояла из наноразмерных частиц AlN и BN . С помощью ЯМР-спектроскопии было подтверждено отсутствие в смеси оксидов. Фирма «DuPont» запатентовала метод получения смеси AlN – BN из органических прекурсоров [25]. Однако стоит отметить, что используемые в работе вещества пожароопасны и токсичны, к тому же их необходимо сначала синтезировать. Кроме того, наночастицы надо предохранять от окисления и гидратации. Все это ограничивает применение данных методов.

В другом методе использовали неорганические легкодоступные вещества для синтеза либо BN , либо AlN и BN . Например, в работе [26] брали в качестве исходных веществ для получения BN турбостратной структуры t - BN , борную кислоту H_3BO_3 и мочевины $CO(NH_2)_2$. Полагали, что во время совместного помол с AlN в среде спирта в шаровой мельнице происходило осаждение H_3BO_3 и $CO(NH_2)_2$ на частицах нитрида алюминия. При восстановлении высушенного порошка в среде водорода при 350 °C в течение 3 ч и при 1100 °C 5 ч образовывался t - BN , который после выдержки при 1650 °C в течение 5 ч переходил в BN с гексагональной структурой. Далее проводили совместный помол в шаровой мельнице в жидкой среде в течение 72 ч для разрушения прочных агломератов. После сушки шликера осуществляли сухой помол порошка в шаровой мельнице в течение 6 ч. В результате получали гомогенную смесь нанопорошков AlN и BN . Заготовки из этих порошков спекали методом горячего прессования в среде азота с выдержкой при максимальной температуре 1800 °C 2 ч.

В работе [27] исследовали микроструктуру и механические свойства полученного в работе [26] композита AlN – BN (нанокompозита). Для сравнения получали композит с применением доступных на рынке порошков AlN и BN (микрокомпозит), а также керамику из AlN . По данным электронной микроскопии установили, что микроструктура нанокompозита более гомогенная по сравнению с микроструктурой микрокомпозита и керамикой из AlN . На снимках видно, что в микрокомпозите большие пластинчатые кристаллы предпочтительно ориентированы в перпендикулярном направлении по отношению к прикладываемому в процессе горячего прессования давлению. Проведенные эксперименты по определению механических свойств показали, что нанокompозит достаточно хорошо обрабатывался при содержании в нем 15 об. % BN , однако лучше это происходило при 20 и 30 об. % BN , и при этом ма-

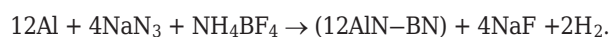
териал сохранял высокую прочность. В случае AlN с 15 об. % BN предел прочности при трехточечном изгибе составил 761 МПа. Такое сочетание свойств возможно благодаря очень малому размеру кристаллов в нанокompозите. По этой же причине при определении твердости вдавливанием шарика нанокompозит показал квазипластическое поведение, не характерное для керамических материалов.

Другая группа ученых использовала этот метод с небольшими отличиями [28]. Брали борную кислоту и мочевины в мольном соотношении 1:3. Смешивание с AlN проводили в жидкой среде в шаровой мельнице. Количество борной кислоты подбирали таким образом, чтобы конечный материал содержал различное количество BN (10, 20, 30 мас. %). Высушенный порошок помещали в графитовую печь и выдерживали при 850 °C 15 ч в среде азота для получения слоя t - BN на поверхности частиц AlN . После смешивания полученного порошка со спекающей добавкой Y_2O_3 в количестве 3 мас. % материал спекали горячим прессованием под давлением 30 МПа при 1850 °C, выдержке 1 ч и давлении азота 0,93 МПа. Исследовали влияние количества BN на твердость и прочность композита. Установлено, что твердость композита резко снижается с увеличением количества BN , тогда как предел прочности при изгибе снижается медленно. В другой работе этих же исследователей [29] проведено сравнение коррозионной стойкости материала, полученного смешиванием AlN с BN , и материала, полученного по вышеприведенной схеме. Однако материалы в этой работе были получены методом SPS. Исследовали поведение полученной керамики в растворах кислот и щелочей. Установлено, что нанокompозит менее подвержен коррозии, чем микрокомпозит и чистый AlN . Авторы объяснили это более равномерным распределением кристаллов BN вокруг кристаллов AlN . BN помогает защитить кристаллы AlN от действия коррозии.

В работе [30] гомогенную смесь AlN – BN получали с применением более распространенных исходных веществ — хлорида алюминия или лактата алюминия, мочевины и борной кислоты. Исходные компоненты смешивали в мольном соотношении 1:2:1 в водном растворе, который затем нагревали до 90 °C. Через этот раствор при интенсивном перемешивании пропускали аммиак до тех пор, пока раствор не приобретал сильно основной характер. После этого раствор нагревали до 150 °C, а воду удаляли под вакуумом. В результате получали гель, который переносили в корундовую лодочку и термообработывали при 1100 °C в токе аммиака для получения смеси AlN – BN . Затем полученную смесь выдерживали в азоте при

1600 °С. Данные рентгенофазового анализа показали, что конечный продукт состоял из гексагонального AlN и турбостратного BN.

Другой способ синтеза гомогенной смеси нитридов алюминия и бора в одну стадию был предложен в работе [31]. Автор разработал метод получения порошка нитридных композиций, в числе которых AlN–BN, на основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Суммарное уравнение реакции имеет следующий вид:



Произведен и обоснован выбор технологических параметров, оказывающих наиболее существенное влияние на выходные параметры горения исходных шихт и синтеза нитридной композиции: давление газа в реакторе, плотность загрузки реактора, соотношение компонентов, размер частиц компонентов исходных шихт. Приведена характеристика получаемого порошка: содержание, мас. %: основного вещества 95–97, азота 35, алюминия свободного 0,2–0,5, кислорода (в пересчете на оксид) 0,3–0,6, бора свободного 0, углерода общего 0,1; удельная поверхность 15–30 м²/г. В работе также указано, что образцы керамики, полученные горячим прессованием из порошков, синтезированных этим способом, имеют более однородную структуру по сравнению с образцами из порошков, полученных другими методами. Никаких других свойств керамики не приводится.

Группой ученых из США рассмотрен синтез композиционного материала методом химического осаждения паров. В работе [32] приводятся данные термодинамических расчетов, проведенных авторами, для системы B–Al–N–Cl–H. В качестве исходных были выбраны недорогие реагенты, такие как BCl₃, AlCl₃ и NH₃. В последующих статьях [33–35] рассмотрено влияние технологических параметров синтеза на фазовый состав и структуру осаждаемых пленок AlN–BN. Для сравнения получены по отдельности пленки AlN и BN. Установлена существенная зависимость морфологии и кристаллической структуры композиционных покрытий от температуры, давления и концентрации AlCl₃ и BCl₃.

Таким образом, существует много методов получения керамических композитов в системе AlN–BN. Увеличение содержания BN понижает диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь композита, что важно для его применения в выводных окнах СВЧ-устройств. В то же время увеличение содержания BN затрудняет получение высокоплотного керамического композита, что ухудшает прочностные и электрофизические свойства, а также снижает

теплопроводность. Для повышения плотности композита применяют горячее прессование, спекание методом SPS, введение уплотняющих добавок. В качестве уплотняющих добавок применяют в основном те же, что и для керамики из AlN: Y₂O₃, CaO, CaH₂, CaF₂, Ca₃(BO₃)₂, оксиды лантаноидов. При спекании добавки взаимодействуют с другими компонентами керамики и образуют жидкую фазу, которая понижает температуру обжига, способствует совершенствованию структуры кристаллов и границ между ними, что повышает теплопроводность. Добавки увеличивают эффективность горячего прессования и метода SPS. При горячем прессовании и достаточной продолжительности выдержки при высокой температуре в методе SPS гексагональные пластинчатые кристаллы BN ориентируются перпендикулярно направлению прикладываемого усилия.

Для равномерного распределения AlN и BN в композите применяют химические методы и соответствующие вещества-предшественники (прекурсоры), облегчающие этот процесс. Например, синтез диборида алюминия AlB₂ и его последующее нитрование позволяют получить равномерное на наноуровне распределение компонентов в нанокompозите. Следует отметить, что уменьшение размера кристаллов улучшает механическую обрабатываемость и повышает прочность композита, но благодаря увеличению протяженности границ между кристаллами и повышению дефектности кристаллов и межкристаллических границ понижается теплопроводность. Технология получения композита определяется комплексом свойств, которые требуются при его эксплуатации.

Библиографический список

1. **Самсонов, Г. В.** Получение и методы анализа нитридов / Г. В. Самсонов, О. П. Кулик, В. С. Полищук. — Киев : Наукова думка, 1978. — 320 с.
2. Техническая информация о продукте под торговой маркой Shapal компании Tokuyama Corporation с сайта производителя : буклет. URL : http://www.tokuyama.co.jp/eng/products/specialty/shapal/pdf/catalog/Shapal_e.pdf (дата обращения : 12.11.2012).
3. Техническая информация о продукте под торговой маркой BNP-2 с сайта компании «Ceramic Substrates and Components Ltd». URL : http://www.ceramic-substrates.co.uk/machinable_ceramics/bnp2.html (дата обращения : 12.11.2012).
4. Характеристики материалов, производимых компанией «Aremco Products» Inc. : технический бюллетень. URL: http://www.aremco.com/wp-content/uploads/2010/11/A01_12.pdf (дата обращения : 12.11.2012).
5. **Приходько, Л. И.** Высокотемпературные электроизоляционные материалы на основе тугоплавких бескислородных соединений : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Киев : КПИ, 1968. — 23 с.

6. **Самсонов, Г. В.** Неметаллические нитриды / Г. В. Самсонов. — М. : Металлургия, 1969. — 286 с.
7. **Косолапова, Т. Я.** Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. С. Бартницкая [и др.]. — М. : Металлургия, 1985. — 224 с.
8. **Беляков, А. В.** Керамика из нитрида алюминия с добавкой нитрида бора / А. В. Беляков, И. Г. Кузнецова, Н. А. Попова [и др.] // Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии : сб. докл. Междунар. конф. с элементами науч. школы для молодежи, БГТУ им. В. Г. Шухова. Белгород, 9–12 ноября 2010 г. — Белгород, 2010. — С. 308–309.
9. **Cho, W. S.** Microstructure and mechanical properties of AlN–hBN based machinable ceramics prepared by pressureless sintering / W. S. Cho, Z. H. Piao, K. J. Lee [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 1425–1430.
10. **Koval'chenko, M. S.** Effects of initial powder vibro-grinding on the properties of AlN–BN ceramic composites / M. S. Koval'chenko, T. V. Dubovik, A. A. Rogozinskaya [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2004. — Vol. 43, № 9/10. — P. 443–446.
11. **Pat. 4642298 US.** Composite nitride sintered body / Nobuyuki Kuramoto, Kazuya Takada, Yoshihiko Numata ; issue February 10, 1987.
12. **Grigor'ev, O. N.** Composites based on aluminum and boron nitrides formed during hot pressing / O. N. Grigor'ev, N. D. Bega, T. V. Dubovik [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2009. — Vol. 48, № 5/6. — P. 346–352.
13. **Mazdiyasni, K. S.** Phase characterization and properties of AlN–BN composites / K. S. Mazdiyasni, R. Ruh, E. E. Hermes // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1985. — Vol. 64, № 8. — P. 1149–1154.
14. **Haiyang, Zhao.** Thermal conductivity and dielectric property of hot-pressing sintered AlN–BN ceramic composites / Zhao Haiyang, Wang Weimin, Fu Zhengyi [et al.] // Ceramics International. — 2009. — Vol. 35. — P. 105–109.
15. **Pat. 4666873 US.** Aluminum nitride-boron nitride composite article and method of making same / Morris J. R., Tanzilli R. A. ; issue May 19, 1987.
16. **Zhang, Guo-Jun.** Nonoxide–boron nitride composites: in situ synthesis, microstructure and properties / Guo-Jun Zhang, Jian-Feng Yang, Motohide Ando [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 2551–2554.
17. **Khor, K. A.** Thermal conductivity and dielectric constant of spark plasma sintered aluminum nitride / K. A. Khor, K. H. Cheng, L. G. Yu [et al.] // Materials Science and Engineering A347. — 2003. — P. 300–305.
18. **Meijuan, Li.** Effects of microstructure modification on properties of AlN / BN composites / Li Meijuan, Zhang Lianmeng, Shen Qiang [et al.] // J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. — 2008. — Vol. 23, № 1. — P. 121–124.
19. **Zhao, H.** Spark plasma sintered AlN–BN composites and its thermal conductivity / H. Zhao, W. Wang, H. Wang [et al.] // J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. — 2008. — Vol. 23, № 6. — P. 866–869.
20. **Li, Yong-Li.** Fabrication and thermal conductivity of AlN / BN ceramics by spark plasma sintering / Yong-Li Li, Jian Zhang, Jiu-Xing Zhang // Ceramics International. — 2009. — Vol. 35. — P. 2219–2224.
21. **Jingwen, Xu.** Mechanical properties and machinability of AlN–hBN ceramics prepared by spark plasma sintering / Xu Jingwen, Ki-Ju Lee, Si-Young Beck [et al.] // J. Ceram. Soc. of Jap. — 2009. — Vol. 117, № 9. — P. 1028–1031.
22. **Jihong, Cheng.** Boron nitride-aluminum nitride ceramic composites fabricated by transient plastic phase processing / Cheng Jihong, Zhaoqiang Zeng, Chongjun Wu // J. Amer. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 84, № 4. — P. 887–889.
23. **Jia, Tiekun.** AlN matrix composites fabricated by the spark plasma sintering — reactive synthesis method / Tiekun Jia, Weimin Wang, Zhengyi Fu [et al.] // J. Ceramic Processing Research. — 2009. — Vol. 10, № 6. — P. 794–797.
24. **Danan, Dou.** Reactions of aluminum hydride derivatives with ammonia-borane: a new approach toward AlN/BN materials / Dou Danan, Douglas R. Ketchum, Ewan J. M. Hamilton [et al.] // Chemistry of Materials. — 1996. — Vol. 8. — P. 2839–2842.
25. **Pat 4764489 US.** Preparation of mixed boron and aluminum nitrides / Bolt John D. Issue August 16, 1988.
26. **Kusunose, T.** Fabrication of boron nitride dispersed nanocomposites by chemical processing and their mechanical properties / T. Kusunose // J. Ceram. Soc. Jap. — 2006. — Vol. 114, № 2. — P. 167–173.
27. **Kusunose, T.** Contact damage of machinable aluminum nitride / boron nitride nanocomposites / T. Kusunose, T. Sekino, Y. Ando // J. Ceram. Soc. Jap. — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 762–766.
28. **Hai-yun, Jin.** Study of machinable AlN / BN ceramic composites / Jin Hai-yun, Wen Wang, Ji-qiang Gao [et al.] // Materials letters. — 2006. — Vol. 60. — P. 190–193.
29. **Hai-yun, Jin.** Corrosion behavior and creepage discharge character for machinable AlN/h-BN ceramics composites / Jin Hai-yun, Bo He, Nai-Kui Gao [et al.] // J. Ceramic Processing Research. — 2008. — Vol. 9, № 5. — P. 526–529.
30. **Tongsan, D. Xiao.** Synthesis of aluminum Nitride / Boron nitride composite materials / D. Xiao Tongsan, Kenneth E. Gonsalves, R. S. Peter [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1993. — Vol. 76, № 4. — P. 987–992.
31. **Космачёва, Н. В.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиций на основе нитридов кремния, алюминия и бора с применением азидов натрия и галогидных солей : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Самара, 2004. — 18 с.
32. **Twait, D. J.** Thermodynamic analysis of chemical vapor deposition of BN + AlN composite coatings / D. J. Twait, W. J. Lackey, Arlynn W. Smith [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73, № 6. — P. 1510–1518.
33. **Hanigofsky, J. A.** Composition and microstructure of chemically vapor-deposited boron nitride, aluminum nitride, and boron nitride + aluminum nitride composites / J. A. Hanigofsky, Karren L. More, W. J. Lackey [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1991. — Vol. 74, № 2. — P. 301–305.
34. **Lee, W. Y.** Preparation of dispersed phase ceramic boron nitride and aluminum nitride composite coatings by chemical vapor deposition / W. Y. Lee, W. J. Lackey, Garth B. Freeman [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1991. — Vol. 74, № 9. — P. 2136–2140.
35. **Lee, W. Y.** Simultaneous chemical vapor deposition of boron nitride and aluminum nitride / W. Y. Lee, W. J. Lackey, P. K. Agrawal [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1991. — Vol. 74, № 10. — P. 2649–2658. ■

Получено 12.02.13

© П. Ю. Куфтырев, А. В. Беляков,
И. Г. Кузнецова, 2013 г.