

УДК 621.926:678.053

Ю.А. БИРЮКОВ*, А.Н. ТАБАЧЕНКО*,***, С.В. ПОНОМАРЕВ*, А.А. ГЛАЗУНОВ*,
С.Б. СУНЦОВ**, Л.Н. БОГДАНОВ*, А.Ю. ОБЪЕДКОВ*, А.Ю. БИРЮКОВ*

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОЗДАНИЮ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР ИЗ ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПНЕВМОЦИРКУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПОРОШКОВЫХ КОМПОНЕНТОВ¹

Приведены результаты работ по получению керамических композитных структур из изготовленных пневмоциркуляционным методом субмикронных порошков оксида алюминия, нитрида алюминия и карбида бора.

Ключевые слова: керамика, композитные структуры, субмикронные порошки, гранулометрический состав, прессование, спекание.

Анализ мировой практики применения теплоотводящих и изолирующих подложек силовых транзисторов и диодов, предназначенных для работы в узлах радиоэлектронной аппаратуры, показывает, что для силовой электроники используются керамические подложки, имеющие высокую теплопроводность и коэффициент линейного расширения, близкий коэффициенту линейного расширения корпусов транзисторов и диодов. Основа керамических подложек – оксид алюминия или нитрид алюминия толщиной от 0,25 до 1 мм, покрытых проводником из чистой меди толщиной до 0,6 мм. В настоящее время отечественной промышленностью керамические подложки такого типа не производятся.

В рамках выполнения НИОКР для ОАО «ИСС» им. акад. М. Ф. Решетнева» (г. Железногорск) авторами проведены исследования по получению композитных субмикронных и микронных структур «керамика – медь», пригодных для применения в силовых унифицированных электронных модулях радиоэлектронной аппаратуры.

Для изготовления керамических пластин были переработаны аэромеханическим (пневмоциркуляционным) методом порошки оксида алюминия (белого электрокорунда и α - Al_2O_3) [1, 2]. Гранулометрический состав используемых порошков приведен в табл. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав используемых порошков

Название порошков	Средний размер частиц $\delta_{ср}$, мкм
Белый электрокорунд серии Ц1 (БЭК-Ц1)	1,37
Белый электрокорунд серии Ц2 (БЭК-Ц2)	0,95
α - Al_2O_3 серии М-0,5 (Al_2O_3 -М-0,5)	0,64
Белый электрокорунд серии Ф (БЭК-Ф)	0,58

Изготовление опытных заготовок из керамических пластин осуществлялось на гидравлическом прессе типа ДБ-2432 усилием 160 т.с. Получены заготовки разной толщины с последующим их спеканием в печи электросопротивления типа СНВЭ-131/16. В результате термообработки получены пластины из оксида алюминия размером от 25×25 до 70×70 мм различной толщины [1]. Керамические пластины из Al_2O_3 с медным покрытием, изготовленные по технологии ТГУ, представлены на рис. 1.

Определение твердости спекаемых керамических материалов планировалось осуществить в двух вариантах: определить твердость (макротвердость) и микротвердость.

Макротвердость керамических материалов на основе Al_2O_3 осуществляли по методу Роквелла на твердометре ТК-2М с автоматическим нагружением при минимальной нагрузке 60 кг, то есть по шкале H_{RA} . Однако оказалось, что стандартные пластинки (25×25×1 мм), полученные исполнителями, и импортные такого же размера («Ceramik electronics GMBH», Germany) невозможно ис-

¹ Работа выполнена в порядке реализации Постановления № 218 Правительства РФ от 09.04.2010 г. «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства» и договора № 13.G25.31.0017 от 07.09.2010 г. между ОАО «ИСС» им. акад. М.Ф. Решетнева» и Минобрнауки РФ.

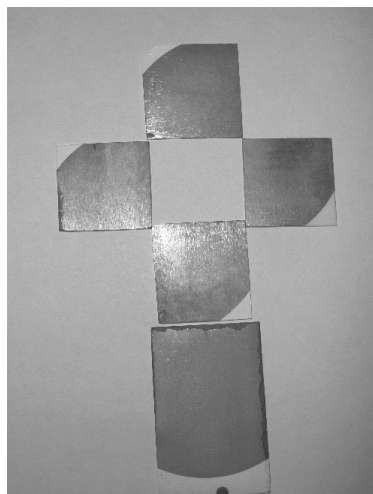


Рис. 1. Керамические пластины из Al_2O_3 с медным покрытием

пытать этим методом в силу чрезмерных нагрузок алмазного индентора. Все образцы (6 штук), включая иностранные, при испытании разрушились.

В связи с этим авторами были изготовлены габаритные цилиндрические образцы толщиной от 6 до 7 мм из $\alpha-Al_2O_3$ серии М-0,5 в количестве 3 штук и проведены повторные испытания. Однако эти образцы тоже разрушились. Вышел из строя и алмазный наконечник прибора.

Таким образом, в данном случае этот метод оказался практически непригодным для реального измерения макротвердости керамических изделий небольших размеров. Вместе с тем проведенные пробные измерения твердости на заготовке из технической керамики Al_2O_3 размером $70 \times 70 \times 10$ мм оказались успешными, пластина выдержала приложенную нагрузку.

Измерена микротвердость трех типов образцов из Al_2O_3 серий Ц1, М-0,5 и Ф, изготовленных при одних и тех же технологических условиях. В табл. 2 представлены данные по микротвердости H_{μ} полученных керамических материалов на основе Al_2O_3 и усредненные данные по плотности разрабатываемых керамических материалов. В табл. 3–5 приведены более подробные данные по определению плотности конкретных образцов нескольких разновидностей составов.

Таблица 2

Микротвердость и плотность спеченной керамики из Al_2O_3

Название керамики	Микротвердость (H_{μ}), кг/мм ²	Микротвердость (H_{μ}), кг/мм ² (средняя)	Плотность, г/см ³ (средняя)
Белый электрокорунд серии Ц1 (БЭК-Ц1)	466 487 473	475,3	3,1815
Белый электрокорунд серии Ц2 (БЭК-Ц2)	913 942 927	927,3	3,83
$\alpha-Al_2O_3$ серии М-0,5 (Al_2O_3 -М-0,5)	1146 1373 1257	1258,6	2,8886
Белый электрокорунд серии Ф (БЭК-Ф)	1426 1426 1423	1425,0	3,9878

Таблица 3

Характеристики спеченных керамических пластин из Al_2O_3 БЭК-Ц1 и БЭК Ц2

№ спекаемого образца	Длина, см	Ширина, см	Толщина, см	Объем, см ³	Масса, г	Плотность, г/см ³	Плотность, г/см ³ (средняя)
2	2,795	2,800	0,139	1,088	3,63	3,336	3,1815
3	2,803	2,785	0,137	1,069	3,51	3,283	
4	2,800	2,791	0,141	1,102	3,59	3,258	
5	2,738	2,752	0,154	1,160	3,65	3,146	
6	2,762	2,758	0,151	1,150	3,54	3,078	
7	2,712	2,722	0,141	1,141	3,66	3,208	
8	2,767	2,761	0,150	1,146	3,65	3,185	
12	2,891	2,912	0,147	1,237	3,66	2,958	
БЭК Ц2	2,631	2,630	0,057	0,394	1,51	3,83	3,83

Из приведенных данных видно, что максимальной плотностью после спекания обладает материал из белого электрокорунда серии Ф (БЭК-Ф) – $3,9878$ г/см³, то есть максимальной плотности

материала (практически равной плотности корунда – $3,97 \text{ г/см}^3$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ модификации) соответствует максимальная микротвердость.

Таблица 4

Характеристики спеченных керамических пластин из Al_2O_3 БЭК-М-0,5

№ спекаемого образца	Длина, см	Ширина, см	Толщина, см	Объем, см^3	Масса, г	Плотность, г/см^3	Плотность, г/см^3 (средняя)
1	2,782	2,798	0,160	1,245	3,59	2,884	2,8886
5	2,824	2,823	0,152	1,212	3,54	2,921	
6	2,796	2,795	0,156	1,219	3,45	2,830	
7	2,744	2,773	0,155	1,179	3,36	2,850	
12	2,891	2,912	0,147	1,237	3,66	2,958	
Таблетки для макроиспытаний			0,479 0,613	0,4955 0,622	1,66 1,99	3,350 3,199	3,2745

Однако в целом, судя по табл. 2, четкой корреляции между плотностью и микротвердостью получаемых материалов не наблюдается, но имеется тенденция – с понижением плотности керамического материала уменьшается его микротвердость.

Таблица 5

Характеристики спеченных керамических пластин из Al_2O_3 БЭК-Ф

№ образца	Длина, см	Ширина, см	Толщина, см	Объем, см^3	Масса, г	Плотность, г/см^3	Плотность, г/см^3 (средняя)
2	2,493	2,438	0,099	0,6017	2,35	3,905	3,9878
4	2,517	2,555	0,137	0,881	3,43	3,89	
8	2,638	2,636	0,131	0,911	3,66	4,017	
9	2,643	2,638	0,125	0,872	3,60	4,128	
10	2,630	2,639	0,129	0,895	3,65	4,078	
11	2,648	2,658	0,129	0,908	3,55	3,909	

С практической точки зрения оказалось, что керамические пластины, полученные с использованием порошка серии Ф (БЭК-Ф), являются наиболее оптимальными с технологической точки зрения, достаточно хорошо прессуются, спекаются при умеренных температурах и обладают максимальными механическими свойствами при минимальной пористости.

Для определения предела прочности керамических пластин на изгиб были изготовлены образцы в виде брусков квадратного сечения с размерами сторон – $1,5 \times 3 \times 30$ мм. Составы образцов и их свойства представлены в табл. 6.

Таблица 6

Механические и изоляционные свойства керамики из Al_2O_3

№	Состав, мас. %	Прочность (изгиб), МПа	Удельное сопротивление ρ , Ом·см
2	Al_2O_3 («Ceramik electronics»)	348,9	$7,0 \cdot 10^6$
3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-M-0,5}$) + 20 % $\text{TiO}_2(2)$	219,0	$9,1 \cdot 10^6$
4	Al_2O_3 (БЭК-Ф)	500,1	$1,5 \cdot 10^6$

Из табл. 6 видно, что полученные образцы керамики из оксида алюминия БЭК-Ф по прочности на изгиб почти в 1,5 раза превосходят образцы зарубежной керамики, а прочность образцов из оксида алюминия серии $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-M-0,5}$ существенно ниже.

Проведены работы по использованию полученных пневмоциркуляционным методом субмикронных порошков карбида бора для создания керамики методом спекания в искровых разрядах

плазмы [3]. Исследовалось влияние добавки субмикронного порошка V_4C (10 мас. %) к стандартному порошку V_4C марки М-5-П на свойства полученной керамики. Средний размер порошка М-5-П составлял 4,7 мкм, а субмикронного порошка 0,88 мкм. Время спекания составляло 10 мин, давление $P_p = 90$ МПа, температура спекания $T_c = 2050$ °С. В полученных образцах керамики с плотностью 98 % среднее значение трещиностойкости составляло $K_{Ic} = 8,0$ МПа·м^{1/2}, что превышает значения $K_{Ic} = 3,5-4,0$ МПа·м^{1/2} в керамиках без добавок, полученных методом горячего прессования. Проведенный с использованием электронного микроскопа анализ показал, что использованные методы позволяют получить карбидборовую керамику с прекрасной структурой и качественными межзеренными границами.

Таким образом, использование переработанных пневмоциркуляционным методом сверхтонких порошков Al_2O_3 позволило получить методом спекания спрессованных заготовок из таких порошков твердую и плотную керамику, не уступающую по своим показателям импортным образцам керамики специального назначения, в том числе применяемым в космической технике.

Полученные опытные образцы керамики нитрида алюминия уступают [1] по прочности на изгиб зарубежным аналогам, что связано с использовавшимися технологическими приемами формования и спекания заготовок, обусловленными намного меньшими размерами порошковых компонентов и имеющимся у исполнителей оборудованием, обеспечивающим температуру спекания нитридных заготовок не более 1600 °С. При повышении давления прессования происходит расслоение прессованной заготовки из нитридной керамики на основе субмикронных порошков AlN . При малом давлении прессования заготовка имеет повышенную пористость (малую плотность) и соответственно механическую прочность.

Из результатов проведенного ранее рентгеноструктурного анализа зарубежных образцов керамики «Ceramic electronics» из AlN обнаружено, что материал содержит три фазы: AlN – 99,00 мас. %, Al_2O_3 – «Corund» 0,5 мас. % и Al_2O_3 – «Monoclinic12» 0,5 мас. % [1].

Данные дополнительно проведенного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) поверхности пластинки из AlN зарубежного производства приведены в табл. 7.

Сравнивая данные рентгеноструктурного и рентгенофлуоресцентного анализов, можно предположить, что пластинка представляет собой компаунд из AlN и Al_2O_3 (рис. 2). Снаружи пластина покрыта тонким слоем Al_2O_3 , под которой находится нитрид алюминия. Плотная оболочка из Al_2O_3 защищает нитрид алюминия, материал устойчив к очень высоким температурам в инертных атмосферах.

Таблица 7
Результаты рентгенофлуоресцентного анализа поверхности пластинки из AlN

Элементы	Результат, мас. %
O	47,2005
Al	39,6531
C	8,5814
Y	4,0374
Mn	0,3555
Cu	0,0651
Fe	0,0510
Cr	0,0331
Ca	0,0230

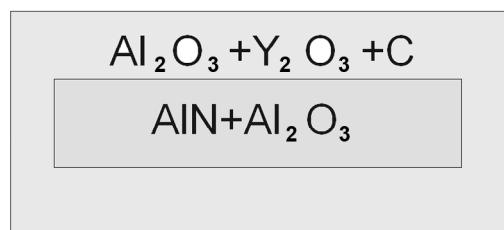


Рис. 2. Структура керамической пластины из нитрида алюминия

Для получения спеченного нитрида алюминия с высокой теплопроводностью необходимо обеспечить наличие ограненных кристаллическими плоскостями крупных зерен нитрида с преимущественным расположением стеклофазы в форме сегрегаций, локализованных в тройных стыках границ этих зерен. Практически всегда при спекании нитрида алюминия повышение плотности до такого уровня достигается за счет применения активаторов спекания. Чаще всего это оксид иттрия, который вступает при нагреве во взаимодействие с оксидом алюминия, в результате взаимодействия образуется плавящаяся при температуре спекания эвтектика, которая и активизирует уплотнение по известному механизму спекания в присутствии жидкой фазы. После охлаждения эта эвтектика застывает в виде аморфной стеклофазы.

Содержание оксида иттрия в смеси для изготовления теплопроводных подложек из нитрида алюминия не должно превышать 6 мас. %. Введение большего количества этого активатора не повышает эффективность уплотнения при спекании, но затрудняет рекристаллизацию при отжиге.

Обычно спекание проводят при температуре не выше 1900 °С в течение времени не более 1 ч в среде азота при давлении не менее 0,12 МПа с последующим отжигом спеченной керамики в такой же газовой среде при температуре не выше 1800 °С в течение времени не менее 5 ч [4].

Таким образом, можно предположить, что технология получения данных образцов керамики состоит из следующих этапов:

1. Смешивание порошка AlN с порошком Y₂O₃.
2. Компактирование заготовки.
3. Спекание при температуре порядка 1900 °С в среде азота.
4. Окисление и гидрализация поверхности изделия (поверхностное окисление происходит на воздухе при температуре свыше 700 °С, AlN медленно гидролизует в воде с образованием Al(OH)₃).
5. Спекание в газостате по заданной программе температуры и давления с последующей выдержкой при температуре ~ 1900–2000 °С.

Для решения имеющихся трудностей с изготовлением пластин из AlN предполагается использование метода горячего изостатического прессования, что позволит значительно снизить температуру, необходимую для спекания прессованных заготовок субмикронных порошков за счет приложенного давления. Широко используемые в мире газостаты марки «Avure» позволяют проводить компактирование материалов при давлении газа до 200 МПа и температуре спекания до 2000 °С.

Дальнейшие работы по определенным выше путям преодоления сложностей использования ультрадисперсных (субмикронных и нанодисперсных) порошков для получения керамических материалов из нитрида алюминия позволят достичь требуемых характеристик (по прочности, микротвердости и т.д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бирюков Ю.А., Табаченко А.Н., Пономарев С.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 10/2. – С. 7–12.
2. Бирюков Ю.А., Бузник В.М., Дунаевский Г.Е. и др. // Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В.М. Бузника. – Томск: Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.
3. Khasanov O., Bikbaeva Z., Biryukov Y., et al. // 10th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, May 20-23, 2012, Dresden, Germany. – Fraunhofer IKTS, Dresden, 2012.
4. Шаривкер С.Ю., Боровинская И.П., Закоржевский В.В., Кобяков В.П. Способ получения теплопроводной керамики на основе нитрида алюминия // Патент РФ № 2144010.

*НИИ прикладной математики и механики Национального исследовательского Томского государственного университета, г. Томск, Россия

**ОАО «Информационные спутниковые системы» им. акад. М.Ф. Решетнева», г. Железногорск, Россия

***Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Национального исследовательского Томского государственного университета, г. Томск, Россия

E-mail: psvh@psy.tsu.ru

Бирюков Юрий Александрович, зав. лаб.;

Табаченко Анатолий Никитович, к.ф.-м.н., с.н.с., зав. лаб.;

Пономарев Сергей Васильевич, к.ф.-м.н., с.н.с., зав. лаб.;

Глазунов Анатолий Алексеевич, профессор, директор;

Сунцов Сергей Борисович, нач. отдела;

Богданов Леонид Николаевич, с.н.с.;

Объедков Александр Ювиальевич, н.с.;

Бирюков Александр Юрьевич, н.с.