

УДК 666.3.046.4

Ю.К. Непочатов, А.А. Денисова, П.М. Плетнев, И.Б. Красный

Особенности обжига алюмонитридной керамики

В статье изложены особенности обжига алюмонитридной керамики и влияние на этот процесс разных факторов: температуры спекания, скорости нагрева и охлаждения, типа оснастки для спекания, среды спекания. Подбор режима обжига осуществлялся при следующих условиях: температура 1 850 °С, скорость нагрева и охлаждения от 30 до 50 °С/ч, стадия вакуумирования, использование пластин с разной пористостью и капсулы из нитрида бора для достижения максимального коэффициента теплопроводности и исключения деформации алюмонитридных деталей. Приведена методика проведения эксперимента с описанием оптимального режима обжига и различий между обжигами. Представлен рисунок капсулы и описан способ загрузки алюмонитридных деталей с укладкой между ними пористых пластин и порошка из нитрида бора. Сделан анализ проведенных по пяти режимам обжига экспериментов с рассмотрением различий между ними и влияния их на свойства и внешний вид спеченных алюмонитридных деталей. Выбран оптимальный режим обжига по ходу исследования результатов экспериментов: физико-технических характеристик алюмонитридных деталей, деформируемости и процента выхода годных деталей. В заключение сделан ряд выводов о влиянии режима обжига на получение керамических деталей плоской формы, равномерное и полное удаление технологической связки из обжигаемых деталей без образования дефектов деформации, достижение высоких теплопроводящих и диэлектрических свойств алюмонитридных подложек, повышение производительности операции обжига за счет многослойной закладки в форме этажерки спекаемых деталей с укладкой между ними пористых пластин, изготовленных из нитрида бора, а также снижение себестоимости керамических подложек за счет увеличения процента выхода годных.

Ключевые слова: алюмонитридная керамика, обжиг, коэффициент теплопроводности.

Керамика на основе нитрида алюминия (AlN) обладает высокими электроизоляционными свойствами и теплопроводностью, износ- и коррозионностойкостью [1, 2]. Высокие показатели свойств обусловлены кристаллической структурой керамики и типом химической связи (ковалентной) [3–6]. Достижение высокого значения теплопроводности алюмонитридной керамики является сложной технической задачей. Особую роль при этом играют режимы обжига изделий. Проблемы спекания с целью достижения плотных материалов из нитрида алюминия с высокой теплопроводностью связаны, с одной стороны, с ковалентным характером связи Al–N, что определяет необходимость высоких температур спекания, а с другой – с наличием в исходных порошках нитрида алюминия примеси кислорода. Атомы кислорода при высоких температурах спекания внедряются в решетку нитрида, создавая вакансии алюминия, на которых происходит рассеяние фононов, т.е. снижение теплопроводности материала [7]. Для преодоления возникающих трудностей обычно используется добавка оксида иттрия (Y_2O_3). При взаимодействии добавки Y_2O_3 с находящимся на поверхности частиц нитрида алюминия Al_2O_3 происходит образование жидкой

фазы, интенсифицирующей спекание материала. При этом снижается количество кислорода в решетке нитрида за счет образования на поверхности зерен алюмонитриевого граната [8, 9]. Очистка решетки нитрида от кислорода способствует повышению теплопроводности материала. Следует отметить, что образование жидкой фазы начинается при 1 700 °С, а очистка решетки от кислорода происходит при 1 800 °С, поэтому процесс спекания должен идти при избыточном давлении азота в печи [9]. Следовательно, чтобы определить параметры режима обжига алюмонитридной керамики с учетом требований к спеченным изделиям, необходимо проведение специальных исследований. Этому посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Керамические детали в виде пластин изготавливали методом литья шликеров на движущуюся ленту, для этого использовали керамический порошок нитрида алюминия с модифицирующей добавкой Y_2O_3 . Полученную керамическую пленку разрезали на пластины требуемого размера. Одним из важных требований к подложкам из AlN является их плоскопараллельность (не допускается превышение деформации более 0,15 мм). Обжиг керамических плоских деталей толщиной 0,25

и 1,00 мм, размером 60×48 мм осуществляли с использованием для укладки между ними пластин из графитоподобного нитрида бора с различной пористостью. Детали, помещенные на дно капсулы с крышкой специальной конструкции [10], располагались в один или несколько рядов и перекладывались с обеих сторон пористыми пластинами из нитрида бора (рисунок).

Было исследовано пять режимов обжига (табл. 1), которые предусматривали предварительную и окончательную стадии спекания. Предварительный обжиг – на воздухе при температуре $500\text{--}600^\circ\text{C}$ до полного удаления технологической связки, а окончательный обжиг проводили в высокотемпературной печи при температуре $1\,790\text{--}1\,850^\circ\text{C}$ в токе чистого азота под давлением. Высокотемпературную камеру с заготовками-пластинами перед подъемом температуры вакуумировали.

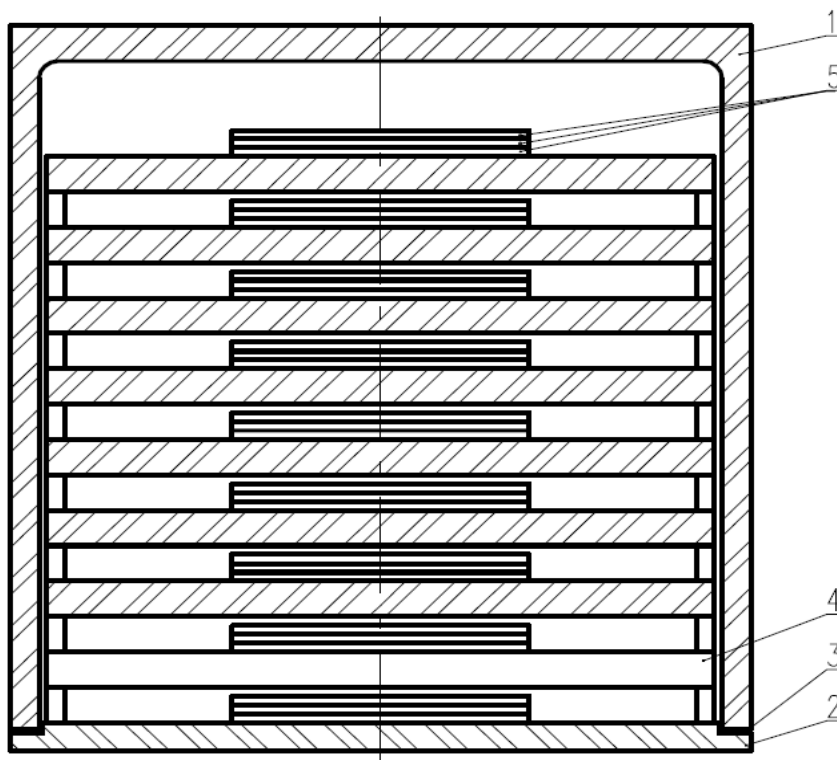
Детали, спеченные при разных режимах обжига, анализировались на деформируемость и на выход годных по отклоне-

нию от параллельности. Были исследованы следующие свойства материала: прочность при изгибе, теплопроводность, удельное электросопротивление, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь.

Результаты экспериментов

Физико-технические свойства алюмонитридной керамики и деталей (подложек) на ее основе, обожженных в разных режимах, приведены в табл. 2.

Согласно данным (см. табл. 2) обожженные в режиме № 1 детали-подложки не имели деформации на прогиб, выход годных деталей по отклонению от параллельности составил 93,5 %, прочность керамики при изгибе была равна 462 МПа, коэффициент теплопроводности – 231 Вт/м·К, диэлектрические характеристики имели следующие значения: удельное сопротивление – более $1 \cdot 10^{13}$ Ом·см; диэлектрическая проницаемость – 9,0; диэлектрические потери на частоте 1 МГц – $3 \cdot 10^{-4}$.



Капсула с загрузкой деталей:

- 1 – капсула для обжига керамических изделий из алюмонитридной керамики; 2 – крышка для капсулы;
3 – замок между капсулой и крышкой; 4 – пластина из графитоподобного нитрида бора;
5 – алюмонитридные детали

Таблица 1

Экспериментальные режимы обжига

Номер режима	Описание процесса оптимального режима	Отличительные признаки режимов обжига
1	Удаление технологической связки осуществляли на воздухе при нагреве до температуры 500–600 °С. Далее полученные заготовки обжигали с укладкой	Детали перекладывали пластинами из графитоподобного нитрида бора с пористостью от 3 до 7 %
2	между ними пластин из графитоподобного нитрида бора с различной пористостью. Детали, помещенные в капсулу с крышкой, располагались в один или несколько рядов и перекладывались с обеих сторон	Детали перекладывали с обеих сторон пластинами из нитрида бора с пористостью 1–2 % (менее 3 %)
3	пористыми пластинами из нитрида бора. Обжиг проводили в высокотемпературной печи при температуре 1 850 °С в течение 3 ч в токе чистого азота под давлением 0,18 МПа, причем нагрев в интервале 20–	Исключена операция вакуумирования рабочей камеры высокотемпературной печи
4	1 500 °С осуществляли со скоростью 300 °С/ч, а в интервале 1 500–1 850 °С со скоростью не более 30 °С/ч, после чего охлаждали до температуры 1 500 °С со скоростью 30 °С/ч, а затем до комнатной температуры со скоростью 300 °С/ч. Высокотемпературную камеру с заготовками перед подъемом температуры вакуумировали до давления 0,002 МПа	Скорости нагрева и охлаждения в интервалах температур 1 500–1 850 °С и 1 850–1 500 °С превышали установленную границу и составляли 50 °С/ч
5		Детали пересыпали порошком из нитрида бора или нитрида алюминия вместо использования пластин из графитоподобного нитрида бора

Таблица 2

Физико-технические характеристики алюмонитридных деталей, обожженных при различных режимах [11]

Свойства материала и деталей	Вариант режима обжига				
	1	2	3	4	5
1. Отклонение от плоскости деталей (прогиб), мм	0	1–3	0	1–2	5–10
2. Выход годных деталей по отклонению от параллельности, %	93,5	82,6	91,7	85,3	37,7
3. Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	462	405	413	354	337
4. Коэффициент теплопроводности λ , Вт/м·К	231	223	214	210	216
5. Удельное электросопротивление ρ_v , Ом·см	$\geq 1 \cdot 10^{13}$	$\geq 1 \cdot 10^{13}$	$\geq 1 \cdot 10^{13}$	$\geq 1 \cdot 10^{13}$	$\geq 1 \cdot 10^{13}$
6. Диэлектрическая проницаемость ϵ на частоте 1 МГц	9,0	9,0	8,9	8,7	9,0
7. Тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta \cdot 10^4$ на частоте 1 МГц	3	3	4	5	3
8. Температура обжига, °С	1 850	1 850	1 850	1 850	1 850

Подложки, обожженные в режиме № 2 (см. табл. 2), имели брак по деформации из-за неравномерного удаления связующего на первой стадии обжига при использовании пластин для перекладки с повышенной плотностью. Выход годных деталей в этом случае составил 82,6 %, прочность на изгиб керамики составила 405 МПа, коэффициент теплопроводности – 223 Вт/м·К. Диэлектрические характеристики материала были на уровне свойств керамики, обожженной в режиме № 1.

Детали-подложки, обожженные в режиме № 3 (см. табл. 2), не имели брака по деформации, выход годных деталей был высоким – 91,7 %, прочностные и тепло-

проводные свойства керамики соответствовали уровню: $\sigma_{изг} = 413$ МПа; $\lambda = 214$ Вт/м·К. Исключение: операция вакуумирования рабочей камеры высокотемпературной печи из общего технологического режима обжига деталей ухудшала условия достижения чистой азотной атмосферы в камере при ее нагреве, что несколько снизило показатели по теплопроводности и диэлектрике.

Полученные обожженные детали-подложки в режиме № 4 (см. табл. 2) имели брак по деформируемости и наличию дефектов в виде микротрещин, выход годных деталей составлял 85,3 %, прочность при изгибе была равна 354 МПа, коэффици-

ент теплопроводности составил 210 Вт/м·К, диэлектрические характеристики имели значения: $\varepsilon = 8,7$; $\operatorname{tg} \delta = 5 \cdot 10^{-4}$.

Режим обжига № 5 (см. табл. 2) явно не обеспечивал получение годных обожженных деталей. Имел место значительный брак по деформируемости, наличие дефектов в виде микротрещин, выход годных деталей составил лишь 37,7 %, прочность при изгибе была равна 337 МПа. В то же время коэффициент теплопроводности составил 216 Вт/м·К, диэлектрические характеристики имели значения: $\varepsilon = 9$; $\operatorname{tg} \delta = 3 \cdot 10^{-4}$, что соответствует достаточно высокому уровню показателей.

Анализируя результаты экспериментальных режимов обжига, следует отметить следующее: по отклонению от параллельности детали после режимов обжига № 1 и 3 были более ровными, с высоким процентом выхода годных деталей. Поскольку различие между режимами обжига № 1 и № 3 состояло в вакуумировании рабочей камеры высокотемпературной печи, то, следовательно, данная операция не влияет на деформацию подложек при обжиге. Максимальные результаты по прочности на изгиб имели детали, спеченные в этих режимах, т.е. в данных режимах спекания формируется более прочная кристаллическая структура нитрида алюминия. В режиме обжига № 1 керамика имела максимальный коэффициент теплопроводности. Это свидетельствует о том, что параметры данного режима являются оптимальными для спекания алюмонитридных деталей, модифицированных оксидом иттрия.

Таким образом, проведенные эксперименты позволили выбрать рациональный режим обжига (№ 1), обеспечивающий следующие преимущества при спекании алюмонитридных деталей:

- получение керамических деталей плоской формы с заданными значениями по плоскопараллельности благодаря использованию при обжиге рихтующего усилия путем наложения с обеих сторон на спекаемую деталь плоскопараллельных пористых пластин из графитоподобного нитрида бора и повышение процента выхода годных подложек;

- равномерное и полное удаление технологической связки из обжигаемых деталей без образования дефектов деформации за счет экспериментально выбранного оптимального режима нагрева, исключения операции зачистки, перекладки подложек, применения пористого материала из графитоподобного нитрида бора для рихтующих пластин и капселя;

- достижение высоких теплопроводящих и диэлектрических свойств алюмонитридных подложек благодаря созданию оптимального температурно-газового режима спекания материала;

- повышение производительности операции обжига за счет многослойной садки в форме этажерки спекаемых деталей с укладкой между ними пористых пластин, изготовленных из нитрида бора;

- снижение себестоимости керамических подложек за счет увеличения процента выхода годных деталей.

Библиографический список

1. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969. С. 259–276.
2. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справ. М.: Металлургия, 1976. 137 с.
3. Войтович Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики: Справ. Киев: Наукова думка, 1971. 220 с.
4. Практикум по основам технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Т.В. Вакалова, Т.А. Хабас, С.В. Эрдман, В.И. Верещагин. Томск: Изд-во ТПУ, 1999. 160 с.
5. Гуревич А.Г. Физика твердого тела: Учеб. пособие для вузов / ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. СПб.: Невский Диалект: БХВ-Петербург, 2004. 320 с.
6. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение М.: Металлургия, 1991. 207 с.
7. Дитц А.А. Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе: Дис. ... канд. техн. наук. Томск: Изд-во ТПУ, 2006. 165 с.
8. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов: Справ. / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1965. 240 с.

9. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 3 / Под ред. Н.С. Зефирова (гл. ред.) и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. 134 с.

10. Пат. 153366 Рос. Федерация, МПК⁵¹ F 27 D 5/00. Капсель для обжига керамических изделий / Непочатов Ю.К., Плетнев П.М., Денисова А.А., Швецова Ю.И. № 2014148985/02; Заявл. 04.12.2014; Опубл. 20.07.2015. Бюл. № 20. 7 с.

11. Патент 2560456 Рос. Федерация, МПК⁵¹ C 04 B 35/581, C 04 B 35/64. Способ обжига керамических деталей / Непочатов Ю.К., Плетнев П.М., Денисова А.А. № 2013121253/03; Заявл. 07.05.2013; Опубл. 20.08.2015. Бюл. № 23. С. 3–5.

Yu.K. Nepchatov, A.A. Denisova, P.M. Pletnev, I.B. Krasny

The Peculiarities of Aluminum Nitride Ceramics Firing

Abstract. The paper is concerned with the peculiarities of aluminum nitride ceramics firing and the factors that influence this process: sintering temperature, speed of heating and cooling, baking facilities, baking environment. The selection of a firing mode was implemented under the following conditions: 1 850 °C temperature, from 30 to 50 °C/h speed of heating and cooling, vacuuming stage, using plates of different porosity and a refractory setter made of boron nitride to reach maximum heat conductivity factor and to eliminate the deformation of aluminum nitride components. The methodology of the experiment with the description of the most appropriate firing mode and the distinguishing characteristics of the firings is suggested. The drawing of the refractory setter is given; and a method of loading of aluminum nitride components and laying between them porous plates and boron nitride powder is described. The analysis of the experiments connected with five firing modes was conducted; and the differences of the modes and their influence on the properties and appearance of the sintered aluminum nitride components were considered. The most appropriate firing mode based on the results of the experiments was chosen: physical and technical characteristics of aluminum nitride components, their deformability and the percentage of acceptable components output. The paper suggests some conclusions concerning the impact of the firing mode: on the producing of flat ceramic components; on the uniform and complete removal of the technological binder out of the calcinable components without the development of deformation defects; on the achievement of high heat conductive and dielectric properties of aluminum nitride substrates; on the increase in efficiency of firing operation due to the multi-layer loading of sintered components with porous plates made of boron nitride between them, in the form of a set of shelves; and on the costs reduction of ceramic substrates by increasing the percentage of acceptable components output.

Key words: *aluminum nitride ceramics; firing; heat conductivity factor.*

Непочатов Юрий Кондратьевич – кандидат технических наук, директор ООО «Керамик Инжиниринг». E-mail: nuk3d@mail.ru

Денисова Анастасия Аркадьевна – аспирант СГУПС, ведущий инженер-технолог ООО «Керамик Инжиниринг». E-mail: aadenisova14.10@yandex.ru

Плетнев Петр Михайлович – доктор технических наук, профессор кафедры «Физика» СГУПС. E-mail: pletnevp@stu.ru

Красный Иван Борисович – аспирант НГТУ, инженер-технолог ООО «Керамик Инжиниринг». E-mail: Irbis10@gmail.com