

УДК 666.3:539.5

Т. Б. Сербенюк, Л. І. Александрова, М. І. Заїка,
В. В. Івженко, Є. Ф. Кузьменко, М. Г. Лошак,
А. А. Марченко, Т. О. Пріхна, В. Б. Свердун, С. В. Ткач,
О. І. Боримський, І. П. Фесенко, В. І. Часник (м. Київ)
М. Вендт (м. Йсна, ФРН)

Структура, механічні та функціональні властивості керамічного матеріалу нітрид алюмінію—карбід кремнію

Методом вільного спікання одержано двофазні керамічні композити типу діелектрик—напівпровідник з різним вмістом напівпровідної фази — кераміку на основі нітриду алюмінію з однорідно розподіленими включеннями карбіду кремнію певного розміру. Такі композити характеризуються твердістю за Віккерсом HV (150 Н) 9,5—15,8 ГПа, тріщиностійкістю за Палмквістом 3,0—4,2 МПа·м^{0,5}, міцністю при згині 132—209 МПа, теплопровідністю 37—82 Вт/(м·К), коефіцієнтом затухання мікрохвильової електромагнітної енергії до 36,3 дБ/см. Встановлено, що із збільшенням розміру зерен фази карбіду кремнію в кераміці на основі нітриду алюмінію зростає теплопровідність та зменшується затухання мікрохвильової енергії, що свідчить про вирішальну роль границь зерен при розсіянні на них як фононів, так і мікрохвильового випромінювання.

Ключові слова: композити, AlN, SiC, мікроструктура, твердість, тріщиностійкість, теплопровідність, затухання електромагнітної енергії.

Вступ. Керамічні композити системи AlN—SiC можна віднести до багатофункціональних матеріалів з огляду на електрофізичні та механічні властивості цих композитів. Одержані гарячим пресуванням двофазні композити мають міцнісні властивості вищі, ніж вихідних складових [1, 2]. При одержанні матеріалів в системах, де основною фазою є карбід кремнію, тобто системах SiC—AlN, нітрид алюмінію виконує функцію активатора спікання основної фази в процесі гарячого пресування і висока густина матеріалів досягається лише при температурах вищих за 2000 °С, наприклад, при 2050 °С [3] або при 2150 °С [4]. Навіть при застосуванні оксиду ітрію як добавки, що утворює рідку фазу для одержання щільного матеріалу, потрібна температура 2100 °С і витримка 2 год [5].

З метою отримання щільного матеріалу з карбіду кремнію за допомогою рідкофазного спікання в [6] досліджували контактну взаємодію між фазами SiC, AlN та Y₂O₃, причому оксид ітрію входив до складу суміші рідкоземельних оксидів у кількості 44 % (за масою). Рідка фаза у цій системі починає утворюватись при температурі 1795 °С при нагріванні в атмосфері аргону, при 1770 °С — в азоті. Рентгенофазовий аналіз засвідчив утворення нової ітрієвмісної фази в системі SiC, AlN та Y₂O₃, а саме — формування фази Y₄Al₂O₉. За аналогією до системи AlN та Y₂O₃, автори пояснюють утворення

© Т. Б. СЕРБЕНЮК, Л. І. АЛЕКСАНДРОВА, М. І. ЗАЙКА, В. В. ІВЖЕНКО, Є. Ф. КУЗЬМЕНКО, М. Г. ЛОШАК, А. А. МАРЧЕНКО, Т. О. ПРІХНА, В. Б. СВЕРДУН, С. В. ТКАЧ, О. І. БОРИМСЬКИЙ, І. П. ФЕСЕНКО, В. І. ЧАСНИК, М. ВЕНДТ, 2008

фази $Y_4Al_2O_9$ за рахунок хімічної реакції Y_2O_3 з Al_2O_3 , адсорбованим на поверхні частинок AlN.

В системах AlN—SiC з основною фазою AlN частинки карбіду кремнію не мають фізичних контактів і ущільнення досягається за рахунок спікання нітридної фази в процесі гарячого пресування [1, 2, 7] або при застосуванні активаторів спікання для ущільнення при атмосферному тиску. В [8] вперше одержанно композиційні матеріали системи AlN—SiC спіканням при атмосферному тиску азоту при температурі 1870 °С з використанням суміші оксидів Al_2O_3 — Y_2O_3 (2,6 % (за масою)) як активуючої добавки. Нами вперше було одержано вільним спіканням композиційні матеріали AlN—SiC з використанням вихідних порошків карбіду кремнію мікронного діапазону, оксиду ітрію Y_2O_3 (4 % (за масою)) та визначено твердість та тріщиностійкість зразків за методом Палмквіста з використанням твердоміра Віккерса при навантаженні на індентор 150 Н, які склали відповідно 13,2—15,6 ГПа та 3,8—4,3 МПа·м^{0,5} [9].

Мета даної роботи — виявлення впливу морфології та розмірів включень карбіду кремнію на інтегральні властивості композиту на основі нітриду алюмінію. Для цього здійснено детальне дослідження мікроструктурних особливостей матеріалу, механічних властивостей (твердості та тріщиностійкості, міцності на згин зосередженим навантаженням), теплофізичних та діелектричних властивостей в умовах інтегральної непровідності композиту.

Методика експерименту. Матричну фазу утворювали з порошку AlN (ДЗХР, Україна) з питомою поверхнею 2,0 м²/г. В якості активатора спікання порошку AlN застосовували Y_2O_3 (КГОК, Киргизія). Зразки композитів виготовляли з порошками SiC пічного синтезу дисперсністю 1, 5, 28 та 50 мкм (ЗАК, Україна). Електронно-мікроскопічний аналіз частинок вихідних порошків SiC показав, що вони характеризуються неправильною осколковою формою та відносно вузьким розподілом частинок за розмірами.

Гранулометричні дослідження вихідних порошків SiC проводили за допомогою установки LMS-30 (SEISHIN ENTERPRISE, Японія) для аналізу розподілу частинок за розмірами, який ґрунтується на дифракції та розсіюванні випромінювання лазера. Це дозволяє вимірювати частинки розміром від 0,1 до 1000 мкм. Для калібрування установки застосовували еталонну пластину PPGP (Particle Pattern Glass Plate), завдяки чому одержали результати, які близькі до абсолютного значення розміру частинок. Для диспергування проби порошку застосовували ультразвуковий осцилятор. У якості вимірювального дисперсійного середовища використовували дистильовану воду. Гранулометричний аналіз показав, що вихідні порошки SiC з номінальним розміром 5, 28, 50 мкм характеризуються відносно вузьким розподілом частинок за розмірами і мають відповідно середній розмір частинок 4,4, 23,7 та 47,3 мкм.

Для приготування дисперсних систем з вихідних порошків застосовували високоенергетичний планетарний активатор МПФ-1 (Гефест, РФ), в якому відцентрове прискорення складає (60—80)g, енергонасиченість — 100 Вт/г, барабани і кульки — сталеві, об'єм барабанів — 1 л. Порошок AlN мололи протягом 4 хв, після чого до нього додавали 4 % (за масою) порошку Y_2O_3 та від 16 до 50 % (за масою) SiC і проводили змішування протягом 3 хв. З одержаних порошкових сумішей холодним пресуванням в сталевих прес-формах під тиском 300 МПа готували компакти. Одержані порошкові компакти спікали в печі опору з вольфрамовими нагрівниками СШВ-1,25/25-11. Спі-

кання проводили в азоті під тиском 0,12 МПа при температурі 1800 °С та витримці 60 хв.

Аналіз мікроструктури та фазового складу зразків композитів проводили за допомогою скануючих електронних мікроскопів JXA 88002 та TESLA BS340 з використанням програми аналізу електронно-мікроскопічних зображень мікроструктури матеріалів System Energy Analysis V3. Теплопровідність зразків керамічних композитів вимірювали нестационарним методом за допомогою пристрою ИТЗ-МХТИ (Новомосковськ, РФ).

Для визначення міцності зразки одержаних композитів шліфували до розміру 5×5×20 мм. Визначення границі міцності при згині R_{bm} зосередженим навантаженням виконували на спеціальному приладі, що має відстань між нижніми опорами $l = 15$ мм. Для одного складу композиту готували по шість зразків. Міцність визначали за формулою

$$R_{bm} = \frac{3lD}{2bh^2}(1 - 4h/3\pi l), \quad (1)$$

де b і h — ширина і висота зразка; D — руйнівне навантаження.

Твердість за Віккерсом визначали за допомогою приладу ХПО-250 при навантаженні 50 та 150 Н. Для кожного виду композиту готували по три поліровані зразки, при цьому на кожному зразку робили по три індентування. Після десяти індентувань алмазний наконечник перевіряли на еталоні і в випадку необхідності перешліфовували.

Визначення тріщиностійкості за Палмквістом проводили після визначення твердості за Віккерсом при навантаженні 50—150 Н, внаслідок чого утворювались тріщини біля відбитків на зразках як продовження діагоналей відбитка. Вимірювання довжини цих тріщин та діагоналей відбитка дозволяє оцінити тріщиностійкість матеріалу за формулою

$$K_{Ic} = \frac{0,09P_n}{C^{3/2}}, \quad (2)$$

де P_n — навантаження на індентор; $C = (2C_x + 2C_y)/4$, де $2C_x$, $2C_y$ — сума довжини тріщини та діагоналі відбитку за відповідною віссю. Коефіцієнт 0,09 був прийнятий як постійна величина для всіх випробуваних матеріалів. Величину тріщиностійкості визначали як середнє з випробувань трьох зразків по три відбитки на кожному зразку.

Вимірювання затухання L мікрохвильової енергії проводили на автоматичному панорамному вимірювачі Р2-61, який працює у частотному діапазоні 8—12 ГГц. Площа перерізу мікрохвильового тракту панорамного вимірювача Р2-61 дорівнює 23×10 мм. Затухання поля у будь-якій передавальній лінії, в тому числі і у хвилеводі, вимірюють у децибелах (подавати прийнято у логарифмічних одиницях [10]) і визначають співвідношенням

$$L = 10 \lg \frac{P_{вх}}{P_{вих}}, \quad (3)$$

де $P_{вх}$ — потужність бігучої мікрохвилі, яка подається на вхід лінії, а $P_{вих}$ — потужність хвилі, яка поступає з виходу лінії на узгоджене навантаження. При вимірюванні затухання L зразок кераміки розміщують у резонаторі уповільнюючої системи макета мікрохвильового приладу. Похибка вимірювання затухання L в діапазоні частот 9,5—10,5 ГГц складає 0,2 дБ, що наближається до точності відліку за шкалою децибел на автоматичному панорам-

ному вимірювачі P2-61 (0,1 дБ). Цей діапазон частот відповідає пологій ділянці дисперсійної характеристики уповільнюючої системи, на якому власне затухання системи практично не змінюється і внаслідок цього не дає похибки при вимірюванні затухання зразка керамічного композиту.

Результати та обговорення. Аналіз мікроструктури одержаних гетерофазних матеріалів показує, що включення SiC рівномірно розподілені в матричній фазі зразків. Типову мікроструктуру композиційного матеріалу AlN + 28 % (за масою) SiC, що приготовлений з вихідними частинками SiC з номінальним розміром 50 мкм, представлено на рис. 1.

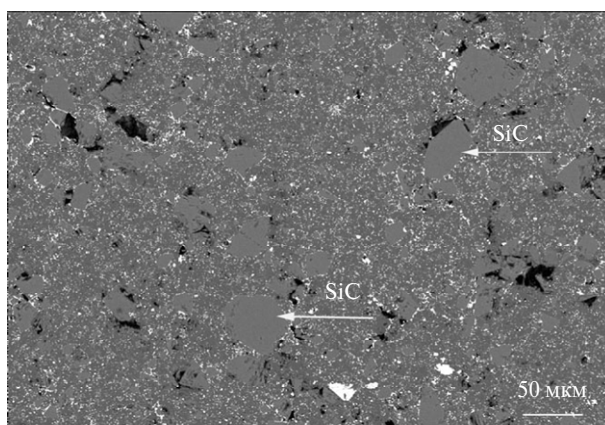


Рис. 1. Мікроструктура шліфа зразка композиту AlN + 28 % (за масою) SiC, одержаного вільним спіканням; номінальний розмір частинок вихідного порошку SiC — 50 мкм.

При аналізі зображень в характеристичному рентгенівському випромінюванні кремнію було одержано статистичні дані по розподілу включень карбіду кремнію в зразках AlN + 16 % (за масою) SiC. В зразках з вихідними розмірами зерен SiC рівними 4,4, 23,7, 47,3 мкм було проаналізовано відповідно 1351, 277, 227 зерен. Для кожного зерна було обчислено площу S , периметр P , розміри більшої і меншої осі, розмір зерна як середнє розмірів цих двох осей, форм-фактор як відношення $4\pi S/P^2$. Статистичні дані про середній розмір вихідних частинок карбіду кремнію та зерен карбіду кремнію у одержаних зразках наведені у табл. 1.

Таблиця 1. Середні розміри частинок SiC у вихідному порошку та зерен SiC в зразках композитів AlN + 16 % (за масою) SiC

Номінальний розмір частинок вихідного порошку SiC, мкм	Реальний середній розмір частинок вихідного порошку SiC, мкм	Середній розмір зерен SiC у композиті, мкм	Форм-фактор зерен SiC у композиті
5	4,4	2,28±0,07	0,81
28	23,7	5,52±0,45	0,75
50	47,3	6,72±0,76	0,78

Крупніші зерна карбіду кремнію у композиті мають форм-фактор рівний 0,75—0,78, тоді як дрібні зерна — 0,81. Це вказує на те, що їх форма є дещо ближчою до сферичної (див. табл. 1). Наприклад, як свідчать статистичні дані

обробки зображень мікроструктур, форм-фактор для окремих зерен SiC розміром 3,0—7,0 мкм дорівнює 0,5—0,6, тобто форма крупніших зерен сильніше відрізняється від сферичної. В той же час зерна розміром 1,0—1,3 мкм є майже сферичними (форм-фактор — 0,81—0,86).

Дані табл. 1 свідчать про зміну середнього розміру частинок SiC при змішуванні з порошком AlN в процесі приготування порошкових композицій, що обумовлено розмелюванням карбіду кремнію в результаті інтенсивної ударної обробки суміші.

Для одержаних при температурі 1800 °С зразків композиційних матеріалів AlN—SiC з різними середніми розмірами зерен карбіду кремнію було проведено вимірювання твердості та тріщиностійкості (табл. 2), а також визначена величина границі міцності при згині (табл. 3). Наявність залишкової пористості у зразках впливає на механічні характеристики композитів, тому для партій зразків, які вимірювали, наведено значення пористості. Варто зазначити, що залишкова пористість величиною 1—3 % характерна для кераміки SiC—AlN, одержаної гарячим пресуванням [1], а для вільноспечених композитів AlN—SiC з вмістом карбіду кремнію > 25 % (за об'ємом) величина пористості складає 7 % [8].

Таблиця 2. Твердість та тріщиностійкість композитів AlN—SiC

№ партії	Вміст SiC, % (за масою)	Номинальний розмір частинок вихідного SiC, мкм	Пористість, %	Твердість HV, ГПа		Тріщиностійкість за Палмквістом K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	
				150 Н	50 Н	150 Н	50 Н
7	24	5	1,97	15,2±0,1	15,9±0,1	3,2±0,2	3,3±0,2
14	32	5	3,35	14,2	14,5	3,4	3,3
26	36	5	1,37	15,8	16,7	3,7	3,3
8	24	28	—	12,5	13,8	3,7	3,9
11	28	28	—	13,0	14,0	4,1	4,1
15	32	28	3,67	13,1	13,8	3,4	3,6
6	20	50	2,24	11,5	12,8	4,1	4,1
9	24	50	2,38	10,1	12,0	4,0	4,2
12	28	50	3,41	9,5	11,2	3,2	3,3
23	50	50	8,47	8,0	9,5	3,9	3,8

Розглядаючи вплив складу композиту на його твердість (див. табл. 2) можна відмітити, що у випадку, коли номінальна величина частинок вихідного порошку SiC складає 5 мкм, є тенденція до підвищення твердості композиту із збільшенням у ньому вмісту SiC (партії 7 та 26). Причому випробування при навантаженнях на індентор 50 та 150 Н дають близькі значення твердості, досягаючи 15,8—16,7 ГПа. Більш низькі значення твердості партії 14, яка займає за вмістом SiC проміжне значення, імовірно пов'язані з пористістю даного композита, яка дорівнює 3,4 %, що приблизно вдвічі перевищує залишкову пористість партій 7 та 26.

Для композитів, у яких розмір частинок вихідного порошку SiC складає 28 мкм (партії 8, 11, 15), зміна кількості SiC в композитах з 24 до 32 % (за масою) майже не вплинула на величину твердості. Діапазон зміни твердості

HV (150 Н) для цих партій склав 12,5—13,1 ГПа, а для HV (50 Н) знизився до 13,8—14,0 ГПа.

Таблиця 3. Границя міцності при згині композитів AlN—SiC

№ партії	Вміст SiC, % (за масою)	Номинальний розмір частинок порошку SiC, мкм	Міцність при згині R_{bm} , МПа
7	24	5	132±14
14	32	5	209±10
26	36	5	168±8
8	24	28	135±12
11	28	28	102±8
15	32	28	112±6
6	20	50	151±10
9	24	50	157±7
12	28	50	144±6
23	50	50	179±10

Для композитів з розміром частинок вихідного порошку SiC рівним 50 мкм характерним є відносно велика частка зерен SiC з розміром більшим за 10 мкм, що обумовило різну ступінь усадки порошкових систем з різним вмістом SiC, які спікали за одним режимом — температура—час. Тому збільшення пористості у зразках з високим вмістом SiC призводить до зниження значень твердості від 11,5—12,8 до 8,0—9,5 ГПа. В той же час, більш низька твердість композита партії 9 (24 % SiC) в порівнянні з твердістю композита партії 6 (20 % SiC) при майже однаковій залишковій пористості цих партій свідчить про наявність тенденції росту твердості композита AlN—SiC із зниженням вмісту відносно крупних зерен SiC.

Порівняння показників твердості всіх партій зразків композиту однакового складу, але відмінних за розміром частинок вихідного порошку і, відповідно, зерен SiC, показало, що із зменшенням розміру зерен SiC має місце деяке збільшення твердості композиту. Подібну тенденцію можна відмітити для всіх досліджених партій композитів однакового складу — 7, 8, 9, що містять 24 % SiC з середнім номінальним розміром частинок вихідного порошку 5, 28 та 50 мкм відповідно, партій 11 та 12, які містять 28 % SiC з величиною частинок 28 та 50 мкм відповідно, а також партій 14 та 15 з вмістом 32 % SiC з величиною зерна 5 та 28 мкм відповідно.

Як видно з табл. 2, значення тріщиностійкості, визначені за методом Палмквіста, для всіх досліджених партій, різних за складом та розміром зерен SiC, вкладаються у діапазон 3,0—4,2 МПа·м^{0,5}. Для партій композитів, які містять 24 % SiC (партії 7, 8, 9) і характеризуються приблизно однаковою залишковою пористістю, можна відмітити деякий ріст тріщиностійкості із збільшенням середньої величини зерна SiC.

Границя міцності при згині всіх зразків перебуває у діапазоні 132—209 МПа, за виключенням зразків партій 11, 15, досягаючи значення 209 МПа для композитів AlN—SiC з розміром зерна вихідного порошку карбїду кремнію 5,0 мкм та вмістом SiC 32 % (див. табл. 3).

За літературними даними для AlN-кераміки експериментально визначена величина твердості становить HV (3 Н) = 10,5—11,0 ГПа [8], HV (5 Н) = 9,5±1,1 ГПа [11], тріщиностійкість — 2,0—4,0 МПа·м^{0,5} [8]. При порівнянні з

рівнем механічних властивостей одержаних композитів (див. табл. 2) видно, що спостерігається зміцнюючий ефект при введенні включень карбіду кремнію в керамічну матрицю AlN.

Значення твердості, міцності при згині та тріщиностійкості одержаних гарячим пресуванням двофазних композитів SiC—AlN з вмістом 60 % (за масою) SiC та середнім розміром зерна 3 мкм є рівними відповідно 17 ГПа, 370 МПа, $5,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ [1, 2], що є вище за відповідні величини для вільноспечених композитів, одержаних в даній роботі. Це пояснюється утворенням в структурі композиту неперервних ланцюжків SiC, при цьому зерна нітридної фази слугують стопорами розвитку мікротріщин в карбідній фазі, оскільки нітридна фаза має досить високу мікропластичність, обумовлену наявністю внутрішньозеренних та зернограничних дислокацій, здатних поглинати і розсіювати енергію руйнування [1, 12].

При вмісті SiC 40 % (за масою) для гарячепресованих зразків було одержано величини $R_{bm} = 250\text{—}450 \text{ МПа}$, $HV = 14,8 \text{ ГПа}$, $K_{Ic} = 3,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$. Такий рівень механічних характеристик керамічного гарячепресованого композиту в [1] пояснюють розвитком процесів рекристалізації в нітридній фазі і небажаним укрупненням структури.

На основі порівняння механічних характеристик одержаних в роботі матеріалів нітрид алюмінію—карбід кремнію та описаних в літературі можна зробити висновок, що одержаний вільним спіканням композит є близький за механічними властивостями до гарячепресованого при вмісті карбіду кремнію до 40 % (за масою).

Близькі значення основних механічних характеристик для вільноспечених композиційних матеріалів подібного складу відмічали також Танген з співробітниками [8]. В композиційних матеріалах системи AlN—SiC з середнім розміром зерна карбіду кремнію 1—3 мкм, одержаних спіканням при атмосферному тиску азоту при температурі 1870 °С, використовуючи як активатор спікання суміш оксидів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ (2,6 % (за масою)), твердість за Віккерсом монотонно зростала на 65 % (від 10,2 до 16,2 ГПа) при збільшенні вмісту SiC від нуля до 30 % (за об'ємом), міцність при згині, визначена 4-точковим методом, була в діапазоні 260—355 МПа з немонотонним ростом, тріщиностійкість дорівнювала $3,4\text{—}4,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$. Зміцнення композитів автори [8] пояснюють утворенням залишкового напруження структури за рахунок можливого неспівпадіння значень коефіцієнта термічного розширення та модуля пружності між зернами SiC та матрицею AlN. В [8] також спостерігали утворення видовжених зерен $\alpha\text{-SiC}$ для зразків з вмістом SiC, більшим за 15 % (за об'ємом), що також сприяє зміцненню матеріалу.

Отримані нами композитні матеріали AlN—SiC мають близькі до описаних в [8] значення твердості (9,5—15,8 ГПа) та тріщиностійкості ($3,0\text{—}4,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$), але дещо нижчі значення величини міцності при згині (132—209 МПа). Різницю в величині міцності при згині можна пояснити утворенням оксинітридних фаз за рахунок добавок оксиду алюмінію авторами у [8] та утворенням в такій системі видовжених зерен карбіду кремнію. З іншого боку, оксинітридні фази можуть понижувати теплофізичні властивості композитів системи AlN—SiC.

Виміряні значення ефективного коефіцієнта теплопровідності були перераховані на теплопровідність неперервної керамічної фази, оскільки на теплопровідність керамічних зразків має вплив залишкова пористість. Для визначення теплопровідності неперервної фази композитів AlN—SiC використовували формулу Максвелла-Ейкена [13]

$$\lambda = \lambda_{\text{эф}}(1 + \Pi)/(1 - \Pi), \quad (4)$$

де λ — теплопровідність неперервної фази, $\lambda_{\text{эф}}$ — ефективна теплопровідність зразків, Π — пористість зразків. Вимірювання і обчислення показали, що величина теплопровідності для одержаних зразків композитів системи AlN—SiC складає від 37 до 82 Вт/(м·К) в залежності від вмісту та розміру зерен SiC (рис. 2).

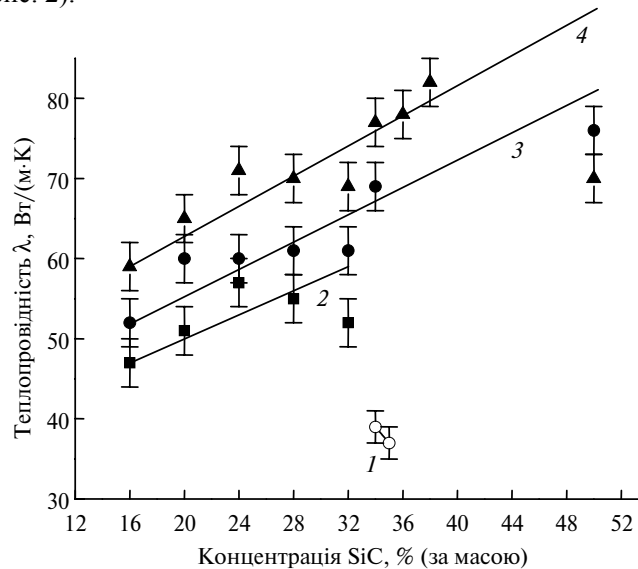


Рис. 2. Залежність теплопровідності композитів AlN—SiC від вмісту карбїду кремнію; номінальний розмір частинок вихідного порошку SiC: 1,0 (1), 5,0 (2), 28,0 (3), 50,0 (4) мкм.

Одержані значення теплопровідності композитів є нижчими за теплопровідність матричної фази нітриду алюмінію 137 Вт/(м·К) [11]. Відмітимо, що подібне зменшення теплопровідності композита викликає введення включень SiC в матричну фазу оксиду берилію (BeO). Наприклад, теплопровідність композита BeO—40 % (за масою) SiC складає 160 Вт/(м·К), а теплопровідність чистого BeO — 250 Вт/(м·К) [14]. І навіть в композитах з керамічною матрицею карбїду кремнію, в яку вводили до 40 % (за об'ємом) волокон карбїду кремнію, теплопровідність не перевищувала 12,2 Вт/(м·К) [15]. Аналогічно, кераміка на основі TiN, яка містить 5 % (за масою) вуглецевих нанотрубок, має теплопровідність при кімнатній температурі не більше 20 Вт/(м·К) [16], хоча теплопровідність індивідуальних багатостінних вуглецевих нанотрубок була виміряна і дорівнює 3000 Вт/(м·К) [17]. Така висока теплопровідність нанотрубок не дала істотного вкладу у теплопровідність двофазної кераміки на основі нітриду титану, одержаної електроіскровим спіканням (1250 °С, 2 хв), яка склала 5 Вт/(м·К) при кімнатній температурі і 25 Вт/(м·К) при 450 °С [16].

Аналіз значень теплопровідності одержаних композитів однозначно свідчить про залежність цієї теплофізичної величини від розміру зерен карбїду кремнію за умови однакового вмісту цього компонента (рис. 3). Як видно з рис. 3, теплопровідність лінійно залежить від розміру зерен SiC для композита AlN + 34 % (за масою) SiC, якщо вважати розміри зерен карбїду кремнію при цій концентрації SiC рівними розмірам зерен в композиті з 16 % (за масою) SiC (див. табл. 1). Збільшення теплопровідності в одержаній композиційній системі з ростом середнього розміру зерен SiC можна пояснити

зменшенням розсіювання фононів на границях поділу фаз нітрид алюмінію—карбід кремнію при переносі тепла.

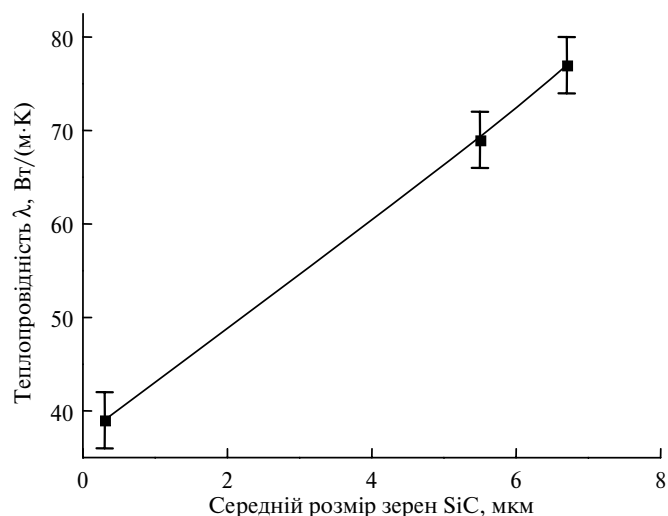


Рис. 3. Залежність теплопровідності композитів AlN—SiC від середнього розміру зерен карбіду кремнію; вміст SiC — 34 % (за масою).

Коефіцієнт затухання L_1 , дБ/см мікрохвильової енергії було визначено для одержаних зразків композитів подібно до [18, 19] (рис. 4).

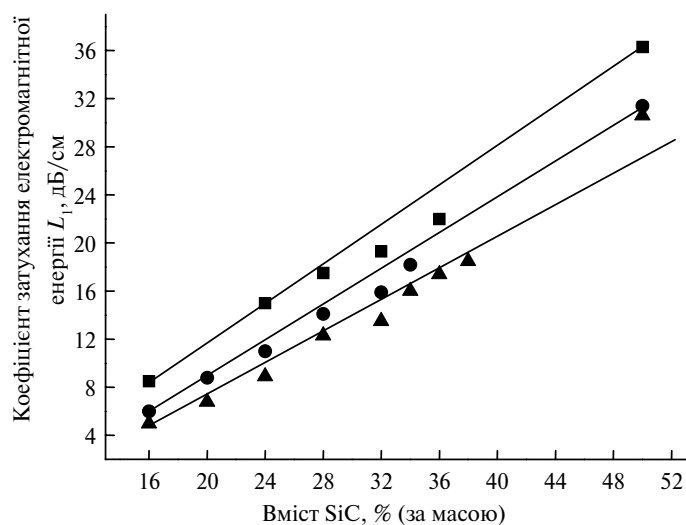


Рис. 4. Коефіцієнт затухання електромагнітної енергії в діапазоні частот 9,5—10,5 ГГц в кільцях композиту AlN—SiC в залежності від вмісту карбіду кремнію; розмір частинок вихідного порошку SiC — 5 (■), 28 (●), 50 (▲) мкм.

Коефіцієнт затухання L_1 зразків композиту AlN—SiC зростає майже лінійно при збільшенні кількості частинок карбіду кремнію від 16 до 50 % (за масою). Така залежність коефіцієнта затухання від кількості частинок карбіду кремнію має місце у всіх виміряних зразках з розміром вихідних частинок від 5 до 50 мкм. Крім того, для всіх розмірів частинок карбіду кремнію

максимальні рівні затухання електромагнітної енергії мають місце, коли цих частинок у складі композиту найбільше, тобто 50 %. Ці рівні у кількісному вигляді складають 36,3, 31,4 та 28,5 дБ/см для композитів з вихідними розмірами частинок SiC 5, 28 та 50 мкм відповідно.

З аналізу одержаних даних можна зробити висновок, що максимальне затухання електромагнітної енергії має місце при розмірі вихідних частинок карбіду кремнію 5 мкм. Це відповідає висновку з [9], де сказано, що компози-ти з дрібнішими провідними включеннями демонструють вищі значення діелектричної проникності ϵ та тангенса кута діелектричних втрат $\operatorname{tg}\delta$ в мікрохвильовій області. В композиті з нітриду алюмінію та частинками молібдену з розміром 4—8 мкм максимальний рівень коефіцієнта затухання електромагнітної енергії складає 30 дБ/см при вмісті молібдену у 24 % (за об'ємом) [19]. При збільшенні кількості молібдену коефіцієнт затухання швидко зменшується і дорівнює нулю вже при 32 % молібдену у складі композита.

При порівнянні максимальних рівнів коефіцієнта затухання електромагнітної енергії у композитах нітрид алюмінію—карбід кремнію та нітрид алюмінію—молібден можна відмітити, що коефіцієнт затухання на 20 % більший в системі з вихідними частинками провідної фази карбіду кремнію розміром 5 мкм (36,3 та 30,0 дБ/см відповідно).

Одержані вільним спіканням композити AlN—SiC можна застосовувати як поглиначі мікрохвильового випромінювання в електровакуумних приладах, а також у цілій низці інших приладів і обладнання мікрохвильової техніки.

Висновки

Методом вільного спікання одержано двофазні керамічні композити типу діелектрик—напівпровідник з різним вмістом провідної фази, що являють собою кераміку на основі нітриду алюмінію з однорідно розподіленими включеннями карбіду кремнію певного розміру. Одержані композити AlN—SiC характеризуються твердістю за Віккерсом $HV(150\text{ Н}) = 9,5\text{—}15,8$ ГПа, тріщиностійкістю за Палмквістом — $3,0\text{—}4,2$ МПа $\cdot\text{м}^{0,5}$, міцністю при згині — $132\text{—}209$ МПа, теплопровідністю — $37\text{—}82$ Вт/(м \cdot К), коефіцієнтом затухання електромагнітної енергії — до 36,3 дБ/см в діапазоні частот 9,5—10,5 ГГц. Встановлено, що із збільшенням розміру зерен фази карбіду кремнію в кераміці на основі нітриду алюмінію зростає теплопровідність та зменшується затухання мікрохвильової енергії, що свідчить про вирішальну роль границь зерен при розсіюванні на них як фононів, так і мікрохвильового випромінювання.

1. Мельникова В. А., Казаков В. К., Пилянкевич А. Н. Структура керамики системы AlN—SiC // Порошк. металлургия. — 1988. — № 6. — С. 100—105.
2. Мельникова В. А., Казаков В. К., Кислый П. С., Сульженко В. К. Изучение структуры и свойств керамики карбид кремния—нитрид алюминия при высоких температурах // Сверхтв. материалы. — 1991. — № 2. — С. 33—36.
3. Hu J., Gu H., Chen Zh. et al. Core-shell structure from the solution-precipitation process in hot-pressed AlN-doped SiC ceramics // Acta Materialia. — 2007. — **55**, N 16. — P. 5666—5673.
4. London M., Thevenot F. Thermal conductivity of SiC—AlN ceramic materials // J. Europ. Ceram. Soc. — 1991. — **8**, N 5. — P. 271—277.
5. Suzuki K., Sasaki M. Microstructure and mechanical properties of liquid-phase-sintered SiC with AlN and Y₂O₃ additions // Ceram. Int. — 2005. — **31**, N 5. — P. 749—755.

6. *Ribeiro S., Taguchi S. P., Motta F. V., Balestra R. M.* The wettability of SiC ceramics by molten $E_2O_{3(ss)}/AlN$ ($E_2O_{3(ss)}$ = solid solution of rare earth oxides) // *Ibid.* — 2007. — **33**. — P. 527—530.
7. *Lavrenko V. A., Desmaison-Brut M., Panasyuk A. D., Desmaison J.* Features of corrosion resistance of AlN—SiC ceramics in air up to 1600 °C // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 1998. — **18**, N 16. — P. 2339—2343.
8. *Tangen I.-L., Yu Y., Grande T., et al.* Preparation and characterization of aluminum nitride-silicon carbide composites // *Ceram. Int.* — 2004. — **6**. — P. 931—938.
9. *Сербенюк Т. Б., Івженко В. В., Сverdун В. Б. и др.* Спiкання композиційного матерiалу AlN—SiC // *Сверхтв. материалы.* — 2006. — № 1. — С. 38—46.
10. *Лебедев И. В.* Техника и приборы СВЧ: В 2 т. Т. 1. — М.: Высшая школа, 1970. — 440 с.
11. *Fesenko I. P., Chasnyk V. I., Sverdun N. V.* Thermal conductivity and microwave dielectric properties of AlN-based ceramics containing conductive particles // *Сверхтв. материалы.* — 2004. — № 3. — С. 12—17.
12. *Фесенко І. П., Дуб С. М.* Механічні властивості AlN в полікристалі // Там же. — 2004. — № 4. — С. 42—49.
13. *Kingery W. D., Bowen H. R., Uhlmann D. R.* Introduction to ceramics. — New York: Wiley, 1976. — 636 p.
14. *Calame J. P., Abe D. K.* Applications of advanced materials technologies to vacuum electronic devices // *Proc. IEEE.* — 1999. — **87**, N 5. — P. 840—864.
15. *Ichard J.-C., Pailler R., Lamon J.* Ceramic matrix composites with increased thermal conductivity // *Adv. Sci. Technol.* — 2006. — **45**. — P. 1405—1410.
16. *Jiang L., Gao L.* Densified multiwalled carbon nanotubes-titanium nitride composites with enhanced thermal properties // *Ceram. Int.* — 2008. — **34**, N 1. — P. 231—235.
17. *Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P.L.* Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes // *Phys. Rev. Letters.* — 2001. — **74**, N 22. — P. 215502—215505.
18. *Ковнеристый Ю. К., Лазарева И. Ю., Раваев А. А.* Материалы, поглощающие СВЧ-излучения. — М.: Наука. 1982. — 163 с.
19. *Бухарин Е. Н., Власов А. С., Алексеев А. А.* Новые высокотеплопроводные объемные СВЧ поглотители // *Электронная техника.* — 1988. — **6** (235). — С. 66—70.

Ин-т надтвердых матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України
Ин-т фотонных технологий
Державне підприємство НДІ “Оріон”

Надійшла 02.04.08