

УДК 546 : 54.057 : 539.25 : 539.26

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-34-40

Изучение возможности получения плотных материалов на основе твердого раствора AlN-SiC в одну стадию методом СВС-газостатирования

© 2020 г. Т.Г. Акопджанян, Е.А. Чемагина, И.П. Боровинская

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН) им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 09.12.19 г., доработана 02.03.20 г., подписана в печать 10.03.20 г.

Аннотация: Проведены исследования процессов синтеза и спекания твердого раствора $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ в условиях СВС-газостатирования при высоких давлениях (до 110 МПа) газообразного азота. Изучено фазообразование в процессе горения смесей алюминия и карбида кремния с разным количеством горючей составляющей (количество алюминия от 35 до 60 мас.%). Показано, что оптимальное содержание алюминия в смеси с карбидом кремния для получения однофазного твердого раствора (с полным превращением Al в AlN, а также без диссоциации SiC) составляет 45–50 мас.%. Использование шихты, включающей 55–60 мас.% Al, приводит к избыточно высоким температурам, что, в свою очередь, влечет за собой разложение карбида кремния до элементов Si + C. Определены оптимальные параметры для получения плотного материала в одну стадию. Измеренные пористость и плотность полученных материалов показали, что для образцов с 50 мас.% Al существенное значение на конечную плотность оказывает предварительное прессование: при давлении прессования 10 МПа достигнута максимальная плотность. Установлено, что добавка 5 мас.% оксида иттрия повышает плотность материала почти на 10 %. Подобное влияние оказывает также повышение начального давления газа с 80 до 110 МПа. В этом случае максимальная плотность полученных образцов достигала 2,7 г/см³, что составляет 83 % от ее теоретического значения. Общая объемная усадка полученного материала была $10 \pm 0,5$ %, что можно практически полностью нивелировать добавкой 3 мас.% бора. Микротвердость образцов составила 2000 кг/мм².

Ключевые слова: СВС-газостатирование, нитридная керамика, нитрид алюминия, карбид кремния, твердый раствор.

Акопджанян Т.Г. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипяна, 8). E-mail: tigj@yandex.ru.

Чемагина Е.А. – инженер-исследователь лаборатории СВС ИСМАН. E-mail: ea.chemagina@ism.ac.ru.

Боровинская И.П. – докт. хим. наук, профессор.

Для цитирования: Акопджанян Т.Г., Чемагина Е.А., Боровинская И.П. Изучение возможности получения плотных материалов на основе твердого раствора AlN-SiC в одну стадию методом СВС-газостатирования. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 3. С. 34–40.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-34-40.

Study into the feasibility of obtaining dense materials based on AlN-SiC solid solution in one stage by SHS gasostatic processing

T.G. Akopdzhanian, E.A. Chemagina, I.P. Borovinskaya

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences (ISMAN)

Received 09.12.2019, revised 02.03.2020, accepted for publication 10.03.20

Abstract: The synthesis and sintering of the $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ solid solution were studied under the conditions of SHS gasostatic processing at high nitrogen gas pressures (up to 110 MPa). Phase formation during the combustion of aluminum and silicon carbide mixtures with the different amount of a combustible component (aluminum content is 35 to 60 wt.%) was studied. It was shown that the optimal amount of aluminum mixed with silicon carbide to obtain a single-phase solid solution (with the complete Al conversion to AlN and without SiC dissociation) is 45–50 wt.%. A mixture with 55–60 wt.% Al leads to excessively high temperatures, which in turn leads to the silicon carbide decomposition to Si + C elements. The optimal parameters for obtaining a dense material in one stage were determined. The measured porosity and density of materials obtained demonstrated that preforming is essential for the

final density of samples containing 50 wt.% Al: maximum density was achieved at a preforming pressure of 10 MPa. It was found that the 5 wt.% yttrium oxide additive increases the material density by almost 10 %. A similar effect is also obtained by increasing the initial gas pressure from 80 to 110 MPa. The maximum density in this case reached 2.7 g/cm³, i.e. 83 % of the theoretical density. The total volumetric shrinkage of the material was 10 ± 0.5 %, and this indicator can be almost completely smoothed over by the 3 wt.% boron additive. The microhardness of samples was 2000 kg/mm².

Keywords: SHS gasostatic processing, nitride ceramics, aluminum nitride, silicon carbide, solid solution.

Akopdzhanyan T.G. – Cand. Sci. (Eng.), Research scientist, Laboratory of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: tigj@yandex.ru.

Chemagina E.A. – Research engineer, Laboratory of SHS, ISMAN. E-mail: ea.chemagina@ism.ac.ru.

Borovinskaya I.P. – Dr. Sci. (Chem.), Professor.

For citation: Akopdzhanyan T.G., Chemagina E.A., Borovinskaya I.P. Study into the feasibility of obtaining dense materials based on AlN–SiC solid solution in one stage by SHS gasostatic processing. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 3. P. 34–40 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-34-40.

Введение

Одними из важнейших задач современной электроники являются синтез и применение сложных многокомпонентных твердых растворов, которые позволяют создавать новые приборы с широким диапазоном рабочих характеристик. С этой точки зрения перспективными материалами являются композиционные материалы (КМ) на основе нитрида алюминия и карбида кремния, обладающие сочетанием диэлектрических и полупроводниковых свойств и способные работать в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред, в том числе при высоких уровнях радиации. Эти КМ могут применяться при создании высокотемпературных и оптоэлектронных приборов, таких как датчики температуры, устройства для диагностики плазмы и детектирования следов от двигателей ракет, твердотельных источников излучения, высокоэффективных устройств светодиодов, инжекторных лазеров, фотокатодов и т.п. [1–3]. Основным направлением работ в настоящее время является выращивание эпитаксиальных слоев твердых растворов (AlN)_x(SiC)_{1-x} на разных подложках [4–7]. Важной задачей в решении проблемы создания материалов и изделий на основе твердых растворов (AlN)_x(SiC)_{1-x} является синтез поликристаллической керамики с образованием непрерывных твердых растворов в виде как порошков, так и плотных компактов [8–11]. Известны работы, посвященные использованию процесса горения для получения порошков (AlN)_x(SiC)_{1-x} [12, 13], а также их синтеза с последующим спеканием или горячим прессованием [14–16].

Классическая схема получения керамических материалов на основе нитрида алюминия и твердо-

го раствора AlN–SiC заключается в предварительном синтезе порошкового материала и последующем его спекании как классическими методами без применения давления, так и используя сложное оборудование для горячего прессования и горячего изостатического прессования [17–19].

Целью данной работы являлось изучение возможности использования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения твердых растворов (AlN)_x(SiC)_{1-x} с одновременным их спеканием в процессе горения смесей алюминия с карбидом кремния в газобразном азоте высокого давления.

Материалы и методика эксперимента

В качестве основного сырья использовали порошки алюминия марки АСД-4 (с размером частиц $d \sim 7,5$ мкм) и карбида кремния (получен методом СВС, кубическая модификация, $d \sim 10$ мкм), а газообразным реагентом был азот марки ОЧ (>99,4 %). Порошки смешивали в шаровой мельнице в стальном барабане с помощью стальных мелющих тел (в соотношении шары : порошок = 1 : 10) в течение 4 ч. Навеску смеси 50 г изостатически прессовали в цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой до 60 мм при различном давлении (до 100 МПа) и помещали в тигель из нитрида бора (внутренний диаметр 30 мм, высота 700 мм). Температуру горения измеряли двумя вольфрам-рениевыми термопарами, позволяющими определять скорость распространения волны горения по времени их срабатывания.

Тигель помещали в СВС-реактор высокого давления (СВС-газостат, до 300 МПа) и вводили азот давлением до 110 МПа. Горение смеси инициировали нагревом нихромовой 80/20 спирали сверху образца. После охлаждения половину объема сгоревшего образца измельчали в металлической ступке и просеивали через сито с размером ячеек 315 мкм.

Фазовый состав изучали методом рентгеновской дифракции (DRON-3M diffractometer) с Cu -излучением. Микроструктуру материала исследовали сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) на микроскопе LEO-1450, оснащенный приставкой IN-CA ENERGY 350 для EDS-анализа. Плотность и пористость образцов оценивали гидростатическим взвешиванием на весах.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Начальное давление газообразного азота, температура горения и плотность исходных образцов при синтезе материалов в режиме фильтрационного горения являются одними из важнейших параметров, определяющих степень полноты протекания реакций и качество целевых продуктов.

Применение высокого давления реагирующего газа позволяет увеличить в порах исходных образцов концентрацию азота, создает благоприятные условия для фильтрационного подвода газообразного реагента в зону реакции. Высокое давление азота важно также с точки зрения получения компактных материалов непосредственно в процессе СВС, так как с повышением давления реагирующего газа увеличивается температура горения, подавляется диссоциация нитрида алюминия и создаются условия для спекания продуктов в процессе горения.

На начальном этапе работы было необходимо определить оптимальное содержание алюминия, при котором будет образовываться твердый раствор AlN-SiC . С изменением количества алюминия будет варьироваться также и состав композиции, а вместе с этим и свойства получаемого материала, однако состав можно регулировать замещением части карбида кремния в составе шихты на нитрид алюминия без существенных изменений условий синтеза.

На рис. 1 представлена дифрактограмма продуктов горения смеси $\text{Al} + \text{SiC}$ с содержанием 35–60 мас.% Al . Как видно, наиболее приемлемыми для получения однофазной керамики являют-

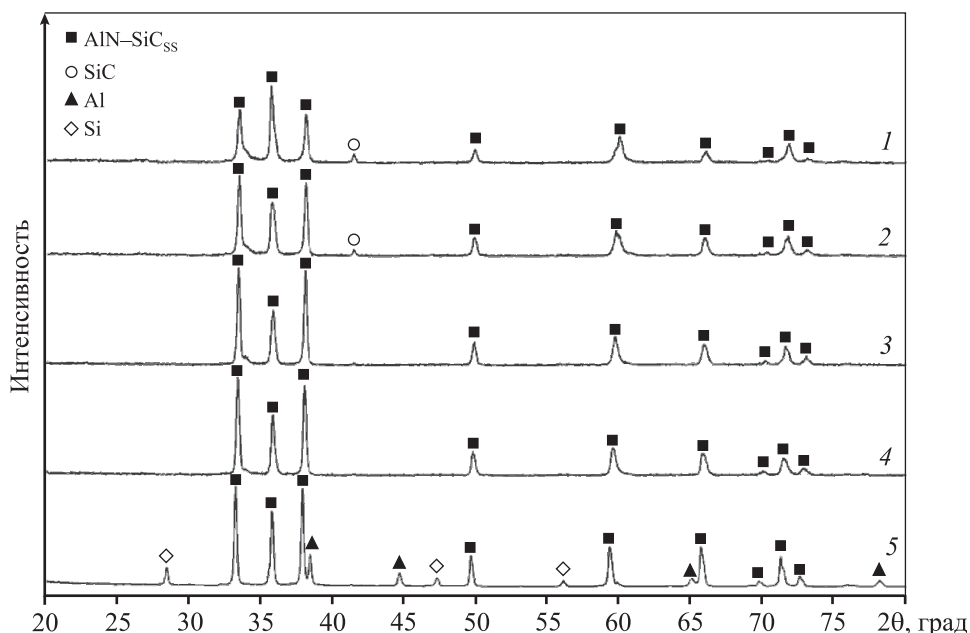


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов горения смеси $\text{Al} + \text{SiC}$
Содержание Al , мас. %: 35 (1), 40 (2), 45 (3), 50 (4), 60 (5)

Fig. 1. XRD patterns of $\text{Al} + \text{SiC}$ mixture combustion products
 Al content, wt%: 35 (1), 40 (2), 45 (3), 50 (4), 60 (5)

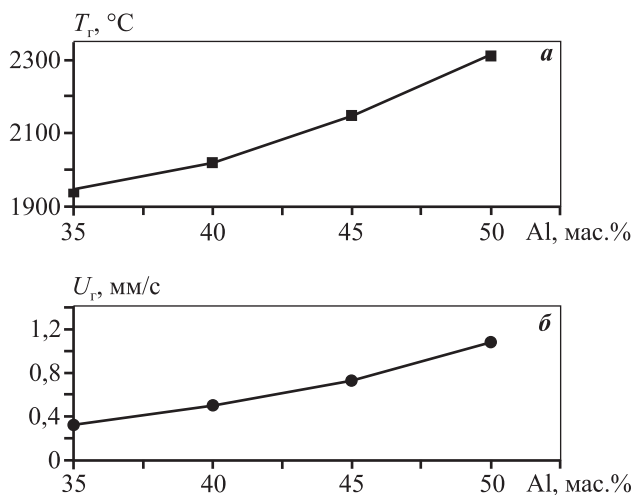


Рис. 2. Температура (а) и скорость горения (б) смесей Al + SiC с различным содержанием алюминия

Fig. 2. Burning temperature (а) and rate (б) for Al + SiC mixtures with different aluminum content

ся составы с 45 и 50 мас.% алюминия. Измерения температуры горения (T_r) показали максимальные значения — 2150 и 2300 °C соответственно (рис. 2). Температура горения образца с 45 мас.% Al является наиболее оптимальной для получения керамики из AlN—SiC [9, 10].

По данным рентгенофазового анализа твердый раствор формируется в структуре вюрцита (2H) и при содержании алюминия 45 мас.% имеет кристаллическую решетку с параметрами $a = 3,09562 \text{ \AA}$ и $c = 5,00677 \text{ \AA}$. Согласно составу шихты и с учетом полного азотирования алюминия и образова-

ния твердого раствора последний соответствует составу $\text{AlN}_{0,54}\text{SiC}_{0,46}$.

Динамика образования твердого раствора AlN—SiC хорошо прослеживается на разных стадиях формирования продуктов горения с помощью СЭМ-изображений высокого разрешения. Промежуточные продукты были получены путем закалки образцов резким сбросом давления газа. В этом случае возможно охладить образец со скоростью до $10^3\text{--}10^4 \text{ К/с}$. Как известно, процесс горения Al в N_2 начинается с расплава алюминия в зоне прогрева и его азотирования с образованием смеси Al + AlN [20—22]. При горении смеси Al + SiC жидкий алюминий покрывает частицы SiC тонкой пленкой и просачивается через поры вглубь реакционной массы благодаря капиллярным силам.

Таким образом, азотирование алюминия происходит в тонкой пленке расплава, в котором формируются равноосные частицы AlN, размер которых сравним с толщиной пленки и составляет в среднем ~20 нм (рис. 3). Высокое давление азота способствует активному азотированию алюминия и предотвращает диссоциацию нитрида. Частицы AlN с остатками Al-расплава покрывают поверхность частиц SiC и диффундируют в его зерна, образуя твердый раствор AlN—SiC, а высокая температура обеспечивает полноту протекания процесса его образования.

Давление (P) начальной опрессовки, как известно, оказывает существенное влияние на плотность конечной керамики. На рис. 4 представлена зависимость начальной пористости образцов

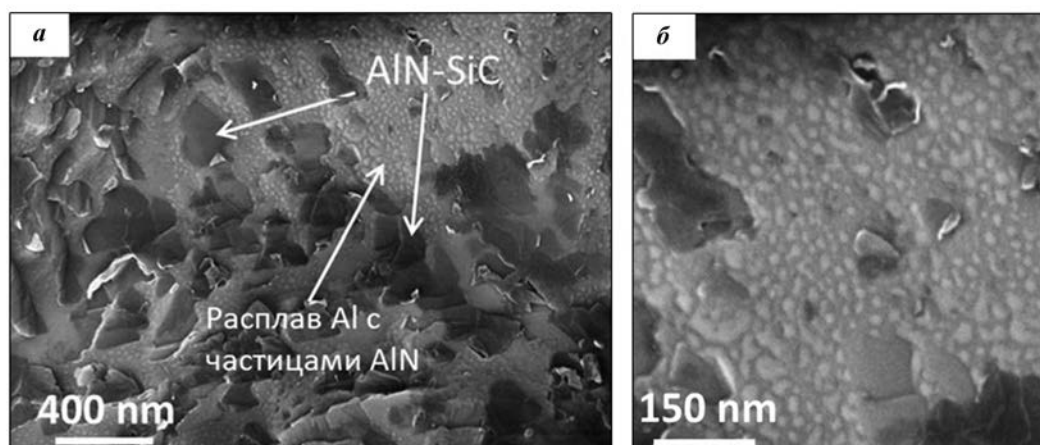


Рис. 3. СЭМ-изображения расплава алюминия с наночастицами AlN

а — общий вид, б — увеличенное изображение

Fig. 3. SEM images of aluminum melt with AlN nanoparticles

а — general view, б — magnified image

после изостатического прессования (ИП). Инициировать горение образцов, спрессованных при $P > 20$ МПа, не удалось.

На рис. 5 представлена зависимость плотности керамики, полученной из шихты двух составов. Как видно, плотность керамики из шихты с содержанием 50 мас.% Al возрастает с увеличением давления ИП и достигает $2,4 \text{ г/см}^3$ (74 % от теоретического значения). На плотность керамики из шихты состава 45Al/55SiC влияние данного фактора обнаружено только при $P = 20$ МПа. Как уже было отмечено, инициировать горение образцов, спрессованных при $P > 20$ МПа, не получилось.

Для повышения конечной плотности было использовано 3 различных подхода. Первый заключался в поднятии начального давления азота с 80 до 110 МПа, что привело к повышению плотности

до $2,7 \text{ г/см}^3$ (83 % от теоретической). Усадка образца по диаметру при этом превысила 4 %, а общая объемная усадка составила 12,2 %. Снижение давления азота до 50 МПа не оказало влияния на плотность, она осталась на том же уровне, как и при $P = 80$ МПа.

Второй способ заключался в введении оксида иттрия в качестве спекающего агента. На рис. 6 представлена зависимость плотности образцов от количества спекающей добавки. Максимальная конечная плотность составила $2,7 \text{ г/см}^3$ (80,1 % от теоретической) при содержании 5 мас.% Y_2O_3 . Это можно объяснить образованием жидкой спекающей фазы, увеличивающей подвижность частиц и, соответственно, спекаемость образца под давлением.

Третий метод заключался в максимальной теплоизоляции образца для сохранения наибольшей температуры и увеличения времени остывания образца. Для этого он помещался в тигель увеличенного размера и обсыпался порошком нитрида бора, который, как известно, обладает выдающимися теплоизоляционными свойствами. Это позволило увеличить плотность образца до $2,6 \text{ г/см}^3$ (80 % от теоретической).

Использование всех трех методов совместно должно обеспечить получение высокоплотного керамического материала на основе твердого раствора AlN—SiC.

Изучение возможности получения керамических материалов «в размер» показало, что добавка 3 мас.% бора в реакционную массу позволяет снизить общую объемную усадку материала до менее чем 1 % за счет большого объемного эф-

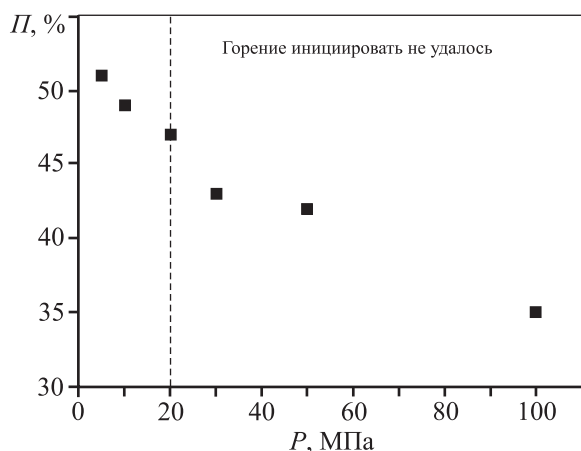


Рис. 4. Начальная пористость образцов после изостатического прессования

Fig. 4. Initial porosity of samples after isostatic pressing

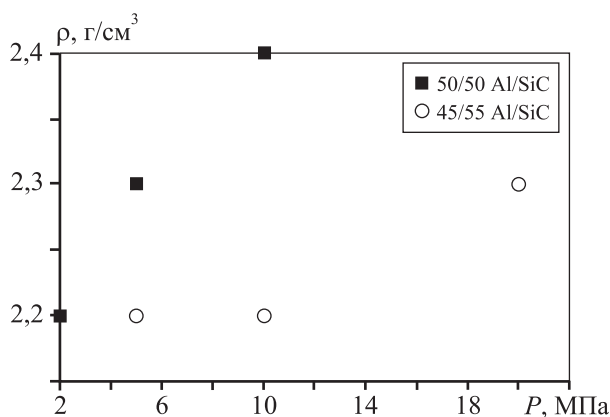


Рис. 5. Влияние давления ИП на конечную плотность керамики

Fig. 5. Effect of IP pressure on the final ceramics density

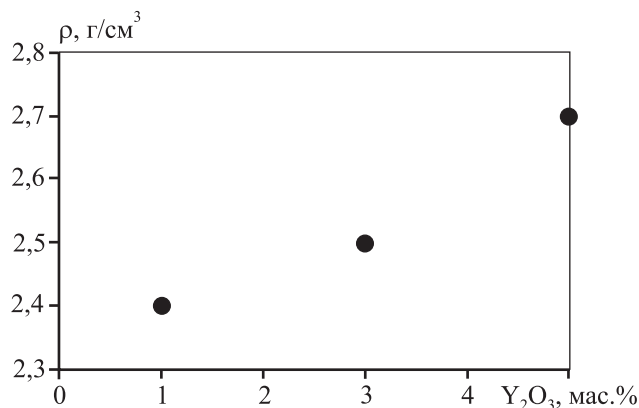


Рис. 6. Влияние количества оксида иттрия на плотность керамики

Fig. 6. Effect of yttrium oxide amount on ceramics density

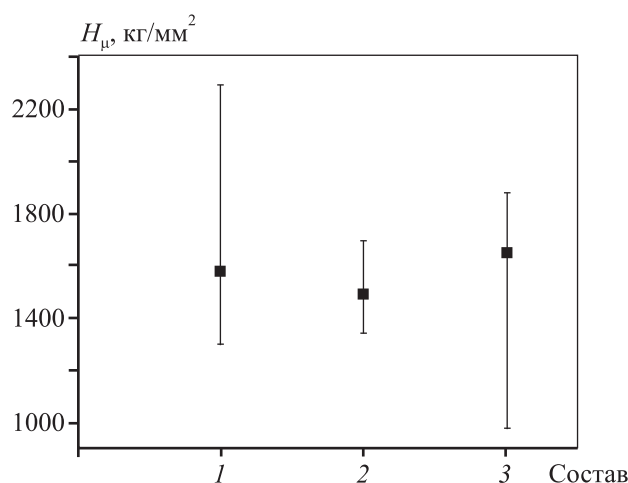


Рис. 7. Микротвердость (нагрузка 100 г) образцов, полученных из шихты состава 45Al/55SiC в чистом виде (1), а также с добавлением 3 % бора (2) и 5 % оксида иттрия (3)

Fig. 7. Microhardness (100 g load) of samples obtained from 45Al/55SiC charge in pure form (1), and with 3 % boron (2) and 5 % yttrium oxide (3) additives

факта реакции образования нитрида бора в газообразном азоте.

На рис. 7 представлены данные по микротвердости керамики состава 45Al/55SiC, а также образцов с добавлением оксида иттрия и нитрида бора, полученных при давлениях опрессовки — 10 МПа и начального газа — 80 МПа

Заключение

В результате проведенных исследований фазового состава и структуры продуктов горения смесей Al + SiC в условиях СВС-газостатирования при высоких давлениях газообразного азота (до 110 МПа) были найдены оптимальные параметры синтеза в одну стадию плотных керамических материалов на основе твердого раствора AlN—SiC. Проведенные исследования позволили установить условия, влияющие на плотность керамики. Введение до 5 % оксида иттрия, увеличение начального давления азота, а также теплоизоляция образца позволяют повысить плотность керамики почти на 10 % в каждом отдельном случае. Добавка 3 мас.% бора в шихту снижает объемную усадку материала до менее чем 1 %.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № КР22.

Funding: The research was supported by RAS Presidium Program No. KR22.

Литература/References

1. Kobayashi R., Tatami J., Wakihara T., Meguro T., Komeya K. Electrical properties of AlN—SiC ceramics. *Key Eng. Mater.* 2006. No. 317-318. P. 641—644. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.317-318.641.
2. Kobayashi R., Tatami J., Chen I., Wakihara T., Komeya K., Meguro T., Goto T., Tu R., Zangvil A. High temperature mechanical properties of dense AlN—SiC ceramics fabricated by spark plasma sintering without sintering additives. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. No. 12. P. 4150—4153. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04901.x.
3. Kobayashi R., Tatami J., Wakihara T., Komeya K., Meguro T., Tu R., Goto T. Evaluation of grain-boundary conduction of dense AlN—SiC solid solution by scanning nonlinear dielectric microscopy. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 93. Iss. 12. P. 4026—4029. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04230.x.
4. Cutler I.B., Miller P.D., Rafaniello W., Park H.K., Thompson D.P., Jack K.H. New materials in the Si—C—Al—O—N and related systems. *Nature*. 1978. Vol. 275. No. 5679. P. 434—435. DOI: 10.1038/275434a0.
5. Kurbanov M.K., Bilalov B.A., Safaraliev G.K., Ramazanov Sh. Effect of sublimation epitaxy conditions on the properties of (SiC)_{1-x}(AlN)_x solid solutions. *Inorg. Mater.* 2007. Vol. 43. No. 12. P. 1301. DOI: 10.1134/S0020168507120084.
6. Ruh R., Zangvil A., Barlowe J. Elastic properties of SiC—AlN and their solid solutions and particulate composites. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1985. Vol. 64. No. 10. P. 1368—1373.
7. Курбанов М.К., Сафаралиев Г.К., Билалов Б.А., Гусейнов М.К. Получение твердых растворов (SiC)_{1-x}(AlN)_x. *Письма в ЖТФ*. 2005. Т. 31. No. 4. С. 13—16. Kurbanov M.K., Safaraliev G.K., Bilalov B.A., Guseinov M.K. Obtaining of (SiC)_{1-x}(AlN)_x solid solution. *Pis'ma v ZhTF*. 2005. Vol. 31. No. 4. P. 13—16 (In Russ.).
8. Rafaniello W., Cho K., Virkar A.V. Fabrication and characterization of SiC—AlN alloys. *J. Mater. Sci.* 1981. Vol. 16. No. 12. P. 3478—3479.
9. Lee R.R., Wei W.C. Fabrication, microstructure, and properties of SiC—AlN ceramic alloys. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1990. Vol. 11. No. 7-8. P. 1094—1121.
10. Xu Y., Zangvil A., Landon M., Thevenot F. Microstructure and mechanical properties of hotpressed silicon carbide—aluminum nitride compositions. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75. No. 2. P. 325—333. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb08182.x.
11. Сафаралиев Г.К., Тацров Ю.М., Цветков В.Ф., Шабанов Ш.Ш., Пацук В.Г., Офицерова Н.В., Авров Д.Д., Садыков С.А. Получение и свойства поликристаллических твердых растворов SiC—AlN. *Физика и*

- техника полупроводников. 1993. Vol. 27. No. 3. P. 402—408.
- Safaraliev G.K., Tairov Yu.M., Tsvetkov V.F., Shabanov Sh.Sh., Pashchuk V.G., Ofitserova N.V., Avrov D.D., Sadykov C.A. Production and properties of SiC—AlN polycrystalline solid solutions. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 1993. Vol. 27. No. 3. P. 402—408 (In Russ.).
12. Juang R.C., Chen C.C., Kuo J.C., Huang T.Y., Li Y.Y. Combustion synthesis of hexagonal AlN—SiC solid solution under low nitrogen pressure. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 480. Iss. 2. P. 928—933. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.02.102.
 13. Kexin Ch., Haibo J., Zhou H., Ferreira J. Combustion synthesis of AlN—SiC solid solution particles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. No. 20. P. 2601—2606. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00119-9.
 14. Xue H., Munir Z.A. Synthesis of AlN—SiC composites and solid solutions by field-activated self-propagating combustion. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1997. Vol. 17. No. 15-16. P. 1787—1792. DOI: 10.1016/S0955-2219(97)00075-7.
 15. Kexin C., Haibo J., Heping Z., Ferreira J. Combustion synthesis of AlN—SiC solid solution particles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 20. No. 26. P. 1—6. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00119-9.
 16. Li Zh., Jiang J.X., Wei Y.P., Yan M., Chen Y.L., Chang Y. Self-combustion synthesis of AlN—SiC solid solution powder in air with assistance of highenergy mechanical milling. *Adv. Mater. Res.* 2013. No. 629. P. 39—43. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.629.39.
 17. Ruh R., Zangvil A. Composition and properties of hot-pressed SiC—AlN solid solutions. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1982. Vol. 65. No. 5. P. 260—265. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10429.x.
 18. Li J.-F., Watanabe R. Preparation and mechanical properties of SiC—AlN ceramic alloy. *J. Mater. Sci.* 1991. Vol. 26. No. 17. P. 4813—4817. DOI: 10.1007/BF00612422.
 19. Bu W., Xu J., Qiu T. Investigation of reaction synthesis of AlN—SiC solid solution. *J. Mater. Sci. Let.* 2002. No. 21. P. 731—732. DOI: 10.1023/A:1015745307820.
 20. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. A new class of combustion processes. *Combust. Sci. Technol.* 1975. Vol. 10. No. 5-6. P. 195—201.
 21. Mukasyan A.S., Stepanov B.V., Galchenko Yu.A., Borovinskaya I.P. Mechanism of silicon nitride structure formation at silicon combustion in nitrogen. *Combust., Explos. Shock Waves*. 1990. Vol. 26. No. 1. P. 39—45.
 22. Zakorzhnevskii V.V., Borovinskaya I.P. Combustion synthesis of submicron AlN particles. *Inorg. Mater.* 2015. Vol. 51. No. 6. P. 566—571. DOI: 10.1134/S0020168515060187.