

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ СПЕКАНИЯ, МАРКИ ПОРОШКА И КОЛИЧЕСТВА ДОБАВКИ ДИОКСИДА ИТТРИЯ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

The influence of temperature and sintering time, powder quality and amount of yttrium dioxide on heat conductivity of aluminium nitride

Е.С. Голубцова*
E.S. Golubtsova

Б.А. Каледин*
B.A. Kaledin

Н.Б. Каледина**
N.B. Kaledina

*Белорусский национальный технический университет

**Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

Изучено влияние температуры и времени спекания, количества оксида иттрия и порошков нитрида алюминия разных методов синтеза на теплопроводность керамического материала на основе нитрида алюминия. Исследования проводились с применением методов математического планирования — некомпозиционного плана Бокса-Бенкина. Установлено, что на величину теплопроводности большое влияние оказывает содержание кислорода в исходном порошке. Для достижения максимальной величины теплопроводности керамики на основе нитрида алюминия спекание следует проводить при $T=1950\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч с содержанием оксида иттрия 3,55 мас. % Y_2O_3 .

It is studied the influence of temperature, duration of sintering of aluminium nitride powders produced with different production methods and sintering additive as yttrium oxide on heat conductivity of ceramic material on the base of aluminium nitride.

The investigations were conducted by use of experimental design methods as Box-Benkin's plan. It was found that oxygen content influences on heat conductivity. To attain maximum quantity of heat conductivity the sintering should be performed at $T=1950\text{ }^{\circ}\text{C}$ during 4 h with 3,55 wt% Y_2O_3 .

В данном исследовании изучалось влияние четырех факторов на теплопроводность керамики из нитрида алюминия с целью получения максимальной величины теплопроводности.

Смесь порошка AlN со спекающей добавкой получали раствором в органической среде (гексане) с последующей сушкой на воздухе. Из высушенной смеси односторонним прессованием при давлении 130 МПа получали диски с последующим доуплотнением холодным изостатическим прессованием.

Прессовки спекали в печи электросопротивления с контролируемой атмосферой в потоке азота. Температура в печи измерялась пирометром. Плотность спеченных дисков определяли гидростатическим взвешиванием. Термическое диффузионное рассеяние при комнатной температуре определяли с помощью лазерного импульса, когда одна из поверхностей диска AlN нагревалась лазерным лучом, а температура другой поверхности определялась специальным детектором.

Теплопроводность рассчитывали по плотности образца и зна-

чениям теплоемкости AlN при комнатной температуре. Значения термического рассеивания были средними из трех измерений с точностью $\pm 1\%$. Удельное сопротивление спеченных образцов определяли с помощью спектрометра со встроенным источником питания. Микроструктуру исследовали с помощью оптического микроскопа на полированных образцах. С помощью просвечивающего электронного микроскопа проводили исследование и качественный анализ зерен ALN, границ зерен и тройных точек (мест соединения границ трех зерен).

В качестве параметра оптимизации была выбрана теплопроводность AlN (Вт/м·К), а в качестве факторов — температура спекания (1850, 1900 и 1950 °С); марка порошка (А, В, С); количество добавки Y_2O_3 (2, 3 и 4 мас %) и время спекания (1, 3 и 5 ч).

Предполагалось, что факторное пространство описывается уравнением второго порядка, поэтому для проведения эксперимента был выбран некомпозиционный план Бокса-Бенкина [1] типа 3^4 . Матрица плана и результаты эксперимента приведены в табл. 1. Опыты проводили в случайном порядке.

Порошки А, В получены карботермическим азотированием Al_2O_3 , а порошок С — прямым азотированием порошка алюминия. Частицы порошка А и В близки к сферической форме и почти одинаковы по размерам (моnofракционны). Порошок С состоит из зерен неправильной формы. Подробные сведения о физических свойствах и химическом составе этих порошков даны в табл. 2.

Обработка результатов производилась по методике и формулам, изложенным в [1]

$$b_0 = \frac{165 + 170 + 160}{3} = \frac{495}{3} = 165;$$

$$b_1 = \frac{1}{12} 295 = 24,6;$$

$$b_2 = \frac{1}{12} 96 = 8;$$

$$b_3 = \frac{1}{12} 137 = 11,4;$$

$$b_4 = \frac{1}{12} 374 = 31,2;$$

$$b_{12} = \frac{1}{4} 0 = 0;$$

$$b_{13} = \frac{1}{4} 7 = 1,8;$$

$$b_{14} = \frac{1}{4} 9 = 2,3;$$

$$b_{23} = -\frac{1}{4} 10 = -2,5;$$

$$b_{24} = \frac{1}{4} 6 = 1,5;$$

$$b_{34} = -\frac{1}{4} 14 = -3,5;$$

$$b_{11} = \frac{1}{8} 1837 - \frac{1}{48} 7030 - \frac{495}{2 \cdot 3} = 0,67;$$

$$b_{22} = \frac{1}{8} 1880 - 228,96 = 6,04;$$

$$b_{33} = \frac{1}{8} 1749 - 228,96 = -10,3;$$

$$b_{44} = \frac{1}{8} 1564 - 228,96 = -33,46.$$

Дисперсии для определения значимости коэффициентов уравнения вычисляются по формулам (1)...(4)

$$S_{b_0}^2 = \frac{S_y^2}{n_0} = \frac{25}{3} = 8,33;$$

$$S_{b_0} = 2,9; \quad (1)$$

$$\Delta b_0 = t \cdot S_{b_0} = 2,052 \cdot 2,9 = 5,92 < 165$$

$$S_{b_i}^2 = A \cdot S_y^2 = \frac{1}{12} 25 = 2,08;$$

$$S_{b_i} = 1,44; \quad \Delta b_i = 2,96 < 8 \quad (2)$$

$$S_{b_{ij}}^2 = D \cdot S_y^2 = \frac{1}{4} 25 = 6,25;$$

$$S_{b_{ij}} = 2,5; \quad \Delta b_{ij} = 5,13. \quad (3)$$

Матрица плана Бокса-Бенкина

Таблица 1

№	x_1	x_2	x_3	x_4	x_1x_2	x_1x_3	x_1x_4	x_2x_3	x_2x_4	x_3x_4	x_1^2	x_2^2	x_3^2	x_4^2	Y
1	+	+	0	0	+	0	0	0	0	0	+	+	0	0	204
2	+	-	0	0	-	0	0	0	0	0	+	+	0	0	190
3	-	+	0	0	-	0	0	0	0	0	+	+	0	0	151
4	-	-	0	0	+	0	0	0	0	0	+	+	0	0	137
5	0	0	+	+	0	0	0	0	0	+	0	0	+	+	163
6	0	0	+	-	0	0	0	0	0	-	0	0	+	+	105
7	0	0	-	+	0	0	0	0	0	-	0	0	+	+	132
8	0	0	-	-	0	0	0	0	0	+	0	0	+	+	80
9	+	0	0	+	0	0	+	0	0	0	+	0	0	+	193
10	+	0	0	-	0	0	-	0	0	0	+	0	0	+	120
11	-	0	0	+	0	0	-	0	0	0	+	0	0	+	143
12	-	0	0	-	0	0	+	0	0	0	+	0	0	+	76
13	0	+	+	0	0	+	0	+	0	0	0	+	+	0	177
14	0	+	-	0	0	-	0	-	0	0	0	+	+	0	169
15	0	-	+	0	0	-	0	-	0	0	0	+	+	0	159
16	0	-	-	0	0	+	0	+	0	0	0	+	+	0	141
17	+	0	+	0	0	0	0	0	0	0	+	0	+	+	190
18	+	0	-	0	0	0	0	0	0	0	+	0	+	0	169
19	-	0	+	0	0	0	0	0	0	0	+	0	+	0	139
20	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	+	0	+	0	125
21	0	+	0	+	0	0	0	0	+	0	0	+	0	+	181
22	0	+	0	-	0	0	0	0	-	0	0	+	0	+	106
23	0	-	0	+	0	0	0	0	-	0	0	+	0	+	167
24	0	-	0	-	0	0	0	0	+	0	0	+	0	+	98
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	165
26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	170
27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	160
Σ	295	96	137	374	0	7	9	-10	6	-14	1837	1880	1769	1584	

$$S_{b_y}^2 = \left(B + \frac{1}{p^2 \cdot n_0} \right) S_y^2 =$$

$$= \left(\frac{1}{8} + \frac{1}{12} \right) 25 = 5,208;$$

$$S_{b_y} = 2,282; \Delta b_{ii} = 4,68. \quad (4)$$

Следовательно, коэффициенты $b_{12}; b_{13}; b_{14}; b_{23}; b_{24}$ и b_{11} незначимы, так как их абсолютные значения меньше доверительных интервалов. Тогда уравнение будет таким

$$y = 165 + 24,6x_1 + 8x_2 + 11,4x_3 +$$

$$+ 31,2x_4 + 6x_2^2 - 10,3x_3^2 - 33,5x_4^2 \quad (5)$$

Проверка адекватности этого уравнения подтвердила эту гипотезу, так как дисперсия адекватности оказалась равной 32 ($S_{ag}^2 = 32$),

а критерий $F_p = \frac{32}{25} = 1,28$, что меньше табличного $F_{\alpha p} = 1,94$ при $\alpha = 0,05$; $f_1 = 17$ и $f_2 = 2$.

Из уравнения (5) видно, что наибольшее влияние на теплопроводность нитрида алюминия оказывает время спекания (x_4), затем температура спекания (x_1). Влияние марки порошка (x_2) и количества добавки Y_2O_3 (x_3) слабее.

Поскольку с увеличением температуры и марки порошка теплопроводность однозначно растет, то, принимая $x_1 = +1$, $x_2 = +1$ и подставляя эти значения в уравнение (масс %), получим

$$y = 203,6 + 11,4x_3 -$$

$$- 10,3x_3^2 + 312,2x_4 - 33,5x_4^2 \quad (5a)$$

Так как в этом уравнении отсутствуют взаимодействия, то они состоят из двух независимых параболических функций от каждого фактора в отдельности. В этом случае можно воспользоваться правилами однофакторного анализа и найти положение седловой точки (экстремума) по

Таблица 2
Физические свойства и химический состав порошков А, В и С

Марка порошка	Размер, мкм	Удельная поверхность, м ² /г	Химический состав, масс. %			
			O	C	Fe	Si
A	0,8	3,5	1,00	0,06	0,001	0,0035
B	1,0	3,2	1,10	0,02	0,004	0,0060
C	1,1	5,4	1,17	0,13	0,005	0,0150

формуле $x_{ie} = -\frac{b_i}{2b_{ii}}$. В нашем примере координаты этих точек соответственно будут:

$$x_{3e} = \frac{11,4}{2 \cdot 10,3} = 0,55$$

$$\text{и } x_4 = \frac{31,2}{2 \cdot 33,5} = 0,47$$

Подставляя эти кодированные значения экстремальных точек в уравнение (5a), получим в седловой точке значение параметра оптимизации $y = 214$ Вт/м·К.

Таким образом, для получения максимальной величины теплопроводности оптимальными условиями будут: температура спекания 1950 °С ($x_1 = +1$), количество добавки оксида иттрия 3,55 мас% ($x_3 = 0,55$) и время спекания ≈ 4 ч.

Экспериментальная проверка в этой точке плана подтвердила этот вывод, т. к. $y_3 = 218$ Вт/м·К.

Низкие значения теплопроводности при 1950 °С и времени спекания 1 ч можно объяснить низкой скоростью миграции кислорода из зерна на границу зерен, а затем — в тройную точку. Кроме того, при времени спекания 1 ч ($x_4 = -1$) потери вторичной фазы $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ вследствие испарения невелики. Наличие кислорода во вторичной фазе в зернах или на границах зерна

препятствует передаче тепла. Увеличение времени спекания приводит к росту зерна (с 8 мкм до 12 мкм), что уменьшает периметр границ зерен и количество кислородосодержащей вторичной фазы, которая концентрируется в тройной точке.

Можно также предположить, что несколько меньшее содержание кислорода в исходном порошке А является причиной самого высокого значения теплопроводности у спеченных дисков. Кроме кислорода, на резкое снижение теплопроводности может оказать влияние присутствие небольшого (>0,001%) количества металлических примесей (Fe, Si, Mg) в исходных порошках. Это подтверждается результатами опытов для порошков В и С, имеющих более высокий уровень примесей Si и Fe, чем порошок А.

Таким образом, порошки нитрида алюминия с размерами частиц 0,8...1,2 мкм могут быть спекены без давления с плотностью 3,3 г/см³ при добавке более 1 мас% Y_2O_3 .

Литература

1. Каледин Б.А. Планирование экспериментов в порошковой металлургии (Методическое пособие).— Ч. I и II.— Минск: БПИ, 1982.— 102 с.

Рецензент, докт. техн. наук, профессор МРОЧЕК Ж.А.