На правах рукописи

Шишкин Роман Александрович

РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ НА МОДЕЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ ГАЗОФАЗНЫМ СПОСОБОМ

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:	Доктор технических наук, профессор, **Бекетов Аскольд Рафаилович**
Официальные оппоненты:	**Верещагин Владимир Иванович,** Доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, профессор научно-образовательного центра Н. М. Кижнера; **Журавлев Виктор Дмитриевич,** Кандидат химических наук, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук», г. Екатеринбург, заведующий лабораторией химии редкоземельных элементов
Ведущая организация:	ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь.

Защита состоится 18 декабря 2018 г в 16^{00} на заседании диссертационного совета **Д 212.285.09** на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: ул. Мира, 19, Зал Ученого совета (И-420).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=285869

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета _____Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Благодаря своим отличным физико-химическим свойствам нитрид алюминия является перспективным функциональным керамическим материалом для применения в электронике и электротехнике в качестве теплорассеивающих элементов. Существует два основных промышленных способа получения нитрида алюминия: карботермическое восстановление в токе азота и прямое азотирование. Однако оба этих способа обладают крайне важными недостатками, которые приводят к экономической нецелесообразности широкого применения AlN. Очевидно, что свойства конечных изделий напрямую зависят от параметров исходного материала. Так как изделия из нитрида алюминия получают методами порошковой металлургии, то качество порошкообразного нитрида алюминия в значительной степени влияет на свойства получаемого продукта. Важнейший параметр порошкообразного нитрида алюминия – его химическая чистота, поскольку наличие примесей кислорода и углерода, концентрирующихся на границах зёрен в несколько раз снижает наиболее ценное свойство нитрида алюминия – теплопроводность. Даже небольшое содержание примесей в пределах 0,1 – 0,5 ат. % может существенно снизить теплопроводность спечённого материала. Вследствие чего на протяжении более чем 30 лет стоит задача получения нитрида алюминия с требуемыми физико-химическими свойствами [1-3].

Степень разработанности темы исследования

Разрабатываемый в рамках настоящей работы способ, представляет собой взаимодействие паров трифторида алюминия с расплавом металлического алюминия с образованием монофторида алюминия, который активно реагирует с азотом с образованием нитрида алюминия.

Химическое осаждение из газовой фазы, как показано в реакциях 1 и 2 основано на реакции рафинирования металлического алюминия, что позволяет получить нитрид алюминия высокой чистоты.

$$AlF_{3(г)} + 2Al_{(ж)} = 3AlF_{(г)} \quad (1)$$

$$3AlF_{(г)} + N_{2(г)} = 2AlN + AlF_{3(г)} \quad (2)$$

Особенно важным является рассмотрение механизма химических процессов в газах при синтезе нитрида при газофазном синтезе.

Анализ научно-технической литературы [4-7] показал перспективность газофазного синтеза игольчатого нитрида алюминия с чистотой более 99% и диаметром частиц 100-300 нм, но данный метод обладает рядом недостатков, решению которых посвящена настоящая работа.

Цель настоящей работы – разработка технологии газофазного синтеза нитрида алюминия, теоретических и экспериментальных положений для выбора технологических параметров модельной установки для получения нитрида алюминия, изучение физико-химических свойств AlN и разработка на его основе теплопроводного композиционного материала перспективного для внедрения на предприятиях электронной промышленности России.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

- Выполнение научно-технических расчетов необходимых для проектирования модельной установки.
- Изготовление модельной установки для получения нитрида алюминия.
- Исследование технологических параметров модельной установки для получения нитрида алюминия.
- Исследование кинетических параметров процесса и отработка технологических режимов для газофазного способа получения нитрида алюминия в модельной установке.
- Определение оптимальных технологических параметров: продолжительности и температуре процесса, общего давления газовой смеси в реакционной камере, скорости подачи газообразных азота и аргона для получения нитрида алюминия.
- Предположение механизма газофазного получения нитрида алюминия при взаимодействии метастабильного монофторида алюминия и газообразного азота.
- Разработка и исследование физико-химических свойств теплопроводного композиционного материала на основе нитрида алюминия.

Научная новизна

1. Установлено влияние технологических параметров газофазного синтеза нитрида алюминия на модельной установке на выход нитрида алюминия: оптимальные технологические параметры синтеза при которых химическая чистота нитрида алюминия составляет не менее 99,09%: давление в реакционной камере 8 мм рт. столба, температура 1000 °С, мольное соотношение Al:AlF_3 1:1, масса шихты 433,8 г, продолжительность процесса 2 часа, скорость подачи азота не менее 0,226 л·мин/$дм^3$.
2. Исходя из термодинамических предпосылок предложен механизм образования частиц нитрида алюминия в газовой фазе, заключающийся в формировании аддитивного соединения $AlFN_2$ и его последующее взаимодействия с монофторидом алюминия, продуктом которого является $Al_2F_2N_2$, подвергающийся последующему пиролизу с образованием нитрида алюминия.
3. Впервые установлен механизм воздействия добавок трифторида иттрия на синтез нитрида алюминия: происходит совместная сублимация AlF_3 и YF_3 и совместное осаждение нитрида алюминия и трифторида иттрия.
4. Установлен перколяционный эффект, выраженный в резком увеличении теплопроводности композиционного материала при введении игольчатого кремния (5 мас. %) в качестве модификатора в теплопроводную пасту на основе нитрида алюминия.

Теоретическая и практическая значимость

Получены новые данные по кинетике и механизму газофазного способа получения AlN в модельной установке, что является научно-технической предпосылкой для создания промышленной технологии синтеза.

Сформулированы предположения о механизме образования частиц нитрида алюминия в газовой фазе, при взаимодействии метастабильного монофторида алюминия с газообразным азотом.

Спроектирована и изготовлена модельная установка и определены параметры технологии, которая позволяет получать в количестве до 500 г за 1 технологический цикл, что может являться основой для создания нового высокотехнологичного производства передовой технической керамики.

Разработанные теплопроводные композиционные материалы на основе нитрида алюминия с повышенными теплофизическими свойствами могут использоваться в ряде динамично развивающихся и критически важных отраслей промышленности, таких как: электроника, светотехника, электротехника, космическое машиностроение, приборостроение.

Термопасты с нитридом алюминия в качестве наполнителя обладают высоким значением напряжения пробоя – 51,7 кВ; высокой адгезией к меди и алюминию (угол смачивания 39° и 42° соответственно), высокой термической стойкостью 150 – 400 °С, а также теплопроводностью не менее 1,130±0,056 Вт/(м·К), что на 40% больше, чем у промышленно используемой термопасты КПТ-8.

Методология и методы исследования

В процессе выполнения работы использовались математические методы моделирования химических превращений и газовых потоков в реакционной камере, теплопроводности композиционных материалов, экспериментальные методы исследования химического и фазового состава: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия. Термодинамический анализ возможных реакций и продуктов взаимодействия был проведен с помощью программного модуля HSC Chemistry 8.0. При изучении морфологии частиц использовался электронный сканирующий микроскоп с полевым катодом Mira 3 Tescan.

Исследование свойств композиционных материалов заключалось в изучении адгезии к алюминию и меди, диэлектрических свойств (напряжение пробоя) и теплопроводности. Для измерения адгезии композиционных материалов использовался метод лежачей капли. Напряжение пробоя определялось между двумя электродами, расположенными на расстоянии 2,5 мм друг от друга согласно ГОСТ 6581-75. Температуры фазовых превращений определялись методом ДТА.

Положения, выносимые на защиту

1. Производительность газофазной технологии получения нитрида алюминия составляет 150 г за 1 технологический цикл при 1000 °С, общем давлении в системе 8 мм рт. столба и расходе азота 0,226 л·мин/дм^3, длительности синтеза 120 минут, массе шихты 433,8 г.

2. Добавки трифторида иттрия в количестве 3,5 мас. % при газофазном синтезе совместно осаждаются с нитридом алюминия при давлении 8 мм рт. столба и температуре не менее 1000 °С.

3. Введение не менее 5 мас. % игольчатого модификатора в виде металлического кремния приводит вследствие перколяционного эффекта к резкому увеличению теплопроводности композиционных материалов на 15%.

Личный вклад автора

В настоящей диссертации представлены теоретические расчеты и результаты исследований, выполненные непосредственно автором или при его личном участии. Автором была поставлена цель выполнения работы, задачи необходимые для достижения заданной цели, теоретические и экспериментальные исследования, обобщение, анализ, систематизация и обсуждение полученных данных и результатов. Прикладные результаты и их последующее внедрение было выполнено непосредственно автором.

Апробация работы

Диссертация и ее отдельные части обсуждались на XX Менделеевском съезде (г. Екатеринбург, 26 – 30 сентября, 2016 г.), Третьей Международной молодёжной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» ФТИ-2016 (г. Екатеринбург, 16 – 20 мая, 2016 г.), XXVI Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 26 – 28 апреля, 2016 г.), Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (г. Новосибирск, 5 – 9 октября, 2015 г.), Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ, 29 июня – 5 июля, 2015 г.), XXXV Всероссийской конференции по проблемам науки и технологии, посвящённой 70-летию победы (г. Миасс 16 – 18 июня, 2015 г.).

Работа выполнена с использованием результатов ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», соглашение № 14.578.21.0200 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57816X0200).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 44 научных работы, в которых отражены основные положения диссертации, в том числе 10 статей, опубликовано в зарубежных и ведущих отечественных рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК. Получено 4 патента Российской Федерации.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, приложений и списка использованных источников, включающего 146 наименований. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок, 16 таблиц, 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, показаны научная и теоретическая новизна, практическая значимость полученных результатов.

В первой главе был произведен детальный обзор основных методов получения нитрида алюминия с оценкой динамики и направления их развития. Было выявлено, что наиболее распространенным методом синтеза является карботермическое восстановление в атмосфере азота. Основные технологические подходы при карботермическом восстановлении для улучшения чистоты и выхода нитрида алюминия: использование ультрадисперсного порошка оксида алюминия и более реакционноспособной гамма-модификации оксида алюминия. Перспективным направлением развития карботермического восстановления является применение СВЧ-излучения для инициирования и проведения реакции.

Химическое осаждение из газовой фазы (путем взаимодействия $AlCl_3$ с парами аммиака) практически не рассматривается ввиду коррозионной активности образующихся продуктов реакции и низкой производительности технологии.

Разработанная газофазная технология получения нитрида алюминия на кафедре редких металлов и наноматериалов физико-технологического института ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» обладает рядом преимуществ, таких как невысокие температуры синтеза, возможность исполь-

зования широкодоступных реагентов технической чистоты, высокая чистота получаемого продукта. Обзор научно-технической литературы позволил сформулировать технологические параметры получения нитрида алюминия газофазным способом на лабораторных установках (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнение технологических параметров газофазного синтеза AlN

Параметр	[4]	[5]	[6]	[7]
Температура синтеза, °С	1100	1150 - 1300	1100	1150 - 1250
$P_{\text{газовой фазы}}$, мм рт. столба	228 - 380	760	692	760
Используемые газы	N_2 или NH_3	NH_3, Ar	N_2	N_2, Ar
Скорость подачи азота, л/мин	0,025 – 0,050	1,0	1,0	0,12 – 0,60
Масса образцов, г	1 – 5	15 – 30	20 – 100	10 – 15
Разделение AlF_3, AlN	+	-	-	+
Материал реакционной камеры	Алунд	Сталь	AlN	Графит

Однако, несмотря на перспективность газофазной технологии, был выявлен ряд недостатков: отсутствует оценка производительности технологии, существует необходимость подбора технологических параметров для снижения коррозионной активности паров монофторида алюминия и предотвращения загрязнения конечного продукта конструкционными материалами, требуется обеспечить разделение AlF_3 и AlN в процессе синтеза. Исходя из анализа литературных данных [4-7], был сформулирован новый подход к решению поставленной цели и задач.

Во второй главе рассмотрены основные методы исследования физико-химических свойств материалов, применяемые в настоящей работе: электронная микроскопия, метод динамического рассеяния света, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая микроскопия и методики определения углерода и азота в нитриде алюминия.

В качестве исходных материалов для газофазного синтеза было предложено использовать металлический алюминий А7Е по ГОСТ 11069-2001, азот марка 6.0 по ТУ 2114-007-53373468-2008, аргон марка 5.6 по ТУ 2114-005-53373468-2006, трифторид алюминия ОС. ч. 7-3 ТУ- 6-09-01-652-84.

Технология подготовки AlF_3 к экспериментам использовалась для удаления адсорбированной влаги, кристаллогидратов и дополнительной очистки путем сублимации в вакууме со ступенчатым нагревом:

- 250°C – для разрушения трёхводного гидрата и удаления адсорбированной влаги;
- 500°C – для разрушения полуводного гидрата;
- 950°C – для сублимации трифторида алюминия.

Ступенчатый нагрев необходим для предотвращения реакции окисления AlF_3 водными парами, происходящий при температурах выше 380 °C.

$$AlF_3 \cdot 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6HF^{(г)} \quad (3)$$

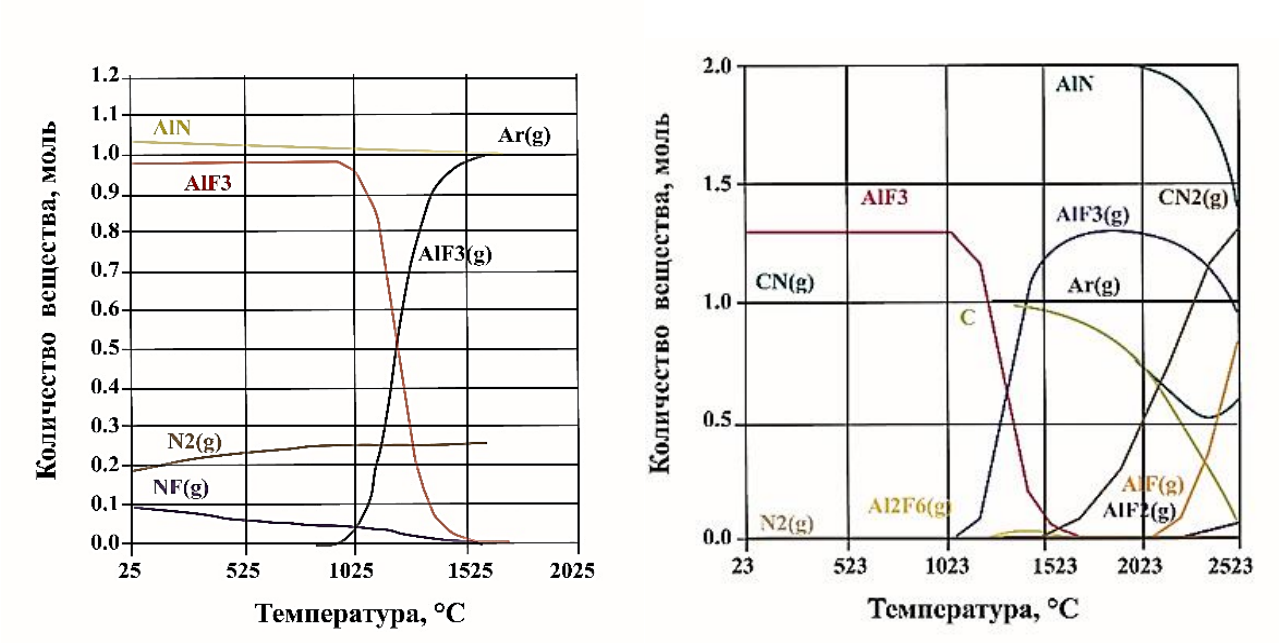
В третьей главе был проведен термодинамический анализ возможных совмещенных реакций и, соответственно, продуктов взаимодействия с использованием программного модуля HSC 8 Chemistry.

Метод получения нитрида алюминия газофазным способом заключается во взаимодействии паров трифторида алюминия с расплавом металлического алюминия, вследствие чего по реакции (1) образуется газообразный метастабильный монофторид алюминия. В свою очередь, AlF реагирует с азотом (реакция 2), подающимся в систему с образованием нитрида алюминия.

Для термодинамической оценки процессов, происходящих в реакционной камере было проведено моделирование системы $Al:AlF_3:N_2$ = 1:1:0.75 в среде N_2:Ar 1:1, результаты которого представлены на рисунке 1(а). Из графика видно, что в отличие от металлического алюминия, AlF_3 не реагирует с азотом во всем диапазоне температур. Анализ газовой фазы показывает, что увеличение отношения азота к алюминию в виде металла приводит к образованию монофторида азота в процессе синтеза, а присутствие кислорода снижает выход AlN за счёт образования оксида Al_2O_3.

Анализ влияния присутствия примесей в системе (Al_2O_3, MgF_2, CaF_2), показал, что выход нитрида алюминия практически не зависит от их содержания. Рассмотрение влияния свободного углерода в форме графита (конструкционного материала реакционной камеры) на гетерогенные равновесия с участием Al-AlN-AlON-

AlF показал, что роль свободного углерода при формировании AlN начинает отрицательно сказываться только при температурах более 2000 °C, рис. 1(б).



(а) (б)

Рисунок 1 – термодинамическое моделирование системы (а) Al:AlF_3:N_2 = 1:1:0.75 в среде N_2:Ar 1:1, (б) Al:AlF3:N2:AlF(g)=1:0.8:4:1.5

Газофазный синтез нитрида алюминия посредством взаимодействия метастабильного монофторида алюминия и газообразного азота описывается уравнениями реакции (1, 2). Согласно кинетике химических процессов, одновременное столкновение трех молекул практически невозможно, а согласно реакции (2) наблюдается одновременное соударение сразу же четырех частиц в газовой фазе, что, очевидно, невозможно. А значит, существуют промежуточные реакции при взаимодействии монофторида алюминия с газообразным азотом.

На основании термодинамического моделирования был предложен наиболее вероятный механизм образования нитрида алюминия при взаимодействии $AlF_{(г)}$ с газообразным азотом.

В четвертой главе для создания модельной установки для получения нитрида алюминия газофазным способом было проведено проектирование.

Спроектированная реакционная камера, выполненная из графита марки ГМЗ для получения нитрида алюминия, состоит из 3 основных зон (рис. 2): зона образо-

вания монофторида алюминия, осаждения нитрида алюминия и осаждения трифторида алюминия. Отличительными особенностями модельной установки для получения AlN являются:

- вертикальное расположение реакционной камеры и отделение нижней секции перегородкой позволяет избежать контакта азота с расплавом металлического алюминия и обеспечивает непрерывное образование AlF;
- барботирование расплава металлического алюминия газообразным AlF_3 позволяет увеличить выход AlF, а следовательно, AlN;
- наличие в средней секции реакционной камеры перегородок, образующих канал для движения газов от нижней секции к верхней, способствует увеличению времени взаимодействия азота и монофторида алюминия, повышая выход нитрида алюминия;

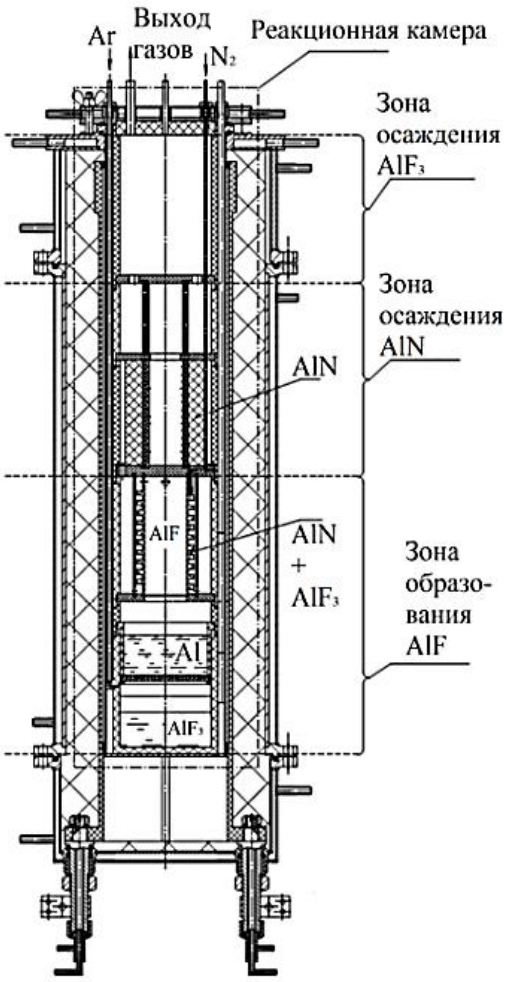


Рисунок 2 – эскиз реакционной камеры для получения AlN

- разделение верхней и средней секций фильтром позволяет осуществлять раздельное осаждение AlN от AlF_3, исключая необходимость дополнительного отделения побочных продуктов и обеспечивая повышение чистоты порошкообразного нитрида алюминия.

В наиболее высокотемпературную зону (образования AlF) загружается порошкообразный трифторид алюминия и металлический алюминий, расположенный в барботажной ванне непосредственно над AlF_3. Образующиеся при сублимации пары трифторида алюминия вместе с подаваемым в нижнюю часть реакционной камеры аргоном барботируют через расплав с образованием монофторида алюминия. AlF перемещается в винтовой цилиндр, куда происхо-

дит подача азота. Пары монофторида алюминия и газообразного азота при взаимодействии образуют нитрид алюминия и трифторид алюминия при винтовом движении вдоль цилиндра. Образованный AlN перемещается газовым потоком трифторида алюминия, аргона (выполняющего роль транспортного газа) и непрореагировавшего азота в зону осаждения AlN, где нитрид алюминия осаждается на фильтрах, выполненные из углеволокнистого войлока Карбопон В-22 толщиной 6±1 мм. Поддерживаемая в зоне осаждения AlN температура предотвращает осаждение трифторида алюминия, благодаря чему происходит разделение нитрида и трифторида алюминия. Пары трифторида алюминия, вместе с удаляемыми газами поступают в низкотемпературную зону осаждения AlF_3, где также расположены углеволокнистые фильтры, на которых образуются кристаллы трифторида алюминия.

Для корректировки размеров проходных сечений и конструктивных размеров реакционной камеры, определяющих технологические характеристики процесса, было проведено математическое моделирование. Кроме того, были определены ряд характеристик гидродинамических и тепло-массообменных процессов, установление которых затруднительно в силу высоких материальных и временных затрат и сложности измерений в условиях высоких температур.

В результате моделирования работы реакционной камеры определены следующие характеристики и показатели на начальной стадии работы камеры:

- Из расчета на получение 500 г продукта за один технологический цикл определены скорости расхода газов при 1200 °С (и при н.у.): для N_2 – 0,41 л/с (0,076 л/с) с учетом двукратного запаса, для Ar – 0,205 л/с (0,038 л/с).
- Высота барботажной ванны 100 – 110 мм, начальный уровень расплава алюминия 70 – 75 мм, в дальнейшем, с занижением слоя расплава алюминия, возможно снижение полноты реакции до 85 %.
- Среднее время пребывания пузырька AlF_3 в барботажном слое составляет 0,23 – 0,25 с, а средний размер газового пузырька в барботажном слое – 4 мм.
- Средняя объемная доля газов в барботажном слое составляет 0,2.
- Коэффициент сопротивления реакционной камеры из расчета по фиктивной скорости газов под барботажной решеткой $\zeta = 1{,}5 \cdot 106 \pm 50\%$.

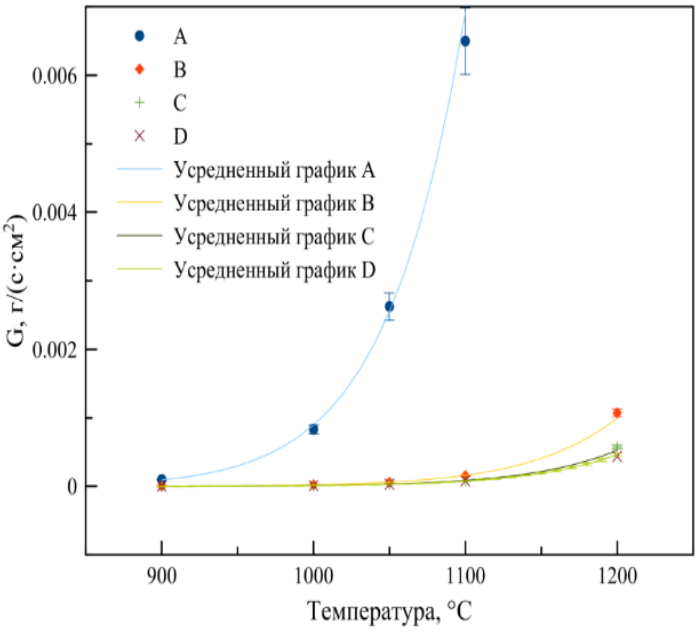


Рисунок 3 – скорость сублимации AlF_3 в зависимости от температуры и давления (а) 8 мм рт. ст., (б) 228 мм рт. ст., (в) 532 мм рт. ст., (г) 760 мм рт. ст.

Первый исследованный технологический параметр – давление газовой фазы в реакционной камере. При снижении общего давления (рис. 3) наблюдается резкое увеличение скорости сублимации трифторида алюминия и как следствие образования монофторида алюминия. При 1000 °C и давлении 228 мм рт. столба скорость сублимации AlF_3 составляет примерно 0,022 мг/(см^2·с), а при давлении 8 мм рт. столба – 0,90 мг/(см^2·с).

Важным параметром, влияющим на процесс получения нитрида алюминия, является стехиометрическое соотношение AlF_3:Al. Ввиду изменения узла образования монофторида алюминия по сравнению с работами [4-7] было установлено оптимальное соотношение 1:1 по молям (т.е. необходим двукратный избыток трифторида алюминия по отношению к стехиометрическому соотношению) при котором количество прореагировавшего алюминия составляет 89,76%.

Поскольку трифторид алюминия начинает сублимировать раньше, чем происходит реакция образования монофторида алюминия, то часть трифторида теряется, что и объясняет необходимость избытка AlF_3. Дальнейшее увеличение избытка AlF_3 не приводит к росту прореагировавшего алюминия.

Исследование влияния температуры на синтез AlN показало, резкое возрастание количества прореагировавшего алюминия и выхода AlN в интервале температур от 900 до 1000 °C (таблица 2), что может быть связано с увеличением скорости сублимации трифторида алюминия и скорости химической реакции образования

монофторида алюминия. Дальнейшее увеличение температуры реакции более 1050 °С не приводит к существенному увеличению выхода реакции. Но при температурах более 1000 °С наблюдается резкое увеличение коррозионной активности паров монофторида алюминия, карбидизирующего графитовую реакционную камеру, что приводит к ее износу и разрушению. Оптимальная температура синтеза AlN – 1000 °С, что на 100 – 200 °С ниже, чем в предыдущих работах [4-7].

Таблица 2 – Результаты экспериментов по исследованию влияния температуры на выход AlN

Температура, °С	Прореагировало Al, %	Содержание AlN, %
900	3,76	18,3
950	32,06	54,6
1000	89,76	79,6
1050	90,21	93,3
1100	91,17	95,7

Рентгенофазовым анализом было показано, что содержание нитрида алюминия в конечном продукте на углеволокнистых фильтрах растет с ростом температуры. Основной примесью является трифторид алюминия, частично конденсирующийся на фильтре с нитридом алюминия. Чем ближе температура к температуре конденсации трифторида алюминия (примерно 600-800 °С), тем большее количество трифторида алюминия находится в образце. Так при 1000 °С в образце присутствует 10,7 % трифторида алюминия, при увеличении температуры синтеза до 1050 °С количество трифторида сокращается до 4,9%, а при 1100 °С и вовсе становится 2,3%. Для предотвращения совместной конденсации графитовые фильтры для осаждения нитрида алюминия были размещены в изотермической зоне, находящейся при температуре 1000 °С.

Наблюдается попадание углерода в виде волокон углеволокнистого фильтра в количестве 1,8 – 2,1% при удалении нитрида алюминия. При удалении лишь верхней части нароста порошка нитрида алюминия, не находящейся в непосредственном контакте с графитовым фильтром содержание углерода, резко снижается до уровня фона в пределах рентгенофазового анализа. Большая часть примесного углерода локализована на границе контакта нитрида алюминия с фильтром, что свидетельствует о маленькой скорости диффузии углерода в AlN.

Исследование скорости подачи азота показало, что в реакционной камере не наблюдается присутствие металлического алюминия, обусловленного диспропорционированием непрореагировавшего монофторида алюминия, при расходе 0,226 л·мин/дм^3. Таким образом, значения скорости подачи азота для полного превращения образующегося в процессе синтеза AlF в AlN приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Данные по скорости подачи азота

Площадь сечения тигля, см^2	Масса шихты, г	Скорость подачи азота по стехиометрии, л/мин	Расход азота в эксперименте, л/мин
1	1 – 2	0,03	0,10
6	5 – 6	0,085	0,33
12	20 – 25	0,17	0,73
34	90 – 120	0,48	2,29
88	500 – 600	0,935	5,00

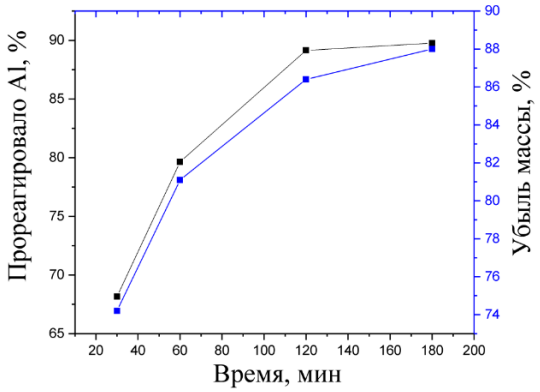


Рисунок 4 – Влияние времени на степень взаимодействия алюминия и убыли массы шихты Al+AlF_3 по реакциям образования AlN

Исследование влияния продолжительности процесса на степень взаимодействия металлического алюминия и убыли массы шихты (рис. 4) показало, что технологический цикл синтеза AlN на модельной установке при загрузке реакционной камеры шихтой массой 433,8 г составляет 120 мин.

Увеличение продолжительности процесса не приводит к увеличению прореагировавшего алюминия, поскольку весь металлический алюминий был переведен в AlF, а трифторид алюминия, взятый в двукратном избытке продолжает сублимировать, что объясняет увеличение убыли массы загрузки нижней части реакционной камеры.

Известно, что трифторид иттрия [8] является эффективной добавкой для спекания нитрида алюминия. Поэтому была исследована возможность получения продукта AlN – YF_3 (3,5 мас. %) в процессе синтеза газофазного синтеза. Было показано, что существует возможность совместного осаждения нитрида алюминия и трифторида иттрия, приводящего к получению продукта, годного для спекания в

одну технологическую стадию. Энергия активации химической реакции (4), вычисленная графическим способом по уравнению Аррениуса, составила 17388 Дж/моль.

$$2YF_{3(г)} + Al_2O_3 = Y_2O_3 + 2AlF_{3(г)} \quad (4)$$

Материальный баланс, полученный в результате полномасштабного опыта, показал (таблица 4) возможность синтеза 150 г нитрида алюминия за 1 технологический цикл. Потери трифторида алюминия составляют 15,0 % от исходного и связаны с частичным осаждением на стенках тигля. Потери алюминия составляют 10,3% и объясняются наличием оксидной пленки на поверхности, частичным попаданием азота в зону с расплавленным алюминием и карбидизацией углерода монофторидом алюминия.

Таблица 4 – Материальный баланс процесса получения AlN

Израсходовано		Получено	
Наименование	Количество, г	Наименование	Количество, г
Al	110	AlN	150,0
AlF_3	323,8	AlF_3	275,2
N_2	2 506,2	AlF_3 (потери)	48,6
Ar	3 855,5	N_2 (потери)	2 454,9
		Ar (потери)	3 855,5
		Al (потери)	11,3
Итого:	6 795,5	Итого:	6 795,5

Нитрид алюминия, осаждаемый на графитовых фильтрах, имеет волокнистую структуру (рис. 5). Содержание примесей кислорода и углерода в полученных образцах составляет 0,56 и 0,35 мас. % соответственно.

Полученные данные в результате проделанной работы позволили уточнить технологические параметры газофазного способа получения AlN (рис. 6).

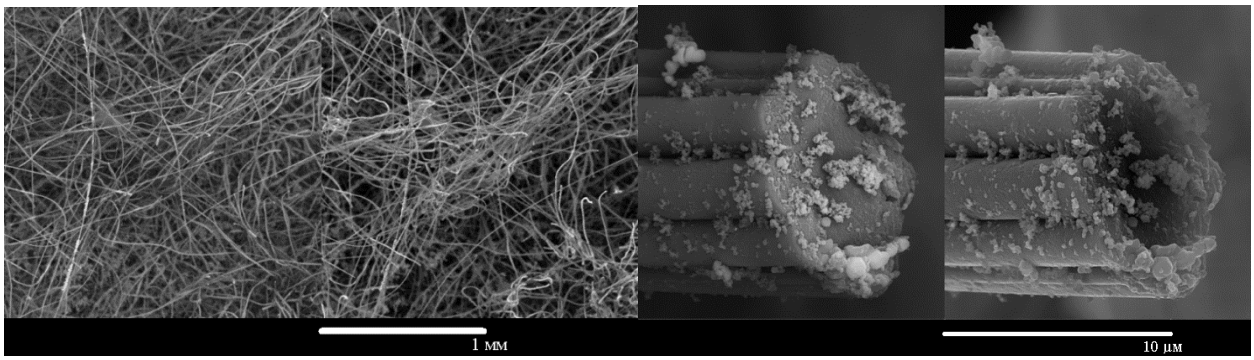


Рисунок 5 – SEM-изображения образца AlN (x106, x15300)

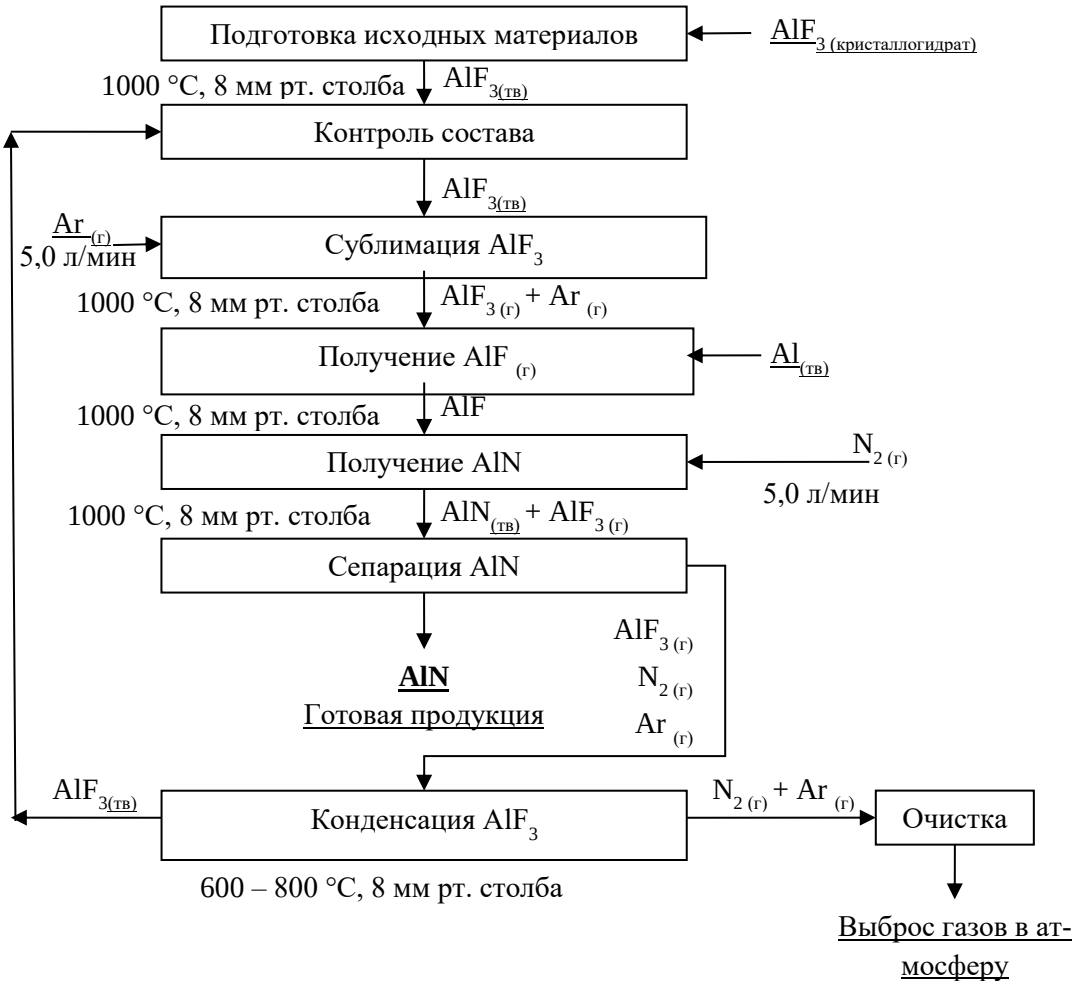


Рисунок 6 – Технологическая схема процесса получения AlN

В пятой главе рассмотрено перспективное направление внедрения нитрида алюминия – разработка технологии создания теплопроводного композиционного материала на основе AlN.

Для моделирования теплофизических свойств паст были использованы известные математические модели [9]. Измерения теплопроводности производились на приборе (рис. 7), собранном по ГОСТ 19783-74.

Теплопроводность термопасты вычисляется для каждой пары термопар с помощью уравнения (5), и общее значение теплопроводности считается как среднее арифметическое всех расчетных значений. Где, λ – теплопроводность (Вт/(м К)), a – коэффициент, определяемый конструктивными размерами ячейки (уравнение 6), Q – тепловой поток (считается равным общей электрической мощности нагревателя), t_1 и t_2 –

$$\lambda = a \cdot \frac{K \cdot Q}{t_1 - t_2} \quad (5)$$

$$a = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot l} \quad (6)$$

температуры внутреннего и внешнего слоев термопасты (°С), K – коэффициент, учитывающий разницу между тепловой и электрической мощностью нагревателя, а также тепловые потери через фторопластовые уплотнительные заглушки (0,73). r_2 и r_1 – радиус внутреннего и внешнего слоёв термопасты (м), l – длина цилиндрического слоя термопасты (м). Погрешность метода не превышает 5%.

Исследования теплопроводности паст (рис. 8а) показало, что наиболее близкие расчётные значения были получены при использовании уравнений Ченг-Вачона (среднее отклонение составляет 4,87%). По уравнению Окамото-Ишиды – 17,6%, по теории Бругеммана – 11,05%. Максимальная теплопроводность образца AlN (50 об. %)-ПМС1000 составила 1,130±0,056 Вт/(м·К).

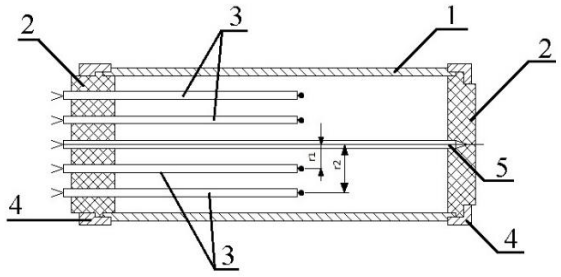
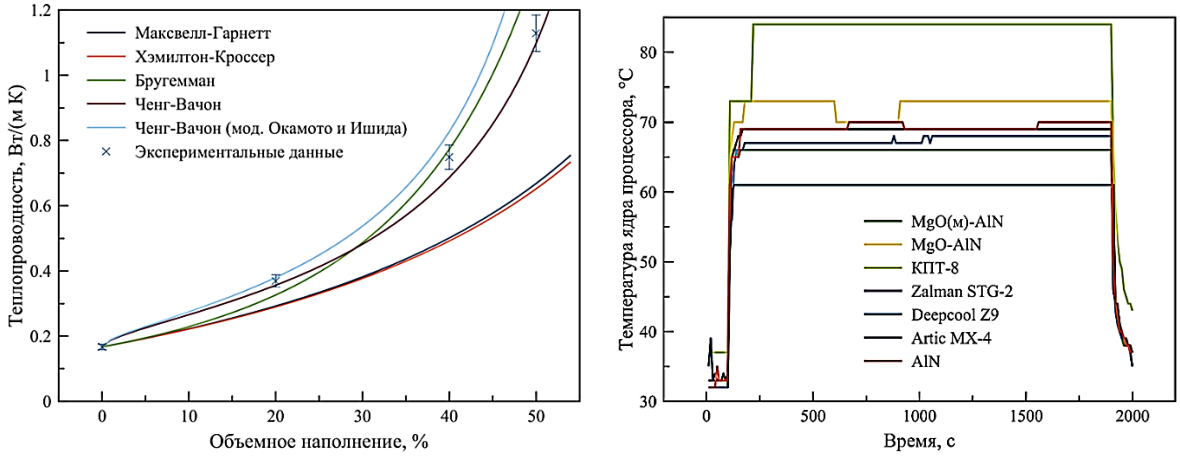


Рисунок 7 – Ячейка для измерения теплопроводности: 1 – толстостенная медная трубка, 2 – уплотнительные фторопластовые заглушки, 3 – термопары хромель-алюмелевые, 4 – накидные гайки, 5 – нагреватель

Работоспособность разработанных образцов термопаст с нитридом алюминия и паст с использованием модификатора, в виде оксида магния (1:1 по массе MgO : AlN) для снижения конечной стоимости паст, была исследована в результате стендовых испытаний, рисунок 8(б). Испытания проводились с помощью бенчмарка CPUStabilitytest 6.0: генерировалась максимальная тепловая нагрузка на процессор в течение 30минут, значения температур с ядер процессора Intel E6750 списывались и строился график. По полученным данным рабочая температура процессора не превысила 66 °С (молотый MgO –AlN), 70 °С (AlN), 74 °С (MgO-AlN). Наименьшая температура процессора была зафиксирована при использовании Arctic MX-4 (8,5 Вт/(м·К)) 61 °С. Пасты Zalman STG-2 и DeepCool Z9 (теплопроводность 4,1 и 4,0 Вт/(м·К), соответственно) показали рабочую температуру процессора 69 и 68 °С.

Исследование возможности улучшения теплофизических свойств путем добавления игольчатого кремния в качестве модификатора в термопасту AlN (40 об. %)-ПМС1000 показало резкое увеличение значения теплопроводности с 0,750±0,037 (без модификатора) до 0,870±0,044 Вт/(м·К) (при введении 5 мас. % Si).

Такое стремительное увеличение теплопроводности при неизменном наполнении теплопроводных паст связано с преодолением порога перколяции вследствие использования частиц модификатора с игольчатой морфологией.



(а) (б)

Рисунок 8 – (а) Экспериментальные значения теплопроводности паст и их сравнения с расчетными (б) результаты стендовых испытаний на ПК

Исследования физико-химических свойств паст проводили на образце AlN (50 об. %)-ПМС1000. Полученная дериватограмма показала, что в пределах рабочих температур электронных и светодиодных приборов (100±30 °С) не наблюдается каких-либо изменений массы образца или химических процессов.

Для исследования диэлектрических свойств у термопаст (для предотвращения короткого замыкания между при попадании на них пасты) было проведено определение пробивного напряжения на установке АИМ-80 по ГОСТ 6581-75. Полученное значение напряжения пробоя составило 51,7 кВ.

Для определения адгезионных свойств термопаст использовался метод лежащей капли по стандартной методике. Полученные углы смачивания алюминия и меди составили 42 и 39° соответственно.

ВЫВОДЫ

1. Разработанная технология подготовки трифторида алюминия перед синтезом для снижения содержания кристаллогидратов и последующего окисления нитрида алюминия в процессе синтеза включает 3 ступенчатый нагрев в вакууме для последовательного удаления адсорбированной влаги, разрушения кристаллогидратов (в том числе полуводного), сублимация AlF_3 и осаждение его кристаллов.

2. Предложенный механизм образования нитрида алюминия в газовой фазе, включающий в себя образование аддитивного соединения $AlFN_2$ и его дальнейшее взаимодействие с монофторидом или азотом.

3. Установлено, что скорость сублимации трифторида алюминия резко возрастает при давлениях близких к 8 мм рт. столба.

4. Определено оптимальное мольное соотношение металлического алюминия к трифториду – 1:1 при осуществлении барботажа.

5. Показана возможность синтеза нитрида алюминия при температуре 1000 °С и общем давлении в системе не более 8 мм рт. столба с выходом более 95,7 %.

6. Установлена зависимость изменения скорости подачи газообразного азота от площади испаряющей поверхности. Для модельной установки такое значение составляет 5,0 л/мин.

7. Показано, что добавление трифторида иттрия в шихту при синтезе нитрида алюминия позволяет получить смесь $AlN+YF_3$, при этом последний в процессе синтеза может связывать примесный кислород нитрида алюминия в оксид иттрия.

8. Разработана технология и составы теплопроводных композиционных материалов на основе нитрида алюминия с повышенными физико-химическими свойствами: значение напряжения пробоя – 51,7 кВ; адгезия к меди и алюминию (угол смачивания 39° и 42° соответственно), термическая стойкость 150 – 400 °С, а также теплопроводностью не менее 1,130±0,056 Вт/(м·К).

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Elagin, A.A. Aluminum nitride. Preparation methods [Текст] / A. A. Elagin, **R. A. Shishkin**, A. R. Beketov, M. V. Baranov // Refractories and industrial ceramics. – 2013. – Vol. 1. – pp. 44-50 (0,5 п.л. / 0,2 п.л.) (Scopus)
2. Elagin, A. A. Aluminum nitride. Preparation methods (review) [Текст] / A. A. Elagin, **R. A. Shishkin**, A. R. Beketov, M. V. Baranov // Refractories and industrial ceramics. – 2013. – 6. – pp. 395-403 (1,1 п.л. / 0,5 п.л.) (Scopus)
3. Елагин, А. А. Обзор теплопроводных материалов и термопаст на их основе [Текст] / А. А. Елагин, **Р. А. Шишкин**, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – 4. – с. 132-137 (0,5 п.л. / 0,45 п.л.)
4. Ногин, Д. А. Теплопроводная паста с наноразмерным наполнителем для LED светильников повышенной мощности [Текст] / Д. А. Ногин, А. В. Салов, **Р. А. Шишкин**, А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, В. С. Кудякова, О. В.

Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – 16 (17). – с. 92-96 (0,5 п.л. / 0,4 п.л.)

5. **Shishkin, R. A.** Thermodynamic analysis of a new gas-phase method of obtaining high purity aluminum nitride [Текст] / **R. A. Shishkin**, A. R. Beketov, M. V. Baranov, A. A. Elagin // Refractories and industrial ceramics. – 2015. – 1 (56). – pp. 97-102 (0,5 п.л. / 0,45 п.л.) (Scopus)
6. **Shishkin, R. A.** Graphite behavior during a gas phase method of aluminum nitride preparation [Текст] / **R. A. Shishkin**, A. R. Beketov, M. V. Baranov, A. A. Elagin // Refractories and industrial ceramics. – 2015. – 2 (56). – pp. 155-159 (0,5 п.л. / 0,4 п.л.) (Scopus)
7. Kuduakova, V. S. Gas-phase synthesis of hexagonal and cubic phases of Aluminum nitride: a method and its advantages [Текст] / V. S. Kudyakova, A. R. Beketov, V. V. Bannikov, M. V. Baranov, A. A. Elagin, **R. A. Shishkin** // Technical physics letters. – 2016. – 3 (42). – pp. 74-80 (0,21 п.л. / 0,05 п.л.) (Scopus)
8. Bannikov, V. V. Electronic structure and magnetic properties of doped Al1-xTixN (x = 0.03, 0.25) compositions based on cubic aluminum nitride from ab initio simulation data [Текст] / V. V. Bannikov, V. S. Kudyakova, A. R. Beketov, M. V. Baranov, A. A. Elagin, **R. A. Shishkin** // Physics of the solid state. – 2016. – 5 (58). – pp. 924-932 (0,5 п.л. / 0,1 п.л.) (Scopus)
9. **Shishkin, R. A.** The advanced aluminum nitride synthesis methods and its applications: patent review [Текст] / **R. A. Shishkin**, A. A. Elagin, A. R. Beketov, E. S. Mayorova // Recent Patents on nanotechnology. – 2016. – 1. – pp. 146-156 (0,7 п.л. / 0,6 п.л.) (Scopus)
10. Kudyakova, V. S. Aluminum nitride cubic modifications synthesis methods and its features: review [Текст] / V. S. Kudyakova, A. R. Beketov, A. A. Elagin, M. V. Baranov, **R. A. Shishkin** // Journal of the European ceramic society. – 2017. – 4 (37). – pp. 1143-1156 (0,85 п.л. / 0,2 п.л.) (Scopus)

Патенты РФ:

11. Пат. 26310076 Российская Федерация МПК C01B 21/072 (2006.01) Реакционная камера установки для получения дисперсного нитрида алюминия / А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, А. А. Елагин, **Р. А. Шишкин**, В. С. Кудякова, Ю. Д. Афонин : заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО УрФУ (RU). - 2014139238 : заявл. 29.09.2014 ; опубл. 18.09.2017, Бюл. № 26
12. Пат. 2638975 Российская Федерация МПК C01B 21/072 (2006.01) Способ получения дисперсного нитрида алюминия, установка и реакционная камера для его осуществления / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, **Р. А. Шишкин**, В. С. Кудякова : заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО УрФУ (RU). - 2015152708 : заявл. 08.12.2015 ; опубл. 19.12.2017, Бюл. № 35
13. Пат. 2651035 Российская Федерация МПК C09K 5/00 (2006.01) Теплопроводящая паста / **Р. А. Шишкин**, Е. С. Майорова, А. Р. Бекетов, А. А. Елагин, В. С. Кудякова, М. В. Баранов : заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО УрФУ (RU). - 2016149479 : заявл. 15.12.2016 ; опубл. 18.04.2018, Бюл. № 11

Другие публикации:

14. Елагин, А. А. Механизм процесса и технологии газофазного синтеза нитрида алюминия [Электронный ресурс] / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, **Р. А. Шишкин**, Ю. Д. Афонин // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – 3. – Режим доступа: http://science-education.ru/ru/article/view?id=9147. – Дата обращения: 25.09.2018 (0,3 п.л./ 0,1 п.л.)
15. Елагин, А. А. Термодинамический анализ реакции при получении нитрида алюминия газофазным способом [Электронный ресурс]/ А. А. Елагин, **Р. А. Шишкин**, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – 2. – Режим доступа: www.science-education.ru/108-9013. – Дата обращения: 25.09.2018 (0,3 п.л./ 0,1 п.л.)
16. Майорова, Е. С. Электрические свойства теплопроводных паст на основе нитрида алюминия [Текст] / Е. С. Майорова, **Р. А. Шишкин**, А. А. Елагин, В. С. Кудякова // Третья Международная молодёжная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации». – 2016. – с. 337-338 (0,1 п.л. / 0,05 п.л.)
17. Майорова, Е. С. Теплопроводные свойства паст на основе нитрида алюминия [Текст] / Е. С. Майорова, **Р. А. Шишкин**, А. А. Елагин, В. С. Кудякова // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Химия и технологии материалов, включая наноматериалы. – 2016. – 2б. – с. 326. (0,1 п.л. / 0,05 п.л.)
18. **Шишкин, Р. А.** Технологические пути синтеза наноразмерного нитрида алюминия методом химического осаждения [Текст] / **Р. А. Шишкин**, В. Д. Муратов, А. А. Елагин, В.С. Кудякова // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Химия и технологии материалов, включая наноматериалы. – 2016. – 2б. – с. 199. (0,1 п.л. / 0,08 п.л.)
19. Муратов, В. Д. Особенности взаимодействия компонентов реакции с графитом в газофазной технологии получения нитрида алюминия [Текст] / В. Д. Муратов, **Р. А. Шишкин**, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, А. А. Елагин, В. С. Кудякова // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Химия и технологии материалов, включая наноматериалы. – 2016. – 2а. – с. 460. (0,1 п.л. / 0,05 п.л.)
20. **Шишкин, Р. А**. Композиционные материалы на основе нитрида алюминия [Текст] / **Р. А. Шишкин**, А. А. Елагин // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием II Байкальский материаловедческий форум. – 2015. – 2. – с 158-159. (0,1 п.л. / 0,08 п.л.)
21. Елагин, А. А. Газофазный способ получения дисперсного нитрида алюминия, пригодного для спекания, и установка для его осуществления [Текст] / А. А. Елагин, **Р. А. Шишкин**, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием II Байкальский материаловедческий форум. – 2015. – 2. – с 35-36. (0,1 п.л. / 0,05 п.л.)

В списке представлены 6 основных тезисов докладов конференции, в которых отражены наиболее значимые результаты исследования. Дополнительно 23 тезиса докладов по теме исследования были опубликованы в сборниках: XXII, XXIV,

XXXV, XXVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», XI Международной научной конференции «Химия твердого тела. Наноматериалы, Нанотехнологии», IV Всероссийской конференции по химической технологии, XXXIII Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий, III школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», X Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», III, IV Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации», XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, III Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых. Химические науки», Химия в Федеральных университетах.

Список использованных источников

1. Chung, S. L. Combustion synthesis of aluminum nitride: a review / S. L. Chung, C. H. Lai // Key Engineering Materials. – 2012. – 521. – pp. 101-111.
2. Da Cruz, A. C. Review on the vapour-phase synthesis of aluminum nitride powder using thermal plasmas / A. C. Da Cruz, R. J. Munz // KONA Powder and Particle Journal. – 1999. – 17. – pp. 85-94.
3. Selvaduray, G. Aluminum nitride: Review of synthesis methods / G. Selvaduray, L. Sheet // Materials science and technology. – 1993. – 9 (6). – pp. 463-473.
4. Кожевникова, А. П. Получение нитевидных нанокристаллов нитрида алюминия / А. П. Кожевникова, К. А. Ташкинов, Ю. Д. Афонин // Двадцать третья Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных материалы конференции: тезисы докладов. – 2017. – с. 417-419.
5. Бекетов, Д. А. Композиционные материалы на основе нитрида алюминия / Д. А. Бекетов // Дисс…к.т.н. Екатеринбург, 2001. – 134 с.
6. Ягупов, А. И. Технология модифицирования нитридом алюминия электроизоляционных материалов / А. И. Ягупов // Дисс…к.т.н. Екатеринбург, 2012. – 144 с.
7. Елагин, А. А. Разработка усовершенствованной технологии получения нитрида алюминия /А. А. Елагин // Дис…к.т.н. Екатеринбург, 2013. – 151 с.
8. Пат. 4810679 США МПК C04B 35/58 Rare earth fluoride additive for sintering aluminum nitride / S. L. Dole, R. H. Arendt, W. D. Pasco: заявитель и патентообладатель General Electric Company (US). – 159486: заявл. 22.02.1988 ; опубл. 07. 03.1989
9. Shishkin, R. A. High Performance Thermal Grease with Aluminum Nitride Filler and an Installation for Thermal Conductivity Investigation / R. A. Shishkin, A. P. Zemlyanskaya, A. R. Beketov // Solid State Phenomena. – 2018. – 284. – pp. 48-53.