

В. І. Часник, канд. техн. наук¹, **Д. В. Часник**, пров. наук. співр.²,
І. П. Фесенко, д-р техн. наук³, **П. Я. Радченко**, канд. техн. наук⁴, **О. М. Кайдаш**³,
О. І. Гетьман⁴, доктора технічних наук

¹Державне підприємство НДІ «Оріон», вул. Е. Потьє, 8А, м. Київ, Україна

²Український НДІ спеціальної техніки та судових експертиз Служби безпеки України, (ІСТЕ
СБУ), вул. М. Василенка, 3, м. Київ, Україна

³Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
м. Київ, Україна,

⁴Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, Україна,
E-mail: igorfesenko@ukr.net

ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ ПОРОШКУ МОЛІБДЕНУ НА ФОРМУВАННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ AlN-КОМПОЗИТІВ

Вільним спіканням одержано композити системи AlN-Mo з різним розміром частинок молібдену та діелектричними властивостями: діелектричною проникністю ϵ в діапазоні 22–34 і тангенсом кута діелектричних втрат $\operatorname{tg}\delta = 0,008\text{--}0,016$ на частоті $f = 2,9\text{--}3,1$ ГГц, придатні для об'ємних поглиначів мікрохвильового діапазону в сповільнювальній системі потужної лампи біжучої хвилі імпульсного режиму.

Ключові слова: нітрид алюмінію, молібден, діелектрична проникність, тангенс кута діелектричних втрат, об'ємний поглинач мікрохвильової енергії

Композити на основі нітриду алюмінію мають структуру матричного типу (так звані СМС-композити¹), коли в керамічній матриці розподілені дисперсні частинки тугоплавкого металу – молібдену або вольфраму. Матеріали на основі AlN придатні для поглиначів мікрохвильового діапазону у потужних ЛБХ². Для одержання необхідних діелектричних властивостей матеріалів важливо, щоб частинки металу розташовувалися в керамічній матриці на мінімальній відстані, однак достатній для того, щоб матеріал зберігав високі значення електричного опору [1–3]. Це означає, що при виготовленні, наприклад, матеріалу AlN-Mo повинні використовуватись порошки молібдену з певними заданими характеристиками дисперсності. У процесі підготовки шихти і наступного спікання порошкових заготовок дисперсність металічної фази повинна змінюватися так, щоб включення молібдену мали визначені розміри і були рівномірно розташовані в матриці AlN.

У роботі досліджена еволюція дисперсності порошку молібдену при виготовленні композитів AlN-Mo та її вплив на властивості матеріалів. Для цієї мети мікроструктура спечених композитів була співставлена з їх діелектричними властивостями, були обґрунтовані вимоги для вихідного порошку молібдену та рекомендовані методи одержання таких порошків.

Методика

Порошок молібдену марки МПХ (середній розмір частинок ≈ 70 мкм) виготовлений на заводі Победіт (Владикавказ, РФ). Порошок молібдену має три основні складові: об'ємні

¹ Композити з керамічною матрицею

² ЛБХ — лампа біжучої хвилі

правильно ограничені частинки з розмірами ≈ 20 мкм; зростки та ланцюжки частинок з елементами правильного огранювання ≈ 10 мкм; зростки дрібних (1–5 мкм) частинок. Далі у тексті будемо позначати його МП_К.

Інший використаний нами молибденовий порошок МПЧ (ТУ 48–19–69–80) містить $Mo \geq 99,7\%$, кисню – до 0,2% та є дрібнішим – до 92% частинок розміром до 5 мкм. Позначимо його як МП_С. Експериментальні партії порошоків молибдену одержували відновленням триоксиду молибдену воднем у прохідній печі.

Шихту виготовили спільним розмелом порошоків на високоенергетичному планетарному активатору МПФ–1 (Гефест, Санкт–Петербург, РФ) протягом 3 хв. Для консолідації порошкових заготовок одержаних холодним пресуванням застосовували технологію вільного спікання в шахтній печі опору СШВ–1,25/25–И1 в атмосфері азоту високої чистоти при тиску 0,12 МПа.

Визначення дисперсності порошоків і металографічний аналіз мікроструктури були проведені з використанням оптичного мікроскопу типу NU2. Аналіз структури спечених матеріалів AlN–Mo проведено по шліфах при збільшенні зображення $\times 1180$ (з використанням імерсійної олії).

Кількісна оцінка параметрів дисперсності металічної фази була отримана за допомогою спеціалізованого матеріалознавчого комплексу аналізу зображень “SIAMS–600” (Simagis Image Analysis SIAMS–600, Ekaterinburg, 620151, Russia; 2004; www.simagis.com). Були визначені: розподіл за розмірами середнього діаметру Фере. Діаметр Фере (D) – це середня проекція частинки по 20 напрямкам від 0° до 171° із кроком 9° ; максимальний, мінімальний і середній діаметр Фере відповідно (D_{max} , D_{min} , D_{avr}). Для виготовлених матеріалів проведений рентгенівський фазовий аналіз та досліджено морфологію частинок порошоків за допомогою растрового електронного мікроскопа.

Результати досліджень

Вимоги до вихідного порошку молибдену були визначені на основі аналізу мікроструктури спечених композитів з необхідними діелектричними властивостями та аналізу вихідного порошку молибдену МП_К, який використовували при виготовленні матеріалу [1]. Паралельно був проаналізований порошок молибдену МП_С (див. табл. 1 та рис. 1).

Таблиця 1. Параметри Фере для двох типів порошку молибдену

Параметри Фере	D_{min} , мкм	D_{max} , мкм	D_{avr} , мкм
МП_К	3	200	92
МП_С	9	250	63

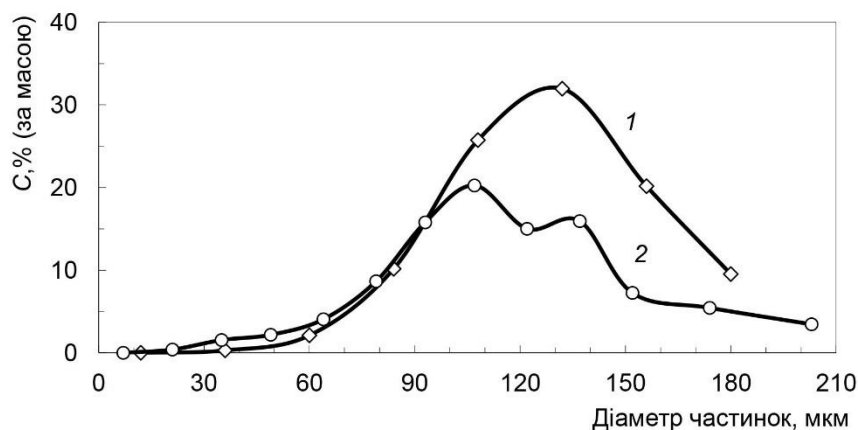


Рис. 1. Гранулометричний склад різних вихідних порошоків молибдену: МП_К (1) та МП_С (2)

На основі аналізу були прийняті вимоги до порошку молибдену по його дисперсності, що зведені у табл. 2.

Таблица 2. Вимоги до розподілу вихідних порошків Мо за фракціями

Фракція порошку молибдену		
≤ 10 мкм	10–110 мкм (основна)	≥ (110–200)мкм
≤ 15%	≥ 80%	≤ 5%

Рентгенівський фазовий аналіз порошків молибдену у вихідному стані та композитів з додаванням Мо показав, що на рентгенограмах вихідних порошків присутні тільки лінії молибдену, після спікання на рентгенограмах композитів зафіксовано появу сильних ліній карбиду молибдену Mo_2C .

Як видно з приведених даних електронної мікроскопії (рис. 2), порошки молибдену складаються з агломератів дрібних частинок.

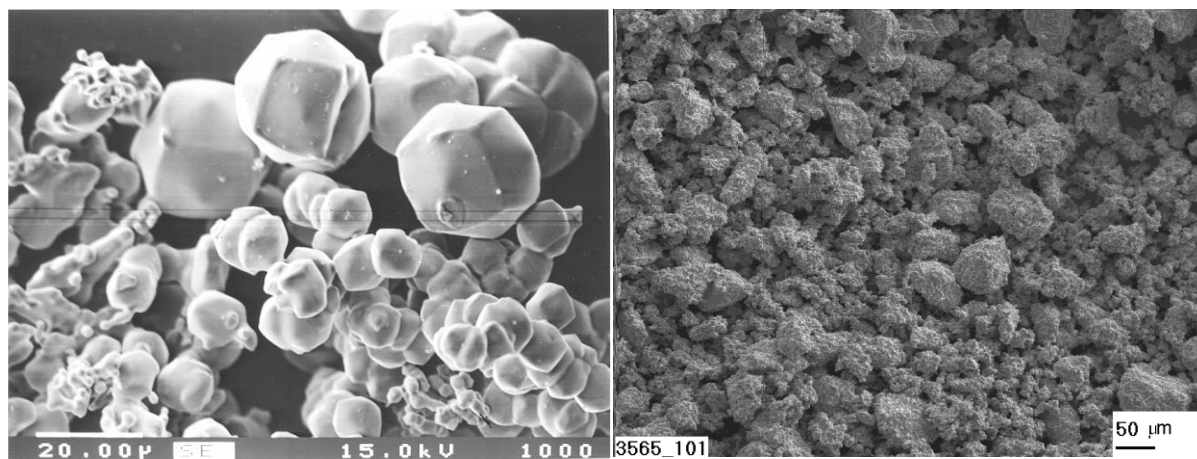


Рис. 2. Мікрофотографії порошку Мо: а – МП_К; б – МП_С

Однак, порошок МП_К містить також агломерати з великих монокристалічних частинок. Діелектричні властивості композитів $AlN-Mo$ з використанням молибденового порошку МП_К були вищі, ніж при використанні молибденового порошку МП_С, що, ймовірно, пов'язано з більшим подрібненням агрегатів дрібних частинок порошку МП_С при підготовці шихти спільним розмелюванням порошків. Таким чином, хоча гранулометричний склад порошків укладався у встановлені границі фракцій, міцність самих частинок виявилася недостатньою, і після помелу вміст дрібних фракцій збільшився.

Порошки молибдену МП_С одержані відновленням триоксиду молибдену воднем, що проходить дві основні стадії: триоксид молибдену → диоксид молибдену → метал. Об'ємний ефект перетворення MoO_3 у метал складає приблизно 70%. Частинки молибдену мають пористу структуру дендритів, поперечного розміру 0,3–0,5 мкм. Зв'язок між окремими дендритами є відносно слабким і суто механічним. Така пориста структура відразу ж змінюється при спіканні псевдокристал молибдену. При 1000 °С за 5 хвилин зв'язані ділянки щільно припікаються, але на границях з'являються пори розміром до 5 мкм. Огрубіння структури різко гальмує усадку пористого матеріалу, і загальна лінійна усадка зразків не перевищує 5%.

Оскільки для використання в композитах AlN–Mo необхідні саме грубозернисті порошки, додатково проводився відпал дрібнішого порошку молибдену МП_С за температури 1000–1500 °С та була визначена його дисперсність (табл. 3 і рис. 3).

Таблиця 3. Характеристики дисперсності відпалених за різної температури молибденових порошків МП_С

Режим відпалу	Розміри частинок, мкм			Вміст фракції, %		
	мінім.	макс.	середн.	Розмір фракції, мкм		
				≤ 10	10–110	≥ 110
1000 °С, 1 год	9	191	59	1,4	97,3	1,3
1000 °С, 2 год	9	206	65	1,8	96,0	2,2
1300 °С, 1 год	9	191	59	1,5	97,5	≤ 1,0
1400 °С, 1 год	9	219	62	3,0	92,3	4,7
1500 °С, 1 год	9	243	83	3,1	84,9	12,0

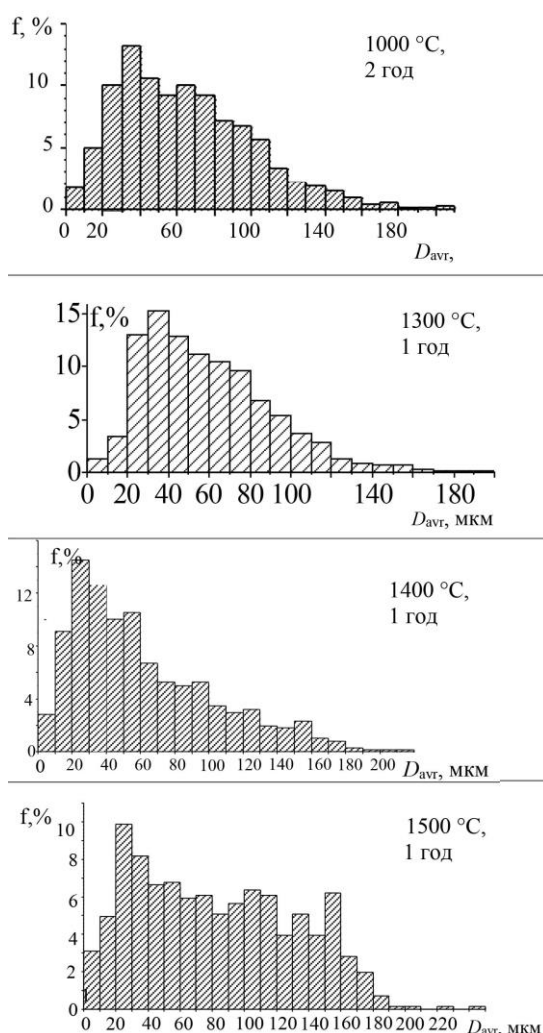


Рис. 3. Гістограми розподілу частинок за розмірами молибденових порошків МП_С відпалених за температури 1000–1500 °С

Як видно з табл. 3, при підвищенні температури відпалу відбувається укрупнення порошку за рахунок збільшення частки великих фракцій, збільшується середній розмір частинок. Мінімальний розмір частинок після відпалу практично не змінився. Ймовірно, відбувається спікання частинок між собою, а при 1500 °С великі частинки можуть бути крихкими, і тому вміст частинок дрібної фракції дещо збільшився. Загальна картина виду порошку змінюється мало, але чітко видно, як відбувається спікання частинок. Характерний вигляд частинок порошку молибдену, відпаленого за різної температури, наведений на мікрофотографіях рис. 4.

Таким чином, промисловий порошок молибдену МП_С після додаткового високотемпературного відпалу може бути використаний для одержання композитів AlN–Mo.

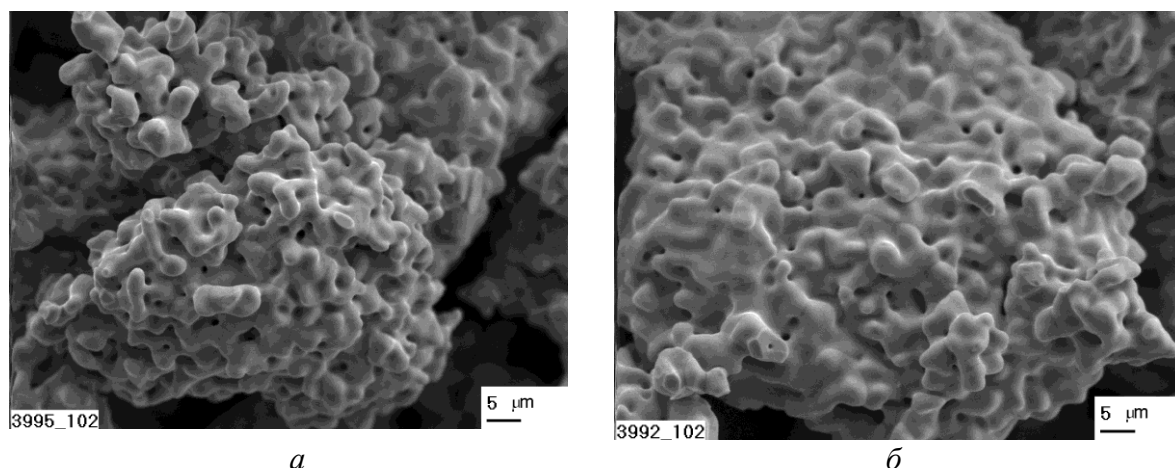


Рис. 4. Електронномікроскопічні фотографії частинок відпалених порошків молібдену МП_С за температури: 1400 °С (а); 1500 °С (б)

Вивчення структури композитів AlN-Mo

Результати аналізу структури композитів двох близьких складів представлені в табл. 4.

Таблиця 4. Результати аналізу мікроструктури композитів AlN-Mo

Склад матеріалу, % (мас.)	AlN-36%Mo (№ 1)	AlN-38%Mo (№ 2)
Параметри Фере (розподіл частинок Мо за розмірами)		
D_{\min} , мкм	1,6	0,5
D_{\max} , мкм	59,7	54,0
D_{avr} , мкм	12,5	7,8
Параметри структури композиту		
Об'ємна частка Мо, %	13,7	17,7
Відстань між частинками Мо, мкм	76,8	55,5

Вивчення мікроструктури AlN-38%Mo композитів

Була вивчена мікроструктура AlN-композитів з 38% (за масою) Мо, при виготовленні яких були використані різні порошки молібдену. Аналіз проведений по шліфах, при цьому в ряді випадків за великі частинки були прийняті скупчення дрібних частинок молібдену, які не були зруйновані при помелі у планетарному млині (табл. 5 і рис. 5).

Таблиця 5. Параметри зображень структури AlN-38%Mo матеріалів, виготовлених з молібденового порошку МП_К

Час розмелу шихти матеріалу складу AlN-38%Mo, хв	Число частинок на 1 мкм ² , ×10 ³	Середній діаметр частинок Мо, мкм	Середня відстань між частинками Мо, мкм
2	0,4	10,2	11,2
6	1,1	11,6	73,1
10	1,4	8,9	79,0

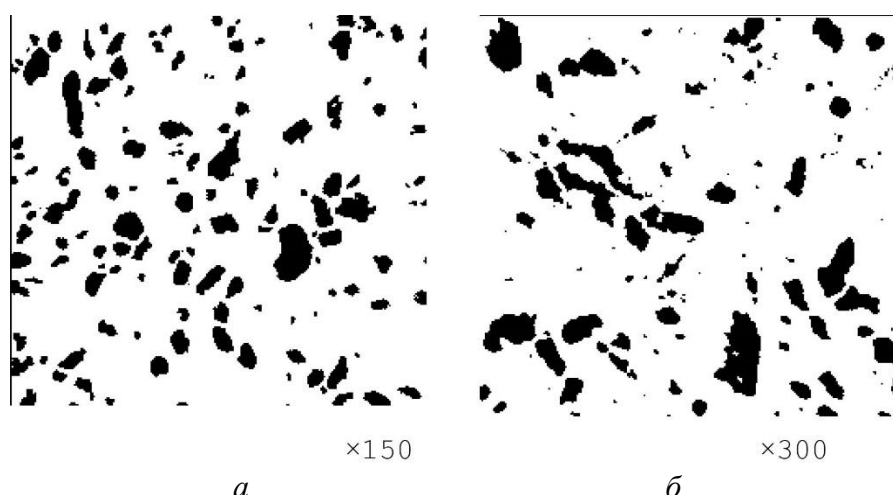


Рис. 5. Мікроструктура гетерофазних матеріалів AlN–38%(за масою)Mo, виготовлених з шихти, розмеленої протягом 2 хв (а) та 10 хв (б)

В табл. 6, 7 зведені відомості про склад композиту, характеристики мікроструктури (де D_{avr} – середній розмір частинок Mo у структурі) та діелектричні властивості одержаних композитів.

Таблиця 6. Взаємозв'язок складу композиту та характеристики структури AlN–матеріалів

№	Вміст Mo у AlN–композиті, % за масою / % за об'ємом	Вид зразка	D_{avr} , мкм ($\times 1180$)	Об'ємна частка Mo, %
1	46% / 21,6% початок перколяції MoЧ	диск	2,5	16,2
2	47% / 22,4% за порогом перколяції MoЧ	диск	2,2	15,2
3	48% / 23% за порогом перколяції MoЧ	пластина	1,8	18,2

Таблиця 7. Властивості композитів AlN–Mo: діелектрична проникність ϵ , тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta$, електричний опір R , частота f

Склад композиту, у % за об'ємом / (за масою)	Вид Mo	ϵ	$tg\delta \times 10^3$	R , кОм	f , ГГц
AlN–16,6%Mo / (38%)	МП_К 10 хв	24 ± 1	$8,5 \pm 0,5$	$> 10^6$	2,90
AlN–16,6%Mo / (38%) +0,3%С	МП_К 3 хв	34 ± 1	18 ± 2	6–200	3,07
AlN–15,3%Mo / 36%	МП_С	22 ± 1	16 ± 1	$> 10^6$	2,86
AlN–16,0%Mo / 37%	МП_С	25 ± 1	33 ± 2	$> 10^6$ 10^4	2,87

Таким чином, діелектричні властивості одержаних композитів AlN–Mo залежать не тільки від вмісту та дисперсності вихідних порошків молібдену, а також від міцності частинок металу, яка повинна забезпечувати їх стійкість під час виготовлення шихти композиту

спільним помелом порошоків щодо утворення невеликої долі дрібних фракцій з розміром частинок менше 10 мкм.

Композити AlN–16,6% (за об'ємом) Mo були розроблені як матеріали об'ємних поглиначів (рис. 6) для сповільнювальної системи потужної ЛБХ [4] імпульсного режиму з фокусуванням електронного пучка за допомогою періодичної магнітної системи на постійних магнітах і низьковольтним сітковим управлінням з вихідною потужністю 120 кВт в діапазоні частот 3,1–3,5 ГГц.



Рис. 6. Кільця об'ємних поглиначів мікрохвильового діапазону для сповільнювальної системи потужної ЛБХ імпульсного режиму різних розмірів: $\varnothing 30 \times \varnothing 17 \times 20$ мм (а), $\varnothing 30 \times \varnothing 17 \times 7,5$ мм (б)

Висновки

Вільним спіканням одержано СМС–композити AlN–Mo з різним розміром частинок молибдену та діелектричними властивостями: діелектричною проникністю ϵ в діапазоні 22–34 і тангенсом кута діелектричних втрат $\operatorname{tg}\delta = 0,008\text{--}0,016$ на частоті $f = 2,9\text{--}3,1$ ГГц, придатні для об'ємних поглиначів мікрохвильового діапазону в сповільнювальній системі потужної лампи біжучої хвилі імпульсного режиму.

Свободным спеканием получено композиты системы AlN–Mo с различным размером частиц молибдена и диэлектрическими свойствами: диэлектрической проницаемостью ϵ в диапазоне 22–34 и тангенсом угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta = 0,008\text{--}0,016$ на частоте $f = 2,9\text{--}3,1$ ГГц, пригодные для объемных поглотителей микроволнового диапазона в замедляющей системе мощной лампы бегущей волны импульсного режима.

Ключевые слова: нитрид алюминия, молибден, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, объемный поглотитель микроволновой энергии

Chasnyk V. I., Chasnyk D. V., Fesenko I. P., Radchenko P. Ya., Kaidash O. M., Hetman O. I.

¹State Enterprise "Research Institute "Orion"

²Ukrainian Research Institute of Special Equipment and Forensics
of the Security Service of Ukraine

³V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

⁴Institut for Problems of Material Sciences NAS of Ukraine

INFLUENCE OF MOLYBDEN POWDER DISPERSION ON FORMATION OF AlN–COMPOSITE DIELECTRIC PROPERTIES

Composites of the AlN–Mo system with different molybdenum particle sizes and dielectric properties: dielectric permittivity ϵ in the range 22–34 and the tangent of the dielectric loss $\operatorname{tg}\delta = 0.008\text{--}0.016$ at the

frequency $f = 2.9\text{--}3.1$ GHz were obtained by pressureless sintering, suitable for volume absorbers of the microwave range in delay system a powerful pulse lamp running wave.

Key words: aluminum nitride, molybdenum, dielectric permittivity, tangent of the dielectric loss, volume absorber of microwave energy

Література

1. Микроволновые диэлектрические свойства композитов AlN–Mo, полученных свободным спеканием / В. И. Часнык, И. П. Фесенко, О. И. Гетьман и др. // Тезисы докладов 3-й Межд. конф. *HighMatTec*, 3–7 октября 2011. – К.: Изд. ИПМ НАНУ, 2011. – С. 358.
2. Часнык В. И. Поглотители на основе СВЧ-энергии на основе нитрида алюминия с высоким уровнем поглощения // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. – 2014. – № 4. – С. 8–12.
3. Кайдаш О. М., Олійник Г. С., Кузенкова М. А. Алюмонітридні функціональні матеріали, одержані з нанодисперсних та мікронних порошків гарячим пресуванням та вільним спіканням: монографія / І. П. Фесенко, М. М. Прокопів, В. І. Часник та ін.; ред. М.В. Новіков. – К.: ІВЦ АЛКОН, 2015. – 172 с.
4. Электроника СВЧ. Техника и технология. Каталог продукции НИИ «Орион». Электровакuumные приборы. – Киев, 2010. – С. 213.

Надійшла 20.05.19

References

1. Chasnyk V. I., Fesenko I. P., Getman O. I., et al. (2011). Mikrovolnovye dielektricheskie svoystva kompozitov AlN–Mo, poluchennykh svobodnym spekaniem [Microwave dielectric properties of pressureless-sintered AlN–Mo composites] Proceedings from HighMatTec '11: III mezhdunarodnaia konferentsiia HighMatTec (3–7 oktiabria 2011 hoda) 3rd Intern. confer. HighMatTec (p. 358). Kiev: Izd. IPM NANU [in Russian].
2. Chasnyk V. I. (2014). Poglotiteli na osnove SVCH-energii na osnove nitrida alyuminiya s vysokim urovnem pogloshcheniya [Absorbers based on high-absorption aluminum nitride based microwave energy]. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature – Technology and design in electronic equipment*, 4, 8–12 [in Russian].
3. Fesenko I. P., Prokopiv M. M., Chasnyk V. I., et al. (2015). Alyumonitrydni funktsional'ni materialy, oderzhani z nanodispersnykh ta mikronnykh poroshkiv haryachym presuvannyam ta vil'nym spikannyam [Aluminum nitride functional materials obtained from nanodispersed and micron powders by hot pressing and free sintering]. M. V. Novikov (Ed.), K.: IVTS ALKON [in Russian].
4. Microwave electronics. Technique and technology. (2010). *Product Catalog Research Institute "Orion". Electrovacuum devices*. Kiev [in Russian].