

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018
© Тверской государственной
университет, 2018

УДК: 620.187.2

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ КОМПОЗИТОВ Cu - SiC, ПОЛУЧЕННЫХ ХОЛОДНЫМ ФОРМОВАНИЕМ И ТВЕРДОФАЗНЫМ СПЕКАНИЕМ

Н.А. Панькин, В.П. Мишкин

ФГБОУ ВО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»

430005, Саранск, ул. Большевикская, 68

panjkinna@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.517

Аннотация: Методом растровой электронной микроскопии исследованы композиты Cu – SiC после процессов формования и термической обработки. После прессования наблюдаются пластическая деформация частиц меди и следы разрушения карбида кремния (трещины и осколки). После твердофазного спекания отмечается образование пористой структуры в матричном материале без существенных изменений в частицах наполнителя. Данные распределения химических элементов вблизи границы SiC – Cu указывают на незначительное влияние диффузионных процессов.

Ключевые слова: композит, электронная микроскопия, медь, карбид кремния, микроструктура, поры.

1. Введение

Материалы применяемые в современной электротехнической промышленности должны обладать совокупностью различных свойств: высокие значения электропроводности, прочности, твердости, теплопроводности, термической стабильности, дуго-, износо- и коррозионной стойкостей, низкий коэффициент теплового расширения и т.д. Перспективными, в этом плане, являются композиционные материалы системы «металл-карбид кремния». Достаточно широко используемым из таких композитов является Al / SiC, но, для ряда практических применений, у него имеется недостаток – низкая температура плавления матричного материала. Данный факт, в частности, затрудняет его использование в электротехнических приборах, где на каком-либо этапе их создания или последующей эксплуатации предполагается применение температур близких или превосходящих температуру плавления алюминия. Примерами могут служить создание теплоотводящих оснований микросхем и IGBT-модулей (Insulated Gate Bipolar Transistor – биполярный транзистор с изолированным затвором). Так при производстве IGBT-модуля высокие температуры могут возникать в процессе пайки полупроводникового кристалла к теплоотводящему основанию. Данный факт может приводить к локальному плавлению алюминия, а также возникновению термических напряжений, вследствие неполного соответствия значений коэффициентов теплового расширения полупроводникового кристалла и основания. Как результат – увеличение количества бракованной продукции. Поэтому замена алюминия в

композиционном материале на более тугоплавкую медь позволит расширить эксплуатационные возможности прибора и повысить его надежность.

Результаты исследований композитов системы медь-карбид кремния приведены в российских и зарубежных научных журналах [1-9]. Их анализ показывает, что практически не рассматриваются возможные механизмы формирования структуры и свойств композиционного материала.

Целью настоящей работы является исследование методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) микроструктуры композиционного материала $Cu-SiC$ и возможных механизмов её формирования.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов при получении композитов $Cu-SiC$ взяты порошки зеленого карбида кремния зернистостью М63 и электролитической меди ПМС-1. Содержание SiC в получаемых (Cu, SiC) – порошковых телах не превышало 30 масс.%.

Процесс одностороннего холодного формования в образцы цилиндрической формы проводили на машине Shimadzu AG-X100kN при постоянной скорости движения верхнего пуансона равной 2 мм/мин. Давление прессования составляло ~800 МПа. После его достижения проводилась выдержка при комнатной температуре в течение 5 минут при поддержании постоянных линейных размеров образца.

Термическую обработку в аргоне проводили в два этапа на установке термомеханического анализа TMA/SDTA-840:

- 1) нагрев с контролируемой скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до конечной температуры 700°C ;
- 2) охлаждение до комнатной температуры со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Исследование микроструктуры образцов проводилось на растровом электронном микроскопе Quanta 200 i 3D FEI. Значения плотности определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах XS-204.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения микроструктуры излома (Cu, SiC) образца после процессов формования (в верхней части) и термической обработки (в нижней части), а также исходных порошков меди и карбида кремния.

Можно отметить, что при прессовании происходит пластическая деформация частиц меди. При этом, между ними наблюдается четкая межзеренная граница. В порошковых телах с большим содержанием карбида кремния, как показывают РЭМ-изображения микроструктуры,

обнаруживаются области с практически недеформированными частицами меди (их форма близка к соответствующей форме для исходного порошка). Данный факт обусловлен формированием жестких каркасов из частиц карбида кремния, в том числе частиц, являющихся результатом исходных что, по-видимому, связано с недостаточным давлением прессования. Такие каркасы затруднительно разрушить давлением используемым в настоящем исследовании (ограничение применяемой установки). В результате образуется пространство, в котором могут находиться частицы матричного материала. Существование данных областей способствует также частичному снятию остаточных напряжений вследствие релаксационных процессов, протекающих как в матричном материале (Cu), так и армирующем материалах.



Рис. 1. Микроструктура излома (Cu, SiC) – порошкового тела до и после твердофазного спекания с различным содержанием карбида кремния.

Результаты электронной микроскопии композитов указывают на присутствие следов разрушения частиц SiC . В частности, отмечается появление, как одиночных так и системы трещин. Кроме того, на границе

раздела матричный материал – наполнитель выявлены несплошности (поровое пространство) в формируемых порошковых телах. Вышеуказанные результаты являются следствием процессов формования и механического воздействия на образец при его изломе. Наличие пор подтверждается также результатами ранее проведенных нами измерений плотности порошковых тел методом гидростатического взвешивания [10]. На это указывает различие между экспериментальными и расчетными (для безпористого образца) значениями плотности.

Проведение термической обработки приводит к исчезновению четких границ между зернами меди. При этом образуется непрерывный каркас из материала матрицы с губчатой структурой. Это свидетельствует о процессе сфероизации пор и их объединении при твердофазном спекании.

Методом энергодисперсионной спектроскопии исследован элементный состав получаемых композитов и их компонентов. Основу композиционного материала составляют кремний, углерод и медь. Также отмечается присутствие некоторого количества кислорода. Его наличие характерно и для исходного порошка меди. Существенных изменений в элементном составе после процессов формования и твердофазного спекания не наблюдается. Изменения в содержании вышеуказанных компонентов композита определяются лишь долей карбида кремния в исходной порошковой смеси.

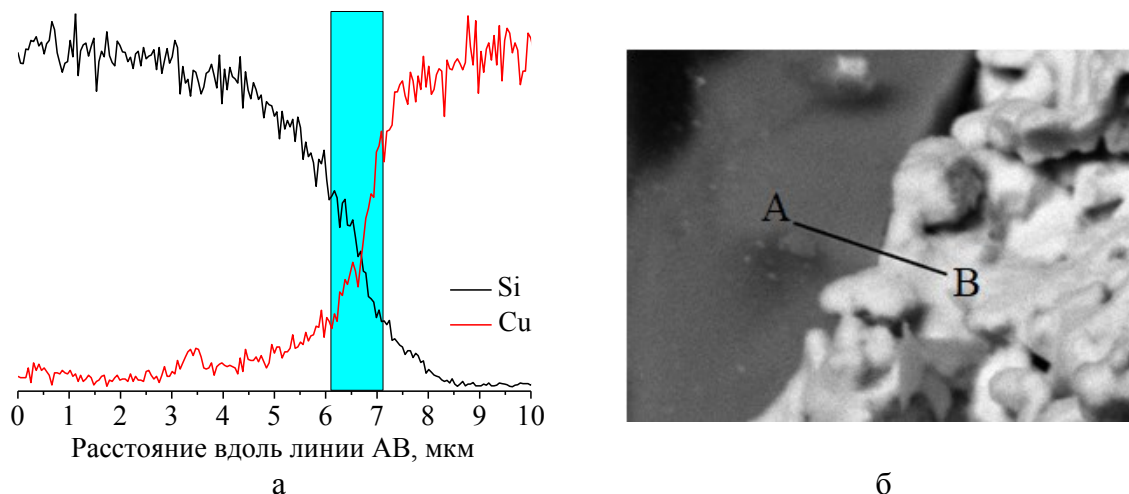


Рис. 2. Распределение химических элементов (а) вдоль линии АВ (б) на границе раздела «медь – карбид кремния».

На рис. 2 представлены результаты исследования элементного состава на границе раздела матрица – наполнитель. Вдоль нормали к поверхности отмечаются резкие изменения в содержаниях матричного материала и карбида кремния. Данные изменения в основном происходят в пределах прямоугольной области указанной на рис. 2. Её ширина (~1 мкм)

меньше области взаимодействия электронного пучка для данных материалов (согласно формуле Канайя-Окаяма для $Cu \sim 2$ мкм, $SiC \sim 13$ мкм), что указывает на отсутствие заметных диффузионных процессов на границе раздела между материалами матрицы и наполнителя. Это может быть обусловлено малым временем термической обработки и тем, что температура спекания ($700^\circ C$) существенно ниже температуры (более $1000^\circ C$) начала интенсификации диффузионных процессов [4, 6].

4. Заключение

На основании данных статьи можно выделить следующие основные результаты:

1. Элементный состав композитов $Cu-SiC$ определяется лишь долей карбида кремния в них. Кроме кремния, углерода и меди отмечается наличие кислорода, присутствие которого характерно для исходного порошка меди.

2. Результаты исследований границы медь – карбид кремния указывают на отсутствие (в пределах ошибки эксперимента) диффузионных процессов при контакте $Cu \leftrightarrow SiC$.

3. Исследования микроструктуры композитов до спекания свидетельствуют о пластической деформации частиц меди и разрушении зерен карбида кремния. После спекания отмечается исчезновение четких границ в частицах матричного материала с образованием пористой структуры.

Работа выполнена при поддержке программы государственного задания «Научно-технические сотрудники на постоянной основе», задание № 3.7777.2017/ИТР «Обеспечение проведения научных исследований».

Библиографический список:

1. **Schubert, Th.** Interfacial design of Cu/SiC composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications / Th. Schubert, A. Brendel, K. Schmid, et al. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2007. – V. 38. – I. 12. – P. 2398-2403.
2. **Prosviryakov, A.S.** SiC content effect on the properties of $Cu-SiC$ composites produced by mechanical alloying / A.S. Prosviryakov // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 632. – P. 707-710.
3. **Shabani, M.** Microstructural and sliding wear behavior of SiC – particle reinforced copper matrix composites fabricated by sintering and sinter-forging processes / M. Shabani, M.H. Paydar, R. Zamiri, et al. // Journal of Materials Research and Technology. – 2016. – V. 5. – I. 1. – P. 5-12.
4. **Romankov, S.** Fabrication of $Cu-SiC$ surface composite under ball collisions / S. Romankov, Y. Hayasaka, I.V. Shchetinin, et al. // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257. – № 1. – P. 5032-5036.

5. Севостьянов, Н.В. Влияние метода получения на теплофизические свойства металломатричного композиционного материала $Cu-SiC$ / Н.В. Севостьянов, И.Ю. Ефимочкин, Н.П. Бурковская, В.В. Дмитриева // Конструкции из композиционных материалов. – 2016. – № 2. – С. 37-41.
6. Singh, H. Development of Cu reinforced SiC particulate composites / H. Singh, L. Kumar, S.N. Alam // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 75. –Conference 1. – P. 012007-1-012007-13.
7. Chmielewski, M. Microstructure and thermal properties of $Cu-SiC$ composite materials depending on the sintering technique / M. Chmielewski, K. Pietrzak, A. Strojny-Nedza, et al. // Science of Sintering. – 2017. – V. 49. – P. 11-22.
8. Azreen, A.R. Development of $Cu-SiC$ composite for electrical discharge machining electrode using powder metallurgy technique / A.R.F. Azreen, A.G.E. Sutjipto, A.M.Al.-B. Souad // Advanced Materials Research. – 2012. – V. 576. – P. 203-207.
9. Батин, В.В. Создание металломатричного композиционного теплоотводящего материала / В.В. Батин, Н.А. Панькин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2015. – Вып. 7. – С. 97-100.
10. Панькин, Н.А. Исследование процесса холодного формования при получении композиционного материала системы $Cu-SiC$ / Н.А. Панькин, А.Ф. Сигачев, А.С. Луконькина, В.П. Мишкин // Прикладная физика. – 2018. – № 4. – С. 100-106.

References:

1. Schubert, Th. Interfacial design of Cu/SiC composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications / Th. Schubert, A. Brendel, K. Schmid, et al. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2007. – V. 38. – I. 12. – P. 2398-2403.
2. Prosviryakov, A.S. SiC content effect on the properties of $Cu-SiC$ composites produced by mechanical alloying / A.S. Prosviryakov // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 632. – P. 707-710.
3. Shabani, M. Microstructural and sliding wear behavior of SiC – particle reinforced copper matrix composites fabricated by sintering and sinter-forging processes / M. Shabani, M.H. Paydar, R. Zamiri, et al. // Journal of Materials Research and Technology. – 2016. – V. 5. – I. 1. – P. 5-12.
4. Romankov, S. Fabrication of $Cu-SiC$ surface composite under ball collisions / S. Romankov, Y. Hayasaka, I.V. Shchetinin, et al. // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257. – № 1. – P. 5032-5036.
5. Sevost'yanov, N.V. Vliyanie metoda polucheniya na teplofizicheskie svoystva metallomatrichnogo kompozicionnogo materiala $Cu-SiC$ / N.V. Sevost'yanov, I.Yu. Efimochkin, N.P. Burkovskaya, V.V. Dmitrieva // Konstrukcii iz kompozicionnykh materialov. – 2016. – no. 2. – P. 37-41.
6. Singh, H. Development of Cu reinforced SiC particulate composites / H. Singh, L. Kumar, S.N. Alam // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 75. –Conference 1. – P. 012007-1-012007-13.
7. Chmielewski, M. Microstructure and thermal properties of $Cu-SiC$ composite materials depending on the sintering technique / M. Chmielewski, K. Pietrzak, A. Strojny-Nedza, et al. // Science of Sintering. – 2017. – V. 49. – P. 11-22.
8. Azreen, A.R. Development of $Cu-SiC$ composite for electrical discharge machining electrode using powder metallurgy technique / A.R.F. Azreen, A.G.E. Sutjipto, A.M.Al.-B. Souad // Advanced Materials Research. – 2012. – V. 576. – P. 203-207.

9. **Batin, V.V.** Sozdanie metallomatrichnogo kompozitsionnogo teplootvodyashchego materiala / V.V. Batin, N.A. Pan'kin // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – 2015. – I. 7. – P. 97-100.

10. **Pan'kin, N.A.** Issledovanie processa holodnogo formovaniya pri poluchenii kompozitsionnogo materiala sistemy $Cu-SiC$ / N.A. Pan'kin, A.F. Sigachev, A.S. Lukon'kina, V.P. Mishkin // Prikladnaya fizika. – 2018. – no. 4. – P. 100-106.

ELECTRON MICROSCOPY OF $Cu-SiC$ COMPOSITES: A COLD-MOLDING AND SOLID PHASE SINTERING

N.A. Pan'kin, V.I.P. Mishkin

National Research N.P. Ogarev Mordovia State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.517

Abstract: $Cu-SiC$ composites were studied by scanning electron microscopy after processes of molding and a heat treatment. After pressing, plastic deformation of copper particles and traces of destruction of silicon carbide (cracks and debris) are observed. After the solid-phase sintering, formation of a porous structure in the matrix material is noted without significant changes in the filler particles. Data on the distribution of chemical elements near the $SiC-Cu$ interface indicate an insignificant effect of diffusion processes.

Keywords: composite, electron microscopy, copper, silicon carbide, microstructure, pores.

Панькин Николай Александрович – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики твердого тела ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»

Мишкин Владимир Петрович – ведущий инженер кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»

Nikolay A. Pan'kin – Ph. D., Docent, Department of Solid State Physics, National Research N.P. Ogarev Mordovia State University

Vladimir P. Mishkin – Leading Engineer, Department of General Physics, National Research N.P. Ogarev Mordovia State University