

Про механізм формування зеренної структури і границь розділу в самоармованому нітриді алюмінію

Г. С. Олейник*, А. В. Котко

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Кржижановського, 3

*E-mail: oleynik@ipms.kiev.ua

Представлено результати дослідження методами просвічуючої електронної мікроскопії мікроструктури самоармованого нітриду алюмінію, отриманого в інтервалі 1700—2000 °С на основі порошку нітриду алюмінію плазмохімічного синтезу, що містить 3% (мас.) кисню. Показано, що в процесі спікання формується три мікроструктурних типи матеріалів, три види зерен і шість різновидів границь (три типи міжзеренних і три типи внутрішньозеренних). Особливості мікроструктури матеріалу визначаються розвитком внутрішньозеренних кристалоорієнтованих політипних переходів $2H\text{AlN} \rightarrow$ багат шарові політипи. Ці перетворення зумовлені формуванням твердого розчину $\text{AlN}-\text{O}$ і структурними перебудовами в ньому, які впливають на кристаломорфологію виділень політипів в зернах і самих зерен, а також на структурний стан границь і їх рухливість під час спікання матеріалів.

Ключові слова: нітрид алюмінію, політипні перетворення, зерна, границі, самоармування.

Вступ

В даний час самоармовані матеріали являють собою великий клас керамік різноманітного призначення. Такі матеріали на основі нітриду алюмінію і карбіду кремнію відрізняються високою міцністю до температури 1500 °С. Відомості про самоармовані матеріали в цілому узагальнені в роботах [1, 2], де проведено їх класифікацію за природою структурних перетворень, що визначають самоармування, а також за мікроструктурними типами.

Нашими структурними дослідженнями виявлено ряд структурних особливостей розвитку процесу політипоутворення в зернах $2H\text{AlN}$, які представляють собою твердий розчин кисню в нітриді алюмінію [3—5]. Саме структурні перетворення і визначають можливість отримання самоармованих матеріалів.

Результати та їх обговорення

В даній роботі розглянуто результати електронно-мікроскопічного вивчення еволюції структурних перетворень на прикладі дослідження полікристалічного матеріалу, одержаного на основі нанодисперсного порошку вюртцитного нітриду алюмінію ($2H\text{AlN}$). Діапазон розмірів частинок порошку складав 0,1—0,01 мкм. Вміст кисню в порошку не перевищував 3% (мас.). Джерелом кисню були тонкі шари оксиду алюмінію, які знаходилися на поверхні частинок. Зразки для дослідження були одержані в умовах вільного спікання в інтервалі $T = 1700\text{—}2000$ °С в середовищі азоту.

Виявлено наступні етапи структуроутворення.

1. За температури спікання 1700 °С проходить процес збиральної рекристалізації з утворенням рівновісних зерен з добре сформованими межами між ними.

2. Починаючи з $T_{\text{сп}} \geq 1700$ °С реалізується початкова стадія політипоутворення в зернах, які сформувалися внаслідок збиральної рекристалізації та мають склад твердого розчину 2Н AlN-O. Безпосередньому виділенню політипів AlN в зернах передують структурна підготовка, яка призводить до утворення концентраційних неоднорідностей в твердому розчині 2Н AlN-O. Встановлено, що цей процес активується через появу базисних дефектів упаковки в зернах AlN. Такі дефекти зумовлюють ізоморфне розшарування твердого розчину по базисній площині та утворення концентраційних неоднорідностей в формі пластин, огранених базисними площинами та сумісних по таким площинам з матричною частиною зерна, збідненою киснем. Є очевидним, що формування вказаних неоднорідностей проходить за рахунок висхідної дифузії кисню (проти градієнта концентрації), тобто названі процеси структурної підготовки є вакансійно-стимульованими. Це дозволяє пояснити виняткову роль кисню в політипоутворенні AlN. Як впливає з проведеного нами аналізу характеристик атомів в системі хімічних елементів Al—N—O, умови ізоморфного гетеровалентного заміщення, а саме азоту киснем в ґратці 2Н AlN з утворенням вакансій в підґратці алюмінію, виконуються добре (близькі розміри атомних радіусів та значень електронегативностей і першого потенціалу іонізації, а також подібність будови зовнішніх електронних оболонок атомів).

3. В одиничному зерні зазвичай утворюється одна пластина, яка перегинає його від границі до границі. Тільки в такій пластині і формуються політипи AlN. Їх поява реєструється мікродифракційними дослідженнями вже в перший момент утворення збагаченої зони. Це виявлено на модельних зразках, отриманих загартуванням від 1700 °С.

4. Зерна з прошарками політипів починаючи з $T = 1800$ °С зазнають аномального росту. Розмір зерен збільшується в напрямку подовження прошарків, тобто розвитку їх базисних поверхонь. Товщина прошарків у цьому випадку не змінюється. Подібна особливість зростання довжини таких зерен обумовлена аномальною рухливістю відрізка міжзеренної границі, що оторочує прошарок, в поєднанні з нерухомими кристалографічними межами прошарку. Площини огранки (0001) таких меж є щільноупакованими, мають внаслідок цього низьку поверхневу енергію і низьку рухливість. Вказана особливість і визначає відрив фрагмента границі, що оторочує прошарок, від спільної границі і появу на основі прошарку зародка росту зерна в формі пластини. Ріст такого зерна, як і прошарку, проходить тільки в призматичному напрямку без зміни товщини зі збереженням кристалографічної огранки (площинами 0001) розвинених поверхонь.

5. Прошарки в зернах, а також утворювані на їх основі індивідуальні зерна-пластини зазвичай складені сумішшю багатшарових політипів (БП). Останні являють собою набір політипів у вигляді блоків різної товщини (5—30 нм), когерентно пов'язаних по базисній площині (0001), тобто прошарки і зерна-пластини є квазімонокристаллами.

6. З ростом в призматичному напрямку $\langle hk0 \rangle$ як прошарків, так і зерен-пластин їх політипний склад не змінюється. Має місце звичайний

процес епітаксіального росту зерен, який реалізується за атомним дифузійним механізмом у ході збиральної рекристалізації. Це визначає спадкування в пластині, яка росте, періодичності вихідної упаковки шарів (0001), тобто шаруватості БП.

7. Після спікання полікристалічного AlN за температур ≥ 1900 — 2000 °C в умовах розвитку перетворення $2\text{H AlN-O} \rightarrow \text{БП}$ можуть бути сформовані три види мікроструктур, характерних для самоармованих матеріалів. Такі мікроструктури складені: а) зернами, армованими прошарками політипів; б) поєднанням зерен з прошарками і фрагментів або індивідуальних зерен пластинчастої форми; в) переважно зернами пластинчастої форми. Найбільш характерною є мікроструктура другого виду. Особливістю формування зеренної структури в досліджуваному матеріалі являється той факт, що в процесі росту зерен з прошарками політипів, а також зерен-пластин ширина прошарків і, відповідно, зерен-пластин не змінюється. Це сприяє тому, що зі зростанням довжини зерен їх фактор форми (відношення довжини до ширини) зростає. По нашим даним, для досліджених матеріалів фактор форми зерен зі зростанням температури спікання збільшується: $T_{\text{сп}} = 1800$ — фактор форми 3—4, 1900 °C — 5—7, 2000 °C — 10 і більше.

На рис. 1 представлено гістограми розподілу зерен нітриду алюмінію з ростом температури спікання. Видно, що максимальна частка зерен анізометричної форми утворюється за температури 2000 °C. Типове електронно-мікроскопічне зображення такої мікроструктури з зернами-пластинами AlN і прошарками БП в зернах наведено на рис. 2.

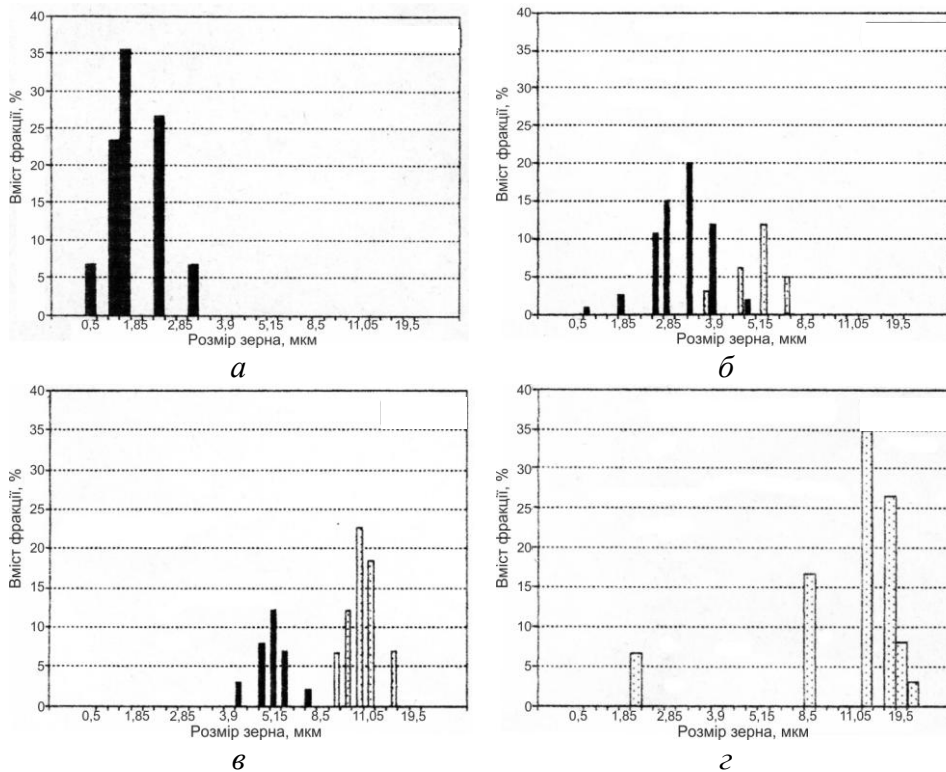


Рис. 1. Гістограми розподілу зерен AlN різної кристаломорфології з ростом температури спікання (°C) матеріалу: а — 1700 ; б — 1800 ; в — 1900 ; з — 2000 ; зерна рівноосні (■) і анізометричної форми — пластини (□).

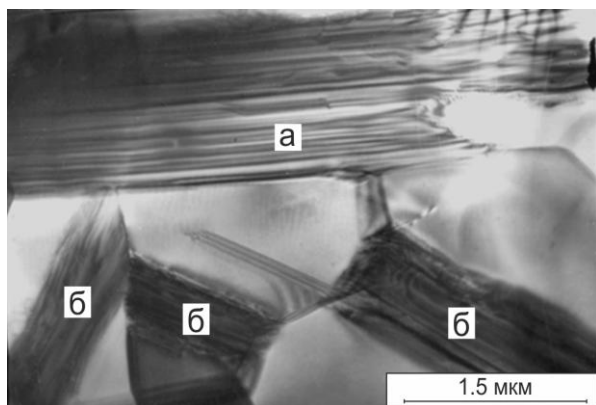


Рис. 2. Типова мікроструктура полікристалічного AlN, отриманого спіканням за температури 1900 °С: *a* — автономні зерна-пластини на основі БП; *б* — прошарки БП в зернах 2H AlN.

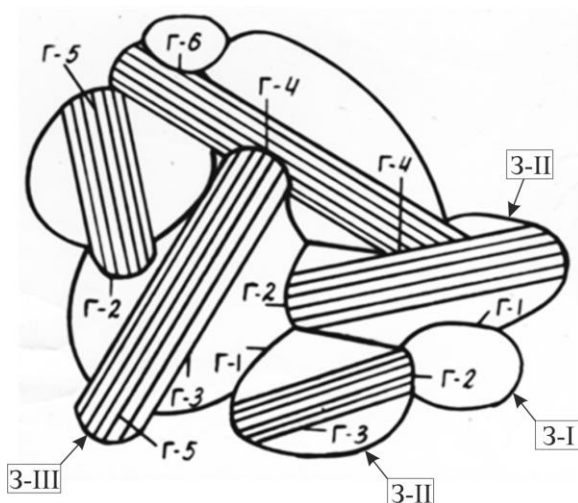


Рис. 3. Схема типової зеренної мікроструктури AlN-матеріалу, отриманого на стадії внутрішньозеренного армування політипними прошарками і на початковому етапі армування по об'єму зернами у вигляді пластин з розвинутою базисною поверхнею: Г-1, Г-2, Г-6 — границі міжзеренні і Г-3—Г-5 — внутрішньозеренні).

В цілому по результатах проведеного нами дослідження в вивченому матеріалі можна виділити три типи зерен та шість різновидів границь, які відрізняються структурним станом. Як було вже вказано, природа відмінностей повністю визначається наявністю політипів в матеріалі. На схемі (рис. 3) відзначено всі різновиди зерен і границь, а також відображено найбільш типові їх поєднання і морфологічні характеристики.

Зерна I (З-I) складаються з твердого розчину 2H AlN-O, в якому не пройшло розшарування і, відповідно, не утворилися політипи. Вони є практично бездефектними. Тільки в окремих зернах містяться базисні дефекти упаковки, дуже рідко в формі пакетів.

Зерна II (З-II) мають композиційний склад: в матриці, що представляє собою збіднений киснем розчин 2H AlN-O, містяться включення у вигляді пластин, які складаються з БП і розупорядкованого твердого розчину. На присутність цих складових вказують системи точкових відображень в ряду $00l$ (БП) та сферично розмитих рефлексів в ряду $10l$ (твердий розчин) (рис. 4, б).

Зерна III (З-III) — це індивідуальні зерна-пластини, складені головним чином БП. Вони утворюються в умовах відриву фрагмента границі, що оторочує пластинчастий прошарок (БП), від спільної границі зерна (див. рис. 3, вказано стрілкою фрагмент зерна пластинчастої форми).

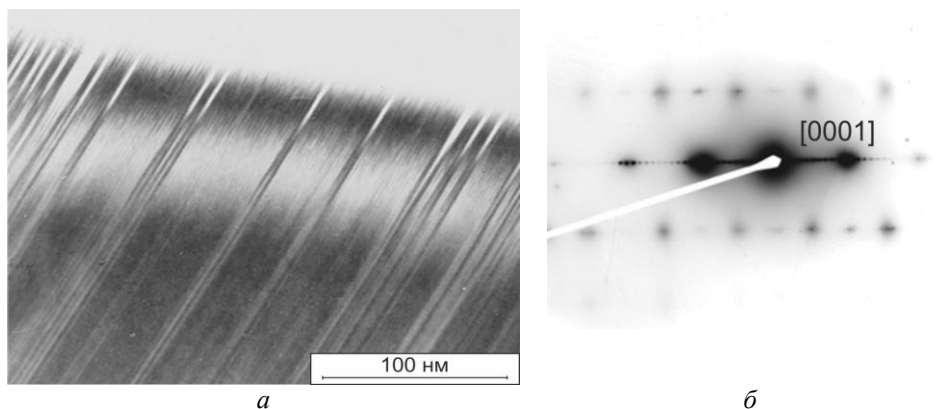


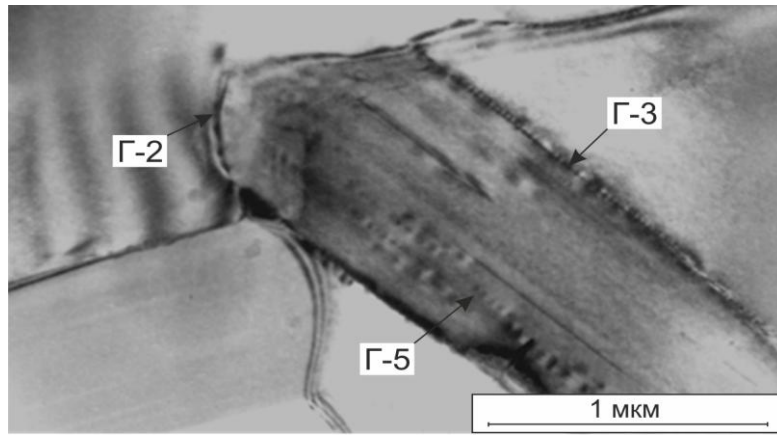
Рис. 4. Електронно-мікроскопічне зображення фрагмента пластинчастого включення БП, що утворюється після розшарування твердого розчину в зерні 2Н АІN-О, (а) і мікроелектронограма від перетину типу (1120) фрагмента (б), яка свідчить про наявність в ньому БП і базисних дефектів упаковки.

Наявність в матеріалі зазначених зерен визначає формування в ньому кількох видів границь розділу міжзеренних (Г-1, Г-2, Г-6) і внутрішньозеренних трьох різновидів (Г-3 — між прошарком БП і матричною складовою зерна, Г-4 — між прошарками БП, які розташовані в різних зернах, Г-5 — між пакетами БП в прошарках політипів).

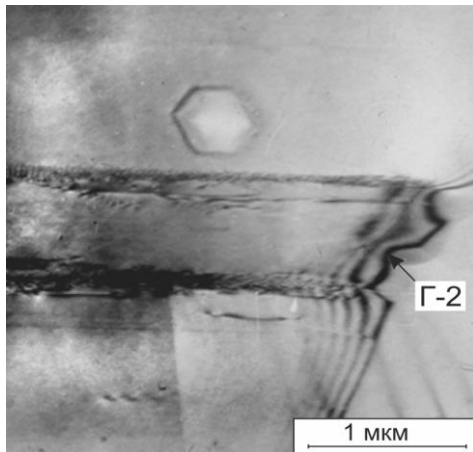
Г-1 утворюються між З-І або ж такими зернами і матричною частиною З-ІІ. Такі границі є добре сформованими і можуть бути віднесені до звичайних границь міжзеренного типу. Дислокації в таких границях спостерігаються тільки за наявності в зернах дефектів упаковки, що поширюються від границі до границі.

Г-2 формуються між фрагментами границі, що оторочує прошарок з БП в З-ІІ, З-І, або матричної частиною З-ІІ. На відміну від Г-1, в межах цього типу містяться дислокації (рис. 5, а). Крім того, сильна спотворенність контурів екстинкції на зображеннях таких границь (рис. 5, б) вказує на наявність в них пружних напружень. Їх появу можна пояснити мікропластинчастою будовою прошарку, обумовленою присутністю набору блоків БП. Останнє приводить до того, що в границі по її ширині розташовуються виходи поверхонь когерентного сполучення по площині (0001) блоків БП і (або) БП з неупорядкованим твердим розчином (рис. 5, в). Внаслідок розмірної невідповідності параметрів політипів по осі "с" (а також відмінності в цьому параметрі для твердих розчинів 2Н АІN-О з різною концентрацією кисню) в таких поверхнях будуть зосереджені напруги. На їх присутність вказує наявність систем петельок екстинкційних контурів, що виявляються в прошарках і зернах з БП (рис. 5, а).

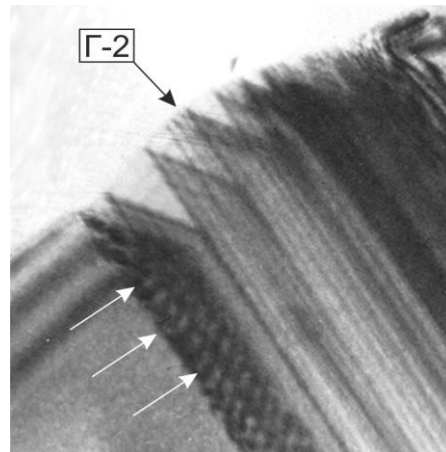
Г-3 — внутрішньозеренні границі, що формуються між прошарком з БП і матричною частиною З-ІІ. Вони є кристалографічно зумовленими, оскільки утворюються під час ізоморфного розшарування твердого розчину 2Н АІN-О по площині (0001). Як вже було зазначено, такі границі є нерухомими. На початковому етапі утворення прошарку границі повинні бути когерентними. Однак в досліджених нами зразках в таких границях завжди спостерігаються дислокації у вигляді системи петельок (рис. 5, а) або сіток (система стрілок на рис. 5, в вказує на сітку дислокацій в границі сполучення матриця АІN—прошарок БП).



a



б



в

Рис. 5. Структура границ розділу в полікристалах з анізотричними прошарками в зернах: *a* — дислокаційні скупчення в границях Г-3 сполучення 2Н АІN-БП—прошарок і політипів з різною кількістю шарів в прошарку (Г-5); *б* — спотворення екстинкційних контурів в границі сполучення прошарку з контактуючим зерном; *в* — виходи пакетів БП—прошарка в границі Г-2.

Г-4 формуються між зернами (або прошарками), що повністю складені з БП. Особливість цих границь в порівнянні з внутрішньозерними кристалографічними (ограниченими базисними площинами) обумовлена тим, що вони утворюються між фрагментами прошарків, дуже розорієнтованих по осі [0001] (рис. 3 і 6). В таких границях завжди містяться дислокації. Найвиразніше вони виявляються в картинах муару, які спостерігаються в таких границях (рис. 6, *б*).

Г-5 — це внутрішньозерні границі другого порядку. Вони являють собою поверхні сполучення по (0001) блоків політипів з різною кількістю шарів і (або) блоків твердого розчину 2Н АІN-О. Через відмінності в параметрах "с" цих складових в границях виникатимуть напруги. Прямим підтвердженням наявності напруг в границях Г-5 є спостереження в прошарках і зернах з БП ланцюжків петельок екстинкційних контурів уздовж таких границь (рис. 5, *a*). У деяких випадках виявляються і ряди дислокацій. Їх утворення, як і в разі Г-2, зумовлено релаксацією напружень.

Рис. 6. Електронно-мікроскопічне зображення границі Г-4 між внутрішньозеренними розорієнтованими по осі "с" прошарками БП (1, 2): типова картина муара в таких границях з дислокаційними скупченнями (вказано стрілками).

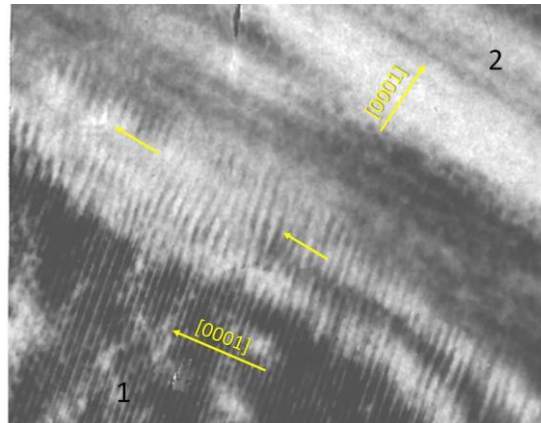
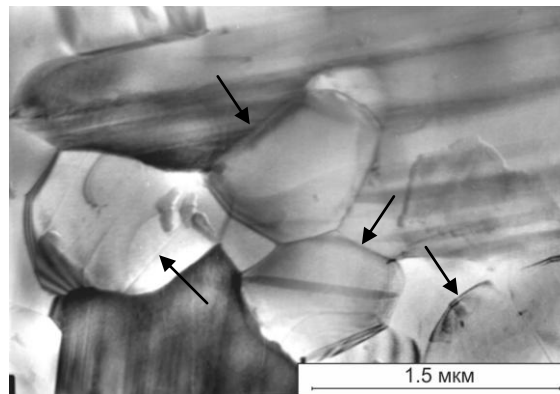


Рис. 7. Фрагмент мікроструктури AlN-матеріалу, отриманого спіканням за температури 2000 °С з групою зерен 2Н AlN (відзначені стрілками), утворених за реакцією БП → 2Н.



Г-6 — границі міжзеренного типу, що виникають між новими зернами 2Н AlN (вони утворюються в результаті дифузійного перетворення (за температури ≥ 2000 °С) БП → 2Н AlN) або відрізками матричної частини 3-II (рис. 7). Для груп таких зерен 2Н AlN характерно ряд особливостей: а) в зернах виявляються базисні дефекти упаковки, які зазвичай виникають в процесі спікання вихідних порошоків нітриду алюмінію за температури 1700 °С; б) на границях спостерігається смугастий контраст (іноді з рідкими дислокаціями), характерний для звичайних границь міжзеренного типу; в) границі зерен мігрують в більш крупні вихідні зерна з БП.

З викладених даних видно, наскільки значним є вплив політипоутворення в AlN на структуру зерен і границь розділу в полікристалічному матеріалі. Подібний мікроструктурний аналог в класі металевих матеріалів невідомий. Серед керамік тільки для самоармованого SiC є характерною якісно подібна мікроструктура. Утворення такого SiC-матеріалу також проходить тільки в умовах розвитку політипних кристалоорієнтованих переходів 3С → 6Н, 3С → 4Н, 6Н → 4Н з виділенням в тому числі і багат шарових політипів (С — кубічна ґратка типу сфалериту, Н — типу вюртциту). Можна, таким чином, на основі отриманих нами і відомих даних про формування самоармованого SiC зробити висновок, що політипоутворення в SiC та AlN є потужним засобом впливу на структурний стан матеріалів на їх основі. Як впливає з даних роботи [2], а також узагальнених в огляді [1], самоармування сприяє зміцненню AlN- і SiC-матеріалів. Крім того, серед відомих конструкційних керамік

такі матеріали є найбільш перспективними для високотемпературного застосування, оскільки можуть зберігати стабільність міцності з навантаженням до 1500 °С. Це свідчить, що політипоутворення (як механізм структурної перебудови) є також ефективним способом регулювання міцності матеріалів.

Висновки

Наведені результати електронно-мікроскопічного дослідження дозволяють запропонувати таку послідовність структурних перетворень в процесі спікання дрібнозернистого нітриду алюмінію з домішками кисню за $T = 1700\text{—}2000$ °С. 1. Утворення на основі зерен, сформованих за температури 1700 °С, твердого розчину AlN-O. 2. Ізоморфне розшарування розчину з формуванням в окремому зерні пластинчастої прослойки AlN, збагаченої киснем. 3. В прослойках утворюються політипи різної шаруватості. Прослойки мають розвинені базисні поверхні і розповсюджуються від межі до межі зерна. Це обумовлює формування особливого структурного стану фрагмента межі зерна, який оторочує прослойки в напрямку $\langle hk0 \rangle$. 4. Висока рухливість таких фрагментів меж обумовлює їх відрив від загальної межі зерна та формування внаслідок цього на основі прослойки, складеної політипами, зародка нового зерна анізотричної форми. 5. Процес росту нових зерен починається за $T > 1700$ °С і з підвищенням температури фактор форми таких зерен (відношення їх довжини до ширини) зростає.

Цитована література

1. Олейник Г.С. Самоармированные керамические материалы. Препринт. Киев: ИПМ НАНУ. 1993. № 9. 46 с.
2. Олейник Г.С. Структурообразование керамических материалов. Киев: Nauk. dumka, 2018. 350 с.
3. Олейник Г.С., Шевченко О.А. Механизм аномального роста зерен в поликристаллическом AlN. *Современные достижения в области физического материаловедения*. Киев: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1992. С. 131—148.
4. Олейник Г.С., Шевченко О.А. Механизм формирования самоармированных AlN-материалов. *Электронная микроскопия и прочность материалов*. Киев: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1994. С. 78—94.
5. Фесенко І.П., Прокопів М.М., Часник В.І., Кайдаш О.М., Олейник Г.С., Кузенкова М.О., Новіков М.В. Алюмонітридні функціональні матеріали. Київ: ІВЦ АЛКОН, 2015. 171 с.

References

1. Oleynik, G. S. (1993). Self-reinforced ceramic materials. Preprint. Kiev: IPM NANU, No. 9, 46 p. [in Russian].
2. Oleynik, G. S. (2018). Structure formation of ceramic materials. Kiev: Nauk. dumka, 350 p. [in Russian].
3. Oleynik, G. S., Shevchenko, O. A. (1992). A mechanism of anomalous growth of is in polikristallichesky AlN. *Sovremennyye dostizheniya v oblasti fizicheskogo materialovedeniya*. Kiev: In-t probl. materialovedeniia NAN Ukrainy, pp. 131—148 [in Russian].
4. Oleynik, G. S., Shevchenko, O. A. (1994). Mechanism for the formation of self-reinforced AlN-materials. *Elektronnaia mikroskopiia i mitsnist materialiv*. Kiev: In-t probl. materialovedeniia NAN Ukrainy, pp. 78—94 [in Russian].

5. Fesenko, I. P., Prokopiv, M. M., Chasnyk, V. I. (2015). Aluminum nitride functional materials. Kiev: IVC ALCON, 171 p. [in Ukrainian].

On the mechanism of formation of the granular structure and interfaces in self-reinforced aluminum nitride

G. S. Oleynik*, A. V. Kotko

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine

*E-mail: oleynik@ipms.kiev.ua

Results of an investigation by scanning electron microscopy methods of the microstructure of self-reinforced aluminum nitride obtained on the basis of aluminum nitride powder and containing 3% (mass.) oxygen by plasma-chemical synthesis in the temperature range 1700—2000 °C are presented. Initial aluminum nitride was represented by the wurtzite (2H) phase. Samples were obtained by free sintering in a nitrogen atmosphere. It was established that, during sintering of AlN in the indicated temperature range, three microstructural types of the material and six types of interfaces (three types of intergranular and three types of intragranular ones) formed. The features of the microstructure of the materials are fully determined by the development of intergranular crystal-oriented polytype transitions of 2H AlN → multilayer polytypes (MP) in sintering. The sequence of successive structural transformations that determine the development of polytype transitions was established. 1. Formation of initial 2H AlN grains of the solid solution 2H AlN-O. The substitution of nitrogen by oxygen takes place. 2. The development of isomorphous delamination of the solid solution in every grain with the precipitation of an interlayer enriched in oxygen. 3. In interlayers, polytypes consisting of a series of polytypes with different number of layers (MP) form. Such an interlayer has developed base surfaces and propagates from one boundary to another in the grain, which determines the formation of a special structural state of fragments of boundaries, that border interlayers in the direction $\langle hk0 \rangle$. 4. The high mobility of the indicated fragments of boundaries determines their break-off from the common boundary and formation of a grain nucleus of anisometric (plate-like) shape. This process begins already at a sintering temperature $T_{\text{sint}} = 1800$ °C, and at $T_{\text{sint}} = 2000$ °C, polycrystals practically entirely consist of grains of plate-like shape. In this case, with increase in the sintering temperature, the aspect ratio (the length-to-width ratio) of such grains rises.

Keywords: aluminum nitride, polytype transformations, grains, microstructure, boundaries, self-reinforcement.