

Письма в редакцию

УДК 666.3:539.5

М. В. Новіков, Л. К. Шведов, Ю. М. Кривошия,
Г. К. Козіна, М. О. Кузенкова, Г. С. Олійник,
Т. О. Пріхна, І. П. Фесенко (м. Київ)

Вплив деформації на структурні перетворення в матеріалах системи AlN—TiN при навантаженні в алмазних ковадлах

Ключові слова: алмазні ковадла, вюртцитний нітрид алюмінію, кубічний нітрид алюмінію, нітрид титану, композит.

У експериментах в апараті високого тиску з вюртцитним нітридом алюмінію (wAlN) Фольштедт з колегами за допомогою рентгенівської дифракції спостерігали утворення кубічної модифікації AlN (cAlN) починаючи з тиску 16,5 ГПа та температури 1400 °С [1]. Авторами було обчислено параметр елементарної комірки wAlN (для монокристала та порошку) при 300 К — $a = 0,40450$ нм та виміряно питомий електричний опір при 300 К — $5 \cdot 10^{13}$ Ом·м.

У той же час для масивних композиційних матеріалів системи AlN—TiN спостерігали аномальне підвищення механічних властивостей при 800 °С [2]. Подібне підвищення механічних властивостей для плівок Ti—Al—N при 800 °С автори [3] пояснюють фазовим переходом AlN з вюртцитної у кубічну модифікацію в нанорозмірних об'ємах плівок. Для багат шарових плівокових структур TiN/AlN також спостерігали підвищення твердості для шарів товщиною 2 нм [4], але автори не проводили вимірювання твердості при підвищенні температури.

Для масивної кераміки системи TiN—AlN біля еквіоб'ємних композицій Орданьян та Унрод [5] повідомили про зростання міцності при згині при 1000 °С і пояснили це появою внутрішніх напружень через різницю у ТКР ($4,1 \cdot 10^{-6}$ та $7,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ відповідно для AlN та TiN).

У даній роботі вивчали вплив зсувних деформацій на структурні перетворення при навантаженні в алмазних ковадлах зразків керамічного композита AlN—TiN з метою *in situ* дослідження можливості переходу вюртцитної фази AlN в кубічну та пояснення аномальної поведінки масивних композитів AlN—TiN при підвищенні температури.

© М. В. НОВІКОВ, Л. К. ШВЕДОВ, Ю. М. КРИВОШИЯ, Г. К. КОЗІНА, М. О. КУЗЕНКОВА, Г. С. ОЛІЙНИК,
Т. О. ПРИХНА, І. П. ФЕСЕНКО, 2009

Для експериментів у алмазних ковадлах використовували зразки керамічного композита 50AlN—50TiN*, технологічні деталі одержання яких описані в [2].

Електронно-мікроскопічні дослідження вихідного композита складу 70AlN—30TiN показали, що в зернах AlN помітні включення правильної огранки елементного складу Ti та N (рис. 1).

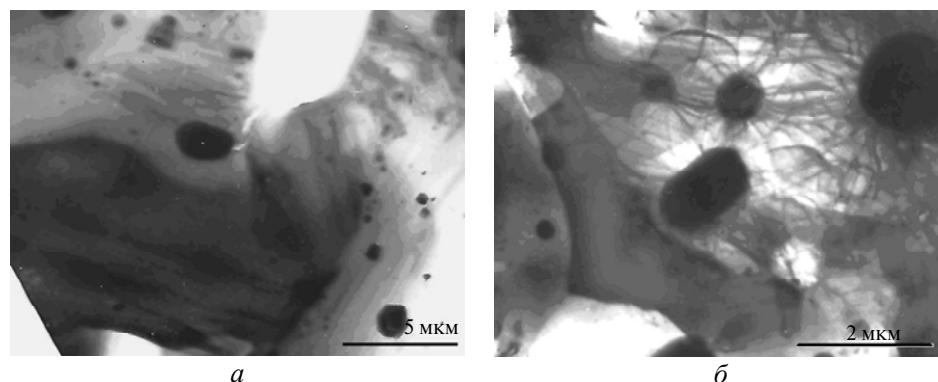


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення групи зерен композита складу 70AlN—30TiN; включення правильної огранки елементного складу Ti та N в зернах AlN (а), окреме зерно AlN з високою густиною включень такого ж складу та скупченням дислокацій навколо них (б).

З аналізу мікроструктури композита AlN—TiN можна зробити висновок, що частинки TiN захоплюються мігруючими границями зерен AlN і утворюють включення, які через різницю в КТР (відповідно $9,35 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [6] і $6,6 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [7]) обумовлюють формування дислокацій у фазі нітриду алюмінію. При підвищенні температури за умови високої (40—50 %) концентрації нітриду титану нірид алюмінію може перейти в кубічну фазу в межах кристалітів, обмежених дислокаціями, що енергетично вигідно. Близькість величин радіусів атомів Al (0,143 нм) та Ti (0,147 нм) [6], а також параметрів елементарних комірок кубічних фаз AlN і TiN, відповідно $a = 0,40450$ [1] і $0,4249$ нм [6], може бути причиною кращого зв'язку кристалітів кубічних ґраток нітридів алюмінію та титану, що обумовлює вищу інтегральну міцність композита AlN—TiN при 800 °С. При вищих температурах дислокації в нірид-алюмінієвій фазі можуть заліковуватись через ріст об'ємної дифузії і ефект зменшується.

Вплив деформацій на структурні перетворення в композиційному керамічному матеріалі AlN—TiN досліджували при навантаженнях до 10 ГПа та зсувній деформації на 100° в зсувному апараті високого тиску з алмазними ковадлами Shear Diamond Anvil Cell (SDAC) *in situ*. Дослідження проводили на порошкоподібних зразках композита, які одержували подрібненням в ступці, виготовленій з кубічного нітриду бору. Порошкоподібний зразок в пластиковій гаскетці з діаметром отвору близько 0,5 мм встановлювали між алмазними ковадлами апарату SDAC з діаметром кулет близько 0,6 мм. Її конструкція та методика проведення досліджень в SDAC *in situ* спільно з автоматичним рентгенівським дифрактометром детально описана у [8].

* Тут і далі — в % (за масою).

Дослідження проводили при кімнатній температурі. Використовували немонохроматичне характеристичне рентгенівське випромінювання молібдену з довжиною хвилі близько 0,07 нм. Спочатку була одержана дифрактограма при практично нульовому тиску в зразку товщиною близько 115 мкм. Потім тиск в зразку збільшували до 10 ГПа, при цьому товщина його зменшилась до 19 мкм. Зсувна деформація в зразку в умовах високого тиску була створена шляхом обертання одного алмазного ковадла відносно іншого навколо осі прикладання зусилля навантаження, товщина зразка зменшилась до 1 мкм. Після цього проводили повне розвантаження зразка до атмосферного тиску.

На рис. 2 представлені дифрактограми, одержані для всіх вищезгаданих в SDAC *in situ* для діапазону кутів дифракції 15—25° з кроком сканування 0,05° та часом експозиції 10 хв у кожній точці.

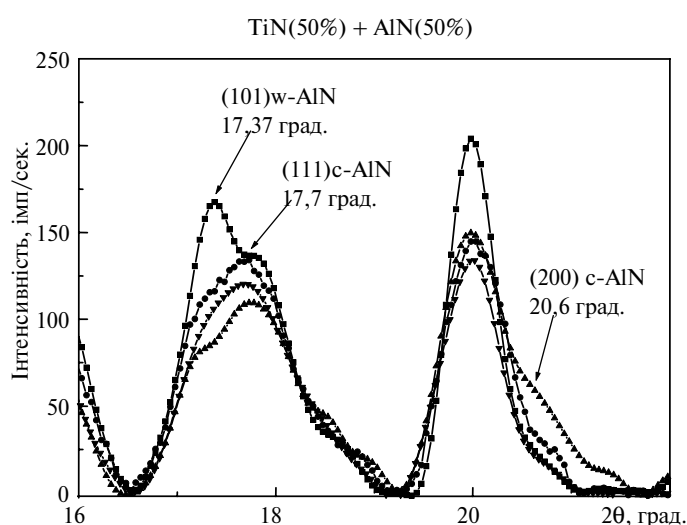


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми зразка 50AlN—50TiN при навантаженні та зсувній деформації в SDAC *in situ*: вихідний зразок, $p = 0$ ГПа, $h = 115$ мкм (■); навантаження, $p = 10$ ГПа, $h = 19$ мкм (●); зсув на 100°, $p = 10$ ГПа, $h = 1$ мкм (▲); розвантаження, $p = 0$ ГПа (▼).

З аналізу одержаних рентгенограм видно, що незначна кількість кубічної фази cAlN міститься у вихідному зразку порошкоподібного композита AlN—TiN, що може бути обумовлене ударними та зсувними деформаціями при подрібненні масивного композита і початком переходу wAlN—cAlN.

При збільшенні тиску та зсувної деформації має місце відносний ріст вмісту фази cAlN, особливо при зростанні зсувної деформації, що видно з перерозподілу інтенсивності лінії (111) та появи лінії (200) фази cAlN, положення яких збігається з дифракційними даними Фольшtedта [1]. При розвантаженні можна констатувати відносно збільшення кількості кубічної фази cAlN у зразку в порівнянні з вихідним станом, а також деякої зворотності цього переходу після зменшення тиску.

Таким чином, в структурі керамічних композитів AlN—TiN спостерігали захоплені мігруючими границями зерен нітриду алюмінію включення нітриду титану та утворення скупчень дислокацій поблизу цих включень. За допомогою методики дослідження в алмазних ковадлах вперше при кімнатній температурі і тисках до 10 ГПа спостерігали перехід AlN в присутності TiN з вюртцитної в кубічну фазу. Аномальні термомеханічні

властивості масивних керамічних композитів AlN—TiN можуть бути пояснені наявністю сітки дислокацій в підфазі wAlN та частковим переходом кристалічної структури нітриду алюмінію з вюртцитної фази wAlN в кубічну фазу cAlN при підвищенні температури та тиску.

1. *Vollstaedt H., Ito E., Akaishi M. et al.* High pressure synthesis of rocksalt type of AlN // Proc. Japan Academy. Ser. B. — 1990. — **66**, N 1. — P. 7—9.
2. *Fesenko I. P., Kisly P. S., Kuzenkova M. A. et al.* Properties of AlN—TiN composite ceramics // Brit. Cer. Trans. — 2000. — **99**, N 6. — P. 278—279.
3. *Mayrhofer P. H., Hoerling A., Karlsson L. et al.* Self-organized nanostructures in the Ti—Al—N system // Appl. Phys. Lett. — 2003. — **83**, N 10. — P. 2049—2052.
4. *Zhang X., Wu X., Yi Zh. et al.* The TiN/AlN multilayers deposited by filtered vacuum arc deposition // J. Europ. Ceram. Soc. — 2004. — **24**. — P. 2169—2179.
5. *Орданьян С. С., Унрод В. И.* Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели — спеченные композиции // Новые огнеупоры. — 2005. — № 7. — С. 42—48.
6. *Самсонов Г. В., Виноцкий И. М.* Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1976. — 560 с.
7. *Кузенкова М. О., Дуб С. М., Фесенко І. П. та ін.* Високотемпературний відпал AlN—кераміки // Сверхтв. материалы. — 2003. — № 3. — С. 10—15.
8. *Новиков Н. В., Шведов Л. К., Кривошея Ю. Н.* Аппаратура для исследования структурных и фазовых превращений в материалах в условиях высоких давлений, температур и сдвиговых деформаций // Физика и техника высоких давлений. — 2007. — **17**, № 1. — С. 9—22.

Ін-т надтвердих матеріалів

Надійшов 22.06.09

ім. В. М. Бакуля НАН України

Ін-т проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича НАН України