

І. П. Фесенко, О. М. Кайдаш, доктори технічних наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
м. Київ, Україна, 04074, e-mail: oka07@ism.kiev.ua*

ДО ПИТАННЯ ПРО ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДУ АЛЮМІНІЮ

На двох типах полікристалічних матеріалів, отриманих гарячим пресуванням з мікронних і нанодисперсних порошків AlN, експериментально визначено динамічний модуль пружності E і виявлено вплив на нього пористості матеріалу. За отримання цільних матеріалів модуль Юнга зростає на 30–50% до 325–350 ГПа.

Ключові слова: нітрид алюмінію, гаряче пресування, динамічний модуль пружності E , густина

Вступ

В останні десятиліття досліджуються оптичні, електричні, механічні та теплові властивості нітридів металів III-ї групи, включаючи AlN, GaN, InN. З них виготовляють нітридні напівпровідники, які знаходять застосування в оптоелектроніці, мікрохвильових підсилювачах і високовольтних силових вимикачах. Внаслідок цього активно обговорюються фундаментальні властивості як кожного бінарного нітриду металів III-ї групи, так і отриманих з них сплавів [1]. Зрозуміло, що точні вимірювання механічних, теплових, електричних і оптичних властивостей сімейства напівпровідникових нітридів вкрай необхідні для подальшого розвитку матеріалознавства. Незважаючи на значний досягнутий прогрес, надійні дані для подальшого розуміння і використання нітриду алюмінію (AlN) все ще знаходяться в стані еволюції. Частково це є наслідком вимірювань, виконаних на зразках різної якості.

Механічні властивості матеріалів зазвичай характеризуються такими параметрами як твердість, міцність, тріщиностійкість, модуль пружності (модуль Юнга), границя плинності тощо. Для напівпровідникових матеріалів з нітридів металів III-ї групи точне визначення механічних властивостей ускладнене через відсутність високоякісних монокристалів великого розміру. Проте були зроблені спроби оцінити і виміряти механічні властивості керамічних полікристалічних матеріалів.

Наразі ультразвукові резонансні методи широко використовуються для визначення пружних характеристик твердих тіл. Вважається, що ультразвукове вимірювання для визначення модулів пружності є найбільш точним методом для складних напівпровідникових матеріалів, причому для нього потрібні досить товсті зразки, що дозволяють вимірювати синхронізацію плоских акустичних імпульсів із достатнім розділенням.

Відомо, що поглинання звуку в матеріалі залежить від міцності хімічного зв'язку і, природньо, від структурного стану, наявності дефектів, домішок, кристалографічного напрямку. У композиційних матеріалах, одержаних методами порошкової металургії, існує ще й залежність від стану меж зерен, пористості, добавок, що активують спікання, а також методу і технології отримання вихідних порошків.

Пружні властивості нітриду алюмінію на даний час вивчені недостатньо. У літературі спостерігається значний розкид даних теоретичних оцінок і вимірювань модуля пружності (див. табл. 1). Внаслідок цього, уточнення таких даних є важливим завданням і є метою даного дослідження.

Таблиця 1. Значення модуля пружості E для нітриду алюмінію

E , ГПа	Метод визначення, характеристика об'єкта	Автори	Література
308	Ультразвуковий	D. Gerlich et.al.	[2]
307	Звуковий		
345	–	K. Taylor et.al.	[3]
320	–	C. Орданьян и др.	[5]
330	Вимірювання на нанотрубках	E. Баскакова и др.	[6]
295	Ультразвук. вимір. на тонкій плівці	K. Tsubouchi et.al.	[7]
374	Вимірювання на монокристалі	I. Yonenaga et.al.	[8]
244	Вимірювання на тонкій плівці	S.–R. Jian et.al.	[9]
249–276	Наноіндентування зерен	И. Фесенко и др.	[10]
350	Експериментальний		
317	Теоретичний розрахунок	П. Кислый и др.	[11]

Методика експерименту

Для дослідження використано порошки: AlN (ТУ6-09-110-75, Донецький завод хімреактивів – ДЗХР, Україна) мікронного розміру, синтезований прямим азотуванням алюмінієвого порошку в атмосфері азоту, і отримані плазмохімічним синтезом нанопорошки Алніта на фірмі «Неомат», м. Рига, Латвія (табл. 2). За даними аналізу електронномікроскопічних зображень частинки мікронного порошку AlN–ДЗХР є слабофрагментованими з азимутним розорієнтуванням фрагментів, а нанопорошку Алніту – монокристалічними. За вмістом домішок порошки можуть бути використані для отримання матеріалів з високим рівнем властивостей.

Вміст кисню в порошках визначали хімічним аналізом за стандартними методиками та за допомогою нейтронного активаційного аналізу, який дає сумарний вміст кисню, хімічно пов'язаного і адсорбованого поверхнею частинок (табл. 2). Кількість хемадсорбованого кисню зростає із збільшенням питомої поверхні порошку, а також тривалості та умов його зберігання.

Таблиця 2. Хімічний склад порошків AlN

Торгова марка	Питома поверхня, м ² /гр	Вміст елементів, % (за масою)				
		Al	N	O	C	Домішки Fe, Si, Ca
ДЗХР ТУ6-09-110-75	2,0	65,1	33,3	0,5	0,73	0,02
Алніт – «Неомат», м. Рига, Латвія	15,0	65,3	33,5	1,5–2,5	0,25	0,01

Одночасне гаряче пресування AlN–матеріалів проводили на експериментальному пресі конструкції ІНМ НАН України з індукційним нагріванням за температури 1900 °С і тиску 30 МПа. Для експериментів використовували графітові пресформи діаметром 50 мм і 130 мм, які зсередини були покриті тонким шаром графітоподібного нітриду бору. Контроль температури проводили за допомогою пірометричного перетворювача температури ППТ–131. Після шліфування з отриманих пластин вирізалися зразки – призми розміром 5 × 5 × 35 мм. Експериментальне визначення модуля пружості E нітриду алюмінію проводили на отриманих полікристалічних матеріалах в діапазоні пористості від 1% до 15%.

Динамічний модуль пружності E вимірювали резонансним методом в ультразвуковій області коливань на ультразвуковій установці конструкції Центрального інституту фізики твердого тіла і матеріалознавства, м. Дрезден, Німеччина. Під час вимірювання імпульс на зразок подається азотним лазером SGL потужністю 300 кВт. Імпульс перетворюється в тепло, яке викликає розширення зразка в точці. Розширення поширюється по зразку і реєструється ультразвуковим детектором. Час проходження хвилі фіксується з точністю 1 мкс, інформація від сотні імпульсів статистично усереднюється для кожного зразка, після чого обчислюється швидкість звуку і модуль пружності E .

В залежності від густини ρ і довжини зразка l значення резонансної частоти ультразвукових коливань f знаходилося в межах 120–140 кГц.

Потім за формулою:

$$E = 4 l^2 \cdot f^2 \cdot \rho,$$

обчислювали модуль пружності. Відносна похибка визначення динамічного модуля пружності E не перевищувала 1%.

Крім цього, ми визначили твердість і модуль Юнга в полікристалічному гарячепресованому матеріалі методом наноіндентування окремих крупних зерен AlN.

Експериментальна частина

Мікроструктуру отриманих гарячепресованих AlN-матеріалів показано на рис. 1. Діапазон розмірів зерен нітриду алюмінію в полікристалічному матеріалі, виготовленому з порошків нанодисперсного розміру, знаходиться в межах 2–7 мкм, а з мікронного – 7–12 мкм.

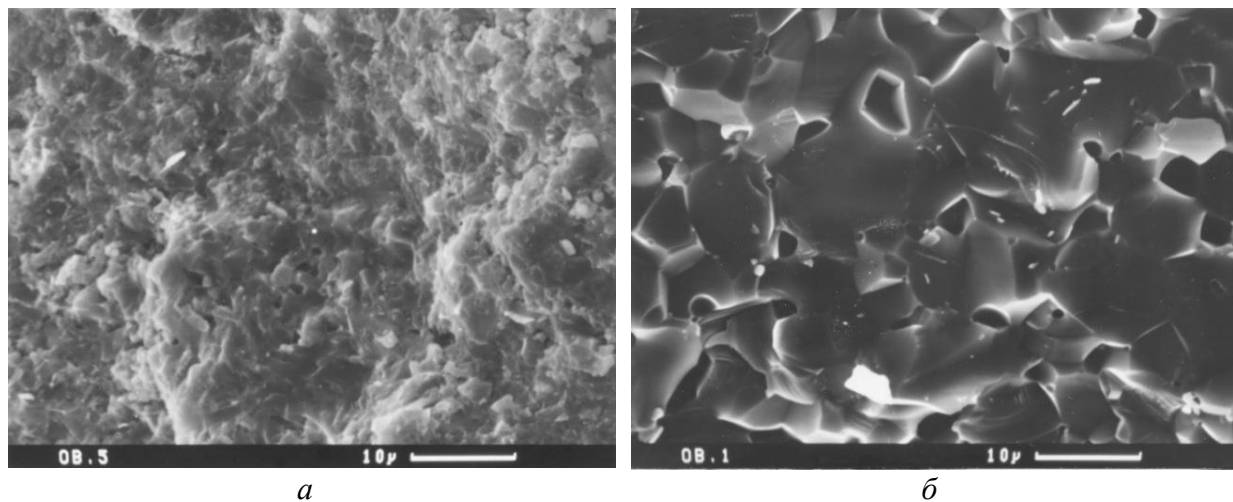


Рис. 1. Мікрофотографії зламів AlN-матеріалів, отриманих гарячим пресуванням з порошків нанодисперсного (а) і мікронного (б) розмірів

На рис. 2 приведено залежність модуля пружності E від пористості для двох серій зразків, отриманих гарячим пресуванням з вихідних порошків нітриду алюмінію різного розміру. З рисунка видно, що модуль пружності має практично лінійну залежність від пористості полікристалічних матеріалів незалежно від розміру часток вихідних порошків. При отриманні щільних матеріалів він зростає майже на 30–50% до значень 325–350 ГПа.

Ми визначили твердість і модуль Юнга індивідуальних зерен AlN в полікристалічному гарячепресованому матеріалі методом наноіндентування за глибини відбитка не більше 200 нм [10]. Нанотвердість зерен AlN склала $14,7 \pm 4,2$ ГПа, а модуль Юнга – 249 ГПа.

Після відпалу в атмосфері азоту упродовж 100 год нанотвердість AlN підвищується до $20,2 \pm 1,1$ ГПа, а модуль Юнга – до 276 ГПа. Слід зазначити, що за відпалу гарячепресованих

AlN істотно зменшується розсіювання значень твердості, тобто матеріал стає більш однорідним.

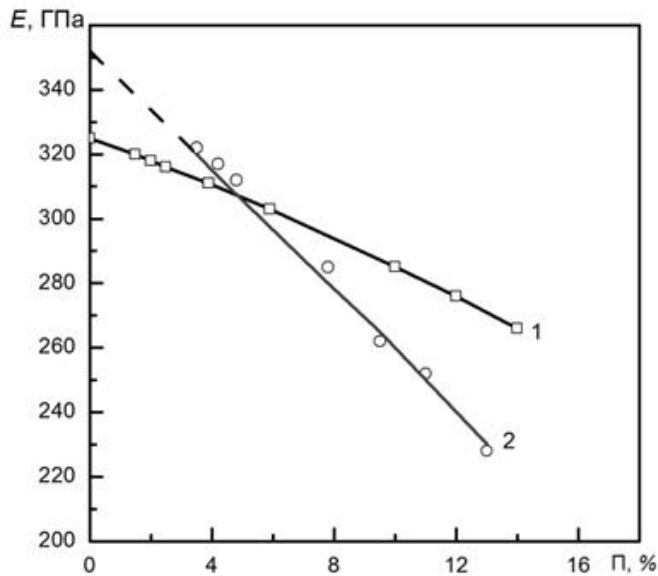


Рис. 2. Залежність модуля пружності E від пористості P матеріалів, отриманих гарячим пресуванням з порошків AlN нанодисперсного (1) і мікронного (2) розмірів

Відпалу має місце стабілізація структури, включаючи процеси росту розміру зерен, зниження напружень в кристалічній ґратці, зменшення дефектності і площі меж зерен полікристалічного AlN.

Відмінність значень модуля пружності AlN-матеріалу з різним середнім розміром зерен, тобто модуля Юнга, отриманого наноіндентуванням, від значень модуля E , виміряного динамічним методом полікристалічного нітриду алюмінію, як отриманого нами, так і виміряного D. Gerlich [2], можна пояснити тим, що вимірювання динамічним методом проведено на зразках, які мали рекристалізовані великі зерна з більш досконалою структурою.

Висновки

1. Встановлено, що використання ультразвукового резонансного методу в діапазоні частот 80–180 кГц дозволяє визначати динамічний модуль пружності тугоплавких сполук.
2. Виміряно динамічний модуль пружності E на двох типах полікристалічних матеріалів, отриманих гарячим пресуванням з порошків нітриду алюмінію мікронного і нанодисперсного розмірів, і виявлено вплив на нього пористості матеріалу.
3. Встановлено, що отримання щільних AlN-матеріалів забезпечує зростання модуля Юнга на 30–50% до значень 325–350 ГПа.

I. P. Fesenko, O. N. Kaidash

V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

TO THE QUESTION OF THE ELASTIC PROPERTIES OF ALUMINIUM NITRIDE

On two types of polycrystalline materials made by hot pressing from micron and nanodispersed AlN powders, the dynamic elastic modulus E was experimentally determined and the effect on it of material porosity was revealed. Upon manufacturing of dense materials, Young's modulus increases by 30–50% up to 325–350 GPa.

Key words: aluminum nitride, hot pressing, dynamic elastic modulus E , density

И. П. Фесенко, О. Н. Кайдаш

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

К ВОПРОСУ ОБ УПРУГИХ СВОЙСТВАХ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

На двух типах поликристаллических материалов, полученных горячим прессованием из микронных и нанодисперсных порошков AlN, экспериментально определен динамический модуль упругости E и выявлено влияние на него пористости материала. При получении плотных материалов модуль Юнга возрастает на 30–50% до 325–350 ГПа.

Ключевые слова: нитрид алюминия, горячее прессование, динамический модуль упругости E , плотность

Література

1. Morkoç H. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth. Ch. 1.3.1. Mechanical Properties of AlN. Berlin: Wiley-VCH, 2009. – 1311 p.
2. Gerlich D., Dole S. L., Slack G. A. Elastic properties of aluminum nitride // J. Phys. Chem. Solids. – 1986. – Vol. 47, N 5. – P. 437–441.
3. Taylor K. M., Lenie C. Some properties of aluminum nitride // J. Electrochem. Soc. – 1960. – Vol. 107, N 4. – P. 308–314.
4. Spriggs R. M. Expression for Effect of Porosity on Elastic Modulus of Polycrystalline Refractory Materials, Parcularly Aluminum Oxide // Science of Sintering. – 1986. – Vol. 18, Special Issue. – P. 68–70.
5. Компания ООО «ХТТК» (HitechCeramic), г. Санкт–Петербург [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://hitech-ceramics.com/material/ru-aln>.
6. Упругие свойства неуглеродных наноматериалов / Е. С. Баскакова, В. В. Ефимов, А. М. Шорин, А. И. Кочаев // Вестник Ульяновского государственного технического университета. (Вестник УлГТУ) – 2018. – № 1. – С. 24–31.
7. Tsubouchi K., Sugai K., Mikoshiba N. AlN material constants evaluation and SAW properties on AlN/Al₂O₃ and AlN/Si, IEEE 1981 Ultrasonics Symp. (1981). p. 375.
8. Yonenaga I., Shima T., Sluiter M.H.F. Nano-indentation hardness and elastic moduli of bulk single-crystal AlN, // Jpn. J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 41, N 7A. – P. 4620.
9. Jian S.–R., Juang J.–Y. Indentation-induced mechanical deformation behaviors of AlN thin films deposited on *c*-plane sapphire // J. Nanomaterials. – 2012. – Vol. 2012, N 1. Article N 36. Doi: 10.1155/2012/914184.
10. Fesenko I. P., Dub S. M. Mechanical properties of polycrystalline AlN // J. Superhard Materials. – 2004. – V. 26, N 4. – С. 39–45.
11. Карбид бора / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарчук, Б. Л. Грабчук. К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.

Надійшла 06.02.20

References

1. Morkoç H. (2009). *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth*. Ch. 1.3.1. Mechanical Properties of AlN. Berlin: Wiley-VCH.
2. Gerlich, D., Dole, S. L., & Slack, G. A. (1986). Elastic properties of aluminum nitride *J. Phys. Chem. Solids*. Vol. 47, 5, 437–441.
3. Taylor, K. M., & Lenie, C. (1960). Some properties of aluminum nitride *J. Electrochem. Soc.* Vol. 107, 4, 308–314.

4. Spriggs, R. M. (1986). Expression for Effect of Porosity on Elastic Modulus of Polycrystalline Refractory Materials, Particularly Aluminum Oxide // *Science of Sintering. Vol. 18, Special Issue*, 68–70.
5. Company "HTTC" (HitechCeramic), St. Petersburg. (n.d.). *hitech-ceramics.com*. Retrieved from <http://hitech-ceramics.com/material/ru-aln> [in Russian].
6. Baskakova, E. S., Efimov, V. V., Shorin, A. M., & Kochaev, A. I. (2018). Uprugiye svoystva neuglerodnykh nanomaterialov [Elastic properties of non-carbon nanomaterials] *Vestnik Ul'yanovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Bulletin of the Ulyanovsk State Technical University]. (1)*, 24–31 [in Russian].
7. Tsubouchi, K., Sugai, K., & Mikoshiba, N. (1981). AlN material constants evaluation and SAW properties on AlN/Al₂O₃ and AlN/Si, *IEEE 1981. Ultrasonics Symp.* P. 375.
8. Yonenaga, I., Shima, T., & Sluiter, M. H. F. (2002). Nano-indentation hardness and elastic moduli of bulk single-crystal AlN, *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41, 7A*, 4620.
9. Jian, S.–R., & Juang, J.–Y. (2012). Indentation-induced mechanical deformation behaviors of AlN thin films deposited on *c*-plane sapphire *J. Nanomaterials. Vol. 2012, 1*. Article No. 36. Doi: 10.1155/2012/914184.
10. Fesenko, I. P., & Dub, S. M. (2004). Mechanical properties of polycrystalline AlN *J. Superhard Materials. 26, 4*, 39–45.
11. Kisly, P. S., Kuzenkova, M. A., Bodnaruk, N. I., & Grabchuk, B. L. (1988). *Karbid bora [Boron carbide]* Kiev: Naukova Dumka [in Russian].

УДК 621.921:661.65

DOI: 10.33839/2708-731X-23-1-282-288

І. О. Боримський, інж.

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, 04074, м. Київ, e-mail: iborimsky@gmail.com*

СИНТЕЗ cBN ЗА РІЗНИХ УМОВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ У ПРИСУТНОСТІ ЯК ЗАТРАВОК МІКРОПОРОШКІВ cBN

Досліджено процес синтезу кубічного нітриду бору (cBN) в апаратах високого тиску з реакційним об'ємом 5,7 і 22 см³ за часу кристалізації 60 і 240 с із реакційної шихти, що містить у якості затравок (додаткових центрів кристалізації) мікропорошки cBN марок КМ0,5/0, КМ3/1 і КМ5/3. Встановлено вплив зернистості і вмісту в реакційній шихті затравок за різного часу кристалізації cBN на фракційний склад продукту синтезу. Показано, що застосування затравок підвищує загальний вміст мікропорошків у продукті синтезу від 35–55 (без застосування затравок) до 70–75 мас. % як за часу синтезу 60, так і 240 с.

Ключові слова: кубічний нітрид бору (cBN), мікропорошок, затравка, додатковий центр кристалізації, апарат високого тиску, зернистість, продукт синтезу.

Вступ

Кубічний нітрид бору (cBN), займаючи друге місце за твердістю після алмазу, перевершує його за термостійкістю, а хімічна інертність cBN по відношенню до заліза робить його незамінним інструментальним матеріалом під час абразивної і лезовій обробці широкого класу переважно залізовмісних важкооброблюваних матеріалів. Використовується cBN і для виготовлення виробів конструкційного призначення.