

## Термостабильность сильно деформированных неметаллических кристаллов при статическом отжиге

Г. С. Олейник, А. В. Котко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН  
Украины, Киев, e-mail: oleynik@ipms.kiev.ua

*Представлены некоторые результаты сравнительного электронно-микроскопического исследования субструктуры в кристаллах (зернах) двух разновидностей поликристаллических образцов материалов на основе ковалентных веществ  $6H$ - и  $3CSiC$ ,  $AlN$ , а также  $TiB_2$ : образцы, скомпактированные при высоких давлениях квазигидростатического и ударного сжатия в сочетании с нагревом в исходном состоянии и после статического нагрева при нормальном давлении. На примере отдельных материалов показано, что начальная температура восстановления субструктуры в кристаллах зависит от условий деформации, а механизмы ее перестройки — от типа субструктуры, определяемой характером решеточной деформации. В целом восстановление дефектной субструктуры зерен сопровождается измельчением эффективного и физического размера зерен в образцах материалов. Это происходит за счет дислокационного возврата и первичной рекристаллизации.*

**Ключевые слова:** деформация, субструктура, высокое давление, кристалл, отжиг.

При получении керамических материалов деформационные обработки используются на различных этапах их формирования: при синтезе исходных веществ, диспергировании и деформации порошков, формировании пористых прессовок, уплотнении и спекании, постобработке после спекания с целью доуплотнения или деформации. Величина давления в зависимости от цели обработки может изменяться от десятков мегапаскалей до десятков гигапаскалей [1]. В связи с этим чрезвычайно важной является проблема термической стабильности структурных состояний таких материалов, в том числе и изменения зеренной и субзеренной структуры за счет статической рекристаллизации при спекании. По данным обобщения [2], такая рекристаллизация наблюдалась для неметаллических материалов на основе веществ с различными типами химической связи, в том числе и для ковалентных кристаллов (кремний, германий). На примере исследований отдельных веществ показано, что рекристаллизация может осуществляться после различных видов предшествующей деформационной обработки (сжатия, изгиба, экструзии,ковки, шлифовки, прокатки, высоких давлений ударного и статического сжатия).

Первые исследования статической рекристаллизации материалов на основе неметаллических тугоплавких веществ выполнены в ИПМ АН УССР Г. В. Самсоновым с сотрудниками [3, 4]. Выявлено влияние поверхностной (за счет обработки образцов-изделий на абразивном круге) и объемной деформаций (в условиях квазигидростатического сжатия при  $P = 5$  ГПа) на начальную температуру рекристаллизации  $T_p$  карбидов  $Ti$ ,  $Zr$ ,

Mo, Nb, W и боридов Ti, Zr, Mo. При первом способе деформации  $T_p$  всегда выше примерно на 50 градусов. Установлено также, что с увеличением длительности отжига  $T_p$  указанных материалов понижается. На примере ZrC определено, что после поверхностной деформации может проходить собирательная рекристаллизация. При этом энергия активации рекристаллизации понижается с увеличением количественного соотношения Zr/C, то есть имеет место влияние нестехиометрии на развитие рекристаллизации.

Исследованиями И. Н. Францевича с сотрудниками установлено [5], что при статическом отжиге монокристаллов  $\alpha$ -SiC при  $T = 2000$ — $2100$  °C, предварительно деформированных при изгибе и высоком давлении квазигидростатического сжатия, могут проходить процессы восстановления дефектной структуры за счет полигонизации и первичной рекристаллизации.

Трефиловым В. И., Мильманом Ю. В. с сотрудниками детально изучены механизмы деформации осадкой кристаллов Si и Ge, а также структурные превращения в них при последующем статическом отжиге [6]. Установлено, что первичная рекристаллизация Si и Ge (степень деформации 28 и 40% соответственно) проходит по полигонизационному механизму. Начальная температура рекристаллизации  $T_p^H$  для Si составляет 1150 °C, для Ge — 800 °C. Авторами сделан вывод, что величина отношения  $t_p^H = T_p^H/T_{пл}$  (где  $T_{пл}$  — температура плавления) для ковалентных и частично ковалентных веществ всегда больше или равна так называемой характеристической температуре  $t^*$  (температуре начала резкого подъема предела текучести). Определено, что энергия активации рекристаллизации в исследованных кристаллах составляет 0,3 эВ.

Сведения о структурных перестройках при статическом отжиге в минералах, деформированных при высоких давлениях в природных условиях, представлены в работе [7].

В настоящем сообщении приведены некоторые результаты наших исследований структурных превращений при статическом отжиге в инертной газовой среде деформированных при высоких давлениях (квазигидростатического и ударного сжатия) модельных монофазных поликристаллических образцов на основе порошков неметаллических соединений (на примере SiC, AlN, TiB<sub>2</sub>). Отжиг образцов на основе AlN групп II и IV был проведен в среде аргона, образцов групп III и V — в среде водорода. Сведения об условиях получения образцов и их структуре в исходном состоянии, а также условиях их постотжига при нормальном давлении и реализуемых при этом структурных превращениях обобщены в табл. 1.

Ранее было установлено [8], что использованные в данной работе для исследований неметаллические соединения отличаются механизмами трансляционной деформации. Известно, что природа такого отличия (в рамках веществ с одинаковой симметрией кристаллической решетки) определяется величиной энергии дефекта упаковки (ЭДУ). Среди указанных веществ изоморфными являются 6HSiC и 2HAlN: они имеют решетку вюртцита и ионно-ковалентный тип химической связи. Для этих веществ известны данные о величинах ЭДУ в базисных плоскостях только при нормальном давлении, причем, по данным обобщения [9], значения ЭДУ сильно зависят от методики ее определения. При высоких давлениях

данные об ЭДУ для веществ ковалентного типа в целом в настоящее время отсутствуют. Однако анализ субструктуры после деформации указанных веществ и известные данные о плоскостях скольжения дислокаций в них [8, 9] свидетельствуют о том, что пластические сдвиги в кристаллах 6HSiC (как при обработке высокими давлениями, так и в условиях обычных нагрузок — сжатие, изгиб и др.) проходят главным образом частичными дислокациями Шокли, а в кристаллах 2HAlN и TiB<sub>2</sub> — только полными дислокациями. Основываясь на этих микроструктурных признаках деформации и известной зависимости  $\lambda \sim 1/\rho$  (где  $\lambda$  — энергия дефекта упаковки;  $\rho$  — плотность дефектов упаковки или микродвойников), можно сделать вывод об относительном соотношении величин ЭДУ этих веществ в указанных условиях нагружения: для 6HSiC величина ЭДУ должна быть значительно ниже, чем для 2HAlN и TiB<sub>2</sub>.

Для получения модельных образцов в настоящей работе использовали малодефектные (плотность дислокаций не больше  $10^6 \text{ см}^{-2}$ ) порошки с диапазоном размеров частиц 40—60 мкм.

Структурные исследования исходных образцов, полученных при высоких давлениях квазигидростатического и ударного сжатия, и образцов после статического отжига проведены сочетанием методов просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг, угольных реплик с естественных поверхностей изломов образцов, разрушенных при комнатной температуре, и тонких откольных частиц, извлекаемых на реплику. Основное направление исследований — сравнительный анализ деформационной субструктуры зерен в исходных образцах, то есть после компактирования при высоких давлениях, и в образцах после статического отжига. Такой подход позволяет выявить роль различных структурных превращений, возникающих при постотжиге, в определении термостабильности деформированных веществ.

Далее проведем анализ субструктуры и, соответственно, механизмов ее формирования в отдельных группах модельных образцов материалов.

**SiC-материалы.** Для исследований использовали две группы образцов: на основе исходных порошков карбида кремния гексагональной (6H) с решеткой вюртцита и кубической (3C) с решеткой сфалерита модификаций.

Исходную деформационную субструктуру зерен 6HSiC и ее перестройку при статическом отжиге в поликристаллических образцах исследовали в сечениях зерен типа  $(11\bar{2}0)$ . Отличительная ее особенность по сравнению с другими материалами (на основе AlN и TiB<sub>2</sub>) — систематическая микрополосчатость, распространяющаяся от границы до границы зерен, которая обусловлена формированием базисных дефектов упаковки (ДУ). Появление последних вызвано реализацией в 6HSiC базисных сдвигов с помощью частичных дислокаций. Указанные ДУ являются следами базисных плоскостей. Наблюдаемая сильная искаженность геометрии (групповые изгибы, изломы и повороты) микрополосчатости (как дифракционного контраста на ДУ — рис. 1, а) свидетельствует о развитии в зернах пластической деформации путем макро- и микросбро-сообразования. Развитие такой деформации приводит к фрагментации зерен с сохранением их сплошности, то есть появлению в их объеме разориентированных участков (фрагментов) различных масштабов.

**Т а б л и ц а 1. Условия получения и структурные изменения в исследованных модельных образцах ( $t$  — длительность изотермической выдержки при указанных параметрах обработки)**

Группа	Исходный состав образцов	Исходное состояние			Структурные превращения, протекающие при спекании	После статистического отжига		Структурные превращения, протекающие при спекании
		Условия получения				Условия отжига	Структурные превращения, протекающие при спекании	
		$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ГПа}$	$t, \text{с}$				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	6HSiC	1250	5	600	Образование высокой концентрации базисных дефектов упаковки, разупорядочение в [0001], сбросообразование, фрагментация, следы $6\text{H} \rightarrow 3\text{C}$ -превращения	1200	2	По сравнению с исходным образцом изменения не наблюдаются
	6HSiC	1250	5	600		1200	2	Фрагментация с образованием тонких границ, первичная рекристаллизация в местах включений Fe
	3CSiC	1700	7,7	30		1800	2	Первичная рекристаллизация в микрообъемах (рис. 2, б—г)
	3CSiC	1900	7,7	60	дефекты упаковки по (111), фрагментация (рис. 2, а)	1900	1	Первичная рекристаллизация
II	AlN (1)	1850	5	10	Накопление высокой плотности дислокаций, фрагментация за счет образования петлеобразных дефектов на основе плотных скоплений дислокаций (рис. 3, а)	1200	2	По сравнению с исходным образцом изменения не происходят
	AlN (2)	1850	5	10		1400	2	Начальная стадия упорядочения в дислокационных и скоплениях (рис. 4)
	AlN (3)	1600	7,7	180		1800	2	Упорядочение дислокаций в зернах, первичная и собирательная рекристаллизации (рис. 5)

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
III	AlN	<1000	5		Сильная фрагментация в отдельных объемах, формирование петлеобразных дефектов в крупных зернах	1200	2	По сравнению с исходным образцом изменения не происходят
	AlN	<1000	5			1600	1	Первичная рекристаллизация в микрообъемах, упорядочение дислокаций в крупных зернах
IV	AlN	1000	5		Сильная фрагментация, высокая плотность дислокаций в зернах, первичная рекристаллизация в микрообъемах	1600	2	Первичная рекристаллизация, упорядочение дислокаций в зернах
	AlN	1000	5			1800	2	Собирательная рекристаллизация с образованием выделений состава Fe—C—O в границах
V	AlN	1000	5—7		Высокая плотность дислокационных петлеобразных дефектов различных размеров, фрагментация зерен (рис. 6, а)	1000— 1200	2	Начальная стадия перестроек в дислокационных скоплениях (рис. 6, б)
	AlN	1000	5—7			1400	2	Первичная рекристаллизация (рис. 6, в, г)
	AlN	1000	5—7			1600	2	Собирательная рекристаллизация, сопровождающаяся формированием пор (рис. 6, д, е)
VI	TiB <sub>2</sub>	1200	2,5	180	Высокая плотность дислокаций в зернах, фрагментация (рис. 7, а)	1200	2	Изменений нет по сравнению с исходным состоянием. Дополнительная фрагментация зерен (рис. 8, а, б)
	TiB <sub>2</sub>	1200	2,5	600		1200	2	
	TiB <sub>2</sub>	1200	2,5	600		1800	1	Собирательная рекристаллизация, упорядочение дислокаций в крупных зернах (рис. 8, в)

Примечания.

Содержание Fe в образцах на основе 6HSiC не более 2—3% (об.).

В исходном порошке AlN содержатся примеси C, O, Fe, их суммарное содержание не более 5% (об.).

Значения *P* и *T* получения исходных образцов AlN при ударном компактировании приведены на основе оценочных данных.

(1), (2), (3) — номера образцов.

Субструктура зерна, представленная на рис. 1, а, иллюстрирует наличие в нем разориентированных фрагментов, образованных за счет поворотов микрообъемов зерна относительно осей, расположенных в базисной плоскости зерна.

Процесс сдвигообразования по базисным плоскостям в зернах SiC с помощью частичных дислокаций Шокли приводит к полиморфному  $6H \rightarrow 3C$ -превращению в отдельных зернах, а также в микрообъемах образцов. Такое превращение идентифицируется надежно по геометрии микроэлектроннограмм (МЭГ): от сечений зерен типа  $(11\bar{2}0)$  на рядах  $h0\ell$  (имеющих вид сплошных тяжей) появляются усиления в местах расположения узловых отражений сдвойникованной 3C-фазы SiC. При превращении реализуются следующие ориентационные соотношения:  $(111)_{3C} \parallel (0001)_{6H}$ ;  $[110]_{3C} \parallel [11\bar{2}0]_{6H}$ . Приведенное превращение в SiC при столь низком давлении (2,5 ГПа) и температуре ( $T = 1200$  °С) в данной работе наблюдалось нами впервые. Ранее такое превращение было зафиксировано при  $P = 5\text{--}7$  ГПа и  $T > 1700$  °С [10].

Статический отжиг образцов  $6H$ SiC с описанными особенностями деформационной субструктуры сопровождается некоторыми изменениями последней только при  $T = 1850$  °С. При этом рекристаллизация (как твердотельная перестройка) не имеет места, в локальных участках образцов проходит только формирование хорошо очерченных границ между отдельными фрагментами и исходным зерном (ср. рис. 1, *а*, *б*). Только в местах контактирования SiC с включениями на основе железа (примесь которого имела в образцах в количестве не более 2–3% (об.))

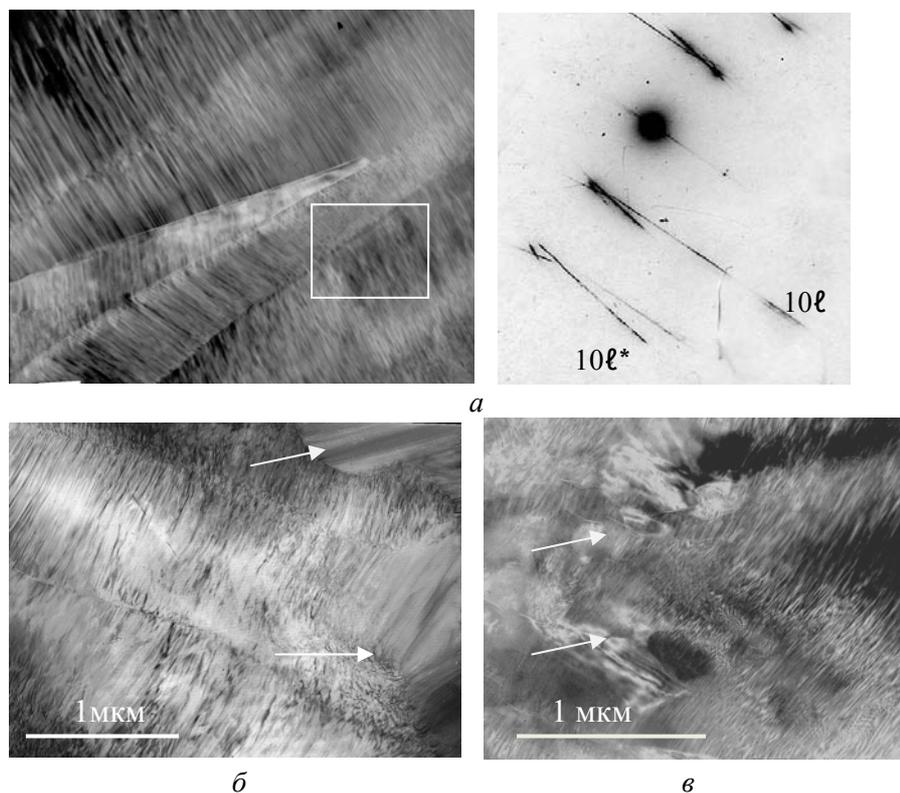


Рис. 1. Типичная субструктура зерен  $6H$ SiC и микроэлектроннограмма от выделенной области в исходном деформированном образце (*а*, на МЭГ видны пересекающиеся два ряда  $10\ell$  от разориентированных фрагментов) и после отжига при  $T = 1800$  °С (стрелками указаны границы) (*б*) и нанозеренные образования (*в*), сформированные в процессе постотжига.

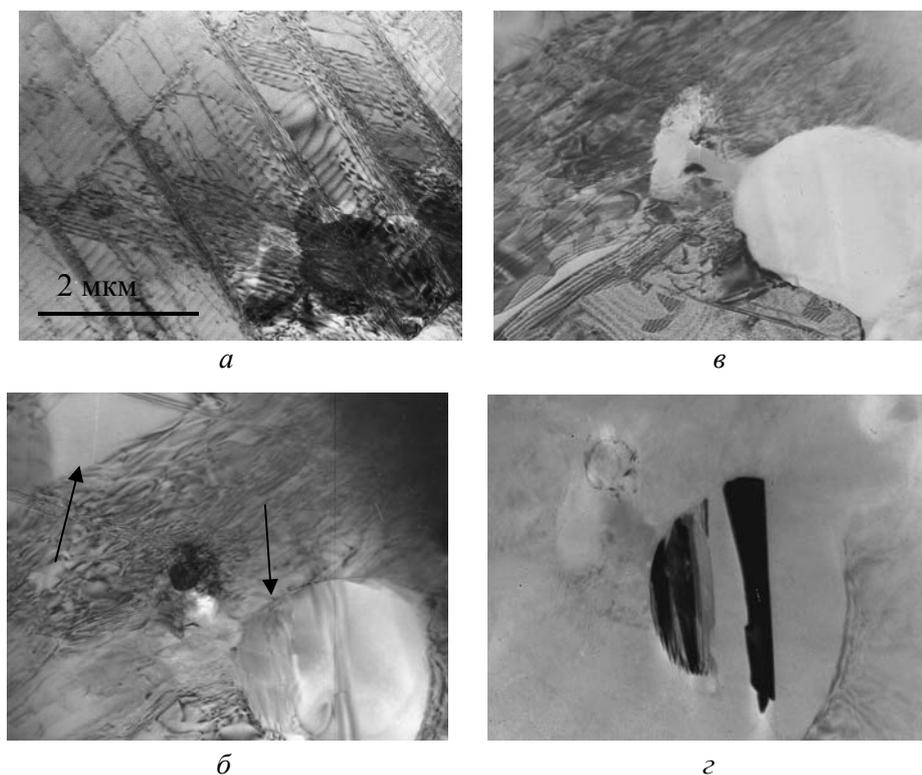


Рис. 2. Характерная деформационная субструктура в зерне 3CSiC исходного образца (а); типичный участок микроструктуры образца после отжига при  $T = 1800\text{—}1900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (стрелками указаны новые зерна, образующиеся в результате первичной рекристаллизации: светлопольное изображение (б) и темнопольное, где визуализированы деформированная часть зерна (в) и новое зерно (г).

появляются мелкие (не более 0,1 мкм) совершенные зерна. Однако их наличие может быть объяснено протеканием процесса перекристаллизации SiC через жидкую фазу, образующуюся на основе железа.

Деформационная субструктура зерен 3CSiC, в отличие от таковой в зернах 6HSiC, обусловлена развитием двойникования по непараллельным плоскостям типа (111), а также скольжения с участием полных дислокаций. Типичное изображение такой субструктуры в сечении зерен [110], где видны пересекающиеся тонкие двойники, взаимодействующие с плотными нагромождениями дислокаций, приведено на рис. 2. В мелких зернах 3CSiC, где имеет место развитие только одной системы двойникования и двойники из-за незначительной длины скольжения частичных дислокаций пересекают зерна от границы до границы, наблюдается сильное разупорядочение плоскостей, параллельных плоскости двойникования типа (111). На МЭГ от сечений типа [110] это проявляется в образовании сплошных тяжей в рядах, параллельных оси [111]. Для обоих видов образцов 3CSiC (исходного и после отжига) характерна фрагментация в зернах. Она обусловлена присутствием пересекающихся двойников, а также взаимодействием двойников с дислокационными скоплениями.

Отжиг образцов 3CSiC сопровождается развитием первичной рекристаллизации. Она реализуется очень неоднородно по объему образцов.

Наблюдается образование совершенных зерен только при  $T = 1800\text{--}1900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 2, б—г), часто этот процесс сопровождается появлением трещин по границам. Особенностью является то, что в новых зернах, образующихся в результате рекристаллизации, возникают пакеты двойников (рис. 2, б, г).

**AlN-материалы.** Исследования этих материалов проводили на четырех разновидностях образцов (табл. 1, образцы II—V групп), отличающихся условиями получения (а значит, и деформации), а также температурой отжига. Как уже отмечалось, отжиг образцов групп III и V был проведен в среде водорода. Установлено, что в таких условиях отжига происходит значительное уплотнение образцов: относительная плотность образцов группы III после отжига при 1200 и 1500 °C увеличивается до 81 и 95% соответственно; в случае отжига образцов группы V в интервалах температур 1000—1200, 1400—1600 и 1800 °C плотность увеличивается до 81, 90 и 98% соответственно.

Общей особенностью деформационной субструктуры во всех исходных образцах нитрида алюминия является наличие в зернах дефектов в виде петлеобразных конфигураций, сформированных на основе мощных скоплений дислокаций (рис. 3, а). Отличие определяется масштабом таких дефектов, а также их плотностью в зернах. Наиболее отчетливо дефекты выявляются в призматических сечениях зерен типа  $(11\bar{2}0)$ . Они приводят к формированию в зернах субструктур с непрерывно изменяющейся разориентировкой. Установлено, что деформационная обработка образцов AlN группы II при более высоком статическом давлении и более низкой температуре ( $P = 7,7\text{ ГПа}$ ,  $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) способствует большей степени фрагментации зерен за счет образования высокой концентрации мелких (диапазон размеров 0,03—0,5 мкм) петлеобразных дефектов (рис. 3, б).

Отметим, что наблюдаемые в деформированных зернах AlN элементы субструктуры в виде изгибных контуров впервые выявлены в некоторых металлических сплавах [11]. По представлениям [11, 12], эти контуры являют собой зоны упругопластического изгиба кристаллической решетки и могут рассматриваться как диагностический микроструктурный признак развития изгибной моды деформации. Согласно предложенной в работе [13] последовательности протекания пластической деформации в кристаллических телах, такая деформация всегда предшествует ротационной. В наших исследованиях подобные контуры наблюдались также в зернах нитрида кремния [14] и диборида титана [15], деформированных при высоких давлениях квазигидростатического сжатия и температурах.

Структурные превращения в деформированных зернах исследованных образцов AlN всех разновидностей при статическом отжиге осуществляются качественно подобно. При низкотемпературном отжиге (1200—1400 °C) основными механизмами превращений являются уплотнение дислокационных скоплений в контурах (рис. 4, а—в) и формирование упорядоченных групп дислокаций в виде дислокационных субграниц различного типа (в виде объемных и плоских скоплений, сеток — рис. 4, г).

Только на высокотемпературной стадии отжига (более 1600 °C) в приграничных зонах зерен образуются фрагменты, окаймленные тонкими хорошо сформированными границами (рис. 5, а, б), вплоть до высокоугловых подвижных, что и определяет прохождение рекристаллизации.

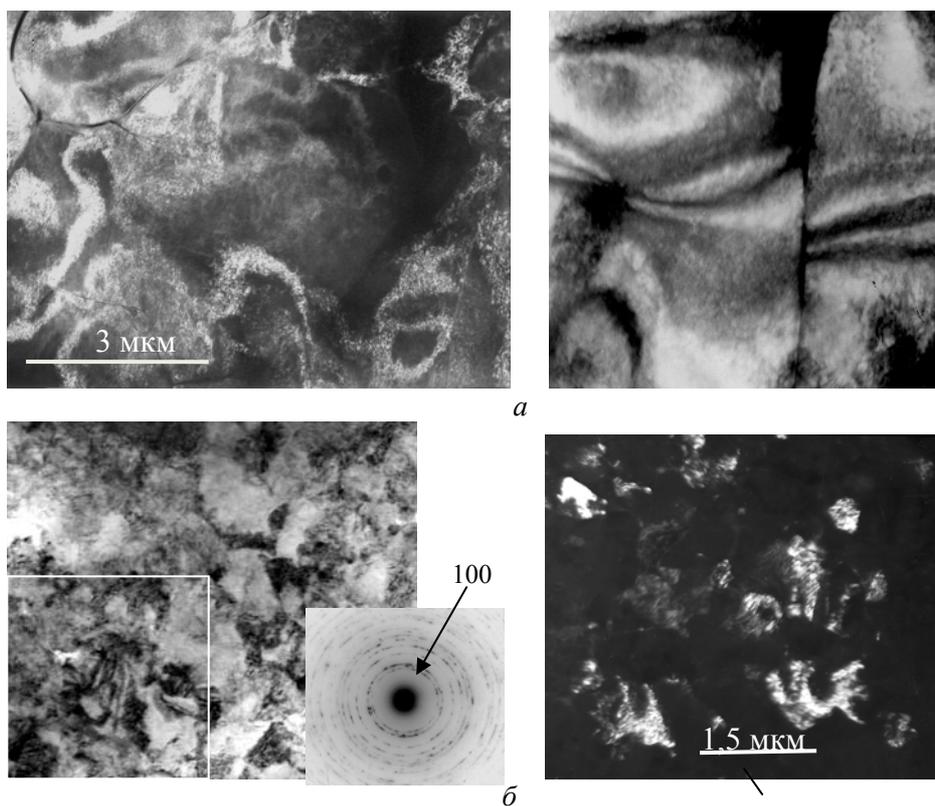


Рис. 3. Субструктура зерен в исходных образцах 1, 2 (*a*) и 3 (*б*) AlN (группа II), деформированных в различных условиях: *a* — светлпольное изображение (общий вид и увеличенный фрагмент группы дислокационных изгибных контуров), *б* — изображение светлпольное, микроэлектронграмма и темнопольное — в фрагменте первого кольца (100).

Однако развитие указанных превращений как в отдельных зернах, так и по объему образцов осуществляется крайне неоднородно: наряду с областями, где прошла перестройка дислокационной субструктуры в петлеобразных дефектах (рис. 4), имеются также участки зерен с исходной деформационной субструктурой (рис. 3). После отжига при 1800 °С основной составляющей микроструктуры образцов являются участки мелких (0,3—0,5 мкм) совершенных зерен (рис. 5, *a*, *б*), образованных за счет развития первичной рекристаллизации. Такие участки обычно граничат с группами дефектных зерен или расположены в границах зерен. Распределение зерен различных размеров отчетливо выявляется на электронных микрофрактограммах образцов (рис. 5, *в*).

На примере разновидности образцов AlN, скомпактированных в ударных волнах и выделенных в группу V, рассмотрим более детально превращения при отжиге сформированной в таких условиях субструктуры в зернах. Результаты рентгеновских исследований исходного порошка, деформированных образцов и образцов после отжига приведены в табл. 2. На рис. 6 представлены электронно-микроскопические изображения типичных областей структуры образцов, изменяющейся с ростом температуры отжига.

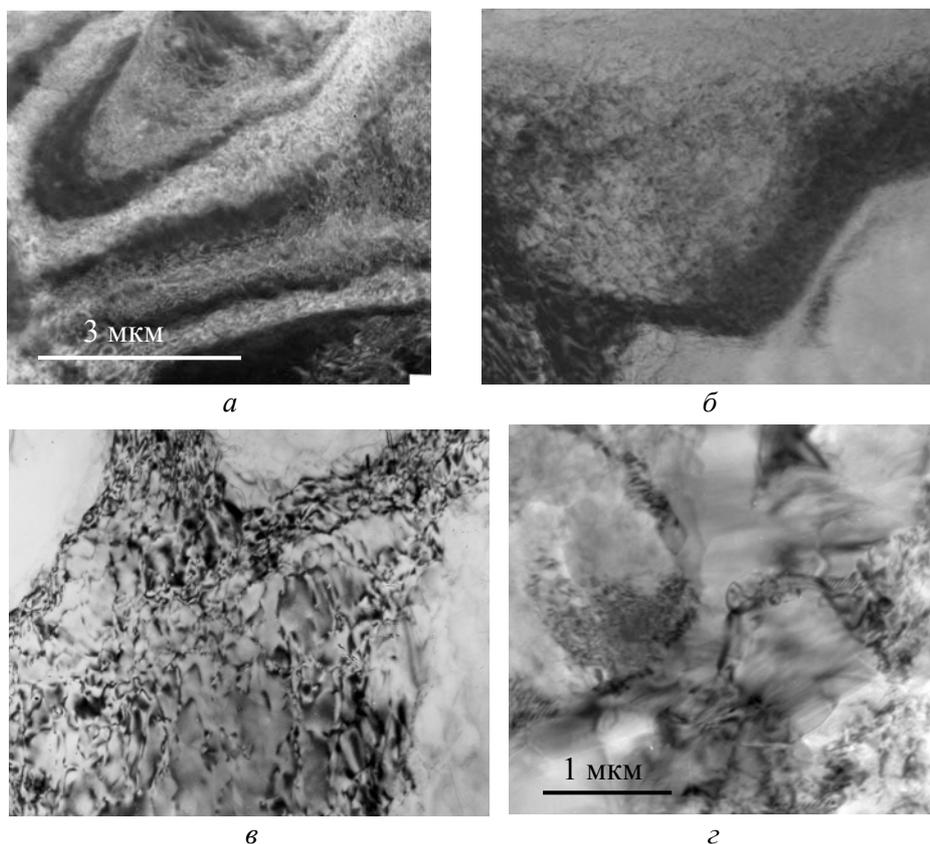
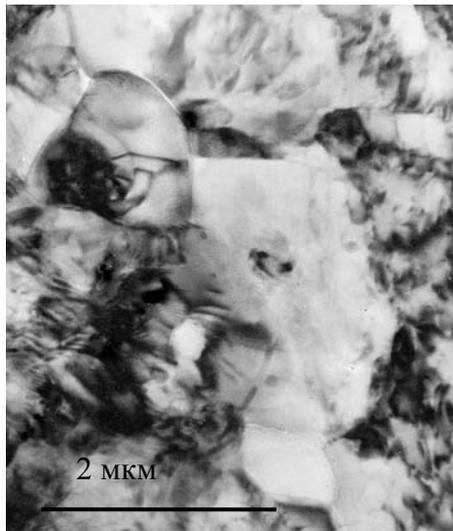
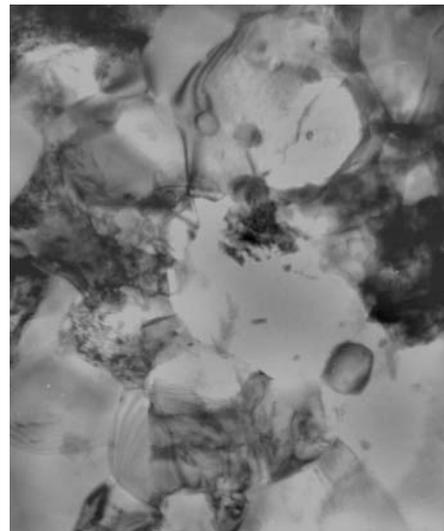


Рис. 4. Типичная субструктура петлевидных дефектов в зернах AlN после статического отжига при 1400 °С (*а, б* — светло- и темнопольное изображения соответственно) и 1600 °С (*в*); типичные дислокационные субграницы в зернах AlN, образованные при отжиге сильно деформированных образцов (*г*).

Из табл. 2 следует, что для образцов AlN, скомпактированных в ударных волнах, наблюдается значительное уширение линии 213 по сравнению с шириной, характерной для исходного порошка. Это свидетельствует о высокой степени деформации зерен нитрида алюминия в образцах. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что в зернах образцов AlN (сечения типа  $(11\bar{2}0)$  и  $(10\bar{1}0)$ ) имеется высокая плотность изгибных экстинкционных контуров, представляющих собой высокоплотные сгущения дислокаций (рис. 6, *а*). Как и в случае деформации в условиях квазигидростатического сжатия, контуры часто имеют форму петель, в том числе и замкнутых. Зерна с такими контурами являются фрагментированными. Размеры фрагментов составляют 0,3—0,5 мкм, а их разориентировка в отдельных группах зерен достигает 10 градусов и более. При отжиге пористых образцов, сформированных в ударных волнах, наряду с их уплотнением (о чем уже упоминалось), проходит восстановление деформационной структуры AlN. Последнее является очевидным при сравнении ширины линии 213 по мере повышения температуры отжига, а также изменения величины  $\Delta\omega$  (табл. 2). Это подтверждается и электронно-микроскопическими исследованиями микроструктуры образцов. Анализ эволюции субструктуры в зернах по

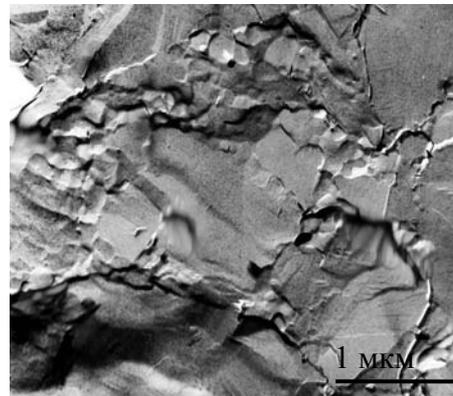


*a*



*б*

Рис. 5. Изображение типичных фрагментов микроструктуры образцов AlN после статического отжига при  $T = 1800$  °C: *a, б* — изображение на просвет; *в* — микроструктура поверхности разрушения.



*в*

мере повышения температуры отжига позволяет заключить, что в зернах проходят структурные превращения в следующих температурных интервалах.

$T = 1000$ — $1200$  °C. В зернах имеет место некоторое разрыхление скоплений дислокаций в изгибных петлеобразных контурах. Последние теряют свою форму, исчезают замкнутые контуры, появляются области с хорошо различимыми дислокациями (рис. 6, *б*).

$T = 1400$  °C. Петлеобразные контуры в зернах практически не наблюдаются. На фоне основной части объема зерен с субструктурой в виде однородных скоплений дислокаций возникают очаги перестройки, состоящие из групп зерен, в которых содержатся фрагменты с объемными границами раздела, а также дисперсные (0,2—0,3 мкм) совершенные зерна с участками тонких границ (рис. 6, *в*).

$T = 1600$  °C. Структурное состояние в образцах, сформированных при этой температуре, резко отличается от состояния, характерного для образцов, обработанных при более низких температурах. Зерна с высокой плотностью дислокаций в образцах встречаются крайне редко. Основная составляющая микроструктуры — зерна двух масштабов с тонкими границами раздела: крупные (1—3 мкм), часто содержащие группы дислокаций в объеме и поры в стыках зерен; мелкие (0,1—0,3 мкм) совершенные в сочетании с крупными без дефектов (рис. 6, *з*).

$T = 1800$  °C. Основная составляющая микроструктуры этих образцов — совершенные зерна размерами 3—5 мкм. Только в отдельных зернах

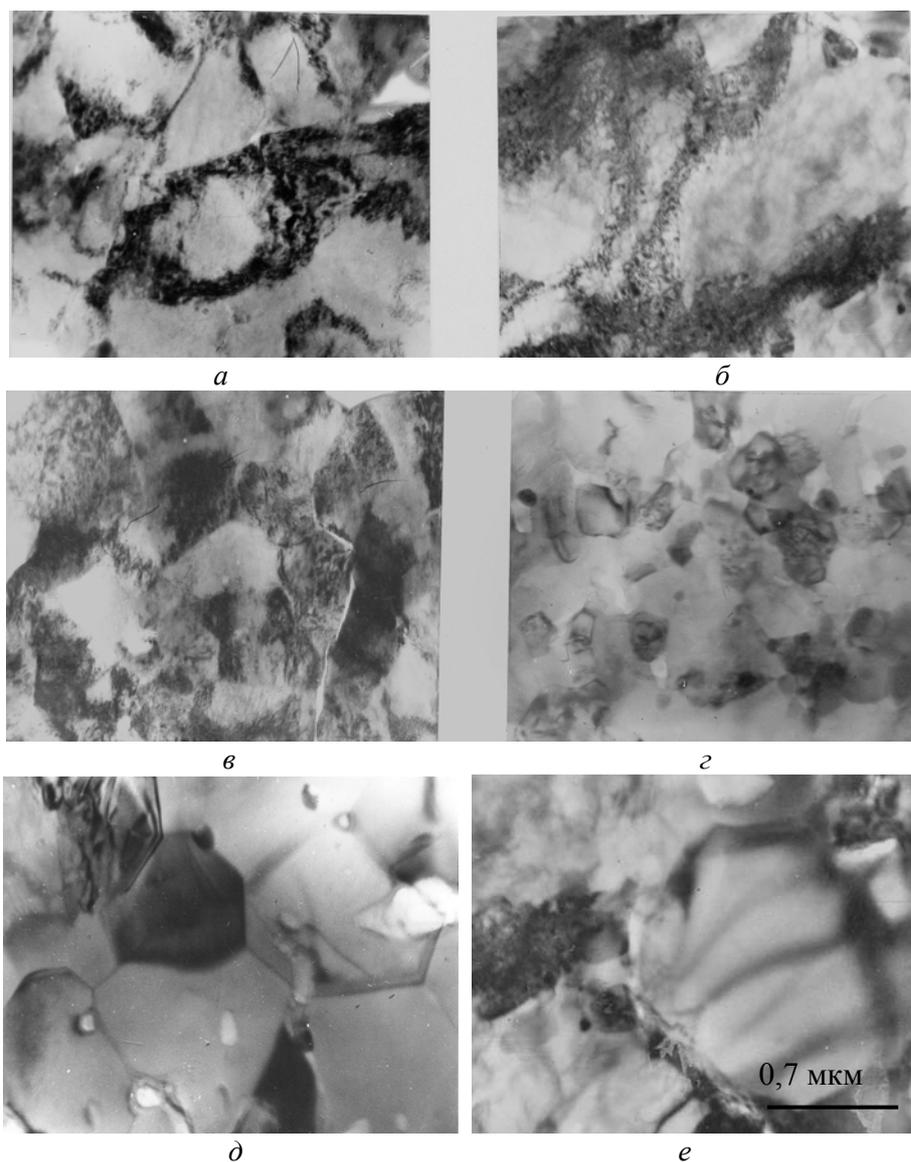


Рис. 6. Типичная субструктура в зернах исходных образцов AlN (группа V), скомпактированных в ударных волнах (*a*) и после их отжига при температурах 1000—1200 (*б*), 1400 (*в*), 1600 (*г*) и 1800 °С (*д, е*).

присутствуют дислокации. Между зернами имеются высокоугловые границы; в границах и стыках содержатся поры, а также выделения с переменным элементарным составом (рис. 6, *д, е*). По результатам рентгеноспектрального микроанализа, чаще всего такие выделения содержат O, C, N, Al, имеются также выделения на основе Fe, O, Al. Как уже отмечалось (см. примечание к табл. 1), примеси O, C и Fe присутствуют в исходных порошках AlN.

Выявленные изменения в сильно деформированном AlN по мере повышения температуры статического отжига свидетельствуют о процессе восстановления структуры. Это реализуется за счет последовательного развития цепочки таких структурных превращений в различных интервалах температур:

**Т а б л и ц а 2.** Изменение ширины  $l$  и угла  $\Delta\omega$  линии 213 нитрида алюминия на полувысоте по мере увеличения температуры статического отжига деформированного в ударных волнах образца [16]

Образец	$l$ , мм	$\Delta\omega$ , мин
Исходный порошок, использованный для получения образцов	11,0	66
Исходный, скомпактированный в ударной волне	25	150
После постотжига в течение 2 ч при $T$ (°C)		
1200	19	114
1400	16,3	97,2
1600	10	60
1800	8,5	51

- а) разрыхления дислокационных скоплений (1000—1400 °C);
- б) появления объемных границ раздела между фрагментами в зернах (1400—1600 °C);
- в) образования тонких границ раздела между фрагментами и возникновения на основе таких фрагментов центров первичной рекристаллизации (1600—1800 °C);
- г) собирательной рекристаллизации, сопровождающейся формированием пор в объеме зерен, а также пор и выделений на основе примесных элементов в границах (1800 °C).

Обсудим возможные механизмы перестройки дислокационной субструктуры в деформированных при высоких давлениях зернах нитрида алюминия. Движущей силой развития начальной стадии восстановления субструктуры в зернах AlN при статическом отжиге является стремление системы к минимуму энергии. В сильно деформированном кристаллическом материале энергия деформации состоит из энергии отдельных дислокаций и энергии их взаимодействия, при этом основной вклад вносит энергия последнего вида [17]. Как уже было показано (см. рис. 3, а и б, а), в деформированных зернах AlN (в образцах, обработанных как при квазигидростатическом, так и ударном сжатии) отдельные дислокации в петлеобразных дислокационных скоплениях практически не разрешаются. Отсюда является закономерным, что в нашем случае должно иметь место термически активированное разрыхление дислокационных скоплений и формирование на их основе менее энергоемких дефектов — дислокационных объемных границ раздела. Наиболее вероятный механизм этих перестроек — поперечное скольжение дислокаций, поскольку величина энергии дефекта упаковки  $\gamma$  в AlN достаточно высокая. (По данным работы [18], эта величина в AlN при нормальном давлении и комнатной температуре составляет  $7,5 \pm 0,9$  мДж/м<sup>2</sup>; данные о значениях  $\gamma$  при повышенных температурах и высоких давлениях в настоящее время не известны). Поперечное скольжение дислокаций приводит к аннигиляции дислокаций различных знаков в их плотных нагромождениях и созданию

избыточной плотности дислокаций одного знака. Последнее является необходимым для формирования границ разориентации в зернах, а затем в результате постепенного встраивания в такие границы новых дислокаций (что приводит к увеличению их разориентировки) и появления центров первичной рекристаллизации.

Выявленные нами субструктурные превращения в зернах AlN при постотжиге (разуплотнение дислокационных нагромождений в контурах, возникновение на их основе упорядоченных групп дислокаций, тонких субграниц и новых зерен, образованных в результате первичной рекристаллизации) указывают на то, что в нашем случае реализуется предполагаемая цепочка структурных превращений.

Развитие собирательной рекристаллизации с порообразованием и выделением инородных фаз по границам зерен на последней стадии восстановления структуры также является закономерным. Это релаксационный процесс, обеспечивающий понижение упругой энергии зерен за счет миграции высокоугловых границ, а также диффузионного транспорта инородных атомов и вакансий в границы. Последнее вызвано напряжениями в границах контактирования зерен, способствующими образованию локальных потоков восходящей диффузии (эффект Горского [19]). На присутствие напряжений в границах AlN указывает наличие контуров экстинкции различной мощности в приграничных объемах зерен (см. рис. 6, *e*).

**TiB<sub>2</sub>-материалы.** Деформационная субструктура в зернах образцов этих материалов во многом качественно подобна микроструктуре образцов AlN, полученных при  $P = 5$  ГПа в условиях квазигидростатического сжатия. Основным элементом субструктуры являются петлеобразные дефекты (главным образом незамкнутые) на основе протяженных скоплений дислокаций, подобные наблюдавшимся в зернах AlN. Однако в случае TiB<sub>2</sub> плотность дислокаций в сгущениях ниже (отдельные дислокации в большинстве случаев разрешаются). Зерна TiB<sub>2</sub> фрагментированы за счет наличия петлеобразных дефектов (рис. 7, *a*), а также неоднородных скоплений дислокаций в виде полос скольжения, однако их разориентировка не превышает 2—3° для образцов, полученных при  $t = 180$  с. С ростом длительности  $P$ — $T$ -воздействия (от 180 до 600 с) наблюдается тенденция к увеличению степени фрагментации зерен в образцах. Особенность состоит в том, что такая фрагментация проходит в областях, окаймленных петлеобразными дефектами. При этом в локальных участках образцов, состоящих из деформированных и фрагментированных зерен, появляются также группы зерен с тонкими границами раздела (рис. 7, *b*).

Особенности субструктуры, характерные для образцов, деформированных при различной длительности  $P$ — $T$ -воздействия, определяют также отличия в характере поведения образцов при последующем отжиге при  $T = 1200$  °С. В образцах, деформированных в течение  $t = 180$  с, после такого отжига изменений субструктуры не выявлено. В то же время в образцах с большей длительностью  $P$ — $T$ -воздействия ( $t = 300$  и 600 с) в зернах происходит разрыхление дислокационных скоплений и образование объемных субграниц, формирующихся при упорядочении дислокаций, а также отдельных групп совершенных зерен различных размеров, окаймленных тонкими границами (рис. 8). Отжиг образцов последнего типа при  $T = 1800$  °С приводит также к развитию собирательной

рекристаллизации в большей части объема образцов. Поскольку в исходных деформированных образцах уже имеются области совершенных зерен (рис. 7, б), можно предположить, что при отжиге происходит прежде всего укрупнение таких зерен. Указанные процессы структурных превращений в зернах и образцах в целом проходят крайне неоднородно по объему, что (как уже отмечалось) характерно и для образцов на основе нитрида алюминия.

Изложенные экспериментальные результаты сравнительного изучения структуры сильно деформированных образцов на основе тугоплавких соединений (6Н- и 3СSiC, AlN и TiB<sub>2</sub>) в исходном состоянии и после статического отжига могут служить основой для следующих выводов.

Деформационная субструктура в кристаллах 6Н- и 3СSiC, AlN и TiB<sub>2</sub>, сформированная при высоких температурах и давлениях квазигидростатического и ударного сжатия, является термически нестабильной.

В целом восстановление дефектной субструктуры в исследованных веществах при статическом отжиге сопровождается измельчением эффективного и физического размеров зерен в объемных материалах. Это происходит за счет формирования границ разориентации при дислокационных перестройках и развития первичной рекристаллизации.

Развитие первичной рекристаллизации в указанных материалах проходит пространственно неоднородно по образцу. В большинстве случаев после отжига регистрируется неоднородное структурное состояние: наряду с первично рекристаллизованными областями в образцах имеются сильно деформированные или с различной степенью восстановленной дефектной структуры, а также участки, где прошла собирательная рекристаллизация зерен. Развитие последней может сопровождаться порообразованием в стыках и границах, а также формированием дисперсных выделений на основе примесных элементов, имеющих в исходных порошках (AlN).

Начальная температура восстановления субструктуры зависит от условий деформации (выявлено на примере AlN-материалов, деформированных при квазигидростатическом и ударном сжатии), а механизмы перестройки — от типа субструктуры, определяемого характером трансляционной деформации (выявлено на примере AlN, 6Н- и 3СSiC).

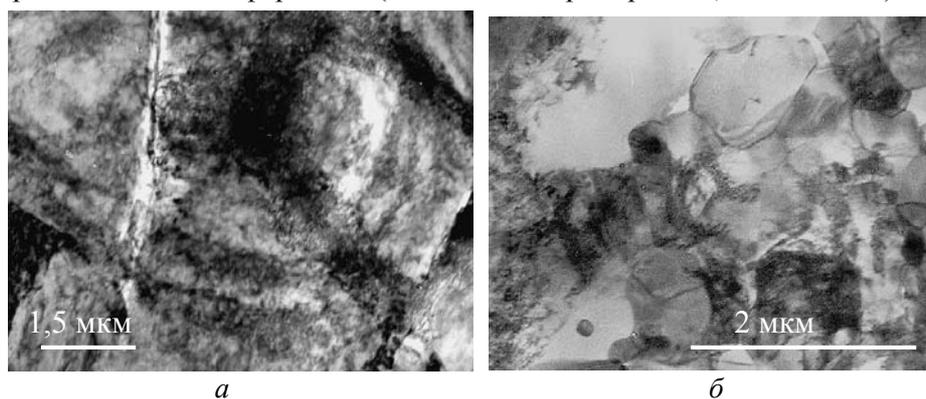
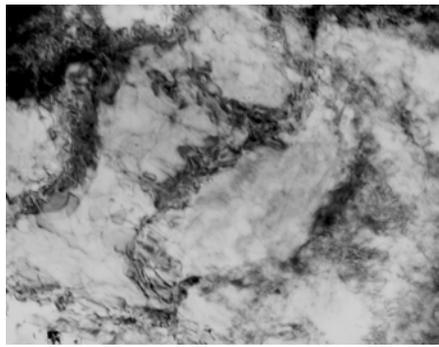
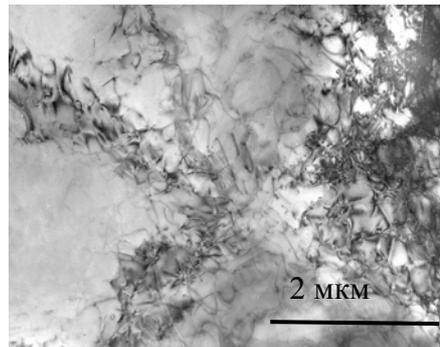


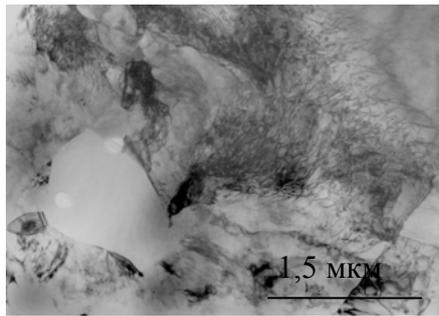
Рис. 7. Типичная исходная деформационная субструктура в зернах образцов TiB<sub>2</sub>, спеченных при  $P = 2,5$  ГПа,  $T = 1200$  °С с различной длительностью: а —  $t = 180$  с, изгибные деформационные контуры; б —  $t = 300$  с, совершенные зерна с тонкими границами в сильно деформированных областях.



*a*



*б*



*в*

Рис. 8. Типичная субструктура в зернах образцов  $\text{TiB}_2$ , отожженных при  $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 2\text{ ч}$  (*a*, *б* — объемные дислокационные субграницы в зернах), и одна из типичных областей микроструктуры образца после отжига при  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{ ч}$  (*в*).

На примере AlN-материалов установлено, что постотжиг скомпактированных в ударных волнах прессовок в среде водорода способствует их уплотнению.

При восстановлении дефектной структуры в зернах AlN в условиях статического постотжига происходят перестройки по таким же механизмам, что и при динамическом восстановлении [20]. Основное различие — образование так называемых ножевых границ разориентации в условиях динамического отжига. Формирование таких границ в металлах определяется действием внешней нагрузки [21].

Приведенные в данном сообщении результаты исследований имеют главным образом качественный характер. Однако они являются подтверждением, что деформационная предобработка материалов ковалентного типа (в виде исходных порошков или прессовок) с применением высоких давлений может использоваться для организации в них при последующем спекании процессов диспергирования зеренной структуры вследствие пластической фрагментации и первичной рекристаллизации. В этом направлении необходимы дальнейшие исследования.

1. Олейник Г. С. Роль высоких давлений в практическом материаловедении керамики // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. — К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. — 2015. — Вып. 18. — С. 162—183.
2. Олейник Г. С. Механизмы первичной рекристаллизации керамических материалов // Порошковая металлургия. — 1998. — № 1/2. — С. 63—77.
3. Кушталова И. Г. Исследование процессов рекристаллизации тугоплавких соединений: Дис. ... канд. техн. наук. — Киев, 1967. — 180 с.
4. Самсонов Г. В. О собирательной рекристаллизации в карбиде циркония / Г. В. Самсонов, С. А. Божко // Изв. вузов. Металлургия. — 1972. — № 2. — С. 96—100.

5. Францевич И. Н. Релаксационные процессы в монокристаллах SiC / И. Н. Францевич, В. А. Кравец, К. В. Назаренко // Физика и техника высоких давлений. — Киев : Наук. думка. — 1982. — № 10. — С. 38—42.
6. Трефилов В. И. Влияние отжига на структуру деформированных кремния и германия / [В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, И. Ф. Казо, И. В. Гриднева] // Металлофизика. — 1980. — 2, № 2. — С. 68—75.
7. Пуарье Ж. П. Ползучесть кристаллов. — М. : Мир, 1988. — 287 с.
8. Олейник Г. С. Эволюция деформационной субструктуры в кристаллах алмаза и алмазоподобных фаз (BN, SiC, AlN) при термобарической обработке / Г. С. Олейник, Н. В. Даниленко // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 1999. — Вып. 10. — С. 106—128.
9. Олейник Г. С. Процессы пластической деформации в керамиках / Г. С. Олейник, Н. В. Даниленко. — Киев, 1997. — 93 с. (Препр. / НАН Украины, Ин-т пробл. материаловедения; № 10).
10. Бритун В. Ф. Механизмы структурных превращений в гексагональном карбиде кремния при высоких давлениях и температурах / В. Ф. Бритун, Г. С. Олейник, А. Н. Пилянкевич // Укр. физ. журн. — 1988. — 33, № 5. — С. 791—794.
11. Кортаев А. Д. Закономерности формирования субструктуры в высокопрочных дисперсно-упрочненных сплавах / [А. Д. Кортаев, А. Н. Тюменцев, В. Г. Гончиков, А. И. Олемский] // Изв. вузов. Физика. — 1991. — № 3. — С. 81—92.
12. Константинова Т. Е. Мезоструктура деформированных сплавов. — Донецк : ДонФТИ НАН Украины, 1997. — 168 с.
13. Владимиров В. И. Ротационная неустойчивость дислокационных структур / В. И. Владимиров, А. Е. Романов // Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации. — Киев : Наук. думка, 1989. — С. 101—140.
14. Олейник Г. С. Структурные превращения в дибориде титана при высоких давлениях и температурах / Г. С. Олейник, Ю. И. Лежненко, В. Ф. Бритун // Сверхтвердые материалы. — 1992. — № 2. — С. 29.
15. Даниленко Н. В. Структурные превращения в поликристаллическом нитриде кремния при высоких давлениях и температурах / Н. В. Даниленко, Г. С. Олейник, Н. П. Семененко // Порошковая металлургия. — 1992. — № 8. — С. 5—10.
16. Олейник Г. С. Структурные перестройки при отжиге деформированного в ударных волнах нитрида алюминия / Г. С. Олейник, Н. В. Даниленко, В. Д. Добровольский // Металлофизика и новейшие технологии. — 1996. — 18, № 9. — С. 63—67.
17. Конева Н. А. Физическая природа стадийности деформации / Н. А. Конева, Э. В. Козлов // Изв. вузов. Физика. — 1990. — № 2. — С. 89.
18. Denanot M. F. Extended defects in sintered AlN / M. F. Denanot, J. Rabier // J. Mater. Sci. — 1989. — 24, No. 5. — P. 1594.
19. Гегузин Я. Е. О проявлении эффекта Горского в пористых порошковых структурах / Я. Е. Гегузин, С. И. Конторович, Е. Д. Щукин // Физика и химия обработки материалов. — 1978. — № 6. — С. 101.
20. Олейник Г. С. Структурные изменения в нитриде алюминия с ростом длительности термобарической обработки / Г. С. Олейник, Н. В. Даниленко, В. Б. Шипило // Физика и техника высоких давлений. — 1996. — 6, № 2. — С. 80—95.
21. Рыбин В. В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. — М. : Металлургия, 1986. — 223 с.

## Термостабільність дуже деформованих неметалічних кристалів при статичному відпалі

Г. С. Олейник, А. В. Котко

*Представлено деякі результати порівняльного електронно-мікроскопічного дослідження субструктури в кристалах (зернах) двох різновидів полікристалічних зразків матеріалів на основі ковалентних речовин 6H- і 3CSiC, AlN, а також TiB<sub>2</sub>. Досліджували зразки, скомпактовані при високих тисках квазігідростатичного та ударного стиснення в сполученні з нагрівом, у вихідному стані та після статичного відпалу при нормальному тиску. Встановлено, що деформаційна субструктура в кристалах є нестабільною при поствідпалі. На прикладі окремих матеріалів показано, що початкова температура відновлення субструктури в кристалах залежить від умов деформації, а механізми її перетворення — від типу субструктури, зумовленої характером ґраткової деформації. В цілому відновлення дефектної субструктури зерен супроводжується подібненням ефективного та фізичного розміру зерен в зразках матеріалів. Це є наслідком розвитку дислокаційного повернення та первинної рекристалізації.*

**Ключові слова:** деформація, субструктура, високий тиск, кристал, зерно, відпал.

## Thermal stability of high-deformed nonmetallic crystals under static annealing

G. S. Oleynik, A. V. Kotko

*The results of comparative electron microscopy investigation for the substructure in crystals (grains) of two types of polycrystalline samples from powders of the covalent substances 6H- and 3CSiC, AlN as well as TiB<sub>2</sub> are presented. The samples were compacted under high pressures of quasi-hydrostatic and shock compression alongside with annealing in the initial state and after static heating under ambient pressure. It has been established that the starting temperature for recovery of deformed substructure in the crystals depends on the deformation conditions whereas the structural mechanisms of the recovery are connected to the type of deformed substructure, which is defined by the peculiarities of the lattice deformation. Generally, defective substructure recovery in the studied materials is accompanied by decrease in the effective and real grain size, which occurs due to rearrangement of dislocations and primary recrystallization.*

**Keywords:** deformation, substructure, high pressure, crystal, annealing.