

**С. Н. Дуб^{1,*}, И. А. Петруша¹, В. М. Бушля², Т. Танигучи³,
В. А. Белоус⁴, Г. Н. Толмачова⁴, А. В. Андреев³**

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

²Университет Лунда, г. Лунд, Швеция

³Национальный институт материаловедения, г. Цукуба, Япония

⁴ННЦ Харьковский физико-технический институт,

г. Харьков, Украина

*sergey-dub@bigmir.net

Теоретическая прочность на сдвиг и зарождение пластической деформации при нанодеформировании кубического нитрида бора

Наноиндентирование в режиме непрерывного контроля жесткости контакта применялось для исследования зарождения пластической деформации при нанодеформировании кубического нитрида бора (сBN), что позволило выявить упругоэластический переход в контакте и измерить предел текучести сBN на наноуровне. Для монокристалла (111) сBN наблюдали резкий упругоэластический переход (pop-in) в результате гомогенного или гетерогенного зарождения дислокаций в свободной от дислокаций области под контактом. Анализ данных, полученных при гомогенном зарождении дислокаций в области контакта, позволил экспериментально оценить теоретическую прочность сBN на сдвиг и его идеальную (упругую) твердость. Для образца мелкозернистого сBN с нанодвойниковой субструктурой наблюдали плавный упругоэластический переход в результате движения и размножения уже существующих в области контакта дислокаций.

Ключевые слова: сBN, механические свойства, наноиндентирование, зарождение дислокаций, теоретическая прочность на сдвиг.

ВВЕДЕНИЕ

Френкель Я. в 1926 году показал, что сдвиговые напряжения, необходимые для зарождения пластического течения в идеальном кристалле, равны $G/2\pi$, где G – модуль сдвига [1]. Такие напряжения обычно называют теоретической прочностью на сдвиг, которая на несколько порядков выше предела текучести реальных металлов. Такое расхождение между пределом текучести реальных и идеальных кристаллических материалов вызвано дефектами кристаллической решетки (в первую очередь дислокациями), которые облегчают зарождение пластической деформации.

Длительное время экспериментальные оценки теоретической прочности на сдвиг были возможны только при испытаниях нитевидных кристаллов диаметров ~ 10 мкм [2]. Испытания на изгиб нитевидных кристаллов металлов показали, что теоретическая прочность на сдвиг равна приблизительно

$G/(10-15)$ [1]. Недавно для получения цилиндрических образцов субмикронного диаметра стали применять фокусированный ионный пучок. Затем такие образцы испытывают на сжатие, что позволяет получать предел текучести материалов на наноуровне [3–5]. Но упомянутые выше методы применимы только для пластичных материалов. Хрупкие материалы при деформировании будут разрушаться до начала пластического течения в образце. Возможен другой подход к механическим испытаниям материалов на наноуровне – уменьшать не размер образца, а размер локально деформированной области на поверхности массивного образца. Для реализации такого подхода применяется наноиндентирование. При наноиндентировании большинство твердых и сверхтвердых материалов деформируются упругопластически и, как правило, без образования трещин. Это позволяет характеризовать как упругие, так и пластические свойства хрупких материалов. Более того, при наноиндентировании можно создать ситуацию, когда размер контакта становится намного меньше среднего расстояния между дислокациями в образце. В этом случае на кривой внедрения индентора наблюдается резкий упругопластический переход (pop-in), вызванный гомогенным или гетерогенным зарождением дислокаций в предварительно свободной от дислокаций области под контактом [6, 7]. Случаи гомогенного зарождения дислокаций позволяют получать экспериментальные оценки теоретической прочности на сдвиг даже для хрупких материалов [8–11].

Исследования зарождения пластического течения при нанодетформировании нанокристаллических материалов только начинаются. Установлено, что упругопластический переход в наноконтакте плавный и pop-in на кривой внедрения индентора отсутствует [12–16]. Зарождение пластической деформации в нанокристаллических материалах не так отчетливо видно на кривой внедрения индентора, как для монокристаллов. Для выявления начала пластической деформации в наноконтакте применяется следующий подход: начальный упругий участок кривой внедрения аппроксимируется степенным уравнением вида $P = \text{const} \cdot h^m$, где P – нагрузка, h – перемещение. Так как форма вершины индентора Берковича близка к сфере, то вначале экспонента m равна 1,5, как это следует из анализа Герца. Как только в контакте начнется пластическая деформация, кривая внедрения станет отклоняться от кривой, прогнозированной уравнением Герца [12–16]. Зная нагрузку зарождения пластической деформации $P_{кр}$ и радиус затупления вершины индентора, можно вычислить критические сдвиговые напряжения, используя анализ Герца. Такой способ позволяет определять предел текучести нанокристаллических материалов на наноуровне (перемещение индентора – 10–30 нм). Однако точность определения нагрузки $P_{кр}$ низкая, поэтому для повышения точности определения нагрузки зарождения пластической деформации в нанокристаллических материалах в данной работе применяли наноиндентирование в режиме непрерывного контроля жесткости контакта (CSM) [17–19].

В поликристаллах кубического нитрида бора (cBN) структурные дефекты, дефекты упаковки, высокоугловые и двойниковые границы обуславливают повышение прочности и твердости материала, поскольку они являются барьерами, препятствующими движению дислокаций. Недавно сообщалось о получении нанодвойникового кубического нитрида бора (nt-cBN) со средней толщиной двойниковых доменов 3,8 нм из исходного турбостратного BN в форме сфероидальных многослойных наночастиц диаметром 30–150 нм [20]. Термобарический эксперимент выполняли с использованием многопуансонного двухстадийного аппарата высокого давления (АВД) большого объема.

Полученные образцы имели форму таблетки диаметром ~ 2 мм при толщине 0,2–0,5 мм. Размеры зерен в исходном материале и nt-cBN близки. Зерна имеют неправильную, но примерно равноосную форму. Твердость по Виккерсу nt-cBN, полученного при температурах 1800–1950 °С и давлении 12–15 ГПа, варьируется в пределах 95–108 ГПа [20, 21].

Имеется только две публикации по изучению механических свойств монокристаллов cBN методом наноиндентирования [22, 23], в которых наблюдали возникновение pop-in на кривой внедрения индентора, что позволило оценить критические сдвиговые напряжения, необходимые для начала пластического течения в cBN. Зарождение пластической деформации при нанодеформировании нанокристаллического cBN остается не исследованным.

Целью настоящей работы было изучение закономерностей упругопластического перехода в контактной области при наноиндентировании образцов cBN с различной степенью совершенства кристаллической структуры. Испытания выполнены на грани (111) монокристалла cBN (совершенная структура) и на полированной поверхности поликристаллического cBN, структура которого по уровню дисперсности приближается к нанозеренному состоянию, обозначенному как n-ng cBN (near-nanograined cBN). Субструктура отдельных зерен в поликристалле характеризуется также наличием нанодвойниковых прослоек. Образец получен при высоком давлении и температуре путем прямого конверсионного спекания (direct conversion sintering (DCS)) массивного образца высокочистого пиролитического нитрида бора с низкой степенью трехмерной упорядоченности графитоподобной структуры.

ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез монокристаллов cBN

Монокристаллы cBN синтезировали в АД типа “белт” с использованием стандартных конструкций ячеек высокого давления и специальных процедур, применяемых на практике в группе исследований при сверхвысоких давлениях Национального института материаловедения (NIMS, Цукуба, Япония). Процесс спонтанного зародышеобразования с последующим ростом кристаллов реализован в ростовой системе B–N–Li при давлении 5,5 ГПа и температуре 1500 °С в течение 17 ч. В результате синтеза были получены кристаллы размером до 2,6 мм с различной степенью морфологического совершенства, включая кристаллы с полиэдрическими полногранными формами. Параметры естественной шероховатости грани (111) cBN оценены с помощью атомно-силового микроскопа (NanoWizard II, JPK Instruments AG). Установлено, что при средней шероховатости поверхности $S_a = 3,28$ нм максимальное значение $S_{max} = 18,7$ нм (усреднение по трем измерениям).

Получение поликристаллического cBN

Исходный высокочистый графитоподобный нитрид бора (p-BN), синтезированный методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) в виде плотных пластин толщиной 1,8–2,2 мм, использовали для получения поликристаллов cBN. Структура p-BN имеет низкую степень трехмерной упорядоченности и по своему строению преимущественно турбостратна. Материал идентифицируется как гетерогенный (бимодальный) с нанодисперсной структурой [24, 25]. Наряду с турбостратной составляющей, доминирующей в p-BN (~ 75 % (по объему)), структура материала включает аморфизированные области, а также отдельные кристаллиты с трехмерно упорядоченной

графитоподобной структурой. Общий интервал размеров кристаллитов в базисной плоскости составляет 5–80 нм, а вдоль призматической – 5–50 нм. Между собой кристаллиты разделены турбостратными прослойками толщиной до 8 нм. Плотность бимодального р-BN обычно лежит в пределах 1,87–2,1 г/см³.

Необходимые условия термобарического воздействия создавали в АД тороидального типа [26]. Вырезанные круглые пластины р-BN помещали в танталовую капсулу, чтобы предотвратить прямой контакт образцов с материалами среды, передающей давление. Пластины разделяли между собой, а также изолировали от стенок капсулы, с помощью графитовых прослоек толщиной ~ 0,2 мм. Микроструктура поликристаллов сBN формировалась в результате прямого твердофазного превращения hBN → сBN, развивающегося в р-BN при давлении $p = 8$ ГПа и температуре $T \sim 2300$ °С в течение 60 с. Использование уникальной конструкции ячейки высокого давления, разработанной в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, позволяет получить одновременно три поликристалла сBN диаметром до 12 мм и высотой ~ 1,4 мм каждый.

Подготовка образцов для исследований состояла в предварительном черновом шлифовании поликристаллов до толщины ~ 1 мм с помощью свободного алмазного абразива на основе микропорошка АСМ 40/28. После этого осуществляли полирование поверхности, используя последовательно алмазосодержащие суспензии с размерами абразивных частиц 9 и 1 мкм. Финишную доводочную операцию выполняли, применяя коллоидный раствор на основе SiO₂ с размером частиц 40 нм. Доводку производили в течение > 1,5 ч при низком ($p = 0,02$ МПа) давлении на образец для удаления приповерхностного слоя материала с микроповреждениями, вызванными шлифованием и полированием. Значения параметров шероховатости S_a и S_{max} подготовленной поверхности по данным атомно-силовой микроскопии составили 4,31 и 22,9 нм соответственно (среднее значение по трем измерениям).

Методы исследования структуры и механических свойств

Структуру образцов исследовали с применением сканирующих электронных микроскопов сверхвысокого разрешения Dual beam FEI Nova NanoLab 600 (“FEI Company”, Нидерланды) и Hitachi SU8010 Cold Field Emission SEM (“Hitachi”, Япония). Низкая электропроводность высокочистого поликристаллического сBN вызывает электронно-индуцированный заряд на поверхности, во избежание которого на нее наносили электропроводное углеродное покрытие. Перед проведением механических испытаний покрытие удаляли.

Механические свойства изучали методом наноиндентирования в режиме CSM на приборе Nano Indenter-G200 (“Agilent Technologies”, США). Этот режим позволяет непрерывно измерять жесткость контакта, что обеспечивает непрерывное измерение упругого модуля E и твердости H в процессе внедрения индентора [17]. Наноиндентирование выполняли индентором Берковича с радиусом затупления вершины $R \approx 230$ нм. Для калибровки функции формы индентора применяли стандартный образец плавленого кварца. На каждом образце наносили по десять отпечатков. Частота сигнала CSM была равна 45 Гц, амплитуда осцилляций – 2 нм. Недавние исследования показали, что наноиндентирование в режиме CSM может исказить результаты измерения твердости образца. Испытания монокристаллов алюминия (твердость $H \approx 0,3$ ГПа) [27] показали, что даже наномасштабные осцилляции вызывают уменьшение твердости образца при перемещениях < 1000 нм. Уменьшение

глубины контакта усиливает этот эффект. Вместе с тем, с увеличением твердости образца влияние осцилляций на результаты испытаний становится менее значительным. Например, для поликристаллического никеля ($H \approx 3$ ГПа), влияние осцилляций на твердость заметно меньше, чем для монокристалла никеля ($H \approx 2$ ГПа) [28]. Для плавленного кварца ($H \approx 9$ ГПа) оба режима нааноиндентирования (квазистатический и CSM) дают один и тот же результат [28]. В связи с этим полагали, что эффект осцилляций на твердость cBN ($H \approx 70$ ГПа) пренебрежимо мал.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура образцов

Монокристаллы cBN. Полученные кристаллы cBN прозрачны, но имеют насыщенную янтарную окраску. Их габитус, как правило, включает зеркально гладкие грани тетраэдра – система плотноупакованных кристаллографических плоскостей {111}, на которых обычно проводятся испытания на твердость (рис. 1).

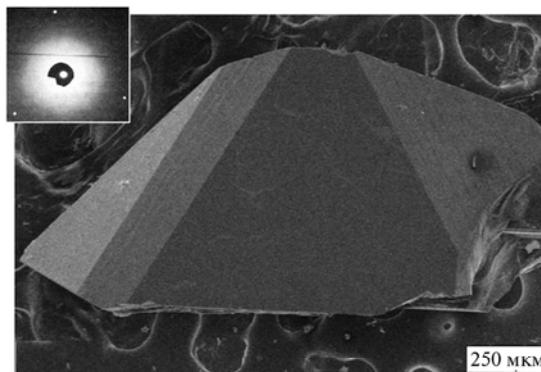


Рис. 1. Монокристалл cBN, синтезированный в системе В–N–Li при $p = 5,5$ ГПа, $T \approx 1500$ °C и $t = 17$ ч; лауэграмма от габитусной грани {111} (вставка).

О высоком совершенстве кристаллической структуры кристаллов свидетельствуют результаты исследований методом Лауэ. Блочное строение, обычно характерное для монокристаллов cBN, не выявлено у кристалла, отобранного для испытаний (см. вставку на рис. 2, а). Рефлексы Лауэ для граней (111) практически не размыты и, следовательно, его кристаллическая структура приближается к идеальной. Можно считать, что среднее значение плотности дислокаций $N \approx 10^5$ см⁻² по аналогии с результатами известных расчетов для совершенных кристаллов алмаза, у которых лауэграмма также состоит из точечных неразмытых рефлексов [29]. При такой плотности дислокаций среднее расстояние между ними равно 30 мкм, что значительно больше размеров отпечатка при нааноиндентировании во время зарождения пластической деформации (~ 1 мкм). Таким образом, можно считать, что при размерах отпечатка < 1 мкм испытанию подвергается идеальная бездефектная кристаллическая структура cBN.

Результаты масс-спектрометрии прозрачных янтарных кристаллов cBN свидетельствуют о наличии в них микропримесей, % (по массе): O – 0,06, C – 0,05, Na – 0,002, Mg – 0,02, Al – 0,003, Si – 0,04, Cl – 0,001, K – 0,003, Ca – 0,001, Fe – 0,003 [30]. Отметим, что реальные кристаллы cBN сформированы пирамидами роста с макронеоднородным распределением примесей (зонально-секториальное строение). В [30] было показано, что примесь преимущест-

венно входит в состав микровключений, захваченных растущим кристаллом из среды кристаллизации. Концентрация изоморфной примеси не существенна, поскольку заметного влияния на значение параметра кристаллической решетки cBN ($a = b = c = 0,36160(3)$ нм) она не оказывает.

Поликристаллический cBN. Как отмечалось выше, прямое конверсионное спекание p-BN завершается образованием поликристаллического cBN при $T \approx 2300$ °С ($p = 8$ ГПа). Плотность поликристалла при этом составляет $d \approx 3,476$ г/см³, что соответствует пористости $\sim 0,46$ %. Структура поликристаллов идентифицирована как близкая к нанокристаллической с размерами зерен в диапазоне от 100 до 400 нм (n-ng cBN). Во всех зернах выявляется характерная субструктура, образованная нанодвойниковыми доменами, толщина которых изменяется от 10 до 60 нм (см. рис. 2, б).

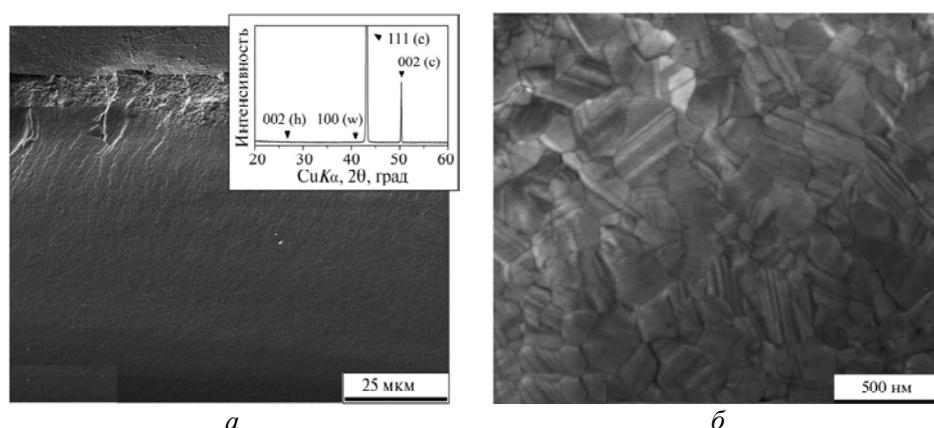


Рис. 2. Структура поликристалла n-ng cBN: а – фрактограмма излома образца с фрагментом рентгеновской дифрактограммы, показывающей полное превращение p-BN \rightarrow cBN при $T \approx 2300$ °С, $p = 8$ ГПа и $t = 60$ с (наиболее интенсивные линии hBN и wBN отсутствуют); б – характерная нанодвойниковая субструктура зерен.

Предполагается, что твердофазное превращение пиролитического материала, завершающееся образованием n-ng cBN, реализуется поэтапно в последовательности $p\text{-BN} \rightarrow \text{hgBN} \rightarrow \text{wBN} \rightarrow \text{cBN}$, которая соответствует принципу альтернативного метастабильного поведения (правило ступеней Оствальда). Трехмерное упорядочение почти турбостратной структуры p-BN, в результате которого образуется гексагональный графитоподобный BN (hgBN) вне области его термодинамической стабильности, обычно наблюдают на стадиях неполного фазового превращения ($T > 1700$ °С) [31]. Данный промежуточный этап превращений способствует появлению метастабильной вюрцитной структуры BN (wBN), образование которой происходит кристаллоориентированно по мартенситному механизму гофрировки слоев гексагонов в трехмерно-упорядоченной структуре hgBN. Далее, при повышенных температурах структура wBN, теряя свою устойчивость, преобразуется в стабильную структуру cBN путем кооперативного движения дефектов упаковки и двойникового, что объясняет наличие пластинчатых нанодвойников типа {111} в зернах n-ng cBN. В частности, ранее установлено, что подобные процессы структурных перестроек происходят и в p-BN на основе ромбоэдрической графитоподобной модификации нитрида бора [32].

По данным масс-спектрального анализа суммарная концентрация микропримесей С, О, F, К, Mg, Mn, Al, Si, Са и Cu в образцах n-ng cBN варьируется

в пределах от сотых до десятых долей % (по массе) [33]. Из анализа уширения рентгеновских дифракционных пиков следует, что деформация решетки cBN, связанная с микроструктурными дефектами, $e = (4,7-7,6) \cdot 10^{-4}$. Параметр решетки $a = 0,36165-0,36171$ нм (метод Ритвельда), что заметно выше стандартного значения $a = 0,36158$ нм (ICDD PDF-2, PDF-card 35-1365).

Отметим также, что n-ng cBN во многом подобен по структуре nt-cBN, полученному с использованием исходного сфероидального турбостратного BN ($T = 1800-1950$ °C, $p = 12-15$ ГПа) [20]. Существенно, однако, что для n-ng cBN ($T \approx 2300$ °C, $p = 8$ ГПа, $t = 60$ с) характерен больший средний размер зерен $\bar{L} \approx 200-250$ нм и ширина нанодвойников $\bar{\delta} \approx 35$ нм. Уменьшение суммарной поверхности границ зерен отвечает переходу системы в состояние с большей термодинамической устойчивостью. Собирательная рекристаллизация в структуре n-ng cBN особенно активна на завершающих этапах твердофазного превращения, осуществляемого при повышенных ($T \approx 2300$ °C) температурах, так как преодоление кинетических барьеров при этом облегчено.

Наноиндентирование

Монокристалл cBN (грань (111)). Для всех отпечатков, сделанных на монокристалле (111) cBN, наблюдается скачкообразное увеличение глубины контакта (pop-in) на 8–11 нм при перемещении ~ 75 нм (рис. 3). После полной разгрузки индентора наблюдается остаточный отпечаток глубиной ~ 70 нм, что указывает на то, что при нагрузке 35 мН в контакте произошла пластическая деформация. Критическая нагрузка $P_{кр}$ образования pop-in изменяется в диапазоне от 5,5 до 10,3 мН. Среднее значение $P_{кр}$ равно $8,3 \pm 1,5$ мН (таблица). Цикл нагружения является полностью обратимым, если испытания проводить при нагрузке $P < P_{кр}$. Следовательно, pop-in на начальном участке внедрения индентора соответствует переходу от упругой к упругопластической деформации в контакте, а кривая внедрения индентора до pop-in является участком упругой деформации. Среднее контактное давление p_{mean} достигает максимального значения в момент образования pop-in на кривой нагружения (см. рис. 3), равного $73,7 \pm 3,9$ ГПа, а верхний предел достигает 80,6 ГПа (см. таблицу). После возникновения pop-in значение p_{mean} уменьшается до 62 ГПа. По данным атомно-силовой микроскопии, вершина индентора Берковича, который применяли при испытаниях, в диапазоне перемещений от 0 до 70 нм близка по форме к сфере с радиусом ~ 230 нм. Максимальные сдвиговые напряжения τ_{max} в контакте для сферического индентора [35] равны

$$\tau_{max} = \frac{1}{2} |\sigma_1 - \sigma_3|, \quad (1)$$

где σ_1 и σ_3 – главные напряжения.

τ_{max} достигают критического значения $\tau_{кр}$ прямо под центром контакта ($r = 0$) на расстоянии $0,48a$ под поверхностью образца (a – радиус контакта) [35]:

$$\tau_{кр} = [0,61 - 0,23(1 + \nu)] p_{max}, \quad (2)$$

где p_{max} – максимальное контактное давление; ν – коэффициент Пуассона. Учитывая, что коэффициент Пуассона для cBN равен 0,12 [20] и что для сферического индентора $p_{max} = 1,5 p_{mean}$, получаем следующее уравнение:

$$\tau_{кр} = 0,528 p_{mean}. \quad (3)$$

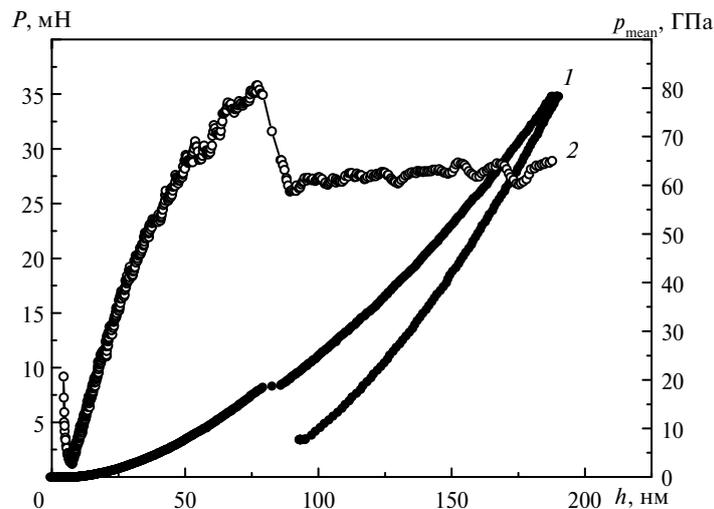


Рис. 3. Наноиндентирование грани (111) монокристалла cBN: 1 – кривая нагрузка–перемещение с отчетливой ступенькой (pop-in), отмечающей начало пластической деформации в контакте; 2 – зависимость среднего контактного давления от перемещения.

Механические свойства образцов cBN с низкой и высокой плотностью структурных дефектов (для сравнения приведены результаты для монокристаллов алюминия, сапфира и алмаза)

Образец	Модуль упругости E , ГПа	Твердость H , ГПа	Нагрузка начала пластической деформации $P_{кр}$, мН	Среднее контактное давление начала пластической деформации $P_{кр}$, ГПа	Критические сдвиговые напряжения $\tau_{кр}$, ГПа	Теоретическая прочность на сдвиг $\tau_{теор}$, ГПа
(111) Al [19]	72	0,36	0,25	4,5	2,1 ($G/12$)	4,1
(0001) сапфир [19]	470	27,8	5,2	47,5	23,8 ($G/7,4$)	26
(111) cBN	960±27	61,8±1,4	8,3±1,5	73,7±3,9	38,9±2,0 ($G/10$)	62
n-ng cBN	971±24	71,1±1,7	2,0±0,4	44,8±5,9	23,7±3,1 ($G/16$)	62
(111) алмаз	1200	115*	–	–	–	85

*Микротвердость по Виккерсу, нагрузка – 5 Н [34].

Как уже отмечалось, p_{mean} начала пластической деформации равно $73,7 \pm 3,9$ ГПа. Отсюда из (3) получаем, что критические сдвиговые напряжения $\tau_{кр}$ при $P = P_{кр}$ для грани (111) cBN равны $38,9 \pm 2,0$ ГПа ($\sim G/10$).

Теоретическая прочность на сдвиг $\tau_{теор}$ cBN равна 62 ГПа ($G/2\pi$, где модуль сдвига G равен 387 ГПа [36]), а теоретическая твердость (среднее контактное давление p_{mean} при сдвиговых напряжениях, равных теоретической прочности на сдвиг) $H_{теор} = 2,2\tau_{теор} = \sim 136$ ГПа [37, 38]. Следовательно, критические сдвиговые напряжения в области контакта при образовании pop-in приближаются к теоретической прочности на сдвиг, а p_{mean} – к теоретической

(упругой) твердости $H_{\text{теор}}$ кубического нитрида бора. Такое механическое поведение cBN вызвано тем, что размер отпечатка в монокристалле при $h < 100$ нм становится намного меньше среднего расстояния между дислокациями. В этом случае велика вероятность, что дислокации (носители пластической деформации) отсутствуют в области контакта. В результате приложенные сдвиговые напряжения под контактом растут с нагрузкой, но пластическая деформация не начинается. Только при нагрузке $P_{\text{кр}}$, при которой критические сдвиговые напряжения приближаются к теоретической прочности cBN на сдвиг, происходит локальная потеря устойчивости кристаллической решетки, гомогенное зарождение первой дислокационной петли и ее лавинообразное размножение.

Твердость грани (111) монокристалла cBN уменьшается до 61,8 ГПа после начала пластической деформации в контакте: это твердость после появления в области контакта дислокаций, образовавшихся при упругопластическом переходе в контакте. Верхний предел p_{mean} при зарождении пластической деформации в контакте (80,6 ГПа) дает экспериментальную оценку максимально возможной твердости грани (111) монокристалла cBN.

Значение критического сдвигового напряжения $\tau_{\text{кр}} = 38,9$ ГПа ($\sim G/10$), полученное для монокристалла cBN, значительно ниже ранее установленного значения 79,5 ГПа ($\sim G/5$) [22]). Столь значительное расхождение, вероятней всего, обусловлено различием радиусов затупления вершин индентора. Как отмечалось, у индентора Берковича $R \approx 230$ нм, тогда как в [22] использовали индентор в форме угла куба с $R \approx 100$ нм.

Поликристаллический n-ng cBN. При наноиндентировании поверхности n-ng cBN глубина внедрения индентора плавно увеличивалась с нагрузкой без возникновения рор-ин на кривой нагружения (рис. 4). Такое поведение обусловлено высоким уровнем дефектности структуры образца. В этой связи можно отметить, что плотность дислокаций в структуре n-ng cBN, исходя из результатов гармонического анализа и метода аппроксимации полуширины физического профиля рентгеновских пиков, оценена значением $N \approx 5,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ [39]. В этих условиях начало пластической деформации в контакте обусловлено движением и размножением уже существующих в области контакта дислокаций, так как даже при перемещении 20–30 нм размер контакта существенно больше среднего расстояния между дислокациями.

На начальном этапе нагружения (см. рис. 4, I) увеличение p_{mean} прямо пропорционально перемещению до $p_{\text{mean}} = 50$ ГПа при нагрузке 2 мН (точка A). Затем темп нарастания p_{mean} постепенно замедляется (участок II). После точки B p_{mean} уже существенно не изменяется (участок III). Подобную зависимость p_{mean} от перемещения ранее наблюдал Д. Тэйбор при внедрении сферического индентора в предварительно пластически деформированный образец малоуглеродистой стали [40]. Наблюдаемая на рис. 4 зависимость p_{mean} от перемещения вызвана сменой режимов деформирования в контакте [40, 41]. По Тэйбору на участке I только упругая деформация имела место в контакте (см. рис. 4, I). В точке A критические сдвиговые напряжения достигают предела упругости и под контактом возникает зона стесненной пластической деформации, со всех сторон окруженная упруго деформированным материалом (см. рис. 4, II). При дальнейшем росте нагрузки размер зоны стесненной пластической деформации растет и в точке B он достигает поверхности образца. В этот момент начинается режим развитой пластической деформации в контакте (см. рис. 4, III).

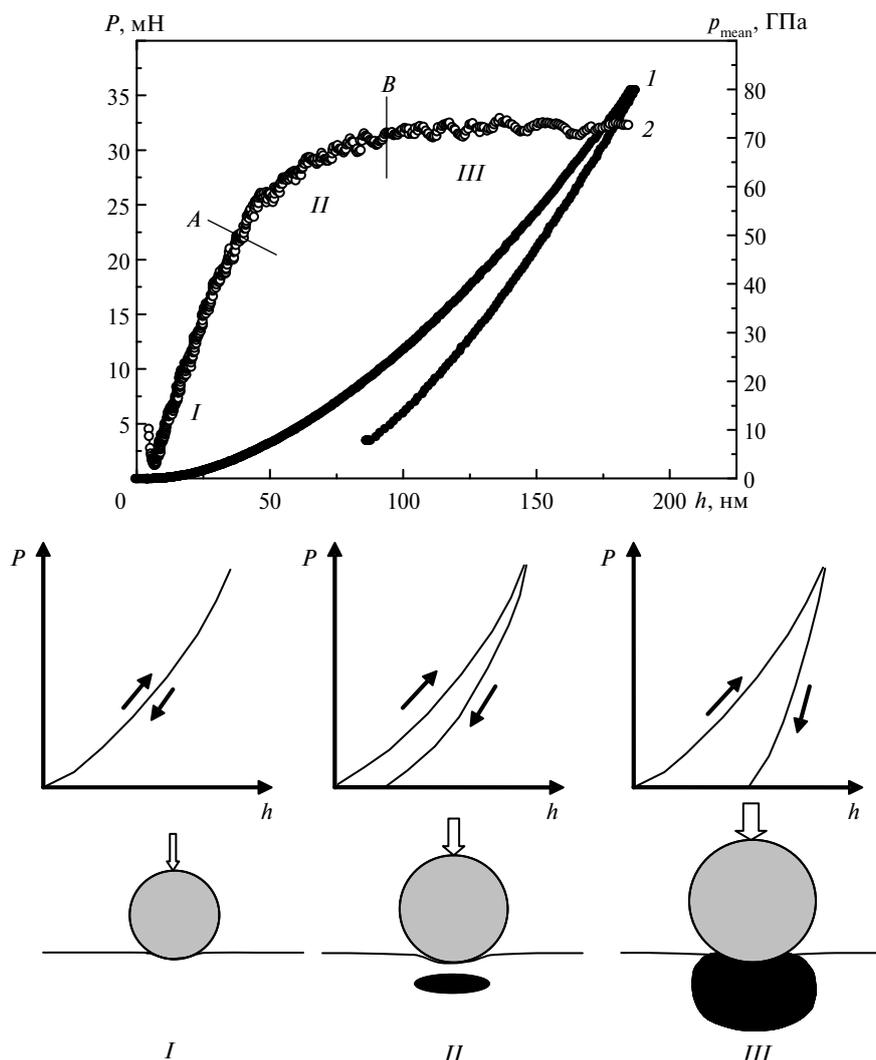


Рис. 4. Диаграмма внедрения индентора (1) и зависимость среднего контактного давления p_{mean} (2) от перемещения h для образца n-ng cBN с высокой плотностью границ зерен и нанодвойников; режимы деформации в контакте: I – упругая деформация (от нуля до точки A); II – стесненная пластическая деформация (A–B); III – развитая пластическая деформация (после точки B).

Для проверки предположения, что в точке A происходит зарождение пластической деформации, были проведены испытания при более низкой, чем в точке A, нагрузке на индентор – $P = 1,7$ мН (рис. 5). Полученные результаты показали, что в этом случае в контактной зоне n-ng cBN деформируется только упруго. Из (3) получаем, что сдвиговые напряжения $\tau_{\text{кр}}$ зарождения пластической деформации в точке A равны $23,7 \pm 3,1$ ГПа ($G/16$), что значительно ниже, чем для монокристалла cBN (см. таблицу). Таким образом, высокая плотность структурных дефектов повышает твердость cBN на стадии развитой пластичности, но облегчает зарождение пластической деформации в контакте при внедрении индентора. Твердость n-ng cBN достигает значения $71,1 \pm 1,7$ ГПа, модуль упругости – 971 ± 24 ГПа. Более высокая твердость n-ng cBN по сравнению с монокристаллом cBN обусловлена высоким уров-

нем дефектности поликристаллической структуры (границы зерен, нанодвойники, дислокации).

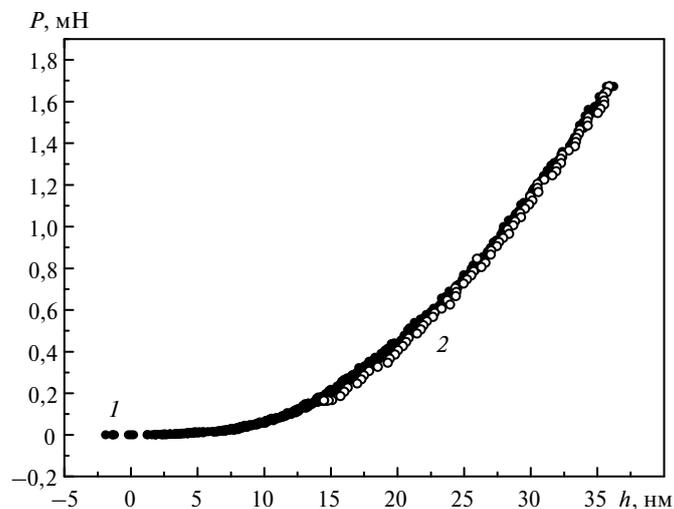


Рис. 5. Режим упругой деформации в контакте при наноиндентировании поликристаллического n-ng cBN: 1 – нагружение индентора; 2 – разгрузка.

Отметим, что модуль упругости поликристаллов в нанокристаллическом состоянии обычно несколько занижен из-за высокой объемной доли некогерентных границ зерен и тройных стыков в структуре. Этот эффект не существен для n-ng cBN с укрупненными зернами ($\bar{L} \approx 200\text{--}250$ нм), поскольку протяженность внутренних совершенных границ рекристаллизационного происхождения в несколько раз меньше, чем у типичных представителей нанокристаллических материалов, в частности типа nt-cBN.

Известно также, что твердость поликристаллического cBN монотонно увеличивается с уменьшением размеров микроструктурных элементов (зерен и/или двойников), что обычно интерпретируют с позиций подхода Холла-Петча [20, 39, 42–44]. В частности, как отмечалось выше, в случае nt-cBN достигается экстремально высокая ($H_V \approx 100$ ГПа) твердость нанокристаллической структуры. При этом трещиностойкость материала ($K_{Ic} = 12,7$ МПа·м^{1/2}) также становится значительно выше трещиностойкости монокристалла cBN ($K_{Ic} = 2,8$ МПа·м^{1/2}) [45]. В последнем случае низкая трещиностойкость кристаллов обусловлена совершенной спайностью сфалеритной структуры по плоскостям ромбододекаэдра. Активной системой скольжения в кристаллах cBN является система $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$, идентификация которой выполнена по результатам исследования специфики микроиндентирования граней (001) и (111) при комнатной температуре [46].

В поликристаллических структурах двойники являются эффективными препятствиями для скольжения мобильных дислокаций, играя роль барьеров, приводящих к скоплению и торможению дислокаций, и, как следствие, к упрочнению материала. Поликристаллический n-ng cBN, близкий к нанокристаллическому по структуре, можно рассматривать как промежуточный материал между монокристаллом и поликристаллическим nt-cBN. В обоих случаях наличие в поликристаллах внутренних границ и нанодвойников различной протяженности приводит к увеличению не только твердости, но и тре-

щиностойкости материалов. Для структуры n-ng cBN, как ранее установлено, характерна величина $K_{Ic} = 6,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [33]. Таким образом, последовательность монокристалл \rightarrow n-ng cBN \rightarrow nt-cBN отвечает структурному упрочнению полученных поликристаллов, причем при этом имеет место эффект одновременного увеличения как твердости, так и трещиностойкости.

В заключение отметим, что применяемый авторами способ получения n-ng cBN предопределяет вполне ощутимые перспективы практического использования полученных поликристаллов в различных областях науки и техники. В частности, известно об определенном позитивном опыте применения подобных материалов в режущем инструменте для прецизионной обработки железистых материалов [47]. Как отмечалось, n-ng cBN, полученный методом DCS из p-BN, является уникальным истинно поликристаллическим материалом с совершенными границами рекристаллизационного происхождения, не содержащим каких-либо связующих фаз. Высокий уровень твердости n-ng cBN, химическая инертность по отношению к железу и повышенная термостойкость, свойственная высокочистым материалам, свидетельствуют также о возможности использования поликристаллов в качестве инденторного материала для высокотемпературных исследований физико-механических свойств разнообразных сталей и сплавов. Ожидается, что n-ng cBN в ряде случаев будет обладать определенными преимуществами как по сравнению с сапфиром, так и алмазом, широко используемым в инденторной технике.

Одна из особенностей применения технологии DCS, адаптированной к возможностям тороидальной системы АД, заключается в высокой производительности процесса получения относительно больших поликристаллов n-ng cBN. Так, за 10 мин общей продолжительности цикла термобарического воздействия получают одновременно 3–4 поликристалла диаметром до 12 мм (рис. 6). Используя в дальнейшем технологию алмазабразивной или лазерной резки из этого количества поликристаллов получают от 72 до 128 разнообразных треугольных элементов (режущих вставок для паяного инструмента).

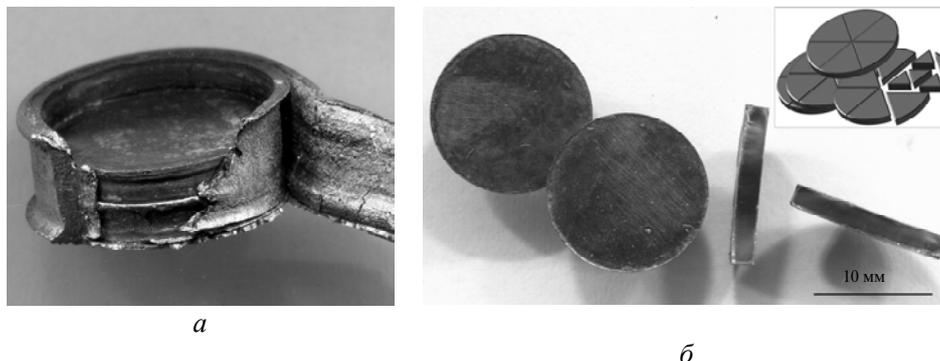


Рис. 6. Поликристаллический n-ng cBN: *а* – демонтаж танталовой капсулы с пакетом образцов после термобарического воздействия в АД тороидального типа; *б* – извлеченные поликристаллы и возможный вариант раскроя пластин при получении вставок для паяного режущего инструмента.

ВЫВОДЫ

Наноиндентирование в режиме CSM применяли для исследования зарождения пластической деформации в образцах cBN, которые существенно отличались совершенством кристаллической структуры. Исследования были выполнены для монокристалла (111) cBN (совершенная структура) и мелко-

зернистого n-ng cBN с нанодвойниковой субструктурой в зернах (высокая степень структурного несовершенства). Высокая плотность границ зерен и нанодвойников привела к повышению твердости n-ng cBN до $71,1 \pm 1,7$ ГПа по сравнению с $61,8 \pm 1,4$ ГПа для монокристалла (111) cBN. При наноиндентировании монокристалла (111) cBN была получена экспериментальная оценка теоретической прочности cBN на сдвиг, равная $38,9 \pm 2,0$ ГПа ($\sim G/10$). Было показано, что структурные дефекты снижают предел текучести cBN на стадии зарождения пластической деформации при внедрении индентора. С другой стороны, дислокационные ассоциации (границы зерен и двойников) существенно повышают твердость cBN на стадии развитого пластического течения в контакте.

Авторы выражают благодарность Sustainable Production Initiative (SPI), Швеция за частичную финансовую поддержку.

Наноіндентування у режимі неперервного контролю жорсткості контакту застосовували для дослідження зародження пластичної деформації при нанодеформуванні кубічного нітриду бору (cBN), що дозволило виявити пружно-пластичний перехід у контакт та виміряти границю плинності на нанорівні. Для монокристалу (111) cBN спостерігали різкий пружно-пластичний перехід (pop-in) внаслідок гомогенного або гетерогенного зародження дислокацій у вільній від дислокацій області під контактом. Аналіз даних, отриманих при гомогенному зародженні дислокацій в області контакту, дозволив експериментально оцінити теоретичну міцність cBN на зсув та його ідеальну (пружну) твердість. Для зразка дрібнозернистого cBN з нанодвійниковою субструктурою спостерігали плавний пружно-пластичний перехід внаслідок руху та розмноження вже існуючих в області контакту дислокацій.

Ключові слова: cBN, механічні властивості, наноіндентування, зародження дислокацій, теоретична міцність на зсув.

Nanoindentation in continuous stiffness measurement mode (CSM) was used to study onset of plasticity in nanodeformation of cubic boron nitride (cBN). Nanoindentation in CSM mode allow us to observe elastic-plastic transition in the contact and to measure the yield strength of cBN at the nanoscale. Sharp elastic-plastic transition in results of heterogeneous or homogeneous dislocation nucleation in previously dislocation-free region under the contact was observed for (111) cBN single crystal. Analysis of data for homogeneous dislocation nucleation allow us to obtain experimental estimates of cBN theoretical shear strength and ideal (elastic) hardness. Smooth elastic-plastic transition in results of propagation and multiplication of already existing in the region of contact dislocations was observed for fine-grained cBN with nanotwined substructure.

Keywords: cBN, mechanical properties, nanoindentation, dislocation nucleation, theoretical shear strength.

1. Келли А. Высокопрочные материалы. – М.: Мир, 1976. – 261 с.
2. Бережкова Г. В. Нитевидные кристаллы. – М.: Наука, 1969. – 155 с.
3. Bei H., Shim S., George E. P. et al. Compressive strengths of molybdenum alloy micro-pillars prepared using a new technique // Scripta Mater. – 2007. – **57**. – P. 397–400.
4. Nadgorny E. M., Dimiduk D. M., Uchic M. D. Size effects in LiF micron-scale single crystals of low dislocation density // J. Mater. Res. – 2008. – **23**. – P. 2829–2835.
5. Dehm G. Miniaturized single-crystalline fcc metals deformed in tension: new insights in size dependent plasticity // Progress Mater. Sci. – 2009. – **54**. – P. 664–688.
6. Michalske T. A., Houston J. E. Dislocation nucleation at nano-scale mechanical contacts // Acta Mater. – 1998. – **46**. – P. 391–396.
7. Zbib A. A., Bahr D. F. Dislocation nucleation and source activation during nanoindentation yield points // Metal. Mater. Trans. – 2007. – **38A**. – P. 2249–2255.
8. Zhao X. F., Langford R. M., Shapiro I. P., Xiao P. Onset plastic deformation and cracking behavior of silicon carbide under contact load at room temperature // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – **94**. – P. 3509–3514.

9. Wasmer K., Gassilloud R., Michler J. Analysis of onset of dislocation nucleation during nanoindentation and nanoscratching of InP // *J. Mater. Res.* – 2012. – **27**. – P. 320–329.
10. Дуб С. Н., Лобода П. И., Богомол Ю. И. и др. Механические свойства нитевидных кристаллов HfB₂ // *Сверхтв. матер.* – 2013. – № 4. – С. 51–62.
11. Zhang Z.Y., Yang S., Xu C. G. *et al.* Deformation and stress at pop-in of lithium niobate induced by nanoindentation // *Scr. Mater.* – 2014. – **77**. – P. 56–59.
12. Chen J., Wang W., Qian L. H., Lu K. Critical shear stress for onset of plasticity in a nanocrystalline Cu determined by using nanoindentation // *Ibid.* – 2003. – **49**. – P. 645–650.
13. Lilleoden E.T., Nix W.D. Microstructural length-scale effects in the nanoindentation behavior of thin gold films // *Acta Mater.* – 2006. – **54**. – P. 1583–1593.
14. Wang Y., Tam E., Shen Y. G. An investigation on the onset of plastic deformation of nanocrystalline solid solution Ti–Al–N films // *Eng. Fract. Mech.* – 2008. – **75**. – P. 4978–4984.
15. Wang Y., Tam P. L., Shen Y. G. Behavior of Ti_{0.5}Al_{0.5}N thin film in nanoscale deformation with different loading rates // *Thin Solid Films.* – 2008. – **516**. – P. 7641–7647.
16. Lozano-Mandujano D., Zarate-Medina J., Morales-Estrella R., Munoz-Saldan J. Synthesis and mechanical characterization by nanoindentation of polycrystalline YAG with Eu and Nd additions // *Ceram. Int.* – 2013. – **39**. – P. 3141–3149.
17. Hay J., Agee P., Herbert E. Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing // *Exp. Tech.* – 2010. – N 3. – P. 86–94.
18. Иващенко В.И., Дуб С.Н., Скрынский П.Л. и др. Nb–Al–N-тонкие пленки: структурный переход от нанокристаллического твердого раствора nc-(Nb,Al)N к нанокompозиту pc-(Nb,Al)N/a-AlN, // *Сверхтвердые материалы.* – 2016. – № 2. – С. 40–54.
19. Дуб С. Н., Бражкин В. В., Белоус В. А. и др. Сравнительное наноиндентирование монокристаллов твердых и сверхтвердых оксидов // *Там же.* – 2014. – № 4. – С. 3–21.
20. Tian Y., Xu B., Yu D. *et al.* Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride // *Nature.* – 2013. – **493**. – P. 385–388.
21. Dubrovinskaja N., Dubrovinsky L. Controversy about ultrahard nanotwined cBN // *Nature.* – 2013. – **502**. – P. E1–E3.
22. Goken M., Kempf M. Pop-ins in nanoindentations – the initial yield point // *Z. Metallkd.* – 2001. – **92**. – S. 1061–1067.
23. Zerr A., Kempf M., Schwarz M. *et al.* Elastic moduli and hardness of cubic silicon nitride // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2002. – **85**. – P. 86–90.
24. Дедков В. С., Иванов Ю. Ф., Лопатин В. В., Шарупин Б. Н. Особенности строения пиролитического нитрида бора // *Кристаллография.* – 1993. – **38**, вып. 2. – С. 217–222.
25. Lopatin V. V., Ivanov Yu. F., Dedkov V. S. Structure-diffraction analysis of nanometer-sized polycrystals // *J. Nanostructured Mater.* – 1994. – **4**. – P. 669–676.
26. Khvostantsev L. G., Slesarev V. N. Large-volume high-pressure devices for physical investigations // *UFN.* – 2008. – **51**. – P. 1059–1063.
27. Siu K. W., Ngan A. H. W. The continuous stiffness measurement technique in nanoindentation intrinsically modifies the strength of the sample // *Phil. Mag.* – 2013. – **93**. – P. 449–467.
28. Cordill M. J., Moody N. R., Gerberich W. W. Effects of dynamic indentation on the mechanical response of materials // *J. Mater. Res.* – 2008. – **23**. – P. 1604–1613.
29. Белянкина А. В., Созин Ю. И., Петруша И. А. Исследование монокристаллов сфалеритного нитрида бора // *Синтет. алмазы.* – 1978. – Вып. 4. – С. 13–17.
30. Solozhenko V. L., Chernyshev V. V., Fetisov G. V., *et al.* Structure analysis of the cubic boron nitride crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1990. – **51**. – P. 1011–1012.
31. Нукишина М. В., Иценко П. П. Устойчивость наноструктуры пиролитического нитрида бора в условиях термобарического воздействия // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2009. – **7**, № 2. – С. 505–516.
32. Britun V. F., Kurdyumov A. V., Petrusha I. A. The rBN–hBN–wBN–cBN crystal-oriented transformations in pyrolytic BN // *J. Superhard Materials.* – 2000. – **22**, N 2. – P. 1–5.
33. Dub S. N., Petrusha I. A. Mechanical properties of polycrystalline cBN obtained from pyrolytic gBN by direct transformation technique // *High Press. Res.* – 2006. – **26**. – P. 71–77.
34. Solozhenko V. L., Dub S. N., Novikov N. V. Mechanical properties of cubic BC₂N, a new superhard phase // *Diamond Relat. Mater.* – 2001. – **10**. – P. 2228–2231.
35. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. – М.: Мир, 1989. – 510 с.
36. Brazhkin V. V., Alexander G. L., Hemley R. J. Harder than diamond: dreams and reality // *Phil. Mag. A.* – 2002. – **82**. – P. 231–253.

37. *Davies R. M.* The Determination of static and dynamic yield stresses using a steel ball // Proc. R. Soc. London Ser. A. – 1949. – **197**. – P. 416–432.
38. *Dub S. N., Lim Y. Y., Chaudhri M. M.* Nanohardness of high purity Cu (111) single crystals: The effect of indenter load and prior plastic sample strain // J. Appl. Phys. – 2010. – **107**, art. 043510.
39. *Нікішина М. В., Білявіна Н. М., Барсукова Т. П. и др.* Залежність твердості чистих полікристалічних матеріалів кубічного нітриду бору від структурних параметрів // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 299–304.
40. *Tabor D.* Hardness of metals. – Oxford: Clarendon Press, 1951. – 175 p.
41. *Song Z., Komvopoulos K.* Elastic-plastic spherical indentation: Deformation regimes, evolution of plasticity, and hardening effect // Mech. Mater. – 2013. – **61**. – P. 91–100.
42. *Dubrovinskaia N., Solozhenko V. L., Dmitriev V. et al.* Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness // Appl. Phys. Lett. – 2007. – **90**, art. 101912.
43. *Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Le Godec Y.* Creation of nanostuctures by extreme conditions: high-pressure synthesis of ultrahard nanocrystalline cubic boron nitride // Adv. Mater. – 2012. – **24**. – P. 1540–1544.
44. *Sumiya H., Ishida Y., Arimoto K., Harano K.* Real indentation hardness of nanopolycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering under HPHT // Diamond Relat. Mater. – 2014. – **48**. – P. 47–51.
45. *Новиков Н. В., Дуб С. Н., Мальнев В. И.* Микротвердость и трещиностойкость монокристаллов кубического нитрида бора // Сверхтв. материалы – 1983. – № 5. – С. 16–20.
46. *Brookes C. A., Hooper R. M., Lambert W. A.* Identification of slip systems in cubic boron nitride // Phil. Mag. A. – 1983. – **47**. – L. 9–L. 12.
47. *Fujisaki K., Yokota H., Furushirod N. et al.* Development of ultra-fine-grain binderless cBN tool for precision cutting of ferrous materials // J. Mater. Proc. Technol. – 2009. – **209**. – P. 5646–5652.

Поступила 15.10.16