

УДК 621.726:669.018.45:533.92

**С. Н. Дуб^{1,*}, С. М. Сичкар², В. А. Белоус³,
Г. Н. Толмачева³, П. И. Лобода⁴, Ю. И. Богомол⁴,
Г. П. Кислая⁴**

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина

²Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова, Киев, Украина

³Национальный научный центр “Харьковский физико-
технический институт”, Харьков, Украина

⁴Национальный технический университет Украины
“Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского”,
Киев, Украина

*sergey-dub@bigmir.net

Механические свойства монокристаллов диборидов переходных металлов TMB_2 ($TM = Sc, Hf, Zr, Ti$). Эксперимент и теория

Методом наноиндентирования экспериментально исследовано механическое поведение нитевидных кристаллов TMB_2 ($TM = Sc, Hf, Zr, Ti$) диаметром 10–20 мкм в направленно армированных керамиках LaB_6-TMB_2 . Для всех исследованных образцов наблюдали резкий упругопластический переход при внедрении индентора (pop-in), вызванный зарождением дислокаций под отпечатком в предварительно свободной от дислокаций области. Впервые получена экспериментальная оценка теоретической прочности на сдвиг для этих материалов. Теоретически рассчитаны зонная структура и тип межатомных связей для TMB_2 ($TM = Sc, Zr, Hf, Ti$). Проведен анализ влияния электронной структуры на механические свойства диборидов переходных металлов.

Ключевые слова: керамические эвтектические композиты, бориды, наноиндентирование, теоретическая прочность на сдвиг, электронная структура.

ВВЕДЕНИЕ

В современном материаловедении наноиндентирование широко применяется для измерения твердости H и модуля упругости E материалов на наномасштабном уровне. Обычно с этой целью применяют квазистатическое наноиндентирование. В этом случае для нахождения H и E при максимальной нагрузке на индентор анализируют кривую разгрузки [1]. В последние годы все чаще применяют наноиндентирование в режиме непрерывного контроля жесткости контакта (continuous stiffness measurement – CSM) [2]. Такие испытания позволяют отслеживать зависимость среднего контактного давления p_{mean} от перемещения h на участке внедрения индентора. В результате появляется возможность наблюдать процесс зарождения пластической деформации в наноконтакте, определять параметры упругопластического перехода, измерять предел текучести материалов на наноуровне.

© С. Н. ДУБ, С. М. СИЧКАР, В. А. БЕЛОУС, Г. Н. ТОЛМАЧЕВА, П. И. ЛОБОДА, Ю. И. БОГОМОЛ,
Г. П. КИСЛАЯ, 2017

Но возможности наноиндентирования не исчерпываются измерением твердости и модуля упругости материалов. Наноиндентирование позволяет проводить испытания при таких низких нагрузках, при которых размер отпечатка становится намного меньше среднего расстояния между дислокациями в монокристалле. В этом случае на кривой внедрения индентора при перемещениях меньше 100 нм наблюдается резкий упругопластический переход в контакте (*pop-in*), вызванный зарождением дислокаций под отпечатком в предварительно свободной от дислокаций области при сдвиговых напряжениях τ_c , близких к теоретической прочности на сдвиг τ_T [3–5]. Таким образом, наноиндентирование при сверхмалых глубинах отпечатков позволяет исключить влияние дислокаций и исследовать механические свойства материалов с квазисовершенной кристаллической решеткой, в том числе и получить экспериментальную оценку теоретической прочности на сдвиг при испытаниях массивных образцов хрупких материалов. Раньше такие результаты можно было получить только при испытаниях нитевидных кристаллов пластичных материалов.

В настоящее время механические свойства на наноуровне хорошо изучены для монокристаллов металлов, а для монокристаллов тугоплавких соединений – значительно слабее. Исследовано механическое поведение на наноуровне монокристаллов сапфира [6–8], окиси магния [9, 10] и гексаборида лантана [11, 12]. Для диборидов переходных металлов (transition metal – ТМ) образование *pop-in* на кривой внедрения индентора наблюдали только для крупнозернистого поликристаллического ZrB_2 [13] и монокристалла (0001) HfB_2 [14, 15].

В данной работе методом наноиндентирования изучены механические свойства нитевидных монокристаллов ScB_2 , ZrB_2 , TiB_2 диаметром 10–20 мкм. Испытания проводили на поперечных срезах волокон диборидов в направлении закристаллизованных эвтектических керамических сплавах LaB_6 – TMB_2 . Проведено сравнение с результатами наноиндентирования нитевидных кристаллов HfB_2 , полученными авторами ранее [15].

Немаловажным является и теоретический анализ полученных результатов. Используя результаты зонных расчетов, получены четкие корреляции между типами межатомных связей (ионные/ковалентные) и относительными значениями твердости для TMB_2 . При этом была также объяснена не очевидная, на первый взгляд, ситуация, при которой модуль упругости и твердость для разных TMB_2 варьируются несинхронно.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Направлено армированные эвтектические композиты LaB_6 – TMB_2 выращивали способом бестигельной зонной плавки пористых прессовок [16]. В качестве исходных использовали порошки ScB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , TiB_2 и LaB_6 Донецкого завода химреактивов, Украина, с чистотой 98 % (по массе) и средним диаметром частиц ~ 4 мкм. Смеси порошков LaB_6 – TMB_2 (ТМ = Sc, Hf, Zr, Ti) в эвтектическом соотношении [17] готовили семикратным протираем через сито с размером ячеек 50 мкм. В качестве пластификатора использовали 2,5 %-ный водный раствор поливинилового спирта. Заготовки диаметром 10 мм и длиной 145 мм прессовали на гидравлическом прессе под давлением 50 МПа и сушили в вакуумном шкафу при 100 °С. После сушки образцы помещали в модифицированную высокочастотную установку Кристалл 206 с индукционным нагревом. Полученную заготовку закрепляли в нижнем держателе, а заправку – в верхнем. В качестве заправки использовали монокри-

сталл LaB_6 с кристаллографической ориентацией $\langle 100 \rangle$. Зонную плавку проводили при избыточном давлении 1 атм в атмосфере гелия. Монокристаллы композитов $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ выращивали со скоростью 2 мм/мин. Выращенные кристаллы разрезали на электроэрозионном станке на пластины диаметром 5 мм и высотой 2 мм в поперечном к выращиванию направлении, которое отвечает плоскости (100) матричной фазы LaB_6 для композитов. Поверхность образцов подготавливали к испытаниям тонкой механической полировкой с использованием оборудования фирмы Buehler. Таким способом были получены поперечные срезы следующих направленно закристаллизованных эвтектических композитов: $\text{LaB}_6\text{-ScB}_2$, $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ и $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.

Механические испытания проводили на приборе Nano Indenter G200 (“MTS Systems Corporation”, Oak Ridge, USA). Применяли индентор Берковича с радиусом затупления ~ 230 нм. Нагрузка на индентор росла до тех пор, пока не достигалась глубина 200 нм. Это соответствовало нагрузке $\sim 20\text{--}25$ мН. Нагрузку на индентор увеличивали таким образом, чтобы скорость деформации в отпечатке $\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$ (h – перемещение вершины индентора)

была постоянной и равной $0,05 \text{ с}^{-1}$. Испытания проводили с применением приставки для непрерывного контроля жесткости контакта, что позволяло контролировать зависимость твердости и модуля упругости от глубины отпечатка [2]. Для каждого образца $\text{LaB}_6\text{-TMB}_2$ наносили отпечатки в крупное монокристаллическое включение TMB_2 размером 10–20 мкм (рис. 1). Каждый результат – это среднее по 5–9 отпечаткам.

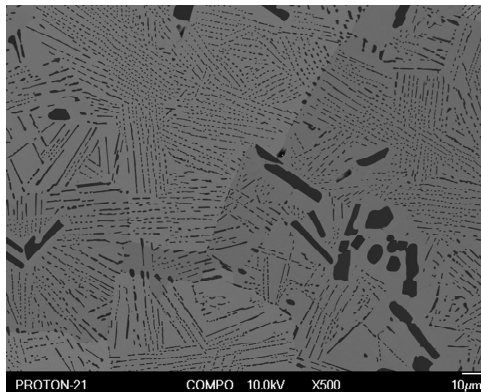


Рис. 1. Микроснимки поверхности образца эвтектического композита $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$: зерна HfB_2 (темные) и матрица LaB_6 (более светлые участки); видны малоугловые границы между блоками.

ТЕОРИЯ

Расчеты электронной структуры и физических свойств TMB_2 диборидов были выполнены с использованием метода FPLMTO [18]. Использовали Пердю-Ванг параметризацию обменно-корреляционного потенциала в общем градиентном приближении (GGA). Из-за очень схожих электронных свойств изоэлектронных и изоструктурных TiB_2 , ZrB_2 и HfB_2 (см., например, [18] и [19]), при обсуждении полученных результатов достаточно провести сравнительный анализ между HfB_2 и ScB_2 . Полуостовные $5s$ - и $5p$ -состояния HfB_2 (полуостовные $3s$ - и $3p$ -состояния ScB_2 соответственно) рассматривали как валентные состояния, но в отдельных энергетических “окнах”. Изменения

плотности заряда и потенциала были разложены по сферическим гармоникам внутри МТ-сферы, а также по 2894 плоским волнам в межсферном пространстве с максимальной энергией 1204,5 эВ для HfB₂. Что касается области внутри сфер МТ, использовали *3k-spd* ЛМТО базисные наборы для энергий -1,36, -13,6 и -34 эВ с одноцентровым разложением внутри МТ-сфер вплоть до $l_{\max} = 6$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Состав и структура образцов

Микроструктура композитов представляет собой матрицу из монокристалла LaB₆, в которой расположены тонкие волокна монокристаллов TiB₂, ZrB₂, HfB₂ и ScB₂ диаметром около 0,5–1,0 мкм (см. рис. 1). Иногда встречаются и более крупные (10–20 мкм) включения MeB₂ (см. рис. 1), на которых и проводили наноиндентирование. По данным Оже-спектроскопии [14], для монокристалла LaB₆-HfB₂ наблюдали незначительную сверхстехиометрию по бору как для включения диборида гафния (отношение В/Hf равно 2,15±0,04), так и для матрицы гексаборида лантана (отношение В/La равно 6,35±0,11). При этом в волокнах диборидов в керамическом композите отсутствовала примесь лантана, а в матрице LaB₆ не наблюдали примесь переходных металлов [14]. По данным ПЭМ, которые были получены авторами в предыдущих работах [20, 21], в диборидных волокнах направленно армированных композитов LaB₆-TiB₂ и LaB₆-ZrB₂ дислокации не выявляются, что указывает на их высокое структурное совершенство. Дислокации в волокнах появлялись только после пластической деформации этих материалов при температурах выше 1200–1400 °С [20, 22].

Зарождение пластичности при наноиндентировании монокристаллов диборидов переходных металлов

Типичная диаграмма внедрения индентора для нитевидного монокристалла (0001) ScB₂ приведена на рис. 2. На начальном участке кривой внедрения для всех отпечатков в ScB₂ на глубине ~ 70 нм наблюдали образование скачка деформации – резкое увеличение глубины отпечатка на 30 нм за доли секунды (*pop-in*). Среднее значение нагрузки P_c при возникновении скачка деформации на кривой внедрения было равно 3,9±1,2 мН. По данным, полученных с применением приставки CSM была определена зависимость среднего контактного давления (СКД) от перемещения для монокристалла ScB₂ (см. рис. 2). Видно, что СКД достигает максимального (47,6 ГПа) значения перед образованием *pop-in* на кривой внедрения индентора. Если проводить испытания при нагрузке меньшей P_c , то наблюдается чисто упругая диаграмма нагружения – участки роста нагрузки и ее снижения накладываются друг на друга [14, 15]. Следовательно, кривая внедрения индентора до *pop-in* – четко выраженный участок упругой деформации в контакте, а сам *pop-in* – резкий упругопластический переход в контакте, после которого начинается пластическая деформация под индентором.

По данным атомно-силовой микроскопии вершина используемого при испытаниях пирамидального индентора Берковича в диапазоне глубин от 0 до 35 нм имеет форму сферы с радиусом ~ 230 нм [23], поэтому для анализа начального упругого участка можно применить теорию Герца. Так как для сферического индентора упругий прогиб на краю отпечатка равен половине перемещения, то решения упругой задачи Герца можно применять при пере-

мещениях до 70 нм. Для сферического индентора максимальные сдвиговые напряжения в контакте равны [24]

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

где σ_1 и σ_3 – главные напряжения. τ_{\max} достигает наибольшего значения прямо под центром контакта ($r = 0$) на расстоянии равном $0,48$ радиуса контакта a под поверхностью образца [24]:

$$\tau_c = [0,61 - 0,23(1 + \nu)] p_{\max} \approx 0,47 p_{\text{mean}}, \quad (2)$$

где p_{mean} – СКД при упругом контакте жесткой сферы с плоской поверхностью. Как уже отмечалось, СКД в момент резкого упругопластического перехода равно $47,6$ ГПа (см. рис. 2). Отсюда из уравнения (2) получаем, что сдвиговые напряжения τ_c , при которых происходит зарождение пластической деформации, для монокристалла ScB_2 равны $20,4 \pm 3,5$ ГПа (таблица).

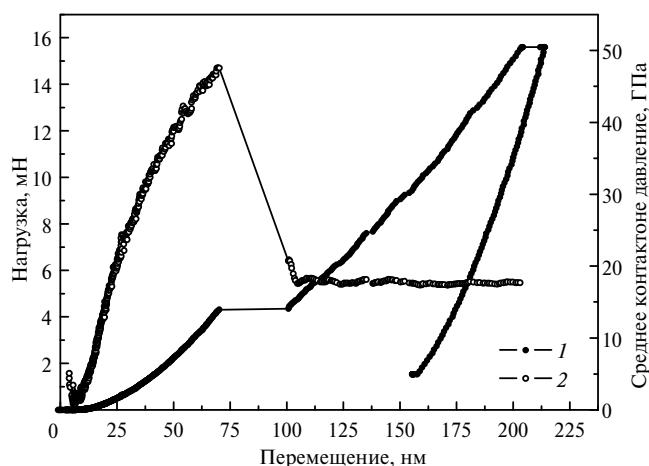


Рис. 2. Диаграмма внедрения индентора Берковича (1) и зависимость СКД от перемещения индентора (2) для нитевидного монокристалла ScB_2 .

После образования *pop-in* СКД (твердость по Мейеру) быстро падает до 19 ГПа и остается постоянным при увеличении перемещения индентора до 200 нм (см. рис. 2). Этот участок диаграммы применяли для определения твердости и модуля упругости. Подобное механическое поведение в диапазоне перемещений индентора Берковича от 0 до 200 нм наблюдали для всех испытанных образцов боридов TMb_2 . Результаты механических испытаний нитевидных кристаллов диборидов скандия, циркония, гафния и титана, а также гексаборида лантана (матрица) в армированных керамиках LaB_6 – TMb_2 , приведены в таблице.

Электронная структура диборидов TMb_2

Дибориды переходных металлов формируются переходными элементами III–VI групп таблицы Менделеева (Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb и др.) и имеют слоистую гексагональную структуру C_{32} типа AlB_2 с пространственной группой симметрии $R\bar{6}/mmm$ (номер 191). Это простая шестиугольная решетка, в которой плотно упакованные слои переходных металлов равномерно чередуются с графитоподобными слоями из атомов бора (рис. 3). Отметим, что эти дибориды нельзя рассматривать как классические слоистые структуры, по-

сколькx межслойное взаимодействие довольно сильное, несмотря на то, что металлические слои чередуются со слоями бора в их кристаллической структуре. Атомы бора расположены по углам шестиугольника рядом с тремя ближайшими соседними атомами бора в каждой плоскости, атомы металлов – непосредственно над и под центрами каждого шестиугольника из атомов бора – точно посередине между смежными слоями бора. Каждый атом переходного металла имеет двенадцать ближайших соседних атомов бора и восемь ближайших соседних атомов переходных металлов (шесть на металлической плоскости и два на оси, перпендикулярной рассматриваемой металлической плоскости). Существует всего одна конфигурация элементарной ячейки, а сам кристалл имеет простую гексагональную симметрию ($D6h$). Выбирая соответствующим образом примитивные векторы решетки, атомы можно расположить в следующих позициях в элементарной ячейке: ТМ (0, 0, 0), В (1/3, 1/6, 1/2) и В (2/3, 1/3, 1/2). Расстояние между атомами переходных металлов равно c .

Твердость, модуль упругости и параметры упругопластического перехода при наноиндентировании однородных монокристаллов и зерен диборидов эвтектического композита (001) LaB_6 - TMB_2

Образец	Фаза	H , ГПа	E , ГПа	Критическая нагрузка P_c , мН	СКД при образовании <i>pop-in</i> , ГПа	Критическое сдвиговое напряжение τ_c , ГПа	Модуль сдвига G , ГПа	$G/2\pi$, ГПа
Матрица								
(001) LaB_6	LaB_6	28,9±0,8	409±7	2,1±0,5	36,2±3,8	16,8±1,7 ($G/8,5$)	144	22,9
Нитевидные кристаллы в эвтектических композитах LaB_6 - TMB_2								
LaB_6 - ScB_2	ScB_2	19,4±1,0	440±17	3,9±1,2	44,0±7,5	20,4±3,5 ($G/9$)	180	28,7
LaB_6 - ZrB_2	ZrB_2	27,1±1,5	564±14	8,8±2,1	57,3±3,8	26,6±1,8 ($G/8,4$)	221 [28]	36,1
LaB_6 - HfB_2 [15]	HfB_2	33,7±2,0	602±18	9,8±2,6	64,0±4,1	29,8±1,9 ($G/7,6$)	228 [28]	36,1
LaB_6 - TiB_2	TiB_2	39,6±1,6	619±32	7,7±0,5	61,0±5,1	28,4±2,4 ($G/9$)	259 [29]	41,2

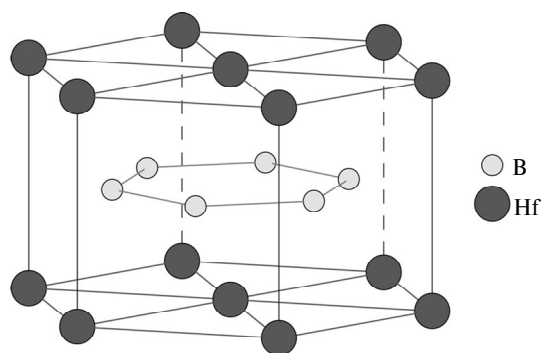


Рис. 3. Элементарная ячейка диборида гафния.

Парциальные плотности состояний для HfB_2 показаны на рис. 4. Состояния $4f_{5/2,7/2}$ в HfB_2 расположены в диапазоне от $-14,5$ до -10 эВ. $5d$ -состояния Hf имеют доминирующие особенности в интервале от $-12,5$ эВ до 14 эВ. Эти сильно связанные состояния перекрываются с $2p$ -состояниями В и, в меньшей степени, с $2s$ -состояниями В ниже уровня Ферми, что предполагает значительную ковалентность. Кристаллическое поле в позиции атома Hf (точечная группа симметрии $-D6h$) вызывает расщепление d -орбиталей Hf на синглет a_{1g} ($d_{3z^2-r^2}$) и два дублета e_{1g} (d_{yz} и d_{xz}) и e_{2g} (d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$). Кристаллическое поле в позиции атома В ($D3h$ точечная группа симметрии) вызывает расщепление p -орбиталей В на синглет a_4 (p_z) и дублет e_2 (p_x и p_y), s -состояния В занимают нижнюю часть валентной зоны между $-14,6$ и $-3,0$ эВ и сильно гибридизованы с p_x -, p_y -состояниями В и d_{yz} -, d_{xz} -состояниями Hf, расположенными в диапазоне от $-12,5$ до $-0,5$ эВ; p_z -состояния В занимают небольшой интервал энергий от $-7,5$ до $-0,5$ эВ с очень сильным и острым пиком ~ -4 эВ.

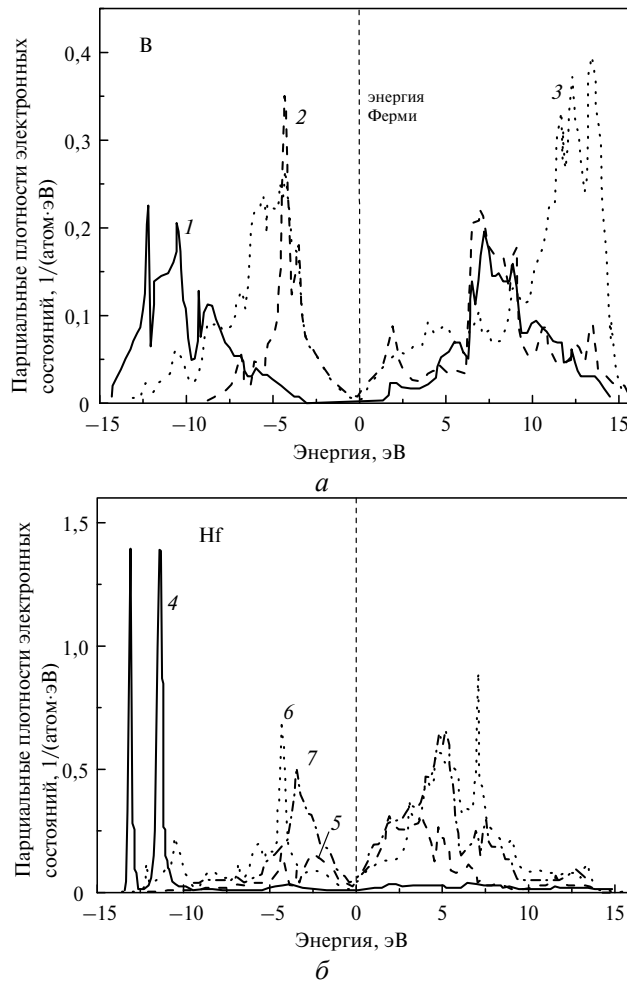


Рис. 4. Парциальные плотности электронных состояний в HfB_2 : s (1), a_4 (2), e_2 (3), $f_{5/2,7/2}$ (4), a_{1g} (5), e_{1g} (6), e_{2g} (7).

Парциальные плотности состояний ScB_2 показаны на рис. 5: s -состояния В занимают нижнюю часть валентной зоны между $-11,1$ и $-1,0$ эВ и сильно

гибридизуются с p_x - и p_y -состояниями В, которые расположены между $-11,0$ эВ и уровнем Ферми, а p_z -состояния В занимают малый интервал энергий (от $-5,5$ эВ до уровня Ферми) с очень сильным и острым пиком на уровне ~ -2 эВ.

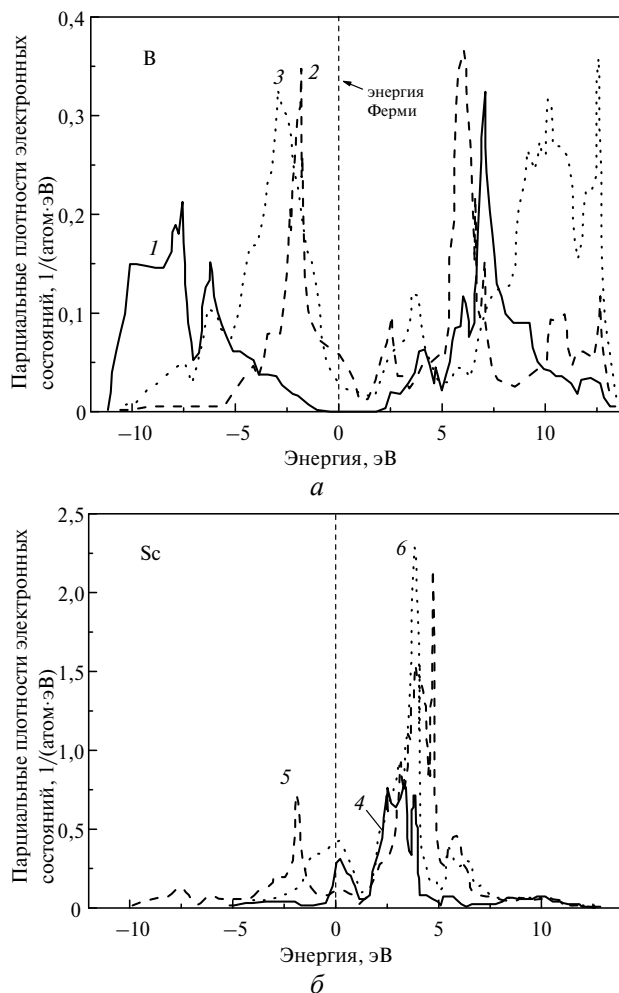


Рис. 5. Парциальные плотности электронных состояний в ScB_2 : s (1), a_4 (2), e_2 (3), a_{1g} (4), e_{1g} (5), e_{2g} (6).

Следует обратить внимание на принципиальное отличие в электронных структурах ScB_2 и HfB_2 . Эти соединения обладают конечной плотностью состояний на уровне Ферми. Следовательно, эти дибориды демонстрируют металлическое поведение в своем кристаллическом состоянии, но ScB_2 при этом имеет частично незанятые связывающие состояния. Плотность состояний (density of states – DOS) на уровне Ферми для ScB_2 более чем в три раза выше, чем DOS для HfB_2 . Это связано с тем, что a_{1g} - и e_{2g} -орбитали ScB_2 смещаются в сторону более высоких энергий и пересекают уровень Ферми (см. рис. 4 и 5). Эти и, в меньшей степени, e_{1g} -состояния способствуют образованию металлической связи в слое атомов Sc. И это же смещение предотвращает значительную гибридизацию между d -электронами Sc и p -электронами В. С другой стороны, на рис. 4 отчетливо видно, что $5d$ -

состояния Hf и $2p$ -состояния B полностью перекрываются в диапазоне от -10 эВ до уровня Ферми, что явно свидетельствует о наличии значительного ковалентного взаимодействия между ними в результате сильной гибридизации. Сильная гибридизация $5d$ -состояния Hf и $2p$ -состояния B может понизить энергию связывающих и увеличить энергию антисвязывающих состояний, что и приводит к образованию глубокого DOS-минимума (псевдощели) вблизи уровня Ферми.

Электронное строение и свойства основного состояния AlB_2 подобных диборидов переходных металлов TMB_2 ($TM = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta$) также были рассчитаны с использованием самосогласованного ТВ-LMTO-метода в [25]. Для всех диборидов авторами был обнаружен дрейф электронов в направлении атомов бора, что обуславливало возникновение ионного вклада в тип межатомных связей. Для серии $3d$ -металлов величина этого электронного вклада уменьшалась от ScB_2 до FeB_2 . Принимая во внимание слабую гибридизацию d -состояния Sc и p -состояния B и большую разность электроотрицательностей между Sc и B приходим к выводу, что существует в основном ионный тип связи между атомами Sc и B в дибориде скандия. Что касается TiB_2, ZrB_2 и HfB_2 , то сильная $TM-B$ ковалентная связь определяет более сильное взаимодействие между подрешетками B и переходных металлов Ti, Zr и Hf по сравнению с ScB_2 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диборид титана оказался самым твердым и высокомодульным боридом из испытанных образцов (см. таблицу). Близки к нему по модулю упругости бориды гафния и циркония, но они заметно уступают бориду титана по твердости. Диборид скандия по своим механическим свойствам заметно отличается от остальных испытанных образцов (рис. 6). Хотя по модулю упругости (443 ГПа) он близок к гексабориду лантана (409 ГПа), однако значительно уступает по твердости как LaB_6 , так и диборидам циркония, гафния и титана.

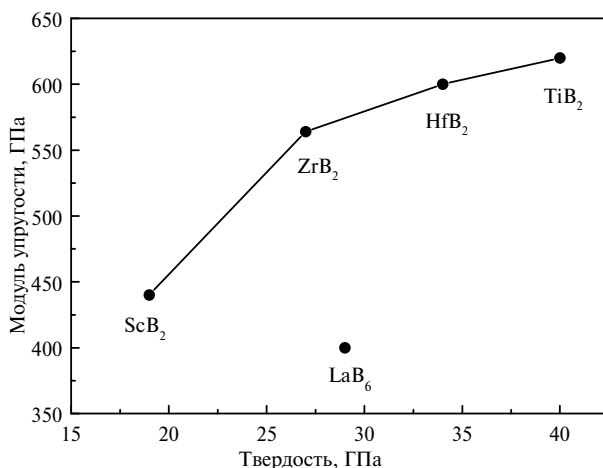


Рис. 6. Зависимость модуля упругости от твердости для боридов переходных металлов TMB_2 ($TM = Sc, Zr, Hf, Ti$); для сравнения приведены данные для LaB_6 .

Резкий упругопластический переход в наноконтакте *pop-in* может быть вызван гомогенным (локальной потерей устойчивости кристаллической решетки при сдвиговых напряжениях, близких к теоретической прочности на сдвиг) или гетерогенным (срабатыванием дислокационного источника) заро-

ждением дислокаций [4, 26, 27]. Теоретическая прочность монокристаллов на сдвиг обычно оценивается как $G/2\pi$. Модуль сдвига G для ScB_2 равен 180 ГПа (см. таблицу). Отсюда получаем, что теоретическая прочность на сдвиг τ_T диборида скандия равна 28,7 ГПа. Экспериментальное значение максимальных сдвиговых напряжений τ_c при зарождении пластичности для диборида скандия равно 20,4 ГПа ($G/9$), что близко к его теоретической прочности на сдвиг (см. таблицу). Поэтому можно предположить, что при внедрении индентора в дибориде скандия имело место гомогенное зарождение дислокаций в области контакта, а полученное значение сдвиговых напряжений τ_c является экспериментальной оценкой теоретической прочности на сдвиг τ_T для ScB_2 . Модули сдвига для диборидов циркония, гафния и титана заметно выше, чем для диборида скандия [28, 29]. Поэтому заметно выше и сдвиговые напряжения начала пластичности в контакте (см. таблицу, рис. 7). Из этой закономерности несколько выпадают результаты для диборида титана. Хотя модуль сдвига для него заметно выше, чем для диборида гафния, сдвиговые напряжения в момент зарождения пластичности несколько ниже. Возможно, что при наноиндентировании борида титана происходило как гомогенное, так и гетерогенное зарождение дислокаций в результате срабатывания дислокационного источника типа Франка-Рида в области под контактом.

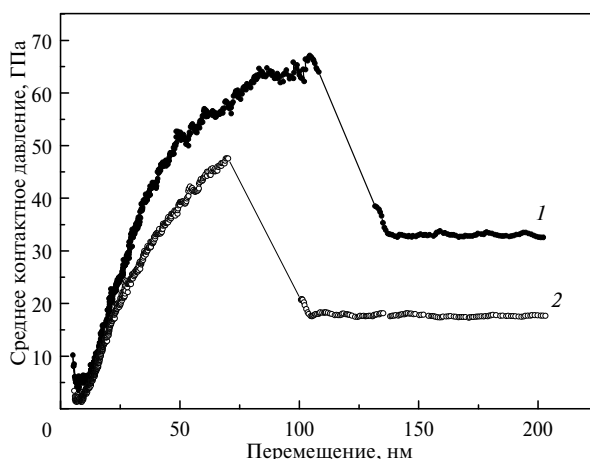


Рис. 7. Зарождение пластической деформации при наноиндентировании монокристаллов NbB_2 (1) и ScB_2 (2).

После образования *pop-in* в области контакта появляются дислокации. При этом твердость монокристалла ScB_2 снижается до 19 ГПа (см. рис. 7), т. е. до значения СКД, когда в области под индентором уже появились дислокации. В момент образования *pop-in* на кривой внедрения индентора СКД имеет максимально возможную для данного монокристалла твердость (теоретическую или упругую). Такой бы она была, если бы не дефекты кристаллической решетки (в первую очередь дислокации), которые облегчают начало пластического течения в кристаллах. Таким образом, СКД при гомогенном зарождении дислокаций в области контакта позволяют получать экспериментальные оценки теоретической прочности на сдвиг для массивных образцов хрупких и малопластичных материалов.

Проведенные исследования показывают, что *pop-in* в монокристаллах тугоплавких соединений заметно отличается от *pop-in* в монокристаллах металлов. При наноиндентировании монокристаллов TMB_2 упругопластический

переход происходит при значительно бóльших глубинах и нагрузках по сравнению с монокристаллами металлов, особенно с ГЦК-структурой. Кроме того, величина прироста глубины отпечатка при упругопластическом переходе в TmV_2 намного меньше. Например, для монокристалла алюминия высокой чистоты резкий упругопластический переход при наноиндентировании происходит на глубинах ~ 25 нм (рис. 8), при этом глубина отпечатка увеличивается на 100–125 нм, что соответствует ~ 300 векторам Бюргерса (т. е. образуется ~ 300 новых дислокаций). Тогда как для монокристалла HfV_2 упругопластический переход происходит на глубинах ~ 50 –60 нм, прирост глубины не превышает 12 нм (см. рис. 7), что соответствует ~ 40 векторам Бюргерса, что на порядок меньше, чем в ГЦК-металлах. Увеличение нагрузки P_c , при которой происходит упругопластический переход при наноиндентировании, вызвано более высокой теоретической прочностью на сдвиг TmV_2 по сравнению с ГЦК-металлами. Кроме того, если для монокристалла алюминия СКД в момент *pop-in* уменьшается в 10 раз (см. рис. 8), то для монокристалла HfV_2 только в два раза (см. рис. 7), что вызвано намного более низкой подвижностью дислокаций в дибориде гафния по сравнению с монокристаллом алюминия.

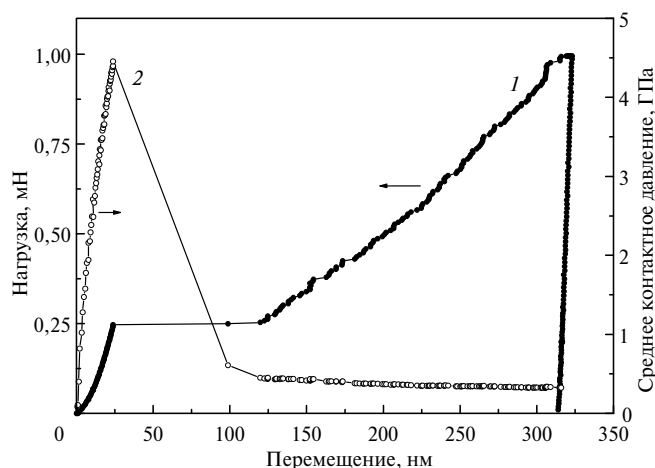


Рис. 8. Диаграмма внедрения индентора Берковича (1) и зависимость СКД от перемещения индентора (2) для монокристалла (111) Al.

В рамках модели упругой деформации, модули упругости в диборидах металлов определяются длиноволновыми акустическими фоннными колебаниями (вблизи $\kappa = 0$, центра зоны Бриллюэна). Элементарная ячейка колеблется как целое и, поскольку атом металла значительно тяжелее атома бора, все эти колебания определяются главным образом колебаниями металлической подрешетки. Что же касается твердости, то ее значение определяют при неупругой деформации, когда начинает работать дислокационный механизм пластической деформации. То есть имеем дело с двумя разными механизмами деформации для объяснения значений модулей упругости и твердости. Эти два параметра не связаны жестко, поэтому возможны ситуации, когда близкие значения модулей упругости сочетаются с сильно различающимися значениями твердости.

При анализе полученных результатов возникает вопрос, чем вызвана низкая твердость у диборида скандия по сравнению с диборидами циркония,

гафния и титана? Как было показано выше, в силу специфики распределения электронной плотности связь между атомами бора и скандия является преимущественно ионной. В этом их принципиальное отличие, например, от диборидов металлов IV группы, у которых уровень Ферми попадает в энергетическую щель, все связывающие состояния заполнены (при этом разрыхляющие – пустые), а связь между атомами бора и атомами металла является главным образом ковалентной. Отметим также, что у диборида скандия параметры решетки одни из самых больших для всех диборидов переходных металлов (слои бора и скандия находятся далеко друг от друга). Все это дает возможность относительно легкому зарождению пластической деформации по типу “скольжения” между слабо взаимодействующими плоскостями атомов бора и атомов скандия. В этом и состоит объяснение низкой твердости ScB_2 по сравнению с другими диборидами. Такое скольжение затруднено в оставшихся трех диборидах (Zr, Ti, Hf) именно из-за сильной направленной ковалентной связи между атомами бора и атомами металлов. ZrB_2 , HfB_2 и TiB_2 – изоэлектронные и изоструктурные соединения, различия у них только в номерах главных квантовых чисел у валентных d -электронов, поэтому электронные свойства этих боридов очень схожи. Расположение боридов по твердости и модулей Юнга в таком порядке, как показано в таблице, вызвано исключительно геометрическими параметрами решетки. ZrB_2 имеет самый большой параметр c (наибольшее удаление атомов бора и Zr) и, как результат, его твердость меньше (27,1 ГПа), чем у диборидов гафния и титана. Для диборида титана параметр c имеет минимальное значение, а твердость – максимальное (39,6 ГПа). Диборид скандия, как было показано выше, стоит особняком из-за другой электронной конфигурации ($H = 19,4$ ГПа).

ВЫВОДЫ

Исследование зарождения пластической деформации при наноиндентировании нитевидных монокристаллов TiB_2 , ScB_2 , HfB_2 и ZrB_2 в армированных эвтектических керамиках LaB_6 - TiB_2 показало, что, как и для монокристаллов металлов, при наноиндентировании диборидов на кривой внедрения индентора происходил скачок деформации, вызванный гомогенным или гетерогенным зарождением дислокаций под отпечатком в предварительно свободной от дислокаций области. Случаи гомогенного зарождения дислокаций в контакте позволили впервые экспериментально оценить теоретическую прочность на сдвиг для монокристаллов ScB_2 , ZrB_2 , HfB_2 и TiB_2 (20,4, 26,6, 29,8 и 28,4 ГПа соответственно). Измерение твердости и модуля упругости исследованных монокристаллов диборидов показало, что твердость для монокристалла ScB_2 (19,4 ГПа) заметно ниже, чем твердость монокристаллов ZrB_2 , HfB_2 и TiB_2 (27,1, 33,7 и 39,6 ГПа соответственно).

Анализ парциальных плотностей электронных состояний позволил объяснить важное отличие механических свойств ScB_2 , с одной стороны, и диборидов металлов IV группы, с другой. Последние демонстрируют сильную гибридизацию между $5d$ -состояниями Hf ($4d$ - и $3d$ -состояниями Zr и Ti соответственно) и $2p$ -состояниями B в диапазоне от -10 эВ и вплоть до уровня Ферми. Это приводит к сильной ковалентной связи между атомами бора и металла. Напротив, для диборида скандия был установлен преимущественно ионный характер связи между атомами скандия и бора. А с учетом того, что у ScB_2 параметры решетки больше, чем у остальных трех исследованных диборидов, можно сделать вывод, что вероятность возникновения межплоскостного (ТМ–В) скольжения для ScB_2 существенно выше, чем для диборидов

металлов IV групи. Що жє касається упругих свойств, то они полностью определяются длинноволновыми акустическими фонами, которые, в свою очередь, зависят только от колебаний подрешеток из атомов металла в каждом из диборидов.

Таким образом, для теоретического объяснения значений твердости и модуля упругости необходимо рассматривать существенно разную “геометрию” взаимодействий. Для твердости важна межплоскостная (ТМ–В) ковалентная/ионная связь, а для модуля упругости – металлическая связь в плоскости атомов ТМ.

Авторы благодарят И. К. Засимчука (ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины) за предоставление монокристалла (111) Al и электролитическую полировку его поверхности.

Методом наноіндентування експериментально досліджено механічну поведінку ниткоподібних кристалів TMB_2 ($TM = Sc, Zr, Hf, Ti$) діаметром 10–20 мкм у спрямовано армованих кераміках LaB_6-TMB_2 . Для усіх досліджених зразків спостерігали різкий пружно-пластичний перехід при зануренні індентора (pop-in), що викликано зародженням дислокацій під відбитком у попередньо вільній від дислокацій області. Вперше отримано експериментальну оцінку теоретичної міцності на зсув для цих матеріалів. Теоретично розраховано зонну структуру і тип міжатомних зв'язків для TMB_2 ($TM = Sc, Zr, Hf, Ti$). Проведено аналіз впливу електронної структури на механічні властивості дїборидів перехідних металів.

Ключові слова: керамічні евтектичні композити, боріди, наноіндентування, теоретична міцність на зсув, електронна структура.

The mechanical behaviour of TMB_2 whiskers ($TMB_2 = Sc, Hf, Zr, Ti$) of 10–20 μm in diameter of the directionally reinforced ceramics LaB_6-TMB_2 was experimentally studied by the nanoindentation. The pop-in (the abrupt elastic–plastic transition in the indenter penetration) caused by the nucleation of dislocations in the previously dislocations-free region under the imprint was observed in all samples under study. For the first time the experimental estimations of the theoretical shear strength of these materials are obtained. Zone structures and types of interatomic bonds for TMB_2 ($TM = Sc, Zr, Hf, Ti$) are theoretically calculated. The effects of the electronic structures on mechanical properties of diborides of transition metals were analyzed.

Keywords: ceramic eutectic composites, borides, nanoindentation, theoretical shear strength, electronic structure.

1. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – 7. – P. 1564–1583.
2. Hay J., Agee P., Herbert E. Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing // Exp. Tech. – 2010. – N 3. – P. 86–94.
3. Michalske T. A., Houston J. E. Dislocation nucleation at nano-scale mechanical contacts // Acta Mater. – 1998. – 46. – P. 391–396.
4. Zbib A. A., Bahr D. F. Dislocation nucleation and source activation during nanoindentation yield points // Metal. Mater. Trans. A. – 2007. – 38. – P. 2249–2255.
5. 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.
6. Lu C., Mai Y.-W., Tam P. L., Shen Y. G. Nanoindentation-induced elastic–plastic transition and size effect in $\alpha-Al_2O_3(0001)$ // Phil. Mag. Lett. – 2007. – 87. – P. 409–415.
7. Tymiak N. I., Gerberich W. W. Initial stages of contact-induced plasticity in sapphire. II. Mechanisms of plasticity initiation // Phil. Mag. – 2007. – 87. – P. 5169–5188.
8. Tymiak N., Chrobak D., Gerberich W. et al. Role of competition between slip and twinning in nanoscale deformation of sapphire // Phys. Rev. B. – 2009. – 79, art. 174116.

9. Tromas C., Gaillard Y. Woigard J. Nucleation of dislocations during nanoindentation in MgO // *Phil. Mag.* – 2006. – **86**. – P. 5595–5606.
10. Montagne A., Tromas C., Audurier V., Woigard J. A new insight on reversible deformation and incipient plasticity during nanoindentation test in MgO // *J. Mater. Res.* – 2009. – **24**. – P. 883–889.
11. Loboda P. I., Kysla H. P., Dub S. M., Karasevs'ka O. P. Mechanical properties of the monocrystals of lanthanum hexaboride // *Mater. Sci.* – 2009. – **45**. – P. 108–113.
12. Дуб С. Н., Кислая Г. П., Лобода П. И. Исследование механических свойств монокристалла LaB₆ методом наноиндентирования // *Сверхтв. материалы.* – 2013. – № 3. – С. 38–47.
13. Guicciardi S., Melandri C., Monteverde F. T. Characterization of *pop-in* phenomena and indentation modulus in a polycrystalline ZrB₂ ceramic // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – **30**. – P. 1027–1034.
14. Дуб С. Н., Гончаров А. А., Пономарев С. С. и др. Механические свойства нанокристаллических тонких пленок HfB_{2,7} // *Сверхтв. материалы.* – 2011. – № 3. – С. 9–19.
15. Дуб С. Н., Лобода П. И., Богомол Ю. И. и др. Механические свойства нитевидных кристаллов HfB₂ // Там же. – № 4. – 2013. – С. 51–62.
16. Loboda P. Features of structure formation with zone melting of powder boron-containing refractory materials // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2000. – **39**. – P. 480–486.
17. Loboda P., Bogomol I., Sysoev M., Kysla G. Structure and properties of superhard materials based on pseudo-binary systems of borides produced by zone melting // *J. Superhard Mater.* – 2006. – **28**. – P. 28–32.
18. Sichkar S. M. Why HfB₂ is not Superconductor // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2015. – **28**. – P. 719–724.
19. Sichkar S. M., Antonov V. N., Antropov V. P. Comparative study of the electronic structure phonon spectra and electron-phonon interaction of ZrB₂ and TiB₂ // *Phys. Rev. B.* – 2013. – **87**, art. 064305.
20. Лобода П. И., Богомол Ю. И., Нестеренко Ю. В. Зміцнення спрямовано армованих композитів в умовах високих температур // *Металознавство та обробка металів.* – 2010. – № 1. – С. 17–23.
21. Bogomol Yu., Nishimura T., Nesterenko Yu. et al. The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic LaB₆-ZrB₂ composite // *J. Alloys Comp.* – 2011. – **509**. – P. 6123–6129.
22. Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Talmy I. G., Zaykoski J. A. Refractory diborides of zirconium and hafnium // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – **90**. – P. 1347–1364.
23. Дуб С. Н., Бражкин В. В., Белоус В. А. и др. Сравнительное наноиндентирование монокристаллов твердых и сверхтвердых оксидов // *Сверхтв. материалы.* – 2014. – № 4. – С. 3–21.
24. Johnson K. L. *Contact Mechanics.* – Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
25. Vajeeston P., Ravindran P., Ravi C., Asokamani R. Electronic structure bonding and ground state properties of AlB₂-type transition metal diborides // *Phys. Rev. B.* – 2001. – **63**, art. 045115.
26. Дуб С. Н., Засимчук И. К., Матвиенко Л. Ф. Влияние твердорастворного упрочнения иридием на зарождение дислокаций в монокристалле молибдена при наноиндентировании // *Физика твердого тела.* – 2011. – **53**. – С. 1332–1339.
27. Дуб С. Н., Петруша И. А., Бушля В. М. и др. Теоретическая прочность на сдвиг и зарождение пластической деформации при нанодетформировании кубического нитрида бора // *Сверхтв. материалы.* – 2017. – № 2. – С. 20–34.
28. Brazhkin V. V., Alexander G. L. et al. Harder than diamond: dreams and reality // *Phil. Mag. A.* – 2002. – **82**. – P. 231–253.
29. Zhang X. H., Luo X. G., Li J. P. et al. The ideal strength of transition metal diborides TMB₂ (TM = Ti, Zr, Hf): Plastic anisotropy and the role of prismatic slip // *Scripta Mater.* – 2010. – **62**. – P. 625–628.

Поступила 10.03.17