

С. Н. Дуб, П. И. Лобода, Ю. И. Богомол, Г. Н. Толмачева,
В. Н. Ткач (г. Киев)

Механические свойства нитевидных кристаллов HfB_2

Методом наноиндентирования исследовано механическое поведение нитевидных кристаллов HfB_2 диаметром 10–20 мкм в направленно армированной керамике $\text{LaB}_6\text{–HfB}_2$. Для сравнения был испытан массивный монокристалл HfB_2 (0001) диаметром 5 мм. Для обоих образцов наблюдался резкий упругоупругопластический переход при внедрении индентора (pop-in), вызванный зарождением дислокаций в предварительно свободной от дислокаций области под отпечатком. Показано, что для нитевидного кристалла HfB_2 в армированной керамике $\text{LaB}_6\text{–HfB}_2$ критическая нагрузка упругоупругопластического перехода в два раза выше, чем для массивного монокристалла HfB_2 , а максимальное сдвиговое напряжение, при котором происходит зарождение первой дислокационной петли в нитевидном кристалле HfB_2 , приближается к теоретической прочности на сдвиг. Наблюдаемый эффект вызван более высоким структурным совершенством нитевидных кристаллов по сравнению с массивным образцом. Твердость и модуль упругости нитевидного кристалла HfB_2 выше, чем для массивного монокристалла на 10 и 3 % соответственно.

Ключевые слова: эвтектические керамические композиты $\text{LaB}_6\text{–HfB}_2$, нитевидные кристаллы HfB_2 , наноиндентирование, зарождение дислокаций, теоретическая прочность на сдвиг.

ВВЕДЕНИЕ

Огромный интерес к механическому поведению материалов на наноуровне стимулировал развитие новых подходов к механическим испытаниям, которые пригодны для образцов с размерами от нескольких микрометров до нескольких десятков нанометров [1–3]. Проведенные исследования указывают на то, что прочность материалов растет с уменьшением размеров образца. Однако разработанные методы деформирования миниатюрных образцов (например, растяжение образцов микронного размера, полученных с применением фокусированного ионного пучка [1]) чрезвычайно сложны с экспериментальной точки зрения, представляют серьезные проблемы при анализе экспериментальных данных и применимы только к пластичным материалам (металлам). Альтернативным подходом к исследованию механического поведения материалов на наноуровне является метод наноиндентирования [4]. В этом случае уменьшаются не размеры образца, а размер локально деформируемой области. Высокая локальность метода наноиндентирования позволяет реализовать ситуацию, когда размер деформированной области намного меньше среднего расстояния между дислокациями в образце. Метод наноиндентирования не требует изготовления образцов миниатюрных размеров и сложной формы и применим к хрупким материалам.

Наноиндентирование широко применяли для исследования механического поведения монокристаллов металлов. Самой интересной особенностью меха-

нического поведения монокристаллов металлов на наноуровне является резкий упругопластический переход (*pop-in*), вызванный зарождением дислокаций в ранее свободной от дислокаций области под отпечатком при сдвиговых напряжениях, близких к теоретической прочности на сдвиг [5–8]. Таким образом, наноиндентирование при сверхмалых глубинах отпечатков позволяет исключить влияние дислокаций и исследовать механические свойства материалов с квазисовершенной кристаллической решеткой. Механическое поведение на наноуровне монокристаллов тугоплавких соединений исследовано значительно слабее. В настоящее время методом наноиндентирования относительно хорошо исследовано механическое поведение на наноуровне только монокристаллов сапфира [9–11] и окиси магния [12–13]. Для диборидов переходных металлов образование *pop-in* наблюдали только для поликристаллического ZrB_2 [14].

В представленной работе впервые изучено механическое поведение нитевидных кристаллов HfB_2 методом наноиндентирования. Испытания проводили на поперечных срезах монокристаллов диборида гафния диаметром 10–20 мкм в направленно закристаллизованном эвтектическом керамическом композите LaB_6-HfB_2 . Для сравнения был также испытан массивный монокристалл HfB_2 (0001) диаметром 5 мм. Для изучения механического поведения монокристаллов диборида гафния была применена приставка для непрерывного контроля жесткости контакта (*continuous stiffness measurement* (CSM)) в процессе внедрения индентора. Это позволило получать в результате испытаний не только кривые нагрузка–перемещение вершины индентора, но и среднее контактное давление (СКД)–перемещение.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Направленно армированные композиты выращивали способом безтигельной зонной плавки неспеченых пористых прессовок [15]. В качестве исходных использовали порошки HfB_2 и LaB_6 Донецкого завода химреактивов с чистотой 98 % (по массе) и средним диаметром частиц ~ 4 мкм. Смеси порошков LaB_6-HfB_2 в эвтектическом соотношении [16, 17] готовили семикратным протиранием через сито с размером ячеек 50 мкм. В качестве пластификатора использовали 2,5 %-ный водный раствор поливинилового спирта. Длинномерные 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. Стержень закрепляли в нижний держатель, в верхнем – фиксировали затравку с заданной кристаллографической ориентацией. Для выращивания направленно закристаллизованных композитов в качестве затравки использовали монокристалл LaB_6 с кристаллографической ориентацией $\langle 100 \rangle$, для получения массивного монокристалла диборида гафния – монокристалл HfB_2 с кристаллографической ориентацией $\langle 0001 \rangle$. Зонную плавку проводили в атмосфере гелия при избыточном давлении 1 атм. Кристаллы композитов LaB_6-HfB_2 и массивного монокристалла HfB_2 выращивали со скоростью 2 мм/мин.

Выращенные кристаллы композита LaB_6-HfB_2 и монокристалла HfB_2 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 и базисной плоскости (0001) для массивного монокристалла HfB_2 . Поверхность образцов подготавливали

к испытаниям тонкой механической полировкой с использованием оборудования фирмы “Buehler” (США).

Растровая электронная микроскопия поверхности образцов, микроанализ фаз и изучение структуры материала в локальных участках проведены на сканирующем микроскопе Zeiss EVO 50XVP (фирмы “Zeiss”, Германия), укомплектованном энергодисперсионным анализатором IncaPentaFet 450, позволяющим выполнять количественный анализ элементного состава пробы в диапазоне от бора до урана с чувствительностью близкой 0,1 %, а также детектором отраженных электронов HKL Cannel 5 фирмы “Oxford Instruments” (Великобритания).

Механические испытания проводили на приборе Nano Indenter G200, укомплектованном приставкой CSM (“Agilent Technologies”, США). Применяли индентор Берковича с радиусом затупления около 230 нм. Нагрузка на индентор росла до тех пор, пока не была достигнута глубина 200 нм. Это соответствовало нагрузке ~ 20–25 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 $0,05 \text{ c}^{-1}$. Испытания проводили с применением приставки CSM, позволяющей контролировать зависимость твердости и модуля упругости от глубины отпечатка [18]. На образце $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ отпечатки наносили в нитевидные кристаллы HfB_2 диаметром 10–20 мкм (рис. 1, а).

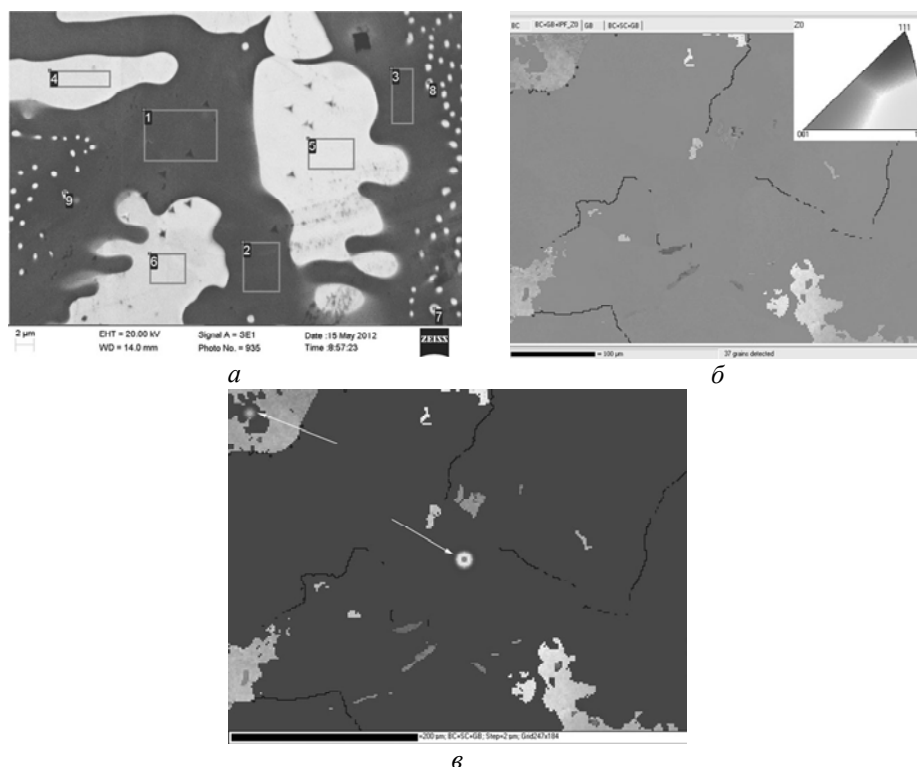


Рис. 1. Изображение поверхности образца эвтектического композита $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ в отраженных электронах, светлые и темные участки – соответственно зерна HfB_2 и LaB_6 (а); текстура зерен $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ (б), центры деформаций в образце $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ обозначены стрелками (в).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Структурные исследования

Микроструктура композитов представляет собой матрицу из LaV_6 , в которой расположены тонкие волокна монокристалла HfV_2 диаметром около 0,5–1 мкм (см. рис. 1, *a*). Иногда встречаются и более крупные включения HfV_2 размером до 10–20 мкм, на которых и проводили наноиндентирование.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученным авторами в предыдущих работах [19, 20], в диборидных волокнах направленно армированных композитов $\text{LaV}_6\text{--MeV}_2$ дислокации не выявляются, что указывает на их высокое структурное совершенство. Дислокации в волокнах MeV_2 появлялись только после пластической деформации армированных композитов при температурах выше 1200–1400 °С [19].

Методом растровой электронной микроскопии (см. рис. 1, *a*) показано, что размер крупных зерен HfV_2 достигает 10–20 мкм, что достаточно для наноиндентирования. Для таких зерен методом рентгеноспектрального анализа [21] удалось определить химический состав, который оказался близким к стехиометрическому (табл. 1). Основная масса нитевидных армирующих кристаллов HfV_2 имеют диаметр ~ 400 нм. Их индентирование и проведение корректного микроанализа затруднено.

Таблица 1. Содержание элементов в участках, показанных на рис 1, а

Участок	Содержание элементов, % (по массе)		
	V	La	Hf
1	30,3	69,7	–
2	30,9	68,9	0,2
3	30,8	69,2	–
4	10,3	–	89,7
5	12,0	–	88,0
6	11,6	–	88,4

Текстура поверхности образца исследована методом дифракции отраженных электронов [22] (см. рис. 1, *б*). Исходя из ориентационного треугольника (см. вставку на рис. 1, *б*), образец текстурирован в кристаллографическом направлении $\langle 001 \rangle$, т. е. ориентация блика к ориентации ростовой поверхности. На светлых участках из-за размытия дифракционных линий невозможна идентификация кристаллографического направления. На рис. 1, *в* видно, что максимальная деформация решетки кристаллов наблюдается в месте укола пирамидой Виккерса (стрелка 1) и в местах скопления нитевидных кристаллов HfV_2 (стрелка 2). Следовательно, светлые участки на рис. 1, *б* и *в* соответствуют максимальным деформациям (напряжениям) в образце. Черные линии обозначают большеугловые границы зерен, состоящие из структур LaV_6 и HfV_2 , между которыми имеются малоугловые границы. При этом напряжения на границах отсутствуют.

Механическое поведение массивного монокристалла HfV_2 (0001) на наноуровне

Чтобы выявить особенности механического поведения нитевидных кристаллов HfV_2 в армированном композите $\text{LaV}_6\text{--HfV}_2$, сначала рассмотрим механическое поведение и механические свойства массивного монокристалла

HfB₂. Проведенные исследования механических характеристик показали, что твердость монокристалла HfB₂ (0001) в диапазоне глубин 100–200 нм равна 30,8±0,8 ГПа (табл. 2). Модуль упругости диборида гафния равен 579±11 ГПа. Литературные данные по модулю упругости монокристалла диборида гафния отсутствуют. Известно только, что для керамического образца HfB₂, полученного спеканием, модуль упругости равен 510 ГПа [24].

Таблица 2. Твердость, модуль упругости и параметры упругопластического перехода при наноконтактном взаимодействии для однородных монокристаллов LaB₆, HfB₂ и для нитевидных кристаллов HfB₂ в эвтектическом композите LaB₆–HfB₂

Образец	<i>H</i> , ГПа	<i>E</i> , ГПа	<i>P</i> _{кр} , мН	СКД при образовании <i>pop-in</i> , ГПа	<i>τ</i> _{кр} , ГПа	Модуль сдвига <i>G</i> , ГПа	<i>G</i> /2π, ГПа
Однородные монокристаллы							
LaB ₆ (001)*	28,9±0,8	409±7	2,1±0,5	36,2±3,8	16,8±1,7	169	26,9
HfB ₂ (0001)	30,8±0,8	579±11	4,4±1,7	50,3±7,8	23,4±3,6	227	36,1
Нитевидный кристалл							
HfB ₂ (0001)	33,7±2,0	602±18	9,8±2,6	64,0±4,1	29,8±1,9	227 [27]	36,1

* Данные [23].

Диаграмма внедрения индентора для монокристалла HfB₂ (0001) приведена на рис. 2. На начальном участке кривой внедрения для всех отпечатков в монокристалле HfB₂ на глубине около 50 нм наблюдается скачок деформации (*pop-in*). Среднее значение критической нагрузки *P*_{кр}, при которой образуется скачок деформации на кривой внедрения, равно 4,4 мН (см. табл. 2). Зависимость СКД от перемещения для монокристалла HfB₂ по данным, полученным с применением приставки CSM (см. рис. 2), показывает, что СКД достигает максимальной (50,3±7,8 ГПа) величины перед образованием *pop-in* на кривой внедрения индентора. После образования *pop-in* СКД падает до 30 ГПа за время меньшее чем 1/3 с. Если проводить испытания при нагрузке меньшей *P*_{кр}, то наблюдается чисто упругая диаграмма нагружения – участки роста нагрузки и ее снижения накладываются друг на друга (рис. 3). Следовательно, кривая внедрения индентора до *pop-in* – это четко выраженный участок упругой деформации в контакте. Поэтому для анализа начального упругого участка можно применить контактную теорию упругости, основы которой были заложены еще Герцем более 100 лет назад. По данным атомно-силовой микроскопии вершина применявшегося при испытаниях пирамидального индентора Берковича в диапазоне глубин от нуля до 30 нм имеет форму сферы с радиусом ~ 230 нм [25]. Так как для сферического индентора упругий прогиб на краю отпечатка равен половине перемещения, то решения упругой задачи Герца можно применять при перемещениях до 60 нм. Для сферического индентора максимальные сдвиговые напряжения в контакте равны [26]

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

где σ_1 и σ_3 – главные напряжения. Величина τ_{\max} достигает наибольшего значения $\tau_{\text{кр}}$ прямо под центром контакта ($r = 0$) на расстоянии равном 0,48 радиуса контакта a под поверхностью образца [26]:

$$\tau_{кр} = [0,61 - 0,23(1 + \nu)]p_{max} \approx 0,47p_{cp} \quad (2)$$

где p_{cp} – это СКД в случае упругого контакта жесткой сферы с плоской поверхностью. Как уже отмечалось, СКД в момент резкого упругопластического перехода равен 50,3 ГПа (см. рис. 2). Отсюда из уравнения (2) получаем, что критические сдвиговые напряжения $\tau_{кр}$ при $P = P_{кр}$ для массивного монокристалла HfV_2 равны $23,4 \pm 3,6$ ГПа (см. табл. 2).

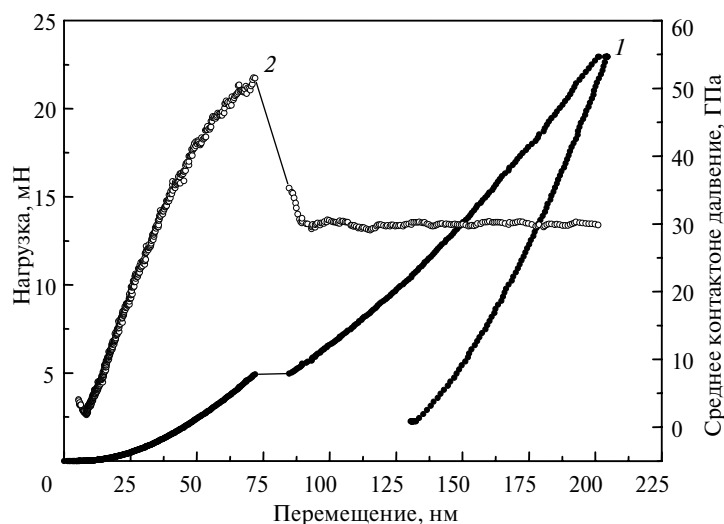


Рис. 2. Диаграмма внедрения индентора Берковича (1) и зависимость СКД (2) от перемещения индентора для однородного монокристалла HfV_2 (0001).

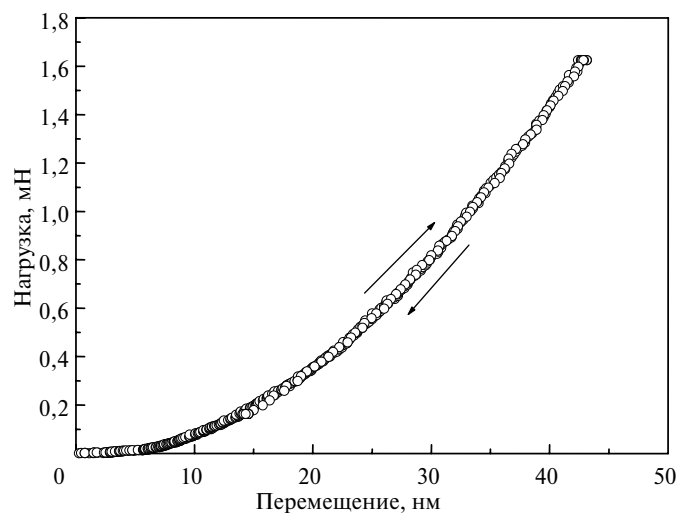


Рис. 3. Диаграмма нагружения индентора Берковича для монокристалла HfV_2 , полученная при нагрузке 1,6 мН; кривые нагружения и разгрузки индентора накладываются друг на друга.

Механическое поведение нитевидных кристаллов HfV_2 в направленно закристаллизованной эвтектической керамике LaV_6-HfV_2

Результаты испытаний волокон HfV_2 в армированной керамике LaV_6-HfV_2 приведены в табл. 2. Типичная диаграмма внедрения индентора для нитевидного включения HfV_2 показана на рис. 4. Как и для однородного монокри-

сталла, для нитевидного кристалла HfB_2 диаметром 10–20 мкм наблюдается образование ступеньки на начальном участке кривой внедрения индентора. Но критическая нагрузка образования ступеньки (*pop-in*) $P_{\text{кр}}$ и СКД для зерна HfB_2 в армированной керамике существенно выше, чем для однородного массивного образца HfB_2 (см. рис. 2 и 4, табл. 2). Так, $P_{\text{кр}}$ для нитевидного кристалла HfB_2 равна $9,8 \pm 2,6$ мН, а СКД в момент образования *pop-in* равен 64 ± 4 ГПа. Отсюда следует, что сдвиговые напряжения τ_c в момент упруго-пластического перехода для нитевидного кристалла HfB_2 равны $29,8 \pm 1,9$ ГПа, что существенно выше, чем для массивного образца HfB_2 ($23,4 \pm 3,6$ ГПа).

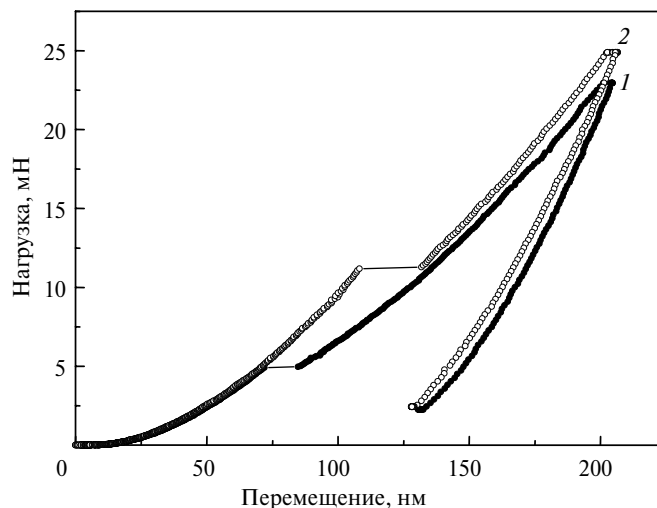


Рис. 4. Диаграмма внедрения индентора Берковича для образцов массивного однородного монокристалла HfB_2 (1) и нитевидного кристалла HfB_2 (2) в образце $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$.

Также увеличилась твердость (на 10 %) и модуль упругости (на 3 %) нитевидного кристалла HfB_2 в армированной керамике по сравнению с массивным образцом HfB_2 (см. табл. 2, рис. 5).

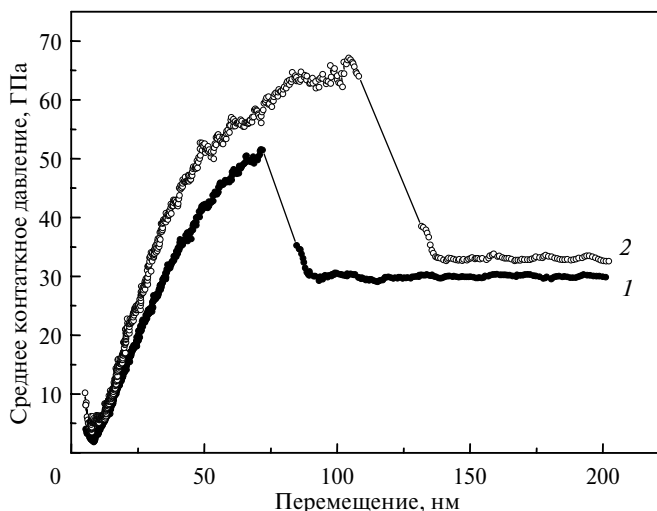


Рис. 5. Зависимость СКД от перемещения индентора для массивного однородного монокристалла HfB_2 (0001) (1) и нитевидного кристалла HfB_2 в образце $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ (2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теоретическая прочность монокристаллов на сдвиг обычно оценивается как $G/2\pi$. Модуль сдвига для HfV_2 равен 227 ГПа [27]. Отсюда получаем, что теоретическая прочность на сдвиг диборида гафния равна $\sim 36,1$ ГПа. Таким образом, сдвиговые напряжения τ_c в момент упругопластического перехода в нитевидном кристалле диборида гафния (29,8 ГПа, $\sim G/7,6$) близки к теоретической прочности HfV_2 на сдвиг. Данные ПЭМ для нитевидных кристаллов диборидов переходных металлов в армированной керамике указывают на отсутствие в них ростовых дислокаций [19, 20]. Следовательно, можно утверждать, что для нитевидных кристаллов HfV_2 в момент образования *pop-in* на кривой внедрения индентора при нагрузке $P_{кр}$ происходит гомогенное зарождение первой дислокационной петли в области контакта в результате локальной потери устойчивости кристаллической решетки и ее лавинообразное размножение.

В массивном монокристалле HfV_2 *pop-in* образуется при нагрузке в два раза меньшей, чем для нитевидного кристалла, а максимальные сдвиговые напряжения снижаются до $23,4 \pm 3,6$ ГПа ($\sim G/10$) по сравнению с $29,8 \pm 1,9$ ГПа ($\sim G/7,6$) для нитевидного кристалла. Поэтому можно предположить, что для массивного монокристалла HfV_2 образование *pop-in* вызвано гетерогенным зарождением дислокаций под отпечатком, например в результате срабатывания благоприятно расположенного в области отпечатка источника Франка-Рида [28, 29]. После образования *pop-in* в области контакта появляются дислокации, при этом твердость монокристалла HfV_2 снижается до 31 ГПа, это твердость монокристалла диборида гафния после появления дислокаций в области под индентором. СКД в момент образования *pop-in* на кривой внедрения индентора дает максимально возможную для данного монокристалла твердость (теоретическую или предельную). Такой она могла быть, если бы не дефекты кристаллической решетки (в первую очередь дислокации), которые облегчают начало пластического течения в кристаллах.

Кроме того, для нитевидного кристалла твердость и модуль упругости заметно выше, чем для массивного (см. рис. 5). Повышенные твердость и модуль упругости нитевидных кристаллов могут быть вызваны высокими сжимающими напряжениями, возникающими за счет разности коэффициентов термического расширения матрицы LaV_6 и волокон HfV_2 .

Проведенные авторами исследования показывают, что *pop-in* в монокристаллах тугоплавких соединений заметно отличается от *pop-in* в монокристаллах металлов. При наноиндентировании монокристаллов HfV_2 упругопластический переход происходит при значительно больших глубинах и нагрузках по сравнению с монокристаллами металлов, особенно с ГЦК-кристаллической решеткой. Кроме того, величина прироста глубины отпечатка при упругопластическом переходе в HfV_2 намного меньше. Например, для монокристалла меди высокой чистоты резкий упругопластический переход при наноиндентировании происходит на глубинах $\sim 15\text{--}20$ нм, при этом глубина отпечатка увеличивается на $70\text{--}80$ нм (образуется около 300 дислокаций) [8]. Тогда как для монокристалла HfV_2 упругопластический переход происходит на глубине $\sim 50\text{--}60$ нм, прирост глубины не превышает 12 нм (см. рис. 2), что соответствует около 40 векторам Бюргерса (т. е. образовалось ~ 40 дислокаций), что на порядок меньше, чем в ГЦК-металлах. Увеличение нагрузки $P_{кр}$, при которой происходит упругопластический переход при наноиндентировании, вызвано более высокой теоретической прочностью на

сдвиг HfB_2 по сравнению с металлами с ГЦК-решеткой. Кроме того, если для монокристалла меди СКД в момент *pop-in* падает в 10 раз [8], то для монокристалла HfB_2 реальная твердость только в два раза ниже предельной (см. рис. 2), что вызвано намного более низкой подвижностью дислокаций в дибориде гафния по сравнению с монокристаллом меди.

Обобщенная зависимость твердости диборида гафния от плотности дислокаций приведена на рис. 6. Теоретическая твердость H_T (среднее контактное давление при сдвиговых напряжениях, равных теоретической прочности на сдвиг $G/2\pi$) для монокристалла HfB_2 равна 79 ГПа. Это верхняя расчетная оценка величины твердости в случае отсутствия дислокаций в области контакта. Эксперимент же показывает, что предельная твердость (среднее контактное давление при гомогенном зарождении первой дислокационной петли в области контакта для нитевидного монокристалла) монокристалла HfB_2 в этом случае равна 64 ГПа (см. рис. 6). После появления дислокаций в отпечатке в результате завершения упругопластического перехода твердость HfB_2 снижается до 31 ГПа (в области контакта присутствуют только те дислокации, которые образовались при упругопластическом переходе, ростовые дислокации отсутствуют). Это минимально возможная при данной глубине отпечатка твердость HfB_2 . Формирование нанокристаллической структуры с размером зерна около 30 нм в тонкой пленке подавляет дислокационную пластичность в HfB_2 , в результате твердость увеличивается до 44 ГПа [30].

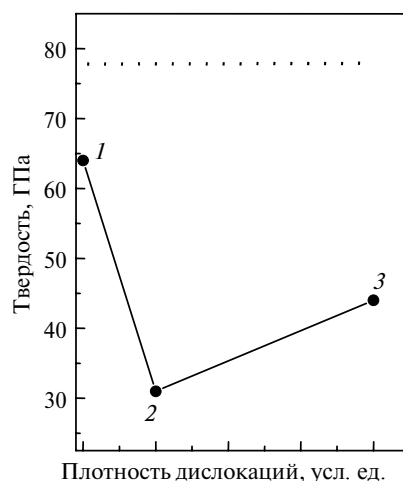


Рис. 6. Зависимость твердости диборида гафния от плотности дислокаций: предельная твердость (1), твердость монокристалла с низкой (2) и высокой (3) плотностью дислокаций; пунктирная линия – теоретическая твердость $H_T = 2,2\tau_T$ [8].

Таким образом, приблизиться к теоретической твердости HfB_2 можно двумя способами. Первый способ – создание бездислокационного монокристалла, но такое структурное состояние нестабильно. После появления первой же дислокации, например при наноконтактном взаимодействии, твердость HfB_2 резко снижается до обычной твердости, поэтому практического значения этот способ не имеет. Второй способ – подавление дислокационной пластичности путем создания очень высокой плотности дислокаций в дибориде гафния в результате формирования нанокристаллической структуры [30]. Твердость в этом случае не будет меняться до тех пор, пока температура образца недостаточно высока для начала интенсивной рекристаллизации.

ВЫВОДЫ

Впервые исследован упругопластический переход при наноиндентировании (*pop-in*) в нитевидных монокристаллах HfB_2 . Как и для монокристаллов металлов, скачок деформации в наноконтакте для диборида гафния вызван зарождением дислокаций в ранее свободной от дислокаций области под отпечатком. Нагрузка образования *pop-in* для нитевидного монокристалла HfB_2 в два раза выше, чем для массивного монокристалла, что вызвано более высоким структурным совершенством нитевидного кристалла. Кроме того, для нитевидного кристалла твердость и модуль упругости выше, чем для массивного. Повышенная твердость и модуль упругости нитевидных кристаллов может быть вызвана высокими сжимающими напряжениями, образующимися в волокнах диборидов переходных металлов за счет разности коэффициентов термического расширения матрицы и волокон.

*Методом наноіндентування досліджено механічну поведінку ниткоподібних кристалів HfB_2 діаметром 10–20 мкм у направлено армованій кераміці $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$. Для порівняння було також випробувано масивний монокристал HfB_2 (0001) діаметром 5 мм. Для обох зразків спостерігався різкий пружнопластичний перехід при зануренні індентора (*pop-in*), викликаний зародженням дислокацій у попередньо вільній від дислокацій області під відбитком. Показано, що для ниткоподібного кристалу HfB_2 у армованій кераміці $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ критичне навантаження для початку пружнопластичного переходу у два рази вище, ніж для масивного монокристалу HfB_2 , а максимальна зсувне напруження, при якому має місце зародження першої дислокаційної петлі у ниткоподібному кристалі HfB_2 , наближується до теоретичної міцності під час зсуву. Ефект, що спостерігається, викликано більшою структурною довершеністю нитковидних кристалів у порівнянні з масивним зразком. Твердість та модуль пружності ниткоподібного кристалу HfB_2 вищі, ніж для масивного монокристалу на 10 і 3 % відповідно.*

Ключові слова: *евтектичні керамічні композити $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$, ниткоподібні кристали HfB_2 , наноіндентування, зародження дислокацій, теоретична міцність під час зсуву.*

*Mechanical behaviour of needle-like HfB_2 crystals about 10–20 microns in diameter in directionally solidified eutectic ceramic was studied by nanoindentation. The bulk HfB_2 (0001) single crystal was also tested for comparison. Sharp elastic plastic transition on loading curve (*pop-in*) due to dislocation nucleation in previously dislocation-free volume under the contact was observed for both samples. It was shown that the critical load for onset of elastic plastic transition in needle-like HfB_2 crystal is in two times higher as compare with bulk HfB_2 single crystal and maximal shear stress for first dislocation loop nucleation in needle-like crystal is close to theoretical shear strength. Observed effect is caused by higher structural perfection of needle-like crystals as compare with bulk sample. Moreover, the hardness and elastic modulus of needle-like HfB_2 crystals are higher then for bulk sample on 10% and 3%, respectively.*

Keywords: *eutectic ceramic composite $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$, needle-like crystals HfB_2 , nanoindentation, dislocation nucleation, theoretical shear strength.*

1. Dehm G. Miniaturized single-crystalline fcc metals deformed in tension: new insights in size-dependent plasticity // Progress Mater. Sci. – 2009. – **54**. – P. 664–688.
2. 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.
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. 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.
5. Michalske T. A., Houston J. E. Dislocation nucleation at nano-scale mechanical contacts // Acta Mater. – 1998. – **46**. – P. 391–396.

6. Bahr D. F., Kramer D. E., Gerberich W. W. Non-linear deformation mechanisms during nanoindentation // *Ibid.* – 1998. – **46**. – P. 3605–3617.
7. Shim S., Bei E. P., George E. P., Pharr G. M. A different type of indentation size effect // *Scripta Mater.* – 2008. – **59**. – P. 1095–1098.
8. 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.
9. Lu C., Mai Y.-W., Tam P. L., Shen Y. G. Nanoindentation-induced elastic-plastic transition and size effect in α -Al₂O₃ (0001) // *Phil. Mag. Lett.* – 2007. – **87**, N 6. – P. 409–415.
10. 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.
11. 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.
12. Tromas C., Gaillard Y., Woignard J. Nucleation of dislocations during nanoindentation in MgO // *Phil. Mag.* – 2006. – **86**. – P. 5595–5606.
13. Montagne A., Tromas C., Audurier V., Woignard J. A new insight on reversible deformation and incipient plasticity during nanoindentation test in MgO // *J. Mater. Res.* – 2009. – **24**. – P. 883–889.
14. Guicciardi S., Melandri C., Monteverde F. T. Characterization of pop-in phenomena and indentation modulus in a polycrystalline ZrB₂ ceramic // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2010. – **30**. – P. 1027–1034.
15. Loboda P. Features of structure formation with zone melting of powder boron-containing refractory materials // *Powder Metal. Metal Ceramics.* – 2000. – **39**. – P. 480–486.
16. Лобода П. І., Богомол Ю. І., Сисоєв М. О., Кисла Г. П. Структура і властивості надтвердих матеріалів на основі псевдобінарних систем боридів, отриманих методом зонної плавки // *Сверхтв. материалы.* – 2006. – № 5. – С. 30–34.
17. Кисла Г. П., Сисоєв М. О., Калешнюк І. В., Лобода П. І. Формування евтектичної структури сплавів системи LaB₆-ScB₂ // 36. тез II міжнар. конф. “СММТ-2011”, Київ, 16–18 лист. 2011 р. – Київ: ІМФ, 2011. – С. 133.
18. Hay J., Agee P., Herbert E. Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing // *Experimental Techniques.* – 2010. – N 3. – P. 86–94.
19. Лобода П. І., Богомол Ю. І., Нестеренко Ю. В. Зміцнення спрямовано армованих композитів в умовах високих температур // *Металознавство та обробка металів.* – 2010. – № 1. – С. 17–23.
20. 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.
21. Гоулдстейн Дж., Яковиц Х., Ньюбэри Д. и др. Практическая растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица; пер. с англ. В. И. Петрова. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
22. Fodchuk I., Balovsyak S., Borcha M. et al. Determination of structural inhomogeneity of synthesized diamonds by back scattering electron diffraction // *Phys. Stat. Sol. A.* – 2011. – **208**, N 11. – P. 2591–2596.
23. Лобода П. І., Кисла Г. П., Дуб С. М., Карасєвська О. П. Механічні властивості монокристалів гексабориду лантану // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2009. – № 1. – С. 97–101.
24. 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.
25. Дуб С. Н., Бражкин В. В., Новиков Н. В. и др. Сравнительные исследования механических свойств монокристаллов стировита и сапфира методом наноиндентирования // *Сверхтв. материалы.* – 2010. – № 6. – С. 55–67.
26. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. – М.: Мир, 1989. – 510 с.
27. 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.
28. 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.
29. Ohmura T., Zhang L., Sekido K., Tsuzaki K. Effects of lattice defects on indentation-induced plasticity initiation behavior in metals // *J. Mater. Res.* – 2012. – **27**. – P. 1742–1749.

30. Дуб С. Н., Гончаров А. А., Пономарев С. С. и др. Механические свойства нанокристаллических тонких пленок $\text{HfB}_{2,7}$ // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 3. – С. 9–19.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
НТТУ “Киевский политехнический ин-т”
ННЦ “Харьковский физико-технический ин-т”
НАН Украины

Поступила 30.10.12