# Одержання, структура, властивості

УДК 621.762.5:661.657.5

В. І. Кущ<sup>\*</sup>, І. А. Петруша, В. З. Туркевич Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м Київ, Україна \*vkushch56@gmail.com

# Вплив міжзеренних границь на пружність і теплопровідність полікристалічного кубічного нітриду бору

Розвинуто теоретичні моделі теплопровідності та пружності полікристала з недосконалими міжзеренними границями і залишковою пористістю. На основі аналізу дослідних даних з використанням цих моделей отримано кількісну оцінку теплопровідності і пружності міжзеренних границь в полікристалічному кубічному нітриді бору та досліджено вплив на них температури спікання. Суттєва залежність макроскопічних термопружних властивостей полікристала від стану і властивостей міжзеренних границь уможливлює використання останніх в якості критерію структурної досконалості полікристала.

**Ключові слова**: полікристал, кубічний нітрид бору, міжзеренна границя, модель, пружність, теплопровідність.

### ВСТУП

Міжфазні і міжзеренні границі є невід'ємною частиною мікроструктури неоднорідних твердих тіл. Некогерентність і дефектність цих границь негативно впливає на фізико-механічні та експлуатаційні властивості структурно-неоднорідних матеріалів. Зі зменшенням розміру неоднорідностей (і, відповідно, збільшенням питомої площі міжфазних границь) цей вплив очікувано зростає і стає домінантним на нанорівні. Вказаний розмірний ефект, тобто залежність термомеханічної поведінки від властивостей і кривизни поверхонь розділу є характерною особливістю мікро- і наноструктурованих твердих тіл. Дослідження впливу міжфазних границь на поведінку/властивості структурно-неоднорідних матеріалів є актуальною і наразі далекою від вичерпного дослідження проблемою.

Вищесказане повною мірою стосується полікристалічних керамічних матеріалів, отриманих за HP-HT технологією. Належний вибір термобарочасових умов гарячого пресування є критичним для формування надійних міжзеренних границь, необхідних для забезпечення високих фізико-механічних та експлуа-

© В. І. КУЩ, І. А. ПЕТРУША, В. З. ТУРКЕВИЧ, 2025

таційних властивостей синтезованих матеріалів. Втім, такий вибір можливий дише за умови розуміння закономірностей формування мікроструктури (у т. ч. міжзеренних границь) та її впливу на якість отриманих виробів. З огляду на вкрай обмежені можливості інструментального дослідження границь розділу на мікрорівні, важливим є розвиток теоретичного підходу до прогнозування властивостей полікристалічних керамік з використанням мікромеханічних моделей і методів комп'ютерного моделювання. Метою даної роботи є дослідження властивості полікристалічних на макроскопічні термопружні властивості полікристалічного нітриду бору (ПКНБ).

# ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ПКНБ (ЛІТЕРАТУРНІ ДАНІ)

Дослідженню пружних властивостей кубічного нітриду бора (КНБ) присвячено значну кількість публікацій, ґрунтовні огляди яких можна знайти в [1, 2]. Там в табличному вигляді подано добірку відомих в літературі дослідних і розрахункових значень модулів пружності КНБ, які демонструють досить значний розкид навіть для монокристала. У [3] отримано значення  $C_{11} = 820$  ГПа,  $C_{12} = 190$  ГПа,  $C_{44} = 480$  ГПа, тоді як згідно з [1],  $C_{11} = 798,4\pm1,7$  ГПа,  $C_{12} =$ 172,4±1,1 ГПа,  $C_{44} = 469,0\pm1,0$  ГПа, тобто різниця отриманих одним і тим самим методом даних сягає 10 %. На пружні властивості полікристала також впливають властивості вихідного порошку та умови спікання, що ускладнює порівняння отриманих різними авторами дослідних даних.

За відсутності текстури (переважної орієнтації зерен), полікристалічний КНБ має ізотропні макроскопічні пружні властивості, які зазвичай визначають орієнтаційним усередненням тензора пружності монокристала [4, 5]. Відповідні наведеним вище даним значення модулів Юнга E, зсуву G і об'ємного стиску K, а також дослідні дані [2, 6] для полікристалічних зразків, спечених під тиском 7,7 ГПа протягом 15 хв для зручності порівняння зведено в табл. 1. Згідно з [6], збільшення розміру кристалів вихідного порошку від 2–4 до 8–12 мкм і підвищення температури спікання на 150 °C зумовлює зменшення пружних модулів полікристалу на 5 %.

| Джерело | Метод визначення | <i>Е</i> , ГПа | G, ГПа | К, ГПа | Примітка                                |
|---------|------------------|----------------|--------|--------|---|
| [3]     | BS               | 909            | 405    | 400    | монокристал                             |
| [1]     | BS               | 887            | 399    | 381    | монокристал                             |
| [6]     | RUS              | 894            | 402    | 383    | d = 2-4 мкм, $T = 2200$ °С              |
| [6]     | RUS              | 853            | 380    | 376    | <i>d</i> = 8–12 мкм, <i>T</i> = 2350 °С |
| [2]     | RUS              | 875            | 391    | 383    | d = 0,5 мкм, $T = 2300$ °С              |
| [2]     | PUS              | 917            | 410    | 401    | d = 0,5 мкм, $T = 2300$ °C              |
| [2]     | VASP-LDA         | 906            | 403    | 402    | монокристал                             |

Таблиця 1. Пружні модулі полікристалічного КНБ (дані з літературних джерел)

Примітка. BS – бріллюенівське розсіювання; RUS – резонансна ультразвукова спектроскопія; PUS – пікосекундна ультразвукова спектроскопія; VASP-LDA – комплекс програм квантової механіки і молекулярної динаміки.

На 5 % відрізняються також дослідні дані [2], отримані різними методами для одного і того ж зразка із залишковою пористістю 2 %. Автори пояснюють неузгодженість даних тим, що пікосекундна спектроскопія (PUS) вимірює властивості найбільш ущільненого поверхневого шару зразка, тоді як резонансна спектроскопія (RUS) дає усереднені у всьому об'ємі значення пружних констант. Наведені в останньому рядку таблиці результати проведених у [2] квантовомеханічних розрахунків є близькими до дослідних даних [3], що дає підстави розглядати останні як пружні константи "зразкового" полікристала.

Зауважимо, що в усіх цитованих више й інших відомих авторам роботах міжзеренні границі в полікристалі de-facto вважають ідеальними і не розглядають в якості чинника впливу на макроскопічні фізико-механічні властивості, а наведені дані зазвичай відповідають певним фіксованим (оптимальним, на думку авторів) НР-НТ параметрам. Водночас ігнорується той важливий факт, що реальні міжфазні/міжзеренні границі є некогерентними і дефектними, а їхній стан і властивості визначаються р. Т-умовами і еволюціонують під час спікання. Робота [7] є чи не єдиним ґрунтовним дослідженням залежності пружних модулів і коефіцієнта теплопровідності полікристалічного КНБ від температури спікання. Тиск і час спікання порошку КНБ марки Кубоніт™ КМ зернистістю 20/14 складали 7,7 ГПа і 60 с відповідно. У разі збільшення температури спікання від 1400 до 2600 °С щільність полікристала зростала від 3300 до 3460 кг/м<sup>3</sup>, тобто уже за температури 1400 °C залишкова пористість складала 4 % і з ростом температури зменшувалась до 0,8 %. Водночас пружні модулі збільшуються більш ніж удвічі, а теплопровідність – чотирикратно. Цілком очевидно, що причиною суттєвої залежності пружних властивостей від температури спікання є не залишкова пористість, а неідеальний зв'язок між зернами КНБ і зумовлене ним зменшення пружності міжзеренних границь. Остання характеризує ступінь спікання полікристала і може слугувати мірою його якості. Що важливо, температурну залежність пружності міжзеренних границь можна дослідити методом комп'ютерного моделювання на пілставі дослілних даних.

## ТЕОРЕТИЧНА МОДЕЛЬ ПОЛІКРИСТАЛА З МІЖЗЕРЕННИМИ ГРАНИЦЯМИ

З точки зору мікромеханіки структурно-неоднорідних матеріалів, наведені вище термопружні властивості полікристалічного КНБ є макроскопічними (ефективними) параметрами. Загальний підхід до прогнозування ефективних властивостей неоднорідних матеріалів полягає в усередненні локальних фізичних полів на підставі модельних уявлень про мікроструктуру. На даний час розроблено значну кількість теоретичних моделей і методів оцінки ефективних властивостей структурно-неоднорідних матеріалів. Втім, застосування цих методів до полікристалів з неідеальними міжзеренними границями не є самоочевидним. Аналіз літератури свідчить про відсутність на даний час усталеного, належно обґрунтованого підходу до моделювання полікристалічних матеріалів з неідеальними міжзеренними. Наведені нижче теоретичні оцінки коефіцієнта теплопровідності та пружних модулів полікристалів отримано в наближенні запропонованого в [8, 9] варіанту методу самоузгодження.

## Теплопровідність

Ізотропну ефективну теплопровідність  $\lambda$  визначає закон Фур'є для макрорівня  $\langle \mathbf{q} \rangle = -\lambda \langle \nabla T \rangle$ , де  $\mathbf{q}$  – вектор теплового потоку,  $\nabla T$  – градієнт температури, а кутові дужки означають макроскопічні (усереднені по представницькому об'єму) поля в структурно-неоднорідному матеріалі. Для полікристала  $\lambda$  є функцією теплопровідності  $\lambda_0$ , Вт/(м·К) частинок порошку КНБ, пористості *p* і провідності  $h_c$ , Вт/(м<sup>2</sup>·К) міжзеренних границь. Оскільки пористість є ма-

лою, скористаємося асимптотичним виразом для ефективної провідності [10] у вигляді

$$\frac{\lambda(p,h_c)}{\lambda(0,h_c)} \approx 1 - \frac{3}{2}p,\tag{1}$$

де  $\lambda(0, h_c)$  – теплопровідність безпористого (p = 0) полікристала.

Для оцінки впливу *h<sub>c</sub>* на ефективну теплопровідність полікристала використаємо модель Капіци міжфазного термічного опору, визначену співвідношеннями

$$[[q_n]]_S = 0, \quad h_c[[T]]_S = q_n,$$

де  $q_n = \mathbf{q} \cdot \mathbf{n}$  – нормальна складова теплового потоку;  $[[\phi]]_S = \phi^+ - \phi^- - різниця значень функції <math>\phi$  на протилежних сторонах поверхні розділу фаз *S*. В наближенні моделі ефективного середовища [10]

$$\frac{\lambda(0,\widetilde{h}_c)}{\lambda_0} = \frac{1}{1+1/\widetilde{h}_c},\tag{2}$$

де  $\tilde{h}_c = h_c d/\lambda_0$  – нормована (безрозмірна) теплопровідність міжзеренних границь; d – діаметр частинки. Суперпозиція (1) і (2) дає загальну формулу

$$\lambda(p,\widetilde{h}_c) \approx \lambda_0 \frac{1 - 1.5p}{1 + 1/\widetilde{h}_c},\tag{3}$$

яка враховує, крім іншого, вплив розміру зерен на ефективну теплопровідність полікристала. У даній роботі рівняння (3) використано для визначення  $h_c$  за відомими значеннями теплопровідності зерен, макроскопічної теплопровідності полікристала та його залишкової пористості.

# Пружність

Тензор ефективної пружності C визначається законом Гука для макрорівня  $\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = \mathbf{C} : \langle \boldsymbol{\epsilon} \rangle$ , де тензори макроскопічних деформацій  $\langle \boldsymbol{\epsilon} \rangle$  і напружень  $\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle$ знайдено поверхневим усередненням [11, 12] відповідних локальних тензорних полів. У випадку ізотропії тензор C має дві незалежні пружні константи, в якості яких зручно взяти об'ємний модуль  $K = (C_{11} + 2C_{12})/3$  і модуль зсуву  $G = (C_{11} - C_{12})/2 = C_{44}$ . У разі полікристала C є функцією пружних властивостей частинок порошку КНБ, пористості *p* та параметрів нормальної  $\alpha_n$  і дотичної  $\alpha_l$  пружності міжзеренних границь. Вплив малої пористості на ефективну пружність пористого тіла задовільно прогнозують асимптотичні вирази [13] у вигляді

$$\frac{K(p,\widetilde{\alpha}_n)}{K(0,\widetilde{\alpha}_n)} \approx 1 - \frac{3(1-\nu_0)}{2(1-2\nu_0)}p, \quad \frac{G(p,\widetilde{\alpha}_n,\widetilde{\alpha}_t)}{G(0,\widetilde{\alpha}_n,\widetilde{\alpha}_t)} \approx 1 - \frac{15(1-\nu_0)}{7-5\nu_0}p, \tag{4}$$

де  $K(0, \tilde{\alpha}_n)$  і  $G(0, \tilde{\alpha}_n, \tilde{\alpha}_t)$  – об'ємний і зсувний модулі безпористого (p = 0) полікристала, а  $\tilde{\alpha}_n = \alpha_n d / G_0$  і  $\tilde{\alpha}_t = \alpha_t d / G_0$  – нормована (безрозмірна) нормальна і дотична пружність міжзеренних границь відповідно.

У ролі моделі недосконалої пружної міжзеренної границі використано класичну умову "пружинного" контакту (див. наприклад, [14]), визначену умовами

$$\left[\!\left[\boldsymbol{\sigma}\right]\!\right]_{S} \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \boldsymbol{\alpha} \cdot \left[\!\left[\boldsymbol{u}\right]\!\right]_{S} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} , \qquad (5)$$

де **u** – вектор переміщень; **n** – вектор нормалі до поверхні поділу *S*;  $\boldsymbol{\alpha} = \alpha_n \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} + \alpha_t (\mathbf{s} \otimes \mathbf{s} + \mathbf{t} \otimes \mathbf{t})$  – тензор другого рангу; **s** і **t** – дотичні до *S* ортогональні одиничні вектори. Як і у разі теплопровідності, метод ефективного середовища визначає ефективні пружні модулі пружного полікристала як пружні модулі однорідної частинки, еквівалентної в сенсі роботи деформації частинки з властивостями монокристала і крайовими умовами (5). За таких умов, за аналогією з [9], параметри пружності  $\alpha_n$  і  $\alpha_t$  в (5) має бути подвоєно, оскільки міжзеренна поверхня є спільною для двох сусідніх зерен. Належна адаптація результатів [15] дає вираз для об'ємного модуля у вигляді, аналогічному (2):

$$K(0,\widetilde{\alpha}_n) = \frac{K_0}{1 + 3K_0/(G_0\widetilde{\alpha}_n)}.$$
(6)

Ефективний модуль зсуву  $G = G(0, \tilde{\alpha}_n, \tilde{\alpha}_t)$  є коренем квадратного рівняння

$$A\left(\frac{G}{G_0}\right)^2 + B\left(\frac{G}{G_0}\right) + C = 0, \qquad (7)$$

де

$$A = -20[4(7+5\nu_0)+2(7-4\nu_0)\widetilde{\alpha}_n+2(7-\nu_0)\widetilde{\alpha}_t+(7-10\nu_0)\widetilde{\alpha}_n\widetilde{\alpha}_t];$$
  

$$B = 10(7+5\nu_0)(\widetilde{\alpha}_n+2\widetilde{\alpha}_t)+5(21-45\nu_0)\widetilde{\alpha}_t\widetilde{\alpha}_n, C = 5(7+5\nu_0)\widetilde{\alpha}_n\widetilde{\alpha}_t.$$
(8)

Цей результат є частинним випадком моделі композита з некогерентним пружним інтерфейсом [16]. Підстановка визначених формулами (6)–(8) виразів для  $K(0, \tilde{\alpha}_n)$  і  $G(0, \tilde{\alpha}_n, \tilde{\alpha}_i)$  в (4) завершує побудову теоретичної моделі пружного пористого полікристала з недосконалими міжзеренними границями. Як і теплопровідність, ефективна пружність такого полікристала залежить від розміру зерен. Формули (6)–(8) враховують цей вплив, а також уможливлюють обчислення констант пружності  $\alpha_n$  і  $\alpha_i$  інтерфейсу за відомими значеннями пружних модулів зерен, макроскопічної пружності полікристала та його залишкової пористості.

#### КОМП'ЮТЕРНА МОДЕЛЬ

Простота розглянутої теоретичної моделі є наслідком ряду спрощень, прийнятих у процесі побудови, тому важливо оцінити її працездатність і межі застосовності. Для перевірки скористаємося розрахунковими даними, отриманими методом комп'ютерного моделювання. Для цього, у розвиток запропонованого в [17] підходу, розглянемо двовимірну модель полікристалічного матеріалу, геометрія якої зображена на рис. 1. Вона є варіантом відомої в мікромеханіці моделі ефективного середовища, де фрагмент неоднорідної структури вмонтовано в однорідну оболонку з пружними властивостями, що дорівнюють невідомим *а ргіогі* ефективним властивостям неоднорідного матеріалу. У даному разі такою оболонкою є простір між фрагментом структури і границею представницького об'єму (ПО) у вигляді квадрата розміром L, який повністю охоплює фрагмент структури. Вхідними параметрами моделі є ізотропні пружні модулі монокристала (бездефектного полікристала), пружність міжзеренних границь та механічне навантаження на зовнішніх гранях представницького об'єму.

Математична модель полікристала являє собою крайову задачу, сформульовану для зображеної на рис. 1 області на базі рівнянь статичної рівноваги і визначальних співвідношень лінійної теорії пружності. У розглянутому випадку плоскої деформації в площині  $Ox_1x_2$  переміщення  $u_3 \equiv 0$ . На плоских зовнішніх границях ПО задано кінематичні умови навантаження:

$$u_1 = 0 \quad (x_1 = 0, \ 0 \le x_2 \le L), u_1 = \delta_1 L = \text{const} \quad (x_1 = L, \ 0 \le x_2 \le L); \\ u_2 = 0 \quad (x_2 = 0, \ 0 \le x_1 \le L), u_2 = \delta_2 L = \text{const} \quad (x_2 = L, \ 0 \le x_1 \le L).$$
(9)

Фізичний зміст параметрів  $\delta_i$  буде з'ясовано нижче.

Для врахування неідеального пружного контакту зерен на міжзеренних границях задано умови (5), які передбачають неперервність вектора нормальних напружень  $\mathbf{T}_n = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}$  і пропорційний  $\mathbf{T}_n$  стрибок вектора переміщень **u**. Ефективний тензор пружності **C** визначається вищезгаданим законом Гука для макрорівня. Тензори макроскопічних деформацій і напружень дає поверхневе усереднення локальних полів [11, 12], яке в даному разі має вигляд

$$\langle \boldsymbol{\epsilon} \rangle = \frac{1}{2L^2} \int_{P} (\mathbf{n} \otimes \mathbf{u} + \mathbf{u} \otimes \mathbf{n}) dS, \quad \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = \frac{1}{L^2} \int_{P} (\mathbf{x} \otimes \mathbf{T}_n) dS,$$
 (10)

де *Р* – периметр ПО. Для визначення *C<sub>ij</sub>* достатньо розглянути задачу двовісного розтягу-стиску ПО (див. рис. 1) у разі його плоскої деформації. У цьому випадку

$$\langle \sigma_{ii} \rangle = C_{ij} \langle \varepsilon_{jj} \rangle$$
 (i, j = 1, 2), (11)

де напружено-деформований стан модельного полікристала відповідає граничним умовам (9) з  $\delta_j = \langle \epsilon_{jj} \rangle$ . Маємо також  $\langle \sigma_{ii} \rangle = F_i / L$ , де  $\mathbf{F} = F_i \mathbf{i}_i - \text{сумарний}$  вектор сили, прикладеної до відповідної грані ПО.

З огляду на складну геометрію моделі, метод скінчених елементів (МСЕ) є очевидним вибором для розв'язання сформульованої крайової задачі. Для реалізації методу самоузгодження використано ітераційну процедуру, на першому кроці якої властивості матеріалу оболонки дорівнюють властивостям монокристала, а на наступних кроках визначаються умовою (11). Практичні розрахунки показують, що для повної збіжності розв'язку достатньо від 5 до 10 ітерацій.

На відміну від отриманих вище теоретичних оцінок, МСЕ-модель дозволяє врахувати особливості реальної мікроструктури полікристала та локальних фізичних полів. Це уможливлює аналіз багатофазних систем [17] та їхньої нелінійної поведінки в процесі навантаження/руйнування з урахуванням еволюції стану міжзеренних границь. У контексті даної роботи цю модель використано для верифікації аналітичного підходу. Підставою для порівняння моделей різної розмірності є той факт, що двовимірний аналог аналітичної теорії (6)–(8) є близьким до тривимірного [15].

На рис. 2 наведено залежності пружних модулів полікристала від нормованої пружності міжзеренної границі, розраховані за формулами (6)–(8) (суцільні криві) і з допомогою розвинутої комп'ютерної моделі (штрихпунктирні криві і символи) для  $E_0 = 909$  ГПа,  $v_0 = 0,162$  [7]. Відповідний цим значенням об'ємний модуль  $K_0 = 391,1$  ГПа, модуль зсуву  $G_0 = 448,2$  ГПа. Суцільні криві *I* (модуль Юнга *E*) і *2* (модуль зсуву *G*) відповідають аналітичній моделі, штрих-пунктирні криві – розрахункові дані МСЕ-моделі. Узгодження порівнюваних моделей є задовільним принаймні для  $\tilde{\alpha}_n > 1$ . Це порівняння доводить працездатність аналітичної моделі в діапазоні, якому належать дослідні дані [7, 18].



Рис. 1. Представницький об'єм модельного полікристала.



Рис. 2. Пружні модулі полікристала як функція нормованої нормальної пружності міжзеренної границі: 1 – модуль Юнга E; 2 – модуль зсуву G; суцільні криві – розрахунок за (6)–(8); штрих-пунктирні криві – розрахунок за комп'ютерною моделлю.

## ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ І ПРУЖНІСТЬ МІЖЗЕРЕННИХ ГРАНИЦЬ ПКНБ

В табл. 2 наведено температуру спікання  $T_s$  та середні дослідні значення щільності  $\rho$ , коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  і пружних модулів E, G і KПКНБ, спеченого з порошку марки Кубоніт<sup>тм</sup> КМ зернистістю 20/14 мкм [7, 18]. Там же в дужках вказано розкид (стандартне відхилення) дослідних даних. Для конкретності, покладемо d = 17 мкм. Це значення, якщо інше не вказано явно, використано в усіх подальших розрахунках.

| Зразок | T₅, °C | ρ, кг/м <sup>3</sup> | λ, Вт/(м·К) | <i>Е</i> , ГПа | <i>G</i> , ГПа | <i>К</i> , ГПа |
|--------|--------|----------------------|-------------|----------------|----------------|----------------|
| 1      | 1400   | 3320 (40)            | 56 (1)      | 355 (9)        | 160(1)         | 153 (12)       |
| 2      | 1750   | 3370 (31)            | 110 (16)    | 583 (3)        | 250(1)         | 289 (3)        |
| 3      | 2100   | 3420 (11)            | 177 (9)     | 729 (12)       | 305 (5)        | 397 (8)        |
| 4      | 2275   | 3420 (26)            | 211 (17)    | _              | _              | _              |
| 5      | 2450   | 3440 (18)            | 189 (23)    | 820 (12)       | 351 (1)        | 413 (28)       |

Таблиця 2. Дослідні значення властивостей зразків ПКНБ [7, 18]

Наведених у табл. 2 даних достатньо для визначення температурної залежності теплопровідності і пружності міжзеренних границь.

## Теплопровідність

Отримані підстановкою дослідних даних щодо пористості  $p = 1 - \rho/\rho_0$  ( $\rho_0 = 3480 \text{ кг/m}^3$ ) і  $\lambda(p, \tilde{h}_c)$  з табл. 2 у формулу (3) значення теплопровідності міжзеренної границі за різних температур спікання і обумовленої нею нормованої ефективної теплопровідності  $\lambda(0, \tilde{h}_c)/\lambda_0$  безпористого ПКНБ наведено в табл. 3

та на рис. 3. Обчислення проводили для  $\lambda_0 = 400$  Вт/(м·К). Як показують розрахунки, підвищення температури з 1400 до 2250 °C спричиняє збільшення  $h_c$  майже в 7 разів, від 4,16·10<sup>6</sup> до 2,77·10<sup>7</sup> Вт/(м<sup>2</sup>·K).

| T₅, °C | p     | $\lambda$ (0, $\widetilde{h}_{_{c}}$ )/ $\lambda$ $_{0}$ | $\widetilde{h}_c$ | <i>h</i> <sub>c</sub> , Вт/(м <sup>2</sup> ·К) |
|--------|-------|--|-------------------|--|
| 1400   | 0,046 | 0,150  | 0,177             | $4,16 \cdot 10^{6}$                            |
| 1700   | 0,032 | 0,289  | 0,406             | $9,55 \cdot 10^{6}$                            |
| 2100   | 0,017 | 0,454  | 0,832             | $1,96 \cdot 10^{7}$                            |
| 2250   | 0,016 | 0,540  | 1,176             | $2,77 \cdot 10^{7}$                            |
| 2450   | 0,011 | 0,480  | 0,925             | $2,18 \cdot 10^{7}$                            |

Таблиця 3. Розрахункові значення теплопровідності міжзеренної границі та нормованої ефективної теплопровідності безпористого ПКНБ

Зазначимо, що порядок цих величин є типовим для більшості хімічних та дифузійних з'єднань. У разі подальшого підвищення температури спостерігали зменшення як міжзеренної, так і макроскопічної теплопровідності ПКНБ. Це може бути пов'язане з утворенням пор і тріщин в околі потрійних контактів зерен, де в результаті рекристалізації утворюються нові дрібні зерна КНБ. Іншим можливим чинником збільшення термічного опору границь є утворення гексагонального нітриду бору під час зворотного перетворення, зумовленого відсутністю тиску в таких порах [19].

Суцільні криві 1-4 на рис. 4 ілюструють зміну теплопровідності ПКНБ зі збільшенням розміру зерен від 1 до 20 мкм за температури спікання T<sub>s</sub> = 1400, 1700, 2100 і 2250 °С відповідно. Світлими кружками показано дослідні дані з табл. 2. Наведені дані свідчать про значний вплив теплопровідності міжзеренної границі на макроскопічну теплопровідність ПКНБ і дають певне уявлення про можливості її підвищення.





як функція нормованої теплопровідності міжзеренної границі: суцільна крива - роздослідні дані з поправкою (1).

Рис. 3. Теплопровідність безпористого ПКНБ Рис. 4. Теплопровідність ПКНБ як функція розміру зерен і температури спікання: суцільні криві 1-4 – розрахунок за формулою (3) рахунок за формулою (2); світлі кружки – для  $T_s = 1400, 1700, 2100$  і 2250 °С відповідно; світлі кружки - дослідні дані.

Варто зазначити, що міжзеренні границі є лише одним з чинників впливу на теплопровідність ПКНБ, вкрай важливою є також якість вихідного порошку. Як приклад, НР-НТ спіканням високочистого (вміст домішок  $B_2O_3 < 0,03$  % (за масою)) порошку гексагонального нітриду бору розміром 2–5 мкм у [20] отримано ПКНБ з теплопровідністю 440 Вт/(м·К). Втім, вказане значення є значно меншим за теплопровідність монокристала, яка складає 740 Вт/(м·К) для КНБ з природним ізотопним складом. Розсіяння пружної енергії фононів на некогерентних міжзеренних границях, наявне навіть у високоякісних зразках, унеможливлює отримання полікристалічного матеріалу, близького за теплопровідністю до монокристала.

## Пружність

В табл. 4 наведено значення нормальної пружності міжзеренної границі за різних температур спікання і відповідних пружних модулів безпористого ПКНБ, отримані підстановкою наведених в табл. 2 дослідних даних у формули (6)–(8). Розрахунки показують, що найкраще узгодження теоретичних і дослідних даних забезпечується за умови  $\tilde{\alpha}_n = 3\tilde{\alpha}_t$ . Теоретична модель прогнозує збільшення  $\tilde{\alpha}_n$  майже в 30 разів у разі підвищення  $T_s$  від 1400 до 2450 °C, за такої умови значення пружних модулів ПКНБ наближаються до значень для монокристала.

Таблиця 4. Розрахункові значення модулів пружності безпористого ПКНБ та його міжзеренної границі

| T₅, °C | р     | $K(0, \widetilde{lpha}_{_n})$ , ГПа | $G(0, \widetilde{lpha}_{\scriptscriptstyle n}, \widetilde{lpha}_{\scriptscriptstyle t})$ , ГПа | $E(0, \widetilde{\mathbf{\alpha}}_{_{n}}, \widetilde{\mathbf{\alpha}}_{_{t}})$ , ГПа | $\widetilde{\alpha}_n$ | α <sub>n</sub> , ГПа /м |
|--------|-------|-------------------------------------|--|--|------------------------|-------------------------|
| 1400   | 0,046 | 167                                 | 176  | 392  | 2,1                    | $4,71 \cdot 10^{7}$     |
| 1700   | 0,032 | 307                                 | 267  | 622  | 7,5                    | $1,72 \cdot 10^{8}$     |
| 2100   | 0,017 | 409                                 | 315  | 754  | 37                     | $8,47 \cdot 10^{8}$     |
| 2450   | 0,011 | 422                                 | 359  | 839  | 54                     | 1,25.109                |

Суцільні криві на рис. 5 ілюструють залежність модуля Юнга E(1), об'ємного модуля K(2) та модуля зсуву G(3) безпористого ПКНБ від  $\tilde{\alpha}_n$ , розраховану за формулами (6)–(8). Світлими символами показано дослідні дані, скориговані за формулами (4). Попри деякий розкид дослідних даних, теоретична модель коректно передбачає співвідношення між модулями і забезпечує визначення пружності міжзеренної границі з задовільною точністю. У свою чергу, за відомих значень  $\alpha_n$  і  $\alpha_t$  визначення пружних модулів полікристала з довільним розміром зерна зводиться до розрахунку за формулами (6)–(8).

Залежності пружних модулів ПКНБ від розміру зерен і температури спікання аналогічні графікам на рис. 4 і тут не наведено. Лише зауважимо, що розвинута модель прогнозує ріст пружних модулів у разі збільшення розміру зерен за умови незалежності властивостей міжзеренних границь від зернистості. Втім, ця умова не є очевидною для полікристалів, отриманих за HP-HT технологією. Відомо [18], що під час спікання порошків КНБ за тиску 8 ГПа в інтервалі температур від 1900 до 2500 °С має місце зерногранична рекристалізація. Зародки нових зерен виникають на основі разорієнтованих приграничних областей сильно деформованих частинок, а також релаксаційного двійникування. Утворення границь рекристалізаційного походження є однією з ймовірних причин росту пружних модулів полікристала у разі зменшення розміру зерен [21, 22]. Розробка теоретичних моделей, здатних врахувати вплив зернограничної рекристалізації на властивості міжзеренних границь, є предметом подальших досліджень.

На завершення, порівняємо значення безрозмірних параметрів  $\tilde{h}_c(T_s)$  і  $\tilde{\alpha}_n(T_s)$ , отриманих на підставі дослідних даних теплопровідності та пружності ПКНБ. На рис. 6 їх показано світлими символами і ламаними штрихпунктирними лініями 1 і 2 відповідно. Хоча ці параметри відрізняються кількісно (це залежить від вибору нормування), хід кривих є подібним і характеризується ростом в діапазоні від 1400 до 2250 °C і падінням за подальшого підвищення температури спікання. Така подібність є цілком очікуваною, оскільки обидва параметри визначаються в першу чергу станом міжзеренних границь і тому можуть слугувати характеристикою ступеня структурної досконалості полікристала.



Рис. 5. Пружні модулі безпористого ПКНБ як функції нормованої нормальної пружності міжзеренної границі: суцільні криві – розрахунок за формулами (6)–(8) модуля Юнга *E* (1), об'ємного модуля *K* (2), модуля зсуву *G* (3); світлі символи – дослідні дані з поправкою за формулою (4).



Рис. 6. Безрозмірні параметри міжзеренної границі  $\tilde{h}_c(I)$  і  $\tilde{\alpha}_n(2)$  як функції температури спікання.

#### ВИСНОВКИ

Основним науковим результатом даної роботи є теоретичні моделі теплопровідності та пружності полікристала з недосконалими міжзеренними границями. На основі аналізу дослідних даних [7, 18] з використанням цих моделей отримано кількісні значення теплопровідності і пружності міжзеренних границь ПКНБ та встановлено залежність цих параметрів від температури спікання. Макроскопічні термопружні властивості полікристала суттєво залежать від стану і властивостей міжзеренних границь, тому вказані параметри можуть слугувати мірою структурної досконалості полікристала.

Розвинутий теоретичний підхід є загальним і може бути застосований до широкого класу структурно-неоднорідних матеріалів (у тому числі багатофазних керамік), а також до визначення інших фізико-механічних і службових властивостей таких матеріалів. Комп'ютерна модель уможливлює врахування реальної мікроструктури та прогнозування розвитку її пошкодженості в процесі монотонного/циклічного навантаження. Вказана інформація є важливою для розуміння мікрорівневих механізмів зношування/руйнування полікристалічних матеріалів конструкційного призначення. Одним з перспективним напрямків розвитку започаткованого підходу є розбудова уточненої моделі еволюції структури і обумовлених нею властивостей міжзеренних границь у процесі спікання полікристалів під високим тиском з використанням апарату термодинаміки і сучасних інструментальних методів дослідження.

## ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проєкту "Розбудова центру колективного користування ІНМ НАН України як науково-інструментальної бази для створення передових надтвердих композиційних матеріалів" (реєстраційний номер 2023.05/0007).

## КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

V. I. Kushch, I. A. Petrusha, V. Z. Turkevych Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine Effect of grain boundaries on the elastic stiffness and thermal conductivity of polycrystalline cubic boron nitride

Theoretical models of thermal conductivity and elastic stiffness of a polycrystal with imperfect grain boundaries and residual porosity have been developed. By applying these models to the experimental data, the interface thermal conductivity and stiffness of polycrystalline cubic boron nitride has been estimated and the sintering temperature dependence of these parameters has been established. The macroscopic thermoelastic properties of a polycrystal are significantly affected by the properties of grain boundaries that justifies considering these parameters as a criterion of the structural perfection degree of a polycrystal.

*Keywords*: polycrystal, cubic boron nitride, grain boundary, model, elasticity, thermal conductivity.

- 1. Zhang J.S., Bass J.D., Taniguchi T., Goncharov A.F., Chang Y.-Y., Jacobsen S.D. Elasticity of cubic boron nitride under ambient conditions. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109, art. 063521.
- 2. Nagakubo A., Ogi H., Sumiya H., Kusakabe K., Hirao M. Elastic constants of cubic and wurtzite boron nitrides. *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102, art. 241909.
- 3. Grimsditch M., Zouboulis E.S., Polian A. Elastic constants of boron nitride. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. P. 832–834.
- 4. Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc.* A. 1952. Vol. 65. P. 349–354.
- 5. Blaschke D.N. Averaging of elastic constants for polycrystals. J. Appl. Phys. 2017. Vol. 122, art. 145110.
- D'Evelyn M.P., Taniguchi T. Elastic properties of translucent polycrystalline cubic boron nitride as characterized by the dynamic resonance method. *Diam. Relat. Mater.* 1999. Vol. 8. P. 1522–1526.
- Bushlya V., Petrusha I., Gutnichenko O., Osipov O., M'Saoubi R., Turkevich V., Ståhl J.-E. Sintering of binderless cubic boron nitride and its modification by β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> additive for hard machining applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 86, art. 105100.
- 8. Nan C.-W., Birringer R. Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: A simple model. *Phys. Rev.* B. 1998. Vol. 57, P. 8264–8268.
- 9. Yang H.-S., Bai G.-R., Thompson L., Eastman J. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50. P. 2309–2317.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. 2-е изд., испр. Москва: Наука, 1982. 621 с.

- 11. Hori M., Nemat-Nasser S. On two micromechanics theories for determining micro-macro relations in heterogeneous solids. *Mech. Mater.* 1999. Vol. 31. P. 667–682.
- 12. Kushch V.I. Micromechanics of composites: Multipole expansion approach. Amsterdam: Elsevier, 2013. 512 p.
- Felderhof B.U., Iske P.L. Mean-field approximation to the effective elastic moduli of a solid suspension of spheres. *Phys. Rev. A*. 1992. Vol. 45. P. 611–617.
- 14. Hashin Z. Thermoelastic properties of particulate composites with imperfect interface. *J. Mech. Phys. Solids.* 1991. Vol. 39. P. 745–762.
- Duan H.L., Yi X., Huang Z.P., Wang J. A unified scheme for prediction of effective moduli of multiphase composites with interface effects. Part I: Theoretical framework. *Mech. Mater.* 2007. Vol. 39. P. 81–93.
- 16. Kushch V.I. Representative unit cell model of elastic spherical particle composite with interphase and/or general imperfect interface. *Mech. Mater.* 2021. Vol. 158, art. 103869.
- 17. Kushch V.I., Manohin A.S., Klimenko S.A. Theoretical evaluation of the brittle strength of cBN–TiN two-phase ceramics. *J. Superhard Mater.* 2024. Vol. 46, no. 6. P. 458–461.
- 18. Петруша І.А., Осіпов О.С., Смірнова Т.І., Стратійчук Д.А., Олейник Г.С., Фесенко І.П., Романко Л.О. Розробка полікристалічних матеріалів на основі кубічного нітриду бору з спеціальними електрофізичними властивостями для застосування в якості пасивних та активних елементів приладів сучасної електроніки. Пріоритети наукової співпраці ДФФД і БРФФД: Матеріали спільних конкурсних проектів Державного фонду фундаментальних досліджень і Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень ("ДФФД-БРФФД-2005"). Київ: ДІА, 2007. С. 218–230.
- Petrusha I.A. Features of a cBN-to-graphite-like BN phase transformation under pressure. *Diam. Relat. Mater.* 2001. Vol. 9. P. 1487–1493.
- Sumiya H., Uesaka S. Microstructure and properties of high-purity polycrystalline cBN. J. Jpn. Soc. Powder Metall. 2002. Vol. 49. P. 327–332.
- Solozhenko V.L., Bushlya V., Zhou J. Mechanical properties of ultra-hard nanocrystalline cubic boron nitride. In Special Collection: Ultra-Hard Materials J. Appl. Phys. 2019. Vol. 126, art. 075107.
- 22. Запорожец О.И., Петруша И.А., Дуб С.Н., Михайловский В.А., Дордиенко Н.А., Галкина А.А., Бушля В.Н., Осипов А.С., Мельнийчук Ю.А., Смирнова Т.И. Упругие свойства и пластичность поликристаллов и режущих композиционных материалов на основе кубического нитрида бора. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника, технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2019. Вып. 22.С. 175–187.

Надійшла до редакції 20.01.25

Після доопрацювання 20.01.25

Прийнята до опублікування 24.01.25