

# Пластическое течение и разрушение аморфных межкристаллитных прослоек в керамических нанокompозитах

© М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько

Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gutkin@def.ipme.ru, ovidko@def.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 14 сентября 2009 г.)

Предложена теоретическая модель, описывающая пластическое течение и разрушение аморфных межкристаллитных прослоек в керамических нанокompозитах. В качестве механизма пластической деформации рассмотрено гомогенное зарождение и развитие включений жидкоподобной фазы, испытывающих пластический сдвиг. На примере нанокерамики, состоящей из нанокристаллитов TiC и аморфных прослоек Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, показано, что, достигнув длины аморфной прослойки и накопив значительный дислокационный заряд, такие включения провоцируют образование и рост трещин разрыва-сдвига в соседних аморфных прослойках. При этом возможность раскрытия и дальнейшего роста трещины очень сильно зависит от температуры испытания, угла ориентации прослойки и размера зерен нанокерамики. Увеличение температуры и угла ориентации, а также измельчение зерна нанокерамики способствуют увеличению ее трещиностойкости.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 08-01-00225-а и 08-02-00304-а) и Программы Президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

## 1. Введение

Получение и исследование перспективных керамических нанокompозитов является одним из основных направлений развития современных нанотехнологий [1–12]. Эти материалы отличаются очень высокой прочностью, твердостью и износостойкостью. Большинство керамических нанокompозитов представляет собой конгломерат нанокристаллитов одной фазы, разделенных аморфными прослойками другой фазы с ковалентной межатомной связью. Составляя значительную объемную долю нанокompозита, аморфные прослойки оказывают большое влияние на механическое поведение материала в целом [7–9, 13, 14].

Попытки учесть присутствие аморфных прослоек при теоретическом описании деформационного поведения нанокристаллических материалов предпринимались с начала 90-х годов прошлого века, когда, с одной стороны, бытовало представление об аморфной структуре границ зерен в нанокристаллических металлах и сплавах, а с другой — проводились интенсивные исследования аморфно-нанокристаллических композитов (подробнее см. в [15]). В частности, Поздняков и Глезер [16, 17] предложили концепцию зернограничного микропроскальзывания (ЗГМП) как одного из основных механизмов пластичности нанокристаллических материалов. Область ЗГМП моделировалась как включение в форме сплющенного эллипсоида, испытывающего однородную сдвиговую деформацию, пропорциональную приложенному сдвиговому напряжению и размеру включения. Такое включение создает концентрацию напряжений у своей границы и способно стимулировать зарождение дислокаций в соседних нанозернах. В дальнейшем авторы обобщили эту модель на случай обычных (не аморфных)

границ зерен [18] и использовали ее для объяснения зарождения трещин внутри зерен или по их границам [19].

В связи с ростом интереса к уникальным прочностным свойствам керамических нанокompозитов в последние годы появился ряд работ по компьютерному моделированию [13, 14, 20–23] и теоретическому описанию [24–27] механизмов пластичности аморфных прослоек. Чтобы прояснить особенности пластической деформации аморфного ковалентного материала, Демкович и Аргон [20–22] исследовали компьютерную модель аморфного кремния и установили присутствие в его структуре областей жидкоподобного и твердоподобного материала. Поскольку в процессе механического нагружения содержание жидкоподобной фазы увеличивалось, авторы [20–22] решили, что области жидкоподобной фазы являются носителями пластической деформации в аморфном кремнии. Позднее была построена компьютерная модель пластической деформации нанокристаллического кремния [23], позволившая наблюдать образование и развитие областей жидкоподобной фазы по границам зерен.

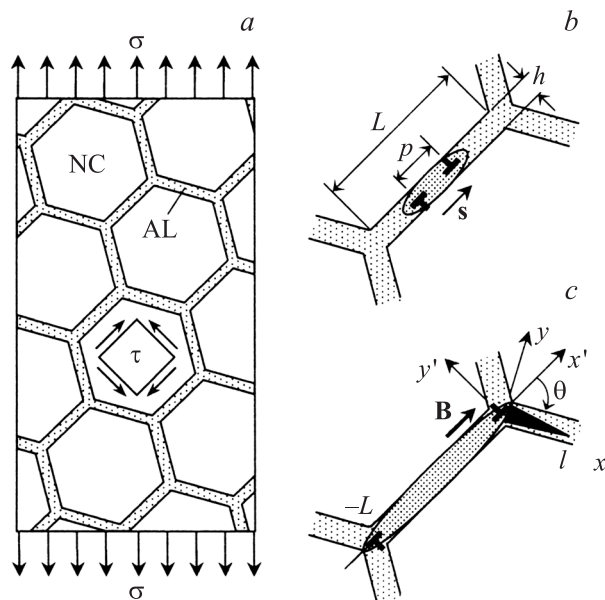
В работе [27] на основе результатов компьютерного моделирования [20–23] была предложена теоретическая модель пластической деформации аморфного ковалентного материала. В качестве механизма пластичности рассматривалось гомогенное зарождение и развитие включений жидкоподобной фазы, происходящее под действием приложенного сдвигового напряжения. Пластический сдвиг такого включения моделировался дислокационной петлей скольжения с переменным вектором Бюргерса. Расчет изменения энергии, связанного с зарождением этого включения, показал, что его зарождение не требует преодоления энергетического барьера, если приложенное напряжение превышает некоторое

критическое. Из расчетов следовало, что чем выше температура, тем ниже критическое напряжение, и что при относительно низких температурах следует ожидать гетерогенного пластического течения аморфного материала, а при относительно высоких — его гомогенного течения.

Поскольку в рамках модели [27] пластическая деформация рассматривается как процесс образования и развития жидкоподобных включений в твердоподобной матрице, здесь и далее будем называть эту модель композитной. Цель настоящей работы — использование композитной модели для описания пластической деформации и разрушения в аморфных межкристаллитных прослойках керамического нанокompозита.

## 2. Модель

Рассмотрим образец керамического нанокompозита, к которому приложено некоторое нормальное растягивающее напряжение  $\sigma$  (рис. 1, *a*), и одну из аморфных прослоек длиной  $L$  и толщиной  $h$ , в которой действует максимальное сдвиговое напряжение  $\tau = \sigma/2$  (рис. 1, *b*). В рамках предложенного в работе [27] подхода предполагается, что когда это напряжение достигнет некоторой



**Рис. 1.** Модель зарождения пластического течения и разрушения в аморфных межкристаллитных прослойках в керамических нанокompозитах. *a* — модельный образец нанокompозита, состоящего из нанокристаллитов одной фазы (NC) и аморфных прослоек (AL) другой фазы, под действием растягивающего напряжения  $\sigma$ ; *b* — зарождение и рост в аморфной прослойке жидкоподобной области локализованного сдвига, которая моделируется как включение жидкоподобной фазы в виде сплюсненного эллипсоида, содержащего дислокационную петлю скольжения с переменным вектором Бюргерса  $s$ ; *c* — петля супердислокации с выросшим вектором Бюргерса  $B$  достигает тройных стыков соседних аморфных прослоек и инициирует в одной из них зарождение трещины длиной  $l$ .

критической величины  $\tau = \tau_c$ , в аморфной прослойке безбарьерно образуется зародыш жидкоподобной фазы с локализованным в нем пластическим сдвигом (рис. 1, *b*). Локальный пластический сдвиг моделируется дислокационной петлей скольжения с мощностью  $s$ . Под действием напряжения  $\tau_c$  продольный размер зародыша  $p$  растет и достигает длины аморфной прослойки  $L$  (рис. 1, *c*). Одновременно увеличивается и мощность дислокационной петли  $s$ , которая к этому моменту дорастает до некоторой величины  $B$ . В зависимости от температуры эта величина может оказаться настолько большой, что дислокация превратится в супердислокацию — плотное скопление дислокаций, поджатых к соседним нанозернам. В голове такого скопления может зародиться нанотрещина длиной  $l$ , прорастающая вдоль соседней аморфной прослойки (рис. 1, *c*).

Как уже отмечалось, похожий подход использовался в работах [16–19]. Однако при внешней аналогии между моделями области ЗГМП в аморфной [16,17] или обычной межзеренной [18,19] границе и используемой в настоящей работе моделью жидкоподобного включения в аморфной межзеренной прослойке есть существенные различия.

Во-первых, в моделях ЗГМП [16–19] постулировалась линейная зависимость величины пластического сдвига  $u$  от приложенного напряжения  $\tau_a$  и от размера области ЗГМП  $L$ :  $u = A(\tau_a - \tau_s)L/G$ , где  $\tau_s$  — сдвиговое напряжение сопротивления несестенному скольжению по плоской границе зерна. В композитной модели [27] величина пластического сдвига  $s$  и размер жидкоподобного включения  $p$  — не зависящие изначально друг от друга параметры, связь между которыми определяется минимизацией энергии системы в фазовом пространстве  $(s, p)$  в зависимости от приложенного напряжения  $\tau$ .

Во-вторых, в рамках моделей ЗГМП [16–19] пластический сдвиг становится возможным при выполнении неравенства  $\tau_a > \tau_s$ , где  $\tau_s$  — параметр модели, значение которого надо брать из эксперимента или оценивать с помощью неких других моделей. В композитной модели [27] безбарьерное зарождение и рост жидкоподобного включения, одновременно испытывающего пластический сдвиг, происходит при условии  $\tau > \tau_c$ , где критическое напряжение  $\tau_c$  определяется в самой этой модели.

В-третьих, в моделях ЗГМП [16–19] не учитывается возможность изменения энергии границы зерна при распространении по ней области ЗГМП, хотя и указывается на необходимость таких аккомодационных процессов, как испускание границей дислокаций или относительный разворот зерен. В рамках настоящего подхода, основанного на композитной модели [27], учет изменения плотности энергии аморфной прослойки происходит автоматически, поскольку изменение энергии, обусловленное образованием жидкоподобного включения, зависит от избыточной энергии жидкоподобной фазы аморфного материала по сравнению с его твердоподобной фазой.

Рассмотрим теперь, как работает композитная модель [27] в приложении к аморфным прослойкам в

керамических нанокompозитах. Для примера исследуем механизм пластического течения и условия зарождения нанотрещин в аморфных межкристаллитных прослойках  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , разделяющих нанокристаллиты TiC в нанокompозитном материале  $nc\text{-TiC}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

### 3. Результаты

Композитная модель [27] основана на исследовании изменения полной энергии системы  $\Delta W$ , которое сопровождается зарождением дислокационной петли переменной мощности  $s$ , окруженной эллипсоидальной областью жидкоподобной фазы, под действием приложенного напряжения  $\tau$  (рис. 1, *b*). Это изменение энергии записывается в виде [27]

$$\Delta W = W_L + HV - \tau s S, \quad (1)$$

где  $W_L$  — упругая энергия прямоугольной дислокационной петли скольжения,  $H$  — избыточная энтальпия жидкоподобной фазы по сравнению с твердоподобной,  $V$  — объем зародыша жидкоподобной фазы, окружающего петлю,  $S$  — площадь петли. Считая, что прямоугольная петля имеет размеры  $p \times q$ , причем вектор Бюргера петли  $s$  направлен вдоль сторон длиной  $p$ , энергию  $W_L$  можно оценить по формуле [28]

$$W_L = \frac{Gs^2}{2\pi(1-\nu)} \left\{ (2-\nu)(r-p-q) + q \left( 1 + \ln \frac{2pq}{r_c(r+q)} \right) + p(1-\nu) \left( 1 + \ln \frac{2pq}{r_c(r+p)} \right) \right\}, \quad (2)$$

где  $G$  — эффективный модуль сдвига композита, составленного из твердоподобной фазы (матрицы) и жидкоподобной фазы (эллипсоидальных включений),  $\nu$  — эффективный коэффициент Пуассона такого композита,  $r = \sqrt{p^2 + q^2}$ ,  $r_c \approx s$  — радиус обрезания упругого поля петли на ее линии. Формула (2) справедлива при  $p, q > r_c$ .

К сожалению, аморфный нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  пока не исследован столь же детально, как аморфный кремний, для которого проводились расчеты в работе [27]. Поэтому будем считать, что упругие свойства жидкоподобной и твердоподобной фаз приблизительно одинаковы ( $G_m \approx G_i \approx G$ ,  $\nu_m \approx \nu_i \approx \nu$ ) и слабо зависят от температуры. Недавние тщательные измерения модуля Юнга и коэффициента Пуассона, выполненные в работе [29], дали соответственно  $E = 289 \pm 12$  ГПа и  $\nu = 0.20 \pm 0.05$ . Взяв средние значения, получаем  $G = E/[2(1+\nu)] \approx 120$  ГПа и  $\nu \approx 0.2$ .

В свою очередь избыточную энтальпию  $H$  жидкоподобной фазы по отношению к твердоподобной будем считать пропорциональной избыточной энтальпии  $\Delta H_m$  твердоподобной фазы аморфного состояния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  по сравнению с кристаллическим:  $H = \alpha \Delta H_m$ , где  $\alpha = \alpha(T)$  — безразмерный параметр, зависящий

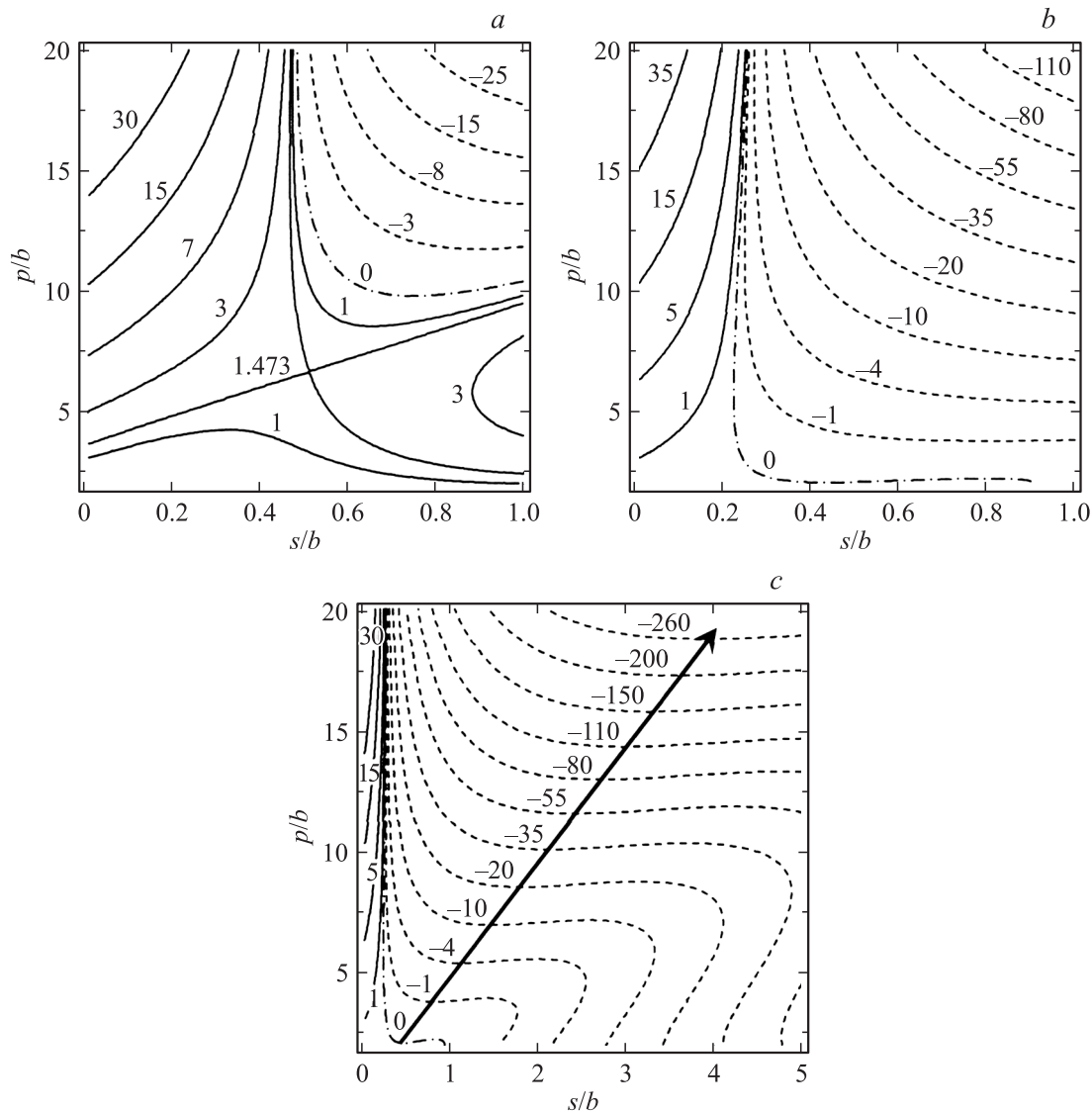
от температуры. Естественно предположить, что при высоких температурах  $\alpha \ll 1$ , а при низких  $\alpha \leq 1$ . Для определенности рассмотрим два случая:  $\alpha = 0.1$  и  $0.5$ . Оценка величины  $\Delta H_m$  приведена в работе [30]:  $\Delta H_m = 9.86$  кДж/моль  $\approx 0.102$  эВ/ат. Таким образом, расчеты проводились для двух значений  $H = 0.01$  и  $0.05$  эВ/ат.

В работе [27] принималось, что объем включения  $V$  приближенно равен площади дислокационной петли  $S = pq$ , умноженной на некоторую толщину включения  $t$ :  $V \approx pqt$ . Для определенности рассмотрим случай квадратной петли ( $p = q$ ), причем, как и раньше [27], будем считать, что толщина связанного с ней зародыша жидкоподобной фазы (включения) увеличивается с ростом петли по формуле  $t = b(0.7 + \sqrt[3]{p/b})$ , где  $b$  — среднее межатомное расстояние. В этом случае в начальный момент зарождения петли (при  $p \approx 2b$ ) толщина включения также составит  $t \approx 2b$ , а по мере расширения петли будет слабо расти. При оценке расстояния  $b$ , за которое принималась длина связи между ближайшими атомами Si и N, можно опереться на данные экспериментов [31–33]  $b \approx 0.173\text{--}0.175$  нм и компьютерного моделирования [34]  $b \approx 0.174\text{--}0.176$  нм. Для расчета принималось среднее (и наиболее позднее [33]) экспериментальное значение  $b \approx 0.174$  нм.

Построенные карты изменения энергии  $\Delta W$  показаны на рис. 2 и 3 соответственно для случаев  $\alpha = 0.5$  (низкие температуры) и  $\alpha = 0.1$  (высокие температуры). Они подобны картам для аморфного кремния, приведенным на рис. 3 в работе [27]. Карты для аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  отличаются как уровнем критического приложенного напряжения, так и наклоном жирной прямой, указывающей наиболее вероятный путь эволюции системы.

В первом случае (низкие температуры, рис. 2) критическое напряжение  $\tau_c$  составляет примерно 23 ГПа, и зародыш жидкоподобной фазы увеличивается в размере с одновременным быстрым повышением мощности дислокационной петли — при  $p = 20b$  величина  $s$  достигает уже примерно  $4b$ . Другими словами, при низких температурах можно ожидать начала пластического течения при высоких значениях приложенного напряжения. При этом на концентраторах напряжений должны появляться зародыши жидкоподобной фазы, которые быстро увеличивают свои размеры и одновременно испытывают большие пластические сдвиги, величина которых прямо пропорциональна размеру зародыша. В рассмотренном случае  $s \approx 0.2p$ .

Во втором случае (высокие температуры, рис. 3) критическое напряжение  $\tau_c$  оказывается существенно меньшим, примерно 12 ГПа, а зародыш жидкоподобной фазы растет с гораздо более медленным увеличением мощности дислокационной петли — при  $p = 20b$  величина  $s$  дорастает только до  $b$ . Соответственно при высоких температурах пластическое течение должно начинаться при значительно (примерно в 2 раза) меньших напряжениях. Образующиеся зародыши жидкоподобной фазы испытывают относительно небольшие пластические сдвиги в процессе роста. Величина этих сдвигов

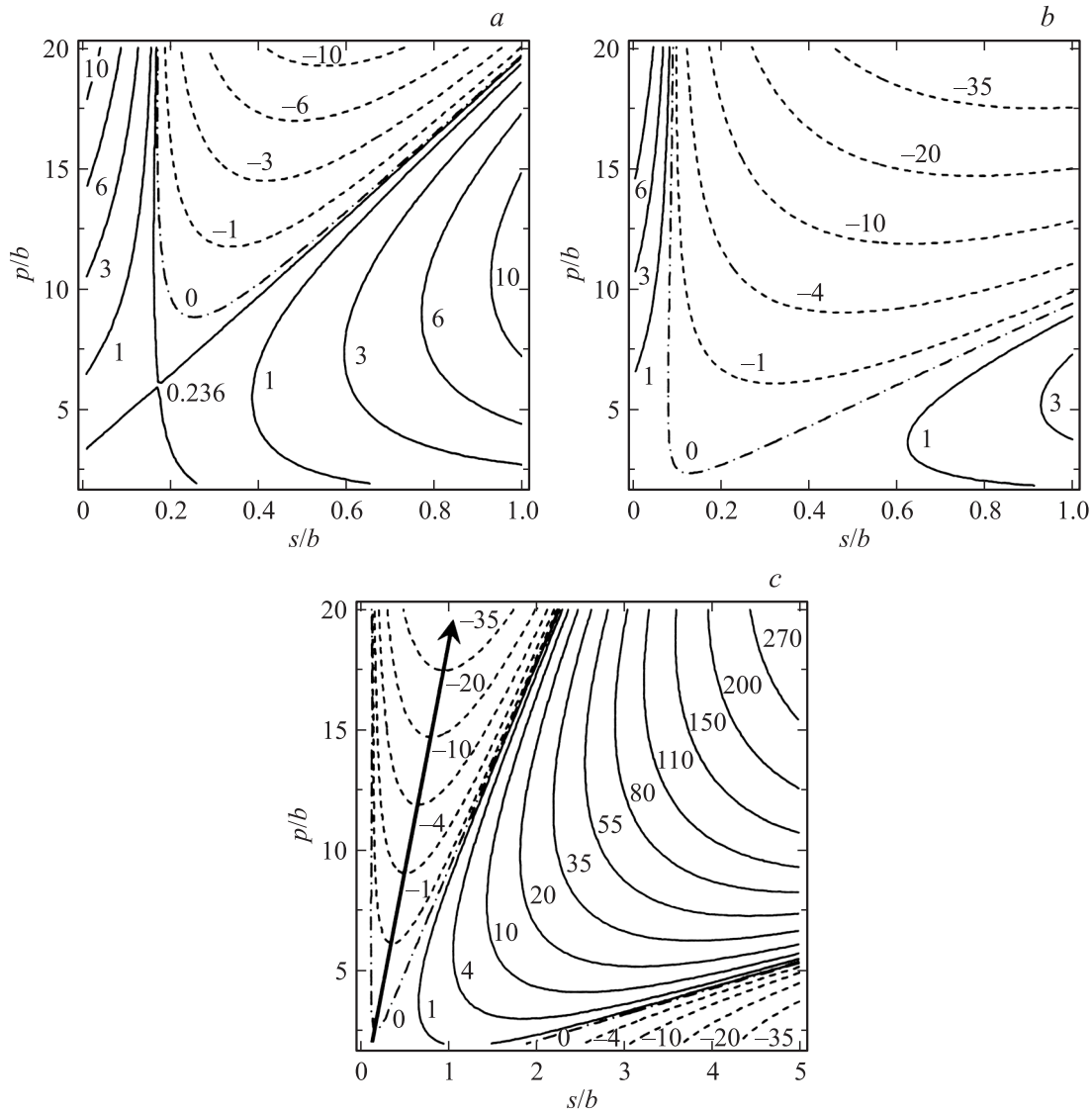


**Рис. 2.** Карты изменения энергии  $\Delta W$  в пространстве приведенной мощности дислокационной петли  $s/b$  и ее приведенного размера  $p/b$  в аморфном  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при относительно низкой температуре ( $\alpha = 0.5$ ) и приложенном сдвиговом напряжении  $\tau = 15$  (a) и 23 GPa (b, c). Значения энергии даны в единицах eV.

остаётся прямо пропорциональной размеру зародыша, но со значительно меньшим коэффициентом пропорциональности — здесь  $s \approx 0.05p$ .

Предположим теперь, что под действием напряжения  $\tau_c$  зародыш вырос и занял всю длину аморфной прослойки  $L$  (рис. 1, c). Одновременно увеличилась и мощность дислокационной петли  $s$ , достигая к этому моменту некоторой величины  $\mathbf{B}$ . Таким образом, дислокация превратилась в супердислокацию, вблизи которой вдоль соседней аморфной прослойки может раскрыться нанотрещина длиной  $l$  (рис. 1, c). Необходимым условием такого развития событий может служить неравенство  $F > 2\gamma$  [35], где  $F$  — конфигурационная сила, имеющая смысл упругой энергии, высвобождаемой при продвижении вершины трещины на единицу длины, а  $\gamma$  — удельная поверхностная энергия матери-

ала. Равенство  $F = 2\gamma$  определяет характерные размеры трещины: 1) равновесную длину  $l_{\text{eq}}$  при  $\partial F/\partial l|_{l=l_{\text{eq}}} < 0$  и 2) критическую (гриффитсовскую) длину  $l_c$  при  $\partial F/\partial l|_{l=l_c} > 0$ . В зависимости от особенностей поля напряжений, в котором происходит зарождение и рост трещины, существует несколько возможностей для ее развития. Во-первых, возможны безбарьерное зарождение и последующий рост трещины, когда условие  $F > 2\gamma$  выполняется при любых  $l > l_0$ , где  $l_0$  — некоторый наименьший размер трещины (порядка нескольких межатомных расстояний), при которой ее можно уже считать трещиной [36]. Во-вторых, возможно безбарьерное зарождение трещины и ее рост только до некоторой равновесной длины  $l_{\text{eq}}$  ( $F > 2\gamma$  и  $\partial F/\partial l < 0$  при  $l_0 < l < l_{\text{eq}}$ ) [35,36]. В-третьих, возможно зарождение

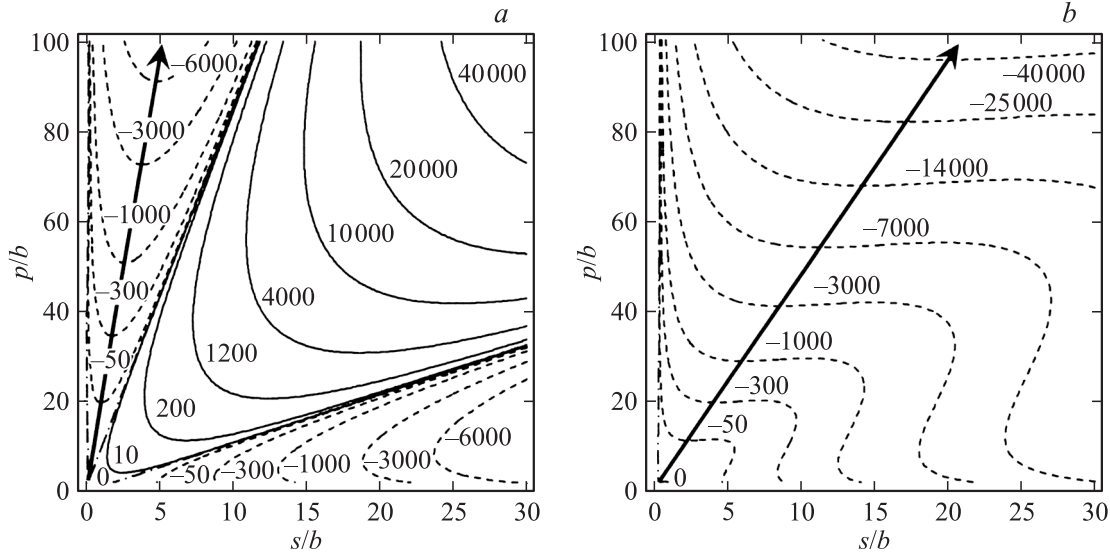


**Рис. 3.** Карты изменения энергии  $\Delta W$  в пространстве приведенной мощности дислокационной петли  $s/b$  и ее приведенного размера  $p/b$  в аморфном  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при относительно высокой температуре ( $\alpha = 0.1$ ) и приложенном сдвиговом напряжении  $\tau = 8$  (a) и 12 ГПа (b, c). Значения энергии даны в единицах eV.

с преодолением энергетического барьера с максимумом при критической длине  $l_c$  и последующим ростом ( $F > 2\gamma$  и  $\partial F/\partial l > 0$  при  $l_0 \leq l_c < l$ ) — классический случай трещины Гриффитса [37]. Наконец, в-четвертых, возможна комбинация второй и третьей ситуаций, когда трещина зарождается безбарьерно и дорастает до равновесной длины, а затем при условии преодоления энергетического барьера и скачкообразного достижения критической длины продолжает свой рост. Если же критерий  $F > 2\gamma$  не выполняется ни для каких размеров трещины, то можно считать, что зарождение трещин в таком упругом поле невозможно. В условии нашей модели это должно означать, что вместо образования нанотрещины следует ожидать пластического течения по соседним аморфным прослойкам нанокompозита.

Используем критерий  $F > 2\gamma$  для оценки условий, необходимых для образования нанотрещины по схеме, показанной на рис. 1, c. Учтем при этом, что упругие модули нанокристаллитов TiC и аморфных прослоек  $\text{Si}_3\text{N}_4$  достаточно близки. Действительно, модуль Юнга и коэффициент Пуассона нанокompозита в целом соответственно составляют  $E \approx 350$  ГПа и  $\nu \approx 0.25$  [38], что для модуля сдвига дает  $G = 140$  ГПа. Эта величина достаточно близка к модулю сдвига  $G = 120$  ГПа аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (см. выше). Таким образом, в первом приближении будем рассматривать нанокompозит  $nc\text{-TiC}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$  как упруго-однородный материал с упругими модулями  $G = 140$  ГПа и  $\nu \approx 0.25$ .

Для простоты перейдем к двумерной модели — вместо сплющенного эллипсоида, определяющего форму зародыша жидкоподобной фазы, возьмем цилиндр с по-



**Рис. 4.** Карты изменения энергии  $\Delta W$  в пространстве приведенной мощности дислокационной петли  $s/b$  и ее приведенного размера  $p/b$  в аморфном  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при относительно высокой температуре ( $\alpha = 0.1$ ) и  $\tau = 12$  ГПа (a) и при относительно низкой температуре ( $\alpha = 0.5$ ) и  $\tau = 23$  ГПа (b). Значения энергии даны в единицах eV.

перечным сечением в виде вытянутого эллипса, а вместо дислокационной петли скольжения — диполь краевых дислокаций с векторами Бюргерса  $\pm s$ . Положим, что плечо такого диполя  $p$  доросло до длины аморфной прослойки  $L$  (рис. 1, c), и в рамках использованного выше подхода оценим величину  $B$ , до которой одновременно доросла величина  $s$ . Для определенности возьмем  $L = 100b$ , что с учетом  $b \approx 0.174$  nm дает  $L \approx 17$  nm — типичную среднюю длину аморфных прослоек в нанокompозите  $nc\text{-TiC/a-Si}_3\text{N}_4$ . Карты изменения  $\Delta W$  для случаев  $\alpha = 0.1$ ,  $\tau_c = 12$  ГПа (высокие температуры, рис. 4, a) и  $\alpha = 0.5$ ,  $\tau_c = 23$  ГПа (низкие температуры, рис. 4, b) показывают, что при высоких температурах  $B \approx 5b \approx 0.87$  nm, а при низких  $B \approx 21b \approx 3.65$  nm. Заметим, что линии, изображающие наиболее вероятные траектории развития системы на рис. 4, остаются прямыми, как и на рис. 2 и 3, что указывает на линейную зависимость  $B$  от  $L$ : при высоких температурах  $B \approx L/20$ , а при низких —  $B \approx L/5$ .

Следуя работе [35], в случае, показанном на рис. 1, c, конфигурационная сила  $F$  вычисляется по формуле

$$F = \frac{l}{8D} (\bar{\sigma}_{yy}^2 + \bar{\sigma}_{xy}^2), \quad (3)$$

где  $D = G/[2\pi(1 - \nu)]$ , а  $\bar{\sigma}_{iy}$  — среднее взвешенное напряжение ( $i = x, y$ ), действующее на отрезке ( $0 \leq x \leq l$ ,  $y = 0$ )

$$\bar{\sigma}_{iy} = \frac{2}{\pi l} \int_0^l \sigma_{iy}(x, y = 0) \sqrt{\frac{x}{x-l}} dx. \quad (4)$$

Поле напряжений  $\sigma_{iy}$  представляет собой в данном случае суперпозицию поля напряжений диполя краевых

супердислокаций  $\sigma_{iy}^{(d)}$  и приложенного напряжения  $\sigma_{iy}^{(ex)}$ :  $\sigma_{iy} = \sigma_{iy}^{(d)} + \sigma_{iy}^{(ex)}$ .

В системе координат  $(x', y')$ , связанной с плоскостью скольжения дислокаций (рис. 1, c), независимые компоненты поля напряжений диполя имеют вид [39]

$$\sigma_{x'x'}^{(d)} = -DB y' \left\{ \frac{3x'^2 + y'^2}{(x'^2 + y'^2)^2} - \frac{3(x'+L)^2 + y'^2}{[(x'+L)^2 + y'^2]^2} \right\}, \quad (5)$$

$$\sigma_{y'y'}^{(d)} = DB y' \left\{ \frac{x'^2 - y'^2}{(x'^2 + y'^2)^2} - \frac{(x'+L)^2 - y'^2}{[(x'+L)^2 + y'^2]^2} \right\}, \quad (6)$$

$$\sigma_{x'y'}^{(d)} = DB \left\{ \frac{x'(x'^2 - y'^2)}{(x'^2 + y'^2)^2} - \frac{(x'+L)[(x'+L)^2 - y'^2]}{[(x'+L)^2 + y'^2]^2} \right\}. \quad (7)$$

Используя преобразования координат  $x' = x \cos \theta + y \sin \theta$ ,  $y' = -x \sin \theta + y \cos \theta$  и компонент тензора напряжений

$$\begin{aligned} \sigma_{yy} &= \frac{1}{2}(\sigma_{x'x'} + \sigma_{y'y'}) - \frac{1}{2}(\sigma_{x'x'} - \sigma_{y'y'}) \cos 2\theta \\ &\quad + \sigma_{x'y'} \sin 2\theta, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{1}{2}(\sigma_{x'x'} - \sigma_{y'y'}) \sin 2\theta + \sigma_{x'y'} \cos 2\theta, \quad (9)$$

получаем нормальное и сдвиговое напряжения, действующие в плоскости трещины,

$$\begin{aligned} \sigma_{yy}^{(d)}(x, y = 0) &= DB \sin \theta \left\{ \frac{1}{x} - \frac{x}{x^2 + 2xL \cos \theta + L^2} \right. \\ &\quad \left. - 2L \frac{(x^2 - L^2) \cos \theta + xL \sin^2 \theta}{(x'^2 + 2xL \cos \theta + L^2)^2} \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\sigma_{xy}^{(d)}(x, y = 0) = DB \left\{ \frac{\cos \theta}{x} - \frac{x \cos \theta + L}{x^2 + 2xL \cos \theta + L^2} - L^2 \frac{(\cos 2\theta - 1)(x \cos \theta + L)}{(x^2 + 2xL \cos \theta + L^2)^2} \right\}, \quad (11)$$

$$\sigma_{yy}^{(ex)} = \tau (1 + \sin 2\theta), \quad (12)$$

$$\sigma_{xy}^{(ex)} = \tau \cos 2\theta. \quad (13)$$

Подставляя эти напряжения в формулу (4), находим

$$\bar{\sigma}_{iy}^{(d)} = \frac{DB}{l} \sqrt{\frac{L}{c}} f_{iy}(\tilde{L}, \theta), \quad (14)$$

$$\bar{\sigma}_{iy}^{(ex)} = \sigma_{iy}^{(ex)}, \quad (15)$$

где

$$f_{yy} = 2 \sin \left( \theta + \frac{\varphi}{2} \right) + \sin \frac{\varphi}{2} \left\{ \tilde{c}(\tilde{c} + 2\tilde{L} - 1)(1 - \cos \varphi) + [(\tilde{L}^2 - 1) \operatorname{ctg} \theta \operatorname{cosec} \theta - \tilde{L}](2 - \cos \varphi - \cos 2\varphi) \right\}, \quad (16)$$

$$f_{xy} = 2 \cos \left( \theta + \frac{\varphi}{2} \right) + \sin \frac{\varphi}{2} \operatorname{cosec} \theta \left\{ \tilde{c}(\tilde{c} + 2\tilde{L} + \cos \theta) \times (1 - \cos \varphi) + \tilde{L}(\tilde{L} + \cos \theta)(2 - \cos \varphi - \cos 2\varphi) \right\} \quad (17)$$

и использованы следующие обозначения:  $\tilde{L} = L/l$ ,  $\tilde{c} = c/l$ ,  $c = \sqrt{L^2 + 2Ll \cos \theta + l^2}$ ,  $\varphi = \arcsin(\sin \theta / \tilde{c})$ .

С учетом найденных выражений (14)–(17) конфигурационную силу (3) можно представить в виде

$$F = \frac{DB}{8} \left\{ \frac{BL}{lc} (f_{yy}^2 + f_{xy}^2) + \frac{2\tau}{D} \sqrt{\frac{L}{c}} [f_{yy}(1 + \sin 2\theta) + f_{xy} \cos 2\theta] + \frac{2l\tau^2}{BD^2} (1 + \sin 2\theta) \right\}. \quad (18)$$

Рассмотрим выполнение критерия  $F > 2\gamma$  в случае высоких ( $B \approx L/20$ ) и низких ( $B \approx L/5$ ) температур испытания нашего модельного образца. К сожалению, в литературе отсутствуют надежные сведения о величине удельной поверхностной энергии  $\gamma$  аморфной прослойки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Используем оценочную величину  $\gamma = 20 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , принятую в работе [40], посвященной компьютерному моделированию роста трещины в наноаморфном  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при температуре  $T = 300 \text{ K}$ . Относительно изменения этой величины с температурой также не известно ничего определенного. Если ориентироваться по изменению поверхностной энергии керамических образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , представляющих собой кристаллические микро- и нанозерна, разделенные аморфными прослойками, то можно считать, что при не слишком высоких температурах ( $T < 1400 \text{ K}$ ) величина  $\gamma$  меняется относительно слабо, уменьшаясь с ростом  $T$  в пределах 30% [41]. В области более высоких температур она может резко (в разы) возрастать [41–43]. Для определенности будем полагать

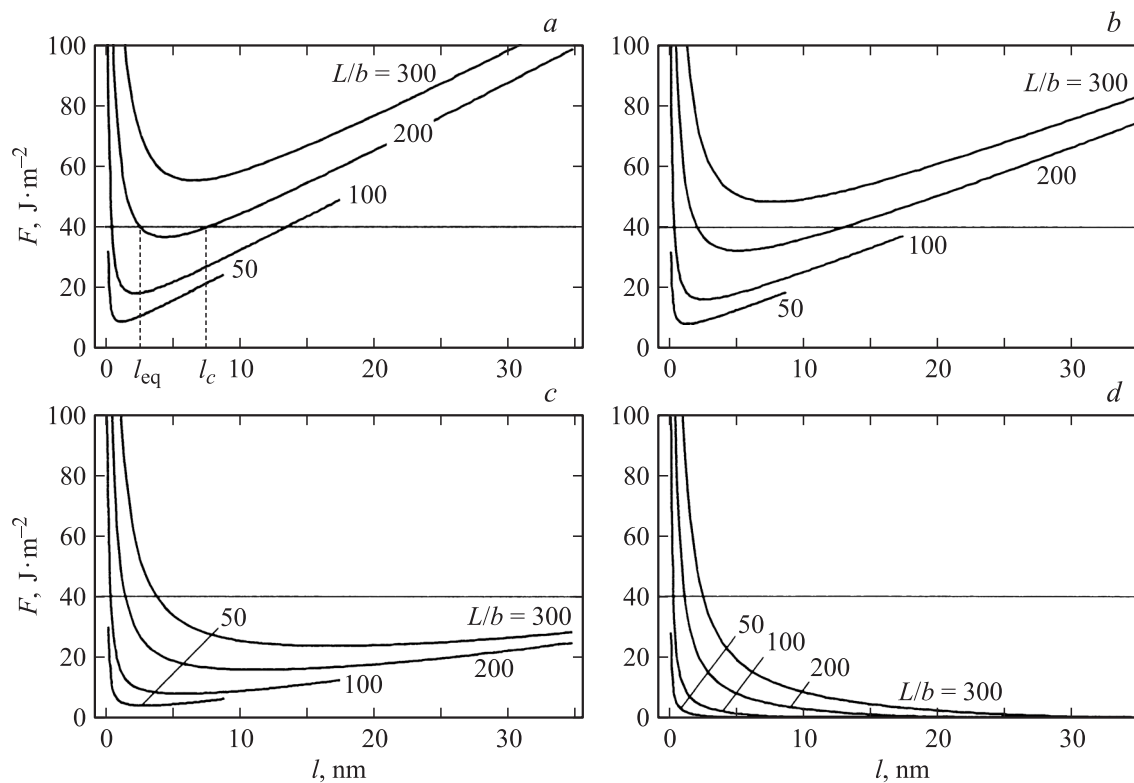
ее в наших расчетах постоянной ( $\gamma = 20 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  [40]), имея в виду, однако, что в случае высоких температур это даст нам верхнюю оценку для равновесной длины трещины  $l_{\text{eq}}$  и нижнюю оценку для ее критической длины  $l_c$ .

Зависимость конфигурационной силы  $F$  от размера трещины  $l$  при разных значениях плеча дислокационного диполя (длины межкусталлитной прослойки)  $L$  и угла ориентации трещины  $\theta$  показана на рис. 5 (высокие температуры,  $B \approx L/20$ ) и рис. 6 (низкие температуры,  $B \approx L/5$ ).

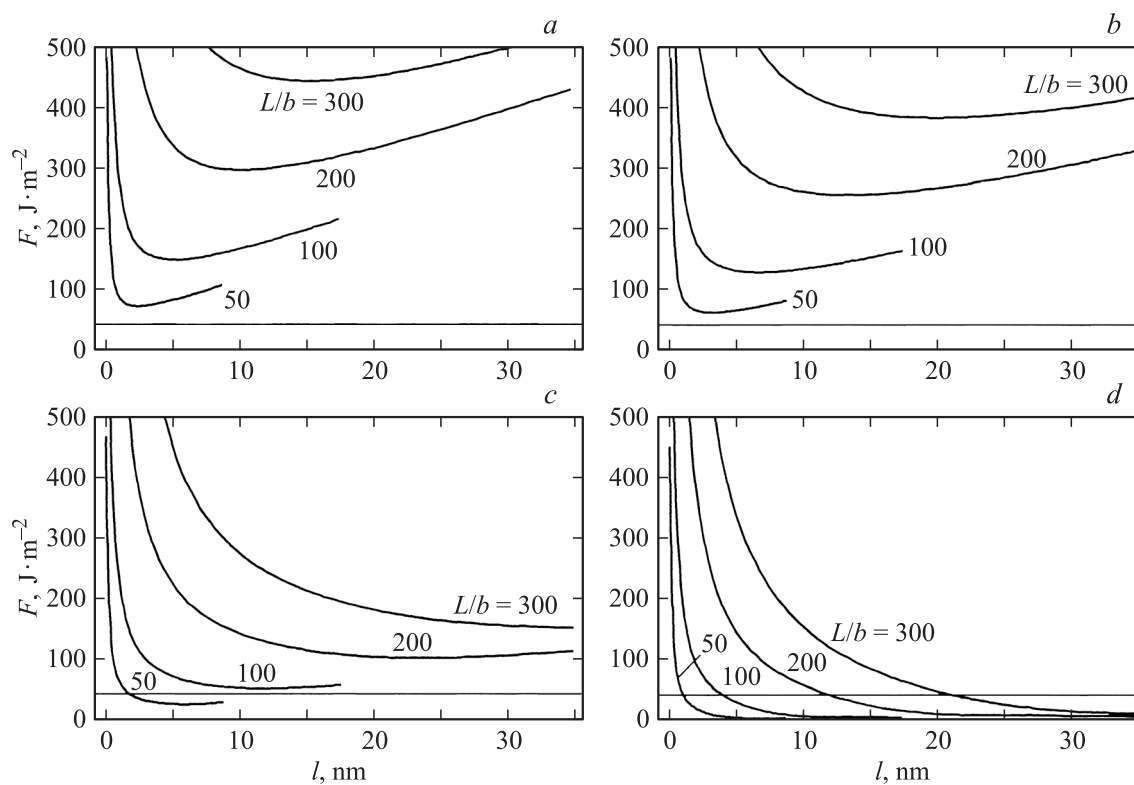
В случае высокой температуры испытания (рис. 5) выполнение критерия  $F > 2\gamma$  сильно зависит от длины  $L$  и угла  $\theta$ . При относительно небольших углах ( $\theta = 45^\circ$  (рис. 5, *a*) и  $75^\circ$  (рис. 5, *b*)) определяющим фактором является длина  $L$ , которую можно считать пропорциональной среднему размеру кристаллита (зерна)  $d$ :  $d \approx 2L$ . В случае относительно большой  $L$  (здесь  $L = 300b \approx 52 \text{ nm}$  и  $d \approx 100 \text{ nm}$ ) критерий  $F > 2\gamma$  выполняется при любых длинах трещины  $l$ . Это означает, что для зарождения и развития трещины не существует никаких барьеров в рамках данной модели, и рост трещины энергетически выгоден. В случае средней  $L$  (здесь  $L = 200b \approx 35 \text{ nm}$  и  $d \approx 70 \text{ nm}$ ) критерий  $F > 2\gamma$  выполняется при очень малых длинах трещины  $l < l_{\text{eq}}$  (здесь  $l_{\text{eq}} \approx 2.5 \text{ nm}$  при  $\theta = 45^\circ$  и  $\approx 2 \text{ nm}$  при  $75^\circ$ ) и при относительно больших длинах трещины  $l > l_c$  (здесь  $l_c \approx 7.5 \text{ nm}$  при  $\theta = 45^\circ$  и  $\approx 13 \text{ nm}$  при  $75^\circ$ ). Трещина промежуточной длины  $l_{\text{eq}} \leq l \leq l_c$  оказывается энергетически невыгодной. В случае малой  $L$  (здесь  $L = 100b \approx 17 \text{ nm}$  и  $d \approx 35 \text{ nm}$ ) равновесная длина трещины оказывается настолько малой ( $l_{\text{eq}} < 0.5 \text{ nm}$ ), что ее можно не учитывать. Критическая длина трещины  $l_c$  вырастает почти до размера межкусталлитной прослойки ( $l_c \approx 13.5 \text{ nm}$  при  $\theta = 45^\circ$ , рис. 5, *a*) или даже превышает его (при  $\theta = 75^\circ$ , рис. 5, *b*). Таким образом, здесь уже вероятность зарождения трещины резко падает. Наконец, при сверхмалой  $L$  (здесь  $L = 50b \approx 9 \text{ nm}$  и  $d \approx 17 \text{ nm}$ ) критерий  $F > 2\gamma$  не выполняется, и зарождение трещин в настоящей модели невозможно.

При высокой температуре и относительно больших углах  $\theta$  ( $\theta = 105^\circ$  (рис. 5, *c*) и  $135^\circ$  (рис. 5, *d*)) возможно образование только очень коротких трещин при больших и средних размерах зерна. При больших  $L$  их равновесная длина  $l_{\text{eq}}$  составляет примерно 4 и 2.5 nm соответственно для  $\theta = 105$  и  $135^\circ$ , а при средних  $L$  — соответственно 1.5 и 1 nm (порядка наименьшей возможной длины трещины  $l_0$ ). При таких углах и меньших размерах зерна образование трещин невозможно.

В случае низкой температуры испытания (рис. 6) ситуация меняется кардинально. При относительно небольших углах ( $\theta = 45^\circ$  (рис. 6, *a*) и  $75^\circ$  (рис. 6, *b*)) критерий  $F > 2\gamma$  выполняется при любых размерах зерна, что означает безбарьерное зарождение и неограниченный рост трещины. При  $\theta = 105^\circ$  и сверхмалом размере зерна (здесь  $L = 50b \approx 9 \text{ nm}$  и  $d \approx 17 \text{ nm}$ ) возможно



**Рис. 5.** Зависимость конфигурационной силы  $F$  от длины трещины  $l$  при относительно высокой температуре ( $\alpha = 0.1$ ), приложенном напряжении  $\tau = 12$  ГПа, различных значениях длины аморфной прослойки  $L$  (указаны около кривых) и угла  $\theta = 45$  (a),  $75$  (b),  $105$  (c),  $135^\circ$  (d). Горизонтальная прямая отмечает величину поверхностной энергии  $2\gamma = 40 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .



**Рис. 6.** Зависимость конфигурационной силы  $F$  от длины трещины  $l$  при относительно низкой температуре ( $\alpha = 0.5$ ), приложенном напряжении  $\tau = 23$  ГПа, различных значениях длины аморфной прослойки  $L$  (указаны около кривых) и угла  $\theta = 45$  (a),  $75$  (b),  $105$  (c),  $135^\circ$  (d). Горизонтальная прямая отмечает величину поверхностной энергии  $2\gamma = 40 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .



образование только очинь короткой трещины с равновесным размером  $l_{eq} \approx 1.7$  nm, а при больших размерах зерна ( $d \geq 35$  nm) все еще возможен безбарьерный и неограниченный рост трещин. При  $\theta = 135^\circ$  и любом размере зерна рост трещины ограничен ее равновесным размером:  $l_{eq} \approx 4, 12$  и  $21$  nm соответственно для  $L \approx 17, 35$  и  $52$  nm ( $d \approx 35, 70$  и  $100$  nm). В случае сверхмалого размера зерна можно считать, что трещина не образуется, поскольку ее равновесный размер  $l_{eq} \approx 1$  nm меньше или порядка  $l_0$ .

Таким образом, при низкой температуре испытания модельный образец наноккомпозита  $nc\text{-TiC}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$  значительно сильнее подвержен растрескиванию, чем при высокой. В рамках модели это обусловлено значительно более высоким уровнем приложенного напряжения  $\tau$ , необходимым для образования зародыша жидкоподобной фазы в аморфной межкристаллитной прослойке, и значительно большими векторами Бюргерса супердислокаций, поджатых к тройным стыкам таких прослоек. Заметим, что длина аморфной прослойки  $L$  (соответственно и размер нанокристаллита  $d$ ) оказывает очень сильное влияние на возможность образования и развития трещин по соседним прослойкам. Уменьшение  $L$  (измельчение нанокристаллитов) ведет как к уменьшению вектора Бюргерса супердислокаций, так и к уменьшению плеча дислокационного диполя — усилению самоэкранировки его напряжений. В результате снижается конфигурационная сила  $F$ , и затрудняется выполнение критерия  $F > 2\gamma$ . Более наглядно это показано для случая высоких температур (рис. 5), когда величина  $F$  соизмерима с поверхностной энергией  $2\gamma$ . При низких температурах уровень  $F$  в большинстве случаев оказался существенно выше (рис. 6), чем выбранная для расчетов оценка  $2\gamma = 40 \text{ Jm}^{-2}$  [40]. Допуская, что эта оценка не точна, и реальная поверхностная энергия аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  может быть в несколько раз больше, можно ожидать сильного влияния размера нанокристаллита на образование трещин и при низких температурах.

#### 4. Заключение

Предложенная теоретическая модель описывает следующие основные особенности пластической деформации и разрушения аморфных межкристаллитных прослоек в керамических наноккомпозитах (на примере наноккерамики  $nc\text{-TiC}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ).

1) Механизмом пластической деформации аморфных прослоек под действием приложенного сдвигового напряжения служит гомогенное зарождение и развитие включений жидкоподобной фазы, испытывающих пластический сдвиг. Образование подобных включений не требует преодоления энергетического барьера, если приложенное напряжение достигает некоторого критического уровня, зависящего от температуры; чем выше температура, тем ниже этот критический уровень.

2) При относительно низких температурах включения жидкоподобной фазы зарождаются при высоких напряжениях (порядка 23 GPa в наноккерамике  $nc\text{-TiC}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ), эти включения быстро увеличивают свои размеры и одновременно испытывают большие пластические сдвиги, величина которых прямо пропорциональна размеру включения. Достигнув длины аморфной прослойки  $L$  и накопив значительный дислокационный заряд  $B \approx L/5$ , такое включение провоцирует образование и неограниченный рост трещины разрыва–сдвига в соседней аморфной прослойке, тем более вероятное, чем меньше угол отклонения этой прослойки от ориентации включения и больше длина включения (пропорциональная размеру зерна наноккерамики).

3) При относительно высоких температурах включения жидкоподобной фазы зарождаются при значительно меньших напряжениях (порядка 12 GPa в системе  $nc\text{-TiC}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ), эти включения увеличивают свои размеры и одновременно испытывают пластические сдвиги, величина которых прямо пропорциональна размеру включения, но существенно (здесь в 4 раза) меньше, чем при низких температурах. Достигая длины аморфной прослойки, такое включение накапливает относительно небольшой дислокационный заряд  $B \approx L/20$ . Как и в случае низких температур, оно может стимулировать зарождение и рост трещины разрыва–сдвига в соседней аморфной прослойке, однако возможность раскрытия и дальнейшего роста трещины очень сильно зависит как от ориентации этой прослойки, так и от размера зерна наноккерамики.

4) В рамках представленной модели измельчение зерна наноккерамики способствует увеличению ее трещиностойкости при любых температурах испытания.

#### Список литературы

- [1] S. Veprek, A.S. Argon. J. Vac. Sci. Technol. **20**, 650 (2002).
- [2] G.-D. Zhan, J.D. Kuntz, J. Wan, A.K. Mukherjee. Nature Mater. **2**, 38 (2003).
- [3] G.-D. Zhan, J.D. Kuntz, A.K. Mukherjee. MRS Bull. **29**, 22 (2004).
- [4] Y.T. Pei, D. Galvan, J.T.M. De Hosson. Acta Mater. **53**, 4505 (2005).
- [5] C.S. Lu, Y.-W. Mai, Y.-G. Shen. J. Mater. Sci. **41**, 937 (2006).
- [6] V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, S. Seal. Mater. Sci. Eng. R **54**, 121 (2006).
- [7] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirotsaki, R.-J. Xie, Y. Yamamoto, H. Tanaka. Acta Mater. **54**, 255 (2006).
- [8] D.M. Hulbert, D. Jiang, J.D. Kuntz, Y. Kodera, A.K. Mukherjee. Scripta Mater. **56**, 1103 (2007).
- [9] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek. Structural nanocrystalline materials: fundamentals and applications. Cambridge University Press, Cambridge (2007).
- [10] A. Mukhopadhyay, B. Basu. Int. Mater. Rev. **52**, 257 (2007).
- [11] A. Swiderska-Sroda, G. Kalisz, B. Palosz, N. Herlin-Boime. Rev. Adv. Mater. Sci. **18**, 422 (2008).
- [12] P.A. Андриевский, А.М. Глезер. УФН **179**, 337 (2009).

- [13] I. Szlufarska, A. Nakano, P. Vashishta. *Science* **309**, 911 (2005).
- [14] Y. Mo, I. Szlufarska. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181 926 (2007).
- [15] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. *Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. I. Нанокристаллические материалы. Янус, СПб. (2003).* 194 с.
- [16] В.А. Поздняков, А.М. Глезер. *Письма в ЖТФ* **21**, 31 (1995).
- [17] A. Glezer, V. Pozdnyakov. *Nanostruct. Mater.* **6**, 767 (1995).
- [18] В.А. Поздняков, А.М. Грезер. *ФТТ* **44**, 705 (2002).
- [19] В.А. Поздняков, А.М. Глезер. *ФТТ* **47**, 793 (2005).
- [20] M.J. Demkowicz, A.S. Argon. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 025 505 (2004).
- [21] M.J. Demkowicz, A.S. Argon. *Phys. Rev. B* **72**, 245 205 (2005).
- [22] M.J. Demkowicz, A.S. Argon. *Phys. Rev. B* **72**, 245 206 (2005).
- [23] M.J. Demkowicz, A.S. Argon, D. Farkas, M. Frary. *Phil. Mag.* **87**, 4253 (2007).
- [24] С.В. Бобылев, И.А. Овидько. *ФТТ* **50**, 617 (2008).
- [25] И.А. Овидько, Н.В. Скиба, А.Г. Шейнерман. *ФТТ* **50**, 1211 (2008).
- [26] С.В. Бобылев, М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. *ФТТ* **50**, 1813 (2008).
- [27] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. *ФТТ* **52**, 56 (2010).
- [28] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, Yu.I. Meshcheryakov. *J. Phys. III (France)* **3**, 1563 (1993).
- [29] A. Khan, J. Philip, P. Hess. *J. Appl. Phys.* **95**, 1667 (2004).
- [30] R.F. Zhang, S. Veprek. *Phys. Rev. B* **76**, 174 105 (2007).
- [31] T. Aiyama, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai, K. Suzuki. *J. Non-Cryst. Solids* **33**, 131 (1979).
- [32] M. Misawa, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai, K. Suzuki. *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 313 (1979).
- [33] T. Fukunaga, T. Goto, M. Misawa, T. Hirai, K. Suzuki. *J. Non-Cryst. Solids* **95–96**, 1119 (1987).
- [34] P. Ordejón, F. Ynduráin. *J. Non-Cryst. Solids* **137–138**, 891 (1991).
- [35] В.Л. Инденбом. *ФТТ* **3**, 2071 (1961).
- [36] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman. *Acta Mater.* **52**, 1201 (2004).
- [37] A.A. Griffith. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **221**, 163 (1921).
- [38] R.G. Veprek, D.M. Parks, A.S. Argon, S. Veprek. *Mater. Sci. Eng. A* **422**, 205 (2006).
- [39] Дж. Хирт, И. Лоте. *Теория дислокаций. Атомиздат, М. (1972).* 600 с.
- [40] K. Tsurula, A. Nakano, R.K. Kalia, P. Vashishta. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 433 (1998).
- [41] R.W. Trice, J.W. Halloran. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2633 (1999).
- [42] Y.P. Zeng, J.F. Yang, N. Kondo, T. Ohji, H. Kita, S. Kanzaki. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 1622 (2005).
- [43] X. Zhu, Y. Sakka. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 033 001 (2008).