

Структурные механизмы разрушения нанокристаллических материалов

© В.А. Поздняков, А.М. Глезер

ГНЦ ЦНИИчермет им. И.П. Бардина,
105005 Москва, Россия

E-mail: Glezer@imph.msk.ru

Проведен теоретический анализ структурных механизмов и особенностей хрупкого и квазихрупкого разрушения нанокристаллических материалов. Исследована роль размерных эффектов и внутренних напряжений, обусловленных неравновесной структурой, при хрупком транс- и интеркристаллитном разрушении. Рассчитана зависимость долговечности нанокристаллического материала от действующего напряжения и размера зерна. Проанализированы условия реализации различных механизмов пластической деформации нанокристаллических материалов. Исследовано влияние зернограничного и дислокационного механизмов пластической деформации на условия образования нанотрещин. Рассчитана зависимость вязкости разрушения наноматериалов от структурных параметров.

Основные отличительные признаки структуры нанокристаллических материалов (НМ) — предельно малый размер зерна, обусловленные этим большая площадь границ и соответственно длина их стыков в единице объема, затруднение или подавление дислокационных механизмов пластической деформации при размерах зерна ниже некоторого предельного значения и неравновесное состояние границ зерен (ГЗ) [1–4].

Наиболее важным элементом структуры НМ, во многом определяющим их макроскопические свойства, являются ГЗ. Известно, что ГЗ могут оказывать существенное влияние на процесс разрушения поликристаллов. На границах, являющихся местами концентрации напряжений и пониженной прочности, могут быть облегчены процессы зарождения и распространения трещин. В НМ, обладающих очень высокой плотностью ГЗ и их стыков, влияние границ на развитие трещин должно быть значительно существеннее, чем в традиционных материалах. В зависимости от способов получения НМ — таких, например, как компактирование нанопорошка, механическое сплавление, нанокристаллизация аморфных сплавов или интенсивная пластическая деформация — может формироваться зеренная структура с различной степенью структурной неравновесности, спектром ориентации, дефектностью и химическим составом границ. При этом структура НМ может характеризоваться наличием нескомпенсированных стыков ГЗ.

Фрактографические исследования поверхностей хрупкого разрушения НМ выявили доминирующую роль механизма интеркристаллитного разрушения [1,4]. В [5] методом индентирования измерялась вязкость разрушения *n*-FeMoSiB сплава, полученного из аморфного состояния с размером зерна α -Fe-фазы от 11 до 35 nm. Установлено, что доминирующий механизм разрушения — интеркристаллитное развитие трещины. Найдено, что средняя величина ямок разрыва на поверхности разрушения для образцов с размером зерна $d = 11, 25$ и 35 nm соответственно равна 0.5, 2 и 5 μm . Величина трещиностойкости для образцов с размером зерна, возрастающего от 11 до 35 nm, повышается от 2.7

до 4.6 МПа $\cdot \text{m}^{1/2}$. Изменение сопротивления разрушения с вариацией размера зерна не зависит от пластической деформации НМ [5].

Прочность при растяжении НМ выше прочности соответствующих крупнозернистых материалов в q раз, где $q = 1.5–8$ в зависимости от материала и размера зерна НМ [2,3]. В НМ, полученных кристаллизацией аморфных Ni–P сплавов, величина деформации до разрушения уменьшается с увеличением размера зерна [6]. На поверхности разрушения таких материалов выявлены следы пластического течения [6]; предполагается, что пластическая деформация может оказывать существенное влияние на условия разрушения НМ.

Изучение особенностей развития трещин в НМ представляется важным в связи с поиском возможностей повышения вязкости разрушения (трещиностойкости) хрупких материалов с дисперсной структурой. Имеются опытные данные о повышенных значениях вязкости разрушения многофазных хрупких материалов в наноструктурном состоянии (см., например, [1]). С другой стороны, ряд данных [1] свидетельствует о том, что для НМ повышение пластичности не достигается. Первые теоретические работы, в которых изучались размерные эффекты прочности НМ и особенности развития трещин в НМ, только начинают появляться [7,8].

Имеющиеся представления о структурных механизмах разрушения НМ весьма схематичны и носят качественный характер. Отсутствуют экспериментальные данные по зависимости напряжения разрушения и вязкости разрушения от размера зерна наноматериалов.

В настоящей работе рассматривается задача чисто хрупкого разрушения НМ. Рассчитывается зависимость долговечности НМ от действующего напряжения и размера зерна. Устанавливается зависимость напряжения разрушения от энергии границ и размера зерен и изучается роль размерных эффектов в закономерностях разрушения. Анализируются возможные механизмы пластической деформации, их роль в образовании микротрещин. Исследуется влияние зернограничного механизма пластической деформации на вязкость разрушения НМ.

1. Особенности хрупкого разрушения нанокристаллических материалов

Характер развития трещины в поликристалле и соответственно условия реализации транс- или интеркристаллитного разрушения будут определяться соотношением когезионной γ_0 и зернограничной γ_e энергий разрушения. Удельные энергии транс- и интеркристаллитного разрушения имеют вид

$$\gamma_0 = 2\gamma, \quad \gamma_e = \eta(2\gamma + 2\gamma_s - \gamma_b), \quad (1)$$

где γ и γ_b — удельные энергии свободной поверхности и ГЗ соответственно, γ_s — энергия ступенек скола, η — фактор неровности поверхности разрушения.

В обычных поликристаллических материалах вклад стыков ГЗ в энергию разрушения пренебрежимо мал и не учитывается при анализе разрушения [9]. Объемная доля материала, связанного с ГЗ и тройными стыками, увеличивается при уменьшении размера зерна. Для НМ объемная доля тройных стыков становится сравнимой с объемными долями ГЗ и внутризеренного материала, и нужно учитывать их вклад в энергию разрушения. При распространении трещины в материале эффективная энергия разрушения будет равна

$$\gamma_0^* = f_0\gamma_0 + f_b\gamma_e + f_j\gamma_j, \quad (2)$$

где f_0 , f_b , f_j — доли площади поверхности трещины, приходящиеся на внутренний объем зерен, ГЗ и стыки ГЗ соответственно, зависящие от траектории развития трещины, а γ_0 , γ_b , γ_j — вклады в удельную энергию разрушения НМ от соответствующих структурных составляющих.

Если плоскость распространения трещины перпендикулярна оси приложения внешнего напряжения σ и ее вершина отклоняется от своей траектории, для кинкообразной трещины, ориентированной под углом θ к плоскости основной, локальные коэффициенты напряжений k_1 и k_2 [10] равны

$$k_1 = \cos^3(\theta/2)K_1, \quad k_2 = \sin(\theta/2)\cos^2(\theta/2)K_1, \quad (3)$$

$$K_1 = \xi\sigma\sqrt{L},$$

где ξ — численный коэффициент, L — длина основной трещины.

Условие развития трещины вдоль грани зерна под углом θ к основной плоскости [9]

$$k_1^2 + k_2^2 \geq [2E\gamma_e/(1-\nu^2)]. \quad (4)$$

$E = 2\mu(1+\nu)$ — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона, μ — модуль сдвига. При условии

$$K_1 \geq K_{1c} = [2E\gamma_0^*/(1-\nu^2)]^{1/2} \quad (5)$$

трещина будет развиваться в объем зерна, что приведет к транскристаллитному типу разрушения.

При интеркристаллитном разрушении для НМ становится значительным вклад линейного натяжения поверхности трещины в энергию разрушения. При выгибании фронта трещины между зернами или его искривлении с малым радиусом кривизны r энергия разрушения равна [8]

$$\gamma_e^* = \gamma_e + T/r, \quad (6)$$

где T — линейное натяжение фронта трещины, $2r \approx D$ — размер зерна.

Из сравнения (4), (5) следует условие реализации интеркристаллитного типа разрушения

$$(\gamma_e^*/\gamma_0^*) \leq \cos^4(\theta_{\max}/2). \quad (7)$$

Подстановка характерных значений параметров в (2), (6) дает оценку повышения удельной энергии разрушения для НМ с размером зерна 10–20 нм за счет учета стыков ГЗ и поверхностного натяжения интеркристаллитной трещины на 15–20%.

Размер трещины Гриффитса в однородном континуальном материале [9] равен $L_G = 4E\gamma_0^*/\pi(1-\nu^2)\sigma_f^2$. При $\gamma_0^* = \mu b/20$, где b — межатомное расстояние, $\sigma_f = \mu/50$, имеем $L_G \approx 500b \gg D$ (~ 10 нм), т.е. размер трещины Гриффитса может быть намного больше размера зерна НМ.

Из-за высокой плотности ГЗ и их стыков в НМ не может реализоваться чисто транскристаллитное разрушение. Фронт трещины даже при прямолинейной траектории ее развития периодически проходит по материалу, связанному с внутренним объемом зерен, ГЗ и их стыками, так что энергия разрушения периодически изменяется. При интеркристаллитном разрушении НМ энергия разрушения в масштабе, намного большем размера зерна, также является периодической функцией длины трещины. Удельная энергия разрушения γ^* (вязкость разрушения G_c) является периодической (квазипериодической) функцией пути продвижения трещины с периодом, примерно равным размеру зерна D . При этом возникает ряд метастабильных термодинамически устойчивых состояний нанотрещин [7,8].

Нанокристаллический материал можно представить как двухфазный, одной из фаз которого являются границы зерен, а другой — внутризеренные области (рис. 1). Вязкость разрушения наноматериала будет определяться

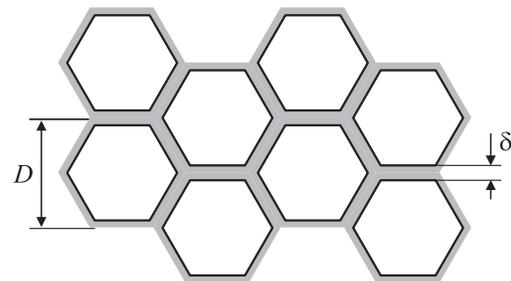


Рис. 1. Схематическое изображение зеренной и зернограничной структурных составляющих наноматериала.

обобщением формулы (2). Если объемные доли объемов, границ зерен и их стыков равны f_V , f_B и f_J соответственно, вязкость разрушения можно представить в виде

$$G_c = G_V f_V + G_B f_B + G_J f_J, \quad (8)$$

где G_V , G_B , G_J — критические скорости высвобождения энергии при движении трещины по объему, границам и стыкам зерен.

Объемные доли зеренной и зернограничной фаз соответственно равны

$$f_V \approx 1 - \delta/D, \quad f_B \approx \delta/D, \quad (9)$$

где δ — толщина ГЗ. Зависимость вязкости разрушения от размера зерна будет иметь вид

$$G_c = G_V + \delta(G_B - G_V)D^{-1}. \quad (10)$$

При интеркристаллитном разрушении надо также учесть эффект увеличения эффективной длины трещины в $(1 + \psi f_V)^{1/2}$, где численный коэффициент $\psi \approx 2$ учитывает геометрию зерен.

С учетом повышения вязкости интеркристаллитного разрушения в K_{II}/K_I раз за счет трения берегов трещины [11] получаем

$$G_c^* = G_c [1 + \psi f_V]^{1/2} [1 - f_V^{1/2}]^{-1}. \quad (11)$$

С помощью соотношений (10), (11) можно также оценить вязкость разрушения гетерофазных НМ. Комбинируя размеры и свойства фазовых составляющих в гетерофазных НМ или наноккомпозитах, можно за счет повышения энергии разрушения при увеличении пути траектории интеркристаллитной или развивающейся по прослойке более хрупкой фазы трещины получить выигрыш в характеристиках трещиностойкости.

2. Критерий разрушения наноматериалов с неравновесными границами и нескомпенсированными стыками зерен

Стык ГЗ, для которого величина нескомпенсированного разворота соседних зерен равна Ω , создает далекодействующее поле упругих напряжений, подобное полю напряжений дисклинации мощностью Ω [12]. Дополнительная концентрация напряжений в стыках ГЗ может быть обусловлена нескомпенсированными плотностями дислокаций в ГЗ. Равновесные размеры трещин, образующихся на дисклинациях, анализировались в [12–14]. Такие неравновесные ГЗ и их стыки могут оказывать существенное влияние не только на образование, но и на распространение трещины в материале.

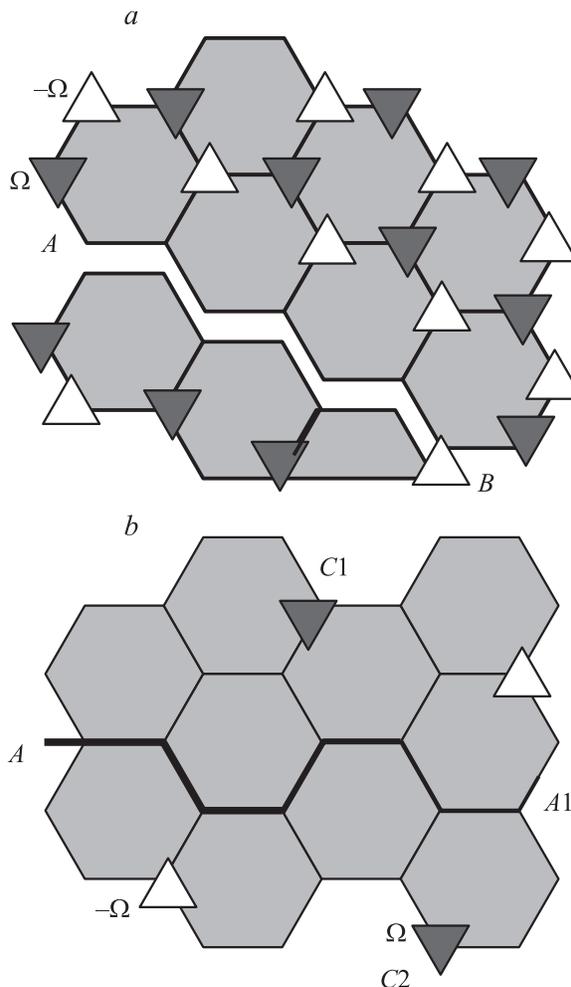


Рис. 2. Движение межзеренной трещины через систему нескомпенсированных тройных стыков границ (а), прохождение трещины между нескомпенсированными стыками границ (б).

Рассмотрим условие прохождения трещины длиной L через чередующиеся зоны растяжения и сжатия, вызванные стыковыми дисклинациями. Коэффициент интенсивности напряжений трещины в неоднородном поле напряжений [9]

$$K_{\text{eff}} = K_0 + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{a-d}^a \frac{\sigma(x) dx}{\sqrt{a-x}}, \quad K_0 = \sigma_a [\pi L/2]. \quad (12)$$

Если все стыки ГЗ являются нескомпенсированными (рис. 2, а), а прочность границ настолько низкая, что реализуется интеркристаллитное разрушение, трещина будет двигаться через систему чередующихся положительных и отрицательных дисклинаций. Условие прохождения зернограничной (межфазной) трещины через чередующиеся зоны растяжения и сжатия от стыковых дисклинаций — превышение коэффициентом интенсивности напряжений критического значения, определяемого из (12) при подстановке полей напряжений дисклина-

ции [12] — определяется соотношением

$$K_c = K_{cb} + \Delta K, \quad (13)$$

$$\Delta K = \xi [\mu\Omega/2\pi^{3/2}(1-\nu)]D^{1/2}, \quad \xi = 6.738, \quad (14)$$

где K_{cb} — критическое значение коэффициента интенсивности напряжений для распространения трещин по ГЗ в материале со скомпенсированными стыками границ. Когда только часть стыков ГЗ является нескомпенсированной (рис. 2, *b*), трещине более выгодно двигаться между ними. Условие прохождения трещины между двумя нескомпенсированными тройными стыками, расстояние между которыми равно $Q_n = nD$, имеет вид

$$\Delta K = \xi_1 \sigma^* (Q_n)^{1/2};$$

$$\sigma^* = 2[\mu\Omega/2\pi(1-\nu)] [\ln(2R/Q_n) - 2]. \quad (15)$$

Рассмотрим условие разрушения НМ с нескомпенсированными тройными стыками и неравновесными ГЗ. Образование свободной поверхности в результате раскрытия трещины в материале с дальнедействующими внутренними напряжениями приведет к релаксации последних в ее окрестности.

Продвижение вершины трещины приведет к релаксации полей напряжения стыковых дисклинаций, находящихся на линии движения фронта. Кроме того, понизится энергия нескомпенсированных стыков, находящихся не непосредственно на линии движения ее фронта, а на некотором небольшом расстоянии от нее. Выражения для энергий дисклинации в центре кристалла размером R и вблизи его свободной поверхности на расстоянии ξ от нее равны соответственно [12]

$$E_{d(0)} = \frac{\mu\Omega^2}{4\pi(1-\nu)} R^2; \quad E_{d(1)} = \frac{\mu\Omega^2}{4\pi(1-\nu)} \xi^2; \quad (16)$$

так что при продвижении вершины трещины на dL энергия стыковых дисклинаций, находящихся на расстоянии не более L_e от поверхности трещины, т.е. в области площадью $L_e dL$, существенно понизится (L_e — радиус экранирования поля дисклинации в дисклинационном ансамбле). Анализ величины L_e [15] показывает, что $L_e \approx 3L^*$, где L^* — среднее расстояние между дисклинациями в ансамбле. При продвижении трещины на dL энергия дисклинационной системы в среднем понижается на $\Delta E = \varphi[\mu\Omega^2/4\pi(1-\nu)]L_e dL$, где φ — численный коэффициент порядка единицы. Релаксация полей напряжений приводит к снижению эффективной энергии разрушения на $\Delta\gamma_d$

$$\Delta\gamma_d = \varphi[\mu\Omega^2/4\pi(1-\nu)]L_e. \quad (17)$$

Энергия неравновесных ГЗ [16] равна

$$\gamma_B = \gamma_{B0} + \Delta\gamma, \quad \Delta\gamma = \mu b^2 \rho \ln(R/2b)/4\pi(1-\nu). \quad (18)$$

Критерий Гриффитса для трещины длиной L в таком материале будет иметь вид

$$\sigma_f = [4\mu(\gamma_e - \Delta\gamma_d)/\pi(1-\nu)L]^{1/2} + \xi [\mu\Omega/2\pi^2(1-\nu)](D/L)^{1/2}. \quad (19)$$

Оценим характерные значения параметров материала. Энергия совершенной высокоугловой ГЗ примерно втрое меньше энергии свободной поверхности $\gamma_b \approx \gamma/3$ [13]. Энергия неравновесных границ с избыточной плотностью дислокаций ρ $\gamma_{bn} \approx (4/3)\gamma$, тогда $\gamma_e \approx \mu b/30$. Среднее значение $\langle \Omega \rangle = 0.02-0.04$. При $L = (5-10)D$ получаем $\sigma_f \approx \mu/40$.

3. Структурные механизмы пластической деформации наноматериалов

Разрушению даже достаточно хрупких материалов, как правило, предшествует локальная пластическая деформация. Важное значение при образовании и развитии трещин в НМ может иметь пластическое течение. В настоящее время развивается несколько различных подходов в описанию пластического течения НМ [17,18].

В [19] предложена модель низкотемпературной пластической деформации НМ. Предполагается, что при низких температурах под действием высоких сдвиговых напряжений реализуется перестройка структурных элементов границ, вызывающая низкотемпературное зернограничное проскальзывание по отдельным областям границ зерен — зернограничное микропроскальзывание (ЗГМП). Этот процесс реализуется за счет образования микрообластей сдвига в ГЗ. Аккомодационные процессы — ротация зерен и генерация дислокаций в ГЗ. В [19] получены соотношения, определяющие деформационное поведение НМ, которые можно представить в виде

$$\sigma_a(\varepsilon) = \sigma_s + A\mu(D/L)\varepsilon/qhm^2, \quad \varepsilon < \varepsilon^* = mqh(\delta/D)\gamma^*,$$

$$\sigma_a(\varepsilon) = \sigma_a(\varepsilon^*) + \alpha\mu[kb\varepsilon/m\xi D]^{1/2}, \quad \varepsilon > \varepsilon^*, \quad (20)$$

где α , h , k , q , ξ — численные параметры [19], m — средний ориентационный фактор, $(\sigma_a - \sigma_s)m = \tau_a - \tau_s$, τ_a — внешнее сдвиговое напряжение, τ_s — сдвиговое напряжение сопротивления свободному (нестесненному) скольжению по плоской ГЗ, L — средний размер области ЗГМП. Предел текучести σ_y определяется из (20) как напряжение, соответствующее заданному уровню пластической деформации ε_y , принимаемому, например, равным 0.2%.

В [19] определен критический размер зерна для смены механизма деформации D_1^* . При малых размерах зерен наноскопического диапазона $D < D_1^*$ пластическая деформация НМ контролировалась ЗГМП, основной аккомодационный механизм — ротация зерен. При $D \geq D_1^*$ основным аккомодационным механизмом становится генерация дислокаций в ГЗ.

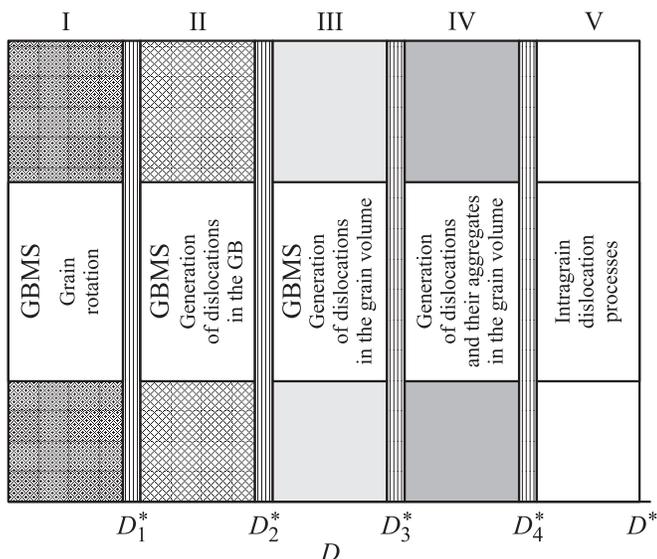


Рис. 3. Карта структурных механизмов пластической деформации наноматериалов в зависимости от размера зерна.

Полученное выражение для предела текучести НМ можно записать в виде

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y D^{-1/2} F(D) \equiv \sigma_0 + D^{-1/2+\chi}, \quad (21)$$

где $\chi = 0$ при $D \geq D_1^*$, $\chi \geq 1/2$ при $D < D_1^*$.

Если напряжение генерации дислокации в ГЗ меньше напряжения выхода дислокации при выгибании ее в объем зерна до критического размера, будет существовать диапазон размеров зерен, в котором образующиеся дислокации будут оставаться в ГЗ. В НМ с более крупными зёрнами будет происходить эмиссия дислокаций с ГЗ.

В [20] методом молекулярно-динамического моделирования изучались механизмы пластической деформации *n*-Ni с размером зерна от 3 до 12 nm, деформированного одноосным нагружением при конечных температурах. При малых размерах зерен изучаемого диапазона пластическая деформация НМ контролировалась зернограничным скольжением. В верхней области изучаемого диапазона размеров нанозерен наблюдалось действие двух конкурирующих механизмов пластической деформации: зернограничного скольжения и эмиссии дислокаций из границ.

Можно выделить по крайней мере четыре критических размера зерна НМ D_1^* , D_2^* , D_3^* , D_4^* (и/или соответствующие им переходные области размеров зерен), определяющих условия смены структурных механизмов пластической деформации НМ (рис. 3). В зависимости от размера зерна и соотношения напряжений ЗГ сдвига и сопротивления движению дислокации в решетке возможны следующие варианты развития пластического течения.

1) Если размер зерна НМ меньше минимального критического размера D_1^* , основным механизмом пластиче-

ской деформации является ЗГМП, а аккомодационным процессом ЗГ деформации НМ является пластическая ротация зерен.

2) В интервале $D_2^* \geq D \geq D_1^*$ при ЗГМП аккомодационные процессы образования дислокаций в ГЗ становятся энергетически более выгодными, чем пластическая ротация зерен. Действующее напряжение больше напряжения образования дислокации в ГЗ, но меньше напряжения выхода дислокации из границы [18].

3) В интервале размеров зерен НМ $D_3^* \geq D \geq D_2^*$, где D_2^* — второй критический размер зерна, ниже которого в нанозернах не могут образовываться дислокационные скопления [18], становятся возможными процессы выхода одиночных решеточных или частичных дислокаций из границ в объем зерен.

4) При $D > D_3^*$ деформация НМ (или субмикрорекристаллического материала в зависимости от величины D_2^*) будет развиваться за счет генерации цугов дислокаций с ГЗ и развития полос скольжения.

5) При $D > D_4^*$ реализуются все обычные внутризеренные дислокационные процессы, например процессы размножения и аннигиляции дислокаций [21]. Величина χ в (21) может иметь различные значения во всех рассмотренных областях размеров нанозерен. В зависимости от свойств НМ некоторые из этих областей могут отсутствовать. Критический размер зерна D^* , начиная с которого выполняется классическое соотношение Холла–Петча, может находиться в одном из интервалов I–V размеров нано- и субмикроразмеров зерен.

4. Влияние пластической деформации на зарождение трещин и напряжение разрушения наноматериалов

Области ЗГМП моделируются плоскими включениями со сдвиговой деформацией или континуальными скоплениями петель эффективных дислокаций. В обоих случаях величина среднего сдвигового смещения равна

$$u = A(\tau_a - \tau_s)L/\mu. \quad (22)$$

Коэффициенты A в обоих случаях близки к единице.

В вершине областей ЗГМП возникает концентрация напряжений, способствующая образованию микротрещин. Наиболее вероятные механизмы образования микротрещин (рис. 4) подобны механизмам Коттрелла и Стро [9].

Энергия образующейся микротрещины длиной $2c$ в вершине пересекающихся областей ЗГМП (рис. 4, *a*), величина сдвиговых смещений в которых равна u , опре-

деляется выражением

$$W = \frac{u^2 \mu}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{2R}{c}\right) + 4\gamma c - \frac{\pi(1-\nu)(\sigma_a^2 + \tau_a^2)}{2\mu} c^2 - \theta u \sigma_a c. \quad (23)$$

Здесь первый член — деформационная энергия дислокационного типа клиновидной трещины, второй — поверхностная энергия, третий — энергия упругой деформации тела с трещиной, работа внешних сил при образовании микротрещины; θ — численный параметр, зависящий от ориентации плоскости раскрытия трещины [9].

Равновесная длина трещины определяется из условия $\partial W/\partial c = 0$. Для c получается квадратное уравнение, т.е. либо существует два стабильных значения длины трещины, либо корни уравнения мнимые, что отвечает самопроизвольному уменьшению энергии. В переходной точке

$$u[(\sigma_a^2 + \tau_a^2)^{1/2} + \theta \sigma_a] = 4\gamma_0. \quad (24)$$

При зарождении трещины на одиночной области ЗГМП (рис. 4, *b*) выражение (24) принимает вид, подобный условию разрушения Строта: $\sigma = 2\gamma/u$. Подставляя в него (21), (22), для зависимости напряжения разрушения от размера зерна находим

$$\sigma_f \geq (2\mu\gamma_0/k_y) D^{-1/2} F(D). \quad (25)$$

При $D > D^*$ из (25) следует известная зависимость напряжения разрушения от размера зерна [9].

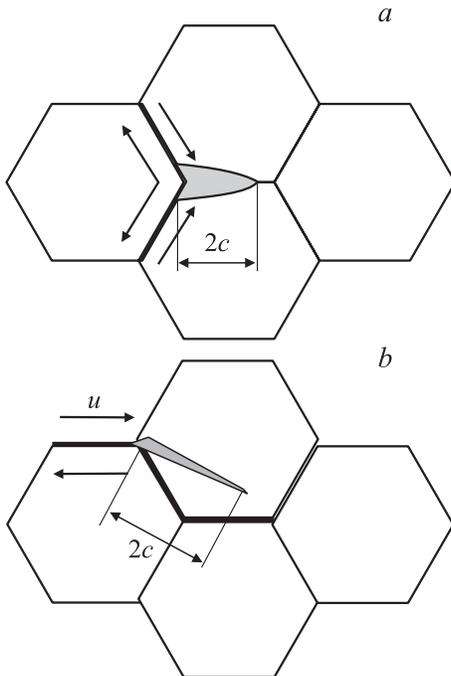


Рис. 4. Схематическое изображение механизмов образования нанотрещин: *a* — на пересечении областей ЗГМП, *b* — в вершине одиночной области ЗГМП.

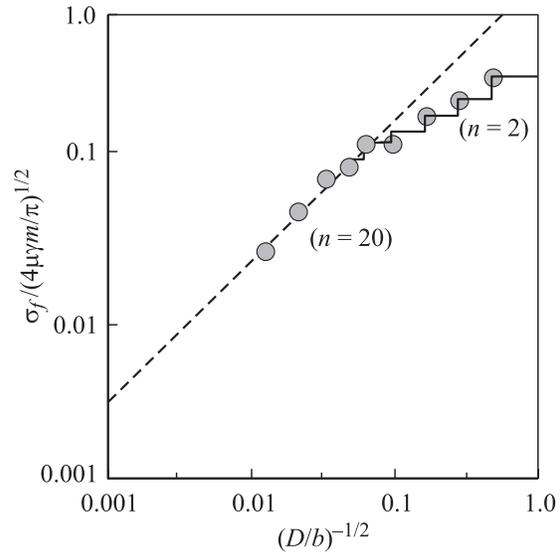


Рис. 5. Зависимость приведенного напряжения образования трещины в вершине скопления дислокаций в наноматериале от размера зерна.

В диапазоне наноскопических размеров зерен IV, происходит образование скоплений дислокаций, и в вершине заторможенных на ГЗ скоплений возможно образование микротрещин. Для расчета напряжения образования трещины используем выражение для зависимости числа n дислокаций от длины L скопления малого числа винтовых дислокаций, заблокированного на дислокации с вектором Бюргерса mb [22]

$$L^{-1/2} = (A/2\sigma)^{1/2} [2(n+m-1)^{1/2} - \Lambda \cdot 4(n+m-1)^{-1/6}], \quad (26)$$

где $\Lambda = 1.85575$, $A = \mu b/\pi$.

Полученное выражение для напряжения образования нанотрещины в вершине заблокированного скопления имеет вид

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{4\mu m \gamma_0}{\pi}} D^{-1/2} \Phi(D) \equiv K D^{-1/2} \Phi(D). \quad (27)$$

На рис. 5 показаны классическая зависимость приведенного напряжения разрушения от размера зерна при $\Phi = 1$ (штриховая линия), приближенное решение для малого числа дислокаций (сплошная линия) и точное решение (точки).

При $D \leq D^*$ вид функций F и Φ , показывающих степень отличия зависимости напряжения разрушения от размера зерна для НМ от классической, определяется действующим механизмом пластической деформации НМ.

5. Долговечность нанокристаллических материалов

С.Н. Журковым с сотрудниками экспериментально установлено выражение для долговечности τ нагруженного тела при действующем напряжении σ и абсолют-

ной температуре T

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right], \quad (28)$$

где U_0 — энергетическая константа материала, τ_0 — период тепловых атомных колебаний, γ — структурно-чувствительный параметр. Вид формулы (28) и обширные экспериментальные данные изменения структуры тел под нагрузкой свидетельствуют о том, что приводящие к разрушению атомные перестройки осуществляются термоактивационно за счет тепловых флуктуаций [23,24]. Было предложено несколько моделей, объясняющих формулу Журкова (см., например, [25,26]). Время до разрушения под нагрузкой $\tau(\sigma)$ можно представить [26] как

$$\tau = \tau_{cf} + \tau_{cg}, \quad (29)$$

где τ_{cf} — время образования макротрещины в ансамбле микротрещин, τ_{cg} — время роста трещины до критического размера потери стабильности. В [26] показано, что времена τ_{cf} и τ_{cg} можно выразить через среднее время образования микротрещины τ_m

$$\tau_m = \tau_0 \exp[U(\sigma)/kT], \quad (30)$$

где U — энергия активации образования микротрещины, τ_0 — период тепловых колебаний атомов, следующим образом:

$$\tau_{cf} = k_1 \tau_m, \quad \tau_{cg} = k_2 \tau_m, \quad (31)$$

где k_1 и k_2 — известные структурные параметры [26]. В других моделях долговечности время разрушения материала также выражается через время образования микротрещины.

В НМ кинетические условия образования трещин в объеме и границах зерен становятся сравнимыми, что может привести к существенной зависимости долговечности НМ от размера зерна. Наноматериал можно представить как двухфазный материал, одной из фаз которого являются границы зерен, а другой — внутривзеренный объем (рис. 4).

Считая процессы образования микротрещин в объеме и границах зерен независимыми процессами, для вероятности образования микротрещины в НМ можно записать

$$W = W_V f_V + W_B f_B, \quad (32)$$

где $W_V = \tau_V^{-1} = \nu_0 \exp[-U_V/kT]$, $W_B = \tau_B^{-1} = \nu_0 \times \exp[-U_B/kT]$ — вероятности образования микротрещин в объеме и в границах зерен соответственно, f_V и f_B — объемные доли материала объема и границ зерен соответственно, $\nu_0 = \tau_0^{-1}$ — частота атомных колебаний.

В первом приближении $U_V(\sigma) = U(0) - \gamma_V \sigma$, $U_B(\sigma) = U(0) - \gamma_B \sigma$ ($U(0)$ — не зависящая от внешнего напряжения σ часть энергии активации образования микротрещины). Структурные параметры γ_i учитывают также

факторы концентрации напряжений. Долговечность НМ равна

$$\tau = (k_1 + k_2) \frac{\tau_V}{f_V + f_B(\tau_V/\tau_B)}, \quad (33)$$

где $f_B \approx \delta/D$, $f_V \approx 1 - \delta D$. При $f_B \rightarrow 0$, $f_V \rightarrow 1$ из (33) следует формула Журкова (28).

6. Влияние зернограничной деформации на вязкость разрушения наноматериалов

В случае реализации квазихрупкого разрушения НМ важно знать влияние зернограничной деформации на вязкость разрушения. Пластическая зона в вершине трещины определяется как область, в которой сдвиговые напряжения, инициируемые трещиной, превышают напряжение сопротивления ЗГМП.

Из модели, предложенной в [27] для поля напряжений трещины в упрочняющемся материале с показателем упрочнения n , следует асимптотическое распределение напряжений на линии продолжения трещины (ось x) в пределах пластической зоны

$$\sigma_{yy} = S\sigma_y [r_p/r]^{n/n+1}. \quad (34)$$

Здесь r_p — расстояние от вершины трещины до границы раздела упругой и пластической областей вдоль оси x ($y = 0$), S — функция показателя степени деформационного упрочнения НМ. Если принять, что продвижение основной трещины происходит путем зарождения нанотрещин на расстоянии r^* от ее вершины под влиянием критического локального напряжения σ_c [28], вязкость разрушения равна

$$K_{Ic} = S^{(1+n)/2n} (K_{c0}) [\sigma_c/\sigma_y]^{(1-n)/2n}, \quad (35)$$

где K_{c0} — параметр модели, не зависящий от предела текучести и напряжения разрушения [28]. С учетом (21) и (27) для зависимости вязкости разрушения (трещиностойкости) НМ от размера зерна следует

$$K_{Ic} = S^{(1+n)/2n} (K_{c0}) \times \left[KD^{-1/2} \Phi(D) / \{\sigma_0 + k_y D^{-1/2} F(D)\} \right]^{(1-n)/2n}. \quad (36)$$

Для $n = 1/2$ при подстановке численных значений параметров в (36) следует, что K_{Ic} при $D = 10-15$ nm может составлять примерно $7-10$ МПа·м^{1/2}, что как минимум в 2 раза выше вязкости разрушения обычных керамических материалов.

7. Заключение

Удобно ввести понятие „идеальный НМ“, т.е. однородный однофазный поликристалл без дислокаций с размером зерна порядка 10 nm и с ГЗ, соответствующими

крупнозернистым материалам. Анализ влияния размера зерна на механизмы и условия разрушения „идеально-го НМ“ позволяет выделить размерные эффекты прочности. Для НМ с $D < 10$ nm объемная доля тройных стыков становится сравнимой с объемными долями ГЗ и внутризеренного материала, и нужно учитывать их вклад в энергию разрушения. При интеркристаллитном разрушении для НМ становится значительным вклад линейного натяжения поверхности трещины в энергию разрушения. Оценка повышения удельной энергии разрушения для НМ с размером зерна 10–20 nm за счет учета тройных стыков и поверхностного натяжения трещины составляет 20%.

При таких способах получения НМ как компактирование нанопорошка, механическое сплавление или интенсивная пластическая деформация может формироваться зеренная структура с высокой степенью структурной неравновесности. При этом структура НМ может характеризоваться наличием нескомпенсированных стыков ГЗ. Проведен анализ влияния релаксации полей нескомпенсированных стыков ГЗ и зернограничных сторонних дефектов на условия распространения трещины. Продвижение вершины трещины приведет к релаксации полей напряжения стыковых дисклинаций, находящихся на линии движения фронта и на небольшом расстоянии от нее. Возникает двойственный эффект изменения критерия Гриффитса за счет внутренних напряжений — уменьшается эффективная энергия разрушения, но появляется дополнительный вклад в напряжение потери устойчивости трещины.

Важным механизмом повышения вязкости разрушения материалов является создание структур, способствующих реализации образования мостов в устье трещины (bridging). Применительно к керамическим наноккомпозитам этот механизм анализировался в [29]. Поскольку наноструктурные составляющие композитных материалов не могут пластически деформироваться, был сделан вывод, что источником повышения вязкости разрушения могли бы стать внутренние напряжения, повышающие трение при вытягивании нанозерен иной фазы при образовании мостов.

Проведенный анализ механизмов разрушения НМ показал, что наиболее значимым источником повышения вязкости является зернограничная пластическая деформация НМ. Если напряжение сопротивления зернограничному микропроскальзыванию в НМ, полученном с помощью конкретной технологии, меньше напряжения образования и/или развития трещины, то такие материалы могут испытывать пластическое течение до разрушения и проявлять существенную вязкость.

Список литературы

- [1] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. ФММ **88**, 50 (2000); **89**, 91 (2001).
- [2] Н. Hanh, K.A. Radmanabhan. Nanostruct. Mater. **6**, 191 (1995).
- [3] R.W. Siegel, G.E. Fougere. Nanostruct. Mater. **6**, 205 (1995).
- [4] Z. Li, S. Ramasamy, H. Hahn, R.W. Siegel. Mater. Lett. **6**, 195 (1998).
- [5] Y. Gan, B. Zhou. Scr. Mater. **45**, 625 (2001).
- [6] M.L. Sui, S. Patu, Y.Z. He. Scr. Metall. Mater. **25**, 1537 (1991).
- [7] В.А. Поздняков. Письма в ЖТФ **29**, 46 (2003).
- [8] В.А. Поздняков. Изв. РАН. Сер. физ. **67**, 867 (2003).
- [9] И.И. Новиков, В.А. Ермишкин. Микромеханизмы разрушения металлов. Наука, М. (1991). 368 с.
- [10] B. Cottrell, J.R. Rice. Int. J. Fract. **16**, 155 (1980).
- [11] M.F. Ashby. Acta Metal. Mater. **41**, 1313 (1993).
- [12] В.И. Владимиров, А.Е. Романов. Дисклинация в кристаллах. Наука, Л. (1986).
- [13] И.М. Жуковский, В.В. Рыбин. ФТТ **33**, 1286 (1991).
- [14] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko. Phil. Mag. A **70**, 561 (1994).
- [15] A. Richter, A.E. Romanov, W. Pompe, V.I. Vladimirov. Phys. Stat. Sol. (b) **143**, 43 (1987).
- [16] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev. Nanostruct. Mater. **6**, 775 (1995).
- [17] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 1. Нанокристаллические материалы. Янус, СПб (2003). 194 с.
- [18] В.А. Поздняков. ФММ **96**, 114 (2003).
- [19] В.А. Поздняков, А.М. Глезер. ФТТ **44**, 705 (2002).
- [20] H. van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, D. Farkas. Phys. Rev. B **60**, 22 (1999).
- [21] Г.А. Малыгин. ФТТ **37**, 2281 (1995).
- [22] C.S. Pande, R.A. Masumura, R.W. Armstrong. Nanostruct. Mater. **2**, 323 (1993).
- [23] С.Н. Журков. Вестн. АН СССР **3**, 46 (1968).
- [24] В.Р. Регель, А.И. Слущкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. М. (1974).
- [25] В.А. Петров. ФТТ **18**, 1290 (1976).
- [26] A.N. Orlov, V.A. Petrov, V.I. Vladimirov. Phys. Stat. Sol. (b) **47**, 292 (1971).
- [27] J.R. Rice. J. Appl. Mech. **35**, 379 (1968).
- [28] А.Я. Красовский. Хрупкость металлов при низких температурах. Наук. думка, Киев (1980). 340 с.
- [29] T. Ohji, Y.K. Jeong, Y.H. Choa, K. Niihara. J. Amer. Ceram. Soc. **81**, 1453 (1998).