

## МЕХАНИКА ПРОЦЕССОВ РОСТА ТРЕЩИН В НАНОКЕРАМИКАХ

И.А. Овидько<sup>1, 2\*</sup>, А.Г. Шейнерман<sup>1</sup>, Е.С. Aifantis<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
Большой пр. В.О., 61, Санкт-Петербург, 199178, Россия

<sup>2</sup> Математико-механический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетский пр. 28, Старый Петергоф, Санкт-Петербург 198504, Россия

<sup>3</sup> Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, 54124, Greece

\* email: ovidko@nano.ipme.ru

**Аннотация.** Дан обзор экспериментальных данных и теоретических моделей процессов разрушения в однородных и неоднородных нанокристаллических керамиках. Приведены ключевые экспериментальные факты в рассматриваемой области. Особое внимание уделяется изложению теоретических моделей, описывающих увеличение вязкости разрушения нанокристаллических керамик.

### 1. Введение

Нанокристаллические керамики (также называемые нанокерамиками) имеют уникальные механические свойства, что делает их превосходными кандидатами для целого ряда промышленных приложений [1–6]. Обычно нанокерамики обладают очень высокой прочностью и твердостью, а также высоким сопротивлением усталостному разрушению [1–6]. В то же время в большинстве случаев сверхпрочные нанокерамики при умеренных температурах проявляют низкую вязкость разрушения и малую пластичность [3, 7, 8], что существенно ограничивает их практическое применение [1].

Вместе с тем, недавно были достигнуты определенные успехи в увеличении вязкости разрушения керамических нанокмозитов при сравнительно невысоких гомологических температурах (см. обзоры [1–5], книгу [6] и оригинальные работы [9–17]). Кроме того, несколькими исследовательскими группами наблюдались значимая пластичность или даже сверхпластичность нанокерамик при сравнительно невысоких гомологических температурах [18–22]. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о потенциальных возможностях разработки новых высокопрочных нанокристаллических керамик с достаточно высокой вязкостью разрушения и пластичностью. Разработка таких нанокерамик требует понимания основных механизмов разрушения, действующих в нанокерамиках, а также выявления влияния структуры таких материалов на действующие в них процессы разрушения. Цель настоящей работы – дать обзор экспериментальных исследований и теоретических моделей разрушения нанокристаллических керамик.

### 2. Особенности процессов разрушения в нанокристаллических керамиках

Нанокристаллические керамики имеют ряд экспериментально выявленных особенностей, касающихся их прочности и происходящих в них процессов разрушения. Эти особенности таковы:

(i) Прочность нанокерамик выше, чем прочность их поликристаллических аналогов (см. пионерские работы [23, 24] и обзоры [1–5]). Высокую прочность нанокерамик приписывают одновременному действию нескольких факторов, таких как уменьшение размеров примесей – включений второй фазы (близких к размерам нанозерен в нанокристаллических материалах) и гомогенизация неоднородной структуры (которая приводит к уменьшению остаточных термических напряжений, возникающих из-за анизотропии материала и различия коэффициентов термического расширения различных фаз) (см. обзоры [1–5]).

(ii) Трещины в нанокристаллических керамиках с узким распределением зерен по размерам, как правило, распространяются по границам зерен. Это утверждение подтверждается наблюдениями поверхностей разрушения таких нанокерамик. Например, разрушение нанокерамик TiN с узким распределением зерен по размерам и средним размером зерна 18 нм имеет межзеренный характер [25]. В то же время в нанокерамиках TiN, содержащих как наноскопические зерна (с размером около 80 нм), так и микроскопические зерна (с размером около 2 мкм) трещины распространяются по границам нанозерен, но проникают внутрь микрозерен [3, 25]. Процессы межфазного разрушения также доминируют в неоднородных (композитных) нанокерамиках, состоящих из микрокристаллической матрицы и наноскопических включений второй фазы, находящихся на границах зерен или внутри зерен [3].

(iii) Механические свойства и механизмы разрушения нанокерамик зависят от энергии границ зерен. Поэтому режим распространения трещин в нанокерамиках также зависит от энергии различных границ. Например, в керамическом нанокompозите  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC}$  энергия границы двух фаз ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и SiC) вдвое больше энергии границы зерен в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [26]. Кроме того, в таком нанокompозите сжимающее напряжение, создаваемое SiC, расположенным внутри зерна матрицы, может увеличить эффективную энергию границ зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  [17]. Это может приводить к значительному увеличению вязкости разрушения такого нанокompозита, а также к переходу от межзеренного к внутризеренному разрушению, что наблюдалось в работе [17].

(iv) Как и в случае микрокристаллических керамик, вязкость разрушения нанокерамик может быть увеличена путем внедрения включений второй фазы, которые препятствуют распространению трещин. К таким включениям, в частности, относятся включения пластичной (металлической) фазы или твердые волокна. Согласно [1], пластичная фаза может увеличивать вязкость разрушения композита либо в результате пластического течения вблизи вершины растущей трещины либо в результате образования пластичных мостиков позади вершины растущей трещины. В первом случае распространению трещины препятствует пластическая деформация пластичной фазы или затупление вершины трещины на пластичной частице. Во втором случае рост трещины тормозят пластичные мостики позади вершины растущей трещины. Это происходит, если вершина трещины проходит вблизи включения пластичной фазы, которое соединяет берега трещины. Для разрушения материала при этом необходимо растянуть это включение до его вязкого разрушения или до его отслоения от окружающей матрицы. Аналогичная ситуация имеет место в случае керамики, упрочненной твердыми волокнами второй фазы. Когда растущая трещина подходит к волокну, оно может растянуться, отслоиться или разрушиться. В последних двух случаях волокно вытягивается из окружающей матрицы. Деформация и/или разрушение волокна требует дополнительных затрат энергии для распространения трещины и тем самым увеличивает вязкость разрушения. В качестве альтернативы трещина, подошедшая к волокну, может изменить направление роста и продолжить свой путь вдоль границы волокна и матрицы. Это приводит к отклонению трещины от

ее наиболее выгодной ориентации по отношению к направлению (направлениям) приложенной нагрузки и также вызывает увеличение вязкости разрушения [1].

Необходимо отметить, что, как и в случае пластичного включения, разрушению волокна в керамическом нанокompозите может предшествовать пластическая деформация волокна. Теоретический анализ такого механизма разрушения волокна и его вытягивания из матрицы для случая керамических нанокompозитов, упрочненных нанотрубками, недавно был предложен в работе [27]. Было показано [27], что зарождение и скольжение круговых призматических дислокационных петель вдоль границы волокна и матрицы может быть энергетически выгодно при высоких, но реальных локальных сдвиговых напряжениях, действующих на такой границе возле поверхности трещины.

Среди различных типов волокон можно выделить углеродные нанотрубки. Интерес к использованию таких нанотрубок в качестве упрочняющих волокон связан с высокой прочностью нанотрубок (см., например, обзоры [28,29] и оригинальные работы [9, 16, 30–42]). Как и внедрение других типов волокон, внедрение в нанокерамику нанотрубок увеличивает вязкость разрушения материала. Например, в работе [16] наблюдалось увеличение вязкости разрушения на 24% (с 3.4 до 4.2 МПа м<sup>1/2</sup>) при внедрении в нанокристаллическую керамику Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 объемных процентов многослойных углеродных нанотрубок.

Наряду с многослойными углеродными нанотрубками, однослойные углеродные нанотрубки также использовались для упрочнения нанокристаллических керамик [9, 34–42]. Считается, что однослойные углеродные нанотрубки лучше подходят для создания керамических нанокompозитов, поскольку внутренние слои многослойных нанотрубок не берут на себя значительной механической нагрузки. Как следствие, для заданной объемной доли нанотрубок прочность керамических нанокompозитов, упрочненных многослойными нанотрубками, меньше прочности аналогичных нанокompозитов, упрочненных однослойными нанотрубками [43]. Кроме того, использование однослойных углеродных нанотрубок в качестве упрочняющих элементов в матрице Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> привело к значительному увеличению вязкости разрушения [9, 36]. В частности, вязкость разрушения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, упрочненного 5.7 объемными процентами однослойных углеродных нанотрубок (8.1 МПа м<sup>1/2</sup>) более чем вдвое превышает вязкость разрушения чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.3 МПа м<sup>1/2</sup>), а твердость такого нанокompозита практически не отличается от твердости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Более того, для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, упрочненного 10 объемными процентами однослойных углеродных нанотрубок, вязкость разрушения составляет 9.7 МПа м<sup>1/2</sup>, что почти втрое больше вязкости разрушения чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированного (путем спекания порошка) при таких же условиях. Значительное увеличение вязкости разрушения в результате внедрения однослойных углеродных нанотрубок связывают с различными факторами, к числу которых относится сложная запутанная сетка, формируемая нанотрубками, а также возможность выпрямления и растягивания изогнутых нанотрубок [29]. Последний механизм основан на двух особенностях нанотрубок. Первой особенностью является то, что края однослойных нанотрубок закрепляются на границах зерен, которые служат «якорями» для нанотрубок. Вторая особенность заключается в том, что однослойные углеродные нанотрубки, будучи очень гибкими, обычно сворачиваются, образуя сложные спутанные клубки. В результате при приближении трещины к нанотрубке последняя не должна, как твердое волокно, растягиваться или отслаиваться от матрицы, а может просто распрямляться позади вершины трещины. При дальнейшем распространении трещины распрямившиеся нанотрубки растягиваются и в конечном счете выталкиваются из матрицы или отрываются от границ зерен и/или разрушаются [29].

Наряду с внедрением пластичной фазы или твердых волокон вязкость разрушения нанокерамик может быть существенно увеличена в результате фазового перехода. Например, увеличение вязкости разрушения реализуется при переходе циркония из тетрагональной в моноклинную фазу. Этот переход происходит под действием приложенного напряжения, концентрируемого возле вершины трещины, и должен быть стабилизирован легирующим элементом (иттрием или соединением на базе иттрия). Фазовый переход создает неупругую деформацию, которая частично снимает напряжения возле вершины трещины и тем самым значительно увеличивает вязкость разрушения. Влияние фазового перехода в цирконии на вязкость разрушения сильно зависит от размера зерен циркония [45, 48]. Наряду с использованием в качестве основы керамик нанокристаллический цирконий используется в нанокерамических материалах на основе  $Al_2O_3$  в качестве добавки, увеличивающей вязкость разрушения [48].

Кроме рассмотренных выше механизмов увеличение вязкости разрушения нанокерамик может осуществляться в результате действия механизмов, связанных с пластической деформацией вблизи вершин трещин. Такие механизмы будут рассмотрены в следующих параграфах.

### **3. Механизмы увеличения вязкости разрушения, связанные с пластической деформацией в нанокристаллических керамиках**

Наряду с механизмами увеличения вязкости разрушения, связанными с неоднородной структурой нанокерамик или фазовыми переходами, вязкость разрушения нанокерамик могут увеличивать процессы пластической деформации. Следует отметить, что пластическая деформация нанокерамик имеет свои особенности, вызванные малыми размерами зерен нанокерамик. Так, хорошо известно, что скольжение решеточных дислокаций – основной механизм пластической деформации в металлах – подавлено в керамиках при умеренных температурах. Подавление дислокационной пластичности связано с высокими значениями барьера Пайерлса для движения решеточных дислокаций в керамиках. Тем не менее, скольжение решеточных дислокаций успешно осуществляется в обычных микrokристаллических керамиках при высоких гомологических температурах (превышающих температуру  $\approx 0.5T_m$ , где  $T_m$  – температура плавления). В то же время в нанокристаллических керамиках скольжение решеточных дислокаций ограничено или полностью подавлено даже при высоких гомологических температурах.

Таким образом, в нанокристаллических керамиках, как и в нанокристаллических металлах, роль скольжения решеточных дислокаций уменьшается из-за малого размера зерен и высокой объемной доли их границ. В то же время в этих материалах реализуются альтернативные механизмы деформации, происходящей на границах зерен или фаз [2, 3, 8, 49–60]. Такие альтернативные механизмы деформации включают, в частности, межзеренное скольжение, диффузию по границам зерен (ползучесть Кобла), диффузию по тройным стыкам и ротационную деформацию [2, 3, 51–60]. Например, начальная стадия пластической деформации в нанокерамиках происходит в основном в границах зерен или фаз [50, 61]. Исследования деформации карбида кремния показали, что с увеличением уровня приложенного напряжения деформация в карбиде кремния происходит как по границам зерен, так и в области внутри зерен [61]. В этом случае внутриверенная деформация происходит путем испускания решеточных дислокаций границами зерен, их скольжения через нанозерна и поглощения новыми границами зерен [61]. (Этот процесс аналогичен пластическому течению, включающему испускание решеточных дислокаций из границ зерен в нанокристаллических металлах [52, 62, 63].) Альтернативные механизмы пластической деформации в

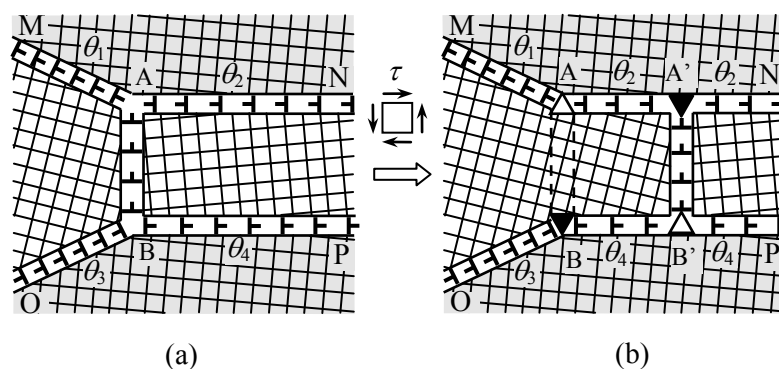
нанокерамических материалах могут приводить в действие соответствующие механизмы увеличения вязкости разрушения таких материалов.

Рассмотрим влияние пластической деформации нанокерамик на вязкость их разрушения. Механизмы увеличения вязкости разрушения включают как механизмы, связанные с наличием второй фазы в керамических нанокомпозитах (включений пластичной фазы, волокон, нанотрубок, циркония), так и упрочнение, связанное с пластической деформацией, осуществляемой границами зерен. Последние механизмы увеличения вязкости разрушения керамик должны быть выражены в первую очередь в нанокристаллических керамиках и могут включать такие процессы пластической деформации, как межзеренное скольжение, миграция границ зерен, повороты кристаллических плоскостей в наномасштабных зернах и зернограницную диффузию. Указанные процессы пластической деформации приводят к образованию дефектов кристаллического строения (дислокаций и дисклинаций), поля напряжений которых могут уменьшать высокие напряжения вблизи вершин трещин, создаваемые внешней нагрузкой.

Недавно авторы работы [64] теоретически исследовали вязкость разрушения квазихрупкого наноматериала, в котором происходит деформация по границам зерен. Предполагалось, что распространение большой существующей трещины в таком материале происходит в результате последовательного зарождения нанотрещин возле ее вершины. Деформация по границам зерен в этой работе учитывалась путем введения коэффициента упрочнения. Считалось, что нанотрещина возле вершины большой трещины образуется, если локальное напряжение превышает критическое значение. В результате авторы работы [64] пришли к выводу, что пластическая деформация, осуществляемая границами зерен, может значительно увеличить вязкость разрушения нанокристаллических керамик. Однако конкретное значение вязкости разрушения зависит от коэффициента упрочнения (который, в свою очередь, определяется механизмами пластической деформации, действующими вблизи вершины трещины) и не может быть определено в рамках этого подхода.

Наряду с рассмотрением поэтапного роста трещин по границам зерен авторы работы [64] теоретически проанализировали комбинированный рост трещин по внутренним областям зерен, границам зерен и тройным стыкам таких границ в нанокристаллических металлах и керамиках. Они показали, что вязкость разрушения зависит от объемных долей внутренних областей зерен, границ зерен и тройных стыков. Они также предположили, что при расчете вязкости разрушения критическую скорость приращения энергии при росте трещины можно усреднять по объему трех фаз (внутренних областей зерен, границ зерен и тройных стыков). Справедливость предложенного правила смеси для расчета вязкости разрушения, однако, не очевидна.

Рассмотрим теперь влияние вызванной напряжениями миграции границ зерен на вязкость разрушения нанокристаллических материалов [65, 66]. Миграцию границ зерен можно рассматривать как один из механизмов пластической деформации, действующих в нанокристаллических материалах [67, 68]. Миграция границ зерен создает зернограницные дисклинации (линейные дефекты, разделяющие фрагменты границы зерен с различными углами разориентации [69, 70]), а поле напряжений дисклинаций может препятствовать росту трещин [67, 68]. Рассмотрим геометрию миграции границ зерен и ее аккомодации в нанокристаллических материалах [65]. Для простоты рассмотрим модельную двумерную конфигурацию наноскопических зерен, разделенных границами наклона, в том числе вертикальную границу зерен, которая мигрирует в прямоугольное зерно, как показано на рис. 1.



**Рис. 1.** Миграция границы наклона в нанокристаллическом образце (двумерная модель). Вертикальная граница наклона мигрирует из своего исходного положения АВ (а) в конечное положение А'В' (б). Миграция границы АВ приводит к образованию дисклинаций (обозначенных треугольниками) в стыках А, А', В и В' границ зерен (из работы [65], © 2009, с разрешения издательства Elsevier).

Границы наклона являются мало- или большеугловыми границами, содержащими дискретные или непрерывно распределенные дислокации (рис. 1). В частности, вертикальная граница зерен содержит конечный ансамбль дислокаций (дислокационную стенку), которая вызывает разориентацию границы, характеризуемую углом разориентации  $\omega$ . В исходном состоянии (рис. 1а) вертикальная граница зерен заканчивается на стыках А и В, которые предполагаются геометрически скомпенсированными. Иными словами, сумма углов разориентации всех границ зерен, примыкающих к каждому из тройных стыков, равна нулю. (Суммирование углов при этом проводится по часовой стрелке вдоль контура, окружающего тройной стык [71, 72].)

В рассматриваемом случае выполняются следующие соотношения (см. рис. 1):

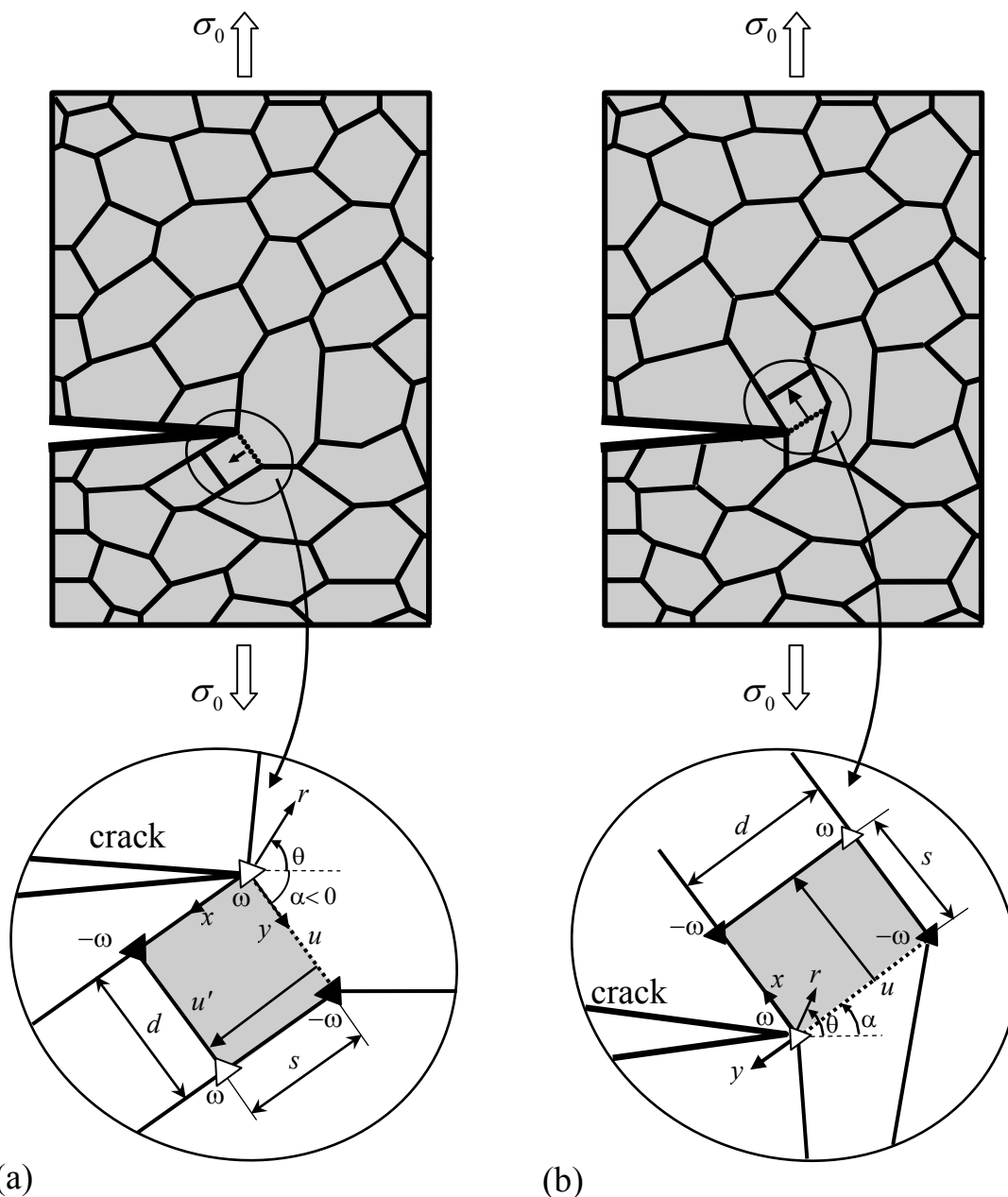
$$\theta_1 + \theta_2 = -\omega \text{ (для тройного стыка А)}, \quad (1)$$

$$\theta_3 + \theta_4 = \omega \text{ (для тройного стыка В)}. \quad (2)$$

Согласно геометрической теории тройных стыков [71, 72], геометрически скомпенсированные стыки А и В границ зерен не создают дальнедействующих полей напряжений.

Рассмотрим теперь ситуацию, в которой вертикальная граница зерен мигрирует из положения АВ в положение А'В' (рис. 1б). После миграции границы зерен сумма углов разориентации в стыках А и В границ зерен перестает быть равной нулю (рис. 1б). Действительно, сумма углов разориентации в стыке А после миграции границы зерен составляет  $\theta_1 + \theta_2$ , что равно  $-\omega$  согласно формуле (1). Сумма углов разориентации в стыке В после миграции границы зерен составляет  $\theta_3 + \theta_4$ , что равно  $\omega$  согласно формуле (2). Кроме того, миграция границы зерен приводит к образованию двух новых тройных стыков А' и В', характеризуемых суммарными углами разориентации  $\omega$  и  $-\omega$  соответственно. Иными словами, сумма углов разориентации в тройном стыке А' равна  $\omega$ , что непосредственно видно на рис. 1б. Сумма углов разориентации в тройном стыке В' равна  $-\omega$  (рис. 1б). В рамках теории дефектов в твердых телах стыки А, В, А' и В', характеризуемые суммарными углами разориентации  $\pm\omega$ , определяются как частичные клиновые дисклинации мощностью  $\pm\omega$  [54, 70–74]. Дисклинации в точках

А, В, А' и В' образуют квадруполь, формирование которого аккомодирует миграцию границы зерен в нанокристаллическом образце.



**Рис. 2.** Миграция границы зерен и образование дисклинационного квадруполь в деформируемом нанокерамическом материале. Рисунки (a) и (b) иллюстрируют различные направления миграции границы (из работы [66]).

Авторы работы [66] рассчитали влияние миграции границ зерен вблизи вершин трещин на вязкость разрушения нанокристаллических керамик. Они рассмотрели миграцию границы зерен возле вершины трещины нормального отрыва в нанокерамическом материале (рис. 2). В рамках модели [66] трещина имеет длину  $l$  и занимает область  $(-l < x < 0, y = 0)$ , в то время как вершина трещины  $x = y = 0$  лежит на стыке двух границ зерен. Одна из этих границ зерен, обозначенная как  $u$  (рис. 2), образует угол  $\pi - \alpha$  с поверхностью трещины и прямой угол с соседней границей. Под действием приложенной растягивающей нагрузки и ее концентрации у вершины

трещины граница  $u$  длины  $d$  мигрирует на расстояние  $s$  в новое положение  $u'$  (рис. 2). Миграция границы зерен приводит к образованию квадрупольной дисклинации, который уменьшает локальные напряжения у вершины трещины и тем самым увеличивает вязкость разрушения.

Следуя [66], рассчитаем влияние дисклинационного квадрупольного поля, образованного в результате миграции границы зерен, на вязкость разрушения нанокристаллического материала. Будем моделировать нанокристаллический материал как упругоизотропное твердое тело с модулем сдвига  $G$  и коэффициентом Пуассона  $\nu$ . Для расчета вязкости разрушения нанокристаллического материала воспользуемся критерием [75] роста трещины, основанным на балансе между движущей силой, связанной с уменьшением упругой энергии системы, и силой, препятствующей росту трещины и связанной с появлением свободных поверхностей при ее росте. В рассматриваемом случае плоского деформируемого состояния этот критерий имеет вид [75]:

$$\frac{1-\nu}{2\mu}(K_I^2 + K_{II}^2) = 2\gamma_e, \quad (3)$$

где  $K_I$  и  $K_{II}$  – коэффициенты интенсивности нормальных (к плоскости трещины) и сдвиговых напряжений соответственно;  $\gamma_e = \gamma$  (где  $\gamma$  – удельная поверхностная энергия) для трещины, растущей внутри зерна, и  $\gamma_e = \gamma - \gamma_b/2$  (где  $\gamma_b$  – удельная энергия границы зерен) для трещины, распространяющейся по границе зерен. В рассматриваемом случае, когда направление роста трещины перпендикулярно направлению внешней нагрузки, коэффициенты  $K_I$  и  $K_{II}$  рассчитываются по формулам:

$$K_I = K_I^\sigma + k_I^q, \quad K_{II} = k_{II}^q. \quad (4)$$

В формулах (4)  $K_I^\sigma$  – коэффициент интенсивности напряжений, созданных внешней нагрузкой  $\sigma_0$ , а  $k_I^q$  и  $k_{II}^q$  – коэффициенты интенсивности напряжений, созданных дисклинационным квадруполем (рис. 2).

При макроскопическом механическом описании влияние локального пластического течения (миграции границы зерен, приводящей к образованию дисклинационного квадрупольного поля) на рост трещины можно учесть посредством введения критического значения коэффициента интенсивности напряжений  $K_{IC}$ . В этом случае предполагается, что трещина растет под действием внешней нагрузки, перпендикулярной направлению роста трещины, а наличие дисклинационного квадрупольного поля просто изменяет значение  $K_{IC}$  по сравнению со случаем роста хрупкой трещины. Как следствие, критическое условие роста трещины при этом имеет вид (например, [76]):  $K_I^\sigma = K_{IC}$ .

Подставляя (4) в (3) и учитывая равенство  $K_I^\sigma = K_{IC}$ , получаем следующее выражение для  $K_{IC}$ :

$$K_{IC} = \sqrt{(K_{IC}^\sigma)^2 - (k_{II}^q)^2} - k_I^q. \quad (5)$$



В формуле (5)  $K_{IC}^\sigma = \sqrt{4G\gamma_e / (1-\nu)}$  – критическое значение коэффициента интенсивности напряжений при отсутствии дисклинационного квадруполь (то есть в случае хрупкого разрушения),  $k_{II}^q = k_{II}^q|_{K_I^\sigma = K_{IC}^\sigma}$ , а  $k_{IC}^q = k_I^q|_{K_I^\sigma = K_{IC}^\sigma}$ . Для анализа влияния дисклинационного квадруполь, образующегося в результате миграции границы зерен (рис. 2), на рост трещины необходимо сравнить значение  $K_{IC}$  со значением  $K_{IC}^\sigma$ .

Следуя [66], рассчитаем величину  $K_{IC}$  в случае, когда у вершины трещины образуется дисклинационный квадруполь (рис. 2). Наряду с прямоугольной системой координат  $(x, y)$  введем также полярную систему координат  $(r, \theta)$  с началом в вершине трещины (рис. 2). Будем считать, что плечи квадруполь малы по сравнению с длиной трещины  $l$  ( $s, d \ll l$ ), что позволяет при расчете коэффициентов  $k_I^q$  и  $k_{II}^q$  считать трещину полубесконечной. (В предельном случае полубесконечной трещины дисклинация  $\omega$ , расположенная в вершине трещины, выходит на внешнюю свободную поверхность тела и исчезает, и квадруполь превращается в три дисклинации.) Коэффициенты интенсивности напряжений  $k_I^q$  и  $k_{II}^q$  для дисклинационного квадруполь, показанного на рис. 2, рассчитываются по формулам [66]:

$$k_I^q = G\omega\sqrt{d}f_1(\alpha, t) / [2\sqrt{2\pi}(1-\nu)], \quad k_{II}^q = G\omega\sqrt{d}f_2(\alpha, t) / [2\sqrt{2\pi}(1-\nu)], \quad \text{где } t = s / d,$$

$$f_1(\alpha, t) = \sum_{k=1}^3 (-1)^k \sqrt{\tilde{r}_k} [3\cos(\theta_k / 2) + \cos(3\theta_k / 2)],$$

$$f_2(\alpha, t) = \sum_{k=1}^3 (-1)^k \sqrt{\tilde{r}_k} [\sin(\theta_k / 2) + \sin(3\theta_k / 2)], \quad (6)$$

$\tilde{r}_k = r_k / d$ , а  $r_k$  и  $\theta_k$  – координаты  $k$ -ой дисклинации ( $k=1, 2, 3$ ) и  $-\pi < \theta_k \leq \pi$ . Для дисклинационной конфигурации, показанной на рис. 2а, и угла  $\alpha$ , лежащего в интервале  $-\pi < \alpha \leq \pi$ , имеем:  $\tilde{r}_1 = 1$ ,  $\tilde{r}_2 = \sqrt{t^2 + 1}$ ,  $\tilde{r}_3 = t$ ;  $\theta_1 = \alpha$ ,  $\theta_2 = \alpha - \pi / 2 + \arccot t + 2\pi \Xi(-\alpha - \pi / 2 - \arccot t)$ ,  $\theta_3 = \alpha - \pi / 2 + 2\pi \Xi(-\pi / 2 - \alpha)$ ,  $\Xi(x)$  – функция Хэвисайда, равная 1 при  $x > 0$  и нулю при  $x < 0$ .

Равновесное значение длины  $s$  миграции границы зерен должно соответствовать минимуму энергии  $\Delta W$ , связанной с образованием дисклинационного квадруполь (рис. 2). Изменение энергии  $\Delta W$  было рассчитано в работе [66]. При расчете слабым влиянием трещины на собственную энергию дисклинационного квадруполь пренебрегалось, в то время как влияние трещины на взаимодействие квадруполь с полем напряжений, создаваемой внешней растягивающей нагрузкой, полностью учитывалось. В итоге было получено следующее выражение для энергии  $\Delta W$ :

$$\Delta W = D\omega^2 d^2 h(t) / 2 - K_I^\sigma \omega d^{3/2} f(\alpha, t) / (3\sqrt{2\pi}), \quad (7)$$

где  $D = G / [2\pi(1-\nu)]$ ,  $t = s / d$ , как и выше,

$$h(t) = (1+t^2) \ln(1+t^2) - t^2 \ln(t^2), \quad (8)$$

$$f(\alpha, t) = \begin{cases} g_1(\theta, \alpha) \big|_{\theta=\arccot t}^{\pi/2} + t^{3/2} g_2(\theta, \alpha) \big|_{\theta=0}^{\arccot t}, & -\pi/2 < \alpha \leq \pi, \\ g_1(\theta, \alpha) \big|_{\theta=\arccot t}^{\alpha+\pi/2} - g_1(\theta, \alpha) \big|_{\theta=\alpha+\pi/2}^{\pi/2} + t^{3/2} g_2(\theta, \alpha) \big|_{\theta=0}^{\arccot t}, & -\pi < \alpha \leq -\pi/2 - \arccot t, \\ -g_1(\theta, \alpha) \big|_{\theta=\arccot t}^{\pi/2} + t^{3/2} (g_2(\theta, \alpha) \big|_{\theta=0}^{\alpha+\pi/2} - g_2(\theta, \alpha) \big|_{\theta=\alpha+\pi/2}^{\arccot t}), & -\pi/2 - \arccot t < \alpha \leq -\pi/2, \end{cases} \quad (9)$$

$$g_1(\theta, \alpha) = \frac{4 \sin^2[(\theta + \alpha + \pi/2)/2] \cos[(\theta - \alpha - \pi/2)/2]}{\sqrt{\sin \theta}}, \quad (10)$$

$$g_2(\theta, \alpha) = \frac{4 \sin^2[(\theta + \alpha + \pi/2)/2] \sin[(\theta - \alpha - \pi/2)/2]}{\sqrt{\cos \theta}}. \quad (11)$$

Миграция границы зерен возможна, если выполняется условие  $\partial \Delta W / \partial s \big|_{s \rightarrow 0} \leq 0$ . Подставляя в последнее соотношение формулы (7)–(11), получаем, что при  $\omega > 0$  миграция границы зерен в направлении, показанном на рис. 2а, происходит, если  $-\pi < \alpha \leq 0$ . В случае  $0 \leq \alpha \leq \pi$  миграция границы зерен также имеет место, но в противоположном направлении (рис. 2б).

Равновесная длина  $s_0$  миграции границы зерен, если она существует, получается из соотношения  $\partial \Delta W / \partial s \big|_{s=s_0} = 0$  и формул (7) и (8). Уравнение для определения  $s_0$  имеет вид:

$$G\omega\sqrt{d} = \frac{\sqrt{2\pi} (1-\nu) K_I^\sigma \partial f(\alpha, t) / \partial t}{3t \ln(1+1/t^2)} \bigg|_{t=t_0}, \quad (12)$$

где  $t_0 = s_0 / d$ .

Рассчитаем теперь коэффициенты интенсивности напряжений  $k_I^q$  и  $k_{II}^q$  для случая, когда существует равновесная длина миграции границы зерен (характеризуемая равенством  $t = t_0$ ). Подставляя последнее равенство и формулу (12) в выражения для  $k_I^q$  и  $k_{II}^q$ , получаем:  $k_I^q = A K_I^\sigma$ ,  $k_{II}^q = B K_I^\sigma$ , где

$$A = \frac{f_1(\alpha, t) \partial f(\alpha, t) / \partial t}{6t \ln(1+1/t^2)} \bigg|_{t=t_0}, \quad B = \frac{f_2(\alpha, t) \partial f(\alpha, t) / \partial t}{6t \ln(1+1/t^2)} \bigg|_{t=t_0}. \quad (13)$$

Подстановка последних выражений для  $k_I^q$  и  $k_{II}^q$  в формулу (5) и решение получившегося уравнения относительно  $K_{IC}$  дает:

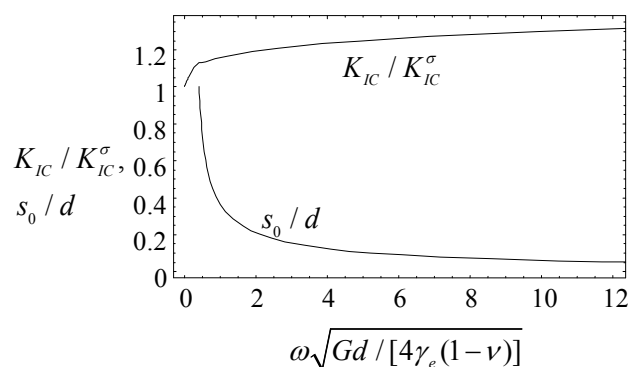
$$K_{IC} = \frac{K_{IC}^\sigma}{\sqrt{(1+A)^2 + B^2}}. \quad (14)$$

Как следует из формулы (14), миграция границы зерен увеличивает значение  $K_{IC}$  (то есть обеспечивает выполнение условия  $K_{IC} > K_{IC}^\sigma$ ), если  $-2 < A < 0$  и  $|B| < \sqrt{-A(A+2)}$ .

Кроме того, из формулы (13) следует, что величины  $A$  и  $B$  зависят только от параметров  $\alpha$  и  $t_0$ . Как следствие, безразмерное критическое значение коэффициента интенсивности напряжений  $K_{IC} / K_{IC}^\sigma$  (рассчитываемое по формуле (14)) также зависит только от  $\alpha$  и  $t_0$ . В свою очередь, параметр  $t_0$  можно связать мощностью дисклинаций  $\omega$  и параметрами материала. Для этого рассмотрим критическую трещину (характеризуемую равенством  $K_I^\sigma = K_{IC}$ ) и подставим это равенство, формулу (14) и соотношение  $K_{IC}^\sigma = \sqrt{4G\gamma_e / (1-\nu)}$  в формулу (12). Тогда получим:

$$\omega \sqrt{\frac{Gd}{4\gamma_e(1-\nu)}} = \frac{\sqrt{2\pi} \partial f(\alpha, t) / \partial t}{3\sqrt{(1+A)^2 + B^2} t \ln(1+1/t^2)} \Big|_{t=t_0}. \quad (15)$$

Зависимости безразмерного критического значения коэффициента интенсивности напряжений  $K_{IC} / K_{IC}^\sigma$  и безразмерной равновесной длины миграции  $s_0 / d$  от параметра  $\omega \sqrt{Gd / [4\gamma_e(1-\nu)]}$ , рассчитанные по формулам (14) и (15), показаны на рис. 3 для случая  $\alpha = \pi / 6$ . Как следует из рис. 3, для границы зерен заданной длины  $d$  равновесная длина миграции  $s_0$  уменьшается с увеличением  $\omega$ , в то время как вязкость разрушения  $K_{IC}$  увеличивается с  $\omega$ . При достаточно малых значениях  $\omega$  равновесная длина миграции стремится к бесконечности. В этом случае миграция границы зерен в реальности должна быть ограничена лишь сдерживающим влиянием соседних границ.



**Рис. 3.** Зависимости критического значения коэффициента интенсивности напряжений  $K_{IC} / K_{IC}^\sigma$  и безразмерной длины миграции границы зерен  $s_0 / d$  от параметра  $\omega \sqrt{Gd / [4\gamma_e(1-\nu)]}$ , характеризующего мощность дисклинаций  $\omega$ , для  $\alpha = \pi / 6$ .

Следуя [66], предположим теперь, что разрушение в рассматриваемом нанокристаллическом материале происходит путем множественного зарождения и распространения трещин. Пусть также на распространение трещин оказывает влияние миграция различных границ зерен возле вершин трещин. Учитывая короткодействующий характер поля напряжений дисклинационных квадрупольей, образующихся при миграции границ, будем предполагать, что на распространение трещины влияет только миграция границы зерен, примыкающих к ее вершине. Для простоты также пренебрежем распределением границ зерен по углам разориентации и положим разориентации всех границ зерен одинаковыми и равными  $\omega$ .

В этом случае в первом приближении вязкость разрушения нанокристаллического материала можно определить как среднее значение  $K_{IC}$  по различным значениям угла  $\alpha$ . Для удобства расчетов, следуя [66], предположим, что вблизи вершины каждой трещины мигрирует лишь одна граница зерен (миграция двух или более границ, по-видимому, будет увеличивать вязкость разрушения). Будем полагать, что угол  $\alpha$  является случайной величиной, описываемой функцией распределения  $\rho_\alpha(\alpha) = 1/(2\pi)$ ,  $-\pi < \alpha \leq \pi$ . Учитывая, что  $K_{IC}(\alpha, \omega) = K_{IC}(-\alpha, \omega)$  [66], вязкость разрушения  $\overline{K_{IC}}$  можно рассчитать по формуле:

$$\overline{K_{IC}}(\omega) = (1/\pi) \int_0^\pi K_{IC}(\alpha, \omega) d\alpha. \quad (16)$$

С помощью формулы (16) рассчитаем вязкость разрушения нанокристаллической керамики 3C-SiC для следующих значений параметров:  $G=217$  ГПа,  $\nu=0.23$ ,  $\gamma=1.84$  [77]. Тогда для случая внутризеренной трещины в 3C-SiC и  $d=15$  нм получаем:  $\overline{K_{IC}}/K_{IC}^\sigma \approx 1.133$ , 1.108 и 1.102 для  $\omega=5^\circ$ ,  $15^\circ$  и  $30^\circ$  соответственно. Для внутризеренной трещины в 3C-SiC и  $d=30$  нм имеем:  $\overline{K_{IC}}/K_{IC}^\sigma \approx 1.124$ , 1.104 и 1.102 для  $\omega=5^\circ$ ,  $15^\circ$  и  $30^\circ$  соответственно. Как следует из приведенных данных, размер зерна и тип трещины (зернограничная или внутризеренная) оказывают незначительное влияние на  $\overline{K_{IC}}$ . При этом  $\overline{K_{IC}}$  незначительно растет при уменьшении угла разориентации границ зерен  $\omega$  и/или размера зерна  $d$ . В общем случае в нанокристаллической керамике 3C-SiC миграция границ зерен может увеличивать вязкость разрушения на 10–15%.

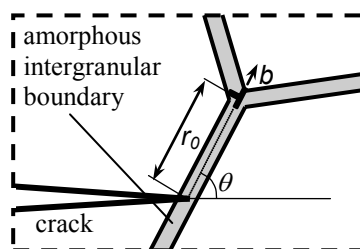
Подробно рассмотрев влияние миграции границ зерен на вязкость разрушения нанокристаллических керамик, обсудим другие механизмы повышения вязкости их разрушения. Недавно в работе [78] была исследована возможность увеличения вязкости разрушения нанокерамик в результате наномасштабного двойникования, реализуемого путем испускания частичных дислокаций из границ зерен. Модель [78] описывает зарождение деформационных двойников возле трещин смешанного (I и II) типа в нанокристаллических металлах и керамиках. В рамках модели деформационный двойник образуется путем испускания двойникующих дислокаций (под действием внешнего напряжения) из границ зерен вблизи вершины трещины. Расчеты [78] показали, что деформационный двойник частично снимает высокие напряжения у вершины трещины и тем самым увеличивает вязкость разрушения.

В работах [79, 80] был предложен механизм повышения вязкости разрушения нанокристаллических металлов, основанный на ползучести по границам зерен (ползучести Эшби–Верола, реализуемой путем межзеренного скольжения, аккомодируемого зернограничной диффузией и поворотами зерен [81, 82]). Хотя работы [79, 80] посвящены нанокристаллическим металлам, подход, предложенный в этих работах, можно распространить и на случай нанокерамик. В то же время ползучесть, рассмотренная в этих работах, является медленным, управляемым диффузией процессом, который может существенно влиять на вязкость разрушения нанокристаллических материалов только в случаях, когда диффузия происходит очень быстро (при высоких температурах) и/или рост трещин происходит очень медленно.

Тем не менее, существуют представления, что межзеренное скольжение может увеличивать вязкость разрушения нанокристаллических керамик и при сравнительно низких температурах и/или сравнительно высоких скоростях роста трещин. В качестве

примера рассмотрим механизм повышения вязкости разрушения, связанный с межзеренным скольжением в нанокерамиках с аморфными границами зерен [83, 84]. Известно, что на механическое поведение нанокристаллических керамик сильно влияют процессы деформации в аморфных границах зерен, которые часто существуют в таких материалах (см., например, экспериментальные данные [1, 20–22] и компьютерные модели [61, 85]). Например, согласно экспериментальным данным, касающимся керамик на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и керамических композитов, в таких материалах имеет место ползучесть при сжатии, происходящая посредством межзеренного скольжения [86, 87]. Кроме того, согласно компьютерным моделям [61, 85] эволюции нанокристаллической кубической фазы карбида кремния (3C-SiC) под действием механической нагрузки, в этих нанокристаллических керамиках происходит пластическая деформация в аморфных границах зерен.

В работах [83,84] изучалось влияние межзеренного скольжения на рост трещин в нанокристаллических материалах. Предполагалось, что межзеренное скольжение не аккомодируется при низких температурах и аккомодируется при достаточно высоких температурах. Следуя [83,84], рассмотрим сначала случай, когда деформация материала происходит при достаточно низкой температуре ( $T < T_{GBD}$ ), где  $T_{GBD} \approx 0.3 T_m$  – температура активации зернограницной диффузии, а  $T_m$  – температура плавления материала. В этом случае трещины вызывают межзеренное скольжение, которое ведет к зарождению неподвижных дислокаций в тройных стыках границ зерен. Дислокации, образующиеся в результате межзеренного скольжения, приводят к частичной релаксации напряжений в окрестностях вершин трещин и тем самым препятствуют росту трещин. Дислокация в тройном стыке (рис. 4) зарождается в результате межзеренного скольжения по аморфной границе зерен в нанокристаллическом керамическом образце. Величина вектора Бюргерса дислокации постепенно растет (в результате межзеренного скольжения, заторможенного в тройном стыке) одновременно с увеличением локальной пластической деформации, связанной со скольжением по этой границе. Направление вектора Бюргерса дислокации параллельно линии границы (плоскости в трехмерном случае). Такие дислокации рассматриваются в терминах теории Вольтерра, описывающей дислокации в сплошных средах [88, 89], как дислокационные источники внутренних напряжений (но не обычные решеточные дислокации). При этом такие дислокации обычно неподвижны и расположены в тройных стыках аморфных границ зерен (рис. 4).



**Рис. 4.** Краевая дислокация в аморфной границе зерен возле вершины длинной трещины, которая пересекает границу (из работы [83]).

Следуя [83, 84], рассмотрим нанокристаллическую керамику, состоящую из наномасштабных зерен, разделенных границами, и содержащую длинную плоскую трещину нормального отрыва длины  $l$ . Пусть трещина пересекает границу в точке, находящейся на расстоянии  $r_0$  ( $r_0 \ll l$ ) от ближайшего тройного стыка (рис. 4). Пусть

также  $\theta$  обозначает угол между плоскостью трещины и аморфной границей (рис. 4). Локальные напряжения возле вершины трещины в деформируемом теле вызывают межзеренное скольжение, приводящее к образованию неподвижных дислокаций в ближайшем тройном стыке. При низких температурах ( $T < T_{GBD}$ ), при которых скорость зернограницной диффузии мала, дислокации, образующиеся в тройных стыках в результате межзеренного скольжения, являются неподвижными, так как их диффузионное переползание подавлено. Как следствие, в этом случае максимальное значение  $b_c$  величины вектора Бюргерса дислокации в тройном стыке определяется только коэффициентом интенсивности напряжений, действующих вблизи трещины [83, 84]. Поле напряжений дислокации в тройном стыке уменьшает напряжения, действующие вблизи вершины трещины, и тем самым препятствует ее росту. Это проявляется в увеличении вязкости разрушения по сравнению со случаем хрупкого разрушения.

Авторы работ [83, 84] рассчитали влияние дислокации в тройном стыке аморфных границ зерен (рис. 4) на вязкость разрушения  $K_{IC}$  нанокристаллического материала. Общий метод расчета вязкости разрушения в этом случае был аналогичен рассмотренному выше методу, используемому для расчета вязкости разрушения в случае, когда доминирующим механизмом пластической деформации является миграция границ зерен. Выражение для вязкости разрушения  $K_{IC}$ , учитывающей межзеренное скольжение по аморфным границам зерен, имеет вид [83, 84]:

$$K_{IC} = \frac{-Q + \sqrt{Q^2 - 4PR}}{2P}, \quad (17)$$

где

$$P = 8(\ln(r_0 / r_c) + 1)^2 - \sin^2 \theta \cos^2(\theta / 2) [24 \ln(r_0 / r_c) + 3 \cos 2\theta - 4 \cos \theta + 17], \quad (18)$$

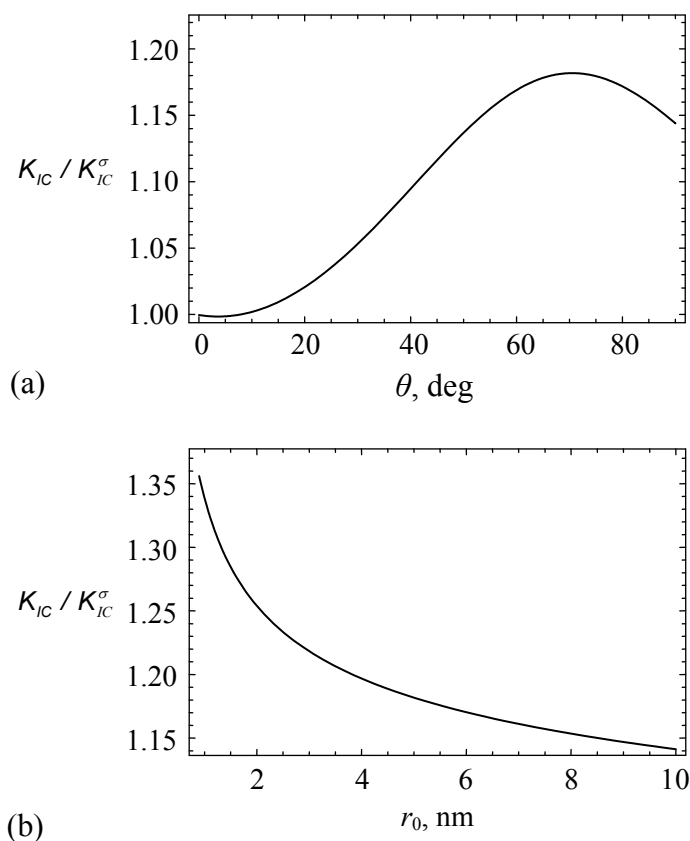
$$Q = 2\tau_0 \sqrt{2\pi r_0} \sin \theta \cos^2(\theta / 2) [12 \ln(r_0 / r_c) + 3 \cos 2\theta - 4 \cos \theta + 5], \quad (19)$$

$$R = 8\pi r_0 \tau_0^2 \cos^2(\theta / 2) [5 - 3 \cos \theta] - 64\pi D \gamma (\ln(r_0 / r_c) + 1)^2, \quad (20)$$

$D = G / [2\pi(1 - \nu)]$ , как и выше,  $\tau_0$  – внутреннее сдвиговое напряжение, характеризующее сопротивление межзеренному скольжению,  $\gamma$  – поверхностная энергия, а  $r_c$  – радиус ядра дислокации. Расчеты [83, 84] показали, что  $r_c \approx 0.1$  нм.

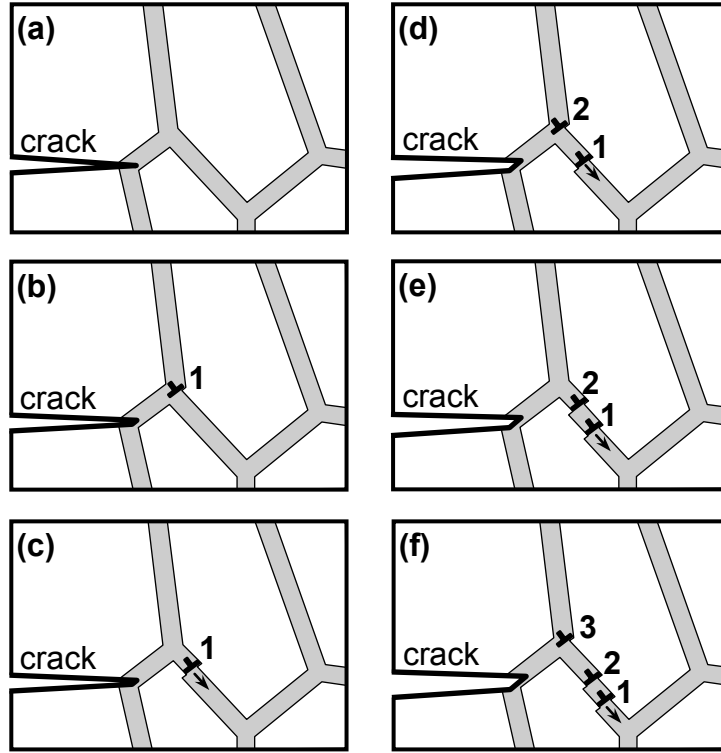
Зависимости отношения  $K_{IC} / K_{IC}^\sigma$  (где  $K_{IC}^\sigma$  – вязкость разрушения для случая хрупкого разрушения, как и выше) от угла  $\theta$  для  $r_0 = 5$  нм представлены на рис. 5а для нанокристаллического 3С-SiC при  $\tau_0 = 1$  ГПа и значениях остальных параметров, приведенных выше. Из рис. 5а следует, что локальная вязкость разрушения  $K_{IC}$  достигает максимума, когда плоскость границы (а, следовательно, и вектор Бюргерса дислокации) образует угол примерно  $70^\circ$  с направлением роста трещины. Это связано с тем, что сдвиговое напряжение, действующее в плоскости границы, максимально, когда эта плоскость образует угол примерно  $70^\circ$  с направлением роста трещины. Зависимости  $K_{IC}$  от расстояния  $r_0$  между дислокацией и вершиной трещины для

$\theta=70^\circ$  представлены на рис. 5b. Из этого рисунка, в частности, следует, что при  $r_0=1$  нм образование дислокации ведет к увеличению  $K_{IC}$  примерно на 30%. Однако с ростом  $r_0$  увеличение  $K_{IC}$ , связанное с образованием дислокации в тройном стыке, становится значительно менее выражено (см. рис 5b).



**Рис. 5.** Зависимости отношения  $K_{IC} / K_{IC}^\sigma$  для случая краевой дислокации, расположенной возле вершины трещины в 3C-SiC, от (a) угла  $\theta$  между вектором Бюргерса дислокации (или плоскостью границы) и направлением роста трещины, для  $r_0 = 5$  нм; и (b) расстояния  $r_0$  между вершиной трещины и дислокацией, для  $\theta = 70^\circ$  (из работы [83]).

Рассмотрим теперь случай, когда деформация нанокристаллического материала происходит при более высоких температурах ( $T > T_{GBD}$ ), при которых активирована зернограничная диффузия, но еще не происходит роста зерен. В этом случае межзеренное скольжение может быть аккомодировано переползанием зернограничных дислокаций (рис. 6). На первой стадии аккомодации дислокация в тройном стыке (образовавшаяся в результате межзеренного скольжения (рис. 6b)) переползает вдоль границы зерен, прилегающей к тройному стыку (рис. 6c). Затем в результате межзеренного скольжения в тройном стыке формируется новая дислокация, в результате чего трещина затупляется (рис. 6d). Процессы переползания зернограничных дислокаций и формирования таких дислокаций в результате межзеренного скольжения повторяются, приводя к значительному затуплению трещины (рис. 6e-f).



**Рис. 6.** Межзеренное скольжение аккомодируется путем переползания зернограницных дислокаций. Межзеренное скольжение вблизи вершины трещины приводит к образованию дислокаций в тройном стыке границ зерен. Эти дислокации переползают, вызывая дополнительное межзеренное скольжение и приводя к затуплению трещины (из работы [84], © 2010, с разрешения издательства Elsevier).

Затупление трещины в процессе пластической деформации приводит к увеличению вязкости разрушения материала. Выражение для вязкости разрушения  $K_{IC}^*$  при наличии затупления трещин, связанного с аккомодируемым межзеренным скольжением, имеет следующий вид [84]:

$$K_{IC}^* = \max \left\{ \frac{\pi \sigma_p^2 b^4 D_{GB} f(\theta) \sin \theta}{8d^2 \sqrt{2\pi d} kT \dot{\epsilon}} \epsilon, \sqrt{4G\gamma / (1-\nu)} \right\}, \quad (21)$$

где

$$f(\theta) = \int_0^1 (u^2 + 1)^{-1/4} \cos(\theta_0 / 2) [1 + \sin(\theta_0 / 2) \sin(2\theta - 3\theta_0 / 2)] du, \quad (22)$$

$\theta_0 = \theta - \arctan u$ ,  $\sigma_p$  – когезионная прочность материала,  $D_{GB}$  – коэффициент зернограницной диффузии,  $d$  – размер зерна,  $b \approx 0.1$  нм – величина вектора Бюргерса зернограницной дислокации,  $\epsilon$  – пластическая деформация,  $\dot{\epsilon}$  – скорость деформации,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Зависимости вязкости разрушения  $K_{IC}^*$  от размера зерен при различных температурах была рассчитаны в работе [84] для случая нанокристаллического Al.



Однако, по-видимому, качественные результаты, даваемые этими зависимостями, могут быть распространены и на случай нанокристаллических керамик. Оказалось, что вязкость разрушения при наличии аккомодации межзеренного скольжения сильно (в 3-5 раз) увеличивается при уменьшении размера зерна в полтора раза или увеличении температуры на 30 градусов. При этом влияние затупления трещины на вязкость разрушения  $K_{IC}^*$  существенно только в области малых размеров зерен (то есть, в случае, когда размер зерна меньше критического значения  $d_c$ ). При  $d = d_c$  вязкость разрушения достигает своего низшего предельного значения  $K_{IC}^\sigma$ , соответствующего случаю хрупкого разрушения, и не меняется при дальнейшем увеличении размера зерна  $d$ . Причина этого состоит в том, что при увеличении размера зерна  $d$  переползание зернограничных дислокаций становится слишком медленным для полноценной аккомодации межзеренного скольжения и больше не может способствовать быстрому затуплению трещин и связанному с ним увеличению вязкости разрушения  $K_{IC}^*$ .

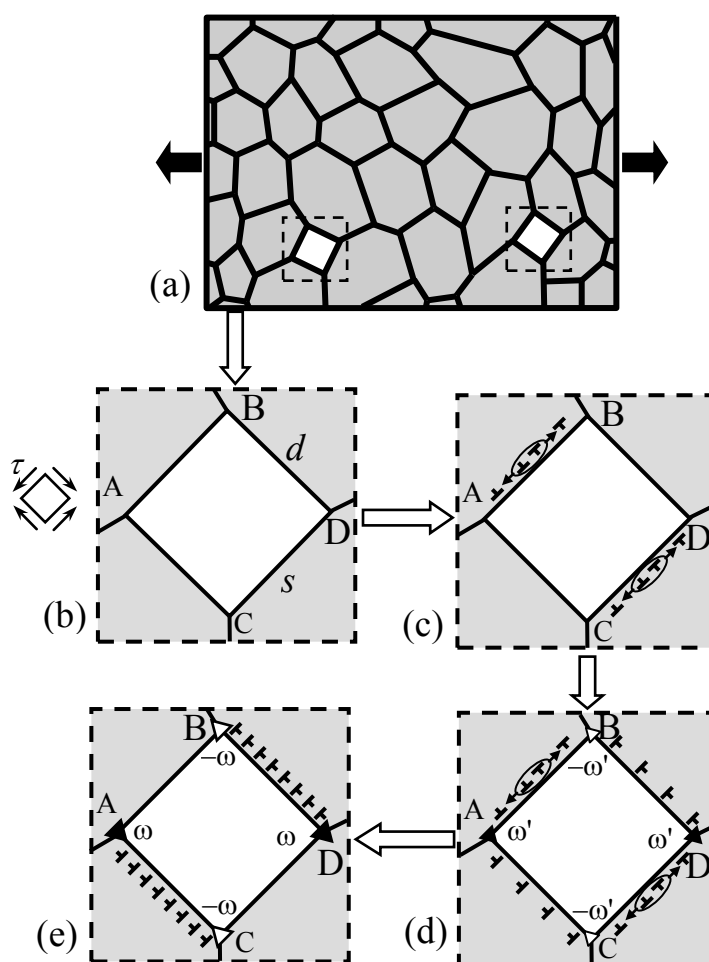
Еще один механизм повышения вязкости нанокристаллических керамик связан с ротационной деформацией, то есть, деформацией, сопровождающейся изменением ориентации кристаллических плоскостей зерен. Ротационная деформация может происходить под действием локальных сдвиговых напряжений в окрестности вершин трещин и приводит к их частичной релаксации, повышающей трещиностойкость наноматериала.

В рамках модели [90] ротационная деформация в нанозерне происходит под действием внешнего приложенного напряжения посредством образования неподвижных дисклинаций, расположенных в тройных стыках границ этого зерна (рис. 7). В процессе ротационной деформации мощность дисклинаций растет в результате межзеренного скольжения и диффузии (рис. 7). Межзеренное скольжение осуществляется путем скольжения зернограничных дислокаций, образующихся на границах АВ и CD и скользящих под действием приложенного напряжения вдоль этих границ. Одновременно зернограничная диффузия вызывает переползание зернограничных дислокаций вдоль границ AC и BD (рис. 7). В результате на границах AC и BD образуются две стенки дислокаций противоположного знака. Такие стенки краевых дислокаций можно аппроксимировать квадруполем клиновых дисклинаций [90], расположенных в тройных стыках A, B, C и D (рис. 7).

В рамках такой модели в работе [90] было рассчитано критическое значение коэффициента интенсивности напряжений (создаваемых внешней растягивающей нагрузкой) для роста трещины при наличии ротационной деформации в прямоугольном нанозерне у вершины трещины. Вязкость разрушения при этом рассчитывалась с помощью усреднения по различным ориентациям нанозерна и отношениям длин его сторон. Расчеты [90] показали, что отношение  $K_{IC} / K_{IC}^\sigma$  вязкости разрушения  $K_{IC}$  при наличии ротационной деформации к вязкости хрупкого разрушения  $K_{IC}^\sigma$  не зависит от параметров материала и составляет примерно 1.12, то есть ротационная деформация может увеличить вязкость разрушения примерно на 12%.

Еще один механизм увеличения вязкости разрушения нанокристаллических керамик был предложен в работе [91]. Этот механизм представляет собой межзеренное скольжение, аккомодируемое миграцией границ зерен [92]. В этом случае дефекты, создаваемые межзеренным скольжением, частично аккомодируются дефектами, созданными в результате миграции границ зерен. Геометрия этого механизма деформации показана на рис. 8. (Отметим, что на рис. 1 работы [91], описывающем геометрию этого механизма, неправильно показано положение вершины трещины.

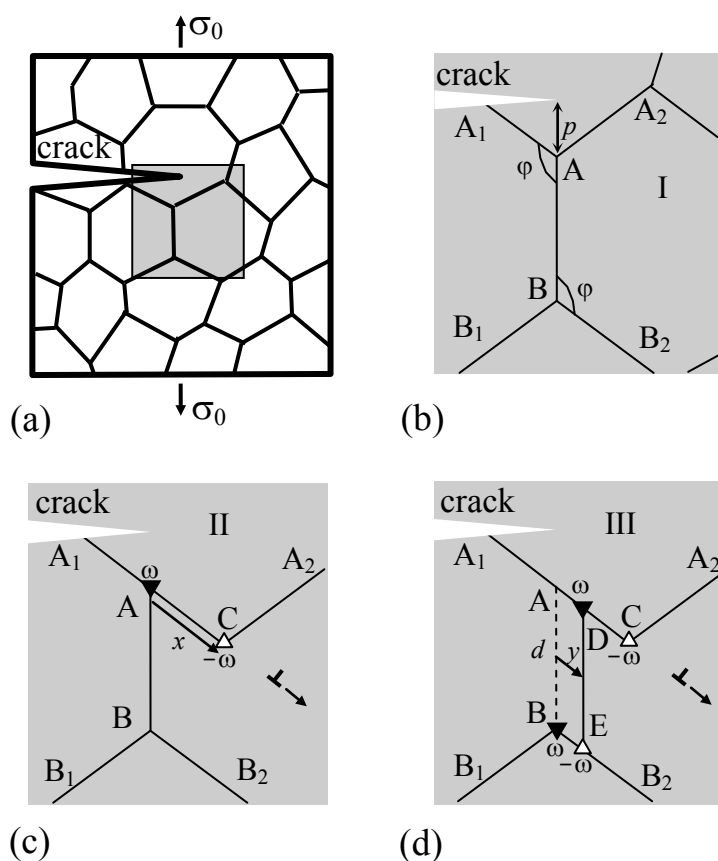
Анализ в работе [91] произведен для геометрии, изображенной на рис. 8 настоящей работы.)



**Рис. 7.** Ротационная деформация в модельных квадратных зернах нанокристаллического материала (схематично). (a) Растяжение нанокристаллического образца. Общий вид. (b)–(e) Ротационная деформация в нанозерне осуществляется в результате скольжения и переползания зернограницных дислокаций и приводит к образованию квадруполя неподвижных дисклинаций (обозначенных треугольниками), мощность которых увеличивается в процессе деформации (из работы [90], © 2010, с разрешения издательства Elsevier).

Рисунок 8а иллюстрирует двумерное сечение деформируемого нанокристаллического образца. В рамках модели [91, 92] межзеренное скольжение происходит под действием приложенного сдвигового напряжения и трансформирует исходную конфигурацию I границ зерен (рис. 8b) в конфигурацию II (рис. 8с). Предполагается, что межзеренное скольжение частично аккомодируется путем испускания решеточных дислокаций из тройных стыков (рис. 8с). Кроме того, согласно [93, 94], межзеренное скольжение приводит к образованию в точках А и С в конфигурации II диполя клиновых дисклинаций мощностью  $\omega$  и  $-\omega$ , где  $\omega$  – угол разориентации границы АВ (рис. 8с). (После межзеренного скольжения сумма углов разориентации границ зерен, примыкающих к стыкам А и С, становится равной соответственно  $\omega$  и  $-\omega$ . Как следствие, стыки А и С становятся

нескомпенсированными, и в точках А и С образуются дисклинации мощностью  $\omega$  и  $-\omega$ .) Длина плеча диполя АС (расстояние между дисклинациями) равно величине  $x$  относительного смещения зерен (рис. 8с).



**Рис. 8.** Процессы деформации, связанные с границами зерен, в нанокристаллическом образце возле вершины трещины. (а) Общий вид. (б) Исходная конфигурация I границ зерен. (с) Конфигурация II является результатом межзеренного скольжения. В результате межзеренного скольжения образуется дисклинационный диполь АС. (d) Конфигурация III является результатом кооперативного межзеренного скольжения и миграции границы зерен. В результате этого процесса формируются дисклинационные диполи CD и BE.

Следуя [91], предположим также, что одновременно с межзеренным скольжением происходит миграция границ зерен, так что поля напряжений дефектов, созданных в результате межзеренного скольжения, частично аккомодируются дефектами, образованными в результате миграции границ зерен. В случае, изображенном на рис. 8, миграция границы зерен АВ на расстояние  $y$  в новое положение DE приводит к образованию квадруполь клиновых дисклинаций с мощностями  $\pm\omega$  в точках А, В, D и E [91]. Дисклинация мощностью  $\omega$ , образующаяся в точке А в результате межзеренного скольжения, аннигилирует с дисклинацией мощностью  $-\omega$ , формирующейся в этой же точке в результате миграции границы АВ. Аннигиляция этих дисклинаций приводит к образованию конфигурации дисклинаций, показанной на рис. 8d. Таким образом, кооперативное межзеренное скольжение и миграция границ зерен трансформируют исходную конфигурацию I (рис. 8b) в конечную конфигурацию III, характеризуемую двумя дисклинационными диполями CD и BE (рис. 8d).

Для оценки возможности действия механизма деформации, изображенного на рис. 8, в работе [91] была рассчитана энергия  $\Delta W$ , связанная с образованием дисклинационной конфигурации, показанной на рис. 8d, в деформируемом теле с трещиной нормального отрыва. Предполагалось, что вертикальная граница зерен перпендикулярна направлению роста трещины и образует угол  $\varphi$  с границами зерен  $AA_1$  и  $BB_2$  (рис. 8b). Пусть тройной стык А расположен на расстоянии  $p$  от вершины трещины, а длина всех границ зерен в исходном состоянии (рис. 8b) равна  $d$ . Изменение энергии  $\Delta W$  при образовании дисклинационной конфигурации, показанной на рис. 8d, представимо в виде [91]:

$$\Delta W = \sum_{j=1}^4 W^{\Delta}(r_j, \theta_j) + \sum_{j=1}^4 s_j W^{\Delta-\sigma}(r_j, \theta_j) + \sum_{j=1}^4 \sum_{k=1}^{j-1} s_j s_k W_{\text{int}}(r_j, r_k, \theta_j, \theta_k) - A_{sl}, \quad (23)$$

где  $(r_j, \theta_j)$  – координаты  $j$ -ой дисклинации в полярной системе координат с началом в вершине трещины ( $j=1,2,3,4$ ), а остальные переменные определяются следующим образом:  $W^{\Delta}(r_j, \theta_j)$  – энергия  $j$ -ой дисклинации в твердом теле с трещиной;  $W^{\Delta-\sigma}(r_j, \theta_j)$  – энергия взаимодействия дисклинации мощностью  $+\omega$ , расположенной в точке  $(r_j, \theta_j)$ , с полем напряжений  $\sigma_{il}$ , создаваемым приложенной нагрузкой у вершины трещины;  $W_{\text{int}}(r_j, r_k, \theta_j, \theta_k)$  – энергия взаимодействия между  $j$ -ой и  $k$ -ой дисклинациями (в твердом теле с трещиной) для случая, когда обе дисклинации имеют мощность  $+\omega$ , а  $A_{sl}$  – работа напряжения  $\sigma_{il}$  по межзеренному скольжению, которая не учитывает образования дисклинаций. Параметры  $s_j$  в формуле (23) учитывают знак каждой конкретной дисклинации и определяются соотношениями  $s_1 = s_4 = 1$ ,  $s_2 = s_3 = -1$ . Координаты  $(r_j, \theta_j)$  определяются следующим образом:

$$r_1(y) = (y^2 + p^2 - 2yp \cos \varphi)^{1/2}, \quad r_2(x) = (x^2 + p^2 - 2xp \cos \varphi)^{1/2},$$

$$r_3(y) = (y^2 + (p+d)^2 - 2y(p+d) \cos \varphi)^{1/2}, \quad r_4 = p + d,$$

$$\theta_1(y) = -\arccos(y \sin \varphi / r_1), \quad \theta_2(x) = -\arccos(x \sin \varphi / r_2),$$

$$\theta_3(y) = -\arccos(y \sin \varphi / r_3), \quad \theta_4 = -\pi / 2.$$

В формуле (23) авторы [91] пренебрегли сопротивлением межзеренному скольжению, связанному как с «трением» границы зерен  $AA_1$ , так и с увеличением ее длины при межзеренном скольжении.

Слагаемое  $W^{\Delta}(r, \theta)$ , входящее в формулу (23), представимо в виде

$$W^{\Delta}(r, \theta) = \frac{G\omega^2 d^2 q(r/d)}{4\pi(1-\nu)}, \quad \text{где } q(r/d) \text{ – известная функция, рассчитанная в работе [90].}$$

Аналогично энергия  $W_{\text{int}}(r_j, r_k, \theta_j, \theta_k)$  представима в виде

$$W_{\text{int}}(r_j, r_k, \theta_j, \theta_k) = \frac{G\omega^2 d^2 g(r_j/d, r_k/d, \theta_j, \theta_k)}{4\pi(1-\nu)}, \quad \text{где } g(r_j/d, r_k/d, \theta_j, \theta_k) \text{ – также известная}$$

функция, рассчитанная в [90]. Энергия  $W^{\Delta-\sigma}(r, \theta)$  рассчитывается с помощью выражения [70]:

$$W^{\Delta-\sigma}(r, \theta) = \omega \int_0^r \sigma_{\theta\theta}(r', \theta) (r - r') dr'. \quad (24)$$

Компонента  $\sigma_{\theta\theta}(r, \theta)$  поля напряжений  $\sigma_{il}(r, \theta)$  рассчитывается по формуле [76]:

$$\sigma_{\theta\theta}(r, \theta) = \frac{K_I^\sigma \cos^3(\theta/2)}{\sqrt{2\pi r}}, \quad (25)$$

где  $K_I^\sigma$  – коэффициент интенсивности напряжений, связанный с приложенной растягивающей нагрузкой, как и выше. Подстановка (25) в (24) дает

$$W^{\Delta-\sigma}(r, \theta) = \frac{4\omega K_I^\sigma r^{3/2} \cos^3(\theta/2)}{3\sqrt{2\pi}}. \quad (26)$$

Работа  $A_{sl}$  напряжения  $\sigma_{il}$  по межзеренному скольжению рассчитывается как работа напряжения  $\sigma_{il}$ , необходимая для перемещения дислокации с величиной вектора Бюргерса  $x$  (равной длине межзеренного скольжения) через границу зерен  $AA_1$  длины  $d$  (вдоль этой границы), то есть

$$A_{sl} = x \int_0^d \sigma_{x'y'}(x') dx', \quad (27)$$

где  $(x', y')$  – прямоугольная система координат с началом в вершине трещины и осью  $x'$ , параллельной границе зерен  $AA_1$  (рис. 8), а компонента  $\sigma_{x'y'}(r, \theta)$  поля напряжений  $\sigma_{il}(r, \theta)$  рассчитывается с помощью выражений [76] для напряжений  $\sigma_{il}(r, \theta)$  по формуле:

$$\sigma_{x'y'}(x') = -\frac{K_I^\sigma \sin \theta_2(x') \cos^2(3\theta_2(x')/2 + 2\varphi)}{2\sqrt{2\pi r_2(x')}}. \quad (28)$$

Подстановка (28) в (27) дает

$$A_{sl} = -\frac{x K_I^\sigma}{2\sqrt{2\pi}} \int_0^d \frac{\sin \theta_2(x') \cos^2(3\theta_2(x')/2 + 2\varphi)}{\sqrt{r_2(x')}} dx'. \quad (29)$$

Таким образом, авторы работы [91] получили выражения для всех слагаемых, входящих в формулу (23) для полной энергии  $\Delta W$ . Построенные в работе [91] карты энергии  $\Delta W$  в пространстве координат  $(x/d, y/d)$  позволили построить траектории системы в этом координатном пространстве и рассчитать равновесные длины межзеренного скольжения и миграции границ зерен для заданных значений коэффициента интенсивности напряжений  $K_I^\sigma$ . Расчеты, проведенные в [91] для случая нанокристаллического Ni при  $\varphi = 2\pi/3$ ,  $d = 15$  nm,  $p = 0$  и различных значениях  $\omega$ , дали следующие результаты. Оказалось, что ненулевые значения равновесной длины межзеренного скольжения существуют при любых  $\omega$ . В то же время ненулевые

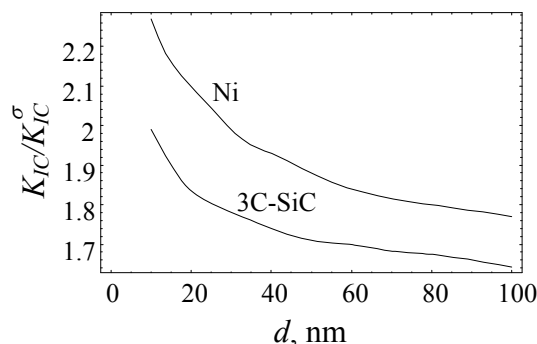
значения равновесной длины миграции границы АВ существуют лишь при  $\omega > \omega_c$ , где  $\omega_c \approx 21^\circ$  при  $K_I = K_{IC}^\sigma$ . При  $\omega < \omega_c$  равновесная длина миграции границы равна нулю. Это означает, что кооперативное межзеренное скольжение и миграция границ зерен энергетически выгодны, если абсолютное значение  $\omega$  мощности дисклинаций превышает критическое значение, которое зависит от величины внешней нагрузки (точнее, от коэффициента интенсивности создаваемых ей напряжений). При мощности дисклинаций  $\omega$  меньше критического значения энергетически выгодно межзеренное скольжение, не сопровождающееся миграцией границы зерен. Аналогичные результаты были получены и для случая нанокристаллической керамики 3C-SiC.

В работе [91] также были произведены расчеты влияния совместного межзеренного скольжения и миграции границ зерен на вязкость разрушения нанокристаллических материалов. Для расчета вязкости разрушения  $K_{IC}$  использовался метод, аналогичный изложенному выше методу расчета вязкости разрушения, связанной с миграцией границ зерен (см. формулы (3)–(5)). В частности, вязкость разрушения  $K_{IC}$  рассчитывалась с помощью формулы (5) с обозначениями  $k_{II}^q = k_{II}^q|_{K_I^\sigma = K_{IC}}$ ,  $k_{IC}^q = k_I^q|_{K_I^\sigma = K_{IC}}$ , где  $k_I^q$  и  $k_{II}^q$  играли роль коэффициентов интенсивности напряжений, создаваемых конфигурацией дисклинаций, показанной на рис. 8d. При этом уравнение (5) относительно  $K_{IC}$  решалось численно с помощью следующей итерационной процедуры. Для заданного значения  $K_I^\sigma$  рассчитывалось изменение энергии  $\Delta W$ , и вычислялись равновесные длины межзеренного скольжения и миграции границы зерен, соответствующие минимуму  $\Delta W$ . Для этих равновесных значений рассчитывались значения  $k_I^q$  и  $k_{II}^q$ . Затем рассчитывались величины  $k_{IC}^q$  и  $k_{II}^q$  при допущении, что  $K_I^\sigma = K_{IC}$ . На следующем шаге по формуле (5) рассчитывалось значение  $K_{IC}$ , и оценивалась разность между полученным таким образом значением  $K_{IC}$  и значением  $K_I^\sigma$ . После этого задаваемое значение  $K_I^\sigma$  изменялось. Указанная итерационная процедура повторялась, пока значение  $K_{IC}$  (даваемое формулой (5)) не становилось равно значению  $K_I^\sigma$  с заданной точностью.

Расчеты вязкости разрушения  $K_{IC}$  для случая нанокристаллической керамики 3C-SiC дали следующие результаты [91]. Оказалось, что для случая зернограницной трещины в 3C-SiC и размере зерна  $d = 15$  нм отношение  $K_{IC} / K_{IC}^\sigma$  вязкости разрушения  $K_{IC}$  при наличии межзеренного скольжения и миграции границ зерен к вязкости хрупкого разрушения  $K_{IC}^\sigma$  при  $\omega = 45^\circ$ ,  $30^\circ$  и  $15^\circ$  составляет для внутризеренной трещины соответственно 1.68, 1.96 и 3.40, а для межзеренной трещины соответственно 1.63, 1.90 и 3.65. Таким образом, предложенный в работе [91] механизм может значительно увеличивать вязкость разрушения нанокристаллических керамик.

Кроме того, в работе [91] были рассчитаны зависимости вязкости разрушения при наличии кооперативного межзеренного скольжения и миграции границ зерен от размера зерна. Зависимости  $K_{IC} / K_{IC}^\sigma$  от размера зерна  $d$  для случаев нанокристаллического Ni и нанокристаллической керамики 3C-SiC приведены на рис. 9 для  $\omega = 30^\circ$ . Как следует из рис. 9, для случая нанокристаллической керамики 3C-SiC при увеличении размера зерна с 10 до 100 нм отношение  $K_{IC} / K_{IC}^\sigma$  уменьшается с 1.99 до 1.64. Это означает, что кооперативное межзеренное скольжение и миграция границ

зерен наиболее эффективны для увеличения вязкости разрушения керамических материалов именно в нанокристаллических керамиках с ультрамелкими зёрнами.



**Рис. 9.** Зависимости безразмерной вязкости разрушения  $K_{IC} / K_{IC}^{\sigma}$  при наличии кооперативного межзеренного скольжения и миграции границ зерен от размера зерна  $d$  (из работы [91], © 2011, с разрешения издательства Elsevier).

Таким образом, из приведенного в настоящем параграфе обзора следует, что различные механизмы, связанные с пластической деформацией в нанокерамиках, могут увеличивать вязкость их разрушения путем уменьшения локальных напряжений у вершин трещин. При этом ключевую роль играют механизмы деформации в границах зерен.

## 5. Заключение

В настоящей работе мы дали обзор экспериментальных данных и теоретических моделей процессов разрушения в нанокристаллических керамиках и керамических нанокompозитах. Показано, что структурные особенности и фазовый состав оказывают значительное влияние на рост трещин и вязкость разрушения в однофазных и неоднородных нанокерамиках. При этом в нанокерамиках могут действовать как обычные механизмы увеличения вязкости разрушения, характерные для керамик с различными размерами зерен или фаз, так и механизмы, характерные именно для нанокристаллических керамик. Обычные механизмы включают повышение вязкости разрушения путем внедрения пластичных включений второй фазы, твердых волокон или включений, испытывающих фазовый переход под действием механических напряжений. Наиболее эффективными способами создания керамических нанокompозитов с высокой вязкостью разрушения, по-видимому, являются внедрение в керамики однослойных углеродных нанотрубок или использование нанокристаллического циркония в качестве одного из компонентов керамических нанокompозитов. Механизмы, характерные для нанокристаллических керамик, включают, в частности, увеличение вязкости разрушения в результате межзеренного скольжения, поворотов кристаллических плоскостей в наноскопических зернах, миграции границ зерен или зернограницной диффузии. Расчеты показывают, что наиболее значительное влияние на вязкость разрушения нанокерамик может иметь межзеренное скольжение или одновременное межзеренное скольжение и миграция границ зерен. Эти процессы способны увеличить вязкость разрушения нанокристаллических керамик в 2-3 раза по сравнению с вязкостью хрупкого разрушения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт 14.740.11.0353) и Программы Президиума РАН “Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов”.

### Литература

- [1] J.D. Kuntz, G.-D. Zhan, A.K. Mukherjee // *MRS Bull.* **29** (2004) 22.
- [2] A. Mukhopadhyay, B. Basu // *Int. Mater. Rev.* **52** (2007) 257.
- [3] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // *УФН* **52** (2009) 337.
- [4] A.V. Sergueeva, D.M. Hulbert, N.A. Mara, A.K. Mukherjee, In: *Nanostructured Materials*, ed. by G. Wilde (Elsevier, 2008), p. 127.
- [5] S.C. Tjong, H. Chen // *Mater. Sci. Eng. R* **45** (2004) 1.
- [6] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [7] M.A. Morris, M. Leboeuf // *Mater. Sci. Eng. A* **224** (1997) 1.
- [8] C.C. Koch, D.G. Morris, K. Lu, A. Inoue // *MRS Bullet.* **24** (1999) 54.
- [9] G.-D. Zhan, J.D. Kuntz, J. Wan, A.K. Mukherjee // *Nature Mater.* **2** (2003) 38.
- [10] G.-D. Zhan, A.K. Mukherjee // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1** (2004) 161.
- [11] Z. Xia, L. Riester, W.A. Curtin, H. Li, B.W. Sheldon, J. Liang, B. Chang, J.M. Xu // *Acta Mater.* **52** (2004) 931.
- [12] S. Bhaduri, S.B. Bhaduri // *Nanostruct. Mater.* **8** (1997) 755.
- [13] А.А. Каминский, М.Ш. Акчурин, Р.В. Гаинутдинов, К. Такайчи, И. Ширакава, Х. Яги, Т. Янагитани, К. Уеда // *Кристаллография* **50** (2005) 935.
- [14] Y. Zhao, J. Qian, L.L. Daemen, C. Pantea, J. Zhang, G.A. Voronin, T.W. Zerda // *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1356.
- [15] Y.T. Pei, D. Galvan D, J.Th.M. De Hosson // *Acta Mater.* **53** (2005) 4505.
- [16] R.W. Siegel, S.K. Chang, B.J. Ash, J. Stone, P.M. Ajayan, R.W. Doremus, L.S. Schadler // *Scr. Mater.* **44** (2001) 2061.
- [17] H. Liu, C. Huang, X. Teng, H. Wang // *Mater. Sci. Eng. A* **487** (2008) 258.
- [18] X. Zhou, D.M. Hulbert, J.-D. Kuntz, R.K. Sadangi, V. Shukla, B.H. Kear, A.K. Mukherjee, *Mater. Sci. Eng. A* **394** (2005) 353.
- [19] G.-D. Zhan, J.E. Garay, A.K. Mukherjee // *Nano Lett.* **5** (2005) 2593.
- [20] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki, R.-J. Xie, Y. Yamamoto, H. Tanaka // *Acta Mater.* **54** (2006) 255.
- [21] D.M. Hulbert, D. Jiang, J.D. Kuntz, Y. Kodera, A.K. Mukherjee // *Scr. Mater.* **56** (2007) 1103.
- [22] A. Dominguez-Rodriguez, D. Gomez-Garcia, E. Zapata-Solvez, J.Z. Chen and R. Chaim // *Scr. Mater.* **56** (2007) 89.
- [23] K. Niihara // *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99** (1991) 974.
- [24] K. Niihara, A. Nakahira, In: *Advanced Structural Inorganic Composites*, ed. by P. Vincenzini (Elsevier, Amsterdam, 1991), p. 637.
- [25] R.A. Andrievski, In: *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology*, ed. by M.-I. Baraton and I. Uvarova (Kluwer, Dordrecht, 2002), p. 17.
- [26] S. Jiao, M.L. Jenkins, R.W. Davidge // *Acta Mater.* **5** (1997) 149.
- [27] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko // *Scripta Mater.* **59** (2008) 414.
- [28] P.J.F. Harris // *Int. Mater. Rev.* **49** (2004) 31.
- [29] N.P. Padture // *Adv. Mater.* **21** (2009) 1.
- [30] A. Peigney, C. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset // *J. Mater. Res.* **12** (1997) 613.
- [31] R.Z. Ma, J. Wu, B.Q. Wei, J. Liang, D.H. Wu // *J. Mater. Sci.* **33** (1998) 5243.



- [32] T. Seeger, T. Köhler, T. Frauenheim, N. Grobert, M. Rühle, M. Terrones, G. Seifert // *Chem. Commun* (2002) 34.
- [33] P. Vincent, A. Brioude, C. Journet, S. Rabaste, S.T. Purcell, J. Le Brusq, J.C. Plenet // *J. Non-Cryst. Sol.* **311** (2002) 130.
- [34] X. Wang, N.P. Padture, H. Tanaka // *Nat. Mater.* **3** (2004) 539.
- [35] J. Sun, L. Gao, M. Iwasa, T. Nakayama, K. Niihara // *Ceram. Int.* **31** (2005) 1131.
- [36] G.-D. Zhan, A.K. Mukherjee // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10** (2005) 185.
- [37] Z. Burghard, D. Schon, J. Bill, F. Aldinger // *Int. J. Mater Res.* **97** (2006) 1667.
- [38] J.P. Fan, D.M. Zhuang, D.Q. Zhao, G. Zhang, M.S. Wu, F. Wei, Z.J. Fan // *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 121910.
- [39] T. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra // *Carbon* **44** (2006) 2804.
- [40] A.L. Vasiliev, R. Poyato, N.P. Padture // *Scr. Mater.* **56** (2007) 461.
- [41] D. Jiang, K. Thomson, J.D. Kuntz, J.W. Ager, A.K. Mukherjee // *Scr. Mater.* **56** (2007) 959.
- [42] E.L. Corral, J. Cesarano, A. Shyam, E. Lara-Curzio, N. Bell, J. Stuecker, N. Perry, M. Di Prima, Z. Munir, J. Garay, E.V. Barrera // *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (2008) 3129.
- [43] P.A. Calvert // *Nature* **399** (1999) 210.
- [44] B.A. Cottom, M.J. Mayo // *Scr. Mater.* **34** (1996) 809.
- [45] A. Bravo-Leon, Y. Morikawa, M. Kawahara, M.J. Mayo // *Acta Mat.* **50** (2002) 4555.
- [46] O. Vasylykiv, Y. Sakka, V. Skorokhod // *Key Engineering Materials* **317–318** (2006) 615.
- [47] L. Shu-quan, T. Xiao-ping, L. Shao-qiang, T. Yan // *Journal of Central South University of Technology* **14** (2007) 1.
- [48] B. Zhao, B.Y. Du, T.L. Duan, In: *Advanced Design and Manufacture to Gain a Competitive Edge*, ed. by X.-T. Yan, C. Jiang and B. Eynard (Springer, London, 2008), p. 215.
- [49] H. Gleiter // *Acta Mater.* **48** (2000) 1.
- [50] S. Veprek, A.S. Argon // *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (2002) 650.
- [51] K.S. Kumar, S. Suresh, H. Van Swygenhoven // *Acta Mater.* **51** (2003) 5743.
- [52] W.W. Milligan, In: *Comprehensive structural integrity*, ed. by I. Milne, R.O. Ritchie and B. Karihaloo (Elsevier, Amsterdam, 2003), p. 529.
- [53] R.Z. Valiev // *Nature Mater.* **3** (2004) 511.
- [54] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько, *Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. I. Нанокристаллические материалы* (Янус, СПб, 2003).
- [55] B.Q. Han, E. Lavernia, F.A. Mohamed // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **9** (2005) 1.
- [56] I.A. Ovid'ko // *Int. Mater. Rev.* **50** (2005) 65.
- [57] I.A. Ovid'ko // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10** (2005) 89.
- [58] D. Wolf, V. Yamakov, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter // *Acta Mater.* **53** (2005) 1.
- [59] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson // *Progr. Mater. Sci.* **51** (2006) 427.
- [60] C.S. Pande, K.P. Cooper // *Progr. Mater. Sci.* **54** (2009) 689.
- [61] I. Szlufarska, A. Nakano, P. Vashishta // *Science* **309** (2005) 911.
- [62] J.C.M. Li // *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 215506.
- [63] S.V. Bobylev, M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko // *Acta Mater.* **52** (2004) 3793.
- [64] В.А. Поздняков, А.М. Глезер // *ФТТ* **47** (2005) 793.
- [65] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *Acta Mater.* **56** (2008) 2718.
- [66] Н.Ф. Морозов, И.А. Овидько, А.Г. Шейнерман, E.C. Aifantis // *Mater. Phys. Mech.* **8** (2009) 155.
- [67] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko // *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 251916.
- [68] M. Dao, L. Lu, R.J. Asaro, J.Th.M. De Hosson, E. Ma // *Acta Mater.* **55** (2007) 4041.
- [69] J.C.M. Li // *Surf. Sci.* **31** (1972) 12.

- [70] В.И. Владимиров, А.Е. Романов, *Дисклинации в кристаллах* (Наука, Л., 1986).
- [71] W. Bollmann // *Philos. Mag. A* **49** (1984) 73.
- [72] W. Bollmann // *Philos. Mag. A* **57** (1988) 637.
- [73] G. Dimitrakopoulos, P. Komminou, T. Karakostas, R.C. Pond // *Interface Sci.* **7** (1999) 217.
- [74] P. Klimanek, V. Klemm, A.E. Romanov, M. Seefeldt // *Adv. Eng. Mater.* **3** (2001) 877.
- [75] R.G. Irwin // *J. Appl. Mech.* **24** (1957) 361.
- [76] *Механика разрушения и прочность материалов* (под ред. В.В. Панасюка). (Наукова думка, Киев, 1988). Т. 2.
- [77] Z. Ding, S. Zhou, Y. Zhao // *Phys. Rev. B* **70** (2004) 184117.
- [78] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // *Philos. Mag.* **88** (2008) 1137.
- [79] M.F. Ashby, R.A. Verall // *Acta Metall.* **21** (1973) 149.
- [80] W. Yang, H.T. Wang // *J. Mech. Phys. Solids* **54** (2004) 875.
- [81] W. Yang, H.T. Wang // *Int. J. Sol. Struct.* **45** (2008) 3897.
- [82] F. Yang, W. Yang // *J. Mech. Phys. Solids* **57** (2009) 305.
- [83] S.V. Bobylev, A.K. Mukherjee, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **21** (2009) 99.
- [84] S.V. Bobylev, A.K. Mukherjee, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Int. J. Plasticity* **26** (2010) 1629.
- [85] Y. Mo, I. Szlufarska // *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 181926.
- [86] J. Crampon, R. Duclos, N. Rakotoharisoa // *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 1203.
- [87] K.J. Yoon, S.M. Wiederhorn, W.E. Luecke // *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 2017.
- [88] V. Volterra // *Ann. Sci. Ecole Norm. Sup.* **24** (1907) 401.
- [89] Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций* (Атомиздат, М., 1974).
- [90] N.F. Morozov, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *J. Mech. Phys. Solids* **58** (2010) 1088.
- [91] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *Acta Mater.* **59** (2011) 5023.
- [92] S.V. Bobylev, N.F. Morozov, I.A. Ovid'ko // *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 055504.
- [93] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 171927.
- [94] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Acta Mater.* **57** (2009) 2217.

## MECHANICS OF CRACK GROWTH PROCESSES IN NANOCERAMICS

I.A. Ovid'ko,<sup>1,2\*</sup> A.G. Sheinerman,<sup>1</sup> E.C. Aifantis<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,  
Bolshoj 61, Vas. Ostrov, St. Petersburg, 199178, Russia

<sup>2</sup>Department of Mathematics and Mechanics, St. Petersburg State University,  
Universitetsky pr. 28, Stary Peterhof, St. Petersburg 198504, Russia

<sup>3</sup>Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, 54124, Greece

\* email: ovidko@nano.ipme.ru

**Abstract.** A review of experimental data and theoretical models of fracture processes in homogeneous and nonhomogeneous nanocrystalline ceramics is presented. The key

experimentally detected facts in this area are discussed. Special attention is paid to the theoretical models describing toughness enhancement in nanocrystalline ceramics.

## References

- [1] J.D. Kuntz, G.-D. Zhan, A.K. Mukherjee // *MRS Bull.* **29** (2004) 22.
- [2] A. Mukhopadhyay, B. Basu // *Int. Mater. Rev.* **52** (2007) 257.
- [3] R.A. Andrieviski, A.M. Glezer // *Physics – Uspekhi* **52** (2009) 315.
- [4] A.V. Sergueeva, D.M. Hulbert, N.A. Mara, A.K. Mukherjee, In: *Nanostructured Materials*, ed. by G. Wilde (Elsevier, 2008), p. 127.
- [5] S.C. Tjong, H. Chen // *Mater. Sci. Eng. R* **45** (2004) 1.
- [6] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [7] M.A. Morris, M. Leboeuf // *Mater. Sci. Eng. A* **224** (1997) 1.
- [8] C.C. Koch, D.G. Morris, K. Lu, A. Inoue // *MRS Bullet.* **24** (1999) 54.
- [9] G.-D. Zhan, J.D. Kuntz, J. Wan, A.K. Mukherjee // *Nature Mater.* **2** (2003) 38.
- [10] G.-D. Zhan, A.K. Mukherjee // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1** (2004) 161.
- [11] Z. Xia, L. Riester, W.A. Curtin, H. Li, B.W. Sheldon, J. Liang, B. Chang, J.M. Xu // *Acta Mater.* **52** (2004) 931.
- [12] S. Bhaduri, S.B. Bhaduri // *Nanostruct. Mater.* **8** (1997) 755.
- [13] A.A. Kaminskii, M.Sh. Akchurin, R.V. Gainutdinov, K. Takaichi, A. Shirakava, H. Yagi, T. Yanagitani, K. Ueda // *Crystallography Reports* **50** (2005) 869.
- [14] Y. Zhao, J. Qian, L.L. Daemen, C. Pantea, J. Zhang, G.A. Voronin, T.W. Zerda // *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1356.
- [15] Y.T. Pei, D. Galvan D, J.Th.M. De Hosson // *Acta Mater.* **53** (2005) 4505.
- [16] R.W. Siegel, S.K. Chang, B.J. Ash, J. Stone, P.M. Ajayan, R.W. Doremus, L.S. Schadler // *Scr. Mater.* **44** (2001) 2061.
- [17] H. Liu, C. Huang, X. Teng, H. Wang // *Mater. Sci. Eng. A* **487** (2008) 258.
- [18] X. Zhou, D.M. Hulbert, J.-D. Kuntz, R.K. Sadangi, V. Shukla, B.H. Kear, A.K. Mukherjee, *Mater. Sci. Eng. A* **394** (2005) 353.
- [19] G.-D. Zhan, J.E. Garay, A.K. Mukherjee // *Nano Lett.* **5** (2005) 2593.
- [20] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirotsaki, R.-J. Xie, Y. Yamamoto, H. Tanaka // *Acta Mater.* **54** (2006) 255.
- [21] D.M. Hulbert, D. Jiang, J.D. Kuntz, Y. Kodera, A.K. Mukherjee // *Scr. Mater.* **56** (2007) 1103.
- [22] A. Dominguez-Rodriguez, D. Gomez-Garcia, E. Zapata-Solvez, J.Z. Chen and R. Chaim // *Scr. Mater.* **56** (2007) 89.
- [23] K. Niihara // *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99** (1991) 974.
- [24] K. Niihara, A. Nakahira, In: *Advanced Structural Inorganic Composites*, ed. by P. Vincenzini (Elsevier, Amsterdam, 1991), p. 637.
- [25] R.A. Andrieviski, In: *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology*, ed. by M.-I. Baraton and I. Uvarova (Kluwer, Dordrecht, 2002), p. 17.
- [26] S. Jiao, M.L. Jenkins, R.W. Davidge // *Acta Mater.* **5** (1997) 149.
- [27] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko // *Scripta Mater.* **59** (2008) 414.
- [28] P.J.F. Harris // *Int. Mater. Rev.* **49** (2004) 31.
- [29] N.P. Padture // *Adv. Mater.* **21** (2009) 1.
- [30] A. Peigney, C. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset // *J. Mater. Res.* **12** (1997) 613.
- [31] R.Z. Ma, J. Wu, B.Q. Wei, J. Liang, D.H. Wu // *J. Mater. Sci.* **33** (1998) 5243.

- [32] T. Seeger, T. Köhler, T. Frauenheim, N. Grobert, M. Rühle, M. Terrones, G. Seifert // *Chem. Commun* (2002) 34.
- [33] P. Vincent, A. Brioude, C. Journet, S. Rabaste, S.T. Purcell, J. Le Brusq, J.C. Plenet // *J. Non-Cryst. Sol.* **311** (2002) 130.
- [34] X. Wang, N.P. Padture, H. Tanaka // *Nat. Mater.* **3** (2004) 539.
- [35] J. Sun, L. Gao, M. Iwasa, T. Nakayama, K. Niihara // *Ceram. Int.* **31** (2005) 1131.
- [36] G.-D. Zhan, A.K. Mukherjee // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10** (2005) 185.
- [37] Z. Burghard, D. Schon, J. Bill, F. Aldinger // *Int. J. Mater. Res.* **97** (2006) 1667.
- [38] J.P. Fan, D.M. Zhuang, D.Q. Zhao, G. Zhang, M.S. Wu, F. Wei, Z.J. Fan // *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 121910.
- [39] T. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra // *Carbon* **44** (2006) 2804.
- [40] A.L. Vasiliev, R. Poyato, N.P. Padture // *Scr. Mater.* **56** (2007) 461.
- [41] D. Jiang, K. Thomson, J.D. Kuntz, J.W. Ager, A.K. Mukherjee // *Scr. Mater.* **56** (2007) 959.
- [42] E.L. Corral, J. Cesarano, A. Shyam, E. Lara-Curzio, N. Bell, J. Stuecker, N. Perry, M. Di Prima, Z. Munir, J. Garay, E.V. Barrera // *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (2008) 3129.
- [43] P.A. Calvert // *Nature* **399** (1999) 210.
- [44] B.A. Cottom, M.J. Mayo // *Scr. Mater.* **34** (1996) 809.
- [45] A. Bravo-Leon, Y. Morikawa, M. Kawahara, M.J. Mayo // *Acta Mat.* **50** (2002) 4555.
- [46] O. Vasylykiv, Y. Sakka, V. Skorokhod // *Key Engineering Materials* **317–318** (2006) 615.
- [47] L. Shu-quan, T. Xiao-ping, L. Shao-qiang, T. Yan // *Journal of Central South University of Technology* **14** (2007) 1.
- [48] B. Zhao, B.Y. Du, T.L. Duan, In: *Advanced Design and Manufacture to Gain a Competitive Edge*, ed. by X.-T. Yan, C. Jiang and B. Eynard (Springer, London, 2008), p. 215.
- [49] H. Gleiter // *Acta Mater.* **48** (2000) 1.
- [50] S. Veprek, A.S. Argon // *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (2002) 650.
- [51] K.S. Kumar, S. Suresh, H. Van Swygenhoven // *Acta Mater.* **51** (2003) 5743.
- [52] W.W. Milligan, In: *Comprehensive structural integrity*, ed. by I. Milne, R.O. Ritchie and B. Karihaloo (Elsevier, Amsterdam, 2003), p. 529.
- [53] R.Z. Valiev // *Nature Mater.* **3** (2004) 511.
- [54] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, *Plastic Deformation in Nanocrystalline Materials* (Springer, Berlin-Heidelberg-N.Y., 2004).
- [55] B.Q. Han, E. Lavernia, F.A. Mohamed // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **9** (2005) 1.
- [56] I.A. Ovid'ko // *Int. Mater. Rev.* **50** (2005) 65.
- [57] I.A. Ovid'ko // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10** (2005) 89.
- [58] D. Wolf, V. Yamakov, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter // *Acta Mater.* **53** (2005) 1.
- [59] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson // *Progr. Mater. Sci.* **51** (2006) 427.
- [60] C.S. Pande, K.P. Cooper // *Progr. Mater. Sci.* **54** (2009) 689.
- [61] I. Szlufarska, A. Nakano, P. Vashishta // *Science* **309** (2005) 911.
- [62] J.C.M. Li // *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 215506.
- [63] S.V. Bobylev, M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko // *Acta Mater.* **52** (2004) 3793.
- [64] V.A. Pozdnyakov, A.M. Glezer // *Phys. Solid State* **47** (2005) 817.
- [65] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *Acta Mater.* **56** (2008) 2718.
- [66] N.F. Morozov, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *Mater. Phys. Mech.* **8** (2009) 155.
- [67] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko // *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 251916.
- [68] M. Dao, L. Lu, R.J. Asaro, J.Th.M. De Hosson, E. Ma // *Acta Mater.* **55** (2007) 4041.
- [69] J.C.M. Li // *Surf. Sci.* **31** (1972) 12.

- [70] A.E. Romanov, V.I. Vladimirov, In: *Dislocations in Solids*, ed. by F.R.N. Nabarro (North Holland, Amsterdam, 1992), vol. 9, p. 191.
- [71] W. Bollmann // *Philos. Mag. A* **49** (1984) 73.
- [72] W. Bollmann // *Philos. Mag. A* **57** (1988) 637.
- [73] G. Dimitrakopoulos, P. Komminou, T. Karakostas, R.C. Pond // *Interface Sci.* **7** (1999) 217.
- [74] P. Klimanek, V. Klemm, A.E. Romanov, M. Seefeldt // *Adv. Eng. Mater.* **3** (2001) 877.
- [75] R.G. Irwin // *J. Appl. Mech.* **24** (1957) 361.
- [76] *Mechanics of fracture and strength of materials* (ed. by V.V. Panasyuk). (Naukova dumka, Kiev, 1988), vol. 2.
- [77] Z. Ding, S. Zhou, Y. Zhao // *Phys. Rev. B* **70** (2004) 184117.
- [78] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // *Philos. Mag.* **88** (2008) 1137.
- [79] W. Yang, H.T. Wang // *Int. J. Sol. Struct.* **45** (2008) 3897.
- [80] F. Yang, W. Yang // *J. Mech. Phys. Solids* **57** (2009) 305.
- [81] M.F. Ashby, R.A. Verall // *Acta Metall.* **21** (1973) 149.
- [82] W. Yang, H.T. Wang // *J. Mech. Phys. Solids* **54** (2004) 875.
- [83] S.V. Bobylev, A.K. Mukherjee, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **21** (2009) 99.
- [84] S.V. Bobylev, A.K. Mukherjee, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Int. J. Plasticity* **26** (2010) 1629.
- [85] Y. Mo, I. Szlufarska // *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 181926.
- [86] J. Crampon, R. Duclos, N. Rakotoharisoa // *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 1203.
- [87] K.J. Yoon, S.M. Wiederhorn, W.E. Luecke // *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 2017.
- [88] V. Volterra // *Ann. Sci. Ecole Norm. Sup.* **24** (1907) 401.
- [89] J.P. Hirth, J. Lothe, *Theory of Dislocations* (Wiley, New York, 1982).
- [90] N.F. Morozov, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *J. Mech. Phys. Solids* **58** (2010) 1088.
- [91] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *Acta Mater.* **59** (2011) 5023.
- [92] S.V. Bobylev, N.F. Morozov, I.A. Ovid'ko // *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 055504.
- [93] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 171927.
- [94] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Acta Mater.* **57** (2009) 2217.