

УДК 69.4, 539.376, 539.4.015

МЕЗОМЕХАНИКА УПРОЧНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НАНОДИСПЕРСНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

В. Е. Панин, Е. Е. Дерюгин, С. Н. Кульков

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск

E-mail: dee@ispms.tsc.ru

При совместном использовании подходов мезомеханики и неравновесной термодинамики показано, что любые нановключения, в том числе включения с низким модулем упругости, и нанопоры обуславливают упрочнение материала.

Ключевые слова: мезомеханика, неравновесная термодинамика, концентрация напряжений, наноразмерные включения, нанопоры, граница зерна, градиенты упругих констант.

ВВЕДЕНИЕ

На характер кривой нагружения материалов с включениями оказывают влияние различные факторы. Можно ожидать, что качественные и количественные характеристики кривой напряжение — деформация существенно изменяются в зависимости не только от типа частиц, но и от их размеров.

Зарождение и движение деформационных дефектов на любом масштабном уровне обусловлено прежде всего локальными структурными превращениями в зонах повышенной концентрации напряжений [1]. Поэтому очень важно характеризовать любое включение в деформируемом твердом теле пространственным распределением поля напряжений, создаваемого этим включением.

В данной работе в рамках многоуровневого подхода на основе представлений физической мезомеханики материалов анализируется возможный механизм упрочнения материалов, содержащих наноразмерные частицы включений с модулями упругости, меньшими, чем у окружающей их матрицы. Для материалов данного типа методом элементов релаксации [2] рассчитаны поля внутренних напряжений вокруг нановключений, рассмотрены термодинамические основы теории упрочнения материалов с наноразмерными включениями, имеющими пониженные модули упругости, в том числе с нанопорами.

1. ПОЛЕ НАПРЯЖЕНИЙ В МАТРИЦЕ С НАНОРАЗМЕРНЫМ ВКЛЮЧЕНИЕМ

1.1. Аналитические формулы для поля напряжений в пластине с включением. Ниже приведены результаты двумерных расчетов методом элементов релаксации [2] полей напряжений в упругой матрице с круглым включением при ее растяжении в случае плосконапряженного состояния материала. Предполагается, что упругие характеристики материала матрицы и включения различны: E_1 , ν_1 — соответственно модуль Юнга и

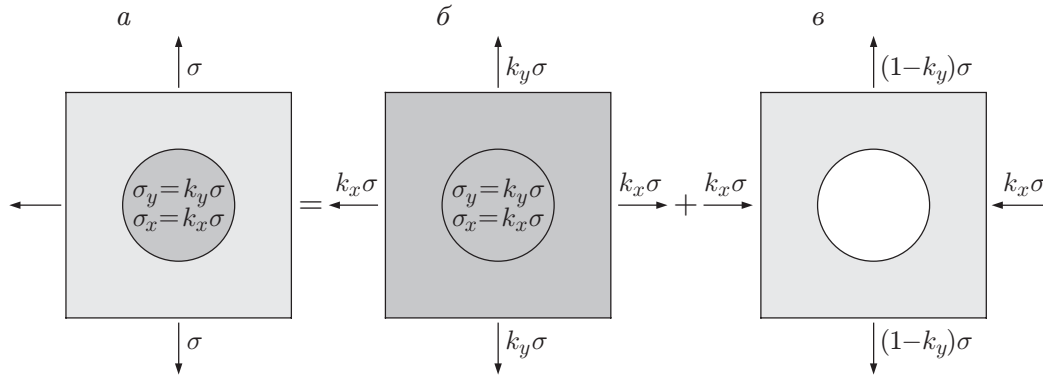


Рис. 1. Представление граничных условий в виде суперпозиции полей напряжений:

a — поле напряжений в пластине с включением; *б* — однородное биаксиальное поле напряжений; *в* — поле напряжений под действием двухосной нагрузки при условии, что напряжения в локальной области круглой формы равны нулю

коэффициент Пуассона матрицы, E_2 , ν_2 — модуль Юнга и коэффициент Пуассона включения. Напряжение растяжения σ направлено вдоль оси y декартовой системы координат, расположенной в центре включения.

Для того чтобы получить решение данной задачи, необходимо определить граничные условия на контуре включения. Схема нагружения представлена на рис. 1, *a*.

В работах [3, 4] показано, что внутри эллиптического включения, ориентированного симметрично относительно оси растяжения, поле напряжений является однородным с нулевой компонентой σ_{xy} . Следовательно, это поле однородно и в случае включения, имеющего круглую форму. Поле внутри включения будем характеризовать компонентами

$$\sigma_y^0 = k_y \sigma, \quad \sigma_x^0 = k_x \sigma, \quad (1)$$

где коэффициенты k_y , k_x требуется определить.

Применим принцип суперпозиции, который справедлив в приближении линейной теории упругости. Согласно этому принципу суммарное решение краевой задачи линейной теории упругости можно представить в виде суперпозиции более простых решений, при условии что результирующие граничные условия остаются прежними. На рис. 1 представлена комбинация двух простых решений, не нарушающих исходные граничные условия. Одним из этих решений является однородное поле напряжений (1) (см. рис. 1, *б*), определяющее однородное поле упругой деформации с компонентами

$$\varepsilon_y = (k_y - \nu_1 k_x) \sigma / E_1, \quad \varepsilon_x = (k_x - \nu_1 k_y) \sigma / E_1, \quad \varepsilon_{xy} = 0. \quad (2)$$

Второе решение является решением в случае пластины, на которую действует биаксиальная внешняя нагрузка (см. рис. 1, *в*), при условии, что в зоне включения напряжения равны нулю. Это решение, в свою очередь, можно представить в виде суперпозиции двух решений для одноосных нагрузок, обеспечивающих выполнение указанных на рис. 1, *в* граничных условий (рис. 2). В случае одноосного нагружения пластины с круговой зоной, на границе которой отсутствуют нормальные и касательные напряжения, решение представляет собой известное решение Кирша [5–8]. Используя это решение, вне кругового контура можно найти неоднородное поле напряжений σ^* для случая растяжения напряжением $\sigma(1 - k_y)$ (рис. 2, *б*). Аналогично определяется поле напряжений σ^{**} для случая внешнего напряжения сжатия σk_x (рис. 2, *в*). Суперпозиция найденных решений вместе с гомогенным полем (1) определяет поле напряжений вне включения с компонентами

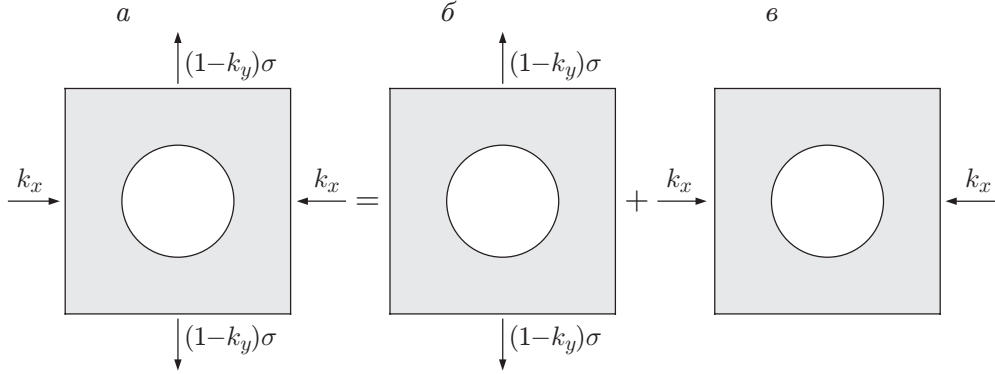


Рис. 2. Представление двухосного нагружения пластины (а) в виде суперпозиции двух одноосных нагрузок вдоль осей y (б) и x (в)

$$\begin{aligned}\frac{\sigma_y}{\sigma} &= 1 + \frac{(1 - k_y + k_x)R^2}{2r^2} \left[3 \left(1 - \frac{2y^2}{r^2} \right) + \left(1 - \frac{8y^2x^2}{r^4} \right) \left(\frac{3R^2}{r^2} - 2 \right) \right] - \frac{k_x R^2}{r^2} \left(1 - \frac{2y^2}{r^2} \right), \\ \frac{\sigma_x}{\sigma} &= \frac{(1 - k_y + k_x)R^2}{2r^2} \left[\left(1 - \frac{2y^2}{r^2} \right) - \left(1 - \frac{8y^2x^2}{r^4} \right) \left(\frac{3R^2}{r^2} - 2 \right) \right] + \frac{k_x R^2}{r^2} \left(1 - \frac{2y^2}{r^2} \right), \\ \frac{\sigma_{xy}}{\sigma} &= \frac{(1 - k_y - k_x)R^2 yx}{r^4} \left(3 - \frac{2(3R^2 + 4y^2)}{r^2} + \frac{12R^2 y^2}{r^4} \right) - \frac{2k_y R^2 yx}{r^4}.\end{aligned}\quad (3)$$

Очевидно, что внутри включения справедливо следующее распределение напряжений:

$$\sigma_y/\sigma = k_y, \quad \sigma_x/\sigma = k_x, \quad \sigma_{xy}/\sigma = 0.$$

Смещения произвольной точки (x_0, y_0) на границе включения, соответствующие граничным условиям на рис. 2, б, в, определяются уравнениями

$$\begin{aligned}u_y^*(x_0, y_0) &= 3(1 - k_y)y_0\sigma/E_1, & u_x^*(x_0, y_0) &= -(1 - k_y)x_0\sigma/E_1, \\ u_y^{**}(x_0, y_0) &= k_x y_0\sigma/E_1, & u_x^{**}(x_0, y_0) &= -3k_x x_0\sigma/E_1.\end{aligned}\quad (4)$$

Компоненты дополнительных смещений u_y^0, u_x^0 данной точки (x_0, y_0) , обусловленные однородным полем напряжений (1), определяются однородным полем деформации (2):

$$u_y^0(x_0, y_0) = y_0(k_y - k_x\nu_1)\sigma/E_1, \quad u_x^0(x_0, y_0) = x_0(k_x - k_y\nu_1)\sigma/E_1.\quad (5)$$

Смещение произвольной точки (x_0, y_0) на границе включения определяется суммированием соответствующих компонент в уравнениях (4), (5):

$$\begin{aligned}u_x(x_0, y_0) &= u_x^0(x_0, y_0) + u_x^*(x_0, y_0) + u_x^{**}(x_0, y_0), \\ u_y(x_0, y_0) &= u_y^0(x_0, y_0) + u_y^*(x_0, y_0) + u_y^{**}(x_0, y_0).\end{aligned}\quad (6)$$

Нетрудно показать, что условию (6) удовлетворяет однородное поле деформации с компонентами

$$\varepsilon_x = -[1 + 2k_x - k_y(1 - \nu_1)]\sigma/E_1, \quad \varepsilon_y = [3 - 2k_y + k_x(1 - \nu_1)]\sigma/E_1, \quad \varepsilon_{xy} = 0,\quad (7)$$

где k_y, k_x — неизвестные коэффициенты.

В то же время однородное поле напряжений (1) во включении (см. рис. 1, б) соответствует однородной деформации, которую можно выразить через упругие характеристики самого включения:

$$\varepsilon_x = (k_x - k_y\nu_2)\sigma/E_2, \quad \varepsilon_y = (k_y - k_x\nu_2)\sigma/E_2, \quad \varepsilon_{xy} = 0.\quad (8)$$

Приравнивая соответствующие компоненты в выражениях (7) и (8), получаем систему двух уравнений с двумя неизвестными k_y и k_x , которую можно записать в виде

$$\begin{aligned} k_y(E_1 + 2E_2) - k_x[\nu_2 E_1 + (1 - \nu_1)E_2] &= 3E_2, \\ k_x(E_1 + 2E_2) - k_y[\nu_2 E_1 + (1 - \nu_1)E_2] &= -E_2. \end{aligned}$$

Решение данной системы определяет значения коэффициентов k_y и k_x :

$$k_y = \frac{E_2[(3 - \nu_2)E_1 + (5 + \nu_1)E_2]}{(E_1 + 2E_2)^2 - [\nu_2 E_1 + (1 - \nu_1)E_2]^2}, \quad k_x = \frac{E_2[(3\nu_2 - 1)E_1 + (1 - 3\nu_1)E_2]}{(E_1 + 2E_2)^2 - [\nu_2 E_1 + (1 - \nu_1)E_2]^2}. \quad (9)$$

Полученные уравнения (3) и (9) совпадают с уравнениями в работе [9], найденными путем подбора определенных функций напряжения, что подтверждает справедливость данных уравнений.

Пластическая деформация осуществляется в условиях релаксации сдвиговых напряжений. В матрице без включения при внешнем напряжении σ в любой точке имеет место максимальное напряжение сдвига $\tau_0 = 0,5\sigma$ в направлении под углом 45° к оси растяжения. После несложных преобразований выражений (3) вне включения получим следующее распределение напряжения сдвига $\tau = (\sigma_y - \sigma_x)/2$ под углом 45° к оси растяжения:

$$\tau = \frac{1}{2}\sigma + \frac{(1 - k_y + k_x)R^2\sigma}{2r^2} \left(1 - 8\frac{x^2 y^2}{r^4}\right) \left(\frac{3R^2}{r^2} - 2\right) + \frac{(1 - k_y - k_x)R^2\sigma}{2r^2} \left(1 - \frac{2y^2}{r^2}\right). \quad (10)$$

Во включении $\tau = (k_y - k_x)\sigma/2$.

На рис. 3 приведены распределения напряжений сдвига в присутствии жесткого и мягкого включений.

В жестком включении (включение карбида титана с $E_2 = 382$ ГПа, $\nu_2 = 0,3$ в железе с $E_1 = 190$ ГПа, $\nu_1 = 0,28$ [10]) наблюдается однородное поле напряжения сдвига $\tau = 0,683\sigma$, величина которого существенно превышает величину однородного поля напряжения сдвига $\tau_0 = 0,5\sigma$ в матрице из железа без включения. При этом в матрице вблизи границы включения имеется четыре максимума $\tau_{\max} = 0,709\sigma$. Кроме того, существует две области с повышенным напряжением сдвига, в которых максимальное значение напряжения

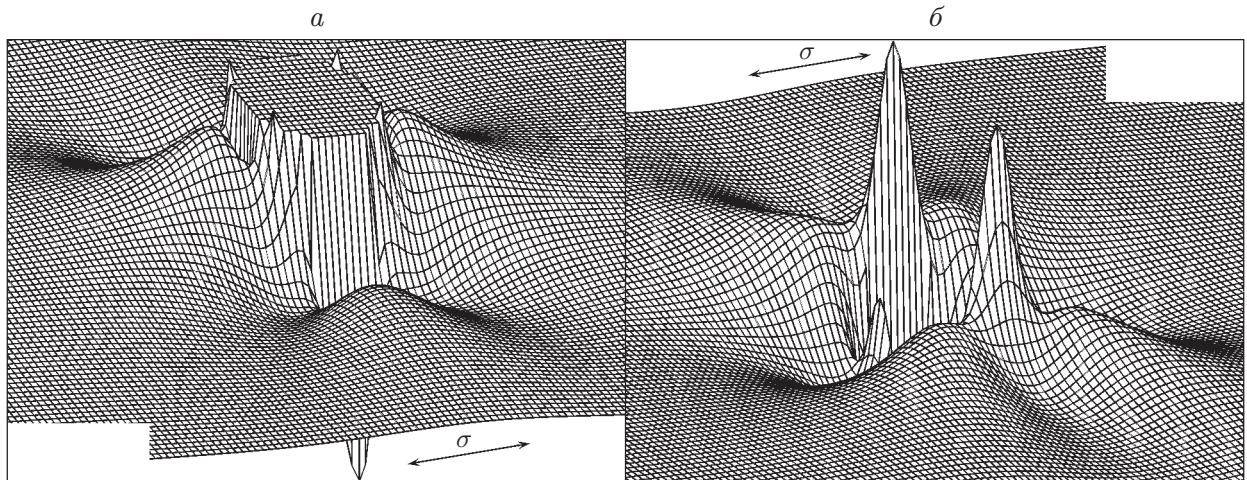


Рис. 3. Распределения напряжения сдвига τ в направлении под углом 45° к оси растяжения:

a — жесткое включение ($\tau_{\max}/\sigma = 0,709$, $\tau_{\min}/\sigma = 0,122$); *б* — мягкое включение ($\tau_{\max}/\sigma = 0,67$, $\tau_{\min}/\sigma = 0,38$)

$\tau_{\max} = 0,643\sigma$. Также вблизи границы включения в матрице имеют место два минимума $\tau_{\min} = 0,122\sigma$, существенно меньшие значения τ_0 .

Иная картина наблюдается в случае мягкого включения в более жесткой матрице (например, сульфид меди CuS в железе). Минимальное напряжение $\tau_{\min} = 0,384\sigma$ наблюдается в самом включении. Вблизи границы включения наблюдается два максимума $\tau_{\max} = 0,67\sigma$. Распределение напряжений вне мягкого включения качественно подобно распределению напряжений в матрице с круговым вырезом [8].

Проведенный анализ показывает, что во всех рассмотренных случаях крупное включение играет роль макроконцентратора напряжений. Скачок упругих констант на границе включения обуславливает разупрочнение материала. Концентрация напряжений будет еще больше, если частица имеет неправильную (несимметричную) форму [11].

1.2. Поле напряжений в матрице с наноразмерной частицей. Наноразмерные элементы структуры имеют размытые границы (переходная зона, ширина которой соизмерима с размерами самой частицы) [12–15]. Поэтому в расчетах поля напряжений в матрице с наноразмерной частицей необходимо учитывать градиенты упругих констант при переходе через границу наночастица — матрица. В данной работе приведены результаты расчетов с учетом плавного изменения (в переходной зоне) упругих модулей от значений в матрице до их значений в наночастице. Нулевые константы упругости в наночастице соответствуют случаю материала с нанопорами.

Пусть h — ширина переходной зоны, в которой модуль Юнга уменьшается от значения E_1 в матрице до значения E_2 в наночастице. В переходной зоне наблюдается градиент упругих модулей. Будем считать, что в общем случае профиль модуля Юнга в переходной зоне имеет S-образную форму (рис. 4), которая обеспечивает плавный переход от значения E_1 в матрице к значению E_2 в наночастице.

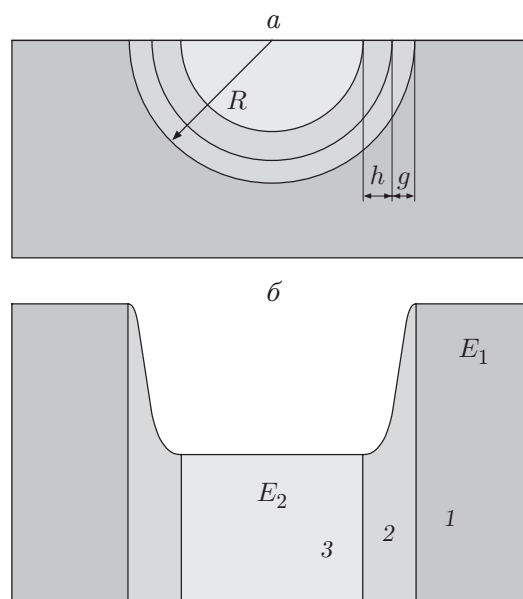


Рис. 4. Схема половины нановключения (а) и профиль модуля Юнга (б) в радиальном сечении мягкого нановключения:

1 — матрица, 2 — переходная зона, 3 — нановключение

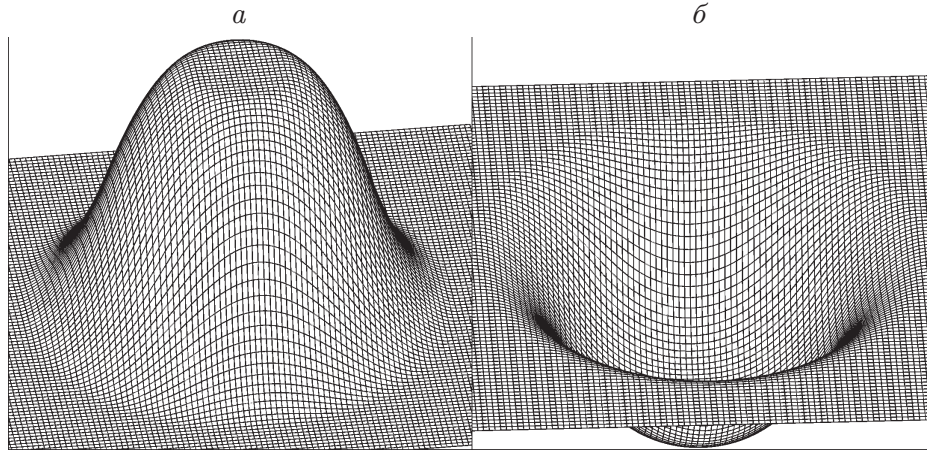


Рис. 5. Распределение модуля Юнга в жесткой (а) и мягкой (б) наночастицах

Плавное изменение модуля Юнга в переходной зоне определяется по формуле

$$E(r) = (1 - g/h)E^1(r) + (g/h)E^2(r); \quad (11)$$

$$E^1(r) = E_1 + (E_2 - E_1) \left(1 - \frac{R - g - r}{h - g}\right)^{\beta+1}, \quad R - h \leq r \leq R - g; \quad (12)$$

$$E^2(r) = E_1 + (E_2 - E_1) \left(\frac{R - r}{g}\right)^{\beta+1}, \quad R - g \leq r \leq R, \quad (13)$$

где R — радиус наночастицы (с учетом ширины границы); $R - g$ — расстояние от центра наночастицы до места в переходной зоне, где наблюдается максимальный градиент модуля Юнга; показатель степени β определяет величину градиента модуля Юнга в переходной зоне: чем больше β , тем больше максимальный градиент модуля Юнга. В предельном случае ($\beta \rightarrow \infty$) на границе включения наблюдается скачок модуля Юнга. При этом размер включения определяется величиной $R - g$.

На рис. 5 показаны распределения модуля Юнга, рассчитанные по формуле (11), для двух случаев: жесткой наночастицы карбида титана TiC ($E_2 = 484$ ГПа [10]) и мягкой наночастицы сульфида меди CuS в железе ($E_1 = 195$ ГПа [10]) при $\beta = 1$, $h = 0,8R$, $g = 0,5h$. Считалось, что модуль Юнга наночастицы CuS не превышает значения для отожженной меди ($E_2 = 110$ ГПа [10]). На рис. 6 приведены профили модуля Юнга в радиальном сечении наночастицы при $h = R$. Видно, что в распределении модуля Юнга в соответствии с формулами (11)–(13) при переходе из матрицы в наночастицу отсутствуют скачки.

Уравнения (12), (13) удобно представить как функцию переменных t' и t'' ($t' = (R - g - r)/(h - g)$ в интервале $R - h \leq r \leq R - g$ и $t'' = (R - r)/g$ в интервале $R - g \leq r \leq R$). Тогда эти уравнения можно записать в виде

$$E^1(t') = E_1 + (E_2 - E_1)(1 - t')^{\beta+1}, \quad E^2(t'') = E_1 + (E_2 - E_1)(t'')^{\beta+1}. \quad (14)$$

Аналогично в соответствующих интервалах определяются коэффициенты Пуассона:

$$\nu^1(t') = \nu_1 + (\nu_2 - \nu_1)(1 - t')^{\beta+1}, \quad \nu^2(t'') = \nu_1 + (\nu_2 - \nu_1)(t'')^{\beta+1}. \quad (15)$$

Для расчета напряженного состояния матрицы с нановключением (с учетом градиентов упругих модулей в переходной зоне) непрерывное изменение модулей в переходной зоне (рис. 7,а) представим в виде набора бесконечно малых скачков (рис. 7,б).

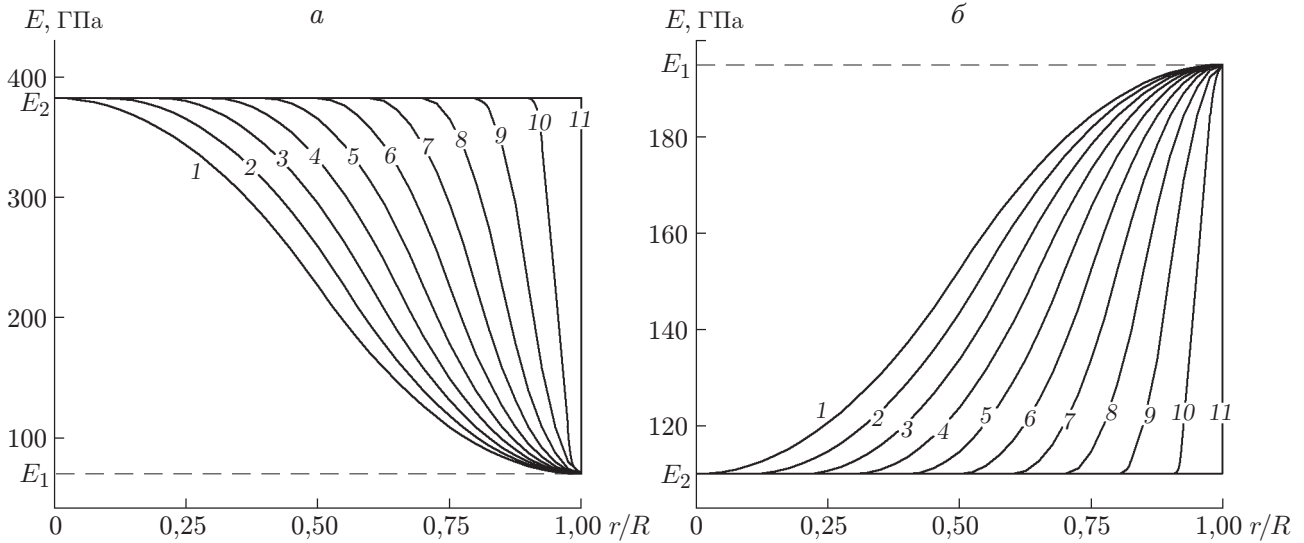


Рис. 6. Профили модуля Юнга в радиальном сечении жесткой (а) и мягкой (б) наночастиц при $g = 0,5h$:
 а — $E_1 = 70$ ГПа, $E_2 = 382$ ГПа; б — $E_1 = 195$ ГПа, $E_2 = 110$ ГПа; 1–11 — значения β в уравнениях (12), (13): 1 — $\beta = 1$; 2 — $\beta = 2$; 3 — $\beta = 3$; 4 — $\beta = 4$; 5 — $\beta = 5$; 6 — $\beta = 6$; 7 — $\beta = 7$; 8 — $\beta = 8$; 9 — $\beta = 9$; 10 — $\beta = 10$; 11 — $\beta = \infty$

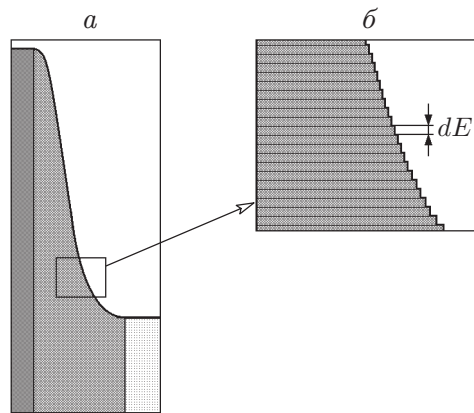


Рис. 7. Фрагмент плавного профиля модуля Юнга E (а) и участок этого профиля, представленный в виде элементарных скачков dE (б), в переходной зоне

Элементарные скачки модуля Юнга (рис. 7,б) и коэффициента Пуассона определяются первыми производными выражений (14), (15) по соответствующим переменным. В интервале $R - h \leq r \leq R - g$ получаем

$$dE' = (\beta + 1)(E_2 - E_1)(1 - t')^\beta dt', \quad d\nu' = (\beta + 1)(\nu_2 - \nu_1)(1 - t')^\beta dt'.$$

В интервале $R - g \leq r \leq R$ соответствующие элементарные скачки модуля Юнга определяются следующими выражениями:

$$dE'' = (\beta + 1)(E_2 - E_1)(t'')^\beta dt'', \quad d\nu'' = (\beta + 1)(\nu_2 - \nu_1)(t'')^\beta dt''.$$

Переменные t' и t'' в соответствующих переходных зонах изменяются от 0 до 1 по направлению к центру наночастицы.

Каждый элементарный скачок упругих модулей определяет элементарное поле сдвиговых напряжений, которое согласно выражению (10) можно представить следующим образом:

$$d\tau = \frac{R(t)^2}{2r^2} \left(1 - 8 \frac{x^2 y^2}{r^4}\right) \left(\frac{3R(t)^2}{r^2} - 2\right) dk_1 + \frac{R(t)^2}{2r^2} \left(1 - \frac{2y^2}{r^2}\right) dk_2. \quad (16)$$

В данном выражении коэффициенты dk_1 и dk_2 , а также радиус кругового контура, на котором происходит элементарный скачок упругих модулей $R(t)$, являются функциями переменной t' в интервале $R - h \leq r \leq R - g$ и переменной t'' в интервале $R - g \leq r \leq R$. Соответствующие расчеты дают следующие уравнения для dk_1 и dk_2 :

— в интервале $R - h \leq r \leq R - g$

$$dk_1' = \frac{(\beta + 1)(1 - t')^\beta [E_1(1 + \nu_2) - E_2(1 + \nu_1)]}{4[E_1 + (E_2 - E_1)(1 - t')^\beta]} dt',$$

$$dk_2' = \frac{(\beta + 1)(1 - t')^\beta [E_1(1 - \nu_2) - E_2(1 - \nu_1)]}{2[E_1 + (E_2 - E_1)(1 - t')^\beta]} dt';$$

— в интервале $R - g \leq r \leq R$

$$dk_1'' = \frac{(\beta + 1)(t'')^\beta [E_1(1 + \nu_2) - E_2(1 + \nu_1)]}{4[E_1 + (E_2 - E_1)(t'')^\beta]} dt'',$$

$$dk_2'' = \frac{(\beta + 1)(t'')^\beta [E_1(1 - \nu_2) - E_2(1 - \nu_1)]}{2[E_1 + (E_2 - E_1)(1 - t'')^\beta]} dt''.$$

Подставляя эти значения в уравнение (16) и интегрируя в соответствующих пределах, получим распределение сдвиговых напряжений в объеме, которое можно записать в следующем виде:

$$\tau(r, \beta) = \tau_1(r, \beta)(1 - g/h) + \tau_2(r, \beta)(g/h).$$

Функция $\tau_1(r, \beta)$ в интервале $R - h \leq r$ имеет вид

$$\begin{aligned} \tau_1(r, \beta) = & A^1(r) + 0,5[1 - B^1(r)] + \frac{1 - B^1(r)}{4(\beta + 1)^{-1}} \left[\frac{E_1(1 + \nu_2) - E_2(1 + \nu_1)}{2r^2} \left(1 - 8 \frac{x^2 y^2}{r^4}\right) \times \right. \\ & \times \int_{B^1(r)}^1 \frac{\{3[R - g - t(h - g)]^2 - 2r^2\}[R - g - t(h - g)]^2}{r^2\{E_1 + (E_2 - E_1)[1 - (1 - t)^{\beta+1}]\}(1 - t)^{-\beta}} dt + \\ & \left. + \frac{E_1(1 - \nu_2) - E_2(1 - \nu_1)}{r^2} \left(1 - \frac{2y^2}{r^2}\right) \int_{B^1(r)}^1 \frac{[R - g - t(h - g)]^2(1 - t)^\beta}{E_1 + (E_2 - E_1)[1 - (1 - t)^{\beta+1}]} dt \right], \end{aligned}$$

где $B^1(r) = (R - g - r)/(h - g)$, $A^1(r) = B^1(r)(k_y - k_x)/2$ при $R - h \leq r \leq R - g$; $B^1(r) = A^1(r) = 0$ при $r \geq R - g$. В интервале $r \leq R - h$ $\tau_2(r, \beta) = (k_y - k_x)/2$, где k_y, k_x определяются уравнениями (9).

Функция $\tau_2(r, \beta)$ в интервале $R - g \leq r$ имеет вид

$$\begin{aligned} \tau_2(r, \beta) = & A^2(r) + 0,5[1 - B^2(r)] + \\ & + \frac{1 - B^2(r)}{4(\beta + 1)^{-1}} \left[\frac{E_1(1 + \nu_2) - E_2(1 + \nu_1)}{2r^2} \left(1 - 8 \frac{x^2 y^2}{r^4}\right) \int_{B^2(r)}^1 \frac{[3(R - tg)^2 - 2r^2](R - tg)^2}{r^2[E_1 + (E_2 - E_1)t^{\beta+1}]t^{-\beta}} dt + \right. \\ & \left. + \frac{E_1(1 - \nu_2) - E_2(1 - \nu_1)}{r^2} \left(1 - \frac{2y^2}{r^2}\right) \int_{B^2(r)}^1 \frac{(R - tg)^2 t^\beta}{E_1 + (E_2 - E_1)t^{\beta+1}} dt \right], \end{aligned}$$

где $B^2(r) = (R - r)/g$, $A^2(r) = B^2(r)(k_y - k_x)/2$ при $R - g \leq r \leq R$; $B^2(r) = A^2(r) = 0$ при $r \geq R$. В интервале $r \leq R - g$ $\tau_2(r, \beta) = (k_y - k_x)/2$, где k_y, k_x определяются уравнениями (9).

Расчеты показывают, что концентрация напряжения в окрестности включения уменьшается по мере уменьшения размера включения относительно ширины переходной зоны. На рис. 8 показано изменение поля максимальных скальвающих напряжений τ по мере

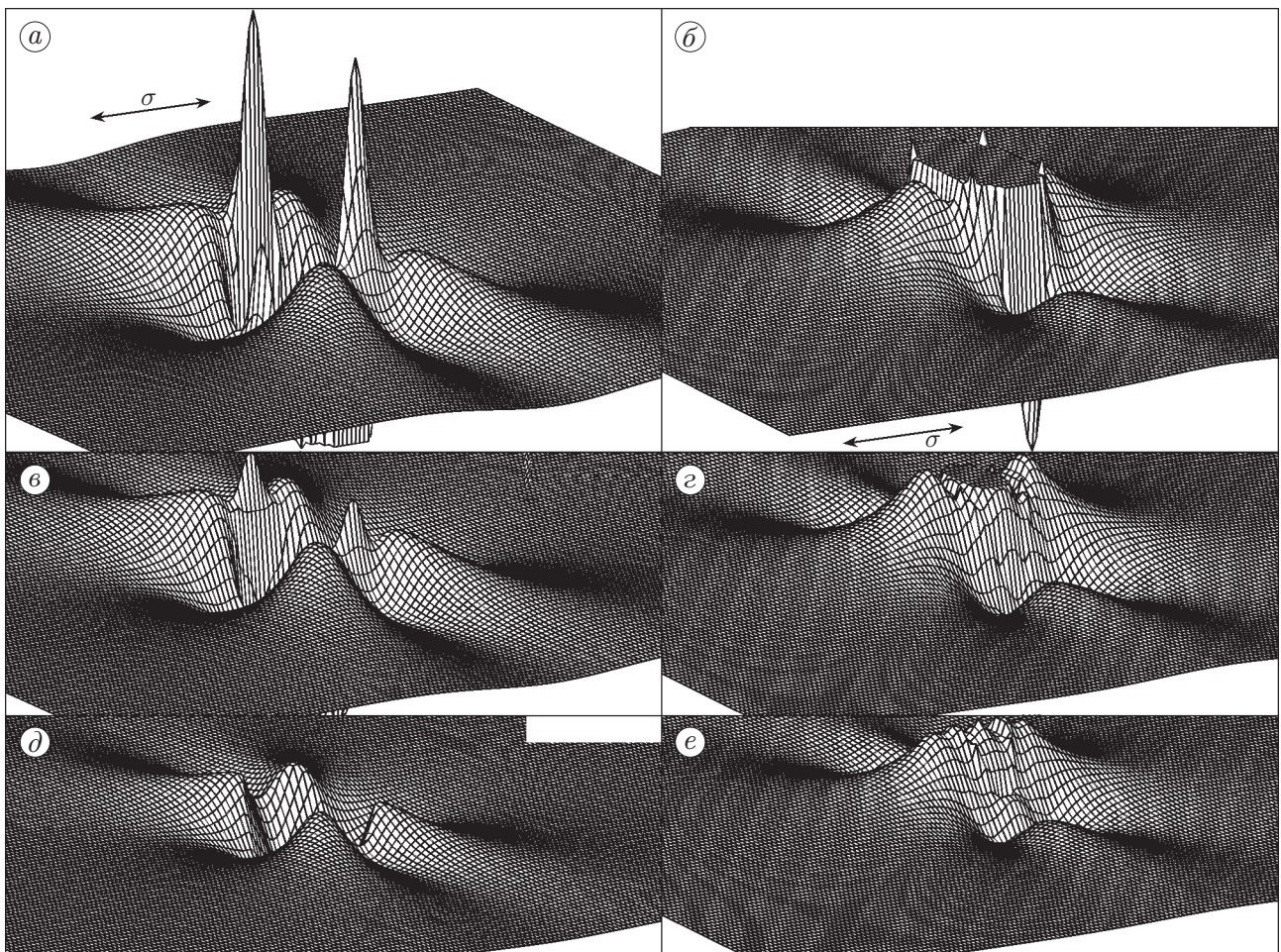


Рис. 8. Изменение распределения напряжений сдвига вокруг мягкого включения CuS (а, в, д) и жесткого включения TiC (б, г, е) в матрице железа по мере уменьшения радиуса включения:
а, б — $R > 10$ мкм; в — $R = 33$ нм; г — $R = 20$ нм; д, е — $R = 10$ нм

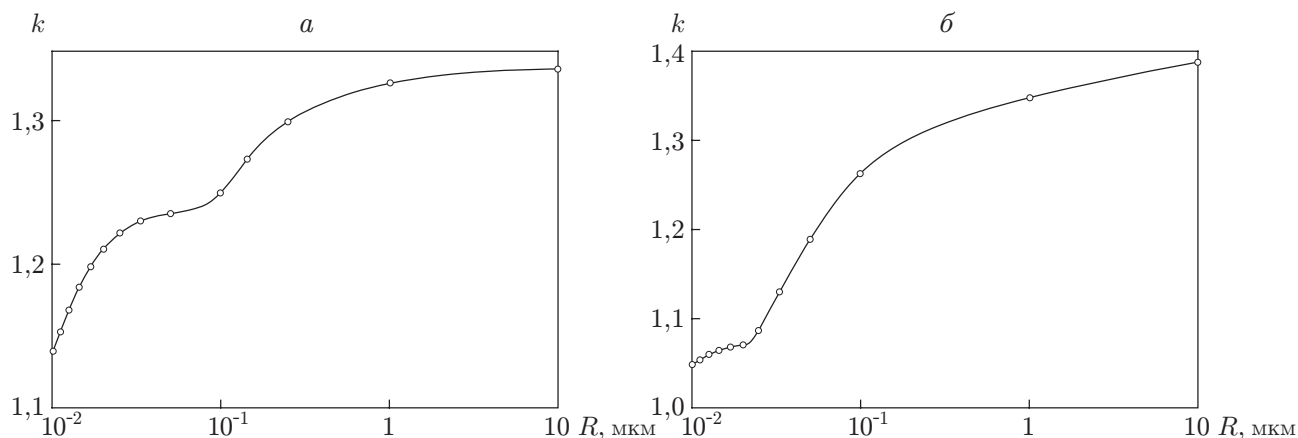


Рис. 9. Зависимость коэффициента концентрации сдвигового напряжения от радиуса мягкого включения CuS (а) и жесткого включения TiC (б) в матрице из железа

уменьшения радиуса мягкого включения с 10 мкм до 10 нм. Видно, что крупное включение играет роль сильного концентратора напряжения, в то время как вблизи границы нановключения наблюдается незначительная концентрация напряжения.

Изменение модуля Юнга при переходе от матрицы к включению обусловлено последовательной перестройкой объемно центрированной кубической кристаллической структуры железа в гранецентрированную кубическую кристаллическую структуру CuS ($E_2 = 110$ ГПа) в переходной зоне. Иными словами, ширина переходной зоны является эффективным масштабом длины, при котором имеет место градиент модуля Юнга. Аналогично изменяется коэффициент Пуассона при переходе от матрицы из железа к включению из CuS. Ширина переходной зоны принималась не зависящей от размера самого включения.

Сравнение распределений напряжения τ для мягкого (см. рис. 8, а, в, д) и жесткого (см. рис. 8, б, г, е) включений показывает, что они качественно различаются. Однако и в случае жесткого включения TiC ($E_2 = 484$ ГПа [9]) в матрице из железа концентрация напряжения в окрестности включения уменьшается по мере уменьшения размера включения. В обоих случаях картина распределения качественно меняется, когда влияние границы включения распространяется на расстояние, превышающее половину радиуса включения.

На рис. 9 приведена зависимость коэффициента концентрации напряжения сдвига k от радиуса R для жесткого и мягкого включений. Видно, что в диапазоне крупных размеров жестких и мягких включений градиенты концентрации напряжений близки, в то время как в области наноразмеров они существенно различаются: для жесткого включения $\text{grad } k$ в 2,5 раза больше, чем для мягкого. Если жесткое нановключение дислокация должна огибать в соответствии с моделью Орована [16], то мягкое нановключение дислокация будет перерезать. Покажем, что в случае мягкого нановключения будет происходить не разупрочнение, а упрочнение материала.

2. НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА УПРОЧНЕНИЯ МАТЕРИАЛА ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ МЯГКИХ НАНОВКЛЮЧЕНИЙ И НАНОПОР

На рис. 10 представлена зависимость термодинамического потенциала Гиббса F от молярного объема v . При критических значениях молярного объема v_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) термодинамический потенциал $F(v_i)$ имеет локальные минимумы, соответствующие локальным неравновесным потенциалам в зонах гидростатического растяжения различного мас-

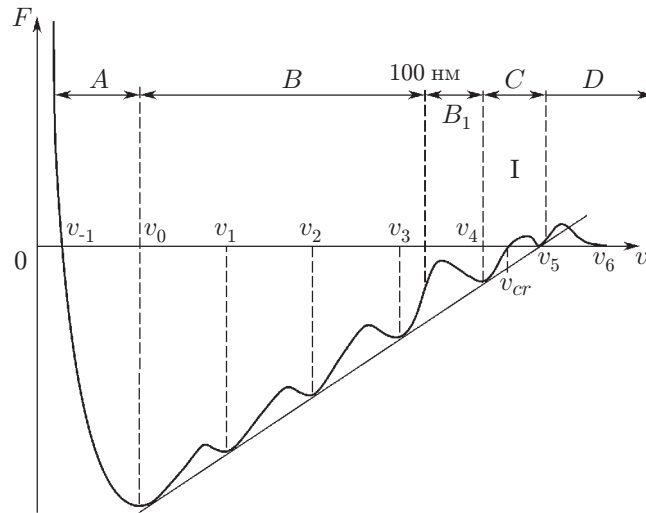


Рис. 10. Зависимость термодинамического потенциала Гиббса F от молярного объема v :

A — область гидростатического сжатия; B — область мезосубструктур различных масштабных уровней; B_1, C — области наноразмерных структур; D — область перехода материала в пористое состояние и разрушения; I — область, соответствующая сильнонеравновесному переходному состоянию

штаба. Критические значения v_i соответствуют следующим состояниям в деформируемом твердом теле: v_0 — равновесный кристалл; v_1 — зоны микроконцентраторов напряжений, в которых зарождаются ядра дислокаций; v_2, v_3 — зоны мезо- и макроконцентраторов напряжений, в которых происходят локальные структурно-фазовые переходы с формированием соответственно мезо- и макрополос локализованной пластической деформации; v_4 — состояние, соответствующее пересечению кривой $F(v)$ с осью абсцисс (при дальнейшем увеличении локального молярного объема изменение термодинамического потенциала Гиббса происходит в условиях $F(v) > 0$, при этом система становится неустойчивой: в ней развиваются различные виды деструкций материала); $v > v_4$ — сосуществование двух фаз: атом-вакансионной фазы (при $v = v_5$) и локального вакуума (при $v \geq v_6$) в виде микропор, трещин и несплошностей.

Из рис. 10 следует, что все локальные минимумы на кривой $F(v)$ имеют общие координаты с основным минимумом равновесного термодинамического потенциала при $v = v_0$. Это означает, что в деформируемом твердом теле в условиях локализации пластического течения всегда должна сохраняться недеформированная равновесная среда, в которой могут сосуществовать все виды деформационных дефектов включая неустойчивые атом-вакансионные фазы.

Аналогичное термодинамическое представление участков кривой $F(v)$ на рис. 10 позволяет поставить им в соответствие следующие области деформации и разрушения нагруженного твердого тела: $v_{-1}-v_1$ — область упругого сжатия-растяжения равновесного кристалла; v_1-v_4 — область пластической деформации твердого тела без признаков деструкции дефектного материала и возможности его возврата в равновесное состояние (например, при отжиге); v_4-v_6 — область образования несплошностей различного масштаба (микропор, трещин), в которой возможны вязкое течение и сублимация материала в твердом состоянии; $v < v_{-1}$ — область, соответствующая гидростатическому сжатию и характеризующаяся несжимаемостью твердого тела.

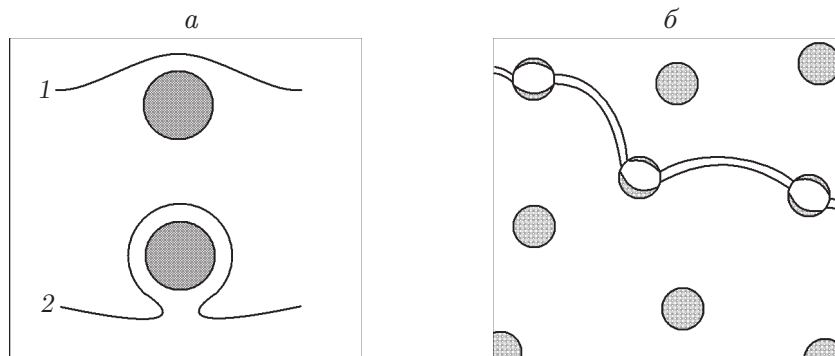


Рис. 11. Движение дислокации:

a — взаимодействие дислокации с дисперсным включением по модели Орована (1 — приближение дислокации к высокопрочному включению, 2 — формирование дислокационной петли в окрестности включения); *б* — перерезание дислокацией нановключения с малым модулем упругости

Согласно [1] в ядре дислокации в равновесном кристалле имеют место молярный объем $v_1 > v_0$ и локальный минимум $F(v_1)$. Наименьший минимум $F(v_0)$ соответствует термодинамически стабильному кристаллу с идеальной трансляционной инвариантностью. Наноструктурные состояния в нановключении характеризуются близостью значения $F(v)$ к нулю (область I на рис. 10). Область I соответствует сильнонеравновесному переходному состоянию, в котором нанокристаллы с молярным объемом v_4 окружены структурно-размытой оболочкой с молярным объемом $v = v_5$. Наночастица с большим модулем упругости будет огибаться дислокацией, в результате чего будет происходить упрочнение в соответствии с моделью Орована (рис. 11, *a*). Однако упрочнение материала может быть вызвано также перерезанием дислокацией мягкой наночастицы. При перерезании наночастицы с малым модулем упругости (рис. 11, *б*) ядро дислокации расщепляется во всем объеме нановключения, при этом существенно уменьшается его неравновесность относительно состояния материала мягкой наночастицы и наблюдается переход в метастабильное состояние. Для разрушения возникающей при этом блокировки дислокации требуется дополнительное напряжение [17]:

$$\tau = (\gamma_m - \gamma_n)/b + (\tau_{f_m} + \tau_{f_n})/2 + (\tau_m^* + \tau_n^*)/2.$$

Здесь γ_m, γ_n — энергии дефекта упаковки; τ_{f_m}, τ_{f_n} — силы трения частичных дислокаций; τ_m^*, τ_n^* — напряжение разрушения ближнего порядка в металле матрицы и нановключении соответственно; b — вектор Бюргерса.

Если дислокация перерезает нанопору, в последней возникает четко выраженный порог, который будет тормозить движение дислокации, обуславливая упрочнение материала. Однако существенного упрочнения можно достичь только в наноструктурных материалах, в которых возможна большая концентрация нанопор. Из рис. 10 следует, что нанопоры могут находиться в равновесии только с нанокристаллами. В настоящей работе данное заключение подтверждено для наноструктурной керамики при развитии в ней микротрещин.

3. УПРОЧНЕНИЕ НАНОПОРАМИ

Известно, что на концентрацию напряжений вблизи выреза в твердом теле оказывают влияние только два геометрических параметра: протяженность выреза в направлении, перпендикулярном оси растяжения, и минимальный радиус кривизны на конце выреза вдоль этого направления [18]. Крупная пора в твердом теле играет роль сильного кон-

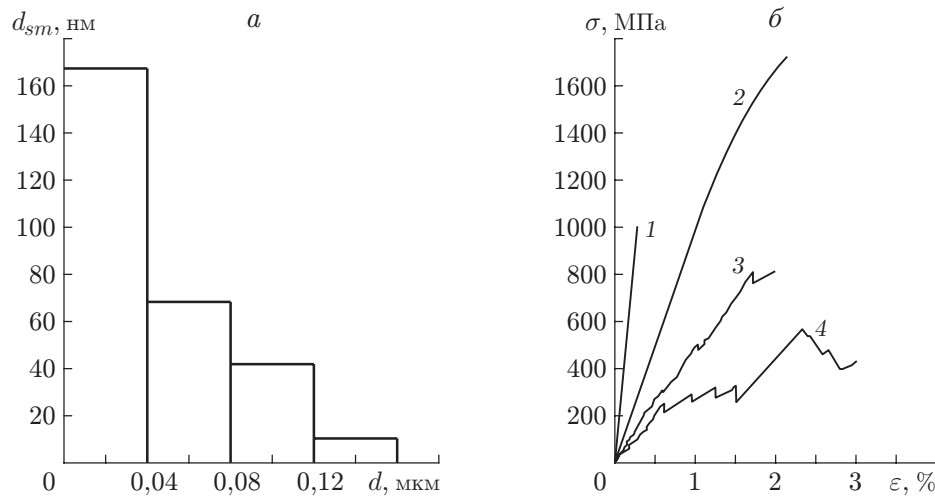


Рис. 12. Распределение размера субмикropор d_{sm} в зависимости от размера зерна d (а) и диаграммы деформирования (б) при сжатии керамики ZrO_2 : 1 — беспористый материал; 2 — $s = 2\%$; 3 — $s = 15\%$; 4 — $s = 26\%$

центратора напряжения, поскольку она имеет неправильную геометрическую форму с локальными радиусами кривизны, значительно меньшими размера самой поры. Материалы с большой пористостью содержат достаточно большое количество крупных пор, способствующих сильному разупрочнению. Особенно низкие прочностные свойства имеют при этом хрупкие материалы, например пористые керамики [19].

Нанопора представляет собой включение с радиусом кривизны, соизмеримым с размером самой нанопоры, т. е. ее форма близка к сферической. Концентрация напряжений в объеме малопористого материала не играет решающей роли в его деформационном разупрочнении. Существенное влияние на разупрочнение материала оказывает то, что в наноразмерном диапазоне граница структурного элемента размыта. Нанопора представляет собой включение, модуль Юнга которого равен нулю. Поэтому с уменьшением размера поры уменьшение концентрации напряжения должно происходить более интенсивно, чем при уменьшении модуля Юнга.

В то же время в хрупкой керамике ресурс работы и предел прочности определяются не дислокационными механизмами, а процессом зарождения и распространения микротрещин. Упрочняющая роль нанопор в керамике заключается в том, что нанопоры эффективно задерживают распространение и развитие микротрещин. Этот вывод подтверждается экспериментами на керамиках из диоксида циркония. Измерения, выполненные по фотографиям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа, показали, что средний размер субмикropор уменьшается пропорционально увеличению размера зерна в керамике и находится в интервале от 50 до 80 нм (рис. 12, а).

На рис. 12, б представлены характерные кривые деформирования, полученные при активной деформации сжатием образцов из беспористого материала и керамики с различным объемом порового пространства. Беспористая керамика деформируется упруго до величины $\sigma = 1000$ МПа и разрушается хрупко при величине деформации $\epsilon \leq 0,2\%$ (кривая 1). Диаграммы деформирования керамики с нанопорами ($\epsilon < 10\%$) практически линейны (кривая 2). Незначительное отклонение от линейного закона в вершине диаграммы обусловлено, по-видимому, фазовым тетрагонально-моноклинным переходом под действием напряжений во фронтальной зоне магистральной трещины, характерным для частично стабилизированного диоксида циркония. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что нали-

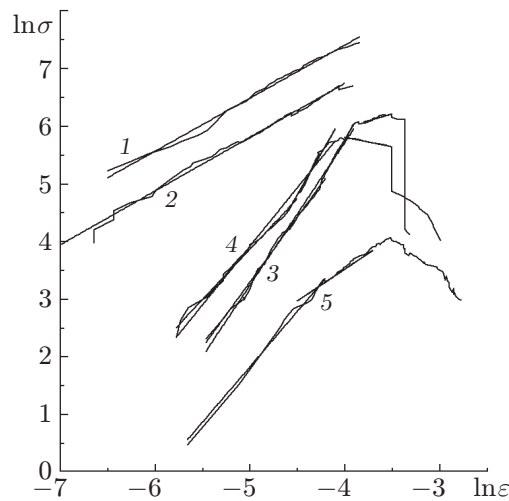


Рис. 13. Кривые нагружения керамики ZrO_2 в двойных логарифмических координатах:

1 — $s = 10\%$; 2 — $s = 15\%$; 3 — $s = 23\%$; 4 — $s = 29\%$; 5 — $s = 60\%$

чие нанопор приводит к существенному увеличению предела прочности материала (до значения $\sigma = 1700$ МПа) и на порядок увеличивает ресурс деформации до разрушения ($\varepsilon = 2\%$).

С увеличением объемной доли пористости увеличивается дисперсия распределения пор по размерам. Наряду с мелкими формируются крупные поры. Наблюдается резкое уменьшение предела прочности материала. Кривые нагружения становятся более сложными: на диаграммах выделяются участки упругого деформирования и “срывы” напряжения (кривые 3, 4 на рис. 12, б). Величина уменьшения напряжения и протяженность пилообразных участков возрастают с увеличением объема порового пространства в материале. Прерывистый характер кривых напряжение — деформация для высокопористых керамик обусловлен локальными процессами разрушения. Каждое уменьшение напряжения является следствием зарождения и распространения микротрещины в локальной области. Последующий рост напряжения свидетельствует о том, что в локальных объемах развитие микротрещин задерживается вследствие проникновения устья трещины в поровое пространство.

Из анализа приведенных на рис. 12, б деформационных кривых для пористой керамики следует, что их наклон на стадии активного нагружения до появления нелинейных участков изменяется в зависимости от величины пористости. В общем виде такие зависимости могут быть описаны степенной функцией $Y = bX^n$, где n — показатель параболичности. В зависимости от величины пористости возможны различные механизмы деформации, определяющие вид кривой: 1) чисто упругая деформация; в этом случае показатель параболичности кривой деформирования $n = 1$, вид функции соответствует закону Гука $\sigma = E\varepsilon$; 2) неупругая деформация (пластичность); в этом случае $n < 1$; 3) деформация образца, обусловленная возможным в данных пористых системах перемещением локальных объемов (эффектом прессования); в этом случае $n > 1$. В общем случае возможна суперпозиция всех перечисленных механизмов.

Значение показателя параболичности можно найти, построив кривые нагружения в двойных логарифмических координатах и определив их наклон (рис. 13). На рис. 13 видно, что диаграммы нагружения преобразуются в несколько прямолинейных участков с различными значениями n , причем чем больше пористость, тем большее количество линейных участков может быть выделено. Показатели n , определенные для большинства ма-

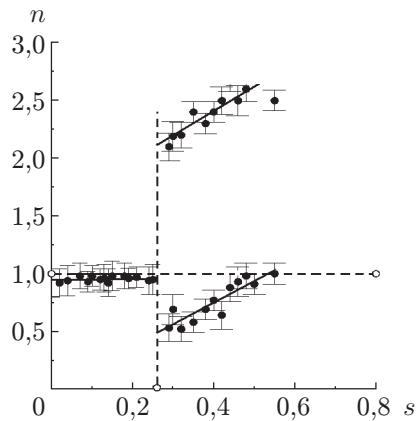


Рис. 14

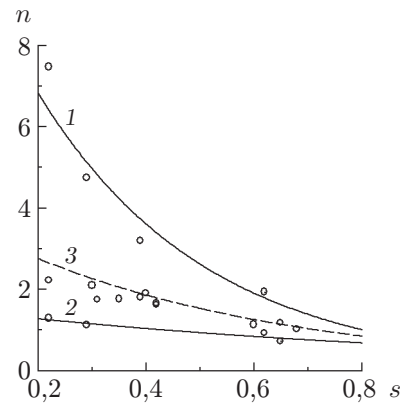


Рис. 15

Рис. 14. Зависимость показателя параболичности от пористости для керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ с субмикронным размером пор

Рис. 15. Зависимость показателя параболичности от пористости для керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ с макропорами:

1, 2 — границы области значений n , 3 — осредненная зависимость $n(s)$, полученная по всем экспериментальным точкам

териалов, оказались больше единицы, причем для ряда материалов они достигают весьма больших значений $n = 8$. Наличие значений $n > 1$ при малых степенях деформации, вообще говоря, необычно, так как следы разрушения в таких случаях не зафиксированы. Были проведены специальные металлографические исследования образцов при циклическом нагружении до малых деформаций (до момента появления видимых следов разрушения). На этой стадии кривые деформирования являются обратимыми по деформации, так как имеет место чисто упругий процесс деформирования. Это подтверждается результатами непосредственных металлографических исследований материалов: при наложении фотографий структуры материала до нагружения сжатием и после снятия нагрузки при достижении относительной деформации $\varepsilon = 1,5\%$ наблюдается полное совмещение изображений. Таким образом, можно утверждать, что в данных материалах отсутствует необратимое перемещение фрагментов в поровое пространство, обусловленное микроразрушением.

Как показал анализ диаграмм деформирования, наличие пор различного размера оказывает существенное влияние на механическое поведение материала. На рис. 14 приведены измеренные по наклонам прямолинейных участков кривых на рис. 13 все показатели степени n в уравнении деформирования при сжатии керамики с субмикропорами в зависимости от общей пористости. Видно, что экспериментальные значения n ложатся на три прямые, при этом существует критическое значение пористости, при котором характер деформирования пористого тела принципиально изменяется: появляется показатель степенной функции, значение которого существенно больше, чем в исходном состоянии. При этом материал фактически разделяется на две подсистемы, по-разному деформирующиеся под действием внешнего нагружения.

Для материалов с макропористостью характерен иной вид зависимости n от пористости: чем меньше значение пористости, тем в среднем больше показатель степенной функции, экспоненциально уменьшающийся с ростом пористости (рис. 15).

Одновременное использование подходов физической мезомеханики и неравновесной термодинамики позволяет выявить положительное влияние нанопористости на прочность и вязкость разрушения хрупких наноструктурных керамик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При совместном использовании подходов мезомеханики и неравновесной термодинамики рассмотрены механизмы влияния наноразмерных включений, в том числе нанопор, на упрочнение твердых тел. Рассчитаны поля напряжений вблизи включений и пор различного размера. Показано, что любые нановключения являются слабыми концентраторами напряжений и вызывают упрочнение материала. Упрочняющее влияние нанопор наиболее существенно для наноструктурных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Панин В. Е., Егорушкин В. Е.** Физическая мезомеханика и неравновесная термодинамика как методологическая основа наноматериаловедения // Физ. мезомеханика. 2009. Т. 12, № 4. С. 7–26.
2. **Deryugin Ye. Ye., Lasko G., Schmauder S.** Relaxation element method in mechanics of deformed solid // Computational materials / Ed. by W. U. Oster. N. Y.: Nova Sci. Publ., 2009. P. 479–545.
3. **Eshelby D. E.** Definition of the stress field, which was creating by elliptical inclusion // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1957. V. 241, N 1226. P. 376.
4. **Эшелби Дж.** Континуальная теория дислокаций. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. **Kirsch G.** Die Theorie der Elastizitat und die Bedurfnisse der Festigkeitslehre // Zentralblatt Verlin Deutscher Ingenieure. 1898. N 42. S. 797–807.
6. **Timoshenko S. P.** Theory of elasticity. 3rd ed. / S. P. Timoshenko, J. N. Goodier. N. Y.: Mc Graw Hill, 1970.
7. **Хан Х.** Теория упругости. М.: Мир, 1988.
8. **Mushelišvili N. I.** Same basic problems of the mathematical theory of elasticity. Groningen (Holland): P. Noordhoff Ltd., 1953.
9. **Mali A. V.** Deformation of elastic solids / A. V. Mali, S. J. Singh. N. Y.: Prentice Hall, 1992.
10. **Физические величины:** Справ. / Под ред. И. С. Григорьева, Б. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
11. **Sutton A. P.** Interfaces in crystalline materials / A. P. Sutton, R. W. Balluffi. Oxford: Clarendon Press, 1995.
12. **Валиев Р. З.** Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. М.: Логос, 2000.
13. **Гуткин М. Ю.** Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах / М. Ю. Гуткин, И. А. Овидько. СПб.: Янус, 2001.
14. **Handbook** of nanostructured materials and nanotechnology / Ed. by H. S. Nalwa. San Diego: Acad. Press, 1999. V. 1–5.
15. **Gleiter H.** Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Mater. 2000. V. 48, N 1. P. 1–29.
16. **Ван Бюрен.** Дефекты в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
17. **Панин В. Е.** Структура и механические свойства твердых растворов замещения / В. Е. Панин, Е. Ф. Дударев, Л. С. Бушнев. М.: Металлургия, 2009.
18. **Thompson A.** Substructure strengthening mechanisms // Met. Trans. 1977. N 6. P. 833–842.
19. **Кульков С. Н., Бякова С. П.** Фазовый состав и особенности формирования структуры в нанокристаллическом ZrO_2 // Рос. нанотехнологии. 2007. № 1. С. 119–132.