

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКЕРАМИК

И.А. Овидько*, А.Г. Шейнерман

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,

Большой пр. 61, В.О., Санкт-Петербург 199178, Россия

*e-mail: ovidko@gmail.com

Аннотация. Построено теоретическое описание влияния водорода на прочностные свойства нанокерамик. В рамках предлагаемого подхода исследуется влияние примесей водорода на основные процессы разрушения, контролирующие прочностные свойства, а именно процессы зарождения наноскопических трещин (нанотрещин) и роста исходных трещин в деформируемых нанокерамиках с примесями водорода. Произведен расчет условий, при которых рост нанотрещин вблизи дисклинационных диполей является энергетически выгодным в нанокерамиках α - Al_2O_3 (корунд) и 3C-SiC (кубическая фаза карбида кремния), а также рассчитаны равновесные длины таких нанотрещин. Показано, что равновесные длины нанотрещин увеличиваются при наличии водорода и могут быть сравнимы с размером зерна. Как следствие, такие нанотрещины могут объединяться, вызывая в конечном счете хрупкое разрушение нанокерамик. Рассчитано также влияние дислокаций с большими векторами Бюргерса, образующихся в нанокерамиках при зернограничном проскальзывании, и примесей водорода на рост исходных трещин в нанокерамиках. Показано, что зернограничное проскальзывание приводит к увеличению критических значений коэффициента интенсивности напряжений вблизи вершин трещин на 10-30%, а наличие водорода, наоборот, может уменьшать эти критические значения в 1.5 и более раз. Таким образом, показано, что водород способствует охрупчиванию нанокерамик.

1. Введение

Влияние водорода на прочность и разрушение керамических материалов представляет собой предмет интенсивных исследований (например, [1-5]). Результаты экспериментов [1,2,5] и компьютерного моделирования [4] свидетельствуют о том, что наличие примесей водорода в керамических материалах приводит к значительному уменьшению прочности таких материалов. Особый интерес представляет влияние водорода на прочность нанокристаллических керамик в связи с перспективами их использования в качестве высокопрочных и термостойких конструкционных материалов и покрытий, пригодных для работы в различных агрессивных средах [6-12]. Высокая прочность нанокристаллических керамик во многом связана с проявлением наномасштабных эффектов и влиянием внутренних поверхностей раздела [12-15]. В отсутствие решеточного дислокационного скольжения в нанокерамиках, как и в нанокристаллических металлических материалах, могут действовать альтернативные механизмы пластической деформации, такие как межзеренное скольжение, ротационная деформация и миграция границ зерен [12-15]. Эти механизмы пластической деформации эффективно реализуются только при высоких значениях

внешнего напряжения, которые могут как вызвать зарождение нанотрещин, уменьшающих пластичность материала [16-21], так и рост существующих трещин [22-26]. Основная цель настоящей работы – теоретический анализ влияния водорода и межзеренного скольжения на зарождение нанотрещин и рост существующих трещин (основные процессы разрушения, контролирующие прочностные свойства) в нанокерамиках. В рамках предлагаемого теоретического подхода детально исследуется геометрия зарождения дисклинационных диполей и дислокаций в тройных стыках границ зерен при межзеренном скольжении в нанокерамиках, а также производится расчет влияния водорода на равновесные длины нанотрещин и вязкость разрушения нанокерамик α - Al_2O_3 (корунд) и 3C-SiC (кубическая фаза карбида кремния).

2. Образование дисклинационных диполей в процессе межзеренного скольжения в нанокристаллических керамиках

Межзеренное скольжение, вносящее значимый вклад в пластическую деформацию нанокристаллических материалов [12-15], приводит к относительным смещениям зерен и соответствующему перемещению тройных стыков в нанокристаллических материалах (рис. 1). В то же время перемещение тройных стыков в нанокристаллических материалах приводит к формированию зернограницных дисклинаций [19-21], которые способны инициировать зарождение нанотрещин.

Рассмотрим подробно геометрические особенности формирования зернограницных дисклинаций в нанокристаллическом образце (рис. 1). Согласно представлениям теории [27] границ зерен (ГЗ) в твердых телах, структура ГЗ в ее равновесном состоянии соответствует ее разориентировке (разориентировке примыкающих к границе кристаллитов), и граница не создает дальнедействующие поля напряжений. При нарушении соответствия между структурой и разориентировкой граница создает дальнедействующие поля напряжений. В частности, симметричная граница наклона, имеющая два участка с различными разориентировками (углами наклона), содержит зернограницную дисклинацию, создающую дальнедействующие поля напряжений [28]. При этом дисклинация представляет собой линейный дефект ротационного типа, линия которого разделяет плоские участки с различными разориентировками [28]. Межзеренное скольжение приводит к перемещению тройных стыков ГЗ и таким образом создает зернограницные дисклинации. В качестве примера рассмотрим высокоугловую ГЗ, по которой происходит кооперативное межзеренное скольжение (см. левые эллипсы на рис. 1). При межзеренном скольжении происходит перемещение вертикальной границы наклона с разориентировкой ω и соответствующего тройного стыка из его первоначального положения А в новое положение В (см. левые эллипсы на рис. 1) вдоль рассматриваемой границы. Структура границы (включая зернограницные дислокации) на ее участке АВ остается прежней и соответствует ее исходной разориентировке. В то же время разориентировка кристаллографических плоскостей зерен, примыкающих к участку АВ границы, изменяется вследствие межзеренного скольжения. Указанная разориентировка уже не соответствует структуре участка АВ границы. Согласно теории дисклинаций в твердых телах [28], данное несоответствие эквивалентно формированию диполя клиновых дисклинаций А и В с мощностями $\pm\omega$.

Наряду с зернограницными дисклинациями на мезоскопических поверхностях скольжения, зернограницные дисклинации формируются в нанокристаллических материалах при зернограницном проскальзывании вдоль обычных ГЗ. Механизм образования таких дисклинаций идентичен таковому в случае зернограницного проскальзывания по мезоскопическим поверхностям скольжения в нанокристаллическом образце (рис. 1). Процесс образования зернограницных

дисклинаций проиллюстрирован правыми эллипсами на рис. 1, показывающими межзеренное скольжение вдоль ГЗ АС, которое приводит к перемещению тройного стыка (из положения А в положение В) и может сопровождаться испусканием решеточных дислокаций. Как и в случае зернограницного проскальзывания по мезоскопическим поверхностям скольжения, при этом в тройных стыках А и В образуются частичные клиновые дисклинации (см. правый эллипс на рис. 1b).

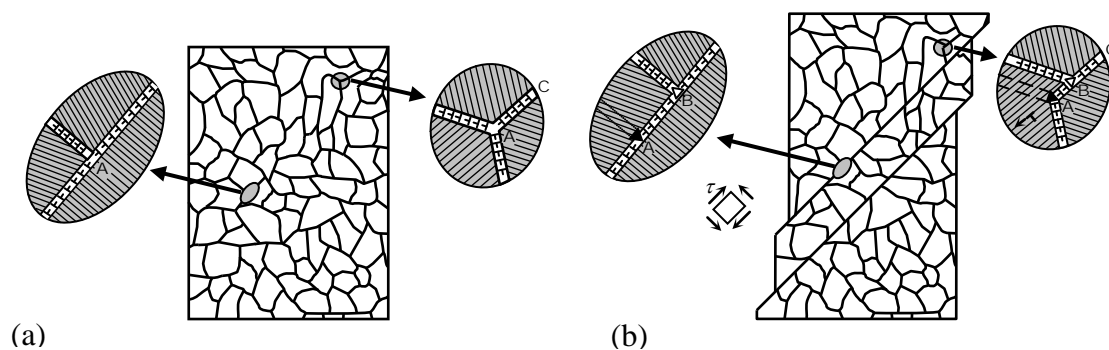


Рис. 1. Образование дисклинационных диполей при зернограницном проскальзывании в деформируемом нанокристаллическом материале. (a) Исходное состояние. (b) Зернограницное проскальзывание приводит к образованию дисклинационных диполей. Левый и правый эллипсы на рис. (a) и (b) показывают соответственно участки мезоскопической поверхности скольжения и обычной конфигурации границ зерен, где в результате зернограницного проскальзывания образуются дисклинационные диполи. (Для простоты искажения кристаллической решетки, вызванные дисклинационными диполями, на рисунке не показаны.)

Дисклинации в стыках А и В образуют диполи (см. эллипсы на рис. 1b) и создают локальные упругие напряжения, которые способны инициировать зарождение нанотрещин в деформируемых нанокерамиках. Теоретический анализ такого зарождения будет проведен в следующем разделе.

3. Влияние водорода на зарождение нанотрещин на дисклинационных диполях в деформируемых нанокристаллических керамиках

Рассмотрим процесс зарождения нанотрещины в поле напряжений диполя дисклинаций с мощностями $\pm\omega$, образованных в результате зернограницного скольжения (рис. 2). Будем считать, что нанотрещина имеет длину l и зарождается на дисклинации с мощностью $-\omega$, вдоль ГЗ в области, где растягивающие напряжения, создаваемые дисклинационным диполем на берегах трещины, являются максимальными (рис. 2).

Введем систему координат (x, y) как показано на рис. 2. В этой системе координат дисклинации с мощностями ω и $-\omega$ лежат на оси x в точках $x = -p$ и $x = 0$ соответственно. Для расчета условий роста нанотрещины воспользуемся энергетическим критерием [29]

$$F > 2\gamma_e, \quad (1)$$

где F – конфигурационная сила (упругая энергия, высвобождаемая при росте трещины на единицу длины), $\gamma_e = \gamma - \gamma_b / 2$, γ – удельная поверхностная энергия, а γ_b – энергия ГЗ на единицу площади. Слагаемое γ_b появляется в формуле (1), поскольку

зернограницные трещины поглощают фрагмент ГЗ, характеризуемой избыточной удельной энергией.

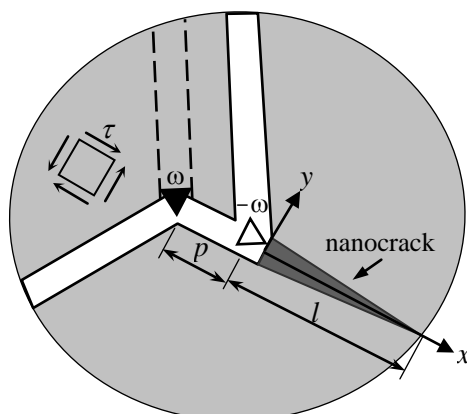


Рис. 2. Геометрия нанотрещины, образованной на дисклинационном диполе.

Для расчета конфигурационной силы F , воспользуемся стандартным приближением, в рамках которого материал считается упругоизотропным и имеет модуль сдвига G и коэффициент Пуассона ν . В рассматриваемом случае упругоизотропного материала и плоского деформируемого состояния конфигурационная сила F рассчитывается по формуле [29]:

$$F = \frac{1-\nu}{2G} (K_I^2 + K_{II}^2), \quad (2)$$

где K_I и K_{II} – коэффициенты интенсивности нормальных трещине и сдвиговых напряжений соответственно. Полагая внешнее напряжение τ малым по сравнению с напряжением от дисклинационного диполя, в дальнейшем будем влиянием этого напряжения на рост нанотрещины пренебрегать. Коэффициенты интенсивности напряжений K_I и K_{II} определяются выражением [30]:

$$K_I = \sqrt{\frac{2}{\pi l}} \int_0^l \sigma_{yy}(x, y=0) \sqrt{\frac{x}{l-x}} dx, \quad K_{II} = \sqrt{\frac{2}{\pi l}} \int_0^l \sigma_{xy}(x, y=0) \sqrt{\frac{x}{l-x}} dx. \quad (3)$$

Напряжения $\sigma_{xy}(x, y=0)$ и $\sigma_{yy}(x, y=0)$ определяются выражениями [28]: $\sigma_{xy}(x, y=0) = 0$, $\sigma_{yy}(x, y=0) = D\omega \ln |(x+p)/x|$, где $D = G/[2\pi(1-\nu)]$. Подстановка последних выражений для напряжений σ_{xy} и σ_{yy} вместе с формулами (2) и (3) в (1) дает следующее условие энергетически выгодного роста трещины: $q(\tilde{l}) > q_c$, где $\tilde{l} = l/p$,

$$q(\tilde{l}) = \tilde{l} \left(\frac{2(\sqrt{1+\tilde{l}}-1)}{\tilde{l}} - \ln \frac{\sqrt{1+\tilde{l}}+1}{\sqrt{1+\tilde{l}}-1} \right)^2, \quad (4)$$

а $q_c = 32\pi(1-\nu)\gamma_e / (Gp\omega^2)$.

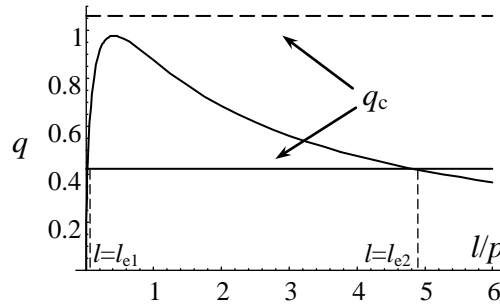


Рис. 3. Зависимость параметра q от безразмерной длины нанотрещины l/p для α - Al_2O_3 . Непрерывная и штриховая горизонтальные линии показывают значения параметра q_c для $p=5$ нм и $p=2$ нм соответственно.

С помощью формулы (4) мы рассчитали q_c и зависимость $q(\tilde{l})$ (рис. 3) для $\tau=1$ ГПа, $\omega=\pi/6$, $\gamma_b=0.5\gamma$ и следующих параметров нанокристаллического α - Al_2O_3 (корунд) [31,32]: $G=169$ ГПа, $\nu=0.23$, $\gamma=1.69$ Дж/м². Непрерывная и штриховая линии показывают значения q_c для $p=5$ нм и 2 нм соответственно. Как следует из рис. 3, $q(\tilde{l})$ сначала возрастает, а затем убывает с ростом \tilde{l} . При $p=2$ нм мы имеем: $q(\tilde{l}) < q_c$ для любой длины нанотрещины в интервале длин, показанном на рис. 3 (см. штриховую горизонтальную линию на рис. 3). В этом случае образование нанотрещины энергетически невыгодно. Напротив, при $p=5$ нм рост нанотрещины энергетически выгоден, когда ее длина l находится в некотором интервале $l_{e1} < l < l_{e2}$ (см. непрерывную горизонтальную линию на рис. 3). При этом критические длины l_{e1} и l_{e2} определяются уравнением $q(l_{e1,2}/p) = q_c$. Зарождение и рост нанотрещины в интервале $l < l_{e1}$ требует термических флуктуаций. Ее последующий рост в области $l_{e1} < l < l_{e2}$ происходит атермически. Дальнейший рост нанотрещины энергетически невыгоден.

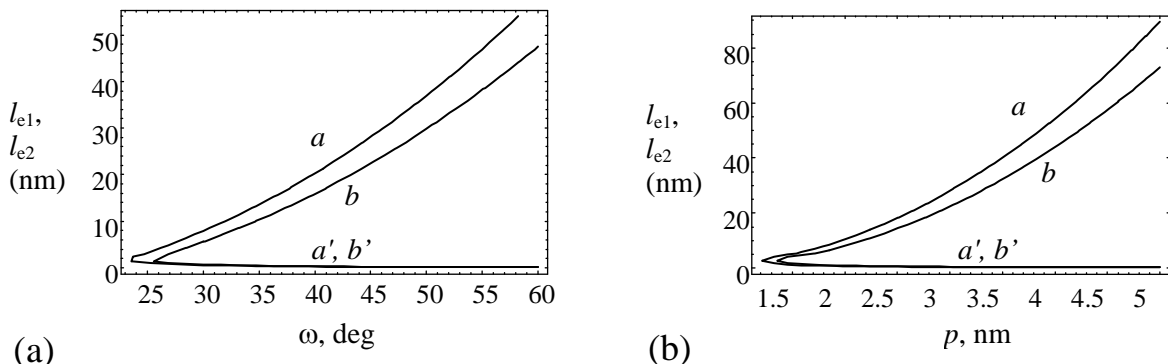


Рис. 4. Зависимости критических длин нанотрещины l_{e1} (кривые a' и b') и l_{e2} (кривые a и b) от мощности дисклинаций ω (а) и плеча диполя p (б) для случаев нанокристаллических 3C-SiC (кривые a и a') и α - Al_2O_3 (кривые b и b'). Зависимости построены для $\tau=1$ ГПа, $\gamma_b=\gamma/2$, $p=3$ нм (а) и $\omega=\pi/4$ (б).

Зависимости критических длин нанотрещины l_{e1} и l_{e2} от мощности дисклинаций ω и плеча диполя p приведены на рис. 4а и 4б соответственно для случаев нанокристаллических α - Al_2O_3 и 3C-SiC. Зависимости построены для $\tau = 1$ ГПа, $\gamma_b = \gamma/2$, $p = 3$ нм (а) и $\omega = \pi/4$ (б). Как видно на рис. 4, при достаточно малых значениях ω и/или p , критические длины l_{e1} и l_{e2} не определены. В этом случае рост нанотрещины энергетически невыгоден ни при какой ее длине, то есть нанотрещина не формируется. Из рис. 4 также следует, что с увеличением ω и/или p интервал длин (l_{e1} , l_{e2}), в котором рост нанотрещины энергетически выгоден, расширяется. Заметим, что при достаточно больших значениях мощности дисклинаций ω критическая длина l_{e1} очень мала, в то время как равновесная длина l_{e2} нанотрещины сравнима с размером зерна. Так, для α - Al_2O_3 с $\gamma_b = \gamma/2$, $\omega = \pi/6$, $p = 5$ нм и $d = 50$ нм имеем: $l_{e1} \approx 0.03p = 0.15$ нм (то есть фактически $l_{e1} = 0$), а $l_{e2} \approx 5p = d/2$. Для 3C-SiC (характеризуемого следующими значениями параметров [33]: $G = 217$ ГПа, $\nu = 0.23$ и $\gamma = 1.84$ Дж/м²) при $\gamma_b = \gamma/2$, $\omega = \pi/6$, $p = 5$ нм и $d = 50$ нм получаем: $l_{e1} \approx 0$, $l_{e2} \approx 6.5p = 0.65d$. Иными словами, в этих случаях равновесная длина l_{e2} нанотрещины равна половине размера зерна или даже больше. Формирование и слияние таких нанотрещин может вызывать экспериментально наблюдаемое (например, [12]) межзеренное разрушение в нанокристаллических материалах.

Рассмотрим теперь случай, когда нанокерамика содержит примеси водорода. Будем полагать, что в рассматриваемом случае нанокерамик, где движение дислокаций подавлено, влияние водорода проявляется в уменьшении когезионной прочности ГЗ. Иными словами, для анализа влияния водорода на прочность нанокерамик мы воспользуемся концепцией декогезии, усиленной водородом (hydrogen enhanced decohesion) (см. обзоры [34,35] и оригинальные классические работы [36-42]). В рамках этой концепции предполагается, что наличие водорода уменьшает критическое напряжение, характеризующее когезионную прочность [39] или поверхностную энергию материала [36].

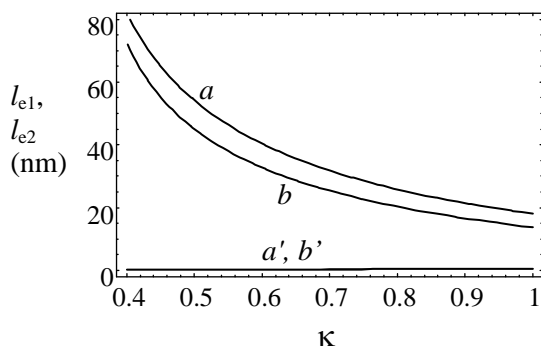


Рис. 5. Зависимости критических длин нанотрещины l_{e1} (кривые a' и b') и l_{e2} (кривые a и b) от значения параметра κ , характеризующего влияние водорода на эффективную поверхностную энергию, для случаев нанокристаллических 3C-SiC (кривые a и a') и α - Al_2O_3 (кривые b и b'). Зависимости построены для $\gamma_b = \gamma/2$, $p = 4$ нм и $\omega = \pi/6$.

Следуя [36], будем полагать, что влияние водорода на рост межзеренных трещин проявляется в изменении величины эффективной поверхностной энергии, то есть в

присутствии водорода $\gamma_e = \kappa(\gamma - \gamma_b/2)$, где $0 < \kappa < 1$. Значение $\kappa = 1$ соответствует случаю отсутствия водорода, в то время как влияние водорода на эффективную поверхностную энергию проявляется в уменьшении параметра κ . Зависимости критических длин нанотрещины l_{e1} и l_{e2} от параметра κ приведены на рис. 5 для случаев нанокристаллических α - Al_2O_3 и 3C-SiC. Зависимости построены для $\tau = 1$ ГПа, $\gamma_b = \gamma/2$, $p = 3$ нм и $\omega = \pi/4$. Как следует из рис. 5, при уменьшении значения параметра κ равновесная длина l_{e2} значительно увеличивается. Так, при уменьшении значения параметра κ с 1 до 0.4 равновесная длина l_{e2} увеличивается с 18 до 81 нм в 3C-SiC и с 13.5 до 73 нм в α - Al_2O_3 . Таким образом, наличие водорода может увеличивать равновесные длины нанотрещин, образующихся в поле напряжений дисклинационных диполей, в несколько раз, и тем самым приводить к охрупчиванию нанокерамик.

4. Влияние водорода на зарождение нанотрещин на дисклинационных диполях и дислокациях в деформируемых нанокристаллических материалах

В предыдущем параграфе мы исследовали зарождение нанотрещин на дисклинационных диполях в процессе зернограничного проскальзывания. Между тем зернограничное проскальзывание нередко реализуется посредством скольжения зернограничных дислокаций по ГЗ. Движущиеся зернограничные дислокации тормозятся в тройных стыках ГЗ, что приводит к возникновению вблизи этих тройных стыков дислокационных скоплений или супердислокаций. В результате равновесная длина нанотрещин, которые зарождаются на дисклинационном диполе и супердислокации, может быть больше равновесной длины трещины, образующейся на каждом из этих источников напряжений в отдельности.

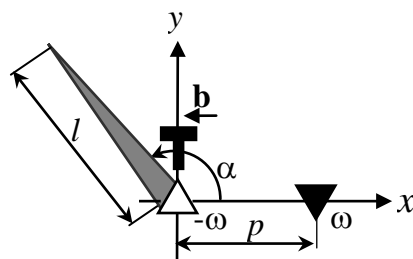


Рис. 6. Образование нанотрещины на дисклинационном диполе и дислокации с большим вектором Бюргерса.

Для оценки равновесной длины нанотрещины, образующейся на дисклинационном диполе и супердислокации, введем систему координат как показано на рис. 6. Пусть мощности дисклиний диполя равны $\pm\omega$, а линии дисклиний перпендикулярны плоскости рис. 6. Пусть также в системе координат (x, y) , изображенной на рис. 6, дисклинии ω и $-\omega$ расположены на оси x в точках $x = p$ и $x = 0$ соответственно. В рамках модели линия краевой дислокации совпадает с линией дисклинии $-\omega$, то есть дислокация расположена в начале координат (см. рис. 6), а вектор Бюргерса дислокации \mathbf{b} противоположен направлению оси x ($\mathbf{b} = -b\mathbf{e}_x$).

Пусть под действием поля напряжений дислокации и дисклинационного диполя на дисклинии $-\omega$ и дислокации зарождается плоская раскалывающая межзеренная нанотрещина длины l , образующая некоторый угол α с осью x . Влиянием внешнего

напряжения на зарождение и рост нанотрещины в данном случае для простоты будем пренебрегать. Тогда условия роста такой нанотрещины рассчитываются на основе выражений для поля напряжений краевой дислокации и дисклинации аналогично условиям роста нанотрещины, образующейся на дисклинационном диполе (см. предыдущий параграф). В результате получаем следующее условие энергетически выгодного роста нанотрещины: $\tilde{q} > \tilde{q}_c$, где

$$\tilde{q} = \frac{1}{bl} \left[\left(\int_0^l f_1(x) \sqrt{\frac{x}{l-x}} dx \right)^2 + \left(\int_0^l f_2(x) \sqrt{\frac{x}{l-x}} dx \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (5)$$

$$f_1(x) = \omega \left(\frac{1}{2} \ln \frac{x^2 - 2px \cos \alpha + p^2}{x^2} - \frac{p^2 \sin^2 \alpha}{x^2 - 2px \cos \alpha + p^2} \right) + \frac{b \sin \alpha}{x}, \quad (6)$$

$$f_2(x) = \frac{\omega p \sin \alpha (x - p \cos \alpha)}{x^2 - 2px \cos \alpha + p^2} + \frac{b \cos \alpha}{x}, \quad (7)$$

$$\text{а } \tilde{q}_c = \sqrt{8\pi^3 (1-\nu) \gamma_e / (Gb\omega^2)}.$$

В дополнение к условию $\tilde{q} > \tilde{q}_c$ будем считать, что нанотрещине наиболее выгодно зарождаться в области, где и дислокация, и дисклинационный диполь создавали бы нулевые или растягивающие нормальные напряжения в направлении, перпендикулярном плоскости нанотрещины. Это дает: $\pi/2 \leq \alpha \leq \pi$. Заметим, что зернограничная нанотрещина может зарождаться и вне этой области при условии, что в этой области отсутствуют границы зерен, а средневзвешенное нормальное напряжение в направлении, перпендикулярном нанотрещине, остается положительным. Тем не менее, область $\pi/2 \leq \alpha \leq \pi$ наиболее выгодна для образования нанотрещин, и равновесная длина зернограничных нанотрещин в этой области больше равновесной длины нанотрещин, образующихся вне ее.

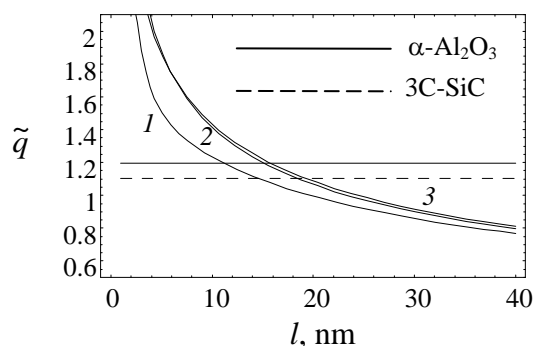


Рис. 7. Зависимости параметра \tilde{q} от длины нанотрещины l для случая $b=1$ нм, $p=3$ нм, $\omega = \pi/6$; $\alpha = \pi/2$, $3\pi/4$ и π (кривые 1, 2 и 3 соответственно). Непрерывная и длинная штриховая горизонтальная линия показывают значения параметра \tilde{q}_c для межзеренной нанотрещины в нанокристаллических керамиках α - Al_2O_3 и 3C-SiC соответственно.

Зависимости $\tilde{q}(l)$ для случая $p=3$ нм, $b=1$ нм, $\omega=\pi/6$ и различных значений угла α из интервала $\pi/2 \leq \alpha \leq \pi$ представлены на рис. 7 для случаев нанокристаллических керамик α -Al₂O₃ и 3C-SiC непрерывной и штриховой линией соответственно. Непрерывная и штриховая горизонтальные линии на этом рисунке показывают значения параметра \tilde{q}_c для межзеренной нанотрещины в α -Al₂O₃ и 3C-SiC соответственно при отсутствии водорода в границах зерен нанокерамик. Значения \tilde{q}_c рассчитаны для $b=1$ нм и $\omega=\pi/6$. Подстановка этих значений в выражение для \tilde{q}_c дает: $\tilde{q}_c \approx 1.2$ и 1.1 для α -Al₂O₃ и 3C-SiC соответственно.

Рост нанотрещины в α -Al₂O₃ (соответственно 3C-SiC) энергетически выгоден в областях значений l , где кривая $\tilde{q}(l)$ лежит выше непрерывной (соответственно штриховой) горизонтальной линии. Как следует из рис. 7, рост нанотрещины энергетически выгоден, если длина нанотрещины меньше ее равновесной длины l_e . Равновесная длина l_e нанотрещины при этом определяется точкой пересечения кривой $\tilde{q}(l)$ с соответствующей горизонтальной линией. В наиболее благоприятном для роста нанотрещины случае, когда $\alpha \approx \pi$ (см. кривую 3 на рис. 7), имеем: $l_e \approx 16$ нм для нанотрещины в α -Al₂O₃, и $l_e \approx 19$ нм для нанотрещины в 3C-SiC.

Значения равновесных длин нанотрещин, приведенные выше, относятся ко случаю отсутствия примесей водорода в нанокерамиках. Как уже обсуждалось в предыдущем разделе, наличие примесей водорода проявляется в изменении величины эффективной поверхностной энергии, то есть при наличии водорода $\gamma_e = \kappa(\gamma - \gamma_b/2)$, где $0 < \kappa < 1$. Как следствие, под воздействием примесей водорода уменьшаются также значения параметра \tilde{q}_c , и в результате значения равновесной длины l_e нанотрещин увеличиваются. В качестве иллюстрации на рис. 8 приведены зависимости равновесной длины нанотрещины l_e от параметра κ для случаев нанокристаллических α -Al₂O₃ и 3C-SiC, $\gamma_b = \gamma/2$, $p = 3$ нм и $\omega = \pi/4$.

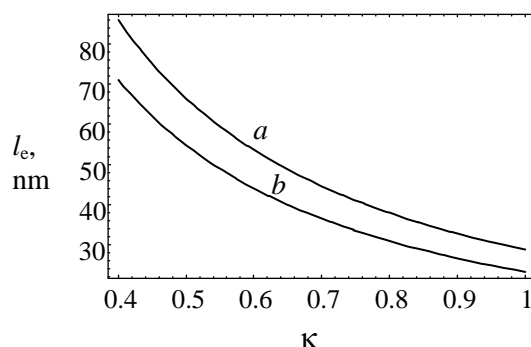


Рис. 8. Зависимости равновесной длины нанотрещины l_e от значения параметра κ , характеризующего влияние водорода на эффективную поверхностную энергию, для случаев нанокристаллических 3C-SiC (кривая a) и α -Al₂O₃ (кривая b). Зависимости построены для $\gamma_b = \gamma/2$, $p = 4$ нм и $\omega = \pi/6$.

Как следует из рис. 8, при уменьшении значения параметра κ равновесная длина l_e значительно увеличивается. Так, при уменьшении значения параметра κ с 1 до 0.4

равновесная длина l_e увеличивается с 29 до 86 нм в 3C-SiC и с 23 до 71 нм в α -Al₂O₃. Таким образом, наличие водорода может в несколько раз увеличивать равновесную длину нанотрещин, образующихся в поле напряжений супердислокации и дисклинационных диполей, и тем самым вызывать охрупчивание нанокерамик.

5. Влияние примесей водорода и зернограничного проскальзывания на трещиностойкость нанокристаллических керамик

В предыдущих параграфах мы рассмотрели влияние примесей водорода на зарождение и рост нанотрещин при зернограничном проскальзывании в нанокристаллических керамиках. В настоящем параграфе мы проанализируем совместное влияние примесей водорода и зернограничного проскальзывания на рост уже существующих трещин в нанокристаллических керамиках.

Рассмотрим двумерную модель нанокристаллического керамического материала с аморфными межзеренными границами, находящегося под действием внешней одноосной растягивающей нагрузки σ_0 и содержащего полубесконечную трещину, распространяющуюся по ГЗ (рис. 9). В рамках модели будем считать нанокерамику упругоизотропным бесконечным телом с модулем сдвига G и коэффициентом Пуассона ν . Для приближенной оценки влияния водорода на рост трещины при зернограничном проскальзывании будем пренебрегать изломом трещины и моделировать ломаную трещину как плоскую (рис. 9). Предположим, что в процессе своего роста трещина пересекает тройной стык ГЗ на некотором расстоянии r_0 от ближайшего тройного стыка (см. рис. 9). Условимся, что трещина расположена вдоль оси координат x в отрицательной области ($x < 0$) перпендикулярно направлению действия внешней нагрузки σ_0 (рис. 9), то есть является трещиной нормального отрыва. Будем полагать, что в результате проскальзывания по границе зерен, выходящей из вершины трещины, в нанокерамике образуется дислокация с растущим вектором Бюргерса.

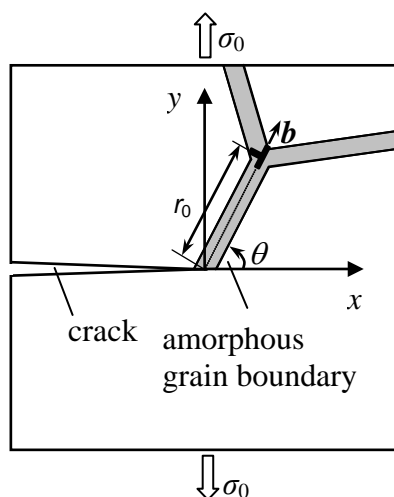


Рис. 9. Краевая дислокация, зарождающаяся на аморфной межзеренной границе, вблизи вершины полубесконечной трещины в материале под действием растягивающей нагрузки σ_0 .

Для оценки влияния такого процесса на рост трещины и трещиностойкость нанокерамики воспользуемся энергетическим критерием роста трещины [29]:

$$\frac{1-\nu}{2G}(K_I^2 + K_{II}^2) = 2\gamma_e, \quad (8)$$

где K_I и K_{II} – коэффициенты интенсивности нормальных трещине и сдвиговых напряжений соответственно, а γ_e – эффективная удельная поверхностная энергия берегов трещины, как и ранее.

В рассматриваемом случае, когда внешняя нагрузка перпендикулярна направлению роста трещины, коэффициенты K_I и K_{II} представляются в виде:

$$\begin{aligned} K_I &= K_I^\sigma + k_I^d, \\ K_{II} &= k_{II}^d. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь K_I^σ – коэффициент интенсивности напряжений, создаваемый внешней растягивающей нагрузкой σ_0 , а k_I^d и k_{II}^d – коэффициенты интенсивности напряжений, создаваемых краевой дислокацией вблизи трещины.

С точки зрения удаленного наблюдателя трещина растет под действием одноосной растягивающей внешней нагрузки, перпендикулярной направлению роста трещины. При этом рост трещины сопровождается как появлением новых свободных поверхностей, так и пластической деформацией (межзеренным проскальзыванием), происходящей вблизи вершины трещины. В этом случае условие роста трещины представимо в виде (например, [29]) $K_I^\sigma = K_{IC}$, где K_{IC} – критическое значение коэффициента интенсивности напряжений, учитывающее наличие пластической деформации вблизи вершины трещины.

Подставляя (9) в (8) и учитывая условие $K_I^\sigma = K_{IC}$, можно получить выражение для критического значения коэффициента интенсивности внешних напряжений K_{IC} в виде

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{4G\gamma_e}{1-\nu} - (k_{II}^d)^2} - k_I^d. \quad (10)$$

Сравнивая полученное значение K_{IC} с критическим коэффициентом интенсивности напряжений при хрупком разрушении (в отсутствие дислокационного диполя) $K_{IC}^0 = \sqrt{4G\gamma_e/(1-\nu)}$, можно сделать вывод о затруднении или облегчении роста трещины в результате межзеренного проскальзывания.

Рассчитаем коэффициент K_{IC} для случая расположения дислокации вблизи трещины как показано на рис. 9. Модуль вектора Бюргерса дислокации обозначим b , расстояние от вершины трещины до дислокации r_0 , угол, под которым ориентирован вектор Бюргерса (и аморфная граница) относительно оси x , обозначим θ . Коэффициенты интенсивности k_I^d и k_{II}^d напряжений дислокации вблизи трещины рассчитаны в работе [43]. Используя результаты этих работ можно записать:

$$k_I^d = -\frac{3\pi Db \sin \theta \cos(\theta/2)}{\sqrt{2\pi r_0}}, \quad k_{II}^d = -\frac{3\pi Db [\cos(\theta/2) + 3\cos(3\theta/2)]}{2\sqrt{2\pi r_0}}, \quad (11)$$

где, как и ранее, $D = G/[2\pi(1-\nu)]$.

Величину вектора Бюргерса b дислокации можно определить из условия минимума энергии системы. Эта энергия складывается из упругой энергии, создаваемой в теле с трещиной внешней нагрузкой σ_0 и не зависящей от величины b вектора Бюргерса, и дополнительной энергией ΔW , связанной с зарождением дислокации.

Выражение для энергии ΔW в рассматриваемом случае было получено [23,26] в виде

$$\Delta W = \frac{Db^2}{2} \left(\ln \frac{r_0}{r_c} + 1 \right) - br_0 \left(\frac{K_I^\sigma \sin \theta \cos(\theta/2)}{\sqrt{2\pi r_0}} - \tau_a \right), \quad K_I^\sigma \geq \frac{\tau_a \sqrt{8\pi r_0}}{\sin \theta \cos(\theta/2)}, \quad (12)$$

где r_c – радиус ядра дислокации, а τ_a – напряжение, характеризующее сопротивление проскальзыванию аморфных границ зерен в нанокерамике. Из условия минимума энергии $\partial(\Delta W)/\partial b = 0$ получаем следующее выражение для величины вектора Бюргерса b :

$$b = \frac{(1-\nu)\sqrt{2\pi r_0} \left(K_I^\sigma \sin \theta \cos(\theta/2) - \tau_a \sqrt{2\pi r_0} \right)}{G[\ln(r_0/r_c) + 1]}, \quad K_I^\sigma \geq \frac{\tau_a \sqrt{8\pi r_0}}{\sin \theta \cos(\theta/2)}. \quad (13)$$

Таким образом, из (8)–(13) и критического условия $K_I = K_{IC}$ мы получаем следующее выражение для критического значения K_{IC} коэффициента интенсивности напряжений вблизи вершины трещины, характеризующих трещиностойкость нанокристаллических керамик:

$$K_{IC}^* = \frac{-Q + \sqrt{Q^2 - 4PR}}{2P}, \quad (14)$$

где

$$P = 8(\ln(r_0/r_c) + 1)^2 - \sin^2 \theta \cos^2(\theta/2)[24\ln(r_0/r_c) + 3\cos 2\theta - 4\cos \theta + 17], \quad (15)$$

$$Q = 2\tau_a \sqrt{2\pi r_0} \sin \theta \cos^2(\theta/2)[12\ln(r_0/r_c) + 3\cos 2\theta - 4\cos \theta + 5], \quad (16)$$

$$R = 8\pi r_0 \tau_a^2 \cos^2(\theta/2)[5 - 3\cos \theta] - 64\pi D \gamma_e (\ln(r_0/r_c) + 1)^2. \quad (17)$$

Рассчитаем коэффициент K_{IC} для случая одиночной краевой дислокации вблизи зернограничной трещины на примере нанокристаллической керамики 3C-SiC. Радиус ядра дислокации будем полагать $r_c \approx 0.1$ нм. Это значение соответствует типичному значению величины вектора Бюргерса, получающемуся в результате расчетов по формулам (13)–(17). Для определенности положим $\tau_a = 1$ ГПа.

Рассмотрим сначала случай отсутствия в нанокерамике примесей водорода, когда $\gamma_e = \gamma - \gamma_b/2$. Контурные графики, характеризующие зависимость K_{IC}/K_{IC}^0 в нанокристаллической керамике 3C-SiC от угла θ и расстояния r_0 между вершиной

трещины и дислокацией, приведены на рис. 10. Из рис. 10 следует, что максимальное значение K_{IC} достигается при ориентации вектора аморфной ГЗ (а следовательно, и вектора Бюргерса дислокации) под углом примерно 70° относительно направления роста трещины. Это связано с тем, что напряжение $\sigma_{r\theta}$ максимально, когда плоскость ГЗ образует угол $\approx 70^\circ$ с направлением роста трещины. При этом параметр K_{IC} (характеризующий трещиностойкость нанокерамик) убывает с увеличением расстояния r_0 .

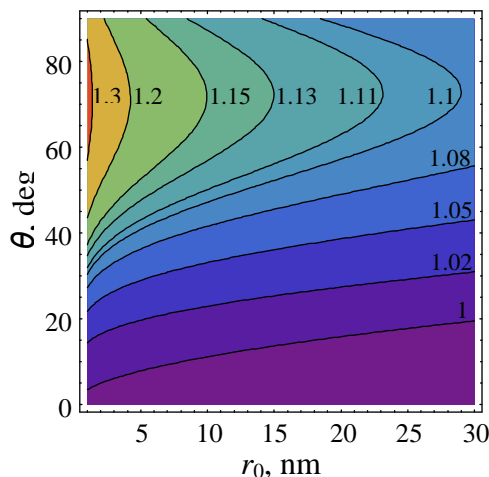


Рис. 10. Карта зависимости K_{IC} / K_{IC}^0 от угла θ и расстояния r_0 между вершиной трещины и дислокацией для случая краевой дислокации, расположенной вблизи вершины трещины в 3C-SiC.

Рассмотрим теперь случай, когда в нанокерамике есть примеси водорода. Как и ранее, будем считать, что в этом случае эффективная удельная энергия берегов зернограничной трещины рассчитывается по формуле $\gamma_e = \kappa(\gamma - \gamma_b / 2)$, где $0 < \kappa < 1$. Зависимость параметра K_{IC} от параметра κ для случая 3C-SiC, $r_0 = 10$ нм и $\theta = \pi / 3$ приведена на рис. 11.

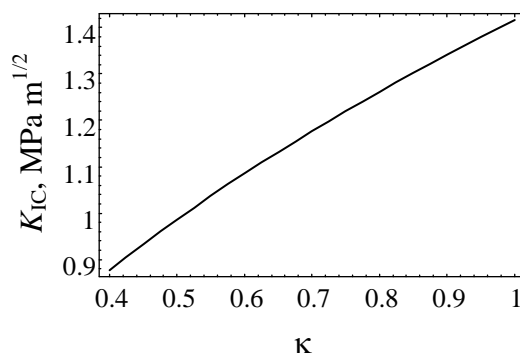


Рис. 11. Зависимость критического значения K_{IC} коэффициента интенсивности напряжений от параметра κ , характеризующего влияние водорода на эффективную поверхностную энергию, для случая нанокристаллического 3C-SiC, $r_0 = 10$ нм и $\theta = \pi / 3$.

Как следует из рис. 11, при уменьшении параметра κ с 1 до 0.4 K_{IC} уменьшается с 1.42 до 0.88 МПа·м^{1/2}. Для сравнения укажем, что при отсутствии как зернограницного проскальзывания, так и примесей водорода мы имеем: $K_{IC} \approx 1.25$ МПа·м^{1/2}. Таким образом, наличие примесей водорода может приводить к значительному уменьшению K_{IC} . При этом наличие водорода в нанокерамиках может не только нивелировать влияние зернограницного проскальзывания, приводящее к росту K_{IC} , но и уменьшить значения K_{IC} до величин, значительно меньших величины K_{IC} для хрупкого разрушения нанокерамик, не содержащих водорода. Таким образом, наличие примесей водорода может способствовать росту трещин в нанокерамиках и тем самым значительно уменьшать трещиностойкость нанокерамик.

6. Заключение

Таким образом, межзеренное скольжение в нанокристаллических керамиках вызывает образование в этих материалах диполей клиновых дисклинаций и/или дислокаций с большими векторами Бюргерса. Поскольку межзеренное скольжение обычно является доминирующим механизмом деформации в нанокерамиках в широком диапазоне условий механического нагружения [12,44], диполи клиновых дисклинаций представляют собой типичные дефектные конфигурации в этих материалах. При этом дисклинационные диполи создают высокие упругие напряжения, релаксация которых может происходить за счет зарождения нанотрещин.

Для типичных нанокристаллических керамик (3C-SiC и α -Al₂O₃) равновесные длины нанотрещин, образующихся в поле напряжений дисклинационных диполей, составляют от единиц до десятков нм и могут увеличиваться в несколько раз при наличии водорода. Поэтому равновесная длина нанотрещин, образующихся в нанокерамиках при наличии примесей водорода, оказывается сравнима с размером зерна. Как следствие, такие нанотрещины могут объединяться, приводя к зарождению и развитию микротрещин. Таким образом, зарождение нанотрещин на диполях дисклинаций является типичным микромеханизмом разрушения в деформируемых нанокерамиках, а наличие примесей водорода способствует росту и последующему объединению таких нанотрещин.

Наряду с зарождением и ростом нанотрещин зернограницное проскальзывание в нанокристаллических керамиках (приводящее к образованию вблизи вершин трещин дислокаций с растущими векторами Бюргерса) приводит к росту критического значения коэффициента интенсивности напряжений у вершин уже существующих трещин на 10–30%. Вместе с тем наличие примесей водорода в нанокерамиках может приводить к уменьшению критического значения коэффициента интенсивности напряжений у вершин трещин (и, как следствие, к соответствующему уменьшению вязкости разрушения нанокерамик) в 1.5 и более раз. Таким образом, наличие примесей водорода способствует не только образованию и росту нанотрещин, но и росту уже существующих трещин в нанокерамиках и тем самым значительно уменьшает трещиностойкость нанокерамик.

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] A.K. Kronenberg, J. Castaing, T.E. Mitchell, S.H. Kirby // *Acta Mater.* **48** (2000) 1481.
- [2] J. Castaing, A.K. Kronenberg, S.H. Kirby, T.E. Mitchell // *Acta Mater.* **48** (2000) 1495.
- [3] M. Matsuzawa, M. Abe, S. Horibe, J. Sakai // *Acta Mater.* **52** (2004) 1675.
- [4] X.-H. Guo, S.-Q. Shi, L.-J. Qiao // *J. Am. Cer. Soc.* **90** (2007) 2868.
- [5] K.W. Gao, Y. Wang, L.J. Qiao, W.Y. Chu // *Environment-Induced Cracking of Materials* (2008) 467.
- [6] J.D. Kuntz, G.-D. Zhan and A.K. Mukherjee // *MRS Bull.* **29** (2004) 22.
- [7] G.D. Zhan, A.K. Mukherjee // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10** (2005) 185.
- [8] A. Mukhopadhyay and B. Basu // *Int. Mater. Rev.* **52** (2007) 257.
- [9] Р.А. Андриевский, М.А. Глезер // *УФН* **179** (2009) 337.
- [10] A.V. Sergueeva, D.M. Hulbert, N.A. Mara, A.K. Mukherjee, In: *Nanostructured Materials*, ed. by G. Wilde (Elsevier, 2008), p. 127.
- [11] S.C. Tjong, H. Chen // *Mater. Sci. Eng. R* **45** (2004) 1.
- [12] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [13] D. Wolf, V. Yamakov, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter // *Acta Mater.* **53** (2005) 1.
- [14] B.Q. Han, E. Lavernia, F.A. Mohamed // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **9** (2005) 1.
- [15] I.A. Ovid'ko // *Int. Mater. Rev.* **50** (2005) 65.
- [16] H. Li, F. Ebrahimi // *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4307.
- [17] A. Cao, Y. Wie // *Phys. Rev. B* **76** (2007) 024113.
- [18] I.A. Ovid'ko // *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 1694.
- [19] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 171927.
- [20] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Phys. Rev. B* **77** (2008) 054109.
- [21] И.А. Овидько, А.Г. Шейнерман // *ФТТ* **50** (2008) 1002.
- [22] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *Acta Mater.* **56** (2008) 2718.
- [23] S.V. Bobylev, A.K. Mukherjee, I.A. Ovid'ko and A.G. Sheinerman // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **21** (2009) 99.
- [24] Н.Ф. Морозов, И.А. Овидько, А.Г. Шейнерман, Е.С. Аифантис // *Mater. Phys. Mech.* **8** (2009) 155.
- [25] N.F. Morozov, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *J. Mech. Phys. Solids* **58** (2010) 1088.
- [26] S.V. Bobylev, A.K. Mukherjee, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Int. J. Plasticity* **26** (2010) 1629.
- [27] A.P. Sutton, R.W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials* (Clarendon, Oxford, 1995).
- [28] В.И. Владимиров, А.Е. Романов, *Дисклинации в кристаллах* (Наука, Л., 1986). 224с.
- [29] R.G. Irwin // *J. Appl. Mech.* **24** (1957) 361.
- [30] *Механика разрушения и прочность материалов*, под ред. В.В. Панасюка, Т. 2 (Наукова Думка, Киев, 1988).
- [31] R.G. Munro // *J. Amer. Cer. Soc.* **80** (1997) 1919.
- [32] Z. Lodziana, J. K. Norskov // *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 11261.
- [33] Z. Ding, S. Zhou, Y. Zhao // *Phys. Rev. B* **70** (2004) 184117.
- [34] M.S. Daw, M.I. Baskes, In: *Chemistry and Physics of Fracture*, ed. by R.M. Latanision, R.H. Jones (Martinus Nijhoff Publishers BV, Netherlands, 1987), p. 196.

- [35] R.P. Gangloff, In: *Comprehensive Structural Integrity*, Vol. 6, ed. by I. Milne, R.O. Ritchie, B. Karihaloo (Elsevier Science, New York, 2003).
- [36] N.J. Petch, P. Stables // *Nature* **169** (1952) 842.
- [37] R.P. Frohberg, W.J. Barnett, A.R. Troiano // *Trans. ASM* **47** (1955) 892.
- [38] A.R. Troiano // *Trans. ASM* **52** (1960) 54.
- [39] R.A. Oriani // *Berichte Bunsen Gesellschaft fur Physik Chem.* **76** (1972) 848.
- [40] R.A. Oriani, P.H. Josephic // *Acta Metall.* **25** (1977) 979.
- [41] R.A. Oriani, P.H. Josephic // *Acta Metall.* **22** (1974) 1065.
- [42] W.W. Gerberich, R.A. Oriani, M.-J. Lii, X. Chen, T. Foecke // *Phil. Mag. A* **63** (1991) 363.
- [43] T.-Y. Zhang, J.C.M. Li // *Acta Metall. Mater.* **39** (1991) 2739.
- [44] I. Szlufarska, A. Nakano, P. Vashista // *Science* **309** (2005) 911.

EFFECT OF HYDROGEN ON STRENGTH OF NANOCERAMICS

I.A. Ovid'ko*, A.G. Sheinerman

Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,

Bolshoj pr. 61, V.O., St. Petersburg 199178, Russia

* e-mail: ovidko@gmail.com

Abstract. The effects of hydrogen on strength of nanoceramics are theoretically studied. Within the approach suggested, the effects of hydrogen on the principle fracture processes that control strength – nanocrack generation and the growth of pre-existent cracks – in deformed nanoceramics containing hydrogen are analyzed. The conditions at which nanocrack growth near disclination dipoles is energetically favored in nanoceramics α - Al_2O_3 (corund) and 3C-SiC (the cubic phase of silicon carbide) are revealed, and the equilibrium lengths of such nanocracks are calculated. It is shown that the equilibrium lengths of nanocracks increase in the presence of hydrogen and can be close to the grain size. As a consequence, such nanocracks can merge resulting in brittle fracture of nanoceramics. Also, the effects of dislocations with large Burgers vectors, which form in the course of grain boundary sliding, and hydrogen impurities on the propagation of pre-existent cracks in nanoceramics are analysed. It is demonstrated that grain boundary sliding leads to an increase of the values of the critical stress intensity factor by 10 to 30 percent, whereas, in contrast, the presence of hydrogen can reduce these values by a factor of 1.5 and more. Thus, it is demonstrated that hydrogen promotes the embrittlement of nanoceramics.

References

- [1] A.K. Kronenberg, J. Castaing, T.E. Mitchell, S.H. Kirby // *Acta Mater.* **48** (2000) 1481.
- [2] J. Castaing, A.K. Kronenberg, S.H. Kirby, T.E. Mitchell // *Acta Mater.* **48** (2000) 1495.
- [3] M. Matsuzawa, M. Abe, S. Horibe, J. Sakai // *Acta Mater.* **52** (2004) 1675.
- [4] X.-H. Guo, S.-Q. Shi, L.-J. Qiao // *J. Am. Cer. Soc.* **90** (2007) 2868.
- [5] K.W. Gao, Y. Wang, L.J. Qiao, W.Y. Chu // *Environment-Induced Cracking of Materials* (2008) 467.
- [6] J.D. Kuntz, G.-D. Zhan and A.K. Mukherjee // *MRS Bull.* **29** (2004) 22.

- [7] G.D. Zhan, A.K. Mukherjee // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10** (2005) 185.
- [8] A. Mukhopadhyay and B. Basu // *Int. Mater. Rev.* **52** (2007) 257.
- [9] R.A. Andrievski, A.M. Glezer // *Physics Uspekhi* **179** (2009) 315.
- [10] A.V. Sergueeva, D.M. Hulbert, N.A. Mara, A.K. Mukherjee, In: *Nanostructured Materials*, ed. by G. Wilde (Elsevier, 2008), p. 127.
- [11] S.C. Tjong, H. Chen // *Mater. Sci. Eng. R* **45** (2004) 1.
- [12] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [13] D. Wolf, V. Yamakov, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter // *Acta Mater.* **53** (2005) 1.
- [14] B.Q. Han, E. Lavernia, F.A. Mohamed // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **9** (2005) 1.
- [15] I.A. Ovid'ko // *Int. Mater. Rev.* **50** (2005) 65.
- [16] H. Li, F. Ebrahimi // *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4307.
- [17] A. Cao, Y. Wie // *Phys. Rev. B* **76** (2007) 024113.
- [18] I.A. Ovid'ko // *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 1694.
- [19] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 171927.
- [20] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Phys. Rev. B* **77** (2008) 054109.
- [21] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Phys. Solid State* **50** (2008) 1044.
- [22] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *Acta Mater.* **56** (2008) 2718.
- [23] S.V. Bobylev, A.K. Mukherjee, I.A. Ovid'ko and A.G. Sheinerman // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **21** (2009) 99.
- [24] N.F. Morozov, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *Mater. Phys. Mech.* **8** (2009) 155.
- [25] N.F. Morozov, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis // *J. Mech. Phys. Solids* **58** (2010) 1088.
- [26] S.V. Bobylev, A.K. Mukherjee, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Int. J. Plasticity* **26** (2010) 1629.
- [27] A.P. Sutton, R.W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials* (Clarendon, Oxford, 1995).
- [28] A.E. Romanov, V.I. Vladimirov, in: *Dislocations in Solids*, Vol. 9, ed. by F.R.N. Nabarro (North-Holland, Amsterdam, 1992), pp. 191.
- [29] R.G. Irwin // *J. Appl. Mech.* **24** (1957) 361.
- [30] *Mechanics of fracture and strength of materials*, ed. by V.V. Panasyuk, Vol. 2 (Naukova Dumka, Kiev, 1988).
- [31] R.G. Munro // *J. Amer. Cer. Soc.* **80** (1997) 1919.
- [32] Z. Lodziana, J. K. Norskov // *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 11261.
- [33] Z. Ding, S. Zhou, Y. Zhao // *Phys. Rev. B* **70** (2004) 184117.
- [34] M.S. Daw, M.I. Baskes, In: *Chemistry and Physics of Fracture*, ed. by R.M. Latanision, R.H. Jones (Martinus Nijhoff Publishers BV, Netherlands, 1987), p. 196.
- [35] R.P. Gangloff, In: *Comprehensive Structural Integrity*, Vol. 6, ed. by I. Milne, R.O. Ritchie, B. Karihaloo (Elsevier Science, New York, 2003).
- [36] N.J. Petch, P. Stables // *Nature* **169** (1952) 842.
- [37] R.P. Frohberg, W.J. Barnett, A.R. Troiano // *Trans. ASM* **47** (1955) 892.
- [38] A.R. Troiano // *Trans. ASM* **52** (1960) 54.
- [39] R.A. Oriani // *Berichte Bunsen Gesellschaft fur Physik Chem.* **76** (1972) 848.
- [40] R.A. Oriani, P.H. Josephic // *Acta Metall.* **25** (1977) 979.
- [41] R.A. Oriani, P.H. Josephic // *Acta Metall.* **22** (1974) 1065.

- [42] W.W. Gerberich, R.A. Oriani, M.-J. Lii, X. Chen, T. Foecke // *Phil. Mag. A* **63** (1991) 363.
- [43] T.-Y. Zhang, J.C.M. Li // *Acta Metall. Mater.* **39** (1991) 2739.
- [44] I. Szlufarska, A. Nakano, P. Vashista // *Science* **309** (2005) 911.