

## Характеристики элементарных актов в кинетике разрушения металлов

© А.И. Слуцкер

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2004 г.)

Экспериментальные исследования кинетики разрушения поликристаллических металлов поставили задачу объяснения величины барьера и определения активационного объема в элементарных актах разрушения. Введена модель, представляющая общее поле сцепления атома металла с окружением в виде эквивалентных связей по трем ортогональным осям. Для описания таких связей выбран потенциал Морзе, параметры которого находились из значений модуля Юнга и коэффициента линейного термического расширения металлов. Работоспособность модели проверена приложением ее к анализу сублимации металлов. Для 15 исследованных поликристаллических металлов детализирована величина барьеров и определены активационные объемы в элементарных актах разрушения. Оценены уровни локальных перенапряжений. Определены значения теоретической разрывной прочности металлов.

Понятие элементарных актов разрушения твердых тел, в том числе и металлов, вошло в физику разрушения в результате установления кинетической природы механического разрушения. Многочисленные систематические исследования показали, что разрушение нагружаемого тела нельзя считать критическим событием, происходящим при определенных значениях нагрузки или деформации тела. Разрушение оказывается кинетическим явлением, когда с момента приложения нагрузки в теле развивается достаточно длительный процесс, завершающийся макроскопическим разрывом тела [1,2].

Интегральной характеристикой скорости процесса, ведущего к разрыву тела, является „долговечность“ ( $\tau$ ) — время между моментом приложения нагрузки и моментом разрыва тела. Это время обратно пропорционально средней скорости процесса разрушения. Значения долговечности для различных тел лежат в широком диапазоне; экспериментально регистрировались долговечности от  $10^{-3}$  до  $10^7$  s [2]. Это означает, что средняя скорость процесса разрушения (если, например, измерять скорость разрушения скоростью уменьшения несущего сечения тела) существенно меньше (на порядки) скорости распространения акустических волн в твердых телах. Отсюда вытекает заключение, что процесс разрушения состоит из последовательности неких элементарных актов. Если появление таких актов носит вероятностный характер, тогда долговечность тела под нагрузкой логарифмически близка среднему времени ожидания одного акта [2].

Для металлов (как и для других твердых тел) была установлена резкая, экспоненциальная зависимость долговечности от напряжения ( $\sigma$ ) и температуры ( $T$ ) [1–4]. Это позволило выяснить механизм элементарных актов процесса, ведущего к разрушению.

Примеры температурно-силовых зависимостей долговечности металлов, т. е. зависимостей  $\tau(\sigma, T)$ , показаны

на рис. 1. Здесь приведены результаты для случаев одноосного растягивающего напряжения, поддерживаемого постоянным при измерении долговечности каждого образца. Подобные зависимости были получены и для многих других металлов [5–8]. Из вида зависимостей  $\tau(\sigma, T)$  в широкой области, но не при слишком низких и слишком высоких значениях  $\sigma$  и  $T$ , последовало их описание (формула Журкова) [1–8]

$$\tau(\sigma, T) \cong \tau_0 \exp \frac{U(\sigma)}{kT}, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана. Важной особенностью выражения (1) является общее для всех твердых тел значение предэкспоненты  $\tau_0 \approx 10^{-13} - 10^{-12}$  s, близкое к среднему периоду колебаний атомов в твердых телах (или периоду колебаний максимальной частоты в дебаевском спектре) [2].

Выражение (1) сопоставляется с фундаментальной формулой Я.И. Френкеля для среднего времени ожидания локальной флуктуации энергии  $E_{\text{fl}}$  [9]

$$\tau_{\text{fl}} \cong \tau_0 \exp \frac{E_{\text{fl}}}{kT}, \quad (2)$$

где  $\tau_0$  — то же, что и в (1). Соответствие формулы (1) формуле (2) (при условии  $U(\sigma) = E_{\text{fl}}$ ) и трактовка долговечности  $\tau(\sigma, T)$  как среднего времени ожидания элементарных актов разрушения приводят к выводу о термофлуктуационной природе этих актов, в которых потенциальный барьер  $U(\sigma)$  преодолевается за счет локальных флуктуаций энергии [1–8]. Тогда барьер  $U(\sigma)$ , именуемый часто „энергией активации процесса разрушения“, выступает важнейшей характеристикой элементарного акта процесса, ведущего к разрушению.

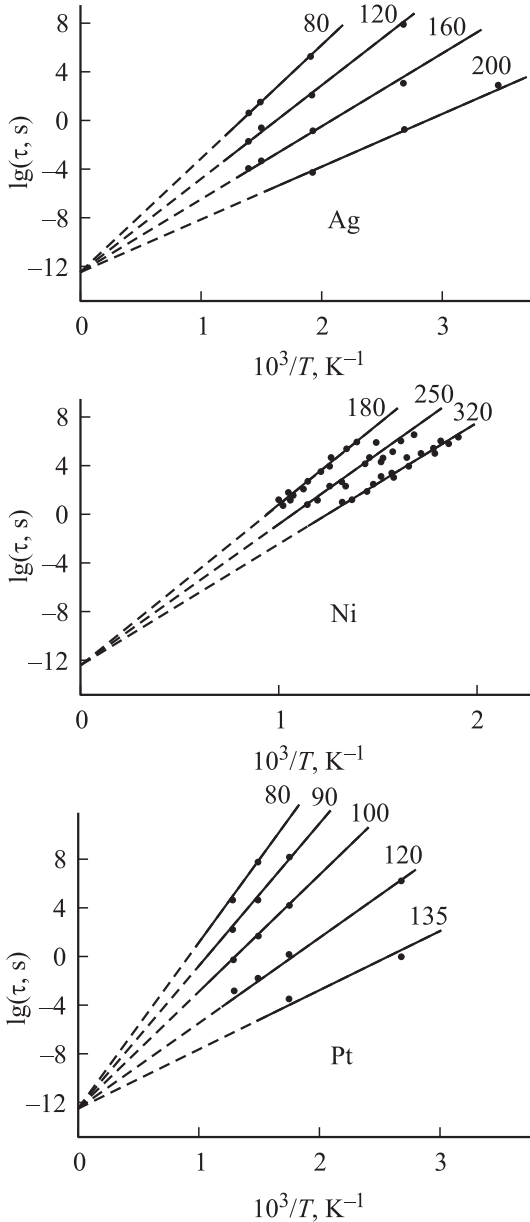
Из экспериментальных данных типа рис. 1 получены зависимости  $U(\sigma)$  для многих металлов. Примеры таких

зависимостей приведены на рис. 2. Видно, что зависимости  $U(\sigma)$  близки к линейным, что позволяет описывать их выражением

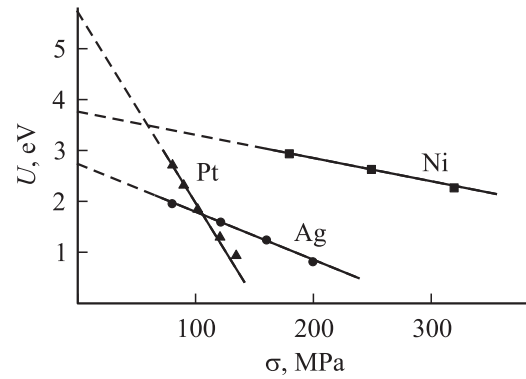
$$U(\sigma) \cong U_0 - \gamma\sigma. \quad (3)$$

Выражение (3) показывает, что элементарный акт разрушения металлов характеризуется начальным (исходным) барьером  $U_0$ , и барьер закономерно снижается при возрастании приложенного к телу растягивающего напряжения  $\sigma$ .

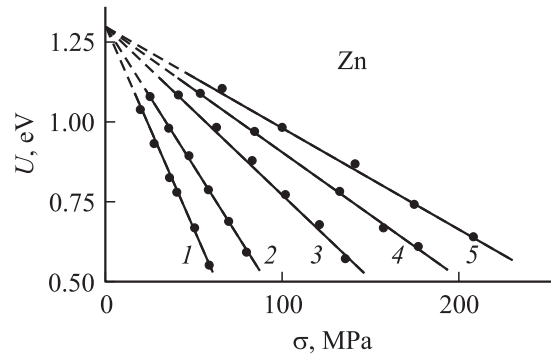
В (3) коэффициент  $\gamma$  имеет размерность объема, значение  $\gamma$  определяет интенсивность влияния напряжения



**Рис. 1.** Температурно-силовые зависимости долговечности при одноосном растягивающем напряжении для поликристаллических металлов: серебро (99.96%) [6], никель (99.80%) [8], платина (99.94%) [3]. Числа на зависимостях показывают величину напряжения в МПа.



**Рис. 2.** Силовые зависимости барьера в элементарных актах разрушения металлов (по данным рис. 1).



**Рис. 3.** Силовые зависимости барьера в элементарных актах разрушения поликристаллического цинка (99.94%) разного исходного состояния [4]. 1 — отжиг при 630 К, 2 — при 530 К, 3 — при 490 К, 4 — при 450 К, 5 — при 370 К.

на снижение барьера. Таким образом, при анализе элементарных актов разрушения металлов встает задача выяснения физического смысла и  $U_0$ , и  $\gamma$ .

Свойства  $U_0$  и  $\gamma$  оказались различными. Исследования показали, что барьер  $U_0$  является устойчивой характеристикой данного металла. При вариации структурного состояния металла (отжиг, закалка, легирование) значение  $U_0$  остается практически постоянным (будучи разным для разных металлов) [4–8,10]. В отличие от  $U_0$  коэффициент  $\gamma$  в зависимости от структурного состояния металла достаточно сильно изменяется (вплоть до порядка) [4–7]. В качестве примера на рис. 3, показаны зависимости  $U(\sigma)$  для одного металла (цинка), из которого видно, что  $U_0 \approx \text{const}$ , а коэффициент  $\gamma$  (наклон  $U(\sigma)$ ) изменяется в несколько раз.

Анализ главных характеристик кинетики разрушения металлов —  $U_0$  и  $\gamma$  — проводился ранее и основы интерпретации этих характеристик были определены [1–8].

Задачей настоящей работы является более детальное рассмотрение начального барьера ( $U_0$ ) и зависимости барьера от напряжения ( $U(\sigma)$ ), характеризуемого коэффициентом  $\gamma$ , в элементарных актах разрушения металлов.

**Таблица 1.** Характеристики металлов. Оценка теоретической прочности и активационного объема в элементарном акте разрушения металлов

Металл	$U_0$ , eV	$D_s$ eV	$\frac{U_0}{D_s}$	$V_a$ , $10^{-2}\text{nm}^{-3}$	$E_s$ , GPa	$\alpha$ , $10^5\text{K}^{-1}$	$D_e$ , eV	$\frac{D_e}{D_s}$	$\sigma_m$ , GPa	$V_A^e$ , $10^{-2}\text{nm}^3$	$\frac{V_A^e}{V_a}$	$V_A^F, 10^{-2}\text{nm}^3$	
												$V_A^e \frac{U_0}{D_e}$	$3V_a$
Ag	2.7 [6]	2.8	0.97	1.7	77	1.9	0.7	0.25	8.5	1.4	0.8	5.3	5.1
B	5.7 [11]	5.5	1.04	0.8	345	0.8	2.0	0.36	43	0.8	1.0	2.3	2.4
Cd	1.2 [7]	1.2	1.00	2.2	52	$\sim 3$	0.3	0.25	4	1.3	0.6	5.2	6.6
Cu	3.6 [8]	3.5	1.03	1.2	120	1.7	0.8	0.23	13	1.0	0.8	4.5	3.6
Fe	4.4 [7]	4.2	1.05	1.2	200	1.2	1.0	0.24	19	0.9	0.8	4.0	3.6
Mg	1.5 [7]	1.5	1.00	2.3	44	2.5	0.5	0.33	4.5	1.9	0.8	5.7	6.9
Mo	7.5 [7]	6.9	1.09	1.6	315	0.53	2.4	0.35	31	1.2	0.8	3.7	4.8
Nb	6.6 [7]	7.1	0.93	1.8	150	0.7	2.4	0.34	20	2.0	1.1	5.6	5.4
Ni	3.8 [8]	3.9	0.97	1.1	210	1.3	0.9	0.23	19	0.8	0.7	3.4	3.3
Pb	1.9 [7]	2.0	0.95	3.1	16	$\sim 2.8$	0.8	0.40	3	4.6	1.5	11	9.3
Pt	5.7 [3]	5.5	1.04	1.5	162	0.9	1.7	0.31	19	1.4	0.9	4.6	4.5
Ti	5.3 [7]	4.9	1.08	1.8	110	0.83	2.4	0.49	17	2.3	1.3	5.1	5.4
V	5.7 [7]	5.3	1.08	1.4	155	0.8	2.4	0.45	24	1.7	1.2	4.1	4.2
Zn	1.3 [4]	1.2	1.08	1.5	115	$\sim 3$	0.2	0.17	5.7	0.6	0.4	3.9	4.5
Zr	5.3 [7]	6.1	0.87	2.4	90	0.74	2.8	0.46	15	3.1	1.3	5.9	7.2
средние			1.01					0.32			0.9		

## 1. Анализ начального барьера ( $U_0$ ) в элементарных актах разрушения металлов

Значения  $U_0$ , найденные при изучении кинетики разрушения ряда поликристаллических металлов с различными типами решеток и с различными хрупкопластическими свойствами, приведены в табл. 1. Можно видеть, что значения  $U_0$  для различных металлов варьируют в диапазоне  $\sim 1-7$  eV.

Выяснению смысла  $U_0$  весьма способствовало сопоставление значений  $U_0$  с такой характеристикой деструкции металлов, какой является энергия сублимации (испарения) —  $D_s$  [1–8,11]. Значения  $D_s$  приведены в колонке табл. 1 рядом со значениями  $U_0$ . Бросается в глаза близость значений  $U_0$  и  $D_s$ . Взяв из таблицы отношения  $\frac{U_0}{D_s}$  для всех 15 металлов, получаем среднее отношение  $\frac{U_0}{D_s}$  и средний разброс

$$\left\langle \frac{U_0}{D_s} \right\rangle = 1.01 \pm 0.07.$$

Следует отметить, что значения  $U_0$ , получаемые из экспериментальных исследований кинетики разрушения, определяются с точностью  $\sim 10\%$  [2]. Значения  $D_s$ , приводимые в различных источниках [12–15], имеют разброс, достигающий иногда  $\sim 20\%$ . В табл. 1 фигурируют либо наиболее устойчивые, либо усредненные по данным [12–15] значения  $D_s$ .

С учетом отмеченных обстоятельств было сделано заключение, что барьер элементарного акта разрушения металла ( $U_0$ ) фактически совпадает с его энергией сублимации ( $D_s$ ) [1–8,10,11]. Процесс сублимации, вы-

ражающийся в переходе атома с поверхности металлического тела в газовое одноатомное состояние, непосредственно связан с разрывом межатомного сцепления в металлическом теле. Энергия сублимации составляет 1/2 энергии сцепления атома с его окружением внутри тела [16,17]. Фактическое равенство  $U_0$  и  $D_s$  означает, что в элементарном акте разрушения металлов также происходит разрыв межатомного сцепления.

Межатомное сцепление в металлах специфично. В неметаллических телах сцепление между атомами выступает в форме направленных бинарных связей: ковалентных, ван-дер-ваальсовых, водородных и др. Упругие и ангармонические характеристики таких связей измеряются различными спектроскопическими методами. Прочность неметаллического тела и его разрушение сопоставляются с прочностью и разрывами реальных бинарных связей. В металлах же подобных индивидуализированных межатомных связей не имеется. Металл представляет собой ионную решетку, погруженную в электронную плазму, и сцепление атома с окружением носит своеобразный „размытый“ характер. Поэтому при анализе деструкционных процессов в металлах (сублимации, разрушения) представляется допустимым специфический подход, позволяющий получить количественные оценки характеристик элементарных актов этих процессов.

Отметим существенное обстоятельство. Все исследования кинетики разрушения металлов, результаты которых (значения  $U_0$ , а затем и  $\gamma$ ) представлены в табл. 1 и 2, проводились на поликристаллических образцах. Приведенные в табл. 1 значения энергии сублимации относятся также к поликристаллическим металлам. Далее будут использованы значения модуля Юнга и коэффи-

циентов линейного термического расширения, которые также относятся к поликристаллическим металлам.

Кристаллические ячейки металлов, естественно, обладают анизотропией по кристаллографическим осям: анизотропией по межатомным расстояниям, по упругости, по прочности, по термическому расширению. Поликристаллическость (при отсутствии текстуры) усредняет все эти характеристики и приводит к макроскопической изотропии металлического тела. Таким образом, поликристаллическость уже определяет усредненность  $U_0$  и  $D_s$  и „подталкивает“ к использованию дальнейших усреднений при анализе  $U_0$  и  $D_s$ .

Предлагается все поле сцепления одного атома с его окружением в металле представить шестью одинаковыми эквивалентными связями, направленными по трем ортогональным осям. Тогда можно попытаться определить энергию диссоциации, активационный объем разрыва и теоретическую прочность такой эквивалентной связи, пользуясь измеряемыми значениями модуля Юнга ( $E$ ) и коэффициента линейного термического расширения ( $\alpha$ ) металлов. Контролем надежности расчетов будет служить сопоставление рассчитанной энергии диссоциации эквивалентной связи ( $D_e$ ) с энергией сублимации ( $D_s$ ): будет ли значение  $D_e$  близким к  $1/3D_s$ .

Для определения характеристик эквивалентной металлической связи примем зависимость потенциала взаимодействия атомов ( $W$ ) от расстояния между центрами атомов ( $r$ ) в форме функции Морзе [18], нашедшей широкое распространение при описании межатомных связей [19–23]

$$W(r) = D\{\exp[-2a(r - d_0)] - 2\exp[-a(r - d_0)]\}, \quad (4)$$

где  $d_0$  — равновесное расстояние между атомами,  $D$  — энергия диссоциации,  $a$  — параметр функции. Выражение (4) описывает ангармоническую потенциальную яму с минимумом  $W(r)$  при  $d_0$  и глубиной ( $-D$ ).

Введем обозначение  $x = r - d_0$  и разложим  $W(r)$  вблизи минимума  $x = 0$  до кубического члена по  $x$

$$W(x) = -D + Da^2x^2 - Da^3x^3. \quad (5)$$

Выражение (5) отвечает общему виду „кубического“ потенциала бинарного межатомного взаимодействия

$$W(x) = -D + \frac{1}{2}f \cdot x^2 - \frac{1}{3}g \cdot x^3, \quad (6)$$

где  $f$  — коэффициент линейной упругости (жесткости) связи,  $g$  — коэффициент ангармоничности первого порядка.

Сопоставляя (5) и (6), получаем

$$f = 2Da^2; \quad g = 3Da^3. \quad (7)$$

Отсюда

$$a = \frac{2}{3} \cdot \frac{g}{f}; \quad D = \frac{9}{8}f \cdot \left(\frac{f}{g}\right)^2. \quad (8)$$

Таким образом, значение энергии диссоциации связи ( $D$ ) может быть найдено при знании коэффициентов  $f$  и  $g$ . Для оценки коэффициентов  $f$  и  $g$  как характеристик эквивалентных связей в металлах привлечем значения модуля Юнга и коэффициента линейного термического расширения (КТР) поликристаллических металлов.

Упругость изотропного тела при одноосном нагружении и термическое расширение тела по той же оси будем считать определяющимися упругой и ангармонической характеристиками (т.е.  $f$  и  $g$ ) одной эквивалентной межатомной связи, действующей также по этой оси.

Тогда модуль Юнга равен

$$E \cong \frac{f}{d_0}; \quad (9)$$

линейный КТР (в классической области)

$$\alpha \cong \left(\frac{g}{f}\right) \cdot \frac{k}{2fd_0}, \quad [9, 17]. \quad (10)$$

Из (8) с учетом (9) и (10) для энергии диссоциации эквивалентной связи ( $D_e$ ) получаем

$$D_e \cong \frac{9}{32} \cdot \frac{k^2}{E\alpha^2d_0^3} \cong \frac{9}{32} \cdot \frac{k^2}{E\alpha^2V_a}, \quad (11)$$

где  $V_a = d_0^3$  — средний объем, приходящийся на один атом в металле.

Таким образом, для расчета  $D_e$  требуются значения  $V_a$ ,  $E$  и  $\alpha$ . Значение  $V_a$  находим по соотношению:  $V_a \cong \frac{A}{\rho N_A}$ , где  $A$  — атомный вес,  $\rho$  — плотность,  $N_A$  — число Авогадро. Значения  $E$  и  $\alpha$  для поликристаллических металлов при температуре  $T = 300$  К (для бора  $\alpha$  при 650 К) брались из [15]. Температура 300 К для всех рассмотренных металлов (за исключением бора) отвечает классической области, поскольку дебаевские температуры этих металлов лежат в диапазоне 88 К (Pb)–420 К (Fe). Это оправдывает применение выражений (10) и (11) для расчета  $D_e$ .

Значения  $V_a$ ,  $E$  и  $\alpha$  для исследованных металлов, а также рассчитанные по выражению (11) значения энергии диссоциации эквивалентных межатомных связей представлены в табл. 1.

Как отмечалось выше, важным является сравнение рассчитанных значений  $D_e$  с энергиями сублимации металлов ( $D_s$ ). Из табл. 1 видно, что значения  $D_e < D_s$ ;  $D_e$  составляет некоторую долю  $D_s$ . Эта доля выражается отношением  $D_e/D_s \equiv \beta$ , которое для каждого из металлов приведено в таблице. Значения  $\beta$  более или менее равномерно распределены в интервале  $\sim 0.2$ – $0.5$ . Среднее значение и средний разброс  $\beta$  составляют  $\langle \beta \rangle = 0.32 \pm 0.08$ .

Итак, значение энергии диссоциации одной эквивалентной связи составляет в среднем (по исследованным металлам) именно одну треть от энергии сублимации (или одну шестую от всей энергии сцепления атома с окружением внутри металлического тела). Разброс

значений  $\beta$  относительно  $1/3$  может быть связан со всем рядом тех допущений, приближений и огрублений, которые фигурировали при расчете  $D_e$ , но может в какой-то мере отражать и особенности структуры разных металлов.

Близость (в среднем) рассчитанной энергии диссоциации эквивалентных связей к одной трети энергии сублимации служит подтверждением правомерности модели разложения всего поля взаимодействия атома с окружением на шесть составляющих (эквивалентных связей), а также подтверждением удовлетворительности описания связей потенциалом Морзе. Следовательно, элементарный акт сублимации — испарения атома с поверхности металлического тела — можно рассматривать как акт разрыва трех (в среднем) эквивалентных связей.

Поскольку барьеры в элементарных актах разрушения и сублимации практически одинаковы ( $U_0 \cong D_s$ ), представляется возможным рассматривать и элементарный акт разрушения металлов как акт разрыва трех (в среднем) эквивалентных межатомных связей, каждая из которых имеет энергию диссоциации  $D_e$ .

Разумеется, элементарный акт разрушения металлов не идентичен по форме акту сублимации — отрыву одного атома от поверхности. Построение модели элементарного акта разрушения, включающей разрыв трех эквивалентных связей (например, в кинетике роста трещины), является дальнейшей задачей.

## 2. Анализ коэффициента $\gamma$ в силовой зависимости барьера элементарного акта разрушения металлов $U(\sigma)$

В соответствии с (3) коэффициент  $\gamma$  определяется как производная:  $\gamma = \frac{dU(\sigma)}{d\sigma}$ . Подчеркнем, что здесь фигурирует  $\sigma$  — среднее напряжение, приложенное к образцу. Характерные значения коэффициента  $\gamma$  для металлов лежат в области  $\sim 1-10 \text{ nm}^3$  [2]. В [24–27] производную  $\frac{dU(\sigma)}{d\sigma}$  нередко именуют „активационным объемом“.

При флуктуационном разрыве напряженной межатомной связи требующаяся для разрыва энергия, равная энергии диссоциации связи ( $D$ ), складывается из двух составляющих: работы растягивающего напряжения  $\Delta A = \sigma_{\text{loc}} \cdot V_A$  ( $\sigma_{\text{loc}}$  — напряжение, непосредственно действующее на связь) и энергии флуктуации  $E_{\text{fl}}$

$$D = E_{\text{fl}} + V_A \cdot \sigma_{\text{loc}}. \quad (12)$$

Поэтому энергия флуктуации, требующаяся для разрыва напряженной связи, имеет вид

$$E_{\text{fl}}(\sigma_{\text{loc}}) = D - V_A \cdot \sigma_{\text{loc}}. \quad (13)$$

Отметим, что выражение (13) имеет ту же структуру и в общем смысле, что и следующее из анализа кинетики разрушения металлов выражение (3):  $U(\sigma) \cong U_0 - \gamma\sigma$ . Входящая в (12) и (13) величина  $V_A$  и является активационным объемом разрыва межатомной связи, т.е. таким приращением объема, на котором работа приложенного напряжения ( $\sigma_{\text{loc}}$ ) обеспечивает „вывод“ атома из потенциальной ямы (глубиной  $D$ ). Характерные значения  $V_A$  при разрыве межатомных связей по порядку величины близки объему атомов и лежат в области значений  $0.01-0.03 \text{ nm}^3$  [9,7]. Таким образом, значение коэффициента  $\gamma$  для металлов намного (на порядки) превышает значения  $V_A$ , что ставит под сомнение трактовку  $\gamma$  как активационного объема в элементарных актах разрушения металлов.

Предложенная в [4,2] интерпретация коэффициента  $\gamma$  основана на том, что локальные напряжения, действующие в „точке“ элементарного акта ( $\sigma_{\text{loc}}$ ), могут значительно превышать среднее напряжение в теле ( $\sigma$ ). Соображения о концентраторах напряжения (о локальных перенапряжениях), причиной которых является структурная гетерогенность и дефектность реальных тел, были высказаны давно [28–30] и в дальнейшем нашли экспериментальные подтверждения. Поэтому можно ввести понятие коэффициента (показателя) локальных перенапряжений ( $q$ ), допустив пропорциональность  $\sigma_{\text{loc}}$  среднему напряжению  $\sigma$

$$\sigma_{\text{loc}} = q \cdot \sigma.$$

Принимая, что барьер снижается именно локальными напряжениями из (3), получим

$$U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma = U_0 - \gamma' \cdot \sigma_{\text{loc}} = U_0 - \gamma' \cdot q\sigma. \quad (14)$$

Если сравнить (14) с (13), есть основание назвать  $\gamma'$  активационным объемом элементарного акта разрушения  $V_A^F$

$$\gamma = q \cdot V_A^F. \quad (15)$$

Разброс значений коэффициента  $\gamma$  в этом случае объясняется изменением показателя локальных перенапряжений  $q$  вследствие изменений в структуре металлов (при постоянстве активационного объема  $V_A^F$ ). В связи с этим возникает задача определения активационного объема ( $V_A^F$ ) в элементарном акте разрушения металлов, которая детально ранее не рассматривалась. Отметим, что получение значений  $V_A^F$  позволит более точно производить оценку уровня локальных перенапряжений ( $q$ ), исходя из экспериментальных значений коэффициента  $\gamma$  ( $q = \frac{\gamma}{V_A^F}$ ).

Подход к определению активационного объема элементарного акта разрушения металлов ( $V_A$ ) основывается на той же модели эквивалентных связей. Рассчитаем активационный объем разрыва одной эквивалентной связи ( $V_A^e$ ). Для этого потребуется зависимость барьера диссоциации связи от приложенного к связи растягивающего напряжения (или растягивающей силы).

Используем опять потенциал Морзе. Из (4) следует выражение для силы, вызывающей деформацию связи (силы, равной по величине возвращающей силе упругости при деформации связи)

$$F(x) = \frac{dW(x)}{dx} = 2aD[\exp(-ax) - \exp(-2ax)].$$

Сила  $F(x)$ , стартуя от  $F = 0$  при  $x = 0$ , далее при увеличении  $x$  проходит через максимум  $F_m$ , а затем спадает. Из условия  $\frac{dF(x)}{dx} = 0$  получаем значение  $F_m$

$$F_m = \frac{1}{2} aD.$$

Перейдем от силы к напряжению

$$\sigma_m = \frac{F_m}{d_0^2} = \frac{aD}{2d_0^2} \quad (d_0^2 \text{ — сечение, занимаемое атомом}). \quad (16)$$

В [31–34], исходя из потенциала Морзе, находилась зависимость барьера диссоциации связи от напряжения  $D(\sigma_{\text{loc}})$ . Эта зависимость является нелинейной и достаточно сложной. Однако, в интервале  $\sim (0.2-1.0)\sigma_m$  имеется вполне удовлетворительная аппроксимация

$$D(\sigma_{\text{loc}}) \cong D \left( 1 - \sqrt{\frac{\sigma_{\text{loc}}}{\sigma_m}} \right) \cong D - \frac{D}{\sigma_m} \sqrt{\frac{\sigma_m}{\sigma_{\text{loc}}}} \cdot \sigma_{\text{loc}}. \quad (17)$$

Зависимость (17) показывает, что приложение именно максимального для связи напряжения  $\sigma_m$  вызывает снижение барьера диссоциации связи до нуля.

Поскольку при разрыве связи барьер  $D(\sigma_{\text{loc}})$  преодолевается за счет флуктуации энергии (т.е.  $E_{\text{fl}} = D(\sigma_{\text{loc}})$ ), сопоставляя (17) и (13), получаем выражение для активационного объема разрыва связи

$$V_a \cong \frac{D}{\sigma_m} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_m}{\sigma_{\text{loc}}}}. \quad (18)$$

Выражение (18) показывает, что  $V_A$  не является постоянной величиной, а зависит от приложенного напряжения  $\sigma_{\text{loc}}$ . Эта зависимость слабая. Так, в диапазоне  $\sigma_{\text{loc}} = (0.2-1.0) \cdot \sigma_m$   $V_A$  изменяется всего лишь в 2 раза.

Из анализа экспериментальных данных по кинетике разрушения металлов следовала близкая к линейной зависимость барьера от напряжения (3), в которой  $\gamma = q \cdot V_A^F \cong \text{const}$ , и если принять, что коэффициент перенапряжения  $q \approx \text{const}$ , тогда следует, что и  $V_A^F \approx \text{const}$ . Такое функциональное различие экспериментальной линейной зависимости  $U(\sigma)$  и расчетной нелинейной зависимости  $D(\sigma_{\text{loc}})$  может быть вызвано условиями вывода зависимости  $D(\sigma_{\text{loc}})$ . В этом выводе предполагалось, что напряжение  $\sigma_{\text{loc}}$  остается постоянным в акте разрыва связи. Реально же в нагруженном теле напряжение на данной связи определяется растягивающим напряжением соседних связей, и удлинение данной связи в акте ее разрыва ведет к сокращению соседних растянутых связей и тем самым к уменьшению напряжения на

данной связи. Учет этого обстоятельства приводит к некоторой линеаризации зависимости  $D(\sigma_{\text{loc}})$  с приближением множителя  $\sqrt{\frac{\sigma_m}{\sigma_{\text{loc}}}}$  к единице [35–37].

При компьютерном моделировании кинетики флуктуационного разрыва напряженной цепочки атомов с описанием связи между атомами потенциалом Морзе получена линейная зависимость  $D(\sigma_{\text{loc}})$ , в которой  $V_A \cong \frac{D}{\sigma_m}$  [38].

На основе приведенных аргументов считаем возможным принять для расчета активационного объема разрыва эквивалентной межатомной связи соотношение

$$V_A^e \cong \frac{D_e}{\sigma_m}. \quad (19)$$

Значения  $D_e$  определены выше (табл. 1). В соответствии с (16) и привлекая (7)–(11), получаем

$$\sigma_m = \frac{aD_e}{2d_0^2} = \frac{3}{8} f \cdot \left( \frac{f}{g} \right) \cdot \frac{1}{d_0^2} \cong \frac{3}{16} \cdot \frac{k}{\alpha V_a}. \quad (20)$$

Расчетные значения  $\sigma_m$  для исследованных металлов приведены в табл. 1. Величину максимального напряжения принято называть „теоретической прочностью связи“. Из табл. 1 видно, что теоретические прочности эквивалентных связей металлов лежат в широком диапазоне от 4 до 43 GPa.

По отношению значений  $D_e$  и  $\sigma_m$  находим значения активационного объема разрыва эквивалентных межатомных связей  $V_A^e$  для исследованных металлов, приведенные в табл. 1.

Значения  $V_A^e$  можно сравнить с  $V_a$  — объемами, приходящимися на один атом в металлическом теле, т.е. с „объемами“ атомов (табл. 1). Среднее отношение  $\frac{V_A^e}{V_a}$  и средний разброс составляют

$$\left\langle \frac{V_A^e}{V_a} \right\rangle \approx 0.9 \pm 0.2.$$

Таким образом, значение активационного объема разрыва эквивалентной связи в металлах является близким в среднем к объему атомов.

Теперь можно оценить активационный объем в элементарном акте разрушения металлов ( $V_A^F$ ), считая, что этот объем является суммой активационных объемов разрыва эквивалентных связей в элементарном акте разрушения. Оценку  $V_A^F$  произведем двумя путями.

При индивидуализированном подсчете для каждого металла находим

$$V_A^F \cong V_A^e \cdot \frac{U_0}{D_e}.$$

Здесь отношение  $\frac{U_0}{D_e}$  дает число эквивалентных связей, разрыв которых входит в элементарный акт разрушения (или сублимации, поскольку  $U_0 \approx D_s$ ) данного металла.

**Таблица 2.** Оценка локальных перенапряжений в металлах

Металл	Отжиг $T, K$	$\gamma,$ $nm^3$	$V_A^F = 3V_a,$ $10^{-2}nm^3$	$q = \frac{\gamma}{V_A^F}$
Ag	800	1.3 [6]	5.1	$\sim 25$
B		0.22 [11]	2.4	$\sim 10$
Cu	900	1.6 [8]	3.6	$\sim 45$
Ni	1060	0.7 [8]	3.3	$\sim 20$
Pt	1250	5.2 [3]	4.5	$\sim 110$
Zn	370	0.8 [4]	4.5	$\sim 18$
	450	1.0 [4]		$\sim 22$
	490	1.3 [4]		$\sim 30$
	530	2.1 [4]		$\sim 50$
	630	3.2 [4]		$\sim 70$

При усредненном подсчете принимаем  $V_A^e \cong V_a$  и число разрывающихся эквивалентных связей равным 3 (поскольку среднее значение  $\frac{U_0}{D_e} \approx 3$ ). Тогда  $V_A^F \cong 3V_a$ . Найденные двумя путями значения  $V_A^F$  также приведены в табл. 1.

Можно видеть, что значения  $V_A^F$ , найденные разными путями, достаточно близки между собой. Учитывая оценочный характер расчета, представляется целесообразным принять более простое соотношение для значения активационного объема элементарного акта разрушения металлов:  $V_A^F \approx 3V_a$ .

Оценка активационного объема элементарного акта разрушения ведет к возможности оценки уровня локальных перенапряжений ( $q$ ) в поликристаллических металлах на основе соотношения (15)

$$q \cong \frac{\gamma}{V_A^F} \cong \frac{\gamma}{3V_a}$$

Примеры подобных оценок для ряда металлов приведены в табл. 2. Эти оценки показывают, что в реальных металлических телах при их нагружении возникают локальные перенапряжения масштаба  $\sim 10$ – $100$ . Такие концентрации напряжения спектроскопически зарегистрированы в полимерных телах [39], следуют из анализа люминесценции нагруженных кристаллов [40,41], из наблюдения застопоренных скоплений дислокаций [42] и силового „прогибания“ отдельных дислокаций [43]. Поэтому полученные оценки локальных перенапряжений в нагружаемых поликристаллических металлах представляются реалистичными.

Еще раз подчеркнем, что в отличие от барьера элементарного акта разрушения ( $U_0$ ), который является константой для данного металла, показатель перенапряжений варьирует в зависимости от структурного состояния металла. Это видно из данных для цинка (рис. 3 и табл. 2).

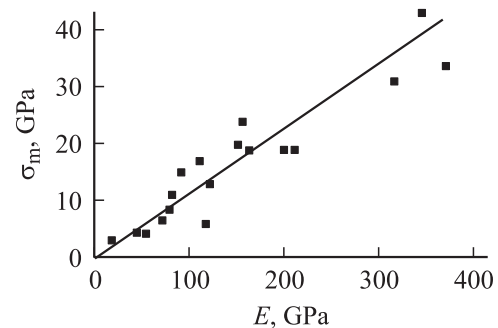
Именно локальные перенапряжения, возникающие вследствие дефектов структуры и инициирующие элементарные акты разрушения, являются причиной того,

что разрывная прочность реальных тел мала по сравнению с теоретической прочностью. Уровень реальной разрывной прочности ( $\sigma_r$ ) может быть оценен соотношением  $\sigma_r \approx \frac{1}{q} \sigma_m$  (см. далее).

Рассчитанные характеристики, относящиеся к элементарным актам разрушения металлов ( $D_e$ ,  $V_A^F$ ,  $q$ ,  $\sigma_m$ ), являются, конечно, усредненными: и самой поликристаллическостью металлов, и моделью эквивалентных связей, и использованием усредненных значений  $\alpha$  и  $E$ . Некоторым подтверждением правдоподобия результатов может служить рассмотрение расчетных значений теоретической прочности эквивалентных связей.

В принятой модели эквивалентных связей теоретическая разрывная прочность поликристаллического металлического тела ( $\sigma_{th}$ ) равняется теоретической прочности одной эквивалентной связи ( $\sigma_m$ ). Действительно, сцепление двух соседних слоев атомов можно считать обусловленным только эквивалентными связями, направленными перпендикулярно плоскости слоев. Отрыв слоя от соседнего происходит при разрыве такого числа эквивалентных связей, которое равно числу атомов в слое. Тогда и межслоевая прочность (разрывная сила, отнесенная к площади слоя) будет равна прочности одной эквивалентной связи. Поэтому приведенные в таблице значения теоретической прочности эквивалентных связей ( $\sigma_m$ ) можно трактовать как теоретические разрывные прочности поликристаллических металлов ( $\sigma_{th}$ ).

В литературе оценки теоретической прочности металлов производились разными способами. Эти оценки приводили к приближенному соотношению между теоретической прочностью и модулем Юнга:  $\sigma_{th} \cong (0.05-0.2)E$  [17,44]. Расчетные значения  $\sigma_m$  (табл. 1) также показывают общую корреляцию с модулем Юнга поликристаллических металлов (рис. 4). Усредняющая линия идет с наклоном, близким к 0.1. Это позволяет заключить о количественном правдоподобии расчетных значений  $\sigma_m$ . В то же время следует отметить, что как видно из выражения (20), теоретическая прочность явным образом не связана с модулем Юнга. Но поскольку в выражение для КТР (10) входит коэффициент линейной упругости связи ( $f$ ) и  $\alpha$  примерно обратно пропорционален  $f$ , корреляция  $\sigma_m$  с  $E$  проявляется.

**Рис. 4.** Корреляция между рассчитанной теоретической разрывной прочностью и модулем Юнга для поликристаллических металлов.

Исследованию микромеханики разрушения металлов с выяснением условий как „хрупкого“, так и „пластического“ разрушения, с привлечением дислокационных и диффузионных процессов, с рассмотрением зарождения и эволюции трещин посвящено большое число работ [44]. Однако сложность процесса разрушения на микроуровне оставляет много вопросов как по самой микромеханике, так и по связи закономерностей макроразрушения с характеристиками микроразрушения. Рассмотрение кинетики разрушения металлов, где из результатов измерения долговечности (макрохарактеристики разрушения) и с учетом таких макрохарактеристик как модуль упругости и коэффициент термического расширения, удастся получить информацию о характеристиках разрушения на микроуровне — характеристиках элементарного акта разрушения металлов, представляется важным для физики прочности металлов. Полученные очень усредненные данные по элементарным актам процесса, ведущего к разрыву металлического тела, могут служить своеобразными ориентирами при безусловно необходимой дальнейшей детализации микромеханики разрушения, в том числе и самих элементарных актов разрушения металлов.

## Список литературы

- [1] С.Н. Журков. Вестн. АН СССР *11*, 78 (1957).
- [2] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [3] С.Н. Журков, Т.П. Санфирова. ЖТФ **28**, 8, 1720 (1958).
- [4] С.Н. Журков, Т.П. Санфирова. ФТТ **2**, 6, 1033 (1960).
- [5] Т.П. Санфирова. Автореф. канд. дисс. ЛПИ, Л. (1961).
- [6] В.И. Бетехтин, С.Н. Журков, А.В. Савицкий. ФММ **10**, 3, 453 (1960).
- [7] С.Н. Журков, В.И. Бетехтин. ФММ **25**, 5, 940 (1967).
- [8] В.М. Илясов, В.И. Бетехтин. ФММ **31**, 4, 765 (1971).
- [9] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, М. (1975). 460 с.
- [10] А.В. Савицкий. Автореф. канд. дис. ФТИ АН СССР, Л. (1966).
- [11] А.И. Слуцкер, Х. Айдаров. ФТТ **25**, 3, 777 (1983).
- [12] F.R. Bichowsky, F.D. Rossini. The Thermochemistry of the Chemical Substances. Reinhold Publ. Corp., N.Y. (1936). 464 p.
- [13] А.Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, М. (1961). 396 с.
- [14] Г.И. Николаев, А.М. Немец. Атомно-абсорбционная спектроскопия в исследовании испарения металлов. Металлургия, М. (1982). 152 с.
- [15] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1 232 с.
- [16] М. Борн, М. Гешперт-Мейер. Теория твердого тела. Л.–М. (1938). 364 с.
- [17] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. ГИТТЛ, Л.–М. (1948). 292 с.
- [18] P.M. Morse. Phys. Rev. **34**, 57 (1929).
- [19] J.H. de Boer. Trans. Faraday Soc. **32**, 10 (1936).
- [20] П.П. Кобеко. Аморфные вещества. Изд-во АН СССР, М.–Л. (1952). 432 с.
- [21] J.C. Dugdale, D.K.C. MacDonald. Phys. Rev. **96**, 57 (1954).
- [22] A.G. Gaydon. Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules. London (1947). 304 p.
- [23] Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. Основы химической кинетики. Мир, М. (1983). 528 с.
- [24] Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн, М.Е. Блантер, С.Т. Кишкин, Н.С. Фастов, С.С. Горелик. Физическое металловедение. М. (1955). 462 с.
- [25] А.Х. Коттрелл. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М. (1958). 352 с.
- [26] Р. Бернер, Р. Кронмюллер. Пластическая деформация монокристаллов. Мир, М. (1968). 336 с.
- [27] Г.М. Бартенева, Ю.С. Зуев. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. Химия, М.–Л. (1964). 272 с.
- [28] A.A. Griffith. Phil. Trans. Roy. Soc. **221** A, 163 (1921).
- [29] А.Ф. Иоффе, М.В. Кирпичева, М.А. Левитская. ЖРФХО. Ч. физ. **56**, 489 (1924).
- [30] А.Ф. Иоффе. Физика кристаллов. Госиздат, М.–Л. (1929). 352 с.
- [31] E. Poncelet. Colloid. Chem. **6**, 77 (1946).
- [32] А.И. Губанов, А.Д. Чевычелов. ФТТ **4**, 5, 928 (1962).
- [33] А.Д. Чевычелов. ФТТ **5**, 8, 1394 (1963).
- [34] W. Kauzmann, H. Eyring. J. Amer. Chem. Soc. **62**, 7, 3113 (1940).
- [35] А.Н. Орлов, Ю.М. Плишкин, М.М. Шепелева. ФММ **4**, 3, 540 (1957).
- [36] Ю.М. Плишкин. Тр. ин-та физ. мет. Свердловск **22**, 13 (1959).
- [37] Э.Е. Томашевский. ФТТ **12**, 3220 (1970).
- [38] А.И. Мелькер, А.И. Михайлин. ФТТ **26**, 4, 1236 (1984).
- [39] С.Н. Журков, В.И. Веттерген, В.Е. Корсуков, И.И. Новак. ФТТ **11**, 2, 290 (1969).
- [40] V.A. Zakrevskii, A.V. Shuldiner. Phil. Mag. **B71**, 2, 127 (1995).
- [41] A.V. Shuldiner, V.A. Zakrevskii. J. Phys.: Condens. Matter **14**, 9555 (2002).
- [42] И.И. Афанасьев, О.Л. Волкова, К.В. Наумов, Б.И. Смирнов. ФТТ **27**, 10, 2826 (1985).
- [43] F. Appel, H. Bethge, U. Messerschmidt. Phys. Stat. Sol. (a) **38**, 103 (1976).
- [44] Атомный механизм разрушения. Материалы Междунар. конф. по вопросам разрушения. США (1959). М. (1963). 664 с.