

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ

Том 25

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

МОСКВА · 1989

УДК 539.32; 541.124.7

Сахаров Л. Г.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ТУГОПЛАВКИХ ВЕЩЕСТВ

Развитие машиностроения требует создания конструкционных материалов, сохраняющих высокие значения прочности при максимально возможных температурах эксплуатации. Среди особо тугоплавких соединений и элементов наиболее перспективны для создания такого рода материалов нитрид и оксид алюминия, нитрид и карбид кремния, карбид бора, частично стабилизированный оксид циркония и сиаконы [1]. Представляет интерес сравнение значений теоретической прочности тугоплавких веществ при высоких температурах с целью выявления тех из них, которые наряду с названными могли бы быть рекомендованы для углубленных исследований возможности получения на их основе высокотемпературных конструкционных материалов.

Вопросам вычисления теоретической прочности материалов на основе анализа потенциала двухчастичного взаимодействия посвящен ряд работ [2—6]. Задача определения температурной зависимости теоретической прочности рассматривалась в [7], где показано, что теоретическая прочность линейно уменьшается с ростом квадрата средней амплитуды атомных колебаний в твердом теле.

В настоящей работе предложен метод вычисления температурной зависимости теоретической прочности на разрыв на основе анализа функции изменения потенциальной энергии $\Delta U(x)$ твердого тела от относительного удлинения $x = (l - l_0)/l_0$, где l_0 и l — линейные размеры тела в состоянии равновесия и под действием внешней силы соответственно.

Рассмотрим для конкретности цилиндр, изготовленный из одного моля вещества, с площадью сечения S . Его прочность на разрыв соответствует максимальному напряжению, которое возникает в теле при его непрерывном растяжении. Напряжение при относительном удлинении тела x связано с функцией изменения потенциальной энергии следующим образом:

$$\sigma = \frac{1}{Sl} (\partial \Delta U / \partial x) \quad (1)$$

Учитывая, что при малых относительных удлинениях $l \approx l_0$ и $S \times l$ равно объему 1 моля $V_m = Sl = M/\rho$, где M — молекулярная масса и ρ — плотность, прочность на разрыв равна

$$\sigma_b = \frac{\rho}{M} \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial x} \right)_{x=x_{\max}} \quad (2)$$

где x_{\max} — относительное удлинение, которому соответствует максимальное напряжение при растяжении.

Рассмотрим основные соотношения, связывающие функцию изменения потенциальной энергии $\Delta U(x)$, конкретный вид которой нам, вообще говоря, неизвестен, с физико-химическими и механическими свойствами, известными из эксперимента. Предположим также, что зависимость изменения потенциала межатомного взаимодействия от относительного изменения межатомного расстояния $x = (r - r_0)/r_0$, где r_0 и r — средние межатомные расстояния в твердом теле при абсолютном нуле без нагрузки и под нагрузкой соответственно, совпадает с точ-

ностью до коэффициента, равного эффективному числу связей в направлении растяжения, с функцией $\Delta U(x)$.

Исходя из общего вида функции $\Delta U(x)$ можно записать

$$\Delta U(0) = 0 \quad (3)$$

$$(\partial \Delta U / \partial x)_{x=0} = 0 \quad (4)$$

Соотношение (4) выражает положение о наибольшей энергетической выгоде равновесного состояния. Исходя из закона Гука и соотношения (1), запишем

$$\frac{\rho}{M} (\partial \Delta U / \partial x)_{x \rightarrow 0} = Ex \quad (5)$$

где E — модуль упругости. Функция $\Delta U(x)$ может быть связана с коэффициентом теплового линейного расширения следующим образом:

$$\alpha = (dy/dT) = \frac{C_p}{3} (\partial \lambda_T / \partial \Delta U) (\partial y / \partial \lambda_T) \quad (6)$$

где $y = (l_0(T) - l_0) / l_0$, $l_0(T)$ — равновесная длина при температуре T , C_p — теплоемкость при температуре T , а значение $\partial y / \partial \lambda_T$ определяется по правилу дифференцирования неявных функций из уравнения

$$\Delta U(\lambda_T + y) - \Delta U(-\lambda_T + y) = 0 \quad (7)$$

где λ_T — средняя амплитуда тепловых колебаний атомов, отнесенная к межатомному расстоянию.

Предположим также в согласии с [8], что относительное удлинение x_{\max} , соответствующее максимуму разрывного напряжения и определяемое из соотношения

$$(\partial^2 \Delta U / \partial x^2)_{x=x_{\max}} = 0 \quad (8)$$

отвечает изменению потенциальной энергии тела, переводящему его при увеличении температуры в иное фазовое состояние (точке плавления, сублимации). Отсюда

$$\Delta U(x_{\max}) = \Delta H_0(T_0) / 3 \quad (9)$$

где $\Delta H_0(T_0)$ — изменение энтальпии при нагревании тела от абсолютного нуля до температуры фазового перехода T_0 . Здесь и в формуле (6) коэффициент $1/3$ выражает тот факт, что тепловая энергия распределяется по трем степеням свободы колебаний атомов.

Исходя из взаимно независимых уравнений (3) — (9), можно определить коэффициенты в функции $\Delta U(x)$, заданной в явном виде, например как потенциал Ми или Морзе. Поскольку значения x_{\max} обычно достаточно малы (0,1—0,3), функцию $\Delta U(x)$ можно представить как степенной ряд типа ряда Маклорена. Ограничиваясь членами разложения не выше четвертого, можно записать в явном виде

$$\Delta U(x) = ax^2 + bx^3 + cx^4 \quad (10)$$

где коэффициенты a , b определяются из соотношений (5) — (7) и равны

$$a = EM / 2\rho \quad (11)$$

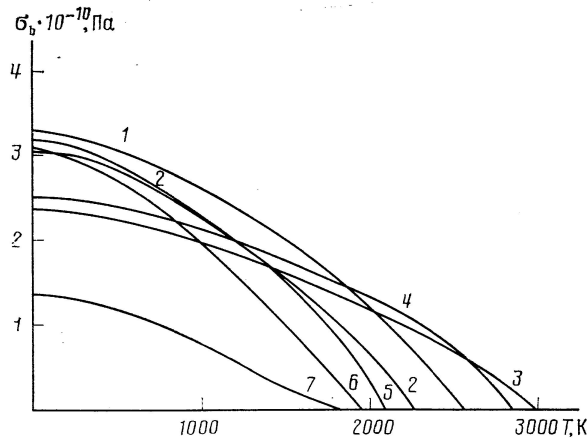
$$b = - \left(\frac{\alpha}{C_p} \right)_T \frac{E^2 M^2}{\rho^2} \quad (12)$$

а коэффициент c находится в результате решения уравнений (8) и (9), которые в явном виде можно записать следующим образом:

$$\Delta H_0(T_0) = 2,5ax_{\max}^2 + 1,5bx_{\max}^3 \quad (13)$$

$$c = - (a + 3bx_{\max}) / 6x_{\max}^4 \quad (14)$$

При высоких температурах в качестве модели твердого тела возьмем кристалл, у которого атомы находятся в крайних средних отклонениях от равновесного положения при данной температуре, с равным чис-



Температурные зависимости теоретической прочности на разрыв для наиболее распространенных керамик: SiC (1), AlN (2), ZrO₂ (3), MgO (4), Al₂O₃ (5), Si₃N₄ (6), SiO₂ (7)

лом положительных и отрицательных отклонений. Эта модель в неявном виде используется при выводе значения коэффициента теплового расширения. Величины средних межатомных отклонений λ_T^+ и λ_T^- в крайних положениях термических колебаний при температуре T можно вычислить, решая уравнение

$$\Delta H_0(T)/3 = ax^2 + bx^3 + cx^4 \quad (15)$$

где $\Delta H_0(T)$ — изменение энтальпии при нагревании тела от абсолютно нуля до T , а напряжение, возникающее при растяжении $\sigma_T(x)$ при температуре T , определяется по формуле

$$\sigma_T(x) = 1/2 \frac{\rho}{M} \frac{\partial}{\partial x} [U(\lambda_T^+ + x) + U(\lambda_T^- + x)] \quad (16)$$

где λ_T^+ и λ_T^- — корни уравнения (15).

Предположим, что разрушение при температуре T происходит при таком относительном удлинении x_m , при котором средняя энергия атомов при положительных отклонениях от равновесия станет равной критической $\Delta H_0(T_0)/3$. Величина критического относительного удлинения вычисляется тогда как положительный корень уравнения

$$[\Delta H_0(T_0) - \Delta H_0(T)]/3 = ax_m^2 + bx_m^3 + cx_m^4 \quad (17)$$

а прочность — подстановкой найденного значения x_m в уравнение (16).

На рисунке представлены температурные зависимости теоретической прочности, вычисленной по данному методу на основании справочных данных [9—14] для наиболее распространенной керамики. Следует отметить, что полная потеря прочности происходит до температуры плавления, что согласуется с данными испытаний прочности реальной керамики [9, 10, 13].

Результаты сравнения теоретической прочности, представленные в таблице для различных тугоплавких соединений, показали, что наиболее распространенная керамика не всегда обладает наибольшими значениями теоретической прочности и ее выбор в качестве основы для разработки высокотемпературной керамики часто обусловлен низкой себестоимостью, химической и термической устойчивостью и технологическими соображениями. В то же время для ответственных деталей, эксплуатирующихся в нейтральной среде при особо высоких температурах, необходимо обратить внимание на такие соединения, как TaC, NbC,

Теоретические прочности на разрыв ($\sigma_b \cdot 10^{-10}$, Па), вычисленные по формулам (11)—(17) для наиболее прочных соединений при высоких температурах

Соединение	σ_b	Соединение	σ_b	Соединение	σ_b	Соединение	σ_b
0 К		1000 К		1500 К		2500 К	
Алмаз	12,19	Алмаз	11,11	Алмаз	10,12	Алмаз	6,67
BN	6,20	BN	4,97	BN	3,84	TaC	2,87
WC	4,83	TiB ₂	4,05	TaC	3,61	NbC	2,26
TiB ₂	4,81	TaB ₂	4,02	TaB ₂	3,48	HfC	2,23
TaN	4,80	WC	3,86	TiB ₂	3,43	HfB ₂	1,68
B ₄ C	4,24	W ₂ B ₅	3,83	NbC	3,40	TiC	1,55
HfB ₂	4,12	TaN	3,80	HfC	3,23	TiN	1,50
W ₂ B ₅	4,01	TaC	3,77	HfB ₂	3,19	TaB ₂	1,49
HfC	3,89	NbC	3,74	W ₂ B ₅	3,14	BN	1,45
TaC	3,86	HfB ₂	3,70	WC	3,03	TiB ₂	1,37
Os	3,82	B ₄ C	3,58	TaN	3,01	Re	1,36
YN	3,79	HfC	3,56	TiC	2,93	ZrB ₂	1,27
HfN	3,69	TiN	3,38	TiN	2,90	HfN	1,26
SmB ₆	3,68	SmB ₆	3,34	NdB ₆	2,83	Os	1,15
Re	3,59	TiC	3,31	B ₄ C	2,77	ZrN	0,87
NdB ₆	3,54	NdB ₆	3,29	SmB ₆	2,74	ThO ₂	0,83
ZrB ₂	3,49	YN	3,27	Re	2,67	WC	0,81
VC	3,47	HfN	3,26	Os	2,66	YN	0,68
W	3,41	Os	3,23	ZrB ₂	2,56	UO ₂	0,66
Ir	3,39	Re	3,14	Mo ₂ C	2,44	ZrO ₂	0,45
LaB ₆	3,38	ZrB ₂	3,01	LaB ₆	2,43	MgO	0,43

HfC, HfB₂, TiC, TiN, TaB₂, которые сохраняют высокие значения теоретической прочности вплоть до 2500 К.

С помощью предложенного метода можно также вычислять температурные зависимости модуля упругости E и коэффициента термического расширения α , что важно для оценки сочетаемости различных соединений в высокотемпературных композиционных материалах, а также устойчивости высокотемпературных покрытий.

ВЫВОДЫ

Предложен метод определения температурной зависимости теоретической прочности тугоплавких веществ на основе анализа функции изменения потенциальной энергии тела от относительного удлинения, вычисленной, исходя из экспериментальных данных по модулю упругости, коэффициенту термического расширения, плотности, температурной зависимости теплоемкости и температуре плавления.

Список литературы

- Кулик О. П., Денисенко Э. Т., Крот О. И. Высокотемпературная конструкционная керамика. Получение и свойства: Препринт № 2. Киев: ИПМ АН УССР, 1985. 10 с.
- Изотов А. Д., Лазарев В. Б. Разрушение керамики при высокоскоростном нагружении с точки зрения физической химии//Журн. физ. химии. 1986. Т. 55. № 1. С. 192—196.
- Изотов А. Д., Лазарев В. Б., Жаворонков Н. М. Межатомные взаимодействия и ударная стойкость твердых тел при высокоскоростных деформациях//Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 6. С. 1401—1405.
- Изотов А. Д., Лазарев В. Б. Теоретическая прочность керамических материалов//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 5. С. 706—711.
- Kelly A. Strong solids. L.: Oxford Univ. Press., 1966. 263 p.
- Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 279 с.
- Zwicky F. Die Reißfestigkeit von Steinsalz//Phys. unserer Zeit. 1923. Bd. 24. № 6. S. 131—137.
- Осипов К. А. Связь теоретической прочности и скорости движения трещин при хрупком разрушении металлов с их термодинамическими параметрами плавления//Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 3. С. 657—660.

9. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений/Под ред. Косолаповой Т. Я. М.: Metallurgy, 1986. 928 с.
10. Физико-химические свойства окислов/Под ред. Самсонова Г. В. М.: Metallurgy, 1969. 456 с.
11. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наук. думка, 1982. 286 с.
12. Войтович Р. Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики. Киев: Наук. думка, 1971. 220 с.
13. Керамика из высокоогнеупорных окислов/Под ред. Полубояринова Д. Н., Попильского Р. Я. М.: Metallurgy, 1977. 304 с.
14. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. 351 с.

Институт машиноведения
им. А. А. Благонравова
Академии наук СССР, Ленинградский филиал

Поступила в редакцию
27.IV.1987