

PACS: 62.20.Fe, 81.40.Lm

А.А. Рыжиков

О ПРИРОДЕ ХЛАДНОЛОМКОСТИ МЕТАЛЛОВ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 1 июля 2002 года

На основе представлений о механическом воздействии на металл как о возбуждении и рассеивании в нем неравновесных колебаний кристаллической решетки (динамических фононов) показано, что хладноломкость является следствием резкого увеличения сил межатомного взаимодействия, обусловленного зависимостью их величины от тепловых и неравновесных колебаний решетки.

Хладноломкость металлов и сплавов – это резкая, порой катастрофическая потеря прочности и пластичности материала, проявляющаяся в его хрупком разрушении и наступающая при понижении температуры T до некоторого критического значения T_x . Это явление наблюдается во всех технических металлах, за исключением имеющих ГЦК-решетку. В отличие от хладостойких, металлы, склонные к низкотемпературному охрупчиванию, имеют высокие значения модуля упругости Юнга, пределов прочности σ_b и текучести σ_T , напряжения течения дислокаций [1–6]. При $T \leq T_x$ отмечается резкое возрастание этих величин, что связывают с особенностями пластической деформации и изменением высоты барьеров Пайерлса при низких температурах [4,5].

Характеристики прочности, как и высота барьеров Пайерлса, определяются силами межатомного взаимодействия. В работах [3–10] показано, что существует определенная связь между низкотемпературным охрупчиванием металлов и изменениями сил межатомного сцепления.

Представляет интерес произвести для различных металлов оценку прочности равновесной межатомной связи и ее изменений при разных температурах.

Для реальных металлов нахождение политерм сил сцепления между атомами является сложной задачей. Чтобы ее упростить и сделать единым подход к вычислению прочности связи для металлов с различным типом решетки, предварительно введем некоторые допущения.

Во-первых, строение кристаллов с ОЦК- или ГЦК-структурой будем представлять в виде набора не элементарных ячеек, а ячеек Вагнера–Зейтца, аппроксимированных в сферы, каждая из которых содержит только одну час-

тицу. Во-вторых, будем использовать одномерную модель твердого тела.

Диаметр сферы составляет

$$d = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi n}} a,$$

где a – параметр кристаллической решетки с числом атомов n (для ОЦК-решетки $n = 2$, для ГЦК – $n = 4$).

В рамках сделанных допущений прочность равновесной межатомной связи можно представить выражением

$$\sigma_{св} = \frac{F}{S} = \frac{1}{S} \frac{d(-E_0 + E_T)}{dx} = \frac{\frac{dE_T}{dT} \frac{dT}{dx}}{\frac{\pi d^2}{4}},$$

где $F = dE/dx$ – сила межатомного взаимодействия; E_0 – энергия межатомного взаимодействия при $T = 0$; E_T – энергия тепловых колебаний; $S = \pi d^2/4$ – площадь поперечного сечения ячейки Вигнера–Зейтца диаметром d .

В этом выражении производная по температуре dE_T/dT является теплоемкостью при постоянном давлении C_p , а dT/dx обратно пропорциональна коэффициенту теплового расширения α (при малых ΔT , когда $\alpha = \text{const}$):

$$\frac{dT}{dx} = \frac{1}{d\alpha}.$$

Для нахождения температурных зависимостей $\sigma_{св}$ будем использовать экспериментальные значения C_p и α . Приводимые в [11–13] значения C_p относятся к одному молю вещества, поэтому, переходя к атомной теплоемкости и учитывая только одно из шести равновозможных направлений теплового смещения атома, необходимо перед C_p ввести множитель $1/(6N_A)$, где N_A – число Авогадро. Кроме этого, следует учесть, что при тепловом воздействии кристаллическая решетка может поглотить только третью часть от максимальной энергии фононов [14].

Тогда после подстановки необходимых физических величин и их численных значений прочность связи можно представить выражением

$$\sigma_{св} = \frac{2C_p}{9\pi d^3 N_A \alpha} = 0,117 \frac{C_p}{d^3 \alpha} \text{ (ГПа)}, \quad (1)$$

где размерности входящих величин следующие: $[C_p] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; $[d] = \text{нм}$; $[\alpha] = 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Полученное соотношение связывает прочностные характеристики металла с его теплоемкостью и коэффициентом теплового расширения. На подобную связь впервые обратил внимание С.Н. Журков в работе [8], изучая роль термофлуктуационного фактора в разрушении твердых тел при высоких температурах.

Построенные температурные зависимости теоретической прочности межатомной связи для разных металлов (рис. 1) смещены в сторону более высоких значений по сравнению с экспериментально измеренным пределом прочности σ_B и превышают его величину в среднем в 10–100 раз. Это можно объяснить примитивностью использованной модели и более значительным влиянием структурных дефектов на механические свойства, чем на теплофизические.

Тем не менее на полученных зависимостях σ_{CB} наблюдается ряд закономерностей, отражающих свойства металлов при различных температурах и коррелирующих с опытными результатами σ_B и σ_T , что следует из сопоставления данных, приведенных на рис. 1, и экспериментальных зависимостей σ_B для некоторых металлов (рис. 2).

Полученные зависимости σ_{CB} от T (см. рис. 1) указывают на то, что особенно чувствительными к низкотемпературной хрупкости являются вольфрам, хром, молибден, так как для них характерно резкое возрастание σ_{CB} , наступающее при температурах на 150–

σ_{CB} , ГПа

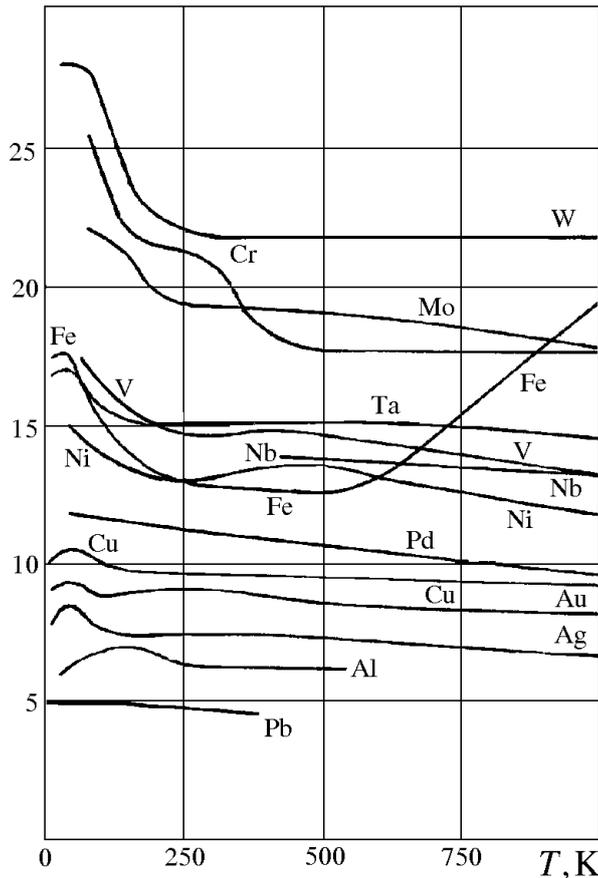


Рис. 1. Температурные зависимости прочности межатомной связи σ_{CB} , рассчитанные по уравнению (1)

250 К выше, чем у остальных металлов с ОЦК-решеткой. Нехладноломкие металлы с ГЦК-решеткой имеют низкие значения прочности межатомных связей и скорости ее температурного изменения, что обуславливает высокую пластичность таких металлов в широком диапазоне температур. Железо, занимая промежуточное положение среди остальных металлов, при $T > 500$ К проявляет необычное возрастание σ_{CB} . Это можно объяснить влиянием на теплоемкость, тепловое расширение и, следовательно, на прочность связи полиморфного α - γ -превращения, а также воздействием магнонов на процессы рассеивания фононов при приближении к температуре Кюри T_C . В соответствии с уве-

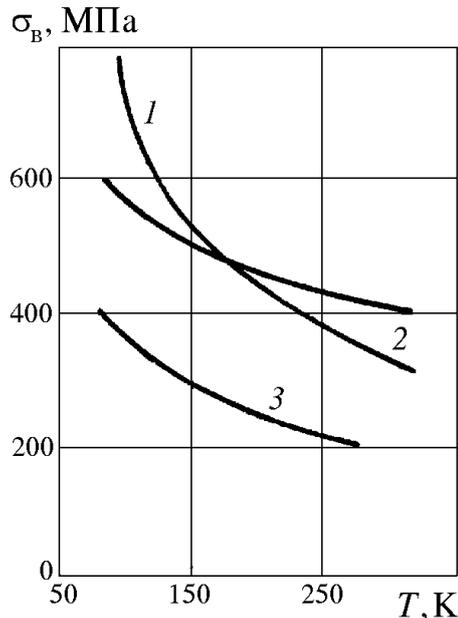


Рис. 2. Изменения предела прочности Fe (1), Ni (2), Cu (3) в зависимости от температуры испытания [4]

личением $\sigma_{св}$ по мере повышения температуры изменяются и механические свойства железа. Падение ударной вязкости при температуре выше 500 К для чистого железа отмечается, в частности, в работе [15].

На вклад магнонов в процессах рассеивания тепловой энергии указывает и то, что в области T_c наблюдается незначительное возрастание $\sigma_{св}$ и в никеле. Переход из пара- в антиферромагнитное состояние при температурах вблизи точки Нееля $T_N = 310$ К в хrome также вызывает изменения в величине прочности связи.

Кроме указанных особенностей, почти у всех металлов после возрастания прочности при понижении температуры наблюдается падение значений $\sigma_{св}$. Такие низкотемпературные аномалии прочности, обнару-

женные экспериментально во многих металлах и сплавах и связанные с особенностями пластической деформации в областях кристаллов с эффективными локальными препятствиями [16], можно объяснить и с позиций теории теплоемкости твердых тел и их термического расширения.

Теплоемкость и термическое расширение являются аддитивными функциями, которые должны рассматриваться как суммы вкладов от рассеивания на кристаллической решетке (фононах), свободных электронах, магнонах и т.п. Для металлов в области низких температур электронный вклад в рассеивание упругой энергии становится сравнимым с решеточным и при $T \ll 0$ является преобладающим. Поскольку C_p и α есть функции свободной энергии кристаллов, то изменения энергии при низких температурах и вызывают аномалии на зависимостях $\sigma_{св}$ от T . Иными словами, при низких температурах внесенная в металл упругая энергия рассеивается не только на фононах, но и на электронах, нарушая строение в электронной подсистеме и тем самым периодичность в расположении атомных островов.

Таким образом, хладноломкость является следствием резкого возрастания при понижении температуры пределов текучести, прочности и высоты барьеров Пайерлса, что обусловлено ростом сил межатомного взаимодействия, особенно в металлах с ОЦК-структурой.

Анализ полученных результатов приводит к выводу о том, что механические характеристики, как и многие другие физические свойства, являются аддитивной функцией, зависящей не только от кристаллического строения и дефектности металлов, но и от динамики решетки, взаимодействия электронов между собой и с полем решетки.

Представления о связи механических свойств с теплофизическими ис-

пользуем для вычисления температур, ниже которых возможно охрупчивание металлов. При этом будем считать, что при диссипации тепловая (равновесная) и подводимая механическая (неравновесная) энергии распространяются в твердом теле в виде упругих волн [17].

При пластической деформации и разрушении твердого тела подводимая энергия расходуется на преодоление атомами потенциальных барьеров и образование межатомных разрывов. В одномерной модели твердого тела разрыв происходит, если растягивающая сила $F_{\max} = f\Delta x_{\max}$, где f – постоянная квазиупругой силы, Δx_{\max} – смещение атомов, при котором связь между ними обрывается.

Согласно [14,18] при температурах намного ниже температуры плавления твердого тела разрыв связи может произойти при Δx_{\max} , равном около 6% межатомного расстояния d . Следовательно, в таком приближении энергия разрыва составляет

$$E_p = \frac{f\Delta x_{\max}^2}{2} = 1,8 \cdot 10^{-3} f d^2.$$

Упругие волны в твердом теле, вне зависимости от способа их возбуждения, являются единичными колебаниями упругого континуума. Поэтому процессы рассеивания упругой энергии, равновесной и неравновесной, будем рассматривать с помощью фононов, предположив, что при механическом воздействии в твердом теле возникают неравновесные (динамические) колебания, которые по своей природе не отличаются от тепловых, но характеризуются большими амплитудами и имеют энергию E_d .

Тогда работа внешних сил при разрыве межатомной связи в результате поглощения упругой энергии не должна быть меньше введенного значения E_p . При этом закон сохранения энергии в процессах рассеивания динамических фононов с энергией E_d и образования разрывов можно представить неравенством $E_d \geq E_p$.

В рассеивании упругой энергии участвуют преимущественно фононы с максимальной энергией E_{\max} , и кристаллическая решетка может поглотить только треть этой энергии [14,19]. Тогда, учитывая, что с точностью до энергии нулевых колебаний решетки энергия фононов, в том числе и динамических, равна [14]:

$$E_d = \frac{1}{3} E_{\max} = \frac{k\theta}{3[\exp(\theta/3T) - 1]},$$

преобразуем выражение для закона сохранения энергии:

$$\frac{k\theta}{3[\exp(\theta/3T) - 1]} \geq 1,8 \cdot 10^{-3} f d^2, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; θ – характеристическая температура Дебая; T – температура металла.

Из выражения (2) можно определить температуру, выше которой при внешнем воздействии на твердое тело колебания в нем становятся настолько интенсивными, что в зонах распространения упругих волн атомы способны

преодолеть потенциальные барьеры. При этом выполняются условия для образования, размножения или перемещения межатомных разрывов, т.е. для протекания скольжения, генерирования и движения вакансий и дислокаций.

Очевидно, при этой температуре возможны изменения в характере пластической деформации металла, а также и его разрушения, поскольку именно значительным различием в числе разорванных связей характеризуются микроскопические особенности строения вязких и хрупких изломов.

Как видно из схемы на рис. 3, вследствие различия в температурных зависимостях энергий межатомного разрыва E_p и подводимой E_d только при $T > T_1$ под действием приложенной нагрузки в металле возможно образование большого множества единичных и независимых разрывов и их слияние в микротрещины.

При температурах ниже T_1 подводимой энергии уже недостаточно для образования многочисленных разрывов и они возможны только в искаженных областях кристалла, т.е. в зонах сосредоточения дефектов, где связи ослаблены. При образовании разрывов в дефектных областях смещение атомов вызывает согласованное с ним движение прилегающих атомов совершенного кристалла, где в силу того, что $E_d < E_p$, отсутствуют условия для независимого перемещения атомов и образования разрывов за счет рассеивания упругой энергии. Поэтому при $T < T_1$ атомы дефектной зоны при своем отклонении в некотором направлении увлекают соседние атомы в том же направлении, что способствует распространению трещины, зародившейся в дефектной области. Очевидно, только при $T < T_1$ на поверхности излома металла в заметной мере могут проявляться результаты действия кооперативных эффектов (пакетное движение ансамбля атомов), таких как двойникование, расслоение по плоскостям спайности и скольжения, растрескивание металла в локальных дефектных зонах при незначительной деформации. Ввиду сказанного общее число межатомных разрывов, собственно и формирующих поверхность разрушения, и величина общей затраченной на их образование энергии должны

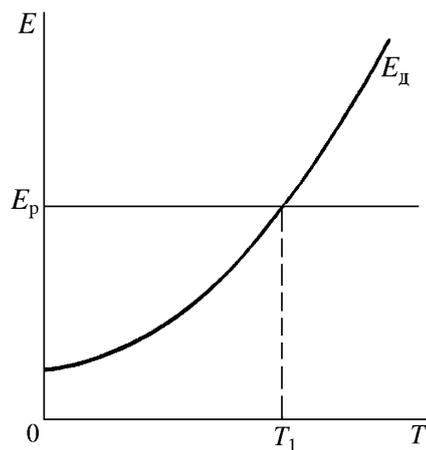


Рис. 3. Схема температурных зависимостей энергии межатомного разрыва E_p и энергии динамических фононов E_d

качественно различаться при температурах выше и ниже T_1 .

Для оценки температур качественного изменения механических свойств в различных металлах будем учитывать акустические колебания, причем только продольные, которые вызывают изменение объема кристалла. Поэтому дисконтинуум будем представлять в виде аппроксимированных в сфере ячеек Вигнера–Зейтца, содержащих только по одной частице.

В этом случае для линейной цепочки частиц с массами M и расстоянием между ними d закон дисперсии имеет вид [19]:

$$\omega = 2 \left(\frac{f}{M} \right)^{1/2} \sin \frac{dq}{2},$$

где волновой вектор нормальных колебаний решетки равен $q = 2\pi/\lambda$ (λ – длина волны).

На границе первой зоны Бриллюэна, для которой $q_{\max} = 2\pi/\lambda_{\min} = \pi/d$, частота максимальна: $\omega_{\max} = 2(f/M)^{1/2}$.

С другой стороны, в твердом теле не существуют фононы с частотой больше, чем $\omega_{\max} = k\theta/\hbar$ (\hbar – постоянная Планка, деленная на 2π). Представив каждую частицу совокупностью трех гармонических осцилляторов, можно найти квазиупругую постоянную на каждую степень свободы из равенства

$$6 \left(\frac{f}{M} \right)^{1/2} = \frac{k\theta}{\hbar}.$$

Подставив численные значения и выразив массу в атомных единицах массы (а.е.м.), получим выражение для постоянной f :

$$f = \frac{\pi^2 k^2 \theta^2 M}{9\hbar^2} = 7,903 \cdot 10^{-7} \theta^2 M \text{ (Н/м)}.$$

Искомую температуру найдем после подстановки f и d в выражение (2) и преобразования его:

$$T_1 \geq \frac{\theta}{3 \ln \left(\frac{325197}{\theta M d^2} + 1 \right)} \text{ (К)}, \quad (3)$$

В выражении (3) межчастичное расстояние (в нм) для решетки ОЦК соответствует значению $d = 0,9847a$, для ГЦК – $d = 0,7816a$. Необходимые данные для расчета T_1 и его результаты приведены в таблице. Там же для различных металлов указаны опытные значения порога хладноломкости T_x и точек перегиба T_{Π} на температурных зависимостях пределов прочности σ_B и текучести σ_T [11].

Таблица

Расчетные и экспериментальные значения температур (в К) аномального изменения механических свойств металлов

Металл	Тип решетки	M , а.е.м.	θ , К	d , нм	T_1	T_x	$T_{\Pi\sigma_B}$	$T_{\Pi\sigma_T}$
W	ОЦК	183,8	400	0,3117	360	470	400	400
Cr		51,996	630	0,2840	260	470	–	300
Mo		95,94	450	0,3099	260	470	300	300
Fe		55,85	470	0,2823	170	200	170	180
Ta		180,947	230	0,3255	140	70	70	70
V		50,9415	335	0,2993	100	70	120	100
Nb		92,9064	250	0,3250	100	70	70	120
Ni		58,70	390	0,2754	120	–	80	160
Pd	106,4	270	0,3041	110	–	80	–	

Al	ГЦК	26,9815	380	0,3165	90	–	70	–
Cu		63,55	310	0,2825	90	–	80	120
Ag		107,868	212	0,3194	80	–	70	–
Au		196,966	160	0,3188	80	–	–	–
Pb		207,2	90	0,3869	40	–	40	20

Как следует из сопоставления данных, расчетные значения температур возможного изменения в процессах пластической деформации и характере разрушения в различных металлах удовлетворительно согласуются с экспериментальными измерениями T_x , σ_B и σ_T .

Таким образом, представляя механическое воздействие на металл как возбуждение и рассеивание в нем неравновесных колебаний кристаллической решетки (динамических фононов), можно оценить температуры качественного изменения механических свойств различных металлов. Эти расчетные температуры, определяемые через фундаментальные постоянные и характеристики металлов (параметр кристаллической решетки, атомную массу, температуру Дебая), имеют наиболее высокие значения у металлов с ОЦК-решеткой, прежде всего у вольфрама, хрома и молибдена. Удовлетворительное совпадение расчетных результатов с экспериментальными позволяет сделать вывод о том, что хладноломкость является следствием резкого увеличения сил межатомного взаимодействия, обусловленного зависимостью их величины от тепловых и неравновесных колебаний решетки, энергия которых экспоненциально зависит от температуры.

1. *А.Ф. Иоффе*, Избранные труды. Т. 1. Механические и электрические свойства кристаллов, Наука, Ленинград (1974).
2. *Р. Хоникомб*, Пластическая деформация металлов, Мир, Москва (1972).
3. *В.М. Финкель*, Физика разрушения, Металлургия, Москва (1970).
4. *В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов*, Физические основы прочности тугоплавких металлов, Наукова думка, Киев (1975).
5. *В.И. Владимиров*, Физическая природа разрушения металлов, Металлургия, Москва (1984).
6. *А.А. Пресняков*, Хладноломкость, Наука, Алма-Ата (1967).
7. *В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский*, Кинетическая природа прочности твердых тел, Наука, Москва (1974).
8. *С.И. Журков*, ФТТ **22**, 3344 (1980).
9. *Р.Л. Салганик, А.И. Слуцкер, Х.К. Айдаров*, ДАН СССР **274**, 1362 (1984).
10. *И.Г. Грабар*, Изв. АН СССР, Металлы № 3, 119 (1989).
11. *Свойства элементов*, Справочник, Ч. 1, Металлургия, Москва (1976).
12. *С.И. Новикова*, Тепловое расширение твердых тел, Наука, Москва (1974).
13. *Таблицы физических величин*, Справочник, Атомиздат, Москва (1976).
14. *Г.С. Жданов*, Физика твердого тела, Изд-во МГУ, Москва (1961).
15. *Э. Гудремон*, Специальные стали, Т. 1, Металлургиздат, Москва (1959).
16. *В.И. Доценко, А.И. Ландау, В.В. Пустовалов*, Современные проблемы низкотемпературной пластичности материалов, Наукова думка, Киев (1987).
17. *Ч. Киттель*, Введение в физику твердого тела, Наука, Москва (1972).
18. *Я.И. Френкель*, Введение в теорию металлов, Наука, Ленинград (1971).
19. *Дж. Займан*, Принципы теории твердого тела, Мир, Москва (1974).

A.A. Ryzhikov

ON THE NATURE OF COLD BRITTLENESS OF METALS

Mechanical action on metal is represented as excitation and scattering of dynamic phonons in it. It is established that cold brittleness is a consequence of increasing the interatomic interaction forces. The magnitude of this increasing depends on thermal and non-equilibrium oscillations of the lattice.

Fig. 1. Temperature dependences of interatomic bond strength $\sigma_{\text{н}}^{\text{а}}$ calculated by eqn (1)

Fig. 2. Changes in the ultimate strength of Fe (1), Ni (2), Cu (3) as a function of testing temperature [4]

Fig. 3. A scheme of temperature dependences for the energy of interatomic rupture E_{p} and energy of dynamic phonons $E_{\text{д}}$