

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  $\sigma_b$  и текучести  $\sigma_T$ , 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  $\alpha$  (при малых  $\Delta T$ , когда  $\alpha = \text{const}$ ):

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

Для нахождения температурных зависимостей  $\sigma_{св}$  будем использовать экспериментальные значения  $C_p$  и  $\alpha$ . 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  $\sigma_B$  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  $\sigma_{CB}$  наблюдается ряд закономерностей, отражающих свойства металлов при различных температурах и коррелирующих с опытными результатами  $\sigma_B$  и  $\sigma_T$ , что следует из сопоставления данных, приведенных на рис. 1, и экспериментальных зависимостей  $\sigma_B$  для некоторых металлов (рис. 2).

Полученные зависимости  $\sigma_{CB}$  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  $\sigma_{CB}$ , наступающее при температурах на 150–

$\sigma_{CB}$ , ГПа

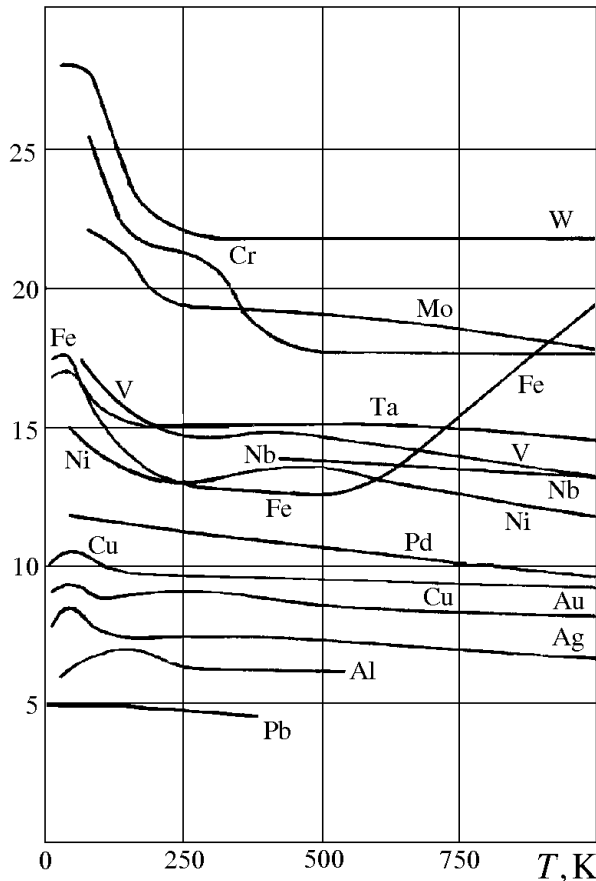


Рис. 1. Температурные зависимости прочности межатомной связи  $\sigma_{CB}$ , рассчитанные по уравнению (1)

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  $\sigma_{CB}$ . Это можно объяснить влиянием на теплоемкость, тепловое расширение и, следовательно, на прочность связи полиморфного  $\alpha$ - $\gamma$ -превращения, а также воздействием магнонов на процессы рассеивания фононов при приближении к температуре Кюри  $T_C$ . В соответствии с уве-

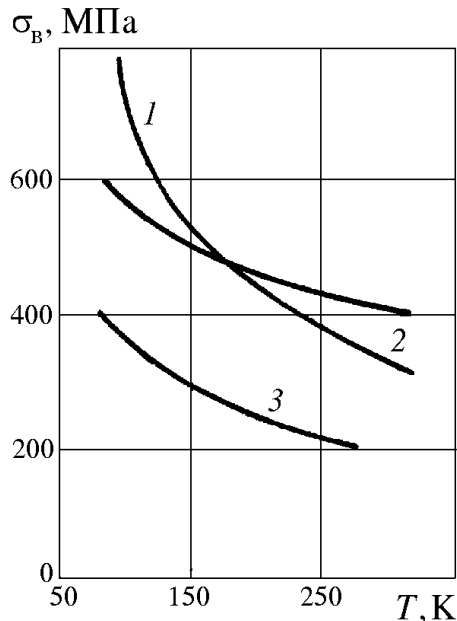


Рис. 2. Изменения предела прочности Fe (1), Ni (2), Cu (3) в зависимости от температуры испытания [4]

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, обнаруженные 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  $\alpha$  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,  $\Delta x_{\max}$  – смещение атомов, при котором связь между ними обрывается.

Согласно [14,18] при температурах намного ниже температуры плавления твердого тела разрыв связи может произойти при  $\Delta x_{\max}$ , 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;  $\theta$  – характеристическая температура Дебая;  $T$  – температура металла.

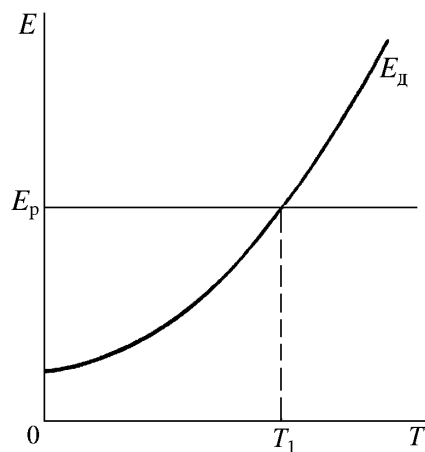
Из выражения (2) можно определить температуру, выше которой при внешнем воздействии на твердое тело колебания в нем становятся настолько интенсивными, что в зонах распространения упругих волн атомы способны

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  $q = 2\pi/\lambda$  ( $\lambda$  – 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  $2\pi$ ). 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  $T_{\Pi}$  на температурных зависимостях пределов прочности  $\sigma_B$  и текучести  $\sigma_T$  [11].

Таблица

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

Металл	Тип решетки	$M$ , а.е.м.	$\theta$ , 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  $T_x$ ,  $\sigma_B$  и  $\sigma_T$ .

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  $E_{\text{p}}$  and energy of dynamic phonons  $E_{\text{д}}$