

JAN BUBLIŃSKI

Katedra Metaloznawstwa

WŁASNOŚCI METALI I STOPÓW W TEMPERATURACH PODZEROWYCH^{x)}1. Wstęp

Rozwój nowoczesnej techniki charakteryzuje się stałym wzrostem zapotrzebowania na materiały konstrukcyjne pracujące w temperaturach odbiegających znacznie od temperatur otoczenia.

Badania przeprowadzane w bardzo niskich temperaturach (ciekłego wodoru lub helu) wykazały, że zagadnienie to staje się bardziej skomplikowane, a interpretacja uzyskanych wyników jest utrudniona.

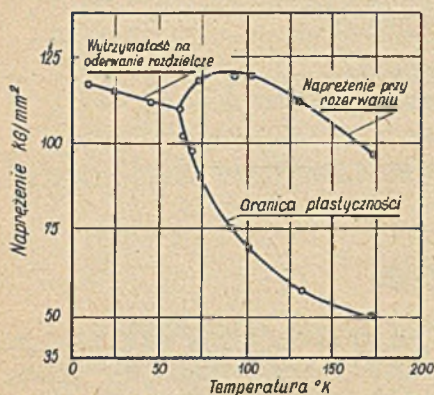
Nowoczesne metody badań metaloznawczych, zwłaszcza w pobliżu 0°K, związane są ściśle z fizyką roztworów stałych. Umożliwiają one określenie własności mechanicznych defektów sieci, rozmieszczenia atomów w roztworach międzywęzłowych, przewodnictwa elektrycznego, własności termoelektrycznych oraz efektów HALLA i NERNSTA. Pomiarы przewodnictwa elektrycznego w niskich temperaturach dają możliwość określenia ilości wtrąceń obcych atomów znacznie dokładniej, aniżeli analizą spektralną.

2. Własności mechaniczne metali w temperaturach kriogenicznych

Z obniżaniem temperatury przeprowadzania próby, własności mechaniczne stali konstrukcyjnej węglowej zmieniają się znacznie, przy czym granica plastyczności wzrasta szybciej, aniżeli wytrzymałość na rozciąganie. Powoduje to również wzrost naprężenia rozrywającego, które osiąga maksymalną wartość w pewnej temperaturze, po czym maleje do wartości równej granicy plastyczności.

^{x)} Część pracy doktorskiej.

Przykładem tego są wyniki uzyskane przez ELDINA i COLLINSA [1] przeprowadzone na próbkach ze stali o zawartości 0,20% C. (Rys.1). W zakresie temperatur od 12 do 62°K próbki wykazywały typowe kruche przekępy, bez śladów przewężenia, przy czym wytrzymałość rozdzielcza zmniejszała się ze wzrostem temperatury.



Rys.1. Wpływ temperatury na właściwości mechaniczne próbek ze stali węglowej 0,2% C. [1]

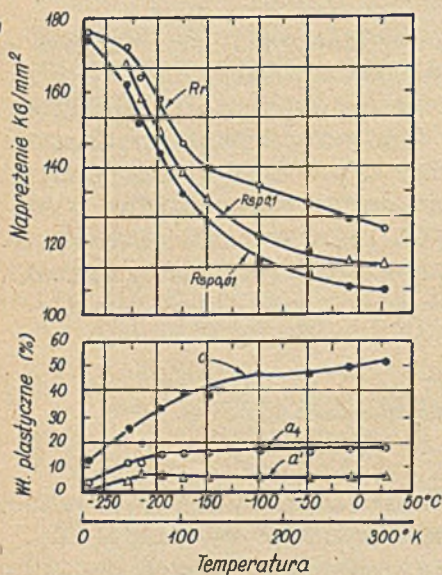
Powyżej 62°K próbki zaczęły się przewężać i można było wyznaczyć zarówno granicę plastyczności, jak i naprężenie rozrywające, jednak do 100°K wszystkie próbki wykazywały przekępy kruche. W temperaturze 104°K pojawiły się w środku powierzchni przekępy ciemne włókniste plamy (objawy pewnej ciągliwości), zaś powyżej 185°K wszystkie przekępy były już ciągliwe.

Na rys.2 [2] przedstawiono wpływ temperatury przeprowadzania próby na właściwości mechaniczne stali, zawierającej:

0,30% C, 0,61% Mn, 0,24% Si, 2,64% Ni, 0,57% Mo i 0,07% V, poddanej obróbce cieplnej:

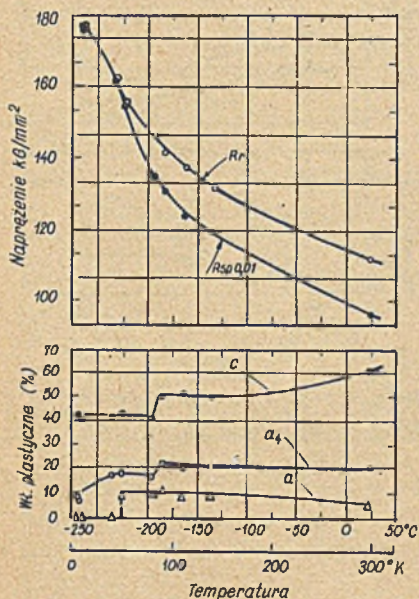
austenityzacji w temperaturze 1090°C przez 2 godz. i oziębieniu w oleju oraz odpuszczaniu w temp. 590°C w czasie 2 godz., z następnym chłodzeniem w powietrzu.

Z przebiegu krzywych wynika, że umowna granica sprężystości $R_{sp0,01}$ i plastyczności $R_{pl0,2}$ wzrastają z obniżaniem temperatury, natomiast właściwości plastyczne obniżają się stopniowo, nie wykazując ostrego przejścia ze stanu ciągliwego w kruchy.



Rys.2. Wpływ temperatury na właściwości mechaniczne i plastyczne, próbek ze stali o zaw.: 0,3% C, 2,64% Ni, 0,57% Mo i 0,07% V, ulepszonych cieplnie [2]

OLLEMAN [3] przeprowadził badania stali o składzie: 0,34%C, 0,38%Mn, 0,26%Si, 1,65%Cr i 3,52%Ni, poddanej austenityzacji w temperaturze 800°C w czasie 1 godz. i oziębieniu w oleju, oraz odpuszczaniu w temperaturze 590°C z chłodzeniem w wodzie.



Rys.3. Wpływ temperatury na własności mechaniczne i plastyczne, próbek ze stali o zaw.: 0,34%C, 3,52%Ni i 1,65%Cr, ulepionych cieplnie [3]

Z rys.3 [3] wynika, że w temperaturze ok. -225°C Rsp 0,01 zbiega się z krzywą Rp, co wskazuje na małą zdolność tej stali do utwardzania się przez zgniot. Własności plastyczne natomiast nie ulegają zmianie w zakresie temperatur od 25 do -185°C, zaś w -269°C stal ta wykazuje przewężenie ok.42% i wydłużenie a_4 ok.9%.

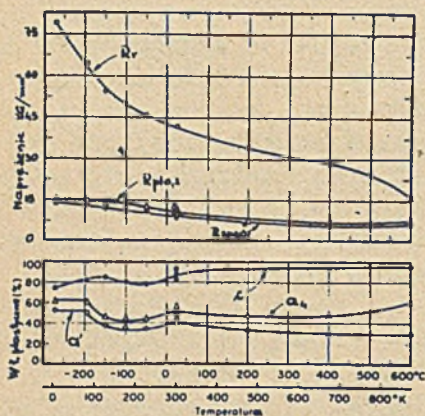
Wyniki badań wytrzymałościowych [2] przeprowadzonych dla czystego niklu w zakresie temperatur od 600 do -269°C, przedstawiono na rys.4.

Jak wynika z przebiegu krzywych Rpl_{0,2} wzrasta - z 7 kg/mm² w temperaturze 600°C do 14 kg/mm² w -269°C, natomiast Rr - z 14 kg/mm² w 600°C do 73 kg/mm² w -269°C.

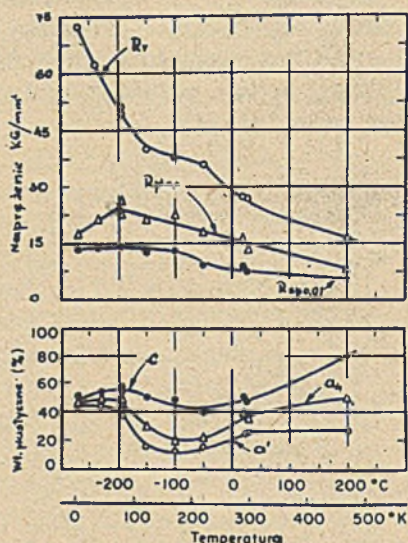
Przewężenie zmniejsza się nieco z obniżeniem temperatury, podczas gdy wydłużenie równomierne i całkowite w zakresie

temperatur 25 do -100°C nieznacznie spada, a następnie wzrasta.

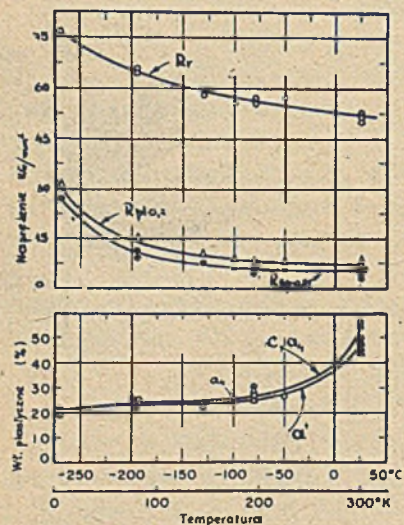
Na rys.5 przedstawiono wyniki badań mechanicznych cyrkonu o sieci heksagonalnej w zakresie temperatur 200 do -269°C. Przy obniżaniu temperatury przeprowadzania próby z 200 do -269°C, Rsp_{0,01} zwiększa się 3-krotnie, Rr - 5-krotnie, zaś Rpl_{0,2} wzrasta stopniowo i osiąga maksimum w -200°C, po czym spada. Stosunek Rpl do Rr wynosi w temperaturze: 200°C: 0,34; w -200°C: 0,265, a w -269°C: 0,175. Przewężenie obniża się w sposób ciągły i osiąga minimum w temperaturze -50°C, następnie ponownie wzrasta i osiąga maksimum w -200°C, po czym znowu nieznacznie maleje.



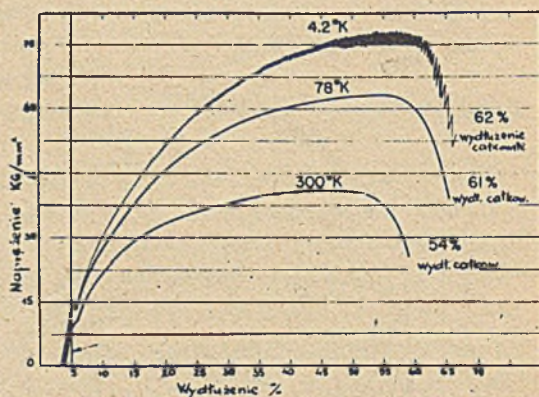
Rys.4. Wpływ temperatury na własności mechaniczne i plastyczne niklu [2]



Rys.5. Wpływ temperatury na własności mechaniczne i plastyczne cyrkonu [2]



Rys.6. Wpływ temperatury na własności mechaniczne i plastyczne mosiądzu [2]



Rys.7. Krzywe rozciągania niklu [2]

Wydłużenie równomierne i całkowite obniża się stopniowo i osiąga minimum w temperaturze -100°C , w -200°C występuje maksimum i do -269°C nie ulega zmianie.

Obniżenie wydłużenia w zakresie temperatur 25 do -100°C spowodowane jest podobnie jak w niklu, procesem wydzieleniowym podczas odkształcania. Cyrkon wykazuje skłonność do starzenia po zgnioście, co wywołuje wzrost wytrzymałości na rozciąganie w zakresie poniżej -100°C .

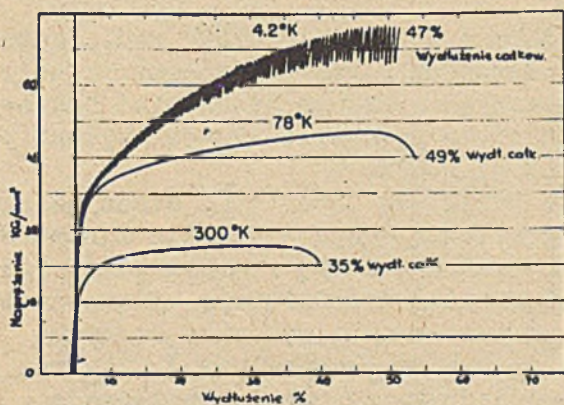
BECHTOLD i SHEWMON [4] wykazali, że w niskich temperaturach, w metalach o sieci przestrzennej centrycznej (Mo, Wo, stale węglowe) poślizg jest utrudniony i dlatego cechuje je skłonność do tworzenia przełomu kruchego.

Nieco odmiennie zachowuje się mosiądz β o składzie 51%Cu, 49%Zn - rys.6. Przy obniżaniu temperatury przewodzenia próby, $R_{pl_{0,2}}$ znacznie wzrasta i w -269°C jest 7-krotnie wyższa aniżeli w 25°C .

$R_{pl_{0,2}}$ wzrasta stromo w temperaturze poniżej -200°C , lecz R_r nie jest tak wysoka, aby spowodować kruche pęknięcie. Stosunek $R_{pl_{0,2}}$ do R_r w temperaturze 25°C wynosi 0,074 i wzrasta do 0,34 w -269°C .

W temperaturze poniżej -100°C krzywe - przewężenia, wydłużenia równomiernego i całkowitego zbiegają się, co wskazuje, że w tym zakresie temperatur dominuje wydłużenie równomierne.

Na rys.7 przedstawiono wpływ temperatury przewodzenia próby na kształt krzywych, obciążenie - wydłużenie dla niklu. Z przebiegu krzywej rozciągania wynika, że powyżej granicy



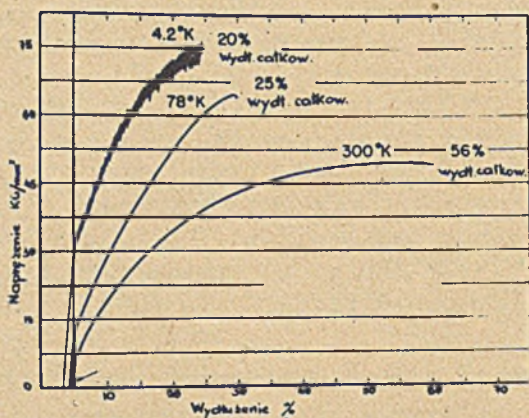
plastyczności proces odkształcania plastycznego przebiega nierównomiernie, co zaznacza się wyraźnie występującymi uskokami. Wskazuje to, że moduł sprężystości podłużnej E zmniejsza się ze wzrostem wydłużenia. Podobnie zachowują się cyrkon i mosiądz β - rys.8 i 9.

Po przeprowadzeniu próby w temperaturze -269°C stwierdzono, że cyrkon i mosiądz β po-

Rys.8. Krzywe rozciągania cyrkonu

[2]

dobnie jak nikiel po przekroczeniu granicy plastyczności odkształkają się nierównomiernie, co zaznacza się na wykresach rozciągania wyraźnie występującymi uskokami.



Rys.9. Krzywe rozciągania mosiądzu β [2]

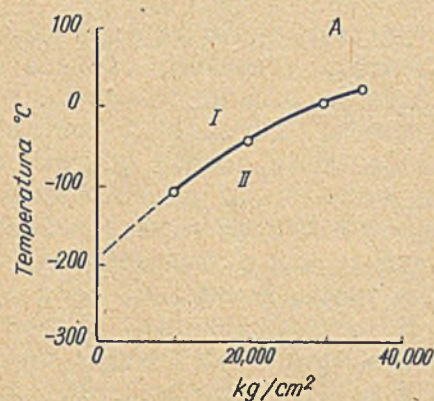
3. Przemiany martenzytyczne w metalach i stopach

Badania [6] wykazały, że lit o sieci przestrzennie centrycznej po odkształceniu w temperaturze -196°C zmienia się w płaskocentryczny. Według nowszych badań, oziębianie litu do niskich temperatur powoduje zmianę sieci na heksagonalną, która po zgnioście w tych temperaturach przechodzi w płaskocentryczną.

Sugerowano [8], że podobnej przemianie ulega sól, jednak po zgnioście w 5°K nie stwierdzono sieci płaskocentrycznej. Tylko 50% komórek elementarnych wykazuje tutaj sieć heksagonalną, która przemienia się w przestrzennie centryczną po ogrzaniu do temperatury 65 do 100°K .

Podobnie badano potas, rubid, cez i bar [9], stosując bardzo czułe badania metalograficzne, mogące ujawnić minimalne ilości produktów przemian oraz aparaturę rentgenowską wyposażoną w kriostat z ciekłym helem z dodatkowym urządzeniem do odkształcania próbek. Metale te nie wykazały żadnych przemian przy oziębieniu próbek do temperatury $1,2^{\circ}\text{K}$ oraz po zgnioście w 5°K . Wiadomo jednak, że cez i bar ulegają przemianie martenzytycznej przy ciśnieniu około 23000 kg/cm^2 .

BRIDGMEN [10] przeprowadzał badania rtęci przy dużych ciśnieniach. Wykazał on, że przejściu pomiędzy dwoma fazami labilnymi I-II, (rys.10) przy ciśnieniach 35000 do 10000



Rys.10. Przemiany rtęci przy dużych ciśnieniach [10]

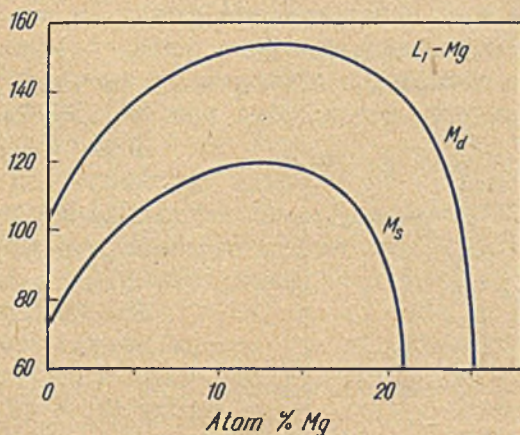
kg/cm² odpowiada zmiana temperatur przemiany z 23 do -109°C. Ekstrapolacja krzywej do 1 atm wykazuje, że temperatura przemiany wynosiłaby około -200°C.

BUSEY i GIAUQUE [11] wykazali jednak, że struktura rtęci w temperaturze 4,2°K jest taka sama jak w 20°C, co zostało również potwierdzone przez BARRETTA [7].

w których stężenie elektronów waha się w granicach 1 do 1,16, a więc wydawałoby się, że istnieje możliwość określania

Ciekawe badania [14] przeprowadzono na stopie Li-Mg.

Są to jedyne znane roztwory,



Rys.11. Temperatury przemian M_s i M_d stopów Li-Mg [14]

zniekształceń pojedynczych komórek sieci heksagonalnych. Jednakowoż, stosunek $\frac{c}{a}$ wynosi 1,635, to jest nieznacznie różni się od idealnego 1,633 i dlatego nie udało się dotychczas ujawnić zdeformowania poszczególnych komórek.

Badania wykazały, że temperatury przemian M_s i M_d roztworów Li-Mg zmieniają się z koncentracją (rys.11). Wywiera tu między innymi wpływ zmiana wielkości energii wadliwych sekwensów płaszczyzn.

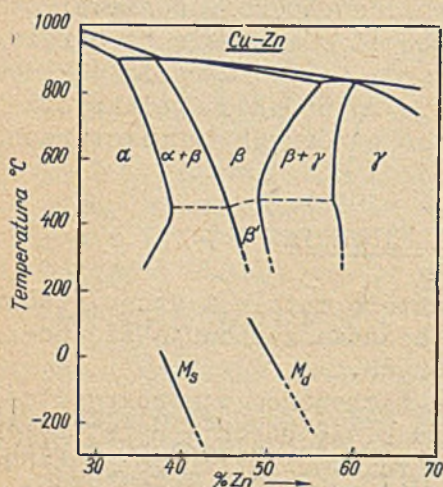
Obecne teorie przemian sieci przestrzennie centrycznej w płaskocentryczną sugerują, że produkty przemiany złożone są z wielu bliźniaków lub z poślizgów na płaszczyznach ułożonych w odległości kilku warstw atomów. Bliźniaki i poślizgi są tak rozmieszczone, że zapewniają zmniejszenie energii odkształcania, związanej ze zmianą kształtu. W przeciwnym razie zmiana kształtu miałyby miejsce w każdej płytce produktu przemiany i wokół nich. Nie wydaje się prawdopodobne, żeby można było opracować jednolitą teorię przemian, lecz w ostateczności istnieje podstawa do przypuszczenia, że przechłodzenie będzie zależało w pewien sposób od energii wadliwych sekwensów płaszczyzn, a ta z kolei od koncentracji lub od stężenia elektronów [12].

MASSALSKY i BARRETT [13] przeprowadzili obszernie badania stopów Cu-Zn, a zwłaszcza mosiądźców β o stężeniu elektronów 1,5. Wiadomo, że w mosiądźcach o zawartości poniżej 42%Zn, zachodzi przemiana martenzytyczna przy oziębieniu próbek w -196°C . Stwierdzono, że odkształcenia plastyczne wywołują także przemianę martenzytyczną i praktycznie mosiądźce stabilne nie istnieją. Zdumiewające jest, że do 1957 r. nie ujawniono tego zjawiska. Możliwe jest, że komórki sieci ulegają szybkiej przemianie w temperaturze ok. 25°C , a przynajmniej częściowo przy zawartości powyżej 50%Zn.

Mosiądźce β o zawartości poniżej 50%Zn, ulegają przemianie przy odkształceniu w temperaturze ok. 25°C .

Jak wynika z rysunku 12, że wzrost zawartości Zn o 1% powoduje spadek temperatury M_d o 47°C i przebiega ona w przybliżeniu równoległe do M_s .

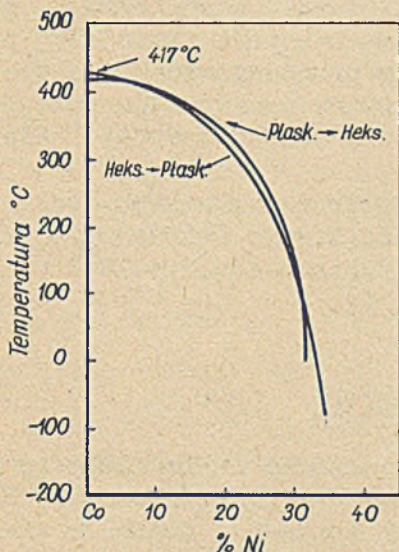
Odkształcenia plastyczne są niezwykle skuteczne przy pokonywaniu oporów przy przemianie tych stopów, w porównaniu z przemianą innych metali o sie-



Rys.12. Temperatury przemian M_s i M_d stopów Cu-Zn [7]

ci przestrzennie centrycznej w temperaturach obniżonych.

Jeżeli krzywą M_d ekstrapolować do mniejszych zawartości cynku, to przy 42%Zn różnica temperatur pomiędzy M_s a M_d wynosi około 625°C .



Rys.13. Krzywe przemian sieci heksagonalnej w płaskocentryczną stopów Co-Ni [15].

HESS i BARRETT [15] przeprowadzili badania stopów Co-Ni. W temperaturach wyższych roztwory te wykazują strukturę płaskocentryczną, natomiast w niższych - heksagonalną (rys.13).

Zmiana struktury płaskocentrycznej w heksagonalną polega jedynie na przemieszczeniu szeregu częściowych dyslokacji SHOCKLEYA w jednym kierunku, a przy przemianie heksagonalnej w płaskocentryczną przejście tych dyslokacji w odwrotnym kierunku. Możliwe, że bariery, które należy pokonać w procesach przemiany jednej fazy w drugą i odwrotnie są jednakowe w temperaturze, w której energią swobodną faz są równe.

W stopach Co-Ni nie można było wyznaczyć krzywych równowagi energii swobodnej, ponieważ stan równowagi osiąga się po bardzo

długotrwałym wyżarzaniu. Temperaturę M_d w zakresie 417 do -120°C określono rentgenograficznie na próbkach polikrystalicznych, przekuwanych wielokrotnie w różnych temperaturach.

4. Wpływ promieniowania

Doświadczenia wykazały, że niektóre metale i stopy poddane promieniowaniu w temperaturach otoczenia zachowują się podobnie jak w temperaturach obniżonych.

Typowym przykładem jest zmiana zachodząca w monokryształach miedzi [16], z których wykonuje się obecnie nawet kamertony. Ponieważ jednym ze źródeł tarcia wewnętrznego jest odwracalny ruch dyslokacji, wydaje się, że w wyniku promieniowania dyslokacje spiętrzające się w pewnych punktach przeciwdziałają ruchom oscylacyjnym. Z pomiarów tarcia wewnętrznego

można w przybliżeniu określić ilość defektów punktowych i dyslokacji, jak również ich prędkość dyfuzji w niskich temperaturach.

W temperaturze ciekłego helu, dyfuzja nie zachodzi, a spiętrzenie może nastąpić tylko tam, gdzie dyslokacje są stacjonarne.

KÖSTER [17] wykazał, że wzrost tarcia wewnętrznego, w metalach wywołanego zgięciem można znacznie zmniejszyć przez promieniowanie. Mosiądz β poddany promieniowaniu cząsteczkami α o energii rzędu $33 \cdot 10^6$ eV wykazuje strukturę nieuporządkowaną i związany z tym znaczny wzrost oporności elektrycznej [18].

Zaobserwowano także, że w niektórych gatunkach stali temperatura przejścia ze stanu ciągliwego w kruchy, po napromieniowaniu neutronami o natężeniu rzędu $2,5 \cdot 10^{19}$ na 1 cm^2 - wzrasta z -30 do 50°C [19].

5. Zakończenie

Celem referatu było fragmentaryczne podanie niektórych zagadnień badań metali w temperaturach kriogenicznych. Badania w podzerowych temperaturach posiadają doniosłe znaczenie dla poznania własności metali i półprzewodników stosowanych w elektronice oraz materiałów przeznaczonych np. na zbiorniki ciekłego tlenu i wodoru, stosowane tak często w technice raketowej.

W referacie omówiono zwięźle dotychczasowy stan zagadnienia wpływu niskich temperatur na własności metali i stopów, jako wstępne studium do pracy doktorskiej, wykonywanej w Katedrze Metaloznawstwa Politechniki Śląskiej.

LITERATURA

- [1] A.S.Eldin i S.C.Collins - Journal of Applied Physics. T.22, 1951, 1296.
- [2] E.T.Wessel - Trans. ASM, 49, 1957, 149-172.
- [3] R.D.Olleman - Praca doktorska wykonana na Uniwersytecie w Pittsburgu, 1955.
- [4] J.H.Bechtold - Trans. AIME, 197, 1953, 1469.
- [5] J.H.Bechtold i P.G.Shewmon - Trans. ASM, 46, 1954, 397.
- [6] C.S.Barrett - Physical Rev. 72, 1947, 245.
- [7] C.S.Barrett - Trans. ASM, 49, 1957, 53-117.
- [8] C.S.Barrett - Acta Crystallographica 9, 1956, 621.
- [9] C.S.Barrett - Journal Inst. of Metals 84, 1955-56, 43.
- [10] P.W.Bridgman - Physical Rev. 48, 1935, 893.
- [11] R.H.Busey i W.F.Giauque - Journal, American Chemical Society, 75, 1953, 806.
- [12] J.C.Slater - Band Theory of Bonding in Metals, Theory of Alloy Phases ASM, 1956 wg Barretta [7].
- [13] T.B.Massalsky i C.S.Barrett - Trans. AIME, 200, 1954, 1003.
- [14] C.S.Barrett - Acta Metallurgica, 4, 1956, 528.
- [15] J.B.Hess i C.S.Barrett - Trans. AIME, 194, 1952, 645.
- [16] D.O.Thompson i D.K.Holmes - Journal of Applied Physics, 27, 1956, 713.
- [17] W.Köster - Acta Metallurgica, 3, 1955, 312.
- [18] R.R.Eggleston i F.E.Bowman - Journal of Applied Physics, 24, 1953, 229.
- [19] R.A.Meyer - Journal of Applied Physics, 25, 1954, 247.