# OPEN ACCESS LIBRARY



Scientific International Journal of the World Academy of Materials and Manufacturing Engineering publishing scientific monographs in Polish or in English only

Published since 1998 as Studies of the Institute of Engineering Materials and Biomaterials Volume 4 (22) 2013

# Jarosław Konieczny

Kształtowanie struktury i własności użytkowych umacnianej wydzieleniowo miedzi tytanowej



# **OPEN ACCESS LIBRARY**

Scientific International Journal of the World Academy of Materials and Manufacturing Engineering publishing scientific monographs in Polish or in English only

Published since 1998 as Studies of the Institute of Engineering Materials and Biomaterials

Volume 4 (22) 2013

### **Editor-in-Chief**

Prof. Leszek A. Dobrzański - Poland

### **Editorial Board**

Prof. Gilmar Batalha – Brazil Prof. Emin Bayraktar – France Prof. Rudolf Kawalla – Germany Prof. Klaudiusz Lenik – Poland Prof. Petr Louda – Czech Republic Prof. Cemal Meran – Turkey Prof. Stanisław Mitura – Poland Prof. Jerzy Nowacki – Poland Prof. Jerzy Nowacki – Poland Prof. Ryszard Nowosielski – Poland Prof. Jerzy Pacyna – Poland Prof. Peter Palček – Slovak Republic Prof. Zbigniew Rdzawski – Poland Prof. Maria Richert – Poland Prof. Maria Helena Robert – Brazil Prof. Mario Rosso – Italy Prof. Stanislav Rusz – Czech Republic Prof. Stanislav Rusz – Czech Republic Prof. Božo Smoljan – Croatia Prof. Božo Smoljan – Croatia Prof. Mirko Soković – Slovenia Prof. Zinoviy Stotsko – Ukraine Prof. Leszek Wojnar – Poland

#### Patronage



World Academy of Materials and Manufacturing Engineering



Association of Computational Materials Science and Surface Engineering



Institute of Engineering Materials and Biomaterials of the Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

### Abstracting services

Journal is cited by Abstracting Services such as:

DOAJ DIRECTORY OF OPEN ACCESS JOURNALS

The Directory of Open Access Journals

#### **Reading Direct**

This journal is a part of Reading Direct, the free of charge alerting service which sends tables of contents by e-mail for this journal and in the promotion period also the full texts of monographs. You can register to Reading Direct at www.openaccesslibrary.com

#### **Journal Registration**

The Journal is registered by the Civil Department of the District Court in Gliwice, Poland

### Publisher



International OCSCO World Press Gliwice 44-100, Poland, ul. S. Konarskiego 18a/366 e-mail: info@openaccesslibrary.com

Bank account: Stowarzyszenie Komputerowej Nauki o Materiałach i Inżynierii Powierzchni Bank name: ING Bank Śląski Bank addres: ul. Zwycięstwa 28, 44-100 Gliwice Poland Account number/ IBAN CODE: PL 76105012981000002300809767 Świft code: INGBPLPW Gliwice © 2013 International OCSCO World Press. All rights reserved © The paper used for this Journal meets the requirements of acid-free paper Printed in Poland

Jarosław Konieczny

# Kształtowanie struktury i własności użytkowych umacnianej wydzieleniowo miedzi tytanowej



Kształtowanie struktury i własności użytkowych umacnianej wydzieleniowo miedzi tytanowej

### **OPINIODAWCY:**

**Prof. zw. dr hab. inż. Zbigniew Rdzawski** (Politechnika Śląska – Gliwice)

**Prof. zw. dr hab. Eugeniusz Łągiewka** (Uniwersytet Śląski – Katowice)

### **REDAKCJA TECHNICZNA:**

mgr inż. Barbara Nieradka (Politechnika Śląska – Gliwice)

mgr inż. Magdalena Szczęsna (Politechnika Śląska – Gliwice)

### ŹRÓDŁO FINANSOWANIA:

Koszty druku książki pokryto w ramach Rektorskiego Grantu Habilitacyjnego o numerze RGH-19/RMT1/2013 wykonanego w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej.

Badania wykonano z wykorzystaniem urządzeń badawczych i technologicznych pozyskanych w ramach projektów: MERMFLEG w Regionalnym Programie Operacyjnym Województwa Śląskiego, LANAMATE w Programie Operacyjnym – Infrastruktura i Środowisko oraz BIO-FARMA w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka

ISSN 2083-5191 ISBN 978-83-63553-17-3 EAN 9788363553173



"Niczego nie otrzymałem, o co prosiłem – Ale dostałem wszystko, czego się spodziewałem."

тојети Ојси



Kształtowanie struktury i własności użytkowych umacnianej wydzieleniowo miedzi tytanowej



# Spis treści

Stresz	czenie		7
Abstra	nct		9
1.Wst	ęp		11
2. Stu	dium li	teratury	15
2.1.	Strukt	ura stopów CuTi	15
	2.1.1.	Procesy wydzielania i umocnienia w stopach CuTi	29
	2.1.2.	Proces umocnienia odkształceniowego	
		w stopach CuTi	32
	2.1.3.	Proces rekrystalizacji w stopach CuTi	35
3. Pod	sumov	vanie przeglądu literatury	37
4. Cel	i zakres	s pracy	39
5. Mat	eriał ba	adań i metodyka	42
5.1.	Mater	iał do badań	42
5.2.	Metod	lyka badań	42
6. Wyr	niki bao	łań i dyskusja	46
6.1.	Mikro	skopia świetlna	46
6.2.	Badar	iia rentgenograficzne	49
	6.2.1.	Skład fazowy	49
	6.2.2.	Wyznaczanie parametru sieci krystalicznej	
		osnowy – roztworu Cu(Ti)	51
6.2	6.2.3.	Wyznaczanie długość fali spinody rozpadu	53
6.3.	IVIIKrO	skopia skaningowa	55
0.4. 6.5	Radar	skopia transmisyjna i wysokorozdzieicza nia twardości	00 73
6.6	Badar	na twaruości	75
0.0.	wydzi	elania i rekrystalizacii miedzi tytanowei	75
6.7.	Chara	akterystyka procesu wydzielania i rekrystalizacji	73
	na po	dstawie opracowanych wykresów CTP i COP	80
6.8.	Wpłyv	v temperatury starzenia na dyfuzję w stopie CuTi	84
6.9.	Naprę	żenia własne w stopie CuTi4	87
6.10	. Wpłyv	v walcowania stopu CuTi4 na jego własności	
	trybo	ogiczne	88
6.11	. Zasto	sowanie sztucznych sieci neuronowych	
	do prz	zewidywania twardości miedzi stopowej po obróbce	
	ciepln	ej i ciepino-plastycznej	94
7. Pod	sumov	/anie	. 103
Wnios	ki		. 107
Literat	tura		. 109

# Kształtowanie struktury i własności użytkowych umacnianej wydzieleniowo miedzi tytanowej

Jarosław Konieczny

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska w Gliwicach ul. Konarskiego 18A, Gliwice 44-100, Polska Adres korespondencyjny: Adres e-mail: jarosław.konieczny@polsl.pl

## **Streszczenie**

*Cel:* Celem niniejszej monografii było określenie mechanizmu wydzielania i rekrystalizacji w miedzi tytanowej CuTi4, która została obrobiona w dwóch wariantach: wariant I - przesycanie i starzenie, wariant II - przesycanie - walcowanie na zimno - starzenie.

**Projekt/metodologia/podejście:** Badania dotyczyły analizy struktury i własności miedzi tytanowej po dwóch wariantach obróbki: cieplnej (przesycanie i starzenie) oraz cieplnoplastycznej (przesycanie, walcowanie na zimno i starzenie). Mikrostrukturę badano metodami, rentgenowskiej analizy fazowej (PANALYTICAL X'Pert), transmisyjnej (JEOL 3010) i skaningowej (ZEISS SUPRA 35) mikroskopii elektronowej oraz mikroskopii świetlnej (Olympus) i konfokalnej (LSM Exciter ZEISS). Konduktywność elektryczną badano przy użyciu Sigmatestu Forstera, twardość zmierzono na twardościomierzu Zwick/ZHR a odporność na zużycie cierne na trybometrze Taylor Hobson. Zastosowano sztuczne sieci neuronowe do modelowania zależności między składem chemicznym stopów, parametrami obróbki cieplnej oraz stopniem gniotu a twardością.

**Osiągnięcia:** Po przesycaniu, w mikroobszarach poszczególnych ziaren zaobserwowano obecność nierozpuszczonych cząstek Ti oraz segregację tytanu w osnowie miedzi. Różnice twardości, konduktywności elektrycznej i odporności na zużycie trybologiczne zależne są od zastosowanego wariantu obróbki. Umożliwiło to określenie wpływu walcowania na zimno na własności stopu w stanie finalnym po starzeniu. Ustalono, że obliczona na podstawie pomiaru konduktywności elektrycznej energia aktywacji nukleacji, wydzielania oraz rozrostu ziarn podczas starzenia najprawdopodobniej zależna jest od rodzaju fazy, której nukleacja, wydzielanie lub rozrost w danym czasie ma miejsce. Ustalono, że w stopie CuTi4 przesyconym a następnie walcowanym na zimno, w czasie starzenia w pierwszej kolejności zachodzi proces rekrystalizacji a dopiero później wydzielanie się drugiej fazy. Wymienione czynniki obróbki cieplno-plastycznej wpływają na mechanizm i kinetykę wydzielania oraz szeroki zakres funkcjonalnych własności wytwarzanych stopów.

**Ograniczenia badań/zastosowań:** Spośród 13 gatunków miedzi stopowej ujętych w Polskich Normach przedstawione rezultaty symulacji komputerowej dotyczą tyko czterech gatunków miedzi stopowej: CuCr, CuFe, CuNiSi oraz CuTi. Badając wpływ walcowania na zimno ograniczono wariant obróbki do sekwencji operacji przesycanie - walcowanie na zimno starzenie. Nie rozpatrywano wariantu obróbki wg schematu: przesycanie - walcowanie na zimno - starzenie - walcowanie na zimno.

**Praktyczne zastosowania:** W monografii wykazano, że twardość stopu CuTi4 obrobionego wg wariantu II jest wyższa, niż wg wariantu I dla temperatury 450 i 500 °C, która w czasie starzenia do 420 minut wynosi 260÷300 HV. W temperaturze 550 i 600 °C po starzeniu przez 120 minut twardość obniża się z 260 HV do 160 HV. Konduktywność elektryczna stopu obrobionego wg wariantu II jest wyższa, niż wg wariantu I, i rośnie wraz z przedłużeniem starzenia a obniża się jedynie podczas starzenia w temperaturze 600 °C z wartości maksymalnej  $\gamma$ =9MS/m po 120 minutach do  $\gamma$ =8MS/m po 420 minutach starzenia. Ustalono, że w stopie przesyconym, następnie walcowanym na zimno podczas starzenia w pierwszej kolejności zachodzi rekrystalizacji a następnie wydzielanie drugiej fazy. Wyniki badań odporności na zużycie cierne stopów CuTi wykazały, że obróbka wg wariantu I zapewnia większą odporność na zużycie.

**Oryginalność/wartość:** Na podstawie uzyskanych wyników porównano różnice kinetyki wydzielania i rekrystalizacji zależne od sposobu obróbki. W rezultacie analizy zgromadzonych wyników ustalono kolejność procesów wydzielania i rekrystalizacji w miedzi stopowej CuTi4 odkształconej na zimno po przesycaniu. W oparciu o uzyskane wyniki twardości i konduktywności opracowano wykresy CTP(czas-temperatura-przemiana) a także wykresy COP (czas-odkształcenie-przemiana) miedzi tytanowej oraz obliczono energię aktywacji nukleacji, wydzielania oraz rozrostu ziarn podczas starzenia.

*Słowa kluczowe:* Miedź stopowa, obróbka cieplna, odkształcenie plastyczne na zimno, mikrostruktura, rozpad spinodalny, konduktywność elektryczna, własności użytkowe

### Cytowania tej monografii powinny być podane w następujący sposób:

J. Konieczny, Kształtowanie struktury i własności użytkowych umacnianej wydzieleniowo miedzi tytanowe, Open Access Library, Volume 4 (22) (2013) 1-114.

# 1. Wstęp

Jednym z głównych zadań stających przed współczesną inżynierią materiałową jest podniesienie własności konwencjonalnych i opracowywanie nowych materiałów inżynierskich. W wielu przypadkach zadanie to można osiągnąć stosując metody obróbki polegające na łączeniu znanych już, klasycznych obróbek. W przypadku miedzi stopowej efekt ten można uzyskać w wyniku połączenia obróbki cieplnej (przesycanie i starzenie) z pośrednim odkształceniem plastycznym na zimno. W porównaniu do klasycznej obróbki cieplnej ta nowa, hybrydowa metoda skutkuje otrzymaniem bardziej korzystnej mikrostruktury oraz rozszerzeniem zakresu własności użytkowych materiałów. Stwierdzono, że związane to jest ze zmianą kinetyki rekrystalizacji i wydzielania.

Zagadnienie wydzielania i rekrystalizacji w miedzi stopowej oraz przemian im towarzyszących w zależności od obróbki podejmowano w Polsce już w latach sześćdziesiątych XX wieku. W latach 1965-79 wykonano szereg badań w Walcowni Metali "Łabędy", na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie [1-3], w Instytucie Metali Nieżelaznych (IMN) w Gliwicach [4-6] oraz na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach [7, 8]. Na przełomie wieków XX i XXI prace te kontynuowano w IMN w Gliwicach [9]. Poza Polską badania nad stopami CuCr, CuFe, CuNiSi oraz CuTi wykonywano również w Japonii [10-12], Chinach [13, 14], Indiach [15-24] i USA [25-28]. Efektem tych prac są patenty [29, 30], aplikacje przemysłowe oraz przyczynek do dalszych badań nad polepszeniem już opracowanych stopów. Wyniki te są również punktem wyjścia badań, realizowanych w niniejszej monografii.

Spośród stopów miedzi najlepszymi własnościami wytrzymałościowymi, wysoką konduktywnością elektryczną a także odpornością na korozję i ścieranie charakteryzuje się miedź berylowa [31]. Jedną z najważniejszych zalet tych stopów jest brak skłonności do iskrzenia. Jednakże stopy miedzi z dodatkiem berylu są bardzo toksyczne. Podobnie miedź kadmowa, która powszechnie stosowana jest do wytwarzania przewodów trakcji elektrycznej czy systemów sieci trakcyjnej linii kolejowych, jest toksyczna. Z tego względu stosowanie stopów CuBe i CuCd nie jest zalecane [32-35]. Efektem poszukiwań alternatywnych zamienników stopów CuBe są między innymi stopy CuNiSi oraz CuTi. W porównaniu z brązami berylowymi charakteryzują się zbliżonymi własnościami elektrycznymi i porównywalnymi własnościami mechanicznymi [9, 36, 37]. Spowodowało to szerokie zainteresowanie tymi stopami i przyczyniło się do uruchomienia badań również w ośrodkach

krajowych. Znaczące wyniki prac i badań z tego zakresu zawarto w pracach [38, 39].

Miedź berylowa (CuBe2), w zależności od parametrów obróbki, charakteryzuje się wytrzymałością na rozciąganie  $R_m$ =410÷1480 MPa i twardością HV=90÷450 oraz konduktywnością elektryczną  $\gamma$ =8÷14 MS/m. Natomiast miedź tytanowa (CuTi4)  $R_m$ =680÷700 MPa HV=130÷280 i  $\gamma$ =3÷9 MS/m, miedź niklowo krzemowa (CuNi2Si)  $R_m$ =310÷740 MPa, HV=60-220 i  $\gamma$ ≈22 MS/m [9, 31, 40-42].

Stopy miedzi z niewielkim dodatkiem składnika stopowego umacniane mogą być przez cząstki wydzielone podczas obróbki cieplnej [43-47]. Procesy wydzielania w miedzi tytanowej zostały szczegółowo zbadane w odniesieniu do klasycznej obróbki cieplnej, a kinetyka tych procesów została opisana w pracach [3, 41, 48-50]. Po wygrzewaniu przed przesycaniem, którego celem jest rozpuszczenie składnika stopowego w osnowie, w trakcie starzenia wydziela się faza, odpowiadająca za efekt umocnienie stopu -  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti- $\beta$ .

Postęp techniczny objawiający się również rozwojem technik badawczych, umożliwia obecnie uzyskanie wyników, które jeszcze w latach siedemdziesiątych XX wieku były niemożliwe do osiągnięcia. Należy do nich zaliczyć możliwości, jakie daje mikroskopia skaningowa z powszechnie dziś wykorzystywanymi technikami EDS, WDS czy EBSD, wysokorozdzielczą elektronową mikroskopię transmisyjną, a także szerokie wykorzystanie metod komputerowych do modelowania procesów i przewidywania własności materiałów. Do niewyjaśnionych dotychczas aspektów w powyższym zagadnieniu zaliczyć można:

- ustalenie kolejności występowania procesów rekrystalizacji i wydzielania drugiej fazy podczas starzenia miedzi tytanowej walcowanej na zimno przed starzeniem,
- wartość energii aktywacji wydzielania i rozrostu ziarn,
- określenie wpływu walcowania na zimno po przesycaniu na odporność trybologiczną finalnie starzonego stopu,
- możliwość potencjalnego wykorzystania sieci neuronowych do przewidywania twardości miedzi tytanowej w stanie finalnym na podstawie składu chemicznego i parametrów obróbki.

Skłoniło to autora do podjęcia badań nad stopami CuTi po ich obróbce cieplno-plastycznej.

Z dotychczasowych badań wynika, że możliwość zapewnienia wysokich własności wytrzymałościowych stopów miedzi można osiągnąć poprzez połączenie zabiegów obróbki cieplnej i odkształcenia plastycznego na zimno wg kolejności:

przesycanie  $\rightarrow$  walcowanie na zimno  $\rightarrow$  starzenie.

W niniejszej monografii dokonano przeglądu wpływu parametrów obróbki cieplnej i plastycznej na mikrostrukturę i własności miedzi tytanowej wg wyżej przedstawionego schematu. Z wielu gatunków miedzi stopowej wybrano stop CuTi4 ze względu na to, że tytan nie jest pierwiastkiem toksycznym. Ponadto uwzględniając własności mechaniczne jakimi charakteryzuje się stop można przypuszczać, że powinien on stanowić potencjalny zamiennik dla toksycznych gatunków miedzi stopowej jak CuBe czy CuCd. Zasadniczą uwagę w pracy zwrócono na możliwości rozszerzenia obszaru badań wpływu parametrów obróbki na kinetykę rekrystalizacji i wydzielania w miedzi tytanowej po walcowaniu na zimno. Dotychczasowe badania nad tymi stopami prowadzono, stosując głównie bardzo czyste składniki stopowe, a eksperymenty badawcze wykonywane były w warunkach laboratoryjnych. Stąd interesującym było zweryfikowanie powyższych zależności w stopach technicznych .

W monografii przyjęto następujący porządek prezentacji wyników pracy. W rozdziale drugim przedstawiono charakterystykę miedzi tytanowej, począwszy od opisu struktury stopów oraz własności mechanicznych i fizycznych. Omówiono również mechanizmy wydzielania i umocnienia, będące konsekwencją starzenia z uwzględnieniem rozpadu spinodalnego przesyconego roztworu stałego. Opisano efekty zmian struktury podczas walcowania na zimno i ich oddziaływanie na strukturę i własności podczas starzenia. Rozdział drugi zakończono omówieniem rekrystalizacji w stopach CuTi. Rozdział trzeci zawiera podsumowanie przeglądu literatury na podstawie którego w rozdziale czwartym określono cel i zakres pracy. Charakterystykę materiału do badań, sposób przygotowania próbek oraz metodykę badań przedstawiono w rozdziale 5. Wyniki badań i dyskusje zawarto w rozdziale 6, przyjmując następujący porządek prezentacji wyników dla stopów walcowanych i niewalcowanych:

- badania struktury:
  - metalografia,
  - analiza rentgenograficzna,
  - mikroskopia powierzchni,
  - mikroskopia transmisyjna;
- badania własności:
  - badania twardości,
  - badania konduktywności elektrycznej,
  - badania trybologiczne;
- zastosowanie sztucznych sieci neuronowych do przewidywania twardości miedzi tytanowej.

W rozdziale 7 podsumowano wnioski będące wynikiem dyskusji oraz omówiono osiągnięte cele. Ostatni rozdział zawiera spis literatury.

## 2. Studium literatury

## 2.1. Struktura stopów CuTi

Obecnie miedź i jej stopy są szeroko stosowane w wielu gałęziach nowoczesnej techniki. Duży zakres stosowania czystej miedzi jest wynikiem bardzo dobrej konduktywności elektrycznej (pod tym względem ustępuje tylko srebru), cieplnej, dużej podatności do obróbki plastycznej na zimno i na gorąco oraz dużej odporności na korozję. Dzięki tym unikalnym własnościom znajduje zastosowanie w elektronice, radiotechnice oraz elektrotechnice [51].

Czystą miedź charakteryzuje również duża odporność na korozję. Przede wszystkim miedź odporna jest na działanie wody, wody morskiej, korozje atmosferyczną oraz na działanie kwasów organicznych, alkoholi i żywic fenolowych. Miedź uzyskuje odporność na korozję atmosferyczną pokrywając się patyną (zasadowy węglan miedziowy). W obecności tlenu i substancji utleniających jest odporna na działanie rozcieńczonego kwasu solnego i siarkowego. Natomiast mało odporna jest na działanie amoniaku, chlorku amonu oraz alkalicznych związków cyjanowych. Miedź bardzo aktywnie reaguje w gazami. Szczególnie niekorzystna jest dyfuzja wodoru, który w stanie stałym podczas obróbki cieplnej (np. podczas wyżarzania w atmosferze redukcyjnej) redukuje tlenek miedzi, w wyniku czego powstaje para wodna lub dwutlenek miedzi. Para wodna, która nie rozpuszcza się w miedzi, podczas nagrzewania do temp. obróbki zwiększa swoja objętość powodując mikropęknięcia. Zjawisko to nazwano chorobą wodorową miedzi [52-54].

Klasyfikacja i terminologia dotycząca stopów miedzi ujęta została w normie [55]. Podstawową terminologię dla wyrobów nieprzerobionych plastycznie określono w normie [56] natomiast dla wyrobów przerobionych plastycznie w normie [57], które są zgodne z normami międzynarodowymi [58, 59].

Miedź technicznie czystą zawierającą 0,5÷1,0 % zanieczyszczeń w zależności od sposobu wytwarzania i oczyszczania dzieli się na [52, 53]:

- miedź surową,
- miedź rafinowaną,
- miedź przetopioną.
- 2. Studium literatury

Stopy miedzi dla celów praktycznych dzieli się na:

- odlewnicze,
- i przeznaczone do przeróbki plastycznej.

Ponadto wyróżnia się następujące grupy stopów miedzi [52, 53, 60, 61, 62]:

- z cynkiem (zwyczajowo nazywane mosiądzami),
- z cynkiem i ołowiem (zw. mosiądz ołowiowy),
- z cynkiem i niklem (zw. mosiądz wysokoniklowy),
- z niklem,
- z cyną (zw. brąz cynowy),
- niskostopowe, w których stężenie pierwiastków stopowych <5% (miedź niskostopowa),
- wysokostopowe, z innymi pierwiastkami, których sumaryczne stężenie > 5%.

Przyjmując jako kryterium podziału ilość składników stopowych, stopy miedzi można podzielić na [60-62]:

- dwuskładnikowe,
- wieloskładnikowe.

Stopy miedzi z niewielkim dodatkiem pierwiastków stopowych (Ag, Be, Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Zr), określane jako miedź stopowa, znajdują zastosowanie w przemyśle - począwszy od aparatury chemicznej, elementów lamp elektronowych, lutów, dyszy palników gazowych, radarów oraz urządzeń tele- i radiotechnicznych [62, 63]. Najczęściej stosowane są stopy miedzi z żelazem, chromem, niklem i tytanem, ale także innymi pierwiastkami jak arsen, cyna, magnez, srebro, tellur, cyrkon, mangan [62]. Stopy z berylem i kadmem są wycofywane z aplikacji z powodu silnej toksyczności tych pierwiastków.

Wg Polskich Norm [63] wyróżnia się 13 gatunków miedzi stopowej:

- chromowa, zawierająca 0,5 do 1,2% Cr i stosowana na elektrody zgrzewarek, charakteryzuje się dobrą przewodnością i wytrzymałością w podwyższonych temperaturach, w stopie CuCrZr (CW106C) cyrkon podnosi temperaturę mięknięcia;
- kadmowa, zawiera 0,9÷1,2 Cd i jest stosowana do produkcji przewodów trakcji elektrycznej: do napowietrznych przewodów kolektorów dla systemów sieci trakcyjnej linii kolejowych, do przewodów tramwajowych, do przewodów telefonicznych, jak również w postaci walcowanych cienkich blach stosowanych w chłodnicach samochodowych i innych wymiennikach ciepła,

- niklowa, występują 3 rodzaje tego gatunku miedzi stopowej o stężeniu niklu 1,3; 2,0 i 3,5% oraz krzemu o stężeniu od 0,5 do 1,2%. Dostępne są w jako odlewy, odkuwki, walcówki i pręty o dobrej wytrzymałości i umiarkowanej przewodności. Zastosowania komercyjne tego gatunku miedzi stopowej wykorzystują odporność na ścieranie i obejmują uchwyty do elektrod, wsporniki elektrod krążkowych do zgrzewania liniowego, matryce do zgrzewania doczołowego bądź iskrowego i kulkowe koszyki łożysk. Stop o stężeniu niklu 2,0% i krzemu, 0,6% (CuNi2Si/CW111C) jest najczęściej stosowany.
- manganowa, wykazująca odporność na chorobę wodorową stosowana do produkcji części aparatury chemicznej [32];
- srebrowa, zawierająca 0,045 do 2,0% Ag i stosowana do produkcji drutów na uzwojenia silników elektrycznych, elektrod do spawania i lutów [32],
- tellurowa, wykorzystywana do produkcji części lamp, urządzeń radarowych oraz podzespołów w łączności oraz radiotechnice [32],
- cyrkonowa, stosowana do produkcji drutów nawojowych do silników, przewodów kolektorowych oraz uzwojenia silników elektrycznych [32],
- arsenowa, zawierająca 0,3 do 0,5% As, stosowana na elementy aparatury chemicznej, jest odporna na utlenianie w podwyższonej temperaturze [32];
- cynowa, stosowana do produkcji drutów nawojowych do silników, przewodów kolektorowych oraz uzwojenia silników elektrycznych, części lamp, urządzeń radarowych [32];
- antymonowa,
- bizmutowa,
- ołowiowa, stop automatowy (łatwo obrabialny skrawaniem) o wysokiej przewodności z indeksem obrabialność około 80%;
- żelazowa, zawiera od 2,1 do 2,6 %mas Fe, stosowana na elementy sprężyste, konektory, obudowy urządzeń elektronicznych, ażury ścieżkowe obwodów scalonych oraz elementy konstrukcyjne telefonów komórkowych, komputerów i aparatury pomiarowej.

Ogólnie można stwierdzić, że w miedzi stopowej udział głównego składnika stopowego zwykle nie przekracza 2%. Wyjątkiem jest miedź manganowa, w której zawartość Mn dochodzi czasem do 2,3% a także miedź srebrowa o maksymalnym stężeniu Ag równym 2,15% [31, 62].

Miedź stopową ze względu na liczbę składników stopowych można podzielić podobnie jak

stopy miedzi na:

- dwuskładnikowe: CuAg, CuCr, CuZr, CuBe, CuFe, CuCd, CuCo, CuTi;
- wieloskładnikowe: CuBeNi, CuCoBe, CuCrZr, CuNiSi;

- jak i ze względu na sposób umocnienia:

- utwardzane wydzieleniowo,
- utwardzane dyspersyjnie tlenkami, związkami międzymetalicznymi i w procesach metalurgii proszków.

Wytwarzane są również stopy miedzi umacniane cząstkami faz tlenkowych, z których najczęściej stosuje się Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zawartość tlenku aluminium w stopie wynosi 1-2% [64] a czasem 5% [65].

Własności wytrzymałościowe oraz konduktywność elektryczna wybranych gatunków miedzi stopowej przedstawiono w tabl. 1. Szeroki przedział własności jakimi może charakteryzować się miedź stopowa zależny jest od zastosowanych parametrów obróbki.

Mimo, iż największą wytrzymałością na rozciąganie, a także wysoką twardością charakteryzuje się miedź berylowa, to jak wykazano w pracy [9] po starzeniu w temperaturze 500°C przez 2 godziny twardość stopu CuBe2 spada z wartości maksymalnej 260 HV (po 30 minutach starzenia) do 110 HV. Porównując własności mechaniczne i konduktywność elektryczną miedzi berylowej z przemysłowymi odmianami miedzi stopowej, można stwierdzić, że stopy przemysłowe charakteryzują się wyższymi własnościami w szerszym zakresie temperatury [37]. Spośród najczęściej produkowanych półwyrobów z miedzi stopowej wyróżnić można: taśmy, blachy, pasy, pręty, druty, profile, odkuwki i odlewy [31]. Miedź z małym dodatkiem fosforu lub cynku stosowana jest w budownictwie, w postaci blach i taśm [67].

Dla miedzi stopowej, podobnie jak dla wszystkich innych materiałów, warunkiem aplikacji jest stabilność struktury i własności w szerokim zakresie temperatury. Wpływ temperatury na wyniki badań statycznej próby rozciągania miedzi stopowej przedstawiono na rys. 1. Dla większości gatunków miedzi stopowej wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  badana w temperaturze powyżej 400°C jest niższa o 100% wartości niż w temperaturze otoczenia. Wyjątkiem są stopy miedzi cyrkonowej, dla których podobne obniżenie wytrzymałości na rozciąganie następuje powyżej 500°C.

Stop	Skład chemiczny [%]	Wytrzymałość na rozciąganie R <sub>m</sub> [MPa]	Wydłużenie A [%]	Twardość HV	Konduktywność elektryczna [MS/m]	
CuCr	1 Cr	220-500	8-30	70-185	47,2	
CuCr1Zr	0,3-1,2Cr; 0,03-0,3Zr	220-540	5-35	55-175	44,3	
CuCo2Be	2,5 Co; 0,4 Be	590-640	8-10	170-190	22-25	
CuNiSi	2,5 Ni; 0,5 Si	310-740	10-50	60-210	~22	
CuBe2	2 Be	410-1400	2-20	100-350	23	
CuFe	2 Fe	300-560	3-25	80-160	>35	
CuTi	1,5-5,4Ti	680-700	9-12	120-340	3-12	
CuZr	0,1-0,2Zr	180-350	14-30	40-135	50-53	
CuMg	0,1-0,5Mg	500-1000	>30	-	37-46	
CuAg	0,045 do 2,0%	420	5	125	47,2	

Tablica 1. Własności mechaniczne i konduktywność elektryczna wybranych gatunków miedzistopowej [31, 33-35, 66]

Najczęściej stosowaną metodą podwyższania własności wytrzymałościowych miedzi stopowej jest jej umacnianie cząstkami faz, wydzielonymi podczas starzenia. Efekt umocnienia zależy od homogeniczności wydzielonych cząstek, ich wymiaru i kształtu, odległości między nimi, a także koherencji z osnową [30].

Miedź tytanowa w zależności od zawartości tytanu jest przesycana w zakresie temperatury 700÷950°C w czasie do 7 godzin, a następnie starzona w temperaturze 400÷600°C przez 1 do 16 godzin [51, 68, 69]. Dla miedzi tytanowej o zawartości Ti powyżej 2% czas przesycania wynosi od 30 do 120 minut. W przypadku miedzi tytanowej o stężeniu Ti poniżej 2% wydłużenie czasu przesycania w przedziale 1-4 godzin nie wpływa znacząco na zmianę twardości po przesycaniu, lecz zwiększa się jednorodność przesyconego roztworu Ti w osnowie [70, 71].



Rysunek 1. Wytrzymałość na rozciąganie miedzi i różnych gatunków miedzi stopowej w zależności od temperatury testu: 1- Cu; 2 - CuZr0,3; 3 - CuZr0,55; 4 - CuZr0,9; 5 - CuCd0,1; 6 - CuCr0,5; 7 - CuMg0,3; 8 - CuZr0,15Cr0,2; 9 - CuZr0,2Cr0,3; 10 - CuZr0,2Hg0,15 [66]

Z dotychczasowego przeglądu literatury [22, 72-74] przedmiotu można wyciągnąć wniosek, że stopy miedzi zawierające 2-6% Ti zwykle określane jako miedź tytanowa są najbardziej perspektywiczne ze względu na możliwość ich zastosowania przede wszystkim w przemyśle energetycznym i elektronicznym oraz do produkcji elementów wyposażenia dla ratownictwa górniczego i jednostek antyterrorystycznych [51]. Wynika to z następujących faktów:

- najskuteczniejszym sposobem podwyższania własności wytrzymałościowych jest utwardzanie wydzieleniowe połączone z umocnieniem odkształceniowym. Z tego powodu prowadzone są badania wpływu połączonej obróbki cieplnej z walcowaniem na zimno między operacjami przesycania i starzenia oraz po starzeniu [68, 69, 75]. Stwierdzono, że ważną rolę odgrywa w nich występowanie przemiany spinodalnej [39].
- podwyższanie własności wytrzymałościowych i konduktywności elektrycznej może być sterowane poprzez zmianę kinetyki wydzielania i rekrystalizacji. Z tego względu stosuje się różne warianty obróbki polegające na łączeniu sekwencji operacji obróbki cieplnej oraz walcowania na zimno [75, 76], międzyoperacyjnego walcowania po kąpieli w ciekłym azocie [77], starzenia w atmosferze wodoru [11, 12] oraz obróbki cieplnej i odkształcenia plastycznego na gorąco [78, 79], a także wprowadzając do miedzi tytanowej kolejny dodatek stopowy [9, 10, 16, 75, 80] czy wytwarzając miedź stopową innymi metodami niż klasyczne [81] powoduje znaczne podwyższenie ich własności.

W dotychczasowych badaniach stwierdzono, że przesycanie jest krytycznym i decydującym procesem, który determinuje finalną mikrostrukturę i własności stopów CuTi. Stąd istotne jest, dokładne określenie wpływu warunków przesycania na mikrostrukturę przed zastosowaniem następnego etapu obróbki - starzenia [52, 53, 82-84]. Z powyższych danych wynika, że w podwyższaniu własności duży wpływ ma proces przechłodzenia, a w szczególności czas wygrzewania przed schłodzeniem. Odpowiednio długi czas wygrzewania powinien zapewnić całkowite rozpuszczenie pierwiastka stopowego w osnowie. W miedzi stopowej CuTi na twardość po przesycaniu ma wpływ zawartość tytanu [19, 76].

Czynnikiem decydującym o doborze czasu przesycania oraz starzenia jest współczynnik dyfuzji składników stopowych. Współczynnik dyfuzji determinuje temperatura, ponieważ proces dyfuzji jest aktywowany cieplnie. Wpływ temperatury na współczynnik dyfuzji tytanu w miedzi, jest wyrażony równaniem Arrheniusa z uwzględnieniem prawdopodobnych błędów [85]:

$$D_{Ti/Cu} = \left(0,693^{+0,169}_{-0,135}\right) \times 10^{-4} \exp\left[-(196\pm 2)\frac{kJ}{\frac{mol}{RT}}\right] \frac{m^2}{s}$$
(1)

Energia aktywacji dyfuzji Ti w temperaturze 720 - 860°C dla różnych faz: Cu<sub>4</sub>Ti, CuTi, Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> oraz rozpuszczalność Cu(Ti) wynosi odpowiednio 192,2; 187,7 i 209,2 kJ/mol natomiast dla fazy Cu(Ti) energia aktywacji wzrasta liniowo od 201,0 kJ/mol do 247,5 kJ/mol wraz ze wzrostem stężenia tytanu w przedziale  $0.5 \div 4,0\%$  at.

W stopie CuTi z powodu zmiennej rozpuszczalności tytanu w miedzi w stanie stałym, która w temperaturze 885°C wynosi około 8% mas. a w temperaturze otoczenia około 0,4% mas. stopy CuTi można utwardzać wydzieleniowo (rys. 2) [31]. Fragment układu równowagi fazowej Cu-Ti wykorzystywany jest do opisu przemian fazowych w miedzi tytanowej.

Optymalną strukturę zapewniającą najkorzystniejsze własności mechaniczne miedzi tytanowej, a szczególnie twardość, uzyskano w wyniku starzenia w temp. 400°C przez kilka-, kilkanaście dni [21, 76, 88]. Sam dodatek tytanu w stężeniu do 4,29% powoduje wzrost twardości, a umacniając roztwór podwyższa wytrzymałość zmęczeniową. Jest to efektem dużej różnicy promieni atomowych miedzi oraz tytanu ( $r_{Cu}=0,128$  nm;  $r_{Ti}=0,145$  nm) co skutkuje powstaniem znacznych naprężeń w przypadku koncentracji atomów tytanu w sieci krystalicznej miedzi. Dalsze zwiększanie udziału Ti nie powoduje zwiększenia twardości. Miedź tytanowa uzyskuje maksymalną twardość po starzeniu w temp. 400°C przez 15 dni (260 HB) lub w 600°C przez 10 minut (240 HB) [38].



Rysunek 2. Układ równowagi fazowej Ti-Cu [87]

Przed wydzieleniem się równowagowej fazy  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Ti mogą powstawać metastabilne fazy pośrednie o strukturze uporządkowanej. Reakcje perytektyczne występujące pomiędzy temperaturą topnienia cząstek fazy CuTi i temperaturą przemiany eutektycznej skutkują utworzeniem faz międzymetalicznych Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, TiCu<sub>2</sub> i TiCu<sub>4</sub>. Ponadto w miedzi tytanowej mogą występować dwie równowagowe fazy Cu<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub> - stabilna  $\beta$  oraz metastabilna  $\alpha$ . Faza  $\alpha$  po długim czasie starzenia ulega przemianie w fazę  $\beta$  [86].

Przedłużenie czasu starzenia miedzi stopowej CuTi4 powoduje rozpuszczanie wydzielonych cząstek drugiej fazy, co skutkuje zmniejszeniem twardości stopu [2, 3, 38, 68, 88, 89]. W temperaturze starzenia 500÷600°C twardość rośnie wraz z przedłużaniem czasu starzenia, aż do osiągnięcia maksimum (280 HV), jednak później wraz z przedłużaniem czasu starzenia twardość maleje.

Do oceny skuteczności procesu starzenia oraz zmian zachodzących w mikrostrukturze wykorzystuje się często wyniki badań konduktywności elektrycznej. Zmiany konduktywności elektrycznej powiązane ze zmianami mikrostruktury stopów w zależności od rodzaju starzenia wykorzystane są do opisu kinetyki wydzielania i rekrystalizacji oraz mechanizmów, które je powodują. Dodatki stopowe obniżają konduktywność elektryczną miedzi. Rozpuszczając się w Cu, z powodu dużej różnicy średnic atomowych, powodują dość znaczne zniekształcenie sieci krystalicznej miedzi, w wyniku występowania mechanizmów kontrakcji lub ekspansji [4, 11, 76].

Obniżenie konduktywności elektrycznej wraz ze wzrostem stężenia pierwiastka stopowego spowodowane jest zmniejszeniem się średniej drogi swobodnej elektronów przewodnictwa, które zostają uwspólnione przez atomy domieszki. Starzenie, podczas którego wydzielają się cząstki drugiej fazy, powoduje uwolnienie przez atomy domieszki elektronów przewodnictwa. Z tego powodu konduktywność elektryczna wzrasta (w stosunku do stanu przesyconego) w wyniku starzenia (rys. 3).



**Rysunek 3.** Konduktywność elektryczna γ przesyconego stopu CuTi4 w funkcji temperatury i czasu starzenia [49, 68]

Rezystancja miedzi tytanowej wzrasta liniowo wraz ze zwiększeniem dodatku tytanu. Dla czystej miedzi rezystancja wynosi  $\rho$ =1,7241 µ $\Omega$ ·cm, a dla CuTi1,5 wzrasta do  $\rho$ =11,2 µ $\Omega$ ·cm, natomiast w przypadku miedzi tytanowej CuTi2,7 wynosi już tylko  $\rho$ =17,0 µ $\Omega$ ·cm. Zależność liniowa obowiązuje do 4% udziału Ti w stopie. Powyżej 4% wartości rezystancji obniża się i dla CuTi4,5 wynosi  $\rho$ =22 µ $\Omega$ ·cm, a dla CuTi5,4 -  $\rho$ =18,4 µ $\Omega$ ·cm. Wzrost rezystywności elektrycznej spowodowany zwiększeniem dodatku stopowego związany jest ze zmniejszeniem się średniej drogi swobodnej elektronów przewodnictwa [31, 89]. Wpływ tytanu będącego dodatkiem stopowym w miedzi tytanowej rozpuszczonego w osnowie na opór elektryczny określony jest zależnością [76]:

$$\rho = \left\{ 71,472 - 69,212 \exp\left(-\frac{c_{Ti}}{6,089}\right) \right\} \times 10^{-8}$$
(2)

c<sub>Ti</sub> - stężenie tytanu (at.%).

Krzywa przedstawiająca wpływ czasu starzenia na granice plastyczności ma dwa maksima [90]. Miedź stopowa CuTi2,5 starzona w temperaturze 500°C osiąga maksymalną wartość granicy plastyczności po 6 minutach starzenia, następnie wraz z przedłużeniem starzenia wartość ta obniża się, by ponownie wzrastać, aż do osiągnięcia kolejnego maksimum po 10 godzinach starzenia (rys. 4). Efekt pierwszego lokalnego maksimum tłumaczony jest tym, że w początkowych etapach obróbki cieplnej miedź tytanowa zostaje umocniona, dzięki formowaniu się metastabilnej fazy  $\beta$ ' oraz w wyniku rozpadu spinodalnego. Zaś drugie lokalne maksimum jest efektem procesu Orowana [116].



Rysunek 4. Wpływ czasu i temperatury starzenia na granice plastyczności stopu CuTi2,5 [90]

Wpływ temperatury na własności plastyczne miedzi stopowej CuTi4,5, zarówno dla stanu przesyconego jak i starzonego w zakresie 0-350°C jest pomijalny, ponieważ spadek wartości wydłużenia mieści się w granicy błędu pomiaru (rys. 5). Jednakże zwiększając temperaturę (przy której badano wydłużenie) następuje bardzo radykalny spadek plastyczności, zarówno w stanie przesyconym, jaki i po starzeniu, który w zakresie temperatury 350÷550°C powoduje spadek wydłużenia finalnie do 6% dla miedzi tytanowej w stanie przesyconym a do 7% po starzeniu (dla 550°C). Taką charakterystykę miedzi tytanowej CuTi4,5 zarówno

po przesycaniu jak i po starzeniu w temp. 550°C, można przypisać równomiernemu rozkładowi oraz prawie równym udziałem objętościowym fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti, która odpowiada za efekt umocnienia [24]. Podobne wyniku uzyskano w pracy [72] dla miedzi stopowej CuTi1,5 jednak w tym przypadku spadek wydłużenia po starzeniu ma charakter ciągły, monotoniczny.



Rysunek 5. Wpływ temperatury na wydłużenie stopu Cu-4,5Ti [24]

Granica plastyczności jak i wytrzymałość na rozciąganie miedzi stopowej CuTi1,5, zarówno w stanie przesyconym jak i starzonym po ekspozycji w zakresie temperatury 0-300°C, praktycznie nie zmieniają się. Natomiast pod wpływem dalszego wzrostu temperatury w zakresie 300-550°C, zarówno wartość granicy plastyczności jak i wytrzymałości drastycznie obniża się. Natomiast dla stanu przesyconego wprost przeciwnie, zarówno R<sub>0,2</sub> jak i R<sub>m</sub> wzrasta aż do temp. 500°C po czym ponownie zaczyna obniżać się. Spowodowane jest to tym, że w temperaturze powyżej 350°C, drobne uporządkowane, metastabilne i koherentne wydzielenia fazy Cu<sub>4</sub>Ti wykazują tendencję do wzrostu. Z tej przyczyny, jak również z powodu aktywacji termicznej umożliwiającej poślizg poprzeczny w wyższych temperaturach, sprawiają, że ruch dyslokacji jest łatwiejszy [24].

Badano własności mechaniczne i fizyczne miedzi tytanowej z dodatkiem innych pierwiastków (Cd, Cr, Co), które wprowadzono celem podwyższenia twardości (tabl. 2). Stwierdzono, że dodatek kadmu w ilości 1% do miedzi tytanowej CuTi4 [91] sprzyja powstawaniu struktury z drobnymi wydzieleniami fazy β'-CuTi podczas starzenia, co skutkuje

podwyższeniem własności wytrzymałościowych. Ponadto, podczas starzenia, kadm utwardza roztwór przesycony, w którym tworzy się struktura komórkowa na granicach ziarn osnowy. Atomy kadmu zajmują pozycje różnowęzłowe w sieci krystalicznej miedzi, co powoduje obniżenie konduktywności elektrycznej. W stopie z dodatkiem kadmu zachodzi wydzielanie nieciągłe w wyniku przestarzenia, a w efekcie tego tworzy się równowagowa faza  $\beta$  [17].

	CuTi3Cd1		CuTi4Cd1		CuTi2,7		CuBe0,5Co2	
Własność	przesycanie	Przesycanie + starzenie						
Granica plastyczności R <sub>p0,2</sub> [MPa]	268	643	528	751	192	460	140-205	550-690
Wytrzymałość na rozciąganie R <sub>m</sub> [MPa]	484	785	754	894	430	680	240-380	690-825
Twardość, HV	117	288	238	318	120	275	72-92	188-215
Wydłużenie, A [%]	46	24	29	18	36	22	20-35	10-20
Konduktywność elektryczna, γ [MS/m]	4,1	7,6	3,5	5,9	5,9	10	11,8-17,7	26,5-35,4

*Tablica 2.* Własności mechaniczne stopu CuTi3Cd1 w stanie przesyconym oraz po przesycaniu i starzeniu na pik (HV) w temperaturze 450°C oraz stopów CuTi4Cd1 [91] CuTi2,7 [76] i CuBe0,5Co2 [100]

Dodatek chromu zapewnia wyższe własności mechaniczne oraz wyższe własności fizyczne. Jest to wynikiem dużej kumulacji dyslokacji oraz bliźniaków wyżarzania [75, 92, 93]. Z kolei dodatek kobaltu w ilości 0,5% do miedzi tytanowej CuTi4,5 powoduje zmniejszenie średniej średnicy ziarna. Ponadto powoduje obniżenie temperatury starzenia, przyspiesza czas osiągnięcia maksymalnej twardości w danej temperaturze, a także nieznacznie podwyższa maksymalną twardość oraz obniża konduktywność elektryczną. Dodatek Co powoduje powstanie faz międzymetalicznych zawierających Ti oraz Co podczas starzenia [94].

W miedzi stopowej CuTi największą twardość zapewniają drobne wydzielenia międzymetalicznej fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti krystalizującej w sieci tetragonalnej, przestrzennie centrowanej D1<sub>a</sub> typu Ni<sub>4</sub>Mo (I4/m, o parametrach sieci: a=0,584 nm, c=0,362 nm) [95-98]. Metastabilne cząstki  $\beta$ ' o wzorze stechiometrycznym Cu<sub>4</sub>Ti (rys. 6) wydzielają się podczas starzenia w obszarach bogatych w tytan, w których następuje uporządkowanie struktury. To wydzielenie  $\beta$ ' jest pierwotnie odpowiedzialne za podwyższenie własności mechanicznych [45]. Najkorzystniejsza z punktu widzenia własności mechanicznych struktura drobnych wydzieleń tej fazy powstaje w wyniku rozpadu spinodalnego, który zachodzi przy stężeniu tytanu powyżej 3% atomowych. Kiedy jednak stężenie tytanu w miedzi tytanowej jest niższe, faza  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti powstaje w wyniku mechanizmu zarodkowania i wzrostu ziarna, który skutkuje nielicznymi wydzieleniami  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti w strukturze [99].



**Rysunek 6.** Schemat komórki podstawowej fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti [31, 38]

Dalsze zwiększanie czasu lub temperatury starzenia powoduje komórkowe lub nieciągłe wydzielanie równowagowej (stabilnej) fazy  $\beta$  o wzorze stechiometrycznym Cu<sub>3</sub>Ti. Równowagowa faza  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Ti, wydzielająca się w formie dużych cząstek, krystalizuje w sieci rombowej D4h (P63/mmc) o parametrach sieci a=0,453; b=0,453 i c=0,517 nm [98, 101, 102]. Cząstki fazy  $\beta$  mogą pojawiać się jako wydzielenia na granicach ziaren, jako płytka Widmanstatten'a lub w formie kolonii komórek [103]. Ogólny schemat przemian fazowych i nukleacji fazy  $\beta$  przedstawiono na rys. 7

Na podstawie obserwacji zmian struktury wyróżniono trzy etapy procesu starzenia [28, 45, 102, 105, 106]:

 rozpad spinodalny [96] z grupowaniem się atomów Ti wzdłuż kierunku <100>. Uporządkowane obszary bogate w Ti pokrywają się z tworzącą się metastabilną, koherentną z osnową fazą β' o wzorze stechiometrycznym Cu<sub>4</sub>Ti [95];

- wydzielanie drobnych, metastabilnych cząstek β' fazy Cu<sub>4</sub>Ti koherentnych lub półkoherentnych z osnową o orientacji osnowa/cząstka (001)//(001)'; [310]//[100]' oraz [130]//[010]';
- dłuższe starzenie lub starzenie w wyższej temperaturze skutkuje rozpuszczeniem fazy β'-Cu<sub>4</sub>Ti i wydzielaniem się równowagowej fazy β-Cu<sub>3</sub>Ti o wzorze stechiometrycznym Cu<sub>3</sub>Ti [91] w wyniku rozpadu nieciągłego lub wzrostu (rozpadu) komórkowego.



**Rysunek 7.** Schemat proponowanego mechanizmu zarodkowania i wzrost kolonii komórkowych przy małym przechłodzeniu: a) nukleacja wydzielenia fazy  $\beta$  na granicy, utworzenie idealnej międzypłytkowej płaszczyzny habitus ( $\gamma_1$ ) z jednym ziarnem i o niskiej energii powierzchni rozdziału ( $\gamma_2$ ); b) wzrost wydzielenia zarówno na ziarno 1 i przez ugięcie granicy ziarna do ziarna 2 przy zachowaniu niskiej energii powierzchni rozdziału utworzonych w (a); c) nukleacjia dodatkowych wydzieleni i tworzenie międzypłytkowej płaszczyzny habitus, oraz (d) dalszy wzrost kolonii komórkowych wynikający z przyjęcia dodatkowych płaszczyzn  $\beta$  (np.  $\gamma_3$ ) jako frontu reakcji różni się od pierwotnej orientacji granicy ziarna [104]

Z dokonanego przeglądu badań struktury i własności miedzi stopowej CuTi wynika, że zarówno zakres czasu wygrzewania przed przesycaniem, zakres temperatury przesycania, oraz pozostałe parametry (szybkość chłodzenia, wpływ atmosfery przesycania) nie zostały dokładnie ocenione pod kątem ich pływu na końcowe własności stopu. Większość autorów nie wykonała szczegółowych badań struktury i własności miedzi tytanowej w stanie przesyconym, ograniczając się jedynie do pomiaru twardości [23], bądź konduktywności elektrycznej [68].

Wpływ parametrów przesycania jest całkowicie pomijany w cytowanych wyżej publikacjach. Jedynie w [19, 70] przedstawiono wyniki badań wpływu zawartości Ti w miedzi na twardość po przesycaniu. Natomiast w publikacji [70] podano informacje na temat wpływu temperatury przesycania na własności miedzi tytanowej po przesycaniu i starzeniu.

Z danych literaturowych wynika także, że nie ustalono jeszcze w jakiej kolejności przebiegają procesy rekrystalizacji i wydzielania w miedzi stopowej CuTi, podczas połączonej obróbki cieplnej i walcowania na zimno w sekwencji operacji: przesycanie - walcowanie na zimno - starzenie.

### 2.1.1. Procesy wydzielania i umocnienia w stopach CuTi

Podczas starzenia miedzi tytanowej o zawartości Ti powyżej 4% at. zachodzi rozpad spinodalny [107, 108], a wraz z nim wydzielają się fazy wzbogacone, jak i zubożone w tytan [31, 70]. O przemianie tej świadczy mikrostruktura modulowana (struktura, w której oprócz podstawowego okresu translacji *a* istnieje dodatkowy okres  $\lambda > a$  określający np. zmiany składu chemicznego) tworząca się w początkowym etapie starzenia. Natomiast w miedzi tytanowej o mniejszym udziale tytanu zachodzi proces zarodkowania i wzrostu, a ich struktura jest krystaliczna.

Powstająca podczas starzenia struktura modulowana wykazuje dobre własności wytrzymałościowe. Obróbka dodatkowa, polegająca na odkształceniu przed starzeniem przesyconej miedzi tytanowej, powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie do wartości 1300 MPa [77]. Zaletą tych stopów jest dobra plastyczność i możliwość stosowania wyższej temperatury starzenia w porównaniu z innymi stopami miedzi [68].

Rozpad spinodalny może wystąpić wraz z towarzyszącymi mu zmianami struktury jedynie w roztworach stałych, które wykazują dodatnią odchyłkę od stanu stabilnego, a także w układach z eutektyką, w których występuje mieszanina dwóch roztworów o ograniczonej rozpuszczalności. W roztworze pozostającym w stanie stabilnym fluktuacje stężenia istnieją jedynie chwilowo, po czym zanikają, by pojawić się w innym miejscu. W roztworze przechłodzonym w zakres niestabilności (poniżej spinody) niektóre fluktuacje zyskują trwałość

i powiększają amplitudę z upływem czasu. Wtedy roztwór zaczyna się rozpadać na obszary zubożone i wzbogacone w domieszkę. Szybkość rozpadu określona jest szybkością dyfuzji w warunkach przemiany. W efekcie rozpadu spinodalnego, w przesyconym roztworze stałym, mogą pojawić się drobne, koherentne skupiska atomów domieszkowych [109].

W miedzi tytanowej rozpad spinodalny obserwowano w stopach przesyconych i starzonych przez 100 godzin, w stopach uprzednio odkształconych i starzonych w niskiej temperaturze oraz w stopach uprzednio odkształconych i starzonych w wysokiej temperaturze [110-113].

W miedzi tytanowej przesyconej wydzielanie nieciągłe zachodzi nie w całej objętości, lecz tylko w pewnych jej objętościach. Polega ono na przemianie przesyconego roztworu stałego  $\alpha$  w roztwór stały, równowagowy  $\alpha$ ' uboższy w składnik przesycony i fazę  $\beta$  bogatą w ten składnik. Równocześnie w momencie przechodzenia przez osnowę miedzi tytanowej frontu przemiany zmienia ona swoją orientację krystalograficzną. Natomiast wydzielanie ciągłe ma miejsce, kiedy faza  $\beta$  rośnie w obrębie fazy  $\alpha$ , prowadząc do zmniejszenia stężenia składnika rozpuszczonego w roztworze  $\alpha$ . Przemiana ta zachodzi jednocześnie w całej objętości miedzi tytanowej. Faza  $\beta$  zarodkuje na granicach ziarn roztworu przesyconego w postaci pakietu płytek równoległych i równo oddalonych od siebie [44, 114]. Koncepcja mechanizmu wydzielania nieciągłego zaproponowana przez Tu i Turnbull'a [115] została zweryfikowana empirycznie między innymi przez Ecob'a [101]. Na rys. 8 przedstawiono etapy wydzielania nieciągłego.

Konsekwencją powstania pierwszej płytki wydzielenia jest dalsze zarodkowanie indukowane lokalnym odkształceniem granicy, które sprzyja powstawaniu kolejnej, równoległej do pierwszej. W efekcie powstaje kolonia wydzieleń - efekt wydzielania nieciągłego. Wydzielanie nieciągłe ma miejsce tylko na granicy ziarn i zachodzi w określonym obszarze w chwili, kiedy migrująca granica przechodzi przez ten obszar. Kolejnym etapem jest proces koagulacji wydzieleń, który polega na rozpuszczaniu drobniejszych cząstek i wzroście dużych, przy czym zachowany zostaje stały udział objętościowy fazy wydzielonej [54]. Skutkiem postępującej koagulacji wydzieleń jest usunięcie powstałego wcześniej umocnienia, co jest efektem niekorzystnym w przypadku miedzi tytanowej pracującej w podwyższonej temperaturze, która musi być odporna na pełzanie [109].

Rozpad spinodalny jest mechanizmem, podczas którego w roztworze składającym się z dwóch i więcej składników dochodzi do utworzenia faz różniących się znacząco składem chemicznym i właściwościami fizycznymi. W stabilnym roztworze stałym każda fluktuacja stężenia podnosi jego energię swobodną, co jest zjawiskiem niekorzystnym energetycznie.

### Kształtowanie struktury i własności użytkowych umacnianej wydzieleniowo miedzi tytanowej

Występujące w nim fluktuacje są chwilowe i zanikają aby pojawić się w innych miejscach. Przechłodzenie do zakresu niestabilności (poniżej tzw. linii spinodalnej - spinody), powoduje, że pewne fluktuacje w roztworze zyskują trwałość i wykazują tendencję do powiększania amplitudy z upływem czasu. Roztwór rozpada się na obszary zubożone i wzbogacone w domieszkę. Szybkość tego rozpadu jest określona tylko szybkością dyfuzji. Rozpadowi spinodalnemu jednorodnego roztworu stałego na obszary wzbogacone i zubożone w drugi składnik towarzyszy powstanie w sieci określonych odkształceń (reguła Vegarda - parametr sieci roztworu zmienia się proporcjonalnie do zawartości domieszki). Rozpad spinodalny następuje spontanicznie oraz nie ma bariery energetycznej. Może on być zahamowany jedynie kinetycznie (powolna dyfuzja, koherencja sieci) i zachodzi w całej objętości.

a)



**Rysunek 8.** Kolejne stadia wydzielania nieciąglego a) wg. Fournelle'a i Clark'a [114] b) wg. Tu i Turnbull'a [115]

Energia aktywacji wydzielania oraz dyfuzja atomów pierwiastka stopowego w osnowie odgrywają zasadniczą rolę w procesie wydzielania, jak również kształtują finalną

mikrostrukturę obrabianej miedzi tytanowej. Dyfuzja jest procesem aktywowanym cieplnie, dlatego wzrost temperatury powoduje zmianę mechanizmu przemiany, a więc wzrost szybkości postępu wydzielania drugiej fazy [39]. Droga dyfuzji atomów składników stopowych podczas zdrowienia, rekrystalizacji, wzrostu ziarna i starzenia jest charakterystyczna dla wymienionych procesów i następują dla ustalonych odległości dyfuzji [111].

W opracowaniach [31, 39, 68, 89, 94, 101, 108, 110, 112-116] opisano przemianę spinodalną oraz proces wydzielania w miedzi stopowej z uwzględnieniem faz wtórnych, które odpowiadają za efekt umocnienia wydzieleniowego. Ponadto scharakteryzowano parametry sieci krystalicznych, w których one krystalizują. Szczegółowo opisano wpływ procesu dyfuzji oraz energii aktywacji w procesie wydzielania podczas starzenia. Należy jednak zwrócić uwagę na potrzebę uzupełnienia tych badań i rozdzielenia energii aktywacji na energię niezbędną do aktywacji wydzielania oraz energię niezbędną do wzrostu ziarn, co będzie przedmiotem niniejszej pracy.

### 2.1.2. Proces umocnienia odkształceniowego w stopach CuTi

W badaniach wpływu obróbki cieplnej stopów miedzi stwierdzono, że wprowadzenie pośredniej obróbki plastycznej między przesycaniem a starzeniem intensywnie wpływa na strukturę roztworu stałego. Energia błędu ułożenia - EBU [9, 23, 45, 68] powoduje wzrost twardości i konduktywności, natomiast obniża własności plastyczne. Na rys. 9przedstawiono wpływ wartości odkształcenia na wytrzymałość na rozciąganie, granice plastyczności i wydłużenie stopu CuTi4,5.

Charakterystyczną cechą mikrostruktury przesyconego i odkształconego stopu w porównaniu do stopu tylko przesyconego są pasma odkształcenia, tworzące się, gdy w ziarnie zachodzi obrót celem korzystniejszego zorientowania płaszczyzny poślizgu względem kierunku odkształcenia. Oddzielają one dwie części ziarna, które uległy różnej rotacji podczas odkształcenia. Wraz ze stopniem odkształcenia zwiększa się dezorientacja podziarn. Proces tworzenia pasma odkształcenia jest inicjowany przez poślizg w płaszczyźnie (1 1 i) [2, 3] [31].

Mechanizmem, który dominuje podczas odkształcenia plastycznego na zimno stopów CuTi jest bliźniakowanie [44]. Wraz ze zmianami struktury wewnątrz ziarn następują procesy wydzielania na granicach ziarn i podziarn bardzo silnie wpływające na zmiany w strukturze i własności materiału.



*Rysunek 9.* Wpływ stopnia odkształcenia plastycznego na zimno po przesycaniu stopu CuTi4,5 starzonego w temperaturze 400°C [23]

W odkształconych stopach CuTi w procesie starzenia powstają pojedyncze zarodki rekrystalizacji w rejonie pasm odkształcenia po 60 minutach starzenia w temp. 400°C, natomiast w temperaturze 600°C w pasmach odkształcenia proces rekrystalizacji jest prawie zakończony po 1 minucie. W wyniku starzenia w temp. 400°C stopów odkształconych ze stopniem gniotu Z=25% po 8 godzinach w strukturze stwierdzono obecność zarówno fazy  $\beta$ ' jaki i fazy  $\beta$ . Przedłużenie starzenia stopu CuTi2,42 w temperaturze 600°C powoduje utworzenie i wzrost wydzieleń przejściowych  $\beta$ ' i całkowitą rekrystalizację w rejonie pasm odkształcenia. Spadek twardości powodowany jest spadkiem gęstości dyslokacji i częściową utratą koherencji wydzieleń. Przy większych stopniach gniotu (Z>50%) występują pasma odkształcenia z podziarnami. W wyniku niehomogenicznego rozpuszczenia się pierwiastka stopowego w osnowie, w mikrostrukturze występują ziarna całkowicie pozbawione tego składnika. W efekcie odkształcenia plastycznego na zimno ziarna takie nie ulegają odkształceniu - tworzą się pasma całkowicie nieodkształcene - DFZ (Deformation Free Zone) [38].

Umocnienie odkształceniowe oraz rozdrobnienie ziaren wywiera najmniejszy wpływ na wzrost oporu elektrycznego stopów CuTi. Dlatego też umocnienie wydzieleniowe, względnie dyspersyjne, i odkształceniowe jest korzystne i stosuje się je przede wszystkim względem technicznych stopów miedzi, od których wymaga się dobrej konduktywności elektrycznej i dobrych własności mechanicznych. Wyniki te wskazują, że konduktywność elektryczna odkształcenych na zimno stopów miedzi, przy zachowaniu dużej wytrzymałości na rozciąganie, zwiększa zdrowienie, podczas którego zmniejsza się ilość defektów punktowych.

Warto również dodać, że konduktywność elektryczną miedzi w znacznie mniejszym stopniu zmniejsza również proces umocnienia wydzieleniowego oraz dyspersyjnego. Wynika to z faktu, że droga swobodna elektronów zwiększa się w stanie umocnionym wydzieleniowo lub dyspersyjnie w porównaniu do stopu w stanie przesyconym, gdzie wartość drogi swobodnej między rozpuszczonymi atomami jest mniejsza [16, 31, 117].

Wydzielanie nieciągłe w stopach CuTi2,4 oraz CuTi4,3 walcowanych na zimno po przesycaniu następuje zazwyczaj w niższej temperaturze starzenia niż rekrystalizacja [1]. Odkształcenie na zimno przesyconego stopu przez walcowanie powoduje formowanie się wydłużonych podziarn i rozwoju pasm odkształcenia dla stopnia odkształcenia powyżej 30%. Zwiększenie naprężeń w stopie zwiększa dezorientację podziarn oraz gęstość pasm odkształcenia. Dla niższego stopnia odkształcenia (Z=30%) nukleacja zrekrystalizowanych ziarn następuje w granicach ziarn zgodnie z mechanizmem migracji granic ziarn indukowanym przez naprężenie. Przy większym stopniu deformacji nukleacja zrekrystalizowanych ziarn następuje wewnątrz pasm odkształcenia i w wydłużonych (rozciągniętych) granicach podziarn. Wydzielanie cząstek drugiej fazy w odkształconym roztworze stałym inicjowane jest przez pojawienie się struktury modulowanej [1].

Ponieważ proces starzenia stopów CuTi odkształconych po przesycaniu skutkuje uzyskaniem bardzo wysokiej twardości (w porównaniu do stopów nieodkształconych) należy sądzić, że mechanizm przemian w tych stopach zmienia się [31, 38]. Prawdopodobnie w stopach odkształconych po przesycaniu w umocnieniu stopu po finalnym starzeniu obok wydzielania cząstek drugiej fazy, ważna rolę odgrywa rozdrobnienie struktury spowodowane odkształceniem.

Autorzy cytowanych w tym rozdziale prac koncentrują się na opisaniu wpływu zastosowania odkształcenia plastycznego na zmiany mikrostruktury i własności w porównaniu z materiałem nieodkształconym, a obrobionym cieplnie. Celem uzupełnienia obecnego stanu wiedzy w zakresie stopów CuTi w niniejszej pracy podjęto badania nad opisem wpływu obróbki cieplnej, jak i plastycznej, na strukturę i własności stopów, szczególnie w przypadku odkształcania przesyconych roztworów stałych. Z uwagi na fakt, iż do tej pory nie podjęto badań oceny wpływu odkształcenia na zimno przesyconego roztworu stałego na odporności na zużycie trybologiczne, temat ten również będzie jednym z celów niniejszej monografii.

## 2.1.3. Proces rekrystalizacji w stopach CuTi

Energia zgromadzona w odkształconym na zimno materiale sprawia, że jest on w stanie metastabilnym - dąży do wydzielenia nadmiaru energii. Proces, w którym energia ta może zostać uwolniona jest aktywowany cieplnie [119-121]. Im wyższa jest temperatura materiału, tym szybciej proces ten zachodzi. Powrót materiału odkształconego plastycznie na zimno do stanu stabilnego dzieli się na dwa podstawowe stadia: zdrowienie i rekrystalizację [72, 73, 84, 122].

W materiałach o niskiej energii błędu ułożenia uwolnienie zmagazynowanej energii następuje w wyniku procesów anihilacji dyslokacji za pomocą mechanizmów poślizgu i wspinania się dyslokacji. Proces ten jest powolny na rzecz dynamicznej rekrystalizacji. W materiale zachodzą zmiany mikrostrukturalne: nukleacja zarodków ziarna na granicach ziarn z następującym wzrostem równoosiowych ziarn. Na występowanie naprężeń podczas odkształcenia plastycznego wpływają temperatura i prędkości odkształcenia oraz dodatkowo wielkości ziarna mikrostruktury [123].

Analityczny opis procesu rekrystalizacji mikrostruktury oparty jest głównie na zarodkowaniu i wzroście ziaren wg Kołmogorowa [124] Johnson'a i Mehl'a [125] oraz Avrami [126, 127], które przyjęto nazywać zależnością KJMA. Opis analityczny kinetyki rekrystalizacji oparty na tej metodzie opisany jest w literaturze jako równanie Avrami:

$$y = 1 - \exp\left[-\left(kt^n\right)\right] \tag{3}$$

gdzie:

y - stopień przemiany odkształconego metalu,

k - stała prędkości przemiany [s<sup>-1</sup>],

t - czas [s],

n - wykładnik potęgowy.

Zależność ta została sformułowana na podstawie założeń dotyczących modelowego zarodkowania, tempa wzrostu oraz tego, że nukleacja nowych ziarn podczas rekrystalizacji następuje równomiernie w odkształconej objętości bez uwzględnienia uprzywilejowanych miejsc krystalizacji [128]. Zdecydowana większość autorów współczesnych publikacji ocenia proces rekrystalizacji posługując się tą zależnością [129, 130].

Empirycznie wykazano, że zarodkowanie odbywa się najczęściej w uprzywilejowanych miejscach, tj. granice ziarn, czy pasma odkształcenia. Przy stałej sile pędnej przemiany wpływ temperatury na prędkość zarodkowania i prędkość wzrostu jest podobny - prędkość obydwu

procesów rośnie wykładniczo. Czas potrzebny do ukończenia rekrystalizacji jest tym krótszy, im wyższa jest temperatura wyżarzania. Wzrost temperatury odkształcania oraz zwolnienie prędkości nagrzewania umożliwia większy postęp zdrowienia, obniżając siłę pędną rekrystalizacji [43].

Zarodkowanie nowych ziarn jest ograniczone do niewielkiej liczby objętości o dużym kącie dezorientacji, który jest efektem odkształcenia materiału. W strukturze zbliźniaczonej objętości tworzą się przez transformację istniejących wcześniej sieci dyslokacji podczas mechanizmu bliźniakowania i przez nagromadzenie nowych dyslokacji w płaszczyźnie krytycznej i płaszczyźnie bliźniakowania. Podczas zdrowienia takie objętości mogą dalej rozwijać się w zarodki, a ostatecznie rosnąć, jeśli ich rozmiar jest większy od około 1 µm. Każdy stabilny zarodek rozciąga się na kilkadziesiąt powierzchni rozdziału faz (granic fazowych) osnowabliźniak tak, aby skala zrekrystalizowanej mikrostruktury była co najmniej o rząd wielkości grubsza od odpowiadającej osnowy z obszarami zbliźniakowanymi otrzymanych w wyniku odkształcenia. W związku z tym zarodek, tworzący się w danej fazie, musi być zdezorientowany tylko o kąt 10-20° do tej fazy, a ponieważ zarodek jest zdezorientowany o 50-40° w odniesieniu do drugiej fazy, to możliwa jest łatwa ekspansja na nią [131]

Rekrystalizacja jednofazowych stopów Cu odkształconych zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturze kriogenicznej zachodzi głównie pod wpływem zawartości substancji rozpuszczonej, a więc jej energii błędu ułożenia. Nie zaobserwowano wpływu rodzaju rozpuszczonego pierwiastka. Stwierdzono, zgodnie z oczekiwaniami, że pierwiastki stopowe powodują ogólną tendencję przesunięcia temperatury rekrystalizacji do wyższych wartości. Jednak przy pewnym stężeniu, temperatura rekrystalizacji, po osiągnięciu maksimum, ponownie obniża się. To zjawisko tłumaczy się zależnością od energii błędu ułożenia, która obniża się wraz ze wzrostem stężenia substancji rozpuszczonej, a tym samym powoduje wzrost gęstości defektów, co z kolei przekłada się na obniżenie temperatury rekrystalizacji [132].

W obecnych czasach duży wpływ na kierunki podejmowanych badań mają prace prowadzone z zastosowaniem symulacji i modelowania komputerowego. Szczególnie dotyczy to procesów produkcyjnych, których przebieg jest długotrwały i kosztowny (energia, koszty materiałowe). Dlatego istotnym, dla dalszych badań jest wykonanie symulacji komputerowych na podstawie już dostępnych wyników, które pozwolą otrzymać wiarygodne wyniki tak, aby oszczędzając czas i koszty przewidywać rezultaty obróbki.

# 3. Podsumowanie przeglądu literatury

Dotychczasowe wyniki badań [28, 31, 68, 92, 102] wskazują, że stopy CuTi zawierające do 6% dodatków stopowych są perspektywiczne do potencjalnego zastosowania w przemyśle energetycznym, a także na elementy wyposażenia dla ratownictwa górniczego i jednostek antyterrorystycznych ze względu na wysokie własności wytrzymałościowe i sprężyste. Ich wyjątkowe własności zapewnia mikrostruktura miedzianej osnowy z równomiernie rozmieszczonymi, licznymi wydzieleniami fazy  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti o wielkości kilku mikrometrów. Stabilność tej struktury gwarantuje utrzymanie własności użytkowych przez cały okres ich eksploatacji.

Analiza zmian mikrostruktury stopów CuTi podczas przesycania, a następnie starzenia dokonana w oparciu o przegląd literatury, umożliwia modyfikacje ich własności również poprzez wprowadzenie mikro (a nawet ppm) dodatków stopowych, przede wszystkim mikro dodatku boru, cyrkonu, fosforu etc., wpływających na rozdrobnienie mikrostruktury oraz stabilność wielkości ziaren i podziaren podczas eksploatacji w zmiennych warunkach obciążeń cieplnych czy mechanicznych [7-10, 15, 16, 76, 80, 91-94].

Dane literaturowe [1-3, 13, 14, 51, 90] pozwalają na stwierdzenie, że najczęściej stosowanym sposobem podwyższania własności wytrzymałościowych stopów CuTi jest starzenie, w wyniku którego wydzielają się fazy decydujące o własnościach użytkowych. Zwykle proces ten jest realizowany w temperaturze 400÷700°C przez 1 do 48 godzin.

Stwierdzono, że największe umocnienie stopów zachodzi jednak, gdy przed starzeniem zastosowano plastyczną obróbkę przez walcowanie na zimno [19, 20, 23, 25, 26, 42, 48, 68, 69, 75, 76, 89, 107, 108, 133].

Pomimo tych licznych opracowań i publikacji dotyczących przemian zachodzących podczas obróbki cieplnej (przesycania i starzenia), nadal istnieje konieczność uściślenia opisu wpływu rodzaju przeróbki plastycznej między przesycaniem a starzeniem na własności miedzi tytanowej. Przeprowadzony proces obróbki plastycznej między przesycaniem a starzeniem determinuje końcowy stan struktury i własności finalnego stopu po starzeniu poprzez zmianę mechanizmu wydzielania i rekrystalizacji. Jak wykazały wyniki badań [49, 68, 89, 107, 108] wykonana połączona obróbka cieplna i walcowanie na zimno wpływa korzystnie na podwyższenie własności użytkowych miedzi tytanowej. Brak jednak wyjaśnienia tych przyczyn.
Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że do tej pory nie podjęto systematycznych badań wpływu obróbki plastycznej stopów CuTi między przesycaniem a starzeniem na własności użytkowe (odporność korozyjna, odporność na zużycie trybologiczne). Wydaje się, że dla opisu tego wpływu na strukturę i własnościami stopów można wykorzystać współczesne metody symulacji komputerowych.

W podsumowaniu można stwierdzić, że w celu uściślenia opisu procesów wydzielania i rekrystalizacji w miedzi stopowej CuTi4 w zależności od zastosowania odkształcenia plastycznego między przesycaniem a starzeniem wymagane jest:

- wyjaśnienie który z procesów: rekrystalizacja czy wydzielanie drugiej fazy zachodzi jako pierwsze w przesyconym roztworze stałym odkształconym na zimno i starzonym;
- opisanie kinetyki wydzielania i rekrystalizacji w stopie CuTi walcowanym na zimno po przesycaniu;
- opracowanie wykresów CTP (czas-temperatura-przemiana) opisujących dynamikę wydzielania metastabilnej fazy β'-Cu<sub>4</sub>Ti i równowagowej fazy β-Cu<sub>3</sub>Ti a także zbudowania wykresów COP (czas-odkształcenie-przemiana) opisujących dynamikę wydzielania cząstek drugiej fazy w stopach CuTi walcowanych po przesycaniu;
- określenia wpływu parametrów starzenia oraz stężenia tytanu na dyfuzję;
- opisania wpływu walcowania na zimno po przesycaniu na zużycie trybologiczne stopu;
- wykonania symulacji komputerowej określającej wpływ składu chemicznego i parametrów procesu obróbki cieplnej (przesycania i starzenia) i/lub walcowania na zimno (po przesycaniu) na twardość stopów CuCr, CuFe, CuNiSi oraz CuTi.

Odpowiedzi na niektóre z powyższych zagadnień ma ułatwić cel niniejszej monografii.

# 4. Cel i zakres pracy

Praca niniejsza ma na celu znalezienie odpowiedzi na następujące pytania:

- Jak w stopie odkształconym po przesycaniu następuje wydzielanie się drugiej fazy? Czy w wyniku procesu zarodkowania czy rozpadu spinodalnego?
- 2. Czy odkształcenie przesyconego roztworu stałego jest równomierne w całej objętości? Jakie fazy obecne są w stopie odkształconym po przesycaniu i finalnie starzonym?
- 3. Jaka jest energia aktywacji zarodkowania drugiej fazy, a także rozrostu ziaren zarówno stopu poddanego klasycznej obróbce cieplnej, jak i walcowanego na zimno po przesycaniu?
- 4. Jaki jest wpływ parametrów starzenia oraz udziału tytanu w miedzi tytanowej na drogę dyfuzji, drogę dyfuzji po granicach ziaren czy dyfuzji reaktywnej?
- 5. Jak parametry starzenia wpływają na twardość i konduktywność stopu CuTi4 walcowanego na zimno po przesycaniu? Jaka jest różnica tych własności pomiędzy stopem odkształconym a nieodkształconym?
- 6. Jak umocnienie odkształceniowe oraz parametry starzenia wpływają na odporność stopu CuTi4 na zużycie trybologiczne?
- 7. Czy na podstawie otrzymanych wyników badań można dokonać opisu charakterystyki procesów wydzielania i rekrystalizacji za pomocą wykresów CTP (czas-temperaturaprzemiana) i COP (czas-odkształcenie-przemiana)?
- 8. Czy przy użyciu technik komputerowych, na podstawie składu chemicznego oraz parametrów połączonej obróbki cieplnej i walcowania na zimno można wykonać symulację wpływu w/w czynników na twardość miedzi stopowej (CuCr, CuFe, CuNiSi oraz CuTi)?

Aby odpowiedzieć na postawione pytania badania prowadzono na klasycznym, przemysłowym stopie CuTi4 w postaci walcowanych na gorąco blach oraz zastosowano dwa warianty obróbki: wariant I (przesycanie i starzenie) oraz wariant II (przesycanie - walcowanie na zimno - starzenie). Temperaturę wygrzewania, z której przesycano w wodzie próbki stopu dobrano na podstawie dostępnej literatury [15-26, 45, 49, 70, 76, 77, 99, 101] a czas wyżarzania dobrano tak by doprowadzić do rozpuszczenia cząstek Ti w osnowie. Przesycone stopy walcowano na zimno ze stopniem gniotu Z=50%, który jest charakterystyczny dla przemysłowych procesów technologicznych. Starzenie wykonano w temperaturze 450, 500, 550 i 600°C w czasie 1, 5, 15, 30, 60, 120 oraz 420 minut. Czas

dobrano kierując się głównie przesłankami teoretycznymi jak względami praktycznymi (przemysłowymi).

Schemat prac badawczych przedstawiono na rysunku 10.

Do oceny skuteczności zarówno procesu przesycania jak i starzenia obydwu wariantów obróbki stopu posłużono się wynikami badań twardości oraz konduktywności elektrycznej. Z kolei do opisu kinetyki i mechanizmów rekrystalizacji i wydzielania wykorzystano wyniki badań zmiany mikrostruktury stopu w powiązaniu z wynikami badań zmiany konduktywności elektrycznej oraz twardości.

Realizacja niniejszej pracy miała na celu zarówno aspekty poznawcze, jak i aplikacyjne. Cel poznawczy polegał na określeniu wpływu parametrów przesycania ze szczególnym uwzględnieniem wpływu obróbki cieplnej oraz walcowania na zimno między przesycaniem i starzeniem na strukturę i własności roztworu stałego Cu(Ti) oraz przedstawienie ich w postaci modelu symulacji komputerowej.

Celem aplikacyjnym wykonania symulacji komputerowych, było opracowywanie założeń technologicznych wytwarzania stopów CuTi o szerokim zestawie własności użytkowych w szczególności zwiększenia ich twardości.



Rysunek 10. Zakres wykonanych prac badawczych

# 5. Materiał badań i metodyka

# 5.1. Materiał do badań

Materiałem wyjściowym był przewalcowany na gorąco wlewek ze stopu CuTi4 do grubości 3,0 mm. Skład chemiczny zawarto w tablicy 3.

Cu	Ti	Zn	Р	Pb	Sn	Mn	Ni	Sb	Bi	As	Cd
95,83	3,95	0,13	0,065	0,003	0,009	0,030	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001

Tablica 3. Skład chemiczny stopu CuTi4

Przewalcowane na gorąco pasma, po oczyszczeniu powierzchni (trawienie, płukanie, suszenie) pocięto na próbki (o wymiarach 3×25×30 mm) i przeznaczono je do dalszych badań. Próbki poddano dalszej obróbce według schematu:

I wariant

Wygrzewanie próbek w temperaturze 900°C przez 1 godzinę w komorowym piecu elektrycznym, oporowym. Nagrzane próbki po wyjęciu z komory pieca były intensywnie chłodzone w wodzie. Czas po wyjęciu próbki z pieca do zanurzenia w wodzie wynosił do 2 sekund. Po ochłodzeniu część próbek przeznaczono do badań własności po przesycaniu a pozostałą część starzono w temperaturze 450, 500, 550 i 600°C przez 1, 5, 15, 30, 60, 120 i 420 minut. Tak przygotowany materiał był przedmiotem dalszych badań.

II wariant

Przesycone próbki po ostudzeniu w wodzie walcowano na zimno stosując 50% gniot  $(3,0 \rightarrow 1,5 \text{ mm})$ . Proces starzenia prowadzono stosując te same parametry jak w wariancie I.

Otrzymane próbki stanowiły przedmiot badań zgodnie z ustalonym zakresem prac (rys. 10).

## 5.2. Metodyka badań

Do opisu kinetyki mechanizmów odpowiedzialnych za zmiany mikrostruktury w zależności od zastosowanej obróbki cieplnej lub cieplno-plastycznej (wg wariantów I i II) wykorzystano

wyniki badań zmian konduktywności elektrycznej oraz twardości w powiązaniu z badaniami zmian mikrostruktury.

### Analiza mikroskopowa zgładów metalograficznych na mikroskopie świetlnym

Próbki zostały zainkludowane w żywicy fenolowej, następnie szlifowane na papierze ściernym o coraz mniejszej ziarnistości. Tak wstępnie przygotowane zgłady wypolerowano przy użyciu zawiesiny Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, którą zastąpiono zawiesiną diamentową o ziarnistości 1µm. Dalej zgłady poddano trawieniu w roztworze: 2g chromianu potasu K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, 4 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku sodu NaCl, 8 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zgłady poddawano wielokrotnemu przemiennemu polerowaniu i trawieniu w celu otrzymania właściwych obrazów mikrostruktury.

Zgłady metalograficzne obserwowano na mikroskopie świetlnym Olympus przy wykorzystaniu powiększeń 50, 100, 200, 500, 1000, 2000x.

#### **Badania struktury**

Rentgenowską analizę fazową wykonano na dyfraktometrze X'Pert firmy Panalytical stosując filtrowane promieniowanie lampy z anodą kobaltową. Krok pomiarowy wynosił 0,05 a czas zliczeń impulsów 10 s.

### Badania mikrostruktury i dezorientacji ziarn

Badania mikrostruktury i dezorientacji ziarn wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym firmy (SEM) ZEISS SUPRA 25 z wykorzystaniem metody EDS i EBSD oraz za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) JEOL 3010. Badania mikrostruktury w trybie wysokiej rozdzielczości wykonano z wykorzystaniem skaningowo-transmisyjnego mikroskopu elektronowego (STEM) Titan 80-300 firmy FEI. Próbki do obserwacji na TEM jak i na SEM w trybie EBSD przygotowano na polerce jonowej firmy GATAN.

#### Pomiar twardości

Pomiar twardości wykonano na twardościomierzu Zwick/ZHR metodą Rockwella. Obciążenie wgłębnika wynosiło 590 N, natomiast średnica wgłębnika 1/16 cala. Twardościomierz jest wyposażony w moduł elektroniczny do obliczania twardości HV.

## Pomiar konduktywności elektrycznej

Do badań konduktywności elektrycznej próbek użyto urządzenia Sigmatest Forstera.

Stopień przemiany obliczono wg [33]:

$$y = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0 - \rho(E_t)}$$
(4)

y - postęp procesu wydzielania określony na drodze pomiarów pośrednich,

ρ<sub>0</sub> - elektryczna oporność właściwa próbek po przesycaniu,

ρt - oporność właściwa po określonym czasie starzenia przy stałej temperaturze,

 $\rho(E_t)$  - elektryczna oporność właściwa dla warunków równowagi (dla y=1), po zakończeniu procesu wydzielania w strukturze.

Do obliczeń przygotowano następujące dane:

 $\rho_0 = 0.4 \ \Omega mm^2/m \ ,$ 

 $\rho(E_t) = 0.083 \ \Omega mm^2/m,$ 

Na podstawie równania (4) obliczono y=0,6321. Za pomocą równania (3) wyznaczono stałe czasowe niezbędne do opracowania wykresów opisujących kinetykę wydzielania i rekrystalizacji w badanym materiale:

$logt = 0,96 \le 450^{\circ}C;$	t = 9,2 min.
$logt = 0,87 \le 500^{\circ}C;$	t = 7,5 min.
logt = 0,87 w 550°C;	t = 7,5 min.
$logt = 0,66 \le 600^{\circ}C;$	t = 4,6 min.
State areas and $d = 0$	6221 Dla sta

Stała czasowa dla y = 0,6321. Dla stopu walcowanego na zimno po przesycaniu:

$logt = 1,15 w 450^{\circ}C;$	t = 14,1 min.
$logt = 1,02 \le 500^{\circ}C;$	t = 10,5 min.
$logt = 0,42 \le 550^{\circ}C;$	t = 2,6 min.
$logt = 0,61 \le 600^{\circ}C;$	t = 4,1 min.

### Badania profilu wytarcia

Badania geometrii profilu wytarcia zrealizowano za pomocą mikroskopu konfokalnego LSM Exciter 5 firmy ZEISS z systemem obserwacji przy wykorzystaniu 4 laserów i o długości fal świetlnych od 405 do 633 nm oraz systemem akwizycji i analizy obrazu ZEN i Axio Vision.

### Badanie odporności na ścieranie

Badanie odporności na ścieranie wykonano na trybometrze firmy Taylor Hobson.

Przeciwpróbka w kształcie kulki o średnicy 6 mm wykonana była z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a obciążenie wynosiło 10 N. Każdy pomiar składał się z 5000 cykli po 7,2 mm. Łączny dystans, który za każdym razem wykonywała próbka wynosił 36 m.

## Opracowanie wykresów CTP i COP

Wykresy Czas-Temperatura-Przemiana (CTP) oraz Czas-Odkształcenie-Przemiana (COP) opracowano na podstawie wyników pomiaru twardości oraz konduktywności elektrycznej.

## Modelowanie komputerowe twardości za pomocą sieci neuronowych

Do analizy zależności pomiędzy składem chemicznym stopów, parametrami obróbki cieplnej i plastycznej na zimno a otrzymanym wynikiem pomiaru twardości zastosowano narzędzia analizy danych w programie MS Excel oraz sztuczne sieci neuronowe z wykorzystaniem pakietu Statistica Neural Network PL 4.0 F firmy StatSoft.

W projektowaniu dla każdej sieci ustalono następujące parametry:

- Funkcja błędu suma kwadratów
- Funkcja aktywacji: I warstwa funkcja liniowa, II warstwa funkcja logistyczna, III warstwa funkcja liniowa z nasyceniem

Zbiór wejściowy został losowo podzielony na następujące zbiory:

- uczący (281 przypadków),
- walidacyjny (140 przypadków),
- testowy (141 przypadków).

W strukturze każdej z analizowanych sieci ustalono 11 neuronów wejściowych, z czego 6 odpowiadających pierwiastkom stopowym występującym w badanych stopach, oraz 5 odpowiadających parametrom obróbki cieplnej i odkształceniu. Wynikowy neuron wyjściowy przedstawia szukaną wartość twardości.

Poszukiwanie optymalnej sieci neuronowej ograniczono do:

- sieci o radialnych funkcjach bazowych,
- sieci realizujące regresję uogólnioną,
- perceptron wielowarstwowy.

Liczba warstw ukrytych, liczba węzłów znajdujących się w tych warstwach, wartości wag, wartości progowe, metoda i parametry uczenia, czyli parametrów architektury projektowanej sieci został dokonany uwzględniając wpływ tych wielkości na wartości wskaźników oceny jakości projektowanej sieci. Modelowanie przeprowadzono na podstawie 562 przypadków testowych.

# 6. Wyniki badań i dyskusja

# **Badania struktury**

## 6.1. Mikroskopia świetlna

Stop CuTi4 po przesycaniu charakteryzuje się gruboziarnistą mikrostrukturą z dużą ilością granic bliźniaczych oraz nierozpuszczonymi, drobnymi cząstkami Ti (rys. 11 i rys. 12).



**Rysunek 11.** Mikrostruktura przemysłowego stopu CuTi4 przesyconego w temperaturze 900°C przez 1h i chłodzonego w wodzie [68]

Badania mikrostruktury potwierdziły nierównomierność odkształcenia podczas walcowania na zimno. Jest to skutek nierównomiernego rozpuszczenia się tytanu w osnowie miedzi. Charakterystyczne są pasma odkształcenia w których średnica ziaren jest zdecydowanie mniejsza niż w pozostałych obszarach (rys. 12).

W wyniku obserwacji wykonanych za pomocą mikroskopu świetlnego stwierdzono, że w mikrostrukturze przesyconego w wodzie z temperatury 900°C stopu CuTi4 znajdują się ziarna, których średnia średnica zawiera się w przedziale 100÷250 µm. Stwierdzono również obecność licznych bliźniaków wyżarzania.

Po przesycaniu i następnie starzeniu w temperaturze 450°C przez 60 minut w mikrostrukturze widoczne są zarówno ziarna, których średnia średnica wynosi ok. 100 µm jak również ziarna o średniej średnicy 20÷50 µm (rys. 13a). Struktura ta nie jest więc jednorodna. W mikrostrukturze widoczne są również bliźniaki wyżarzania, będące

najprawdopodobniej skutkiem przesycania (rys. 13b). Po przesycaniu i następnie starzeniu w temperaturze 600°C przez 60 minut w mikrostrukturze nie stwierdzono obecności ziarn, których średnia średnica większa jest niż 50 µm (rys. 14a). Dominują ziarna, których średnia średnica się zawiera się w przedziale 20÷50 µm o kształcie zbliżonym do sferycznego. Nie stwierdzono obecności bliźniaków wyżarzania natomiast widoczne są w ziarnach wydzielenia płytkowe (rys. 14b).



Rysunek 12. Mikrostruktura stopu CuTi4 po przesycaniu i walcowaniu na zimno (Z=50%)



**Rysunek 13.** Mikrostruktura stopu CuTi4 po przesycaniu i starzeniu w temperaturze 450°C przez 60 minut

W mikrostrukturze stopu przesyconego i walcowanego na zimno (gniot 50%) stwierdzono występowanie licznych pasm odkształceń, w których średnia średnica ziaren jest kilkaset procent mniejsza niż ziaren poza pasmami. Jest to efekt nierównomiernego rozpuszczania się tytanu w osnowie co skutkowało różnym stężeniem Ti w sąsiednich ziarnach.



**Rysunek 14.** Mikrostruktura stopu CuTi4 po przesycaniu i starzeniu w temperaturze 600°C przez 60 minut

Stop CuTi4 po przesycaniu, walcowaniu na zimno i starzeniu w temperaturze 450°C przez 60 minut charakteryzuje się mikrostrukturą, w której dominują ziarna o wydłużonym kształcie (rys. 15a), w kształcie pasów (listew) o szerokości 10÷20 μm i długości 20÷30 μm (rys. 15b).



*Rysunek 15.* Mikrostruktura stopu CuTi4 po przesycaniu, walcowaniu na zimno (Z=50%) i starzeniu w temperaturze 450°C przez 60 minut

W mikrostrukturze stopu CuTi4 przesyconego, walcowanego na zimno i starzonego w temperaturze 600°C przez 60 minut stwierdzono obecność ziarn o wydłużonym kształcie o szerokości 5÷10 µm i długości 20÷30 µm (rys. 16).

Ponieważ ujawnienie granic ziarn podczas obserwacji na mikroskopie świetlnym jest bardzo trudne ze względu na rozdzrobnienie struktury a uzyskane obrazy nie są zadowalające zdecydowano się wykonać dalsze badania mikrostruktury przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego.



**Rysunek 16.** Mikrostruktura stopu CuTi4 po przesycaniu, walcowaniu na zimno (Z=50%) i starzeniu w temperaturze 600°C przez 60 minut

## 6.2. Badania rentgenograficzne

## 6.2.1. Skład fazowy

W strukturze stopu CuTi4 po przesycaniu z temperatury 900°C/1h i chłodzeniu w wodzie na podstawie jakościowej rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono obecność faz:  $\alpha$  – roztwór stały tytanu w miedzi Cu(Ti) refleksy: 111, 200, 220, 311 i 222 oraz Cu<sub>3</sub>Ti linie dyfrakcyjne 200 i 221. Po starzeniu przez 1 lub 5 minut stwierdzono zmiany w strukturze - pojawił się dodatkowy refleks dyfrakcyjny od fazy Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> pochodzący od płaszczyzny (105), którego obecności w badanym materiale po starzeniu przez 15 oraz 30 minut nie stwierdzono.

Bezpośrednio po przesycaniu (rys. 17) jak i po starzeniu przez 1 oraz 5 minut nie ujawniono wydzieleń fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti (rys. 18). Po starzeniu przez 15 oraz 30 minut stwierdzono obecność fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti (211) w strukturze. Po 60 i 120 minutach starzenia stwierdzono na dyfraktogramie obecność dwóch refleksów dyfrakcyjnych pochodzący od płaszczyzn (020) (211) fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti.

W strukturze stopu CuTi4 po przesycaniu w temp.  $900^{\circ}$ C/1h i chłodzeniu w wodzie i następnie po walcowaniu na zimno ze stopniem gniotu 50% na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono obecność faz: Cu(Ti) oraz Cu<sub>3</sub>Ti. Po starzeniu przez 1 lub 30 minut nie stwierdzono zmian w strukturze (rys. 19).



**Rysunek 17.** Dyfraktogram rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej stopu CuTi4 przesycanego w temperaturze 900°C/1h



**Rysunek 18.** Dyfraktogram rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej stopu CuTi4 przesycanego w temperaturze 900°C/1h a następnie starzonego w temperaturze 550°C przez 1, 5, 15, 30, 60, 120 i 420 minut

Po starzeniu stopu przez 1 oraz 30 minut nie stwierdzono wydzieleń  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti. Po starzeniu przez 60 oraz 120 minut stwierdzono obecność fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti, co spowodowało wzrost twardości badanych stopów (rys. 19), które stwierdzono również w pracy [28]. Przedłużenie czasu starzenia do 420 minut powoduje rozpuszczenie się cząstek  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti o czym świadczy zmniejszenie intensywności refleksów dyfrakcyjnych tej fazy prawie do poziomu tła. W odniesieniu do własności mechanicznych skutkuje to obniżeniem twardości (rys. 51) [68].



**Rysunek 19.** Dyfraktogramy rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej stopu CuTi4 przesycanego w temperaturze 900°C/1h,następnie walcowanego na zimno ze zgniotem, i starzonego w temperaturze 550°C przez 1, 5, 15, 30, 60, 120 i 420 minut

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że w stopie CuTi4 nieodkształconym po przesycaniu, faza  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti pojawia się już po 15 minutach starzenia w temperaturze 550°C (rys. 18) a w wariancie obróbki stopu z walcowaniem na zimno po przesycaniu dopiero po 60 minutach starzenia (rys. 19). Związane to jest z tym, że odkształcony na zimno stop, zaakumulował część energii odkształcenia i posiada nadwyżkę energii, co sprawi że jest on metastabilny i będzie dążył do stanu równowagi. Dlatego w nim w czasie starzenia w pierwszej kolejności zachodzi zdrowienie i rekrystalizacja a dopiero później wydzielanie drugiej fazy.

Przedstawione wyniki badań rentgenowskiej analizy fazowe wskazują, że w walcowanym stopie podczas starzenia w pierwszej kolejności zachodzi proces zdrowienia i rekrystalizacji a dopiero później wydzielanie cząstek drugiej fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti odpowiedzialnej za efekt umocnienia stopu, w przeciwieństwie do stopu bez przeróbki plastycznej.

## 6.2.2. Wyznaczanie parametru sieci krystalicznej osnowy - roztworu Cu(Ti)

Na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich wyznaczono parametr a<sub>0</sub> sieci krystalograficznej roztworu stałego Cu(Ti), zarówno dla wariantu obróbki bez walcowania (rys. 20)

jak i walcowanych na zimno (rys. 21), korzystając z zależności:

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} \left( h^2 + k^2 + l^2 \right)$$
(5)

oznaczając kolejno:

$$y = \sin^2 \Theta$$
 , (6)

$$x = (h^2 + k^2 + l^2), (7)$$

$$A = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} = const \tag{8}$$

Następnie obliczono wartość parametru sieci a<sub>0</sub>:

$$a_0 = \frac{\lambda}{2\sqrt{A}} \tag{9}$$



**Rysunek 20.** Zmiana parametru sieci a<sub>0</sub> osnowy Cu pod wpływem czasu oraz temperatury starzenia stopu CuTi4 po przesycaniu w wodzie w temp. 900°C i starzeniu

Niepewność uzyskanej wartości oszacowano korzystając z zależności uwzględniającej różniczki cząstkowe dla kolejnych zmiennych  $x1 \dots xk \dots$ , tworząc z nich sumę geometryczną [147]:

$$u(a_0) = \sqrt{\left[\frac{1}{2\cdot\sqrt{A}}\cdot u(\lambda)\right]^2 + \left[\frac{-\lambda}{2\cdot A^{\frac{3}{2}}}\cdot u(a)\right]}$$
(10)

Porównując zmiany parametru sieci roztworu stałego Cu(Ti) widać, że najmniejszą wartością charakteryzuje się stop walcowany i starzony w temp. 600°C. Wynika to ze zmniejszenia zawartości Ti w osnowie. Podczas starzenia tytan przedyfundował z osnowy

do tworzącej się fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti a po jej rozpuszczeniu do fazy  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Ti.



**Rysunek 21.** Zmiana parametru sieci  $a_0$  osnowy Cu pod wpływem czasu oraz temperatury starzenia stopu CuTi4 po przesycaniu w wodzie w temp. 900°C i następującym walcowaniu z gniotem z=50% i starzeniu

## 6.2.3. Wyznaczanie długość fali spinody rozpadu

Długość fali spinody, która określa fluktuacje stężenia pierwiastka stopowego w osnowie, można oszacować za pomocą zależności Daniel-Lipson'a [134] porównując przesunięcia refleksów dyfrakcyjnych fazy α na otrzymanych dyfraktogramach rentgenowskich dla różnych czasów starzenia [80, 135-137]:

$$\lambda = \frac{ha_0}{h^2 + k^2 + l^2} \times \frac{tg\,\theta_B}{\Delta\theta} \tag{11}$$

gdzie:

h, k, l - wskaźniki Millera piku braggowskiego,

 $\Delta \theta$  - przesunięcie położenia refleksu dyfrakcyjnego,

 $\theta_B$  - wartość kąta braggowskiego,

*a*<sup>0</sup> - parametr komórki sieci dla stopu ujednorodnionego.

Na podstawie uzyskanych wyników (rys. 22) stwierdzono, że długość fali spinody jest większa dla stopu po przeróbce wg wariantu I, co zgodne jest z [31]. Oznacza to, że fluktuacje stężenia Ti w osnowie stopu CuTi4 częściej występują w stopie przesyconym, walcowanym

na zimno i finalnie starzonym (wariant II) niż w stopie przesyconym i starzonym (wariant I).



*Rysunek 22.* Długość fali spinody λ przemiany zachodzącej w badanym stopie CuTi4 w zależności od temperatury starzenia w czasie 30 minut

Stwierdzono, że w stopie CuTi4 obrobionym wg wariantu II wydzielanie drugiej fazy ( $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti) następuje później niż ma to miejsce w przypadku obróbki wg wariantu I. Wynika stąd, że w stopie CuTi4 po przesycaniu a następnie walcowaniu na zimno, podczas finalnego starzenia w pierwszej kolejności zachodzi proces rekrystalizacji a dopiero później wydzielanie drugiej fazy.

Parametr sieci krystalicznej osnowy Cu(Ti) w stopie po obróbce wg wariantu II wraz ze wzrostem temperatury starzenia a także wraz z przedłużeniem czasu starzenia jest zbliżony do wartości parametru sieci krystalicznej czystej miedzi. Stop przerobiony wg wariantu II charakteryzuje się parametrem sieci osnowy niższym niż stop obrobiony wg wariantu I. Jest to wynikiem odkształcenia plastycznego na zimno przesyconego roztworu stałego (wariant II), które generuje uprzywilejowane miejsca nukleacji nowych ziarn (wydzielń). Proces wydzielania mimo iż rozpoczyna się później (niż w wariancie I) przebiega intensywniej z racji wygenerowania podczas walcowania licznych miejsc zarodkowania. Tworzące się wydzielenia pobierają atomy tytanu z osnowy, dzięki czemu zostają one z niej wyprowadzone.

Stwierdzono, że długość fali spinody jest większa dla stopu obrobionego wg wariantu I, co stanowi dowód, że fluktuacje stężenia Ti są rzadsze niż w stopie obrobionym wg wariantu II.

## 6.3. Mikroskopia skaningowa

Analiza mikrostruktury przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wraz z analizą składu chemicznego w mikroobszarach (EDS) ujawniła, że osnowę stanowi miedź z rozpuszczonym w niej tytanem oraz nieliczne nierozpuszczone cząstki Ti (rys. 23). Granice ziaren przesyconego roztworu stałego są wolne od wydzieleń a przy granicy w ziarnach widoczna jest struktura podziarn (rys. 24).



**Rysunek 23.** Mikrostruktura stopu CuTi4 po przesycaniu z analizą składu chemicznego w mikroobszarach (EDS); Obszar A (Ti 89,7%; Cu 10,3%), obszar B (Ti 2,6%; Cu 97,4%)

W wyniku przemiany nieciągłej wydziela się faza  $Cu_3Ti$  w kształcie płytek ułożonych przemiennie z płytkami roztworu stałego, występująca zarówno w stopie nieodkształconym plastycznie (rys. 25) jak i walcowanym na zimno (rys. 26). W wyniku przemiany spinodalnej powstały koherentne wydzielenia periodycznie rozmieszczone w osnowie. Skład chemiczny fazy równowagowej oraz mikrostruktura nie są możliwe do jednoznacznego określenia. Z analizy chemicznej obszarów o różnym kontraście obrazu można wyróżnić dwie fazy: nieuporządkowaną fazę  $\beta$ ` oraz uporządkowaną fazę  $\beta$ .

Bardzo duże znaczenie w kształtowaniu finalnej mikrostruktury ma czas starzenia (rys. 27). Jak wykazały wyniki badań wraz z przedłużeniem czasu starzenia zwiększa się udział granic szerokokąowych w mikrostrukturze kosztem udziału granic wąskokątowych. Jak wynika z analizy EBSD (tabl. 4-6) stopu CuTi4 przesyconego (900°C/1h) w wodzie, następnie walcowanego na zimno ze stopniem gniotu 50% i starzonego w temp. 550°C przez 1min, prawie 44% w badanej mikrostrukturze stanowią granice wąskokątowe (2-5°) natomiast pozostałe 56,1%

granice szerokokątowe (5-180°). Z kolei w mikrostrukturze stopu finalnie starzonego w temp. 550°C przez 420 min granice wąskokątowe stanowią już tylko 7,4% natomiast ponad 92% udział w strukturze mają granice szerokokątowe (rys. 28). Jest to dowodem, zachodzącej bardzo intensywnie rekrystalizacji i pojawienia się nowych ziarn w efekcie wytrzymywania stopu w tej temperaturze w dłuższym czasie.



Rysunek 24. Mikrostruktura stopu CuTi4 po przesycaniu z temperatury 900°C/1h



**Rysunek 25.** Mikrostruktura stopu CuTi4 przesyconego i starzonego w temperaturze 600°C przez 60 minut, widoczne wydzielenia płytkowe

Dla zobrazowania postępu procesu rekrystalizacji zaprezentowano udział granic wąskoi szerokokątowych po starzeniu przez 60 minut. Wyraźnie widać ponad 80% udział granic szerokokątowych w mikrostrukturze. Dowodzi to faktu, że w badanym stopie CuTi4 po naprzemiennych odkształceniu plastycznym między przesycaniem a starzeniem największy przyrost udziału granic szerokokątowych następuje po pierwszej godzinie starzenia. Później udział ten jest już prawie stały.



*Rysunek 26.* Mikrostruktura stopu CuTi4 przesyconego, walcowanego na zimno i starzonego w temperaturze 550°C przez 420 minut, widoczne wydzielenia płytkowe [118]



**Rysunek 27.** Mikrostruktura stopu CuTi4 starzonego w temp. 550°C przez a) 1 min., b) 60 min., c) 420 min.; Mapy orientacji ziarn za pomocą kątów Eulera - linie czerwone i zielone - granice wąskokątowe, linie niebieskie - granice szerokokątowe [108]

Zwiększenie się udziału szerokokątowych granic ziarn świadczy o tym, że w czasie pierwszych 60 minut starzenia w mikrostrukturze powstało wiele nowych ziarn. Z pewnością

są to ziarna będące efektem rekrystalizacji odkształconego przesyconego roztworu stałego jak również ziarna drugiej fazy  $\beta$ '-Cu4Ti, będące efektem procesu utwardzania wydzieleniowego, co potwierdzają rentgenogramy (rys. 19).

**Tablica 4.** Udział granic szroko- i wąskokątowych w mikrostrukturze stopu CuTi4 po przesycaniu, odkształceniu 50% i starzeniu w temp. 550°C przez Iminutę (rys. 27a)

Rodzaj granic	min.	max	Udział [%]	Liczba granic	Łączna długość [mm]
	3°	5°	43,9%	35489	10,9
	5°	15°	17,2%	13912	4,02
10- <u></u> 1	15°	180°	38,9%	31479	9,09

**Tablica 5.** Udział granic szroko- i wąskokątowych w mikrostrukturze stopu CuTi4 po przesycaniu, odkształceniu 50% i starzeniu w temp. 550°C przez 60 minut (rys. 27b)

Rodzaj granic	min.	max	Udział [%]	Liczba granic	Łączna długość [µm]
	2°	5°	12,4%	3309	382,09
	5°	15°	6,9%	1848	213,39
	15°	180°	80,7%	21553	2490,00

**Tablica 6.** Udział granic szroko- i wąskokątowych w mikrostrukturze stopu CuTi4 po przesycaniu, odkształceniu 50% i starzeniu w temp. 550°C przez 420 minut (rys. 27c)

Rodzaj granic	min.	max	Udział [%]	Liczba granic	Łączna długość [µm]
	2°	5°	7,4%	2626	227,42
	5°	15°	8,4%	2977	257,82
	15°	180°	84,2%	29912	2590,00

Stwierdzono, że podczas zdrowienia dyslokacje dążą do ustawienia zapewniającego małą energię. W wyniku ich przegrupowania zachodzi również zjawisko łączenia się wąskokątowych granic.

Udział szerokokątowych granic ziarn między 1-60 minut starzenia zwiększa się o ponad 40% natomiast w przedziale 60-420 minut jedynie o 4%, czyli ponad dziesięciokrotnie mniej (rys. 28). Efektem procesu zdrowienia są powstałe w mikrostrukturze subziarna. Natomiast te z nich, które uzyskają granicę szerokokątową stają się zarodkami rekrystalizacji.

Na rys. 29-31 przedstawiono wyniki analizy EBSD w postaci map reprezentujących odwrotne figury biegunowe (reprezentacja tekstury). Porównując rysunki można stwierdzić

wyraźny wzrost objętości struktury drobnokrystalicznej dla badanych warunków starzenia. Można przypuszczać, że zadane odkształcenie na zimno zakumulowane w materiale spowodowało dalsze rozdrobnienie struktury [116]. Rozdrobnienie struktury, zaobserwowane podczas analizy na SEM, może być również spowodowane przez zarodkowanie ziarn w procesie rekrystalizacji pierwotnej podczas starzenia. Podczas rekrystalizacji stopu walcowanego na zimno przed starzeniem najprawdopodobniej doszło do zarodkowania dużej liczby nowych ziarn. Wraz z przedłużeniem czasu starzenia (w badanym zakresie) ziarna rozrastają się lecz w dalszym ciągu następuje zarodkowanie nowych ziarn. Dowodem na to jest zwiększające się rozdrobnienie ziarna wraz z przedłużeniem czasu starzenia (rys. 32).



Rysunek 28. Udział szerokokątowych granic ziarn w funkcji czasu starzenia stopu CuTi4

Wykonana metodą EBSD ocena wzajemnych zależności krystalograficznych wykazała, że w mikrostrukturze stopu CuTi4 starzonego w temp. 550°C przez 1 i 60 minut nie można wyróżnić uprzywilejowanej orientacji krystalicznej (rys. 29 i 30). Natomiast w mikrostrukturze stopu CuTi4 starzonego w temp. 550°C przez 420 minut można wyróżnić obszary, w których dominuje orientacja krystaliczna ziarn w kierunku [101] lub [111] prostopadle do płaszczyzny zgładu - rys. 31.



*Rysunek 29.* Mapa rozkładu orientacji krystalograficznej w mikrostrukturze technicznego stopu CuTi4 starzonego w temperaturze 550°C przez 1 minutę [108]



*Rysunek 30.* Mapa rozkładu orientacji krystalograficznej w mikrostrukturze technicznego stopu CuTi4 starzonego w temperaturze 550°C przez 60 minut [108]

Jak wynika z rys. 32a w mikrostrukturze stopu CuTi4 starzonego w temp. 550°C przez 1 minutę największy udział mają ziarna o wielkości do 22 μm a największe ziarna o średnicy 44 do blisko 50 μm stanowią 15% (tabl. 7).

Z kolei w mikrostrukturze stopu CuTi4 starzonego przez 60 lub 420 minut największy udział mają ziarna o wielkości do 14 μm odpowiednio 72,9 oraz ponad 87% (tabl. 8, tabl. 9). Dodatkowo w obydwu przypadkach maksymalna wielkość ziarn wynosi nieco ponad 19 μm.

Sumując, można stwierdzić, że ziarna o wielkości do 22 µm po 1 minucie starzenia stanowią one 66% badanej mikrostruktury, natomiast w pozostałych przypadkach stanowią 100% udziału. Nie stwierdzono obecności większych ziarn po 60 minutach (rys. 32b) oraz po 420 minutach (rys. 32c) starzenia. Dowodzi to jednoznacznie, że w temperaturze 550°C wraz ze zwiększeniem czasu starzenia zachodzi głównie zjawisko rekrystalizacji pierwotnej realizowane za pomocą mechanizmu nukleacji nowych ziarn.



*Rysunek 31.* Mapa rozkładu orientacji krystalograficznej w mikrostrukturze technicznego stopu CuTi4 starzonego w temperaturze 550°C przez 420 minut [108]

Powstanie ziarn o wielkości znacznie mniejszej niż po 1 minucie starzenia ma niewątpliwie związek z zachodzącym procesem rekrystalizacji pierwotnej, która zachodzi w stanie stałym bez zmiany składu fazy stopu (rys. 19) i produktu przemiany. Wzrost zarodków rekrystalizacji następuje przez ruch granic ziarn dużego kąta. Migracja granic ziarn dużego kąta spowodowana jest różnicą przeskoku atomów przez barierę energetyczną frontu rekrystalizacji  $G_m$  z osnowy odkształconej plastycznie do rosnącego zarodka i odwrotnie [84]. Ponieważ twardość fazy  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti (najtwardszej spośród faz układu CuTi) wynosi 510÷550 HV [148] spadek twardości świadczy o zwiększającym się udziałe fazy  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Ti na rzecz malejącego udziału fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti.

Pojedyncze zarodki rekrystalizacji będące w istocie dowodem rozpoczęcia procesu rekrystalizacji w obszarach pasm odkształcenia podczas starzenia w temperaturze 400°C w stopach CuTi pojawiają się już po 1 godzinie [31]. Podwyższenie temperatury starzenia

do 600°C skutkuje zwiększeniem intensywności i skróceniem czasu procesu rekrystalizacji w obszarach pasm odkształcenia, który jest zakończony już po jednej minucie starzenia.



*Rysunek 32. Mikrostruktura stopu CuTi4 starzonego w temp. 550°C przez a) 1 min, b) 60 min., c) 420 min [107]* 

 

 Tablica 7. Wielkość ziarn w mikrostrukturze stopu CuTi4 (przesycony-walcowany na zimno) starzonym 550°C przez 1 min (rys. 32a)

Wielkość z		
min.	min.	Udział [%]
0,74	22,25	66,4
22,25	31,46	3,4
31,46	38,52	7,7
38,52	44,48	0
44,48	49,73	15,1

Tablica 8. Wielkość ziarn w mikrostrukturze stopu CuTi4 (przesycony-walcowany na zimno)starzonym 550°C przez 60 min (rys. 32b)

Wielkość zia	Udrial [0/]	
min.	min.	Uuziai [70]
0,29	8,61	45,3
8,61	12,17	27,5
12,17	14,91	5,1
14,91	17,21	0
17,21	19,24	21,5

Wykresy przedstawiające wielkości ziarn i ich udział w mikrostrukturze dla stopu CuTi4 starzonego w temp. 550°C przez 1, 60 i 420 minut przedstawiono na rys. 33.

	Wielkość z	IIdrick [0/]			
	min.	max.	Ouziai [70]		
	0,222	8,54	46,0		
	8,54	12,08	17,6		
	12,08	14,80	23,5		
	14,80	17,08	0,0		
	17,08	19,10	11,6		

Tablica 9. Wielkość ziarn w mikrostrukturze stopu CuTi4 (przesycony-walcowany na zimno)starzonym 550°C przez 420 min (rys. 32c)



**Rysunek 33.** Wykres wielkości ziarn i ich udział w mikrostrukturze dla stopu CuTi4 starzonego w temp. 550°C przez a) 1 minutę, b) 60 minut, c) 420 minut

Pomiar intensywności refleksów dyfrakcyjnych osnowy fazy α pozwolił określić rozkład orientacji krystalitów wg. normalnej do powierzchni próbki.

Za pomocą płaskich figur biegunowych przedstawiono teksturę stopu CuTi4 przesycanego z temperatury 900°C/1h, następnie walcowanego na zimno gniotem 50% i starzonego (warianta II) w temperaturze 550°C przez 1, 60 i 420 minut (rys. 34). W metalach i stopach krystalizujących w sieci regularnej A1 i o EBU mniejszej od  $(30 \div 40) \cdot 10^{-3}$ J/m<sup>2</sup> w wyniku odkształcenia plastycznego na zimno kształtuje się tekstura {110}<112> zwana teksturą mosiądzu. Miedź ma dużą EBU (około  $60 \cdot 10^{-3}$ J/m<sup>2</sup>) i z tego powodu podczas walcowania w temperaturze otoczenia wykształca się w badanym stopie tekstura czystego metalu - tekstura miedzi. Zazwyczaj opisywana jest w najprostszej postaci przez orientacje idealną (123)[42-1] lub jako kombinację orientacji (146)[21-14] i (123)[42-1] [79].



*Rysunek 34.* Figury biegunowe mikrostruktury stopu CuTi4 starzonego w temp. 550°C przez: a) 1 minutę; b) 60 minut i c) 420 minut [108]

Teksturę stopu CuTi4 walcowanego na gorąco ze zgniotem 80%, przesycanego w temp. 900°C/1h, następnie walcowanego na zimno ze zgniotem 50% i przesycanego w temp. 550°C przez 1, 60 i 420 minut w zależności od temperatury starzenia przedstawiono za pomocą funkcji rozkładu orientacji na rys. 35-37.

W podsumowaniu badań przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego stwierdzono, że podczas przesycania tytan nie rozpuszcza się równomiernie w roztworze stałym ale jest obecny również w postaci nierozpuszczonych cząstek Ti. Granice ziaren fazy  $\alpha$  wolne są od wydzieleń i zanieczyszczeń a w ich pobliżu, wewnątrz ziaren zidentyfikowano strukturę podziarnową.



**Rysunek 35.** Funkcja rozkładu orientacji (FRO) stopu CuTi4 po przesycaniu, odkształceniu plastycznym na zimno (Z=50%) i starzeniu przez 1 minutę



**Rysunek 36.** Funkcja rozkładu orientacji (FRO) stopu CuTi4 po przesycaniu, odkształceniu plastycznym na zimno (Z=50%) i starzeniu przez 60 minut

Wraz z przedłużaniem czasu starzenia stopu CuTi4 obrobionego wg wariantu II zmniejsza się udział wąskokątowych granic ziaren oraz zmniejsza się średnia średnica ziaren w całym badanym zakresie czasu (1-420 minut). Świadczy to o postępującym procesie rekrystalizacji a także zarodkowaniu drugiej fazy.

Sporządzone na podstawie analizy EBSD mapy rozkładu orientacji krystalograficznej ujawniły, że po 1 i 60 minutach starzenia w temperaturze 550°C (w wariancie II) stopu CuTi4

w mikrostrukturze nie ma uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej. Dopiero po starzeniu przez 420 minut zauważono uprzywilejowaną orientację w kierunku [101] lub [111].

Na podstawie analizy figur biegunowych mikrostruktury a także funkcji rozkładu orientacji stwierdzono, że rozdrobnienie mikrostruktury postępuje wraz z przedłużeniem czasu starzenia w zakresie 1-420 minut.



*Rysunek 37.* Funkcja rozkładu orientacji (FRO) stopu CuTi4 po przesycaniu, odkształceniu plastycznym na zimno (Z=50%) i starzeniu przez 420 minu

## 6.4. Mikroskopia transmisyjna i wysokorozdzielcza

Na podstawie badań przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) stwierdzono, że w mikrostrukturze przesyconego stopu CuTi4 w osnowie Cu(Ti) występują zrekrystalizowane podziarna z widocznymi wewnątrz bliźniakami (zaznaczone strzałką) wyżarzania (rys. 38).

Po przesycaniu z temperatury 900°C i następującym walcowaniu na zimno ze stopniem gniotu Z=50% ujawniono bliźniaki odkształcenia dodatkowo uwidocznione również na obrazie w polu ciemnym (rys. 39). Rozwiązanie dyfrakcji pozwoliło zidentyfikować również drugą fazę - Cu3Ti. Obecność fazy Cu3Ti po przesycaniu potwierdzono również w rentgenowskiej analizie fazowej (rys. 19).

Stop CuTi4 przesycano z temperatury 900°C, następnie odkształcono ze stopniem gniotu Z=50%. Na zdjęciu w polu jasnym wyraźnie widoczne są cienkie "płytki" prawdopodobnie fazy  $\beta$ '-Cu4Ti o szerokości ok. 5 nm i grubsze płytki osnowy Cu o szerokości ok. 33 nm (rys. 40).



**Rysunek 38**. Struktura stopu CuTi4 przesyconego w temperaturze 900°C a) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a); c) obraz w polu ciemnym z refleksu  $\overline{68}$  8 fazy CuTi<sub>2</sub> krystalizującej w sieci tetragonalnej (grupa przestrzenna I4/mmm)





**Rysunek 39.** Mikrotruktura stopu CuTi4 a) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a); d) rozwiązanie dyfraktogramu z rys. b; c) obraz w polu ciemnym z refleksu 113 osnowy Cu o sieci regularnej (grupa przestrzenna Fm-3m) [88, 108]



**Rysunek 40.** Struktura stopu CuTi4 przesyconego w temp. 900°C następnie walcowanego na zimno ze stopniem gniotu 50% a) obraz w polu jasnym; b) w polu ciemnym z refleksu 111 Cu (grupa przestrzenna Fm-3m)



**Rysunek 41.** Struktura stopu CuTi4 przesyconego w temp. 900°C następnie walcowanego na zimno ze stopniem gniotu 50% a) i c) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a); d) rozwiązanie dyfraktogramu z rys. b – fazę zidentyfikowano jako osnowę Cu (grupa przestrzenna Fm-3m); e) obraz w polu ciemnym;

W przesyconym a następnie walcowanym na zimno stopie CuTi4 widoczne są również duże krystality o wielkości ~0,83 µm (rys. 41a). Wewnątrz widoczna jest struktura podziarnowa o dużej liczbie podziarn o wielkości ~0,05 µm (rys. 41c). Zbliżone wyniki przedstawiono w pracy [1] dla stopu Cu4,29Ti odkształconego plastycznie ze stopniem gniotu70% i starzonego w temp. 600°C/1 minutę z wyraźnie widocznymi zrekrystalizowanymi ziarnami w obszarze pasma deformacji.

W stopie CuTi4 w stanie przesyconym i walcowanym na zimno ze stopniem gniotu Z=50% widoczne są w mikroobszarach zrekrystalizowane podziarna (A) na granicy ziarn (rys. 42a). A na granicy podziarna po prawej stronie, ku dołowi widoczne są dyslokacje (zaznaczone strzałką).

W wyniku przeprowadzonych obserwacji stopu CuTi4 przesyconego, walcowanego na zimno i starzonego w temperaturze 550°C stwierdzono duży wpływ czasu starzenia na morfologię i rozmiary wydzielonych cząstek drugiej fazy. Po starzeniu w temperaturze 550°C już po 1 minucie obserwowano mikrostrukturę modulowaną (której nie zaobserwowano już po 15, 30, 120 czy 420 minutach starzenia) - charakterystyczną dla przemiany spinodalnej (rys. 43a) oraz płytkową, tworzoną przez zarodkowanie i ich wzrost (rys. 43b). Na podstawie analizy powyższych mikrostruktur stwierdzono, że proces wydzielania zarówno ciągłego jak i nieciągłego zachodzi w temperaturze 550°C już po 1 minucie starzenia.

Stopy CuTi o mniejszej zawartości tytanu (poniżej 2%) po starzeniu w tej samej temperaturze mają mikrostrukturę typową dla występowania zarodkowania i wzrostu zarodków. Wskazuje to na ograniczony zakres przemiany spinodalnej.

b)

a)





**Rysunek 42.** Struktura stopu CuTi4 przesycanego w temp. 900°C następnie walcowanego na zimno ze stopniem gniotu 50% a) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a); d) rozwiązanie dyfraktogramu z rys. b; c) obraz w polu ciemnym z refleksu 222 fazy CuTi<sub>2</sub> krystalizującej w sieci regularnej (grupa przestrzenna Fd-3m)[88]



*Rysunek 43.* Obszar wydzielania ciąglego a), oraz nieciąglego w stopie CuTi4 starzonym przez 1 minutę [88]



**Rysunek 44.** Struktura stopu CuTi4 a) obraz w polu jasnym widoczne bliźniaki wyżarzania w płytce wydzielenia ciągłego; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a, c) rozwiązanie dyfraktogramu [107]



**Rysunek 45.** Mikrostruktura stopu CuTi4 starzonego w temperaturze 550°C przez 1 minutę a) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a); d) rozwiązanie dyfraktogramu z rys. b; c) obraz w polu ciemnym z refleksu 021 Cu<sub>3</sub>Ti (gr. przestrzenna Cmcm)

Dodatkowo obserwacje płytek wydzielenia ciągłego uwidoczniły bliźniaki wyżarzania powstające w pojedynczych płytkach (rys. 44). Charakter dyfrakcji (kołowa) świadczy o bardzo wysokim rozdrobnieniu struktury powstałej w wyniku procesu utwardzania wydzieleniowego i wywołanym zabiegiem starzenia, rozpadu spinodalnego. Ponad to w mikrostrukturze widoczne są bliźniaki powstałe w wyniku odkształcenia plastycznego na zimno przed starzeniem (rys. 45) a także cząstki fazy β'-Cu4Ti (rys. 46).

W mikrostrukturze stopu przesyconego, walcowanego i starzonego w temperaturze 550°C przez 120 minut stwierdzono obecność cząstek  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti (rys. 47) jednak przedłużenie czasu starzenia do 420 minut spowodowało rozpuszczenie wydzielonych cząstek.

Wraz ze wzrostem temperatury i/lub czasu starzenia defekty budowy sieci krystalicznej ulegają anihilacji. Na rys. 48 przedstawiono granice ziarna wolną od wydzieleń. Jest to dowód na to, że w stopie miała miejsce przemiana spinodalna, w czasie której wydzielanie drugiej fazy nie następuje w uprzywilejowanych miejscach mikrostruktury, którymi są granice ziarn.



**Rysunek 46.** Mikrostruktura stopu CuTi4 przesyconego, odkształconego na zimno (Z= 50%) oraz starzonego (550°C/1 min.); a) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i rozwiązanie dyfraktogramu; c) obraz w polu ciemnym z refleksu  $\overline{212} \beta$ '- Cu<sub>4</sub>Ti sieć ortorombowa [68]

Mikrostruktur stopu starzonego w temperaturze 550°C przez 420 minut wykazuje obecność cząstek tytanu Tiβ w postaci bliźniaków odkształcenia, a także bliźniaki odkształcenia osnowy Cu (rys. 49). Cząstki Tiβ są to cząstki pierwotne, które nie rozpuściły się podczas wygrzewania przed przesycaniem.

Dla wydzieleń o szerokości 10 nm (rys. 50) oszacowano stałą sieciową na 0,2059 nm i porównano z danymi literaturowymi (kartoteki JCPDS). Ustalono, że jest to faza  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti

o stałej sieciowej  $d_{002}=0,20584$  nm. Stwierdzono, granica że pomiędzy fazą  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti a osnową stopu jest koherentna.



**Rysunek 47.** Struktura stopu CuTi4 po starzeniu w temp. 550°C przez 120 min.: a) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a); d) rozwiązanie dyfraktogramu z rys. b; c) obraz w polu ciemnym z refleksu 114 fazy Cu<sub>4</sub>Ti krystalizującej w sieci rombowej (grupa przestrzenna Pnma); na dyfraktogramie widoczna również sieć osnowy Cu – oś pasa [112]; [82]

b)

a)





*Rysunek 48.* Struktura stopu CuTi4 po starzeniu w temp. 550°C przez 120 min, obraz w polu jasnym; widoczna granica faz wolna od wydzieleni

Wyniki badań uzyskane przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego, wykazują obecność granic bliźniaczych w mikrostrukturze przesyconego roztworu stałego a także krystalitów o wielkości ~0,83 μm oraz wewnątrz nich podziarna o wielkości ~0,05 μm. Zidentyfikowano również zrekrystalizowane ziarna na granicy ziaren pierwotnych.

W stopie CuTi4 przesyconym, następnie walcowanym na zimno po 1 minucie starzenia w temperaturze 550°C zaobserwowano mikrostrukturę modulowaną oraz płytkową, a także granicę pomiędzy obszarami wydzielania nieciągłego i ciągłego. Stwierdzono, że po 120 minutach starzenia granice ziaren wolne są od wydzieleń i zanieczyszczeń.



**Rysunek 49.** Mikrostruktura stopu CuTi4 starzonego w temperaturze 550°C przez 420 minut: a) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a); d) rozwiązanie dyfraktogramu z rys. b; c) obraz w polu ciemnym z refleksu 531 Tiα (P6/mmn) [101]



**Rysunek 50.** Mikrostruktura stopu CuTi4 przesyconego, walcowanego na zimno (Z=50%) i starzonego w temp. 550 °C przez 30 minut; obraz wysokorozdzielczy (HRTEM)

W stopie CuTi4 po przeróbce wg wariantu II ujawniono występowanie faz: metastabilnej  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti, równowagowej  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Ti, Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> a także pierwotnych cząstek tytanu  $\alpha$ -Ti oraz  $\beta$ -Ti.

# Badania własności

## 6.5. Badania twardości

W zakresie 1÷120 minut przesycania, uwzględniając błąd pomiaru, stwierdzono, że twardości stopu zmierzona po 1-60 minutach nie zmienia się i wynosi 110-120 HV.
Wraz z przedłużeniem czasu przesycania twardość maleje (tabl. 10).

Stop	Temperatura homogenizacji [°C]	Czas homogenizacji [min]							
		1	5	15	30	60	120		
CuTi4	900	119	110	115	120	118	104		

 Tablica 10. Wyniki badań twardości HV po przesycaniu w zależności od czasu homogenizacji (wartości uśrednione z 10-ciu pomiarów).

Na podstawie wyników pomiaru twardości można wnioskować, że zastosowanie walcowania na zimno między przesycaniem a starzeniem (wariant II) spowodowało wzrost twardości (rys. 51, 52). W porównaniu do stanu przesyconego (125 HV) twardość wzrosła o 76% i wynosi 220 HV. Stop walcowany na zimno a następnie starzony w temperaturze 400 i 500°C uzyskał twardość o 30% wyższą niż stop nieodkształcony przerobiony przy tych samych parametrach. Stopu przesycony, walcowany na zimno i starzony w temp. 450°C praktycznie nie zmienia twardości w całym badanym zakresie czasu, natomiast po starzeniu w temperaturze 550 i 600°C twardość jego wzrasta do czasu starzenia t=60 minut po czym wraz z przedłużeniem starzenia następuje gwałtowany spadek twardości (rys. 52).

Starzenie stopu CuTi4 powyżej 120 minut w zakresie temperatury 450°C skutkuje zmniejszeniem twardości. Dla stopu nieodkształconego zanotowano ciągły wzrost twardości w badanym zakresie (rys. 51).

Z kolei dla stopu walcowanego starzenie w temp. 500°C powyżej 30 minut powoduje spadek twardości zaś dla stopu nieodkształconego dopiero po 120 minutach (rys. 52). Następnie w miarę zwiększania temperatury starzenia spadek twardości dla stopu odkształconego następuje również po 30 minutach lecz dość zasadniczo: z wartości 265 HV do ok. 150 HV.

Wzrost twardości po obróbce wg wariantu II w porównaniu do klasycznej obróbki cieplnej (wariant I) spowodowany jest umocnieniem odkształceniowym. Widoczne jest to wyraźnie dla każdej z badanych temperatury starzenia w początkowym zakresie czasu obróbki (1, 10 minut). Wraz ze wzrostem czasu starzenia szczególnie w temperaturze 550 i 600°C następuje bardzo szybko proces zdrowienia i rekrystalizacji, które objawiają się znacznym spadkiem twardości.



*Rysunek 51.* Zmiany twardości przesyconego stopu CuTi4 w temp. 900°C/1 godz./woda w zależności od temperatury i czasu starzenia [50, 88]



*Rysunek 52.* Zmiany twardości przesyconego 900°C/1 godz./woda i odkształconego (50%) stopu CuTi4 w zależności od temperatury i czasu starzenia [50, 88]

# 6.6. Badania konduktywności elektrycznej oraz kinetyki wydzielania i rekrystalizacji miedzi tytanowej

W wyniku wykonanych badań stwierdzono, że wraz z wydłużeniem czasu starzenia oraz wzrostem temperatury rośnie konduktywność elektryczna (dla obu wariantów obróbki). Jest to

spowodowane tym, że w czasie starzenia wydzielają się zarówno cząstki fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti oraz  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Ti. Podczas tworzenia tych cząstek tytan rozpuszczony w osnowie dyfunduje z pozycji różnowęzłowych sieci krystalicznej przesyconego roztworu stałego do sieci krystalicznej tworzących się wydzieleń. Tym samym uwolnione zostają elektrony przewodnictwa co skutkuje wzrostem konduktywności elektrycznej. Jednak podczas starzenia w temperaturze 600°C po 100 minutach w miarę przedłużania starzenia konduktywność elektryczna spada (rys. 53).



*Rysunek 53.* Zmiany konduktywności elektrycznej stopu CuTi4 a) przesyconego i b)przesyconego i walcowanego na zimno, w zależności od temperatury i czasu starzenia [88]

Na podstawie otrzymanych wyników badań konduktywności elektrycznej, wykonano diagram CTP (Czas-Temperatura-Przemiana) na którym wykreślono krzywe opisujące kinetykę przemiany dla stopu przesycanego a następnie starzonego (wariant I) oraz dla stopu przesyconego, odkształconego na zimno i następnie starzonego – wariant II (rys. 54). Stopień przemiany obliczony dla obu wariantów obróbki stopu CuTi4 wynosi y=0,6321.

Na podstawie wzników pomiaru konduktywności elektrycznej korzystając z rówania JKMA (3) obliczono kinetykę wydzielania i rekrystalizacji w badanym stopie. Wyniki obliczeń przedstawiono za pomocą wykresów (rys. 55-58). W wyniku analizy wykresów zmianych zachodzące w mikrostrukturze podzielono na trzy etapy: nukleacji wydzieleń, wydzielanie się drugiej fazy oraz rozrost ziarn. W przypadku stopu walcowanego na proces wydzielania się nałożył się również proces rekrystalizacji.



**Rysunek 54.** Diagram CTP opisujący kinetykę przemiany stopu CuTi4 dla stopnia przemiany y=0,6321 [88]



**Rysunek 55.** Wykresy funkcji ln[-ln(1-y)] od lnt dla stopu CuTi4 starzonego w temp. 450°C a) po przesycaniu, b) po przesycaniu a następnie walcowaniu na zimno ze zgniotem Z=50%

Energia aktywacji [kJ/mol] $Q_1$ - nukleacji, $Q_2$ - wydzielania i $Q_3$ - rozrostu ziarn					
Dla Z=0% Dla Z=50%					
Q <sub>1Ti</sub> =87,4	Q <sub>1Ti</sub> =103,0				
Q <sub>2Ti</sub> =103,9	Q <sub>2Ti</sub> =89,4				
Q <sub>3Ti</sub> =131,7	Q <sub>3Ti</sub> =119,7				

6. Wyniki badań i dyskusja

Porównując wykresy charakteryzujące proces rekrystalizacji i wydzielania dla obu wariantów obróbki na wykresie widać wyraźnie, różnicę nachylenia odpowiadających odcinków. Świadczy to o różnicy szybkości wydzielania i rekrystalizacji stopów odkształconych i nieodkształconych (rys. 55-58). W tablicach podano wartość energię aktywacji kolejnych etapów przemiay w mikrostrukturze: nukleacji Q<sub>1</sub>, wydzielania Q<sub>2</sub> i rozrostu Q<sub>3</sub> ziarn. Otrzymane wyniki są wartościami przybliżonymi co wynika z warunków aproksymacji a także korelacji prostych z wynikami i zbliżone są do [138, 139]. Wartości energii aktywacji są najprawdopodobnie zależne od fazy, której nukleacja, wydzielanie lub rozrost w danym czasie ma miejsce [138, 139].



**Rysunek 56.** Wykresy funkcji ln[-ln(1-y)] od lnt dla stopu CuTi4 starzonego w temp. 500°C a) po przesycaniu, b) po przesycaniu a następnie walcowaniu na zimno ze zgniotem Z=50%

Energia aktywacji [kJ/mol] $Q_1$ - nukleacji, $Q_2$ - wydzielania i $Q_3$ - rozrostu ziarn				
Dla Z=0%	Dla Z=50%			
Q <sub>1Ti</sub> =53,3	Q <sub>1Ti</sub> =146,4			
Q <sub>2Ti</sub> =59,1	Q <sub>2Ti</sub> =102,7			
Q <sub>3Ti</sub> =59,1	Q <sub>3Ti</sub> =206,2			

Na podstawie wyników badań konduktywności elektrycznej stwierdzono zatem, że stop CuTi4 obrobiony wg wariantu II charakteryzuje się wyższą konduktywnością elektryczną (γ=11 MS/m) niż wg wariantu I (γ=9 MS/m). W obu wariantach obróbki najwyższą konduktywność zapewnia końcowe starzenie w temperaturze 550°C przez 420 minut, co spowodowane jest procesem wydzielania drugiej fazy i pobieraniem atomów domieszki z osnowy do wydzielonych cząstek.



**Rysunek 57.** Wykresy funkcji ln[-ln(1-y )] od lnt dla stopu CuTi4 starzonego w temp. 550°C a) po przesycaniu, b) po przesycaniu a następnie walcowaniu na zimno ze zgniotem Z=50%

Energia aktywacji [kJ/mol] $Q_1$ - nukleacji, $Q_2$ - wydzielania i $Q_3$ - rozrostu ziarn					
Dla Z=0% Dla Z=50%					
Q <sub>1Ti</sub> =92,8	Q <sub>1Ti</sub> =120,8				
Q <sub>2Ti</sub> =189,5	Q <sub>2Ti</sub> =149,4				
Q <sub>3Ti</sub> =135,4	Q <sub>3Ti</sub> =113,9				

Na podstawie wyników badań konduktywności elektrycznej i korzystając z zależności (4) obliczono energię aktywacji zarodkowania, wydzielania i rozrostu nowych ziarn podczas starzenia dla obu wariantów obróbki. Stwierdzono, że energia aktywacji nuklecaji zarodków krystalizacji jest niższa dla stopu obrobionego wg wariantu I, natomiast energia aktywacji wydzielania i rozrostu ziaren jest niższa dla stopu obrobionego wg wariantu II. Wartość energii aktywacji zależna jest najprawdopodobniej od fazy, której dotyczy.



**Rysunek 58.** Wykresy funkcji ln[-ln(1-y)] od lnt dla stopu CuTi4 starzonego w temp. 600°C a) po przesycaniu, b) po przesycaniu a następnie walcowaniu na zimno ze zgniotem Z=50%

Energia aktywacji [kJ/mol] $Q_1$ - nukleacji, $Q_2$ - wydzielania i $Q_3$ - rozrostu ziarn					
Dla Z=0% Dla Z=50%					
Q <sub>1Ti</sub> =115,7	Q <sub>1Ti</sub> =106,1				
Q <sub>2Ti</sub> =148,7	Q <sub>2Ti</sub> =138,2				
Q <sub>3Ti</sub> =189,9	Q <sub>3Ti</sub> =157,4				

## 6.7. Charakterystyka procesu wydzielania i rekrystalizacji na podstawie opracowanych wykresów CTP i COP

Na podstawie pomiaru twardości oraz konduktywności elektrycznej stopów po obróbce wg wariantów I oraz II opracowano wykresy CTP. Porównując wykresy (rys. 59 i 60) widać różnice w kinetyce wydzielania w zależności od wariantu obróbki.

Na wykresach zaznaczono obszary wydzieleń metastabilnych cząstek  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti oraz równoważnej fazy  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Ti. Obszary występowania faz Cu, Cu(Ti),  $\beta$ ',  $\beta$  zaznaczone na podstawie pomiarów twardości oraz konduktywności elektrycznej różnią się od siebie. Przyczyną tego stanu jest fakt, że pomiar twardości jest miarą lokalnego stanu mikrostruktury, który przekłada się na twardość. Pomiar konduktywności zaś jest miarą stanu mikrostruktury z większego obszaru i niejednorodności w wyniku pomiaru ulegają uśrednieniu. W przedstawionych wykresów wynika, że zastosowanie walcowania na zimno po przesycaniu powoduje w wyższej temperaturze starzenia (550 i 600°C) wydzielanie metastabilnej fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti niezwłocznie po rozpoczęciu starzenia. Czas ten zawiera to około 5 minut (600°C) lub nieco ponad 10 minut (550°C).



**Rysunek 59.** Wykres CTP dla stopu CuTi4 przesyconego z temperatury 900°C a następnie starzonego



**Rysunek 60.** Wykres CTP dla stopu CuTi4 przesyconego z temperatury 900°C, walcowanego na zimno ze zgniotem Z=50% a następnie starzonego



*Rysunek 61. Wykres COP dla stopu CuTi1,5 przesyconego z temperatury 900°C a następnie starzonego w temperaturze 400°C; na podstawie [69, 76]* 



*Rysunek 62. Wykres COP dla stopu CuTi2,7 przesyconego z temperatury 900°C a następnie starzonego w temperaturze 400°C; na podstawie [69, 76]* 

Dla miedzi stopowej o stężeniu Ti 1,5; 2,7; 4,5 i 5,4% wykonano wykresy COP (Czas-Odkształcenie-Przemiana) na podstawie danych literaturowych [69, 76]. Wszystkie stopy starzone były w temperaturze 400°C w czasie do 1000 minut. Na przedstawionych wykresach widać, że twardość stopu rośnie wraz ze wzrostem intensywności odkształcenia

(rys. 61-64). A wraz ze wzrostem stężenia tytanu w stopie czas osiągnięcia 40% wzrostu twardości a maksymalną twardością jest coraz krótszy. Szczególnie jest to widoczne dla dużego stopnia gniotu.



*Rysunek 63. Wykres COP dla stopu CuTi4,5 przesyconego z temperatury 900°C a następnie starzonego w temperaturze 400°C; na podstawie [69, 76]* 



*Rysunek 64. Wykres COP dla stopu CuTi5,4 przesyconego z temperatury 900°C a następnie starzonego w temperaturze 400°C; na podstawie [69, 76]* 

Na podstawie otrzymanych pomiarów twardości oraz konduktywności elektrycznej wykonano wykresy CTP opisujące zmiany, które zachodzą w stopie CuTi4 podczas starzenia w obu wariantach obróbki. Porównując wykresy (rys. 59, 60) dla obu wariantów obróbki stopu widoczny jest wpływ zastosowania walcowania na zakres obszarów występowania różnych faz. A porównując wykresy (rys. 61-64) widoczny jest wpływ stopnia gniotu podczas walcowania na zakres obszarów występowania różnych faz.

#### 6.8. Wpływ temperatury starzenia na dyfuzję w stopie CuTi

Średnia droga atomu *L* dla stopu CuTi4 w wyniku dyfuzji w zależności od temperatury starzenia obliczona wg zależności (12) wynosi:

$$L = \sqrt{Dt} \tag{12}$$

gdzie:

D - współczynnik dyfuzji tytanu w miedzi,

t - czas starzenia.

Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 65. Z obliczonej zależności wynika, że średnia droga atomu tytanu w osnowie miedzi wywołana przez dyfuzję wzrasta wraz ze wzrostem temperatury starzenia i czasu.

Na podstawi aproksymacji wyliczonych danych ustalono zależności drogi dyfuzji od czasu starzenia a określonej temperaturze. Aproksymowane krzywe określone są równaniami:

dla 450°C	$L = 0,3745x^{0.5}$
dla 500°C	$L = 1,2769x^{0,5}$
dla 550°C	$L = 3,7512x^{0,5}$
dla 600°C	$L = 9,7399x^{0,5}$

gdzie:

L - droga dyfuzji [nm],

x - czas starzenia.

Droga dyfuzji po granicach ziarn z pominięciem adsorpcji zgodnie z modelem Fisher'a określona jest zależnością [140]:

$$L = \sqrt{\frac{\delta D^{gz} \sqrt{\pi t}}{2\sqrt{D}}} \tag{13}$$

gdzie:

δ - szerokość granicy ziarn (zwykle przyjmuje się wartość  $5*10^{-10}$ m),

D<sup>gz</sup> - współczynnik dyfuzji po granicy ziarna,

t - czas.

Współczynnik dyfuzji po granicy ziarna, który zależny od szerokości granicy, temperatury w jakiej dyfuzja ma miejsce, energii aktywacji dyfuzji i stałej gazowej oblicza się według wzoru [141-143]:

$$\delta D^{gz} = 4 \times 10^{-13} \left( \exp \left( \frac{Q}{RT} \right) \right)$$
(14)



**Rysunek 65.** Droga dyfuzji tytanu w stopie CuTi4 w zależności od temperatury i czasu starzenia

Dla stężenia tytanu w badanym stopie CuTi4 oszacowano współczynnik energii aktywacji dyfuzji Q korzystając z pracy [85], w której podano wartość współczynnika Q dla stopu CuTi zawierającego 0; 0,5; 1 i 1,5% Ti. Na podstawie danych wykonano aproksymację liniową o współczynniku korelacji liniowej Pearsona r=0,9958. Wykorzystując równanie aproksymacji obliczono wartość współczynnika energii aktywacji dyfuzji Q w stopie CuTi dla stężenia Ti=4%, który wynosi 228kJ/mol.

Na podstawie wyliczonych danych ustalono zależności drogi dyfuzji w granicy ziarna od czasu starzenia w określonej temperaturze metodą aproksymacji (rys. 66).

Aproksymowane krzywe określone są równaniami:

dla 450°C	$L_{gr} = 61,\!897x^{0,25}$
dla 500°C	$L_{gr} = 114,3x^{0,25}$
dla 550°C	$L_{gr} = 195,9x^{0,25}$
dla 600°C	$L_{gr} = 315,\!67x^{0,25}$

gdzie:

L<sub>gr</sub> - droga dyfuzji [nm],

x - czas starzenia.



**Rysunek 66.** Droga dyfuzji po granicach ziarn z pominięciem adsorpcji w stopie CuTi4 w zależności od temperatury i czasu starzenia

Wpływ temperatury starzenia na współczynnik dyfuzji wzajemnej (reaktywnej) w stopach CuTi zależy od stężenia tytanu w stopie. Dyfuzja reaktywna zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury dla wszystkich stopów o stężeniu tytanu w zakresie 1,5-5,4% Ti (rys. 67).

Na podstawie wyników obliczeń dyfuzji obliczono średnia drogę atomu w stopie CuTi4 zależną od czasu starzenia, oraz drogę dyfuzji po granicach ziaren. W obu przypadkach na podstawie aproksymacji wyznaczono równania zależne od temperatury starzenia.



**Rysunek 67.** Wpływ temperatury na współczynnik dyfuzji wzajemnej w miedzi stopowej CuTi na podstawie danych eksperymentalnych [24, 69, 76]

#### 6.9. Naprężenia własne w stopie CuTi4

Cząstki drugiej fazy powstałe podczas utwardzania wydzieleniowego powodują powstanie naprężeń wewnętrznych osnowy (naprężenia I rodzaju). Badania naprężeń wewnętrznych występujących w stopie wykonano metodą rentgenowską  $\sin^2\psi$  a uzyskane rezultaty przedstawiono w tablicy 11. "Ujemne" nachylenie aproksymowanych prostych, wykreślone na podstawie uzyskanych wyników pomiarów naprężeń wskazuje na występowanie ściskających naprężeń wewnętrznych w badanym stopie.

W stopie przesyconym wraz z przedłużeniem czasu starzenia (1-60 minut) wartość naprężeń wzrasta. Jest to skutkiem wzrostu wydzieleń, które zwiększając rozmiary powodują wzrost naprężeń w strukturze (tabl. 11). W stopie przesyconym i walcowanym na zimno, podczas finalnego starzenia początkowo następuje przyrost naprężeń lecz w miarę wydłużania czasu starzenia ich wartość obniża się. Spadek twardości związany jest z zachodzącym w strukturze procesem rekrystalizacji.

Naprężenia w stopie CuTi4 są większe w przypadku obróbki wg wariantu II w czasie 1 i 15 minut. W miarę przedłużania czasu starzenia po 60 minutach naprężenia w stopie obrobionym wg wariantu II obniżają się i są zbliżone go stanu naprężeń w stopie obrobiony wg wariantu II.

Czas starzenia	1 mi	nuta	15 m	ninut	60 minut			
Kierunek	Naprężenia sin <sup>2</sup> ψ [MPa]							
pomiaru	Z=0	Z=50%	Z=0	Z=50%	Z=0	Z=50%		
90°	-125,6	-138,1	-163,8	-331,1	-229,1	-231,9		
odch. stand.	46,0	21,9	13,8	18,1	23,5	21,4		
0°	-83,6	-231,1	-220,3	-262,7	-161,4	-153,3		
odch. stand.	20,2	15,2	23,1	18,9	23,1	14,4		

**Tablica 11.** Naprężenia wewnętrzne w stopie CuTi4 po przesycaniu z temperatury900°C/1h, następnie walcowanego na zimno ze zgniotem 50% i finalnymstarzeniu w temperaturze 550°C po różnych czasach starzenia

#### 6.10. Wpływ walcowania stopu CuTi4 na jego własności trybologiczne

Na podstawie rezultatów badań trybologicznych stwierdzono, że stop przesycony, walcowany i starzony (wariant I) charakteryzuje się obniżoną odpornością na zużycie cierne wporównaniu do stopu obrobionego wg wariantu II. Jest ona wynikiem odmiennej kinetyki poddanym rekrystalizacji i wydzielania, niż w stopie wyłącznie utwardzaniu wydzieleniowemu. Stop miedzi CuTi4 po wygrzewaniu przez 60 minut następnie przesycony z temperatury 900°C w wodzie charakteryzuje się powierzchnia wytarcia 324,5  $\mu$ m<sup>2</sup>. Stop przesycony a następnie starzony charakteryzuje się większą odpornością na zużycie cierne niż stop przesycony, walcowany na zimno a następnie starzony (rys. 68-70). Zużycie stopu nieodkształconego na zimno ma charakter wzrastający wraz z przedłużeniem czasu starzenia.



**Rysunek 68.** Wpływ czasu starzenia w temperaturze 500 ℃ i walcowania na zimno na zużycie cierne stopu CuTi4 przesyconego z temperatury 900 ℃



**Rysunek 69.** Wpływ czasu starzenia w temperaturze  $550 \,^{\circ}$ C i walcowania na zimno na zużycie cierne stopu CuTi4 przesyconego z temperatury 900  $^{\circ}$ C



**Rysunek** 70. Wpływ czasu starzenia w temperaturze 600 ℃ i walcowania na zimno na zużycie cierne stopu CuTi4 przesyconego z temperatury 900 ℃

Wyniki badań odporności na zużycie cierne przedstawiono w tabl. 12.

Na rysunkach 71-73 przedstawiono porównanie odporności na zużycie trybologiczne stopu CuTi4 przesyconego i starzonego (wariant I) oraz przesyconego, walcowanego na zimno i starzonego (wariant II) przez 5 (rys. 71), 15 (rys. 72) i 120 (rys. 73) minut. Wraz ze wzrostem czasu starzenia odporność trybologiczna stopu obrobionego wg wariantu II wykazuje tendencje do obniżania się natomiast zużycie cierne stopu obrobionego wg wariantu I zwiększa się wraz ze zwrotem czasu starzenia. W wariancie II obróbki zwiększone zużycie cierne jest konsekwencją występowania stref wolnych od odkształceń. Właśnie w tych miejscach stop szczególnie narażony jest na zużycie cierne ponieważ jest on lokalnie bardziej miękki od odkształconej osnowy. Z kolei rosnące zużycie cierne stopów nieodkształconych tłumaczy się wzrostem rozmiarów wydzieleń (faz), które umacniają stop. Wraz ze wzrostem wydzieleń osnowa pozbawiana jest sukcesywnie rozpuszczonego składnika. Początkowo małe wydzielenia rosną, zwiększa się rozmiar wydzieleń lecz automatycznie zmniejsza się ich liczba (na skutek pochłaniania, przyłączania jednych przez drugie) i zwiększa się odległość pomiędzy wydzielonymi cząstkami. Przy dostatecznie długim czasie starzenia rosnące cząstki drugiej fazy tracą koherencje z osnową. Skutkuje to zmniejszeniem odporności na ścieranie wraz z wydłużeniem czasu starzenia.

Casa starania	Temperatura starzenia [°C]								
[min]	450°C	500°C		550°C		600°C			
[]	Z=0	Z=0	Z=50%	Z=0	Z=50%	Z=0	Z=50%		
1	_	479,7	1085,1	803,2	1319,7	828,8	6433,7		
15	334,7	541,6	1063,3	584,6	2255,4	1299,7	-		
30	560,2	439,7	899,3	-	1218,6	1084,8	1010,5		
60	-	796,7	-	656,4	1276,9	1543	-		
120	694,8	785,2	1111,4	944,7	1273,7	2109,7	1880		
420	976,6	1246,3	777,3	1251,6	-	5783	1620		

*Tablica 12.* Wyniki badań trybologicznych stopu CuTi4; powierzchnia wytarcia [µm<sup>2</sup>]



**Rysunek** 71. Porównanie odporności na zużycie trybologiczne stopu CuTi4 przesyconego i starzonego przez 5 minut oraz przesyconego-walcowanego na zimno i starzonego przez 5 minut



**Rysunek** 73. Porównanie odporności na zużycie trybologiczne stopu CuTi4 przesyconego i starzonego przez 15 minut oraz przesyconego-walcowanego na zimno i starzonego przez 15 minut



**Rysunek 74.** Porównanie odporności na zużycie trybologiczne stopu CuTi4 przesyconego i starzonego przez 120 minut oraz przesyconego, walcowanego na zimno i starzonego przez 120 minut

Wpływ obróbki wg wariantu II uwidacznia się kształtem linii brzegowej rowka wytarcia (rys. 75) jak również widoczny jest na przekroju poprzecznym rowka wytarcia (rys. 76). Na podstawie kształtu rowka wytarcia (będącego efektem pomiaru odporności na zużycie ścierne) można stwierdzić, że walcowanie na zimno powoduje obniżenie odporności na zużycie cierne (rys. 77). Dla obu czasów starzenia stop odkształcony po przesycaniu wykazuje mniejszą odporność na zużycie cierne. Większa wartość odchylenia standardowego świadcz również

o mniejszej jednorodności struktury niż stopu nieodkształconego. Starzenie w bardzo krótkim czasie (5 minut) powoduje podwyższenie odporności na zużycie cierne (tabl. 13). Jednakże wraz z przedłużeniem czasu starzenia odporność ta obniża się. Ma to związek z wydzielaniem się w początkowym okresie starzenia metastabilnych, koherentnych z osnową cząstek fazy  $\beta$ '-Cu4Ti, które odpowiadają za efekt umocnienia stopu. Natomiast w późniejszej fazie starzenia cząstki  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti rozpuszczają się a wydziela się stabilna, równowagowa faza  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Ti, która w miarę przedłużania czasu starzenia traci koherencję z osnową. To właśnie utrata koherencji powoduje spadek odporności na zużycie cierne stopu CuTi4.



**Rysunek** 75. Ślad zarysowania powierzchni stopu CuTi4 wglębnikiem z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przesyconego i starzonego w temperaturze 500°C przez a) 5 i c)120 minut; przesyconego, walcowanego na zimno i strzonego w temperaturze 500°C przez b) 5 i d) 120 minut

W przypadku odporności na zużycie cierne obróbka cieplna: wg wariantu I (w krótkim czasie) powoduje jej skuteczne zwiększenie również w odniesieniu do stanu przesyconego (tabl. 13).



**Rysunek 76.** Przekrój poprzeczny profilu wytarcia stopu CuTi4 wglębnikiem z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a)stop przesycony a następnie starzony w temperaturze 500°C przez 120 minut, b) stop przesycony, walcowany na zimno (Z=50%) a następnie starzony w temperaturze 500°C przez 120 minut



**Rysunek** 77. Obraz profilu wytarcia stopu CuTi4 wgłębnikiem z  $Al_2O_3$  a)stop przesycony a następnie starzony w temperaturze 500°C przez 120 minut, b) stop przesycony, walcowany na zimno (Z=50%) a następnie starzony w temp. 500°C przez 120 minut, mikroskop konfokalny

Tablica 13. Szerokość śladu wytarcia powierzchni stopu CuTi4 po starzeniu w temperaturze500 ℃ wgłębnikiem z Al2O3 obliczona na podstawie obserwacji SEM

Czas starzenia	-	5		120	
gniot	Z=0	Z=0%	Z=50%	Z=0	Z=50%
wartość średnia [µm]	400,0	287,9	469,6	335,5	444,0
odchylenie	15,2	12,2	38,8	5,8	24,8

6. Wyniki badań i dyskusja

W wyniku badań wpływu wariantu obróbki na odporności stopu CuTi4 na zużycie trybologiczne stwierdzono, że większą odporność na ścieranie zapewnia wariant I obróbki (przesycanie i starzenie). Na podstawie wyników obserwacji za pomocą SEM stwierdzono, że walcowanie na zimno po przesycaniu powoduje nie tylko większe zużycie cierne ale również inna jest szerokość i kształt linii brzegowej rowka wytarcia utworzony przez poruszający się penetrator.

## 6.11. Zastosowanie sztucznych sieci neuronowych do przewidywania twardości miedzi stopowej po obróbce cieplnej i cieplno-plastycznej

W stopach CuTi twardość po przesycaniu jest związana z zawartością tytanu (rys. 78). Aproksymowana prosta [50] na podstawie [19, 76] o R<sup>2</sup>=0,94 wskazuje, że w badanym zakresie stężenia Ti (0,8÷5,4%) wpływ ten jest określony zależnością liniową, którą opisuje równanie:

 $y = 58,354x - 21,222 \tag{15}$ 



*Rysunek 78.* Wpływ stężenia tytanu w miedzi stopowej typu CuTi na twardość po przesycaniu w temperaturze 900°C przez 120 minut; na podstawie danych z [19, 76]

Przesycanie stopów CuTi o zawartości Ti 2,7; 4,5 oraz 5,4% w zakresie temperatury 800-950°C przez 120 minut [17] pozwoliło na określenie wpływu temperatury przesycania na

średnią średnicę ziarna (rys. 79). Wraz ze wzrostem temperatury przesycania zwiększa się wprost proporcjonalnie wielkość ziarna. Wykonane przez autora niniejszej monografii aproksymacje wskazują jednoznacznie, że jest to zależność liniowa, którą dla stopu CuTi2,7 opisuje równanie:

y = 0,674x - 472; R <sup>2</sup> =0,97	(16)
dla stopu CuTi4,5:	

$$y = 0.944x - 736.8$$
; R<sup>2</sup>=0.96 (17)

dla stopu CuTi5,4:

$$y = 1,15x - 933,6; R^2 = 0,997$$
 (18)

Korzystając z zależności

$$a = tg\alpha \tag{19}$$

gdzie:

 $\alpha$  - kąt nachylenie prostej do osi X,

obliczono, że kąt nachylenia zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia tytanu w stopie. Dla stopu CuTi2,7 wynosi 34°, dla stopu CuTi4,5 – 43,5° a dla stopu CuTi5,4 – 49°. Przy czym współczynnik Pearsona *r* określający poziom zależności danych z wartościami obliczonymi na podstawie regresji liniowej zawiera się w przedziale 0,977 $\div$ 0,997 a więc zgodność jest bardzo duża. Z wykonanych aproksymacji wynika, że wraz ze wzrostem stężenia tytanu zwiększa się kąt pochylenia aproksymowanej prostej w odniesieniu do osi X (osi temperatury).



*Rysunek 79.* Wpływ temperatury wygrzewania przez 2 godziny na wielkość ziarna po przesycaniu stopów CuTi2,7; CuTi4,5 oraz CuTi5,4; na podstawie [17]

Powyższa próba modelowania twardości miedzi stopowej z zastosowaniem aproksymacji zakończyła się otrzymaniem wyników nieakceptowalnych. Twardość finalnego produktu zależy bowiem od zbyt wielu czynników. Należy przede wszystkim uwzględnić skład stopowy oraz parametry obróbki cieplnej i stopnia gniotu. Z tego względu podjęto próbę zamodelowania twardości na podstawie dostępnych danych za pomocą sztucznych sieci neuronowych. Opracowanie modelu, pozwalającego obliczyć twardość stopów miedzi z zastosowaniem sztucznych sieci neuronowych, wymagało przygotowania, na podstawie informacji literaturowych, odpowiedniego zbioru reprezentatywnych danych doświadczalnych. Badania własne rozpoczęto od utworzenia arkusza danych zawierającego skład chemiczny zebranych stopów miedzi, stopień gniotu, parametry obróbki cieplnej oraz odpowiadające im wartości zbadanej twardości.

Zakres	Stężenie atomowe pierwiastka, %							
	Cu	Ti	Fe	Cr	Ni	Si		
min.	94,6	0	0	0	0	0		
max.	99,3	5,4	2,34	1	2,08	0,89		

Tablica. 14. Zakres stężeń atomowych pierwiastków analizowanych stopów

 Tablica. 15. Zakres temperatury i czasów obróbki cieplnej, stopnia gniotu oraz twardości analizowanych stopów

Zakres	Parametry obróbki						
	Temperatura przesycania, T [°C]	Czas przesycania, t [s]	Stopień gniotu, Z [%]	Temperatura starzenia, T [°C]	Czas starzenia, t [s]	Fwardość HV	
min.	900	60	0	350	1	55,2	
max.	1050	120	90	750	10140	454	

Zakres atomowych stężeń pierwiastków podano w tablicy 14 a zakres parametrów obróbki cieplnej, stopień gniotu oraz wartości twardości przedstawiono w tablicy 15. Wszystkie zebrane dane posłużyły do opracowania równania regresyjnego. Spośród dostępnych danych połowa przypadków posłużyła do modyfikacji wag sieci w procesie uczenia, tworząc zbiór uczący. Pozostałą część danych przeznaczono do oceny błędów predykcji w czasie uczenia (25% danych zbiór walidacyjny) oraz do niezależnego określania poprawności działania sieci już po samym jej utworzeniu (25% danych - zbiór testowy). Podziału na poszczególne zbiory dokonano w sposób losowy, mając na uwadze średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe dla każdego ze zbiorów.

Do analizy jakości wykorzystano porównanie: średniego błędu bezwzględnego, ilorazu odchylenia oraz współczynnika korelacji. Na podstawie tej właśnie analizy dokonano wyboru optymalnej sieci MLP 11-9-1, którą trenowano metodą wstecznej propagacji błędu przez 50 epok oraz przez 130 epok metodą gradientów sprzężonych.

Wskaźniki oceny jakości optymalnej sieci neuronowej (MLP 11-9-1) przedstawiono w tablicy 16, natomiast jej schemat na rys. 80.

Wskaźnik oceny	Uczący	Walidacyjny	Testujący
Średni błąd bezwzględny	16,95	16,83	17,68
Iloraz odchylenia	0,23	0,22	0,24
Korelacja	0,97	0,97	0,97

Tablica 16. Wskaźniki oceny jakości sieci neuronowej MLP 11-9-1



Rysunek 80. Schemat sieci MLP 11-9-1

Wybrana sieć charakteryzuje się stosunkowo niskim średnim błędem bezwzględnym oraz wysokim współczynnikiem korelacji, przy równocześnie niskiej amplitudzie pomiędzy zbiorami: uczącym, walidacyjnym i testowy. W tablicy 17 przedstawiono pełne statystyki regresyjne wybranej sieci MLP 11-9-1, a na rysunku 81a przedstawiona została analiza struktury błędów jednostkowych. Dla porównania na rysunku 81b przedstawiono histogram

błędu jednostkowego analizy danych za pomocą regresji a na rysunku 82 dla sztucznych sieci neuronowych oraz. Z prórwnania wynika, że częstość występowania błędów jest niższa dla sztucznych sieci neuronowych.



**Rysunek 81.** a) Analiza struktury błędów jednostkowych sieci MLP 11-9-1 za pomocą: histogramu, wartości błędów jednostkowych; b)histogram błędu jednostkowego dla analizy regresji [50]



**Rysunek. 82.** Porównanie histogramów błędu jednostkowego dla sztucznych sieci neuronowych oraz analizy regresji [50]

Opracowany model sztucznej sieci neuronowej poddany został weryfikacji, polegającej na porównaniu zgodności obliczeń twardości z wynikami doświadczalnymi (rys. 83).

Konsekwencją poprawnego wyznaczenia szukanej (obliczonej) wartości twardości jest zgrupowanie się wartości twardości doświadczalnej oraz obliczonej wzdłuż osi o współrzędnych y=x.



**Rysunek 83.** a) Porównanie wartości doświadczalnej i obliczeniowej twardości dla zbioru sieci MLP 11-5-1 uczącego, walidacyjnego i testowego; b) porównanie wartości eksperymentalnej i obliczeniowej dla regresji [42]

Tablica 17. Porównanie twardości obliczonej za pomocą sztucznych sieci neuronowych
z twardością zmierzoną stopu CuTi4 obrobionego wg wariantu II
dla temperatury starzenia 450 i 500 $^{\circ}$ C

450°C									
Czas starzenia [min]	1	15	30	60	120	420			
Twardość HV obliczona	302	301,8	301	299	296	279			
Twardość HV zmierzona	221	292	297	296	298	283			
Różnica [%] *	36,65	3,36	1,35	1,01	0,67	1,41			
500°C									
Czas starzenia [min]	1	15	30	60	120	420			
Twardość HV obliczona	270,0	269,9	269,0	267,2	263,7	246,0			
Twardość HV zmierzona	225,0	300,0	287,0	279,0	263,0	240,0			
Różnica [%] *	20,00	10,03	6,27	4,23	0,27	2,50			
* procent wartości bezwzględnej różnicy pomiędzy twardością obliczoną a zmierzoną w odniesieniu do wartości twardości zmierzonej									

Dokonując oceny weryfikacyjnej najlepszej zaprojektowanej sieci typu MLP 11-9-1 charakteryzującej się średnim błędem bezwzględnym na poziomie 17,15; średnim ilorazem odchylenia + 0,23 oraz średnim współczynnikiem korelacji + 0,97; należy stwierdzić, że zastosowanie sztucznych sieci neuronowych umożliwia na podstawie zbioru danych obejmujących skład chemiczny oraz parametry obróbki cieplnej, obliczenie z pewnym dopuszczalnym błędem wartości twardości stopów miedzi. Poprawność uzyskanych wyników jest w znacznym stopniu uzależniona od odpowiedniego przygotowania reprezentatywnego zbioru danych doświadczalnych, od zastosowania uproszczeń a nawet pominięcia niektórych danych.

Na rysunkach 84-87 przedstawiono symulację wpływu wybranych czynników na twardość finalnego produktu. Na podstawie zaprezentowanych symulacji można przewidzieć wpływ parametrów obróbki oraz składu chemicznego na twardość miedzi tytanowej, chromowej, żelazowej i niklowej.



**Rysunek 84.** Symulacja wpływu stężenia miedzi i tytanu na twardość blachy ze stopu CuTi4 obrobionego wg wariantu II



**Rysunek 85.** Symulacja wpływu czasu i temperatury przesycania na twardość blachy ze stopu CuTi4 obrobionego wg wariantu II



**Rysunek 86.** Symulacja wpływu temperatury starzenia i stopnia gniotu na twardość blachy ze stopu CuTi4 obrobionego wg wariantu II



**Rysunek 87.** Symulacja wpływu czasu starzenia i stopnia gniotu na twardość blachy ze stopu CuTi4 obrobionego wg wariantu II

Opracowany model sztucznej sieci neuronowej MLP 11-9-1 umożliwia przewidywanie twardości miedzi tytanowej. Opracowana sieć, na podstawie składu chemicznego, parametrów przesycania, stopnia gniotu walcowania na zimno oraz parametrów starzenia, pozwala oszacować twardość stopów CuTi bez konieczności ich badania. Wysoki współczynnik regresji R<sup>2</sup>=97% świadczy o bardzo dużej zgodności wyników twardości obliczonej z wynikami pomiarowymi, które użyto wykonania symulacji komputerowej (tabl. 17).

### 7. Podsumowanie

Praca wykazała, że mechanizm i kinetyka wydzielania w miedzi tytanowej typu CuTi4, jest bardzo złożona zarówno w zakresie starzenia po przesycaniu (wariant I), jak też starzenia po uprzednim odkształceniu plastycznym na zimno (wariant II). W wariancie II nakładają się na siebie procesy wydzielania i rekrystalizacji, z których niektóre maja synergetyczny wpływ na końcową strukturę i własności stopów.

W wyniku badań stwierdzono, że podczas przesycania tytan nie rozpuszcza się równomiernie w roztworze stałym na osnowie miedzi, czego konsekwencją jest nierównomierne odkształcanie podczas walcowania co w efekcie prowadzi do powstania pasm odkształcenia (rys. 12). Powoduje to, że podczas starzenia stopu w pierwszej kolejności zachodzi proces rekrystalizacji a dopiero później wydzielanie drugiej fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti (rys. 18, 19). Stwierdzono, że faza  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti jest metastabilna i odpowiada za efekt utwardzania wydzieleniowego. Wydziela się po obróbce plastycznej i starzeniu po czasie 60 - 120 minut w porównaniu do stopu, który poddany był jedynie starzeniu (po 15 i 30 minutach). Wskazuje to, że w stopie walcowanym na zimno w pierwszej fazie starzenia procesem dominującym jest zdrowienie i rekrystalizacja, natomiast w stopie bez walcowania wydzielanie fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti. Przedłużenie czasu starzenia w obu wariantach obróbki powoduje rozpuszczenie się cząstek fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti.

Najbardziej korzystną mikrostrukturę (dla obu wariantów obróbki), która determinuje stabilne własności stopu uzyskuje się po starzeniu w temperaturze 450°C w czasie 120-240 minut dla stopu bez walcowania na zimno i w czasie 60-120 minut dla stopu walcowanego. Związane to jest z przebiegającym znacznie wolniej procesem rekrystalizacji w porównaniu do procesu wydzielania.

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem czasu starzenia stopu CuTi4 obrobionego wg wariantu II zmniejsza się udział granic wąskokątowych z zakresu 2-15° natomiast wzrasta udział granic szerokokątowych z zakresu 15÷180° który (tabl. 4-6). Zmniejszenie udziału granic wąskokątowych świadczy o dominującym procesie zdrowienia poprzedzającym rekrystalizację a także może świadczyć o nukleacji nowych ziarn co jest przyczyną na zachodzącego intensywnie procesu rekrystalizacji. Wzrost udziału granic szerokokątowych (rys. 28) zestawiony ze wzrostem twardości w początkowej fazie starzenia świadczy niezbicie

o zachodzącym wydzielaniu się fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti. Ponieważ ściśle określony kierunek ruchu granicy ziarn (w kierunku środka jej krzywizny) sprawia, że rozrost ziarn jest selektywny, więc rozrastają się ziarna o liczbie boków większej od sześciu a zanikają ziarna o liczbie boków mniejszej od sześciu. Najintensywniejsze zmniejszenie udziału wąskokątowych granic ziarn w stosunku do stanu przesyconego i walcowanego na zimno następuje w ciągu pierwszej godziny starzenia (40%) a później jest on już znacznie mniejszy (4%).

Z wykonanych badań wynika, że zachodzące podczas obróbki cieplnej oraz cieplnoplastycznej (wariant I oraz II) zmiany struktury nie pozwalają na oddzielenie procesu zdrowienia od rekrystalizacji [146]. Proces rekrystalizacji zachodzi bez przemieszczania granic ziarn w zakresie dużego kąta, natomiast proces starzenia zachodzi w wyższej temperaturze (550 i 600°C) w czasie 420 minut, gdzie dominującym mechanizmem jest rozrost ziaren i zerwanie koherencji z osnową.

W pracy wykazano, że zastosowanie odkształcenia plastycznego po przesycaniu z nastepującym starzeniem sprzyją procesowi wydzielania czastek fazy  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti (rys. 44). Przedstawione wyniki badań stopu obrobionego wg wariantu II wskazują istotny wpływ parametrów obróbki na mikrostrukturę i własności stopu. W szczególności mikrostruktura stopów walcowanych na zimno i starzonych w temp. 550°C przez 1 minutę jest bogata w pasma bliźniaków odkształcenia (rys. 45). Stwierdzono, że występuje przemiana spinodalna, której efektem są obszary wydzielenia ciągłego i nieciągłego (rys. 43). Stwierdzono, że za efekt umocnienia stopu odpowiada faza  $\beta$ '-Cu<sub>4</sub>Ti (rys. 46). Jej obecność potwierdzono w stopie walcowanym na zimno po przesycaniu i po starzeniu (wariant II) po 1 mincie w temperaturze 550°C. W stopach CuTi odkształconych na zimno wydzielanie nieciągłe podczas starzenia przebiega tylko dla stopu o określonej zawartości tytanu. Wydzielanie to następuje po przemianie ciągłej. Skutkiem tego jest między innymi większa liczba obszarów takich jak pasma odkształceń i granice podziarn w stopie walcowanym (rys. 41), w których inicjowane jest zarodkowanie. Ponieważ tekstura ziarn sprzyja ukierunkowaniu pasm przemiany nieciągłej umożliwia to uzyskanie stopów CuTi o ukierunkowanej strukturze włóknistej [31]. Jednak w stopach odkształconych plastycznie na zimno, szczególnie z dużym stopniem gniotu w mikrostrukturze występuja pasma wolne od odkształceń, które moga być przyczyna lokalnego obniżenia własności wytrzymałościowych lub użytkowych (rys. 68-70). Skutkuje to spadkiem odporności na zużycie trybologiczne w porównaniu ze stopami nieodkształconymi plastycznie na zimno.

Wykonana analiza struktury stopu pozwoliła na wykazanie wzrostu rozdrobnienia struktury wraz z wydłużeniem czasu starzenia stopu walcowanego na zimno po przesycaniu. Walcowanie na zimno przesyconego roztworu stałego wpływa istotnie na wartość twardości (rys. 8, 9) i konduktywności elektrycznej (rys. 51). W przypadku odporności na zużycie trybologiczne zastosowanie odkształcenia plastycznego na zimno (wariant II) powoduje jej obniżenie (rys. 68-70). Stwierdzono, że odporność na ścieranie stopu CuTi4 obrobionego wg wariantu II jest niższa niż stopu obrobionego wg wariantu I (rys. 68-77). Jednak stopy odkształcene charakteryzują się wyższymi i stabilniejszymi własnościami (konduktywność elektryczna, twardość) w badanym zakresie czasu starzenia.

Procesy zarodkowania, wzrostu wydzieleń do wielkości krytycznej jak również dalszy wzrost i ich różną energię aktywacji w stopie CuTi4, kinetyki wydzielania nie można opisać prostymi zależnościami. Stwierdzono, że w tym celu najbardziej użyteczną pozostaje zależność KJMA (3).

Stwierdzono, że proces umocnienia wydzieleniowego wpływa na zwiększenie konduktywności elektrycznej stopu po starzeniu (9 MS/m po starzeniu w temp. 550/420min) w porównaniu do stanu po przesycaniu (2 MS/m). Wprowadzenie dodatkowej obróbki plastycznej między przesycaniem a starzeniem powoduje zwiększenie rozdrobnienia ziaren, które nieznacznie wpływa na konduktywność elektryczną (11 MS/m po starzeniu w temp. 550/420min). Dlatego połączenie tych dwóch procesów (umocnienie wydzieleniowe względnie dyspersyjne oraz odkształceniowe) następujących po sobie jest korzystne i zapewnia otrzymanie stopów miedzi charakteryzujących się wyższą konduktywnością elektryczną i lepszymi własnościami mechanicznymi (maksymalny wzrost twardości o 230% po obróbce wg wariantu I a o 250% wg wariantu II). Ponadto przebiegający proces zdrowienia w odkształconym na zimno stopie miedzi umożliwia zwiększenie konduktywności elektrycznej.

Aplikacyjnym wynikiem badań było opracowanie diagramów CTP oraz COP w zależności od wariantu obróbki miedzi stopowej dla różnego stężenia Ti. Opracowany diagram CTP może być stosowany do opisania kinetyki przemiany stopu CuTi (rys. 52) zarówno w wariancie obróbki z odkształceniem plastycznym i obróbką cieplną jak i w wariancie klasycznej obróbki cieplnej bez obróbki plastycznej. Z diagramu wynika, że kinetyka przemiany w stopie CuTi4 w konsekwencji odkształcenia przesyconego roztworu stałego zmienia się zasadniczo w stosunku do kinetyki klasycznej obróbki cieplnej. Opracowano szczegółowe diagramy CTP

dla stopu CuTi4 obrobionego w obu wariantach obróbki oraz diagramy COP (Czas - Odkształcenie - Przemiana) dla stopów CuTi1,5; CuTi2,7; CuTi4,5 oraz CuTi5,4. Przedstawiają one wpływ walcowania na zimno na kinetykę wydzielania i rekrystalizacji w odkształconej miedzi stopowej.

Na podstawie wyników otrzymanych z zastosowaniem sztucznych sieci neuronowych zawierających zbiory danych obejmujących: skład chemiczny stopów, parametry obróbki cieplnej oraz stopień gniotu obliczenie z pewnym dopuszczalnym błędem wartości twardości stopów miedzi (średni błąd bezwzględny 17,15 co stanowi 6% wartości średniej twardości). Zaleceniem wynikającym z badań jest zwiększenie do maksimum zbioru danych wejściowych, zarówno, jeżeli chodzi o liczbę różnych stopów (skład chemiczny), jak również o większe zróżnicowanie, jeżeli chodzi o warunki obróbki cieplnej. Na podstawie wyników symulacji zobrazowano wpływ poszczególnych parametrów połączonej obróbki cieplnej i walcowania na zimno na twardość miedzi stopowej CuTi. Opracowany model sieci neuronowej może być przydatny do innych gatunków miedzi stopowej.

W pracy ustalono ilościowy wpływ zanieczyszczeń na rezystywność i własności mechaniczne przewodów miedzianych i podjęto próby określenia zależności między konduktywnością elektryczną miedzi a morfologią wydzieleń. W efekcie wykonanych badań i także danych literaturowych [17-19, 22, 23, 28, 38, 51, 76] stwierdzono, że połączona obróbka cieplna i odkształcenie plastyczne na zimno stanowi alternatywę, za pomocą której można w szerokim zakresie kształtować mikrostrukturę oraz możliwe jest osiąganie szerokich zakresów własności użytkowych do potrzeb konkretnych zastosowań (np. elektrody do zgrzewania itp.). Najważniejszym wnioskiem na podstawie wykonanych badań jest stwierdzenie, że zastosowanie II-go wariantu obróbki daje możliwości rozszerzenia obszaru zastosowań miedzi tytanowej, poprzez zwiększenie jej własności (np. twardości, konduktywności elektrycznej) w wyniku:

- opcjonalne wprowadzając odkształcenia plastycznego na zimno (stopień gniotu) po przesycaniu;
- doboru odpowiednich parametrów technologicznych dla procesu przesycania (temperatura, czas, urządzenie, atmosfera, środek chłodzący, szybkość chłodzenia);
- doboru odpowiednich parametrów starzenia (czas, temperatura, środowisko).

### Wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników badań oraz ich analizy sformułowano następujące wnioski:

- Walcowanie na zimno przesyconego roztworu stałego opóźnia o 45 minut rozpoczęcie procesu wydzielania z osnowy cząstek drugiej fazy β'-Cu<sub>4</sub>Ti podczas starzenia. Procesem, który opóźnia wydzielanie jest najprawdopodobniej rekrystalizacja umocnionego odkształceniowo przesyconego stopu. W stopie odkształconym po przesycaniu obecność fazy β'-Cu<sub>4</sub>Ti stwierdzono po 60 minutach starzenia, gdy w stopie bez odkształcenia plastycznego po 15 minutach.
- 2. W wyniku procesu przesycania stopu tytan nie rozpuszcza się równomiernie w osnowie Cu. Występują różnice w stężeniu Ti w sąsiednich ziarnach. Skutkiem tego w wyniku walcowania na zimno ziarna ulegają odkształceniu z różną intensywnością czego konsekwencja jest występowanie pasm odkształcenia.
- W strukturze stopu obrobionego wg wariantu II stwierdzono obecność faz: osnowy Cu(Ti), β'-Cu<sub>4</sub>Ti, β-Cu<sub>3</sub>Ti, Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>, CuTi<sub>2</sub>, α-Ti oraz β-Ti.
- 4. Energia aktywacji nuklecaji zarodków krystalizacji wydzieleni jest niższa dla stopu obrobionego wg wariantu I, o 16 kJ/mol dla starzenia w temp. 450°C, 93 kJ/mol dla 500°C i 28 kJ/mol dla 550°C. podczas starzenia w temp. 600°C wartości dla obu wariantów są zbliżone (115 kJ/mol dla wariantu I oraz 106 kJ/mol dla wariantu II). Wartość energii aktywacji zależna jest najprawdopodobniej od rodzaju fazy wydzielania.
- 5. Droga dyfuzji Ti po granicach ziaren (z pominięciem adsorpcji) rośnie wraz ze wzrostem temperatury starzenia. Podczas starzenia w temp. 450°C przez 420 minut wynosi 280 nm a w temp. 600°C przez 420 minut 1429 nm. Dyfuzja reaktywna w stopach CuTi wzrasta wraz ze wzrostem temperatury starzenia i ze zmniejszeniem udziału tytanu.
- 6. W mikrostrukturze przesyconego roztworu stałego po walcowaniu na zimno występują liczne podziarna oraz zrekrystalizowane podziarna na granicy ziaren. Natomiast w mikrostrukturze przesyconego, walcowanego na zimno i starzonego stopu CuTi4 stwierdzono obecność pierwotnych cząstek α-Ti oraz β-Ti, metastabilnej fazy β'-Cu<sub>4</sub>Ti, stabilnej fazy β-Cu<sub>3</sub>Ti oraz fazy Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>.
- Twardość stopu CuTi4 odkształconego (wariant II) jest maksymalnie wyższa o 70-80HV niż stopu nieodkształconego (wariant I). Dotyczy to stopów starzonych

w temperaturze 450 i 500°C, natomiast starzenie w temperaturze 550 i 600°C powyżej 120 minut powoduje drastyczny spadek twardości (wariant II) z 275HV po 15 minutach starzenia do 160 HV.

- Konduktywność stopu obrobionego wg wariant II jest wyższa o 2 MS/m niż stopu wg wariant I, przy czym wzrost konduktywności w obu wariantach następuje w całym badanym zakresie czasu (1-420 minut).
- 9. Walcowanie na zimno przesyconego roztworu stałego powoduje obniżenie odporności na zużycie trybologiczne finalnie starzonego stopu CuTi4 w porównaniu do stopu obrobionego wg wariantu I. Powierzchnia wytarcia dla stopu starzonego wg wariantu II jest większa o 134-205% w porównaniu dla stopu starzonego wg wariantu I.
- Na podstawie otrzymanych wyników pomiaru twardości i konduktywności elektrycznej dokonano opracowania wykresów CTP (czas-temperatura-przemiana) oraz COP (czas-odkształcenie-przemiana).
- 11. Wykorzystując opracowany model sztucznej sieci neuronowej można, na podstawie składu chemicznego oraz parametrów obróbki cieplnej i stopnia gniotu przewidzieć wartość twardości miedzi tytanowej, chromowej, żelazowej lub chromowej.

### Literatura

- 1. J. Dutkiewicz, Electron microscope study of the effect of deformation on precipitation and recrystallization in copper-titanium alloys, Metallurgical Transactions A 8 (1977) 751-759.
- 2. J. Dutkiewicz, Spinodal decomposition, ordering, and discontinuous precipitation in deformed and aged copper-titanium alloys. Met Technol 5 (1978) 333-400.
- J. Dutkiewicz, L. Lityńska, Zastosowanie dyfrakcji elektronowej do badania przemiany spinodalnej w stopach Cu-Ti i Al-Zn, V Konferencja Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego, Warszawa-Jadwisin (1978) 149-154.
- 4. J. Ryś, Z. Rdzawski, Influence of aging temperature and time on hardness and electrical conductivity of Cu-Cr alloy, Metals Technology 7/1 (1980) 32-35.
- 5. J. Ryś, Z. Rdzawski, J. Stobrawa, Examination of CuCr 0. 94 Alloy Microstructure After Heat Treatment, Metalurgia i Odlewnictwo 6/2 (1980) 177-186.
- 6. J. Stobrawa, Z Rdzawski, The Structure of Coherent Chromium and Iron Precipitates in Aged Copper Alloys, Prace Instytutu Metali Nieżelaznych 9/4 (1980) 221-224.
- D. Stróż, The mechanism of particle coagulation` inside grains of Cu-Fe-Sn alloys, Archiwum nauki o materiałach 7/3-4 (1986) 239-248.
- 8. D. Stróż, D. T. Panek, H. Morawiec, Influence of the addition of a third element to the precipitation process in Cu-Fe alloys, Materials Science and Engineering 58 (1983) 43.
- Z Rdzawski, J Stobrawa, Thermomechanical processing of Cu–Ni–Si–Cr–Mg alloy, Materials Science and Technology 9/2 (1993) 142-150.
- 10. T.J. Konno, R. Nishio, S. Semboshi, T. Ohsuna. E. Okunishi, Aging behavior of Cu-Ti-Al alloy observed by transmission electron microscopy, Journal Master. Science 43 (2008) 3761-3768.
- 11. S. Semboshi, T. Al.-Kassab, R. Gemma, R. Kirchheim, Microstructural evolution of Cu-1 at% Ti alloy aged In a hydrogen atmosphere ant its relation with the electrical conductivity, Ultramicroscopy 109 (2009) 593-598.
- 12. S. Semboshi, T. Nishida, H. Numakura, Microstructure and mechanical properties of Cu-3% at. Ti alloy aged in a hydrogen atmosphere, Materials Science and Engineering A 517 (2009) 105-113.
- 13. D.P. Lu, J. Wang, W.J. Zeng, Y. Liu, L.Lu, B.-D. Sun, Study on high-strength and highconductivity Cu-Fe-P alloys, Materials Science and Engineering A 421 (2006) 254-259.
- 14. D. Zhao, Q. M. Dong, P. Liu, B. X. Kang, J. L. Huang, Z. H. Jin, Aging behavior of Cu-Ni-Si alloy, Materials Science and Engineering A361 (2003) 93-99.
- 15. S. Nagarjuna, D.S. Sarma, Effect of cobalt additions on the age hardening of Cu-4.5Ti alloy, Journal Of Materials Science, 37 (2002) 1929-1940.
- 16. R. Markandeya, S. Nagarjuna, D.S. Sarma, Precipitation Hardening of Cu-3Ti-1Cd Alloy, Journal of Materials Engineering and Performance 16 (2007) 640-646.
- 17. S. Nagarjuna, M. Srinivas, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, The alloy content and grain size dependence of flow stress In Cu-Ti alloys, ActaMaterialia 44/6 (1996) 2285-2293.
- S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, Effect of Ti additions on the electrical resistivity of copper, Materials Science and Engineering 225 (1997) 1118-1124.
- S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, Effect of Cold Work on Percipitation Hardening of Cu-4,5 mas. %Ti alloy, Materials Transactions 36/8 (1995) 1058-1066.
- 20. R. Markandeya, S. Nagarjuna, D.S. Sarma, Characterization of prior cold worked and age hardened Cu-3Ti-1Cd alloy, Materials Characterization 54 (2005) 360-369.
- S. Nagarjuna, M. Srinivas, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, Effect of alloying content on high cycle fatigue behaviour of Cu-Ti alloys, International Journal of Fatigue 19/1 (1997) 51-57.
- 22. S. Nagarjuna, M. Srinivas, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, Effect of modulations on yield stress and strain hardening exponent of solution treated Cu-Ti alloys, Scripta Materialia 38/9 (1998) 1469-1474.
- S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, Effect of prior cold work on mechanical properties and structure of an age-hardened Cu-1.5wt% Ti alloy, Journal of Materials Science 32 (1997) 3375-3385.
- 24. S. Nagarjuna, M. Srinivas, Elevated temperature tensile behaviour of a Cu-4.5Ti alloy, Materials Science and Engineering A 406 (2005) 186-194.
- 25. T. Radetic, V. Radmilovic, W.A. Soffa, Electron microscopy observations of deformation twinning In a precipitation hardened copper-titanium alloy, Scripta Materialia 35/12 (1996) 1403-1409.
- T. Radetic, V. Radmilovic, W.A. Soffa, Electron microscopy observations of twin-twin intersections In a particle hardened copper-titanium alloy, Scripta Materialia 40/7 (1999) 845-852.
- 27. D.E. Laughlin, W.A. Soffa, Spinodal Structures, Metals Handbook, Ninth Edition: Metallography and Microstructures, American Society for Metals 9 (1985) 652-654.
- A. Datta, W.A. Soffa, The structure and properties of age hardened Cu-Ti alloys, Acta Metallurgica, 24/11 (1976) 987-1001.
- 29. US4606889 A Copper-titanium-beryllium alloy.
- 30. US 6709557 B1Sputter apparatus for producing multi-component metal alloy films and method for making the same.
- 31. Z. Rdzawski, Miedź stopowa, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2009.
- 32. J. Langer, Copper Alloys for Connectors, Springs and Lead Frazes, Sundwiger Messingwerk GmbH and Co. KG., D-58675 Hemer, 2000; http://www.diehlmetall-sz.cn/e-copper.pdf
- 33. Katalog Le Bronze Industriel.
- 34. Katalog Brouwer Metaal, www.brouwermetaal.com
- 35. Katalog LAMIFIL, www.lamifil.be
- 36. Copper&Copper Alloys, Composition&Properties, Technical Note TN10, Copper Development Association 1986.
- 37. J. Miyake, M. Tsuji, High strength titanium copper for microelectronic applications, Annua Connector and Interconnectiion Symposium, San Diego 30.09-02.10. 1991,
- 38. J. Dutkiewicz, Mechanizm przemiany spinodalnej i nieciągłej oraz procesów uporządkowania w starzonych stopach o sieci A1, Zeszyty Naukowe AGH Metalurgia i Odlewnictwo 80 (1977).
- 39. S. Bzowski, S. Gorczyca, Phase transformation in Cu-Ti alloys, Metallurgy 29 (1981) 79-113.
- 40. Katalog VAC Vacuumschmelze, Beryvac Kupfer-Beryllium Legierungen.
- 41. Katalog SMW Stolberger Metallerke.
- W. Ozgowicz, E. Kalinowska-Ozgowicz, B. Grzegorczyk, Thermomechanical treatment of low-alloy copper alloys of the kind CuCo2Be and CuCo1NiBe, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 46/2 (2011) 161-168.
- W. Ozgowicz, E. Kalinowska-Ozgowicz, B. Grzegorczyk, The influence of the temperature of tensile test on the structure and plastic properties of copper alloy type CuCr1Zr, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 29/2 (2008) 123-136.
- W. Ozgowicz, G. Nawrat, Electrolytic extractions obtained from Cu-Zr and Cu-Ce alloys and their X-ray phase analysis, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 20 (2007)171-174.
- 45. S. Gorczyca, M. Blicharski, Rekrystalizacja z udziałem drugiej fazy, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1982
- 46. J. Adamczyk, Inżynieria materiałów metalowych. Cz. 2., Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
- 47. J. Adamczyk, Metaloznawstwo teoretyczne 2. Przemiany fazowe, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1991.
- J. Konieczny, Z. Rdzawski, W. Głuchowski, Microstructure and properties of CuTi4 alloy, 13<sup>th</sup> International Materials Symposium (IMSP'2010) Pamukkale University, Denizli, Turkey (2010) 955-962.
- 49. J. Konieczny, Application of the artificial neural networks for prediction of hardness of alloyed copper, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering (2012) 529-535.
- 50. J.A. Cornie, A. Datta, W.A. Soffa, An electron microscopy study of precipitation in Cu-Ti sideband alloys, Metall Trans 4 (1973) 727-733.
- 51. L. Blacha, W. Szkliniarz, A. Kościelna, A. Dudzik-Truś, Wpływ parametrów przesycania i starzenia ma mikrostrukturę i właściwości stopów układu Cu-Ti, Inżynieria Materiałowa 1 (2010) 42-45.
- 52. L.A. Dobrzański, Metalowe materiały inżynierskie, WNT, Warszawa 2004.

- 53. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego, WNT, Gliwice-Warszawa 2002.
- 54. J. Adamczyk, Inżynieria materiałów metalowych 1, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
- 55. PN-H-01051:1997 Miedź i stopy miedzi Materiały Terminologia.
- 56. PN-ISO 197-2:1997 Miedź i stopy miedzi Wyroby nie przerobione plastycznie Terminologia.
- 57. PN-ISO 197-3:1997 Miedź i stopy miedzi Wyroby przerobione plastycznie Terminologia.
- 58. ISO 197-2; ISO 197-2:1983, Copper and copper alloys Terms and definitions Part 2: Unwrought products (Refinery shapes).
- 59. ISO 197-3 Copper and copper alloys Terms and definitions Part 3: Wrought products
- A. Ciszewski, T. Radomski, A. Szummer, Materiałoznawstwo, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
- 61. T. Mazanek, Metalurgia ogólna. Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1971.
- 62. M. Tokarski Metaloznawstwo metali i stopów nieżelaznych, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1985.
- 63. PN-H-87053:1979 Miedź stopowa
- 64. D.W. Lee, B.K. Kim, Nanostructured Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>composite produced by thermochemical process for electrode application, Materials Letters 58 (2004) 378-383.
- 65. V. Rajković, D. Božić, M.T. Jovanović, Characteristics of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>composites of various starting particle size obtained by high-energy milling, Journal of the Serbian Chemical Society 74/5 (2009) 595-605.
- 66. V. Ya. Berent, Heat-resistant high-conductivity materials, Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov 10 (1980) 41-44.
- 67. EN 1172:1996 Miedź i stopy miedzi Blachy i taśmy dla budownictwa
- 68. Z. Rdzawski, J. Stobrawa, W. Głuchowski, J. Konieczny, Thermomechanical processing of CuTi4 alloy, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 42/1-2 (2010) 9-25.
- 69. S. Nagarjuna, M. Srinivas, Grain refinement during high temperature tensil testing of prior cold worked and peak aged Cu-Ti alloys: Evidence of superplasticity, Materials Science and Engineering A498 (2008) 468-474.
- 70. S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, The strain dependence of flow stress In an aged Cu-1.5Ti alloy, Scripta Materialia 35/2 (1996) 147-150.
- 71. L. Blacha, G. Siwiec, A. Kościelna, A. Dudzik-Truś, Wpływ zawartości tytanu na mikrostrukturę i właściwości stopów układu Cu-Ti, Inżynieria Materiałowa 6 (2009) 520-524.
- 72. S. Nagarjuna, M. Srinivas, High temperature tensile behaviour of a Cu-1.5 wt.% Ti alloy, Materials Science and Engineering A335 (2002) 89-93.
- 73. S. Nagarjuna, D.S. Sarma, On the variation of lattice parameter of Cu solid solution with solute content in Cu-Ti alloys, Scripta Materialia, 41/4 (1999) 359-63.
- S. Nagarjuna, M. Srinivas, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, On the deformation characteristic of solution treated Cu-Ti alloys, Scripta Metallurgica et. Materialia 33/9 (1995) 1455-1460.
- 75. R. Markandeya, S. Nagarjuna, D.S. Sarma, Effect of priori cold work on age hardening of Cu-4Ti-1Cr alloy, Materials Science and Engineering A 404 (2005) 305-313.
- S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, Effect of prior cold work on mechanical properties, electrical conductivity and microstructure of aged Cu-Ti alloys, Journal of Materials Science 34 (1999) 2929-2942.
- 77. S. Nagarjuna, U. Chinta Babu, Partha Ghosal, Effect of cryo-rolling on age hardening of Cu-1.5Ti alloy, Materials Science and Engineering A 491 (2008) 331-337.
- A.A. Hameda, L. Błaż, Microstructure of hot-deformed Cu-3.45 wt.% Ti alloy, Materials Science and Engineering A254 (1998) 83-89.
- A.A. Hameda, L. Bałaż, Flow softening during hot compression of Cu-3.45 wt.% Ti alloy, Scripta Materialia 37/12 (1997) 1987-1993.
- V. Lebreton, D. Pachoutinski, Y. Bienvenu, An investigation of microstructure and mechanical properties in Cu-Ti-Sn alloys rich in copper, Materials Science and Engineering A 508 (2009) 83-92.

- D. Božić, O. Dimčić, B. Dimčić, I. Cvijović, V. Rajković, The emobination of precipitation and dispersion hardening In powder metallurgy produced Cu-Ti-Si alloy, Materiale Characterization 59 (2008) 1122-1126.
- 82. Praca zbiorowa pod redakcją M. Głowackiej, Metaloznawstwo, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1996.
- 83. J. Adamczyk, Inżynieria materiałów metalowych 2, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
- 84. J. Adamczyk, Metaloznawstwo teoretyczne 2, Odkształcenie plastyczne, umocnienie i pękanie, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- 85. Y. Iijima, K. Hoshino, K.I. Hirano, Diffusion of Titanium in Copper, Metallurgical Transactions A 8 (1977) 997-1001.
- A. Laik, K. Bhanumurthy, G.B. Kale, B.P. Kashyap, Diffusion characteristics in the C-Ti system, International Journal of Materials Research, 6 (2012) 661-672.
- 87. T. Massalski, Binary Phase Alloys Diagrams 7<sup>th</sup> ed, ASM International, Materiale Park, (1990) 1494.
- J. Konieczny, Z. Rdzawski, Influence of cold working on microstructure and properties of annealing CuTi4 alloy, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 55/2 (2012) 331-338.
- J. Konieczny, Z. Rdzawski, J. Stobrawa, W. Głuchowski, Hardness and electrical conductivity of cold rolled and aged CuTi4 alloy, VIII Ukrainsko-Polska Konferencja Młodych Naukowców "Mechanika i Informatyka" 11-14.05.2011, Chmielnicki, Ukraina, 94-95.
- A. W. Thomson, J.C. Williams, Age hardening in Cu-2,5Wt Pct Ti, Metallurgica Transactions A 15 (1984) 931-937.
- R. Markandeya, S. Nagarjuna, D.S. Sarma, Precipitation hardening of Cu-4Ti-1Cd alloy, Journal of Materials Science 39 (2004) 1579-1587.
- R. Markandeya, S. Nagarjuna, D.S. Sarma, Precipitation hardening of Cu-Ti-Cr alloys, Materials Science and Engineering A 371 (2004) 291-305.
- R. Markandeya, S. Nagarjuna, D.S. Sarma, Effect of prior cold work on age hardening of Cu-3Ti-1Cr alloy, Materials Characterization 57 (2006) 348-357.
- S. Nagarjuna, K.K. Sharma, I. Sudhakar, D.S. Sarma, Age hardening studies in a Cu-4.5Ti-0.5Co alloy, Materials Science and Engineering A313 (2001) 251-260.
  - 95. P.E. Donovan, Journal of Materials Science Letters 4 (1985) 1337.
- 96. D.E. Laughlin, J.W. Cahn, Spinodal Decomposition in Age Hardening Copper-Titanium Alloys, Acta Mater. 23 (1975) 329-339.
- 97. W.A. Thompson, J.C.Williams, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Congress of Electron Microscopy, Australian Acadamy of Science Canberra 1 (1974) 660.
- 98. T. Hakkarainen, Doctor of Technology Thesis, Helsinki, University of Technology 1971.
- 99. C. Borchers, Catastrophic nucleation during decomposition of Cu-0.9at.% Ti, Philosophical Magazine A 79 (1999) 537-547.
- 100. Properties and Selection, Non-Ferrous Alloys and Pure Metals, Metals Hand Book, ASM International, Ohio, 1990, 288.
- 101. R.C. Ecob, J.V. Bee, B. Ralph, The Cellular Reaction In Dilute Copper-Titanium Alloys, Metallurgical Transactions A 11 (1980) 1407-1414.
- H.T. Michels, I.B. Cadoff, E. Levine, Precipitation hardening in Cu-3.6wt.% Ti. Metall Trans, 3 (1972) 667-674.
- 103. N. Boonyachut, Y. Peng, W.A. Soffa, D.E. Laughlin, On the product phases of the cellular transformation in Cu-Ti age hardening alloys, Proc. Solid-to-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 1 (2005) 687-694.
- 104. R.W. Fonda, M.A. Mangan, G.J. Shiflet, The Effect of Undercooling on the Cellular Precipitation Reaction in Cu-3 Pct Ti, Metallurgical and Materials Transactions A 29 (1998) 2101-2110.
- 105. A. Porter, A.W. Thompson, Scripta Metall 18 (1984) 1185.
- 106. R. Kinghts, P. Wilkes, Acta Metallurgica 21 (1973) 1503.

- J. Konieczny, Z. Rdzawski, Misorientation in rolled CuTi4 alloy, Archives of Materials Science and Engineering 52/1 (2011) 5-12.
- J. Konieczny, Z. Rdzawski, Structure of rolled CuTi4 alloy, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 50/1 (2012) 26-39.
- 109. Z. Kędzierski, Przemiany fazowe w układach skondensowanych, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2003.
- 110. M.A. Mangan, G.J. Shiflet, Tree dimensional investigation of CuTi discontinuous precipitation, Scripta Meterialia 37/4 (1997) 517-522.
- 111. J.C. Zhao, M.R. Notis, Spinodal decomposition, ordering transformation, and discontinuous precipitation in a Cu-15Ni-8Sn alloy, Acta Materialia 46/12 (1998) 4203-4218.
- 112. I.K. Razumov, Formation of intermediate ordered states on spinodal decomposition of alloys, Journal of Engineering Physics and Thermophysics 81/4 (2008) 826-833.
- 113. V. Sofonea, K.R. Mecke, Morphological characterization of spinodal decomposition kinetic, The European Physical Journal B 8 (1999) 99-112.
- 114. R.A. Fournelle, J.B. Clark, The cellular precipitation reaction, Metallurgical Transactions 3 (1972) 2757-2767.
- 115. D. Turnbull, Theory of cellular precipitation, Acta Metallurgica 3 (1955) 55-63
- 116. F. Hernandez-Santiago, N. Cayetano-Castro, V. M. Lopez-Hirata, H. J. Dorantes-Rosales, J. de Jesus Cruz-Rivera, Precipitation Kinetics in a Cu-4mass% Ti Alloy, Materials Transactions 45/7 (2004) 2312-2315
- 117. X. Molodova, G. Gottstein, M. Winning, R. J. Hellmig, Thermal stability of ECAP processed pure Cu and CuZr, International Journal of Materials Research 98 (2007) 269-275.
- 118. W. Oliferuk, Detekcja promieniowania podczerwonego w badaniach deformacji metali, Rudy i Metale Nieżelazne 44/1 (1999) 24-28.
- 119. W. Oliferuk, M. Maj, Identyfikacja składników energii zmagazynowanej podczas jednoosiowego rozciągania, Rudy i Metale Nieżelazne **52**/11 (2007) 695-702.
- 120. W. Oliferuk, M. Maj, Energy storage rate and plastic instability, Archives Of Metallurgy and Materials 52/2 (2007) 250-256.
- W. Oliferuk, M. Maj, Components of energy storage rate during plastic deformation and their identification, Rudy i Metale Nieżelazne 54/11 (2009) 732-735.
- 122. M.F. Ashby, G.S. Ansell, Oxide Dispersion Strengthening, Gordon and Breach, New York, 1958.
- 123. H. Hallberg, M. Wallin, M. Ristinmaa, Simulation of discontinuous dynamic recrystallization in pure Cu using a probabilistic cellular automatom, Computational Materials Science 49 (2010) 25-34.
- 124. A.N. Kolmogorov, Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Mathemat 1/3 (1937) 355-59.
- W.A. Johnson, R.F. Mehl, Transition reaction kinetics in processes of nucleation and growth, AIME 135 (1939) 416- 430.
- 126. M. Avrami, Kinetics of phase change, I. General theory, Journal of Chemical Physics, 7 (1939) 1103-1112.
- 127. M. Avrami, Kinetics of phase change, Transformation-time relations for random distribution of nuclei, Journal of Chemical Physics 8 (1940) 212-224.
- R.A. Vandermeer, D. Juul Jensen, Quantifying Recrystallization nucleation and growth of coldworked copper by microstructural analysis kinetics, Metallurgical and Materials Transactions A 26, (1995) 2227-2235.
- 129. T. Szykowny, J. Szczutkowski, Zgniot i rekrystalizacja żeliwa sferoidalnego, Archiwum Odlewnictwa 4/12 (2004) 147-154.
- 130. I. Wierszyłłowski, S. Wieczorek, A. Stankowiak, J. Samolczyk, Kinetyka przemian podczas przesycania i starzenia stopu Al-4,7% Cu, Obróbka Plastyczna Metali 5 (2005).
- 131. M. Niewczas, O. Engler, J.D. Embury, The recrystallization of copper single crystals deformed at 4.2 K, Acta Materialia 52 (2004) 539-552.
- 132. J. Freudenberger, A. Kauffmann, H. Klauß, T. Marr, K. Nenkov, V. Subramanya Sarma, L. Schultz, Studies on recrystallization of single-phase copper alloys by resistance measurements, Acta Materialia 58 (2010) 2324-2329.

- 133. CSN EN 12166:1998 Copper and copper alloys Wire for general purposes
- 134. V. Daniel, H. Lipson, Proceedings of the Royal Society 18A (1943) 368.
- 135. P. Prasad Rao, B.K. Agrawal, A.M. Rao, Comparative study of spinodal decomposition in symmetric and asymmetric Cu-Ni-Cr alloys, Journal Of Materials Science 26 (1991) 1485-1496.
- L.D. Wang, C.L. Chen, M.K. Kang, On the Daniel-Lipson's wavelength formula of spinodal decomposition, Scripta Mater 42 (2000) 725-730.
- 137. K. Sato, Direct Observations on Precipitation in Copper-Titanium Alloys, Transactions of the Japan Institute of Metals 7/4 (1966) 267-272.
- 138. E. Donoso, G. Diaz, A. Zuniga, Efecto da la adicion de cadmio en la precipitacion de aleaciones de Cu-Ti, Congreso SAM/CONAMET 2007, San Nicolas, Buenos Aires, 2007, 350-355.
- 139. E. Donoso, G. Diaz, J.M. Criado, Kinetics analysis of precipitation in a quasi-binary Cu-1 at.% CoTi alloy, Journal of Thermal analysis and Calorimetry 91/2 (2008) 491-495.
- 140. J. C. Fisher, Journal of Applied Physics, 22/74 (1951).
- 141. M.J. Buehler, A. Hartmaier, H. Gao, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 51 (2003) 2105.
- 142. D. Wolf, V. Yamakov, S. R. Phillpot, A. K. Mukherjee, Z. Metallk, 94 (2003) 1052.
- 143. H.J. Frost, M.F. Ashby, Deformation-Mechanism Maps, Pergamon Press, Oxford (1982) 21.
- 144. Y. IIJIma, K. Hoshino, K-I. Hirano, Diffusion of titanium in copper, Metallurgical Transactions A 8 (1977) 997-1001.
- 145. N. Karlsson, An X-ray study of the phases in the copper-titanium system, Journal : Institute of Metals 79 (1951) 391-405.
- 146. A. Korbel, W. Bochniak, A. Pawełek, Optymalizacja własności wytrzymałościowych i elektrycznych miedzi stopowych, Archiwum Hutnictwa 26/2(1981) 253-275.
- 147. A. Zięba, Analiza danych w naukach ścisłych i technice, PWN, Warszawa 2013.
- 148. M. Konieczny, Laminar copper-intermetallics composite generation and properties, Kompozyty 6 (2006) 52-55.

ISSN 2083-5191 ISBN 83-89728-98-2 EAN 9788389728982