

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1638

P. 3354/04

JERZY STOBRAWA



# ROLA ENERGII ODKSZTAŁCENIA SPRĘŻYSTEGO W KSZTAŁTOWANIU STRUKTURY I MORFOLOGII WYDZIELEŃ KOHERENTNYCH W WYBRANYCH STOPACH MIEDZI

**OPINIODAWCY**

**Prof. dr hab. inż. Jan DUTKIEWICZ**

**Prof. dr hab. Eugeniusz ŁĄGIEWKA**

**KOLEGIUM REDAKCYJNE**

**REDAKTOR NACZELNY - Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ**

**REDAKTOR DZIAŁU - Prof. dr hab. inż. Stanisław SERKOWSKI**

**SEKRETARZ REDAKCJI - Mgr Elżbieta LEŚKO**

**REDAKCJA**

**Mgr Kazimiera SZAFIR**

**REDAKCJA TECHNICZNA**

**Alicja NOWACKA**

**Wydano za zgodą  
Rektora Politechniki Śląskiej**

**PL ISSN 0324 – 802X**

**© Copyright by  
Jerzy STOBRAWA, Gliwice 2004**

## SPIS TREŚCI

Wykaz oznaczeń	7
1. Wprowadzenie	9
2. Zmiany całkowitej energii swobodnej w procesie starzenia stopów	12
3. Energia odkształcenia sprężystego od indywidualnych wydzielen koherentnych	14
3.1. Uwagi wstępne	14
3.2. Rozwiązania ogólne	14
3.3. Rozwiązania szczegółowe	16
3.3.1. Energia odkształcenia sprężystego od wydzielen jednorodnych	16
3.3.2. Energia odkształcenia sprężystego od izotropowych wydzielen niejednorodnych	17
3.3.3. Energia odkształcenia sprężystego od wydzielen niejednorodnych w układach anizotropowych	18
4. Wpływ energii odkształcenia sprężystego na mechanizm wydzielenia faz o strukturze regularnej z przesyconych stopów miedzi	22
5. Energia oddziaływania sprężystego wydzielen koherentnych	29
6. Czynniki kształtujące morfologię wydzielen koherentnych	34
6.1. Kształt wydzielen koherentnych	35
6.1.1. Wpływ energii odkształcenia sprężystego na kształt wydzielen	36
6.1.2. Rola energii odkształcenia sprężystego i energii powierzchniowej granicy rozdziału w kształtowaniu morfologii wydzielen	42
6.1.3. Kształt koherentnych wydzielen fazy $Ni_3Al$ w starzonych stopach miedzi	48
6.2. Wpływ oddziaływania sprężystego wydzielen na ich morfologię	52
6.2.1. Wzrost wydzielen w polu oddziaływania sprężystego	52
6.2.2. Fragmentacja wydzielen	58
6.2.3. Ukierunkowane układy wydzielen i ich stabilność	67
6.2.4. Bifurkacja kształtu wydzielen w procesie koagulacji	73
6.2.5. Zmiany morfologii wydzielen w procesach starzenia stopów Cu-Ni-Al i Cu-Ni-Zn-Al.	75

<b>7. Relaksacja naprężeń od wydzieleni koherentnych</b>	85
7.1. Relaksacja bezdyfuzyjna	85
7.2. Relaksacja dyfuzyjna	88
<b>8. Sterowanie strukturą i morfologią wydzieleni koherentnych</b>	93
8.1. Wydzielanie przejściowych faz nierównowagowych o strukturze regularnej w starzonych stopach miedzi	94
8.2. Kontrolowane wydzielanie koherentnych wydzieleni faz międzymetalicznych w stopach na osnowie Cu - Ni - Al	102
<b>9. Podsumowanie</b>	114
<b>Literatura</b>	120
<b>Streszczenia</b>	129

## CONTENTS

List of symbols	7
1. Introduction	9
2. Total free energy changes in the aging process of alloys	12
3. Elastic strain energy from individual coherent precipitates	14
3.1. Initial comments	14
3.2. General solutions	14
3.3. Detailed solutions	16
3.3.1. <i>Elastic strain energy from homogeneous precipitates</i>	16
3.3.2. <i>Elastic strain energy from isotropic non - homogeneous precipitates</i>	17
3.3.3. <i>Elastic strain energy from non - homogeneous precipitates in anisotropic systems</i>	18
4. Influence of elastic strain energy on precipitation of phases with cubic structure from supersaturated copper alloys	22
5. Elastic interaction energy of coherent precipitates	29
6. Factors influencing morphology of coherent precipitates	
6.1. Shape of coherent precipitates	35
6.1.1. <i>Influence of elastic strain energy on precipitates shape</i>	36
6.1.2. <i>Role of elastic strain energy and surface energy of interface in the formation of shape of precipitates</i>	42
6.1.3. <i>Shape of coherent precipitates of Ni<sub>3</sub>Al phase in aged copper alloys</i>	48
6.2. Influence of elastic interaction energy on the morphology of precipitates	52
6.2.1. <i>Growth of precipitates in the field of interaction energy</i>	52
6.2.2. <i>Fragmentation of precipitates</i>	58
6.2.3. <i>Directionally oriented configurations of precipitates and their stability</i>	67
6.2.4. <i>Shape bifurcation of precipitates in coagulation processes</i>	73
6.2.5. <i>Changes of precipitates morphology in the aging processes of Cu-Ni-Al and Cu-Ni-Zn-Al alloys</i>	75



<b>7. Stress relaxation from coherent precipitates</b>	85
7.1. Non – diffusional relaxation	85
7.2. Diffusional relaxation	88
<b>8. Control of the structure and morphology of coherent precipitates</b>	93
8.1. Precipitation of the transition non – equilibrium phases with a cubic structure in the aged copper alloys	94
8.2. Controlled precipitation of coherent precipitates of intermetallic phases in the Cu - Ni – Al based alloys	102
<b>9. Summary</b>	114
<b>Literature</b>	120
<b>Abstracts</b>	129

## WYKAZ OZNACZEŃ

A - współczynnik anizotropii Zenera

$a_1, a_2, a_3$  - osie elipsoidu

a, b, c - krawędzie komórki elementarnej

C - koncentracja składnika stopowego

$C_{ijkl}$  - stałe sprężyste

$D_V$  - współczynnik dyfuzji objętościowej

$D_S$  - współczynnik dyfuzji powierzchniowej

$E_{gr}$  - energia powierzchniowa granicy rozdziału osnowa - wydzielenie

$E_{spr}$  - energia odkształcenia sprężystego od wydzielen

$E_{oddz}$  - energia oddziaływania sprężystego pomiędzy wydzieleniami

$f_V$  - udział objętościowy wydzielen

$G^o, G^w$  - moduł sprężystości poprzecznej osnowy, wydzielenia

$G^o$  - energia swobodna Gibbsa – dla odróżnienia od modułu sprężystości poprzecznej wprowadzono gwiazdkę

$G_{ukl}^*$  - całkowita energia swobodna starzonego stopu

$G_V^*$  - energia swobodna chemiczna starzonego stopu

$E_{chem}$  - nadmiarowa energia swobodna chemiczna związana ze zmianami składu chemicznego w dalszym procesie rozpadu,

k - stała Boltzmanna

$K_n, k_n$  - stałe

l - odległość między wydzieleniami

n - wykładnik potęgowy

Q- parametr kształtu wydzielenia

R - znormalizowany promień wydzielen

r - promień wydzielenia

S - powierzchnia granicy rozdziału osnowa - wydzielenie

T - temperatura

t - czas

$t_t$  - tetragonalność parametru niedopasowania sieci

V - objętość wydzielenia

$\alpha$  - osnowa

$\beta$  - faza wydzielona

$\gamma$  - gęstość energii granicy rozdziału osnowa - wydzielenie

$\sigma_{ij}$  - składowe naprężenia

$\epsilon_M$  - składowe odkształcenia

$\epsilon_M^T$  - składowe odkształcenia związane ze swobodną transformacją cząstki fazy  $\alpha$  do fazy  $\beta$

$\Omega$  - objętość atomowa

$\gamma$  - gęstość energii powierzchniowej w granicy rozdziału osnowa - wydzielienie

$\tau_R$  - czas relaksacji



## 1. WPROWADZENIE

We wczesnych stadiach procesów wydzielenia dopasowanie sieci krystalicznych osnowy i wydzielen jest najczęściej koherentne. Wydzielenia koherentne nowej fazy rosną, oddziałują między sobą i ewentualnie formują mniej lub bardziej złożoną, wielofazową podstrukturę. Rodzaj wydzielen (o określonej strukturze i właściwościach) oraz ich morfologia, scharakteryzowana kształtem cząstek wydzielonej fazy, udziałami objętościowymi poszczególnych frakcji, zależnościami krystalograficznymi względem osnowy, rozwinięciem powierzchni oraz wzajemnym ułożeniem wydzielen mają istotny wpływ na właściwości użytkowe stopów utwardzanych wydzieleniowo. Dotyczy to głównie własności mechanicznych, a szczególnie ich stabilności w podwyższonej lub wysokiej temperaturze. Ta tematyka badawcza, zwłaszcza w odniesieniu do utwardzanych wydzieleniowo stopów miedzi, stanowiła w ostatnich latach główny kierunek zainteresowań autora rozprawy. Publikacje z tej dziedziny oznaczono w pracy liczbami poprzedzonymi literą W. W pracach tych, równoległe z badaniami własności mechanicznych i elektrycznych stopów, prowadzone były badania strukturalne w celu ustalenia związków pomiędzy zmianami własności stopów a zmianami ich mikrostruktury. Szczególne zainteresowanie związane było z wczesnymi stadiami rozpadu przesyconych roztworów stałych, zwłaszcza z zagadnieniami dotyczącymi analizy struktury wydzielen i ich wzajemnymi zależnościami krystalograficznymi z osnową, niejednorodnością wydzielenia w mikroobszarach, a ostatnio także termodynamicznymi uwarunkowaniami sprzyjającymi wydzieleniu cząstek faz o określonej strukturze i charakterystycznym kształcie oraz tendencjom zmian kształtu wydzielen z czasem starzenia. Analiza termodynamiczna poszczególnych stadiów wydzielenia wymaga jednak uwzględnienia, oprócz zmian energii swobodnej objętościowej i energii powierzchniowej granicy rozdziału osnowa-wydzielenie, także wpływu energii własnej odkształcenia sprężystego sieci związanej z dopasowaniem sieci osnowy i wydzielenia oraz energii wzajemnego oddziaływania sprężystego pomiędzy wydzieleniami. Trudności w ilościowym określeniu wartości dwóch ostatnich z wymienionych członów ogólnego warunku równowagi termodynamicznej w procesie homogenicznego wydzielenia były główną przyczyną długotrwałego zastoju w tym obszarze badawczym.

W ostatnim okresie nastąpił jednak intensywny wzrost zainteresowania problematyką badawczą dotyczącą wpływu energii odkształcenia sprężystego na morfologię wydzielen

koherentnych. Podjęły ją zespoły badawcze czołowych ośrodków naukowych, zwłaszcza w USA i Japonii. Znalazła ona odzwierciedlenie w licznych publikacjach naukowych, nie doczekała się jednak dotąd syntetycznego opracowania. Jednym z celów rozprawy było zapelnienie tej luki w celu szerszego zainteresowania tą problematyką badawczą specjalistów z zakresu metaloznawstwa i inżynierii materiałowej. Usystematyzowano wiedzę związaną z tymi zagadnieniami, a zwłaszcza dokonano analizy zmian całkowitej energii swobodnej w procesie starzenia stopów, zestawiono formuły matematyczne pozwalające na obliczenie energii własnej odkształcenia sprężystego wydzielenia (w układach izotropowych i anizotropowych) oraz energii oddziaływania sprężystego pomiędzy wydzieleniami. Omówiono czynniki kształtujące morfologię wydzieleni koherentnych w układzie osnowa-wydzielenie oraz w układach złożonych z osnowy i wielu wydzieleni, jak też mechanizmy relaksacji naprężeń wokół wydzieleni.

Dotychczasowe badania z tego obszaru tematycznego koncentrowały się głównie na rozważaniach hipotetycznych układów stopowych, najczęściej nie znajdujących praktycznego odzwierciedlenia w rzeczywistości. Do częściowej weryfikacji wyników analitycznych lub symulacyjnych posłużyły jedynie układy na osnowie Ni-Al.

Szczegółowych analiz i badań dotyczących wpływu energii odkształcenia sprężystego na strukturę i morfologię wydzieleni koherentnych w stopach miedzi dotąd nie prowadzono. Odczuwa się wyraźnie brak możliwości weryfikacji wyników prac teoretycznych z wynikami prac eksperymentalnych. Nie podjęto także żadnych przedsięwzięć zmierzających do praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników. Z tych względów rozprawa ukierunkowana została na procesy wydzielenia w wybranych stopach miedzi.

W świetle przedstawionego aktualnego stanu wiedzy z omawianego obszaru tematycznego oraz wyników dotychczasowych badań własnych dotyczących procesów wydzielenia w stopach miedzi sformułowano następującą tezę rozprawy:

**Energia odkształcenia sprężystego, konkurencyjna względem energii powierzchniowej, odgrywa zasadniczą rolę w kształtowaniu struktury i morfologii wydzieleni koherentnych w stopach miedzi. Kontrolowane zmiany tej energii pozwalają na sterowanie procesem wydzielenia, a przez to i właściwościami stopów miedzi, co może być wykorzystane w pracach projektowych nad nowymi stopami miedzi utwardzanymi wydzieleniowo.**

W celu udowodnienia tezy rozprawy przedstawione zostały wyniki cyklu prac analitycznych i eksperymentalnych autora. Prace te obejmowały:

- badania wpływu energii odkształcenia sprężystego na strukturę i kształt pojedynczych wydzielen koherentnych w stopach: Cu-Cr, Cu-Fe i Cu-Ni-Al,
- analizę termodynamiczną procesu wydzielania nierównowagowych faz przejściowych o strukturze typu A1 w stopach Cu-Cr i Cu-Fe,
- ocenę wpływu zmian wartości energii sprężystej własnej pojedynczych wydzielen oraz energii ich oddziaływania sprężystego na kinetykę procesu koagulacji wydzielen chromu w stopie Cu-Cr oraz fazy Ni<sub>3</sub>Al w stopie Cu-Ni-Al,
- opis wpływu zmian wartości energii sprężystej własnej pojedynczych wydzielen oraz energii ich oddziaływania sprężystego na morfologię wydzielen fazy Ni<sub>3</sub>Al w stopach Cu-Ni-Al i Cu-Zn-Ni-Al,
- badania dotyczące tworzenia ukierunkowanych układów wydzielen fazy Ni<sub>3</sub>Al w stopach Cu-Ni-Al oraz fragmentacji płytkowych wydzielen tej fazy w stopie Cu-Zn-Ni-Al,
- analizę wpływu wielkości wydzielen żelaza i chromu na relaksację naprężeń od wydzielen na drodze bezdyfuzyjnej,
- analizę ogólnych warunków równowagi termodynamicznej determinujących wydzielanie koherentnych cząstek nierównowagowych faz przejściowych lub faz równowagowych w procesie starzenia stopów miedzi w celu określenia warunków niezbędnych do kontrolowanego sterowania strukturą oraz morfologią wydzielen koherentnych w stopach miedzi,
- badania mechanizmu wydzielania w dwuskładnikowych stopach Cu-Cr i Cu-Fe, głównie w celu weryfikacji przyjętych w obliczeniach założeń modelowych,
- badania mikrostruktury stopów z układu Cu-Ni-Al w celu weryfikacji określonych analitycznie, warunków niezbędnych do kontrolowanego sterowania strukturą oraz morfologią wydzielen koherentnych w starzonych stopach miedzi,
- badania trój- i wieloskładnikowych stopów z układu Cu-Ni-Al w celu wskazania efektów zmian własności mechanicznych będących wynikiem kontrolowanego sterowania strukturą oraz morfologią wydzielen koherentnych.

Intencją autora jest, by rozprawa stała się również źródłem wiedzy teoretycznej i praktycznej dla specjalistów z zakresu materiałoznawstwa i inżynierii materiałowej, zajmujących się kinetyką procesów wydzielania, mechanizmami umacniania wydzieleniowego lub pracami związanymi z projektowaniem nowych lub doskonaleniem istniejących stopów z tej grupy.



## 2. ZMIANY CAŁKOWITEJ ENERGII SWOBODNEJ W PROCESIE STARZENIA STOPÓW

Wpływ energii odkształcenia sprężystego na mikrostrukturę i morfologię wydzielań koherentnych wynika ze zmian wartości poszczególnych członów warunku równowagi termodynamicznej w układzie osnowa - wydzielenia. Warunek ten dla procesu wydzielenia cząstek koherentnych o odmiennym od osnowy składzie chemicznym i strukturze opisuje zależność [1]:

$$G_{ukl}^* = G_v^* + E_{spr} + E_{gr} + E_{chem} + E_{odtz} \quad (2.1)$$

Z doświadczeń badawczych autora wynika, że w początkowych stadiach rozpadu przesyconego roztworu stałego bardzo często wydzielają się fazy o przejściowej strukturze nierównowagowej. Fazy przejściowe mogą posiadać identyczny skład chemiczny jak faza równowagowa lub różnić się od niej znacznie składem chemicznym (np. strefy GP). Przykładem faz przejściowych w stopach aluminium są strefy GP i faza  $\eta'$  w stopach Al.-Zn-Mg [W1, W5] oraz strefy GP i fazy  $\Theta'$  i  $\Theta''$  w stopach Al.-Cu [W28]. W stopach miedzi natomiast przykładem faz przejściowych mogą być wydzielenia żelaza, chromu lub kobaltu o strukturze typu Al odpowiednio w stopach: Cu-Fe [2,3], Cu-Cr [4,5] i Cu-Co [6] oraz fazy GP,  $\gamma''$  i  $\gamma'$  w stopach Cu-Be [7,8]. Charakterystyczną cechą omawianego zjawiska jest, że fazy te wydzielają się mimo faktu, że siła napędowa procesu wydzielenia faz przejściowych, równa zmianie energii swobodnej chemicznej (objętościowej), jest niższa od siły napędowej wydzielenia faz równowagowych.

Warunki niezbędne do zajścia takiej przemiany wynikają z przeprowadzonej przez autora analizy równania (2.1) przy założeniu, że w początkowych stadiach rozpadu przesyconego roztworu stałego człony energii  $E_{odtz}$  i  $E_{chem}$  są pomijalne.

Zakładając, że w początkowym stadium procesu rozpadu przesyconego roztworu stałego może wydzielać się faza  $\beta$  lub jej nierównowagowa, przejściowa odmiana  $\beta'$ , to zmiany energii swobodnej tworzenia dwóch wymienionych odmian wydzielań  $\Delta G^*(\beta)$  i  $\Delta G^*(\beta')$ , jak wynika ze wzoru (2.1), wynoszą wtedy odpowiednio [W41]:

$$\Delta G^*(\beta) = \Delta G_v^*(\beta) + \Delta E_{spr}(\beta) + \Delta E_{gr}(\beta) \quad (2.2)$$

$$\Delta G^*(\beta') = \Delta G_v^*(\beta') + \Delta E_{spr}(\beta') + \Delta E_{gr}(\beta') \quad (2.3)$$

Warunki do koherentnego zarodkowania jednej z dwóch wymienionych faz mogą być wyprowadzone przez porównanie wartości indywidualnych energii swobodnych. Jeżeli wydzielenie przejściowej fazy  $\beta'$  jest energetycznie uprzywilejowane, wówczas:

$$\Delta G^*(\beta') - \Delta G^*(\beta) < 0 \quad (2.4)$$

Gdy ponadto wartości energii powierzchniowych granicy rozdziału fazy przejściowej i równowagowej są porównywalne, to przyjęty warunek sprowadza się do postaci:

$$\Delta E_{spr}(\beta') - \Delta E_{spr}(\beta) < \Delta G_v^*(\beta) - \Delta G_v^*(\beta') \quad (2.5)$$

Oznacza to, że warunkiem koniecznym do uprzywilejowanego wydzielenia się fazy nierównowagowej jest zrekompensowanie (z nadatkiem) przyrostu energii swobodnej objętościowej poprzez obniżenie energii sprężystej odkształcenia sieci.

W stopach, w których wydzielenia fazy przejściowej i równowagowej posiadają taki sam skład chemiczny, różnica  $\Delta G_v^*(\beta) - \Delta G_v^*(\beta')$  jest równa energii swobodnej przemiany  $\beta' \rightarrow \beta$  i wówczas:

$$\Delta E_{spr}(\beta) - \Delta E_{spr}(\beta') > \Delta G_v^{\beta \rightarrow \beta'} \quad (2.6)$$

W stopach Cu-Cr i Cu-Fe np. wartość energii swobodnej przemiany, co do wartości bezwzględnej, odpowiada energii swobodnej przemiany martenzytycznej  $A1 \rightarrow A2$  [W9].

Przedstawiona analiza wykorzystana została przez autora w badaniach dotyczących wydzielenia przejściowych, nierównowagowych faz o strukturze typu A1 w stopach Cu-Fe i Cu-Cr (rozdz. 4) oraz w pracach analitycznych i eksperymentalnych związanych ze sterowaniem mikrostrukturą i morfologią wydzieleni koherentnych w stopach miedzi (rozdz.8).



### **3. ENERGIA ODKSZTAŁCENIA SPRĘŻYSTEGO OD INDYWIDUALNYCH WYDZIELEŃ KOHERENTNYCH**

#### **3.1. Uwagi wstępne**

W celu rozróżnienia szczególnych przypadków występowania koherentnych cząstek wprowadzono w niniejszej pracy pojęcie wydzielenia jednorodnego oraz wydzielenia niejednorodnego. Wydzieleniem jednorodnym określono wydzielenie izotropowe z odkształceniem wynikającym z niedopasowania sieci krystalicznych wydzielenia i osnowy, znajdującym się w izotropowej osnowie o identycznych stałych sprężystości. Poprzez wydzielenie niejedrodne rozumieć należy wydzielenie w osnowie o identycznej strukturze, lecz odmiennych stałych sprężystości.

Układ osnowa-wydzielenie zawierający wydzielenie niejednorodne jest wolny od jakichkolwiek naprężeń tak długo, jak długo brak zewnętrznego obciążenia, natomiast układ zawierający wydzielenie jednorodne jest poddany wewnętrznym polom naprężeń nawet, jeżeli jest wolny od działania sił zewnętrznych. W układach niejednorodnych wydzieleni z dodatkowym odkształceniem wynikającym z niedopasowania sieci osnowy i wydzielenia rolę sił zewnętrznych mogą spełniać siły pochodzące od wewnętrznych pól naprężeń.

#### **3.2. Rozwiązania ogólne**

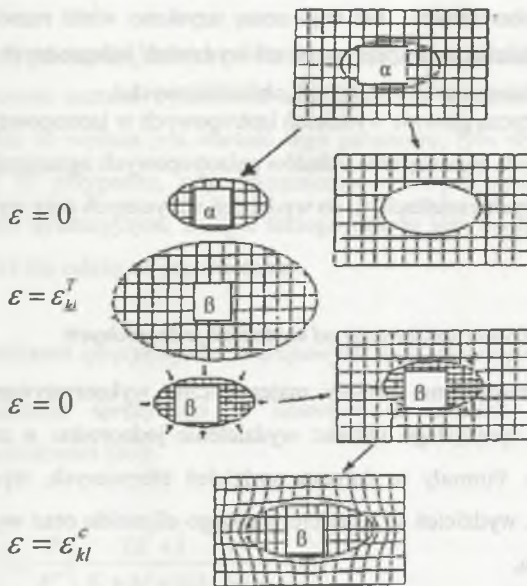
Pierwszego, ilościowego oszacowania energii odkształcenia sprężystego sieci dokonał w roku 1940 Nabarro [10] dla układu izotropowego. Wykazał, że energia odkształcenia sprężystego rośnie wprost proporcjonalnie ze wzrostem objętości wydzieleni oraz że energia ta zmienia się wraz ze zmianą kształtu wydzielenia. Teorię tę dla układu izotropowego rozszerzył Robinson [11] w roku 1951, zaś dla układu anizotropowego Kroner [12] w roku 1952. Nie znalazły one jednak zastosowania do wydzieleni koherentnych, gdyż nie uwzględniają składowych ścinających przemieszczeń i naprężeń w sąsiedztwie granicy rozdziału osnowa-wydzielenie.

Eshelby [13-15] w latach 1957-1961 podał ogólne rozwiązania na energię odkształcenia sprężystego związane z jednorodnymi i niejednorodnymi wydzieleniami koherentnymi

w kształcie elipsoidy obrotowej w sprężystej osnowie. Rozwiązania te uzyskano z pomocą hipotetycznych modeli zakładających serie operacji cięcia, transformacji i scalania układu osnowa-wydzielenie, prowadzących w efekcie do utworzenia wydzielenia koherentnego.

Seria ta obejmuje (rys. 3.1):

- usunięcie z wnętrza osnowy  $\alpha$ , bez odkształcenia  $\varepsilon = 0$ , niewielkiej objętości materiału w kształcie elipsoidy obrotowej, w której zachodzi (swobodnie, bez naprężeń) przemiana fazy  $\alpha$  do fazy  $\beta$  z odkształceniem  $\varepsilon_{kl}^T$ ,
- ściśnięcie wydzielenia fazy  $\beta$  do jego pierwotnego kształtu i ponowne umieszczenie w wytworzonej w osnowie pustce.
- scalenie osnowy  $\alpha$  i naprężonego wydzielenia fazy  $\beta$  wzdłuż powierzchni jej styku,
- zrelaksowania układu osnowa – wydzielenie ( $\varepsilon_{kl}^c$ ).



Rys. 3.1. Operacje cięcia i scalania stosowane do wyznaczenia energii odkształcenia sprężystego pochodzącego od wydzielenia jednorodnego [17]

Fig. 3.1. Operations of cutting and consolidation used for determination of elastic strain energy from a homogeneous precipitate [17]

Postępując zgodnie z tym schematem Eshelby wyznaczył ogólne formuły na określenie energii sprężystej związanej z wydzieleniem jednorodnym w nieskończonej osnowie, w osnowie o skończonej objętości oraz wydzieleniem w osnowie o skończonej objętości poddanej obciążeniu zewnętrznemu.

Wyznaczenie energii odkształcenia sprężystego pochodzącego od wydzielení niejednorodnych jest bardziej złożone. W tym przypadku zastępuje się je symulowanym, równoważnym wydzieleniem jednorodnym (o takich samych stałych sprężystości jak osnowa), dającym taki sam stan naprężeń jak wydzielenie niejedrodne. Wówczas z zaproponowanych ogólnych rozwiązań wyznacza się równoważne odkształcenie przemiany, a energię odkształcenia sprężystego wydzielenia niejednorodnego oblicza się identycznie z energią odkształcenia od wydzielenia jednorodnego.

### 3.3. Rozwiązania szczegółowe

Rozwiązanie przez Eshelby'ego zagadnień związanych z odkształceniem sprężystym w układach osnowa-wydzielenie spowodowały wzrost zainteresowania problematyką wydzielenia cząstek koherentnych. Od tego czasu uzyskano wiele rozwiązań analitycznych równań na energię odkształcenia sprężystego od wydzielení jednorodnych i niejednorodnych. Sprzyjał temu rozwój komputerowych technik obliczeniowych.

Rozwiązania te dotyczą głównie wydzielení izotropowych w izotropowej osnowie, rzadziej układów anizotropowych. Rozwiązania układów anizotropowych ograniczają się natomiast do wydzielení o najprostszycy kształtach, tj. do wydzielení sferycznych oraz wydzielení w kształcie nieskończonej płytki.

#### 3.3.1. Energia odkształcenia sprężystego od wydzielení jednorodnych

W pracy [18] zestawiono formuły matematyczne wykorzystywane do wyznaczenia energii odkształcenia sprężystego układu: wydzielenie jedrodne o zadanym kształcie - nieskończona osnowa. Formuły te dotyczą wydzielení sferycznych, wydzielení w kształcie eliptycznego cylindra, wydzielení w kształcie płaskiego elipsoidu oraz wydzielení w kształcie spłaszczonego sferoidu.

Christian [19] podał kilka rozwiązań obliczenia energii odkształcenia sprężystego od wydzielení w kształcie płaskiego sferoidu o osiach  $a_1 = a_2 = a$  i  $a_3$ , spełniających warunek  $a \gg a_3$ . Z praktycznego punktu widzenia interesujące są rozwiązania dla przypadku, w którym:

- dobre dopasowanie sieci uzyskuje się przez przemieszczenie  $\varepsilon_1$  prostopadle do powierzchni płaskiej wydzielenia, zaś gorsze dla przemieszczenia równoległego do tej powierzchni. Wówczas, dla najogólniejszego przypadku, gdy odkształcenia liniowe nie są równe i wynoszą odpowiednio  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  i  $\varepsilon_3$ , energię odkształcenia sprężystego wyznacza się z zależności:



$$E_{spr} = \frac{GV^\beta}{1-\nu} [\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2 + 2\nu\varepsilon_1\varepsilon_2] +$$

$$- \frac{GV^\beta}{32(1-\nu)} \pi \frac{a_3}{a} \left[ 13(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + 2(16\nu - 1)\varepsilon_1\varepsilon_2 - 8(1 + 2\nu)(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\varepsilon_3 - 8\varepsilon_3^2 \right] \quad (3.1)$$

- odkształcenie towarzyszące wydzielaniu się nowej fazy jest kombinacją jednorodnej dylatacji  $\Delta_1$  z osiowym odkształceniem prostopadłym do płytki. Wówczas  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon = \Delta_1/3$ ,  $\varepsilon_3 = \xi + \Delta_1/3$  i równanie na energię odkształcenia sprężystego przyjmuje postać:

$$E_{spr} = \frac{GV^\beta}{1-\nu} \left[ \frac{2}{9}(1+\nu)\Delta_1^2 + \frac{\pi a_3}{4a} \varepsilon^2 + \frac{1+\nu}{3} \pi \frac{a_3}{a} \Delta_1 \xi \right] \quad (3.2)$$

W równaniach tych występuje liniowa zależność pomiędzy wartością energii odkształcenia sprężystego i parametrem kształtu wydzielenia  $a_3/a$ . Dla stałej objętości wydzielenia i stałej wartości odkształcenia im wyższa jest wartość tego parametru, tym wyższa energia układu osnowa-wydzielenie. W przypadku, gdy odkształcenie od wydzielenia koherentnego jest odkształceniem czysto dylatacyjnym, energia takiego układu jest wprost proporcjonalna do objętości wydzielenia i nie zależy od jego kształtu.

### 3.3.2. Energia odkształcenia sprężystego od izotropowych wydzieleni niejednorodnych

Energię odkształcenia sprężystego w izotropowym układzie osnowa-wydzielenie wyznaczyć można z zależności [20]:

$$E_{spr} = 3\varepsilon^2 P^w V^\beta \left\{ 1 - \left[ 1 + \frac{P}{P^w} \left( \frac{2K+1}{K+M-KM} \frac{1-\nu}{1+\nu} - 1 \right) \right]^2 \right\}, \quad (3.3)$$

gdzie:  $P^\circ, P^w$  - odpowiednio funkcje modułów sprężystości  $G^\circ, G^w$  oraz współczynników Poissona  $\nu^\circ, \nu^w$  (patrz wzór 3.4),

$M$  - funkcja parametru kształtu wydzielenia  $Q$ ,

$K$  - złożona funkcja  $G^\circ, \nu^\circ$  i  $G^w, \nu^w, M$  oraz  $Q$ .

Z przedstawionego równania wynika, że w izotropowym układzie niejednorodnym zmiany wartości energii odkształcenia sprężystego silnie zależą od wzajemnych relacji

między modułami sprężystości poprzecznej osnowy i wydzielenia oraz parametru kształtu. Gdy:

- $G^w > G^o$ , to osiąga ono minimum dla wydzielenia sferycznego ( $Q=1$ ),
- $G^w < G^o$ , to osiąga ona minimum dla wydzielenia w kształcie nieskończenie cienkiej płytki ( $Q \rightarrow 0$ ).

Takie same zależności zmian wartości energii odkształcenia sprężystego wraz ze zmianą modułów sprężystości poprzecznej osnowy i wydzielenia oraz parametru kształtu wydzielenia w izotropowym układzie niejednorodnym przedstawiono w pracy [11].

Rozdział całkowitej energii odkształcenia sprężystego pomiędzy osnową i wydzieleniem zależy od kształtu wydzielenia. Dla izolowanych wydzielen sferycznych i dyskowych relacje opisujące stosunek energii zmagazynowanej w osnowie,  $E_{spr}^o$ , do energii całkowitej,  $E_{spr}^c$ , ujęte są w postaci [20]:

wydzielenie sferyczne

$$\frac{E_{spr}^o}{E_{spr}^c} = \frac{\alpha^o}{\alpha + (1 - \alpha^w) \frac{P^o}{P^w}} \quad (3.4)$$

gdzie:

$$\alpha^o = \frac{1 + \nu^o}{3(1 - \nu^o)}, \quad \alpha^w = \frac{1 + \nu^w}{3(1 - \nu^w)}, \quad P^o = G^o \frac{1 + \nu^o}{1 - 2\nu^o}, \quad P^w = G^w \frac{1 + \nu^w}{1 - 2\nu^w} \quad c - \text{grubość dysku}$$

wydzielenie o kształcie dysku

$$\frac{E_{spr}^o}{E_{spr}^c} \approx \frac{c}{a} \ll 1 \quad (3.5)$$

Ze wzoru (3.5) wynika, że praktycznie cała energia odkształcenia sprężystego związana z koherentnym wydzieleniem o kształcie dysku pozostaje wewnątrz tego wydzielenia.

### 3.3.3. Energia odkształcenia sprężystego od wydzielen niejednorodnych w układach anizotropowych

Energię związaną z wydzieleniem sferycznym o strukturze regularnej w izotropowej osnowie opisuje równanie [21]:

$$E_{spr} = \frac{3V^\beta}{2} \frac{\varepsilon^2}{\frac{1}{3K^w} + \frac{1}{4C_{1212}^w}}, \quad (3.6)$$

gdzie  $K^w = 1/3(C_{1111}^w + 2C_{1122}^w)$  jest modułem sprężystości objętościowej wydzielenia.



Dwie stałe sprężyste występujące w tym równaniu odzwierciedlają stan odkształcenia wewnątrz układu, a mianowicie odkształcenie hydrostatyczne w wydzieleniu i ścinające w osnowie. Energia takiego układu jest niezależna od orientacji krystalograficznej, gdyż zmiany orientacji osi XYZ wydzielenia sferycznego są nierozróżnialne w osnowie izotropowej.

Wartość energii odkształcenia sprężystego sferycznego wydzielenia o strukturze regularnej w osnowie anizotropowej o identycznej strukturze określa natomiast zależność [22]:

$$E_{sp} = \frac{9V^{\#}}{2} \frac{1}{\frac{1}{K^*} + \frac{1}{C_{ef}}} \varepsilon^2, \quad (3.7)$$

gdzie  $C_{ef}$  jest efektywnym modułem sprężystości osnowy, który można z wystarczającą dokładnością określić z przybliżonego wzoru (3.8) [22]:

$$C_{ef} = \frac{4}{3} H C_{1212}^*, \quad (3.8)$$

w którym:

$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{5}{2A_o + 3} + \left( \frac{2 + 3A_o}{5A_o} \right) \right), \quad (3.9)$$

$A$  - jest współczynnikiem anizotropii Zenera osnowy;  $A_o = \frac{2C_{1212}^*}{C_{1111}^* - C_{1122}^*}$ .

Jak stwierdzono wcześniej, praktycznie cała energia odkształcenia sprężystego od wydzielenia płytkowego jest zmagazynowana wewnątrz wydzielenia. Dlatego też anizotropię energii odkształcenia sprężystego w układzie wydzielenie płytkowe – osnowa można rozpatrywać w zależności od orientacji płytki względem osi krystalograficznych wydzielenia.

Zależność tę, dla wydzielenia o strukturze regularnej, opisuje wzór (3.10) [23, 24]. Wyraża on zmiany energii odkształcenia sprężystego na jednostkę objętości nieskończenie cienkiego, płytkowego wydzielenia o strukturze regularnej i umownej orientacji płytki względem jej osi krystalograficznych.

$$E_{spr} = \frac{9}{2} K^* \left\{ 1 - K^* \left[ \frac{3\Delta_w \Theta + 2C_{1212}^* \Delta_w \Phi + C_{1212}^{*2}}{(C_{1111}^* + 2C_{1122}^* + C_{1212}^*) \Delta_w^2 \Theta + C_{1212}^* (C_{1111}^* + C_{1122}^*) \Delta_w \Phi + C_{1111}^* C_{1212}^{*2}} \right] \right\} \varepsilon^2, \quad (3.10)$$

pomiędzy modułami sprężystości poprzecznej osnowy i wydzielenia oraz parametru kształtu.  
 Gdy:

- $G^w > G^o$ , to osiąga ono minimum dla wydzielenia sferycznego ( $Q=1$ ),
- $G^w < G^o$ , to osiąga ona minimum dla wydzielenia w kształcie nieskończenie cienkiej płytki ( $Q \rightarrow 0$ ).

Takie same zależności zmian wartości energii odkształcenia sprężystego wraz ze zmianą modułów sprężystości poprzecznej osnowy i wydzielenia oraz parametru kształtu wydzielenia w izotropowym układzie niejednorodnym przedstawiono w pracy [11].

Rozdział całkowitej energii odkształcenia sprężystego pomiędzy osnową i wydzieleniem zależy od kształtu wydzielenia. Dla izolowanych wydzielen sferycznych i dyskowych relacje opisujące stosunek energii zmagazynowanej w osnowie,  $E_{spr}^o$ , do energii całkowitej,  $E_{spr}^c$ , ujęte są w postaci [20]:

*wydzielenie sferyczne*

$$\frac{E_{spr}^o}{E_{spr}^c} = \frac{\alpha^o}{\alpha + (1 - \alpha^w) \frac{P^o}{P^w}} \quad (3.4)$$

*wydzielenie o kształcie dysku*

$$\frac{E_{spr}^o}{E_{spr}^c} \approx \frac{c}{a} \ll 1 \quad (3.5)$$

gdzie:

$$\alpha^o = \frac{1 + \nu^o}{3 - \nu^o}, \quad \alpha^w = \frac{1 + \nu^w}{3 - \nu^w}, \quad P^o = G^o \frac{1 + \nu^o}{1 - 2\nu^o}, \quad P^w = G^w \frac{1 + \nu^w}{1 - 2\nu^w} \quad c - \text{grubość dysku}$$

Ze wzoru (3.5) wynika, że praktycznie cała energia odkształcenia sprężystego związana z koherentnym wydzieleniem o kształcie dysku pozostaje wewnątrz tego wydzielenia.

### 3.3.3. Energia odkształcenia sprężystego od wydzielen niejednorodnych w układach anizotropowych

Energię związaną z wydzieleniem sferycznym o strukturze regularnej w izotropowej osnowie opisuje równanie [21]:

$$E_{spr} = \frac{3V^{\beta}}{2} \frac{\varepsilon^2}{\frac{1}{3K^w} + \frac{1}{4C_{1212}^o}}, \quad (3.6)$$

gdzie  $K^w = 1/3(C_{1111}^w + 2C_{1122}^w)$  jest modułem sprężystości objętościowej wydzielenia.

Dwie stałe sprężyste występujące w tym równaniu odzwierciedlają stan odkształcenia wewnątrz układu, a mianowicie odkształcenie hydrostatyczne w wydzieleniu i ścinające w osnowie. Energia takiego układu jest niezależna od orientacji krystalograficznej, gdyż zmiany orientacji osi XYZ wydzielenia sferycznego są nierozróżnialne w osnowie izotropowej.

Wartość energii odkształcenia sprężystego sferycznego wydzielenia o strukturze regularnej w osnowie anizotropowej o identycznej strukturze określa natomiast zależność [22]:

$$E_{w^*} = \frac{9V^{\beta}}{2} \frac{1}{\frac{1}{K^w} + \frac{1}{C_{ef}}} \varepsilon^2, \quad (3.7)$$

gdzie  $C_{ef}$  jest efektywnym modułem sprężystości osnowy, który można z wystarczającą dokładnością określić z przybliżonego wzoru (3.8) [22]:

$$C_{ef} = \frac{4}{3} H C_{1112}^w, \quad (3.8)$$

w którym:

$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{5}{2A_o + 3} + \left( \frac{2 + 3A_o}{5A_o} \right) \right), \quad (3.9)$$

$A$  - jest współczynnikiem anizotropii Zenera osnowy;  $A_o = \frac{2C_{1212}^o}{C_{1111}^o - C_{1122}^o}$ .

Jak stwierdzono wcześniej, praktycznie cała energia odkształcenia sprężystego od wydzielenia płytkowego jest zmagazynowana wewnątrz wydzielenia. Dlatego też anizotropię energii odkształcenia sprężystego w układzie wydzielenie płytkowe – osnowa można rozpatrywać w zależności od orientacji płytki względem osi krystalograficznych wydzielenia.

Zależność tę, dla wydzielenia o strukturze regularnej, opisuje wzór (3.10) [23, 24]. Wyraża on zmiany energii odkształcenia sprężystego na jednostkę objętości nieskończenie cienkiego, płytkowego wydzielenia o strukturze regularnej i umownej orientacji płytki względem jej osi krystalograficznych.

$$E_{spr} = \frac{9}{2} K^w \left\{ 1 - K^w \left[ \frac{3\Delta_w \Theta + 2C_{1212}^w \Delta_w \Phi + C_{1212}^{w2}}{(C_{1111}^w + 2C_{1122}^w + C_{1212}^w) \Delta_w^2 \Theta + C_{1212}^w (C_{1111}^w + C_{1122}^w) \Delta_w \Phi + C_{1111}^w C_{1212}^w} \right] \right\} \varepsilon^2, \quad (3.10)$$



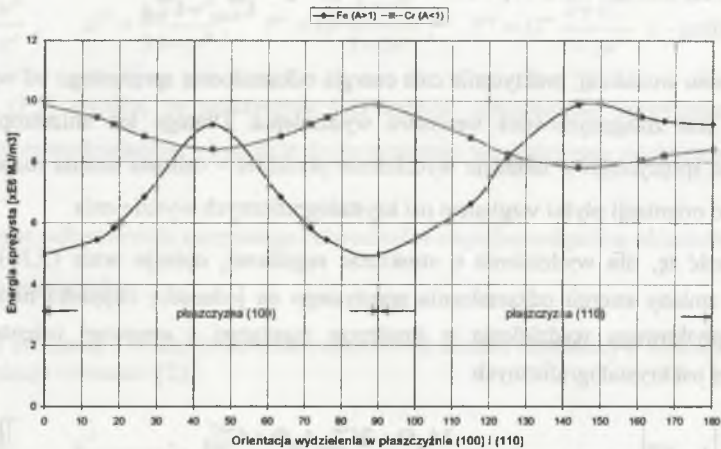
gdzie:

$K^w = 1/3(C_{111}^w + 2C_{112}^w)$  jest modułem sprężystości objętościowej wydzielenia;

$\Delta_w = C_{111}^w - C_{121}^w - 2C_{112}^w$ ,  $\Phi = l^2 m^2 + n^2 l^2 + m^2 n^2$ ;  $\Theta = l^2 m^2 n^2$ , a  $l, m, n$  są cosinusami kierunkowymi normalnej do płytki względem osi krystalograficznych.

Równanie to nie określa bezpośrednio wpływu zmian wartości współczynnika anizotropii Zenera na zmiany wartości energii odkształcenia sprężystego wydzielenia płytkowego w funkcji jego orientacji. Z tych względów autor dokonał przeliczeń dla wielu hipotetycznych wydzieleni płytkowych w osnowie miedzi. Wynika z nich, że przebiegi zmian wartości energii odkształcenia sprężystego wydzieleni płytkowych w funkcji ich orientacji wyraźnie różnią się dla przypadków, gdy wartość współczynnika anizotropii Zenera zmienia się od wartości  $A > 1$  do wartości  $A < 1$ .

Na rysunku 3.2 przedstawiono przykłady zmian energii odkształcenia sprężystego dla płytkowych wydzieleni różniących się współczynnikiem anizotropii Zenera. Przykłady te dotyczą hipotetycznych wydzieleni żelaza ( $A=2,42$ ) i chromu ( $A=0,714$ ) w osnowie miedzi. Obliczone one zostały przy założeniu, że odkształcenie wynikające z niedopasowania sieci osnowy i wydzielenia jest typu dylatacyjnego, a te same kierunki krystalograficzne osnowy i wydzielenia pokrywają się [W9].



Rys. 3.2. Energia odkształcenia sprężystego od płytkowych wydzieleni Fe i Cr w osnowie Cu w funkcji jego orientacji [W9]

Fig. 3.2. Elastic strain energy of the Fe and Cr plate – like precipitates as a function of orientation in a Cu matrix [W9]

Gdy współczynnik anizotropii wydzielenia jest większy od jedności, to, zgodnie z podaną zależnością, krzywe zmian wartości energii odkształcenia sprężystego osiągają minimum dla płytek, których powierzchnie są prostopadłe do kierunku  $\langle 100 \rangle$ , punkty siodłowe związane są z płytkami prostopadłymi do kierunków  $\langle 110 \rangle$ , zaś maksymalne wartości energii odkształcenia odpowiadają płytkom prostopadłym do kierunków  $\langle 111 \rangle$ .

Dla wydzielen o współczynniku anizotropii mniejszym od jedności płytki prostopadłe do kierunków  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  i  $\langle 111 \rangle$  posiadają również ekstremalne wartości energii odkształcenia sprężystego. W tych przypadkach jednak wartości energii od płytek prostopadłych do kierunków  $\langle 100 \rangle$  i  $\langle 111 \rangle$  zachowują się przeciwnie, to znaczy dla kierunku  $\langle 100 \rangle$  wyrażenie (3.10) osiąga maksymalną wartość odkształcenia sprężystego, zaś dla kierunku  $\langle 111 \rangle$  minimalną. Z kierunkami  $\langle 110 \rangle$  wiążą się wartości pośrednie. Podobne wyniki uzyskano w pracy [25] dla wydzielen w kształcie dysku.

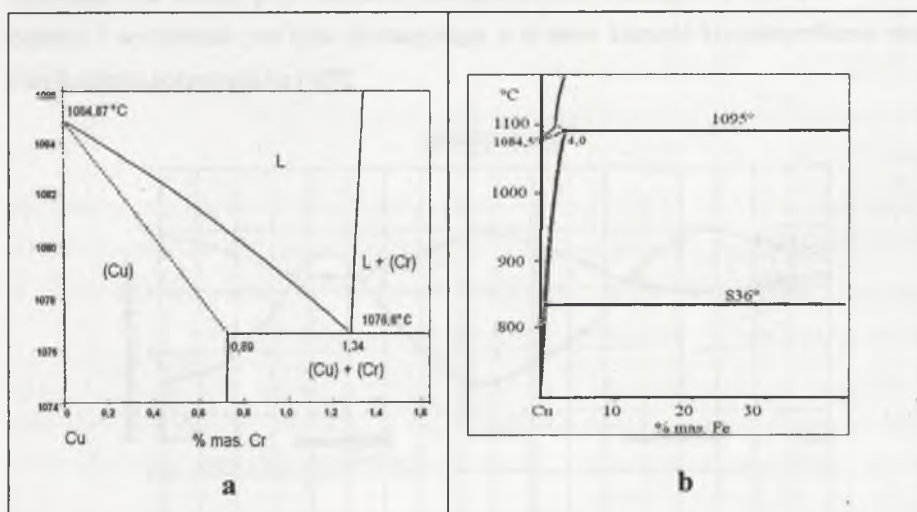




#### 4. WPLYW ENERGII ODKSZTAŁCENIA NA MECHANIZM WYDZIELANIA FAZ O STRUKTURZE REGULARNEJ Z PRZESYCONYCH STOPÓW MIEDZI

W niniejszym rozdziale, na przykładzie stopów Cu-Cr i Cu-Fe, przedstawiono stan badań dotyczących wczesnych stadiów wydzielania faz o strukturze regularnej z przesyconych roztworów stałych na osnowie miedzi.

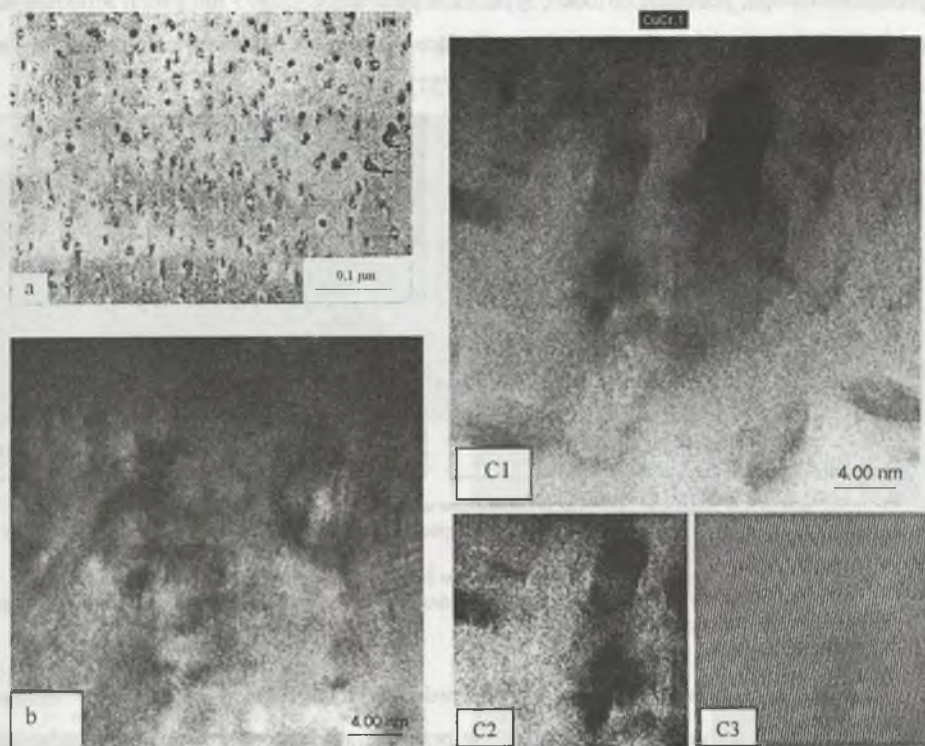
Chrom i żelazo nie tworzą z miedzią związków międzymetalicznych (rys. 4.1 a i b), stąd też pierwiastki te z przesyconych roztworów stałych miedzi, zawierających maksymalnie około 0,7 % mas. chromu lub około 4 % mas. żelaza, wydzielają się w postaci prawie czystych metali [26, 27]. Maksymalna rozpuszczalność miedzi w wydzieleniach żelaza nie przekracza 1,9 % mas., natomiast w wydzieleniach chromu miedź rozpuszcza się nieznacznie.



Rys. 4.1. Układy podwójne Cu - Cr (a) [26] i Cu - Fe (b) [27]  
 Fig. 4.1. Binary diagrams of Cu - Cr (a) [26] and Cu - Fe (b) [27]

Pierwsze badania tych wydzielen w stopach Cu-Cr, przeprowadzone za pomocą mikroskopu elektronowego (stop Cu-0,35% mas. Cr, starzony w zakresie 500-700 °C), wykazały, że w niższych temperaturach starzenia i krótszych czasach tego procesu wydzielają się sferyczne wydzielenia koherentne [28]. Brak oddzielnych refleksów od tych wydzielen na

dyfraktogramach elektronowych nie pozwolił na określenie ich struktury. Zasugerowano jednak, że są to cząstki bogate w chrom o strukturze A1. Po starzeniu tego stopu w wyższej temperaturze i dłuższym czasie wydzielenia chromu posiadały kształt igieł, a ich struktura była typu A2 [29]. Podobnie w badaniach nad stopem Cu-0,20% wag. Cr [9] wykazano, że w początkowym okresie wydzielenia cząstki chromu są sferyczne i koherentne z osnową. Struktura tych wydzieliń nie została zidentyfikowana. Jednakże na podstawie przeprowadzonych obliczeń bazujących na klasycznej teorii zarodkowania zasugerowano, że proces rozpadu przesyconego roztworu powinien zostać zapoczątkowany wydzieleniem metastabilnej fazy chromowej o strukturze typu A1. W dalszych stadiach starzenia wydzielenia tej fazy mogą ulec przemianie do równowagowej odmiany A2.

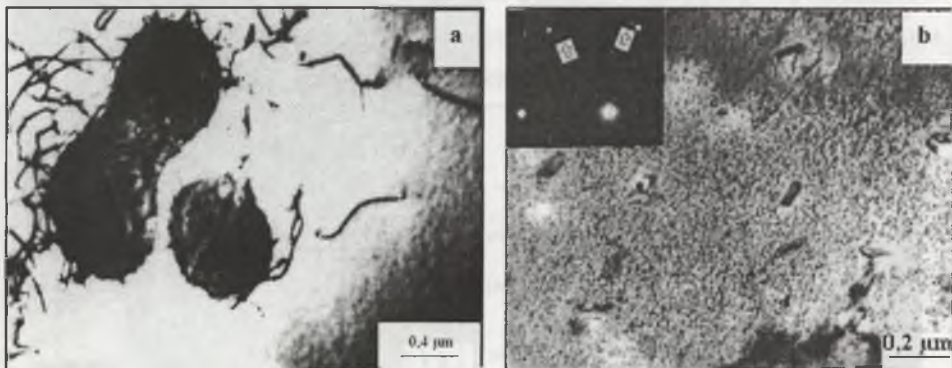


Rys. 4.2. Koherentne wydzielenia chromu w starzonym (500 °C/2 godz.) stopie CuCr1, TEM; a - rozłożenie wydzieliń koherentnych w osnowie miedzi [W8], b - koherentne wydzielenia chromu o strukturze typu A1 i kształcie sferycznym [W9], c - koherentne wydzielenia chromu o strukturze typu A1 i kształcie eliptycznym [W9], C3- obrobiony cyfrowo obraz wysokorozdzielczy wycinka mikrostruktury z rys. C2

Fig. 4.2. Coherent chromium precipitates in an aged (500 °C/2 hrs) CuCr1 alloy, TEM; a - distribution of coherent precipitates in a copper matrix [W8], b - spherical coherent chromium precipitate of A1 type structure, c - elliptical coherent chromium precipitate of A1 type structure [W9], C3 - numerically processed high resolution image of a microstructure segment of fig. C2

Mechanizm wydzielenia w starzonych stopach Cu-Cr został jednoznacznie wyjaśniony w pracach autora rozprawy [W7-W9, W37]. W pracach tych przeprowadzono badania rentgenograficzne wyizolowanych cząstek chromu oraz badania elektronooptyczne, w tym z zastosowaniem techniki wysokorozdzielczej. Przedstawione na rys. 4.2 przykłady mikrostruktury zaczerpnięto z tych prac.

Rysunki 4.2a i 4.2b przedstawiają koherentne wydzielenia chromu. W początkowych stadiach starzenia wydzielenia te są sferyczne (rys. 4.2a), a ich struktura jest typu A1 o parametrze sieci  $a = 0,366$  nm. Krytyczna średnica wydzieliń sferycznych wynosi około 6–8 nm. Wydzielenia większe zmieniają kształt na elipsoidalny z zachowaniem koherencji (rys. 4.2,c). Cząstki chromu z pierwotnej krystalizacji (rys. 4.3a), nierozpuszczone podczas przesycań stopu, posiadają strukturę typu A2 o parametrze 0,2875 nm [W7]. Strukturę A2 posiadają także wydzielenia chromu zarodkujące w procesie starzenia heterogenicznie na dyslokacjach i w granicach ziaren (rys. 4.3b) [W37].



Rys. 4.3. Mikrostruktury stopu CuCr1, TEM; a - pierwotne wydzielenia chromu o strukturze typu A2 w stopie przesyconym [W7], b - zarodkujące na dyslokacjach wydzielenia o strukturze typu A2 (stop starzony - 500 °C/2 godz.) [W37]

Fig. 4.3. Microstructures of CuCr1 alloy, TEM; a - A2 type structure, primary chromium precipitates in as quenched alloy [W7], b - A2 type structure, chromium precipitates nucleated on dislocations (aged alloy - 500 °C/2 hrs), [W37]

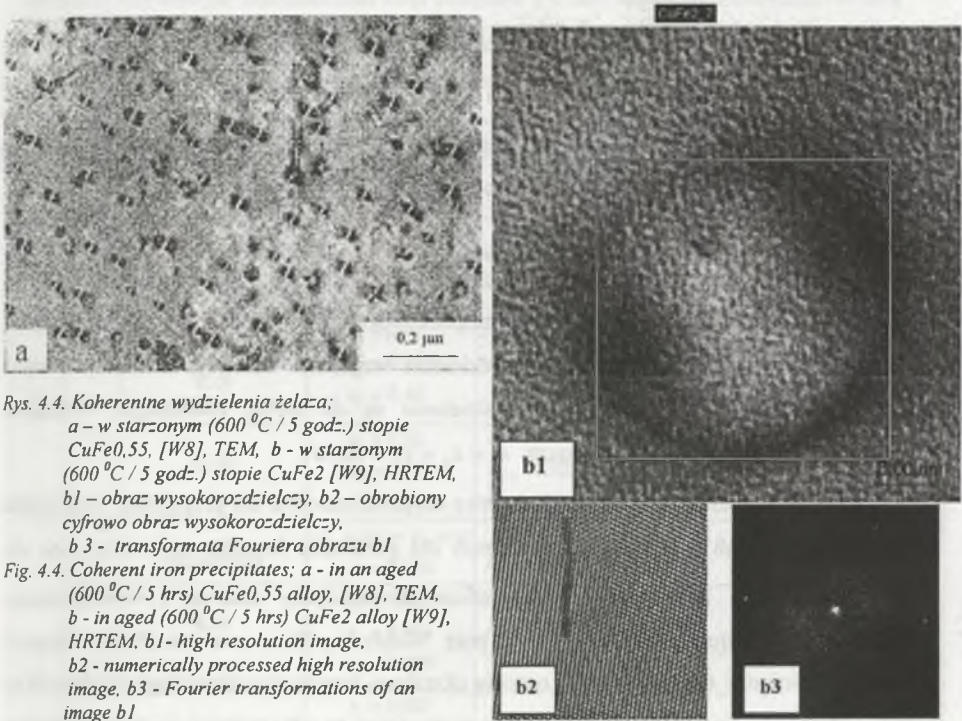
Wiele prac poświęcono badaniu zależności krystalograficznych pomiędzy osnową a wydzieleniami chromu o strukturze A2 w przestarzonych stopach Cu-Cr. W badaniach stopu Cu-0,33% wag. Cr, starzonego w zakresie temperatury 700-800 °C, stwierdzono [30], że płaszczyzny gęstego ułożenia {110} wydzieliń i {111} osnowy są zawsze do siebie równoległe, a zakres wzajemnych orientacji krystalograficznych zmienia się od zależności Kurdjumowa-Sachsa do Nishiyamy-Wassermanna [69, 87–89]. Podobne wyniki uzyskano



w stopie Cu-0,20 %mas. Cr, wykazując jednak przypadki, w których płaszczyzny gęstego ułożenia są odchylone od siebie do  $5^\circ$  [9].

Mechanizm procesu wydzielania w stopach Cu-Fe jest podobny jak w stopach Cu-Cr. Wykazały to badania z zastosowaniem techniki Mössbauera [34] oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej [W8, W9, W21, 31-33].

Wykorzystanie w pracach autora techniki wysokorozdzielczej do badań stopów Cu-Fe pozwoliło na jednoznaczne potwierdzenie, że proces rozpadu przesyconego roztworu stałego rozpoczyna się od zarodkowania i wzrostu cząstek żelaza o strukturze typu A1. Cząstki są sferyczne i całkowicie koherentne z osnową (rys.4.4 a i b). Uwidacznia to szczególnie wyraźnie przedstawione na rys. 4.4 b ułożenie płaszczyzn krystalograficznych osnowy i wydzielenia. Nieznaczne zniekształcenie sieci krystalicznych w obszarze przygranicznym jest wynikiem koherentnego dopasowania sieci osnowy i wydzielenia.



Rys. 4.4. Koherentne wydzielania żelaza;  
a - w starzonym ( $600^\circ\text{C} / 5$  godz.) stopie  $\text{CuFe}_{0,55}$ , [W8], TEM, b - w starzonym ( $600^\circ\text{C} / 5$  godz.) stopie  $\text{CuFe}_2$  [W9], HRTEM, b1 - obraz wysokorozdzielczy, b2 - obrabiony cyfrowo obraz wysokorozdzielczy, b3 - transformata Fouriera obrazu b1

Fig. 4.4. Coherent iron precipitates; a - in an aged ( $600^\circ\text{C} / 5$  hrs)  $\text{CuFe}_{0,55}$  alloy, [W8], TEM, b - in aged ( $600^\circ\text{C} / 5$  hrs)  $\text{CuFe}_2$  alloy [W9], HRTEM. b1 - high resolution image, b2 - numerically processed high resolution image, b3 - Fourier transformations of an image b1

Równowagą strukturę typu A2 w cząstkach żelaza uzyskuje się po zrelaksowaniu naprężeń sprężystych w granicy rozdziału osnowa-wydzielenie. Przemiana  $\text{Fe}(A1) \rightarrow \text{Fe}(A2)$  zachodzi wówczas na drodze martenzytycznej [35-38].

Z przedstawionych badań wynika, że zarówno chrom jak i żelazo z przesyconych roztworów stałych w miedzi zaczynają wydzielać się w postaci metastabilnej fazy o strukturze typu A1. W pracach [W8, W18, W21] autor przedstawił analizę mającą na celu wyjaśnienie, czy bazując na uproszczonej klasycznej teorii zarodkowania można energetycznie uzasadnić taki mechanizm procesów wydzielenia w tych stopach.

Zakładając, że uprzywilejowaną strukturą dla zarodkowania wydzielen chromu i żelaza jest struktura A1, a także, że różnice energii rozdziału faz pomiędzy osnową i wydzieleniami chromu i żelaza oraz pomiędzy osnową i wydzieleniami chromu i żelaza o strukturze typu A2 są pomijalne, to warunek niezbędny do wydzielenia się koherentnych wydzielen o przejściowej strukturze A1 sprowadza się, zgodnie ze wzorem (2.6) do postaci:

$$E_{S2} - E_{S1} > \Delta G_{Cr,Fe}^{*A2 \rightarrow A1}, \quad (4.1)$$

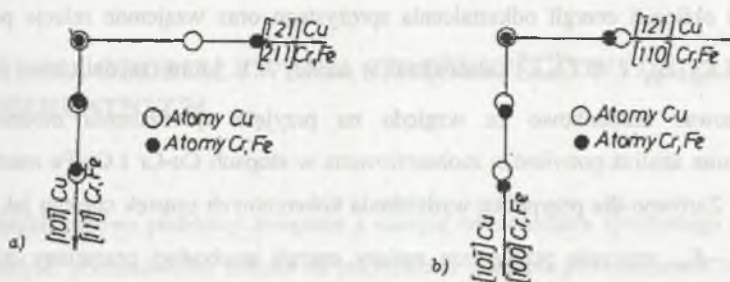
gdzie:  $E_{S1}$ ;  $E_{S2}$  - energie odkształcenia sieci wywołane tworzeniem zarodków chromu lub żelaza odpowiednio o strukturze A1 i A2,

$\Delta G_{Cr,Fe}^{*A2 \rightarrow A1}$  - zmiana energii swobodnej wywołana przemianą chromu lub żelaza o strukturze A2 do struktury A1.

Energję odkształcenia sieci na jednostkę objętości zarodka obliczono ze wzoru (3.1). Dla przypadku zarodkowania sferycznych cząstek o strukturze typu A1 przyjęto regularną wzajemną orientację krystalograficzną wydzielenia względem osnowy, w której te same kierunki krystalograficzne osnowy i wydzielenia są do siebie równoległe. Składowe odkształcenia w takim układzie wynoszą:  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \Delta a/a$ .

Energję odkształcenia sieci na jednostkę objętości zarodka dla przypadku wydzielenia cząstek koherentnych o sieci A2 wyznaczono dla parametru kształtu  $a_3/a = 0,1$  oraz dla dwóch granicznych zależności krystalograficznych pomiędzy osnową i wydzieleniami, tj. zależności Kurdjumova-Sachsa (K-S) oraz Nishiyamy-Wassermanna (N-W). Stopień koherencji pomiędzy wydzieleniami i osnową określono przyjmując równoległość płaszczyzn gęstego ułożenia osnowy i wydzielen. Jeżeli płaszczyzny te odkształcone zostaną sprężycie dla uzyskania koherencji, to odkształcenie w kierunku prostopadłym do wzajemnie równoległych płaszczyzn będzie równe  $\varepsilon_1$ . Odkształcenia  $\varepsilon_2$  i  $\varepsilon_3$  wyznaczono ze stopnia niedopasowania atomów, odpowiednio wzdłuż kierunków [101] i [121] (rys. 4.5).





Rys. 4.5. Ułożenie atomów Cu oraz Cr lub Fe przy spełnieniu zależności a) - Kurdjumova-Sachsa i b) -Nishiyamy-Wassermann [W8]

Fig.4.5. Arrangement of Cu and Cr or Fe atoms for: a-Kurdjumov-Sachs and b - Nishiyama-Wassermann crystallographic relationships [W8]

Tablica 4.1

Jednostkowe energie odkształcenia sieci związane z koherentnym wydzieleniem chromu i żelaza z osnowy miedzi oraz porównanie wartości  $E_{S2} - E_{S1}$  ze zmianami energii swobodnej przemiany  $\Delta G_{Cr,Fe}^{A2 \rightarrow A1}$  [W8, W21]\*

Typ i struktura wydzielenia		Wzajemna orientacja krystalograficzna z osnową	Odształcenie sieci	Jednostkowa energia odkształcenia MJ/m <sup>3</sup>	$E_{S2} - E_{S1}$ MJ/m <sup>3</sup>	$\Delta G_{Cr,Fe}^{A2 \rightarrow A1}$ w zakresie 770-970K MJ/m <sup>3</sup> [117]
Cr	A1	Sześcienna	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon$ $\epsilon = 0,012$	$E_{S1} = 45,58$	2659,62	1504 - 1520
	A2	K-S	$\epsilon_1 = 0,02$ $\epsilon_2 = 0,025$ $\epsilon_3 = 0,46$	$E_{S2} = 2708,2$		
		N-W	$\epsilon_1 = 0,02$ $\epsilon_2 = 0,119$ $\epsilon_3 = 0,083$	$E_{S2} = 2058,3$		
Fe	A1	Sześcienna	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon$ $\epsilon = 0,010$	$E_{S1} = 33,05$	3035,1	195 - 230
	A2	K-S	$\epsilon_1 = 0,027$ $\epsilon_2 = 0,033$ $\epsilon_3 = 0,449$	$E_{S2} = 3068,2$		
		N-W	$\epsilon_1 = 0,027$ $\epsilon_2 = 0,110$ $\epsilon_3 = 0,091$	$E_{S2} = 1829$		

\*Do obliczeń przyjęto (źródła cytowane w pracy [W8]):  $a_{Cu} = 0,3614$  nm,  $a_{Cr(A1)} = 0,366$  nm,  $a_{Cr(A2)} = 0,288$ ,  $a_{Fe(A2)} = 0,28664$  nm,  $G_{Cr} = 12,1 \times 10^{10}$  Pa,  $\nu_{Cr} = 0,13$ ,  $G_{Fe} = 3,6 \times 10^{10}$  Pa,  $\nu_{Fe} = 0,291$ .

Wyniki obliczeń energii odkształcenia sprężystego oraz wzajemne relacje pomiędzy wielkościami  $E_{S1}$ ,  $E_{S2}$  i  $\Delta G_{Cr,Fe}^{A2 \rightarrow A1}$  zestawiono w tabelicy 4.1. Mimo że obliczone wielkości należy traktować szacunkowo ze względu na przyjęte uproszczenia modelowe, to przeprowadzona analiza potwierdza zaobserwowane w stopach Cu-Cr i Cu-Fe mechanizmy wydzielania. Zarówno dla przypadku wydzielania koherentnych cząstek chromu jak i żelaza różnica  $E_{S2} - E_{S1}$  znacznie przewyższa zmiany energii swobodnej przemiany  $\Delta G_{Cr,Fe}^{A2 \rightarrow A1}$ . A zatem jest najbardziej prawdopodobne, że proces rozpadu przesyconych roztworów stałych w tych stopach zachodzi poprzez zarodkowanie i wzrost koherentnych wydzieleni o strukturze typu A1. Potwierdza to obecność wydzieleni o metastabilnej strukturze A1 w początkowych stadiach starzenia tych stopów. Uwzględniając przybliżone różnice wartości energii powierzchniowej, wynikające z różnicy kształtu rozważanych wydzieleni o zadanych parametrach kształtu (około  $0,2 \text{ J/m}^2$ ), warunek ten jeszcze bardziej sprzyja wydzielaniu nierównowagowych faz o strukturze A1.

Z przedstawionych badań wynika również, że sferyczne wydzielenia o niższej energii odkształcenia sprężystego są stabilniejsze. Koherentne wydzielenia żelaza (o niskiej energii odkształcenia sprężystego) zachowują kształt sferyczny do większych rozmiarów. Kształt koherentnych wydzieleni chromu (o wyższej energii odkształcenia sprężystego) zmienia się natomiast z czasem starzenia do elipsoidalnego. Świadczy to o zmianie mechanizmu kontroli nad procesem wydzielania. W miarę wzrostu koherentnych wydzieleni chromu maleje wpływ energii powierzchniowej granicy rozdziału, a rośnie wpływ energii odkształcenia sprężystego.

Stop	$E_{S1}$ (J/m <sup>3</sup> )	$E_{S2}$ (J/m <sup>3</sup> )	$\Delta G_{Cr,Fe}^{A2 \rightarrow A1}$ (J/m <sup>3</sup> )	$E_{S2} - E_{S1}$ (J/m <sup>3</sup> )
Cu-Cr	~10 <sup>10</sup>	~10 <sup>11</sup>	~10 <sup>9</sup>	~10 <sup>11</sup>
Cu-Fe	~10 <sup>10</sup>	~10 <sup>11</sup>	~10 <sup>9</sup>	~10 <sup>11</sup>

Wzrost koherentnych wydzieleni chromu w stopach Cu-Cr i Cu-Fe jest kontrolowany przez energię odkształcenia sprężystego i energię powierzchniową granicy rozdziału. Wyniki obliczeń potwierdzają, że w tych stopach procesy te prowadzą do powstania koherentnych wydzieleni o strukturze A1.

## 5. ENERGIA ODDZIAŁYWANIA SPRĘŻYSTEGO WYDZIELEŃ KOHERENTNYCH

Dotychczasowe problemy związane z energią odkształcenia sprężystego od wydzieleni koherentnych przedstawione zostały na przykładach układów pozwalających na pominięcie członu energii pochodzącej od wzajemnego oddziaływania wydzieleni. Takimi układami są:

- układ osnowa - pojedyncze wydzielenie
- układ osnowa - wiele wydzieleni znacznie od siebie oddalonych

W układach tych suma energii własnej odkształcenia sprężystego poszczególnych wydzieleni jest całkowitą energią odkształcenia sprężystego układu. W innych przypadkach całkowita energia odkształcenia sprężystego jest sumą energii sprężystej własnej poszczególnych wydzieleni oraz ich energii wzajemnego oddziaływania. W wyniku wzajemnego oddziaływania sprężystego poszczególnych wydzieleni mogą tworzyć się ich ukierunkowane układy [39-44, W38, W41].

Wyznaczenie energii oddziaływania sprężystego w układach złożonych z wielu wydzieleni jest bardzo złożone. Dlatego też najczęściej rozpatruje się proste układy złożone dwóch wydzieleni. Gdy te dwa wydzielenia są sferyczne i posiadają jednakowe moduły sprężystości, to ich energię oddziaływania wyraża wzór [44]:

$$E_{\text{oddz}} = k \left[ \frac{r_1^6 r_2^3}{(l^2 - r_2^2)^3} + \frac{r_2^6 r_1^3}{(l^2 - r_1^2)^3} \right], \quad (5.1)$$

gdzie:

$$k = \frac{8\pi}{81} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^2 (e^T)^2 \Delta G$$

$r_1$  i  $r_2$  są promieniami wydzieleni, a  $l$  odległością pomiędzy ich środkami.

Modyfikacji tego rozwiązania dla przypadku, gdy  $G^w \neq G^o$  a  $\nu^w \neq \nu^o$  dokonano w pracach [45, 46] (wzór 5.2).

$$E_{\text{oddz}} = k_1 r_1^3 r_2^3 \left[ \frac{r_1^3}{(l^2 - r_2^2)^3} + \frac{r_2^3}{(l^2 - r_1^2)^3} \right] \quad (5.2)$$



$$k_1 = \frac{8\pi\Delta G(1+\nu^o)G^w(1-2\nu^o)(1+\nu^w)e^{T2}}{9(1-\nu^o)^2G^o(1-2\nu^w)} \left[ 1 + \frac{(1-2\nu^o)\Delta K}{2G^o(1-\nu^o)} \right]^{-1},$$

gdzie:  $\Delta G = G^w - G^o$ ,  $l$  jest odległością między środkami cząstek, a  $\Delta K$  różnicą objętościowych modułów sprężystości wydzieleni i osnowy.

Ponieważ  $k_1$  może być dodatnie lub ujemne, zależnie od znaku  $\Delta G$ , energia oddziaływania jest dodatnia, gdy  $G^w > G^o$  i ujemna, gdy  $G^w < G^o$ .

Gdy układ dwóch wydzieleni poddany jest dodatkowo polu naprężeń pochodzących od sił zewnętrznych, to wyrażenie na energię ich wzajemnego oddziaływania przyjmuje postać daną równaniem (5.3) [46]. Równanie to stosować można jednak tylko dla układów, w których współczynniki Poissona wydzielenia i osnowy są równe.

$$E_{\text{oddt}} = \frac{2k_2r_1^3r_2^3}{l^3} \left\{ -\frac{1}{3} + \frac{4\nu}{3} - 2(1+2\nu)X^2 + 5X^4 - \frac{(r_1^2+r_2^2)}{l^2} \left[ \frac{3}{5} - 6X^2 + 7X^4 \right] \right\},$$

gdzie:

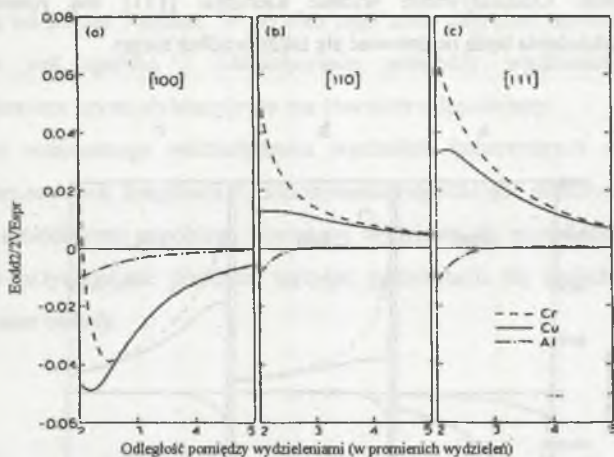
$$k_2 = \frac{\sigma_R^2(f-1)^2\pi}{6G^o(1-\nu)} \quad (5.3)$$

$\sigma_R$  jest jednoosiowym naprężeniem rozciągającym,  $f = G^w/G^o$ , a  $X$  jest cosinusem kąta zawartego pomiędzy linią łączącą środki tych wydzieleni a kierunkiem naprężenia.

Analizę zależności pomiędzy wielkością energii oddziaływania wydzieleni a ich wzajemnym położeniem względem siebie przedstawiono w [47, 48]. Uwzględniono wpływ odległości między wydzieleniami oraz ich ukierunkowanie krystalograficzne względem osnowy przy założeniu, że odkształcenie, związane z niedopasowaniem sieci osnowy i wydzielenia, jest odkształceniem dylatacyjnym. Wykazano, że w układzie dwóch wydzieleni (o identycznych promieniach) w izotropowej osnowie energia ich oddziaływania zależy od wzajemnych relacji pomiędzy modułami sprężystości wydzieleni  $G^w$  i osnowy  $G^o$ . Jeżeli moduł sprężystości wydzieleni jest większy od modułu sprężystości osnowy, to wydzielenia mają tendencję do odpychania się, zaś w przypadku odwrotnym do przyciągania się. Zjawiska te są niezależne od odległości między wydzieleniami.

Wykresy na rys. 5.1 obrazują zmiany energii oddziaływania sprężystego wydzieleni o różnych modułach sprężystości, rozłożonych w osnowie miedzi odpowiednio wzdłuż kierunków [100], [110], i [111], w funkcji odległości między nimi.





Rys. 5.1. Energia oddziaływania sprężystego dwóch sferycznych wydzieleni w funkcji odległości między nimi, zorientowanych w osnowie Cu odpowiednio wzdłuż kierunków: a-[100], b-[110] i c-[111], [47]

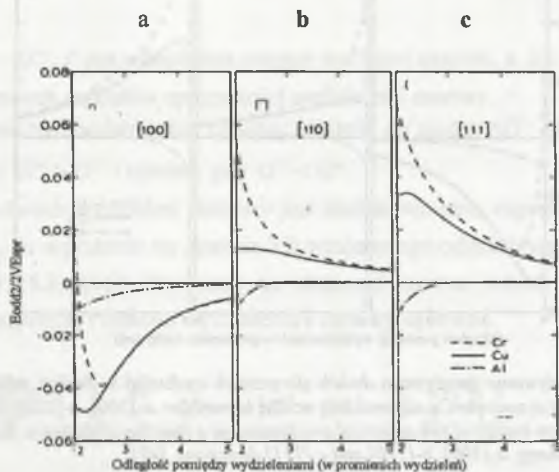
Fig. 5.1. Elastic interaction energy of two spherical precipitates as a function of distance, between them, aligned in a Cu matrix along: a-[100], b-[110] and c-[111] directions, [47]

Należy podkreślić, że charakter oddziaływania wydzieleni ułożonych wzdłuż kierunku [100] jest typu przyciągającego, natomiast dla ułożonych wzdłuż kierunków [110] i [111] typu odpychającego. Pod względem oddziaływania wzdłuż kierunku [100] wydzielenia można sklasyfikować w dwóch grupach. Pierwszą grupę wydzieleni charakteryzują minima na krzywych energii oddziaływania. Studnie te pojawiają się dla odległości pomiędzy wydzieleniami równych 2,2 – 2,5 promieni wydzieleni. Do grupy tej należą wydzielenia o module sprężystości poprzecznej większym od modułu sprężystości poprzecznej miedzi takie jak np.: Cr, Fe i Co. W drugiej grupie wydzieleni oddziaływanie przyciągające maleje monotonicznie ze wzrostem odległości między nimi. Do tej grupy należą wydzielenia o module sprężystości poprzecznej mniejszym od miedzi, takie jak : Al, Ag, Au i Pb. Taką samą tendencję zmian energii oddziaływania stwierdzono dla wydzieleni w osnowie Ni.

Z tego wynika, że w miedzi i niklu, a więc w osnowach o strukturach regularnych i współczynniku anizotropii Zenera większym od jedności wzdłuż kierunku [100] występuje pomiędzy wydzieleniami oddziaływanie przyciągające. Oddziaływanie wydzieleni ułożonych wzdłuż kierunków [110] i [111] ma natomiast charakter odpychający.

W sieci regularnej o współczynniku anizotropii Zenera mniejszym od jedności (np. osnowa Mo,  $A = 0,77$ ), (rys. 5.2) zmiany energii oddziaływania wydzieleni wzdłuż kierunku [100] są zgodne z oddziaływaniem w osnowach Cu i Ni, natomiast wzdłuż kierunku

[111] są odmiennie. Oddziaływanie wzdłuż kierunku [111] ma również charakter przyciągający i wydzielenia będą orientować się także wzdłuż niego.



Rys. 5.2. Energia oddziaływania sprężystego dwóch sferycznych wydzieleni w funkcji odległości między nimi, zorientowanych w osnowie Mo odpowiednio wzdłuż kierunków: a- [100], b- [111] [47]

Fig. 5.2. Elastic interaction energy of two spherical precipitates as a function of distance, between them, aligned in a Mo matrix along: a- [100] and b- [111] direction [47]

Natura anizotropowego oddziaływania wydzieleni wyjaśniona została w [49]. Analizie poddano pola przemieszczeń, odkształceń i naprężeń związanych z modelowym, jednorodnym wydzieleniem o czysto dylatacyjnym odkształceniu sieci krystalicznej, umieszczonym w osnowie o symetrii regularnej i współczynniku anizotropii  $A > 1$ . Z uzyskanych wyników wysunąć można następujące wnioski:

- Wzdłuż każdego z kierunków  $\langle 100 \rangle$ , w najbliższym sąsiedztwie wydzielenia (tj. w odległościach mniejszych od około  $1,6r$ ), występuje obszar bardzo silnych odkształceń ściskających. Składowa promieniowa tego naprężenia jest wysoka i ujemnego znaku, zaś naprężenia styczne w całym obszarze są rozciągające (dodatnie) i niewielkie. Zatem suma naprężeń w obszarze do  $1,6r$  jest ujemna. Stąd też wydzielenia ułożone wzdłuż kierunków  $\langle 100 \rangle$  i znajdujące się bardzo blisko siebie mają tendencję do odpychania się. Wzdłuż tego samego kierunku, lecz w większych odległościach suma naprężeń normalnych w osnowie jest dodatnia, a zatem oddziaływanie pomiędzy dwoma wydzieleniami sferycznymi jest typu przyciągającego.
- Wzdłuż kierunków  $\langle 110 \rangle$  i  $\langle 111 \rangle$ , poza bardzo małą odległością od granicy rozdziału osnowa-wydzielenie, rozciągające naprężenia styczne są małe, zaś promieniowe

naprężenia ściskające większe. W wyniku tego suma naprężeń normalnych wzdłuż tych kierunków jest ujemna i oddziaływanie pomiędzy wydzieleniami sferycznymi z odkształceniem czysto dylatacyjnym ma charakter odpychający.

Zjawisko wzajemnego oddziaływania wydzieli koherentnych ma fundamentalne znaczenie w procesie ich koagulacji. Oddziaływanie odpychające przeciwdziała koalescencji agregatów wydzieli oraz zapobiega wzrostowi wydzieli do zbyt dużych rozmiarów, zaś oddziaływanie przyciągające powinno sprzyjać grupowaniu się sąsiadujących wydzieli w uporządkowane układy.



## 6. CZYNNIKI KSZTAŁTUJĄCE MORFOLOGIĘ WYDZIELEŃ KOHERENTNYCH

Morfologii układu wydzieleni nie można przewidzieć bazując na klasycznych, termodynamicznych teoriach procesów wydzielenia, uwzględniających w analizie jedynie zmiany energii swobodnej chemicznej (objętościowej) i energii powierzchniowej granicy rozdziału osnowa-wydzielenie. Rzeczywisty kształt i rozmieszczenie wydzieleni nowej fazy zależą od wielu czynników. Najważniejsze z nich to:

- *Wpływ energii powierzchniowej.* Kształt indywidualnych wydzieleni jest określony z warunku minimalizacji tej energii dla danej objętości wydzieleni. Z warunku tego wynika, że wydzielenie nowej fazy powinno być wielościanem, którego ściany są określone z anizotropii współczynnika właściwej energii powierzchniowej [19, 50, 51]. Takie podejście pozwala wyjaśnić równowagowy kształt izolowanej cząstki nowej fazy utworzonej w ośrodku niesprężystym, ale nie pozwala na opisanie morfologii cząstek wydzielonych w początkowych stadiach rozpadu przesyconego roztworu stałego, w których energia odkształcenia sprężystego odgrywa istotną rolę.
- *Wpływ energii własnej odkształcenia sprężystego wydzieleni.* Energia ta pochodzi od niedopasowania sieci krystalicznych wydzielenia i osnowy wzdłuż ich powierzchni rozdziału i zależy silnie od objętości wydzielenia oraz jego kształtu [10, 14, 52].
- *Wartość modułów sprężystości poprzecznej* [53-56] *i współczynników anizotropii sprężystej* [55, 57, 58] *w układzie osnowa – wydzielenie oraz wzajemne orientacje krystalograficzne wydzieleni względem osnowy* [57-59, W1, W5]. Mają one wpływ zarówno na wielkość energii własnej odkształcenia sprężystego wydzieleni, jak też na wielkość energii ich wzajemnego oddziaływania sprężystego [47, 49, 60].
- *Gęstość wydzieleni oraz ich wzajemne ułożenie* [61-63]. Z analizy zasięgu oddziaływania pól naprężeń sprężystych wynika [49], że warunkiem niezależności kształtu, orientacji i położenia wydzielenia od pola naprężenia generowanego przez wszystkie wydzielenia obecne w kryształcie jest mała ich gęstość. Jeżeli odległość między wydzieleniami znacznie przekracza ich przeciętny rozmiar, to do analizy morfologii wydzieleni stosować można kryteria takie same jak dla wydzielenia izolowanego. Jeżeli natomiast przeciętna odległość między wydzieleniami jest porównywalna z rozmiarem wydzielenia (przypadek



dużej gęstości wydzielen), wzajemne oddziaływania pól naprężeń od rosnących wydzielen wpływają na ich morfologię. Oddziaływania te prowadzą do przegrupowywania się wydzielen w takie układy przestrzenne, w których, dla relaksacji naprężeń, pola odkształceń sprężystych od indywidualnych wydzielen mogą być częściowo lub całkowicie zredukowane.

Proces wzrostu wydzielen, sterowany wzajemnym oddziaływaniem ich pól naprężeń, nazywany jest w literaturze wzrostem wywołanym odkształceniem (z angielskiego: strain induced growth) [45, 64-67]. Objawia się on translacyjnym ruchem wydzielen oraz transformacją kształtu wydzielen poprzez dyfuzyjny transport atomów z jednej strony wydzielen do innej. Siła napędowa tego procesu jest znacznie wyższa od siły napędowej procesu wzrostu bez udziału odkształcenia. Wynika to z faktu, że jest ona proporcjonalna do objętości wydzielen, podczas gdy w normalnym procesie wzrostu do wielkości powierzchni międzyfazowej. Stąd też w większości procesów starzenia stopów mechanizm wzrostu wywołany odkształceniem sprężystym jest mechanizmem kontrolującym zmiany morfologii wydzielen.

## 6.1. Kształt wydzielen koherentnych

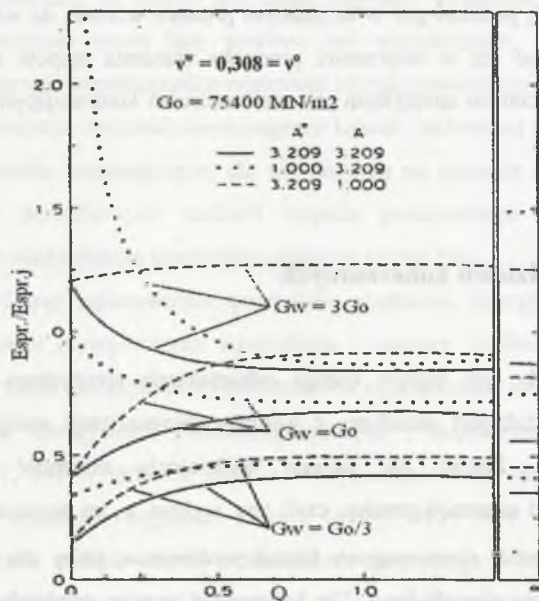
W przypadkach, gdy wpływ energii odkształcenia sprężystego od wydzielen jest pomijalny, ich kształt jest określony z warunku minimalizacji energii powierzchniowej granicy rozdziału. Znając dla takiego wydzielen zależność właściwej energii powierzchniowej od orientacji granicy, czyli tzw. wykres  $\gamma$ , za pomocą konstrukcji Wulffa [19,50] można określić równowagowy kształt wydzielen, który dla danej objętości ma minimalną energię powierzchniową. Dla koherentnej granicy rozdziału faz typu A1-A1 ta przestrzenna konstrukcja jest zbudowana ze ścianek odpowiadających wszystkim orientacjom płaszczyzn sieciowych  $\{111\}$  i  $\{100\}$ [68].

Zagadnienie dotyczące morfologii wydzielen w środowisku sprężystym jest bardziej złożone. W tej części pracy przedstawiono kilka przykładów obrazujących aspekty tego zagadnienia.

### 6.1.1. Wpływ energii odkształcenia sprężystego na kształt wydzielen

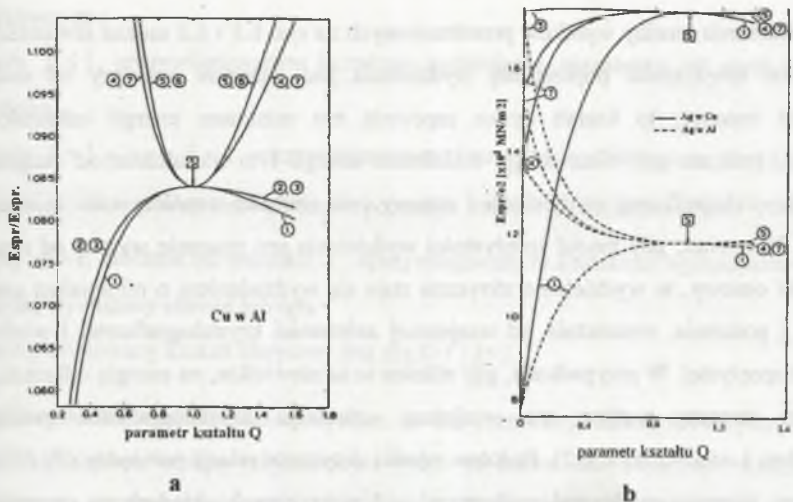
Z analizy zagadnień dotyczących zmian wartości energii odkształcenia sprężystego od wydzieleni koherentnych w układach osnowa – wydzielenie, różniących się wartością modułów sprężystości, wzajemną orientacją wydzieleni i osnowy, a także wartościami współczynników anizotropii sprężystej wynikają ogólne zależności pomiędzy wartością energii sprężystej a uprzywilejowanym kształtem wydzielenia. Zależności te dotyczą jednak wyłącznie przypadków, w których odkształcenie niedopasowania sieci jest odkształceniem związanym z rozszerzalnością objętościową.

Problemy związane z energią odkształcenia sprężystego w hipotetycznych układach anizotropowych osnowa (Cu i Al)-wydzielenie rozpatrywano w pracy [58].



Rys. 6.1. Znormalizowana energia odkształcenia sprężystego koherentnego wydzielenia w zależności od wartości  $Q = a_3/a$ . Linia ciągła reprezentuje anizotropowe wydzielenie w anizotropowej osnowie, linia punktowa - izotropowe wydzielenie w anizotropowej osnowie, a linia przerywana - anizotropowe wydzielenie w izotropowej osnowie (współczynnik anizotropii wynosi 3,209 lub 1,000) [58]

Fig. 6.1. Normalized elastic strain energy of a coherent precipitate vs. aspect ratio  $Q = a_3/a$ . The solid lines indicate an anisotropic precipitate in anisotropic matrix, the dotted lines isotropic precipitate in an anisotropic matrix and the broken lines anisotropic precipitate in an isotropic matrix (the anisotropy ratio is either 3,209 or 1,000) [58]



Rys. 6.2. Zmiany energii odkształcenia sprężystego od wydzieleni koherentnych wraz ze zmianą wzajemnej orientacji krystalograficznej wydzieleni względem osnowy oraz parametru kształtu  $Q$  [21]: a – wydzielenie Cu w osnowie Al (wartość energii znormalizowana względem wartości energii wydzielenia jednorodnego), b – wydzielenie Ag w osnowie Cu i Al (wartość energii odniesiona do jednostki odkształcenia). Cyfry 1-7 odpowiadają wzajemnym orientacjom krystalograficznym ujętym w tabelicy 6.1 a S oznacza wydzielenie sferyczne

Fig.6.2. Changes of elastic strain energy of a coherent precipitates vs shape parameter  $Q$  for different crystallographic relationships [21]: a – Cu precipitate in Al matrix (energy values normalized to the energy values of homogeneous precipitate), b – Ag precipitate in a Cu and Al matrix (energy values normalized to the strain unit). Numbers 1-7 indicate an orientation relationship listed in table 6.1 and S denotes a spherical precipitate

Tablica 6.1  
Analizowane zależności krystalograficzne pomiędzy osnową i wydzieleniem

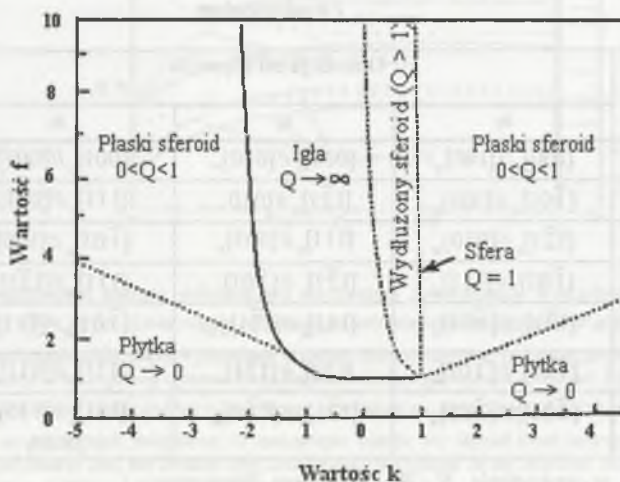
Nr	Orientacja osi elipsoidu		
	$a_1$	$a_2$	$a_3$
1	$[100]_o // [100]_w$	$[010]_o // [010]_w$	$[001]_o // [001]_w$
2	$[\bar{1}01]_o // [100]_w$	$[\bar{1}\bar{2}1]_o // [010]_w$	$[111]_o // [001]_w$
3	$[\bar{1}\bar{2}1]_o // [010]_w$	$[111]_o // [001]_w$	$[\bar{1}01]_o // [100]_w$
4	$[\bar{1}01]_o // [111]_w$	$[\bar{1}\bar{2}1]_o // [\bar{1}01]_w$	$[111]_o // [1\bar{2}1]_w$
5	$[\bar{1}\bar{2}1]_o // [\bar{1}01]_w$	$[111]_o // [1\bar{2}1]_w$	$[\bar{1}01]_o // [111]_w$
6	$[\bar{1}01]_o // [\bar{1}01]_w$	$[\bar{1}\bar{2}1]_o // [1\bar{2}1]_w$	$[111]_o // [111]_w$
7	$[\bar{1}01]_o // [\bar{3}32]_w$	$[\bar{1}\bar{2}1]_o // [1\bar{1}3]_w$	$[111]_o // [110]_w$ (N-W)

$o$  -osnowa,  $w$  -wydzielenie,  $N - W$  – Nishiyama -Wasserman



Na podstawie analizy wyników przedstawionych na rys. 6.1 i 6.2 można stwierdzić, że jeżeli moduł sprężystości poprzecznej wydzielenia jest znacznie mniejszy od modułu sprężystości osnowy, to kształt dysku zapewnia mu minimum energii odkształcenia sprężystego, podczas gdy sfera osiąga maksimum energii i to niezależnie od wzajemnej orientacji krystalograficznej wydzielenia i osnowy oraz wartości współczynnika anizotropii sprężystej. Natomiast, gdy moduł sprężystości wydzielenia jest znacznie wyższy od modułu sprężystości osnowy, to wydzielenie sferyczne staje się wydzieleniem o minimalnej energii sprężystej i podobnie, niezależnie od wzajemnej zależności krystalograficznej i wielkości anizotropii sprężystej. W przypadkach, gdy różnice te są niewielkie, na energię odkształcenia sprężystego znaczny wpływ ma wzajemna orientacja krystalograficzna pomiędzy wydzieleniem i osnową (rys. 6.2). Podobne wyniki dotyczące relacji pomiędzy  $G^o$ ,  $G^w$  oraz wzajemnymi orientacjami krystalograficznymi w hipotetycznych układach na osnowie Cu uzyskano również w pracy [69].

W pracy [52] dla układu sprężystość izotropowego wyznaczono energię odkształcenia sprężystego od niejednorodnego, koherentnego, sferoidalnego wydzielenia z tetragonalnym odkształceniem niedopasowania sieci ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon, \varepsilon_3 = k\varepsilon$ ). Na podstawie tych wyników określony został uprzywilejowany kształt wydzielenia w zależności od stopnia tetragonalności odkształcenia niedopasowania  $k$  oraz stosunku modułów sprężystości poprzecznej wydzielenia i osnowy  $f = G^w / G^o$  (rys. 6.3).



Rys. 6.3. Uprzywilejowany kształt wydzieleni w zależności od wartości  $f$  i  $k$  [52]

Fig. 6.3. Priviledged precipitates shape diagram vs.  $f$  and  $k$  values [52]



Wykazano, że :

- gdy  $f \leq 1$ , uprzywilejowanym kształtem wydzielenia, niezależnie od wielkości  $k$ , jest płytka,
- gdy  $f = 1$  a  $-\nu < k < 1$ , uprzywilejowanymi kształtami wydzielenia są płytka oraz igła,
- jeżeli  $|k| \gg 1$ , wydzielenie płytkowe pozostaje stabilne, nawet dla wartości  $f > 1$ ,
- gdy  $f > 1$ , zależnie od wartości  $k$ , uprzywilejowanym kształtem wydzielenia może być dysk, wydłużony sferoid lub igła.
- uprzywilejowany kształt sferyczny jest dla  $f > 1$  i  $k = 1$ .

Z wcześniejszych rozważań wynika, że dla przemiany, której towarzyszą wyłącznie rozszerzalnościowe zmiany objętościowe tylko płytkowe lub sferyczne wydzielenia są związane z ekstremum energii odkształcenia. Zatem w analizie kształtu wydzielenia koherentnego najczęściej analizowane są te dwa skrajne przypadki. Bazując na tym opracowane zostały analityczne kryteria do określenia morfologii wydzieleni o strukturze regularnej w izotropowej [21] i anizotropowej [23] osnowie o takiej samej strukturze. Kryteria te, wyznaczone z równoważności wartości energii sprężystej dla tych dwóch kształtów wydzieleni w anizotropowej osnowie, mają postać:

$$\dot{C}_{112}^{\circ} = \frac{1}{2} F^* (C_{1111}^* - C_{1122}^*) \quad \text{lub} \quad (6.1)$$

$$HC_{112}^{\circ} = F^* C_{1212, \pi/4}^* \quad (6.2)$$

gdzie  $C_{1212, \pi/4}^*$  jest modułem sprężystości na ścinanie w płaszczyźnie (110) wydzielenia, w współrzędnych osi obróconych o  $\pi/4$  względem osi [100].

$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{5}{2A^{\circ} + 3} + \frac{2 + 3A^{\circ}}{5A^{\circ}} \right); F^* = \frac{3A^* B^{*2} \Theta + B^* \Phi + 1}{12 B^{*2} \Theta + 4 B^* \Phi + 1}$$

$$B^* = \frac{1}{A^*} - 1; \Phi = l^2 m^2 + n^2 l^2 + m^2 n^2; \Theta = l^2 m^2 n^2$$

Ponieważ energia wydzielenia sferycznego jest niezależna od orientacji, człon  $F^*$  odnosi się wyłącznie do wydzielenia płytkowego.

Gdy:

$$HC_{1212}^o < F^w C_{1212, \pi/4}^w, \quad (6.3)$$

wydzieleniu sferycznemu odpowiada minimum energii odkształcenia sprężystego. Sytuacja taka ma miejsce, gdy  $C_{1212}^o$  maleje. Wówczas energia związana z wydzieleniem sferycznym obniża się, podczas gdy energia odkształcenia sprężystego związana z wydzieleniem płytkowym pozostaje praktycznie niezmienną, gdyż jest niezależna od własności osnowy.

I odwrotnie, gdy:

$$HC_{1212}^o > F^w C_{1212, \pi/4}^w, \quad (6.4)$$

to najniższą energię uzyskuje się dla wydzielenia płytkowego.

Dla izotropowej osnowy ( $A^o = H = 1$ ) i anizotropowego wydzielenia kryterium to upraszcza się do postaci:

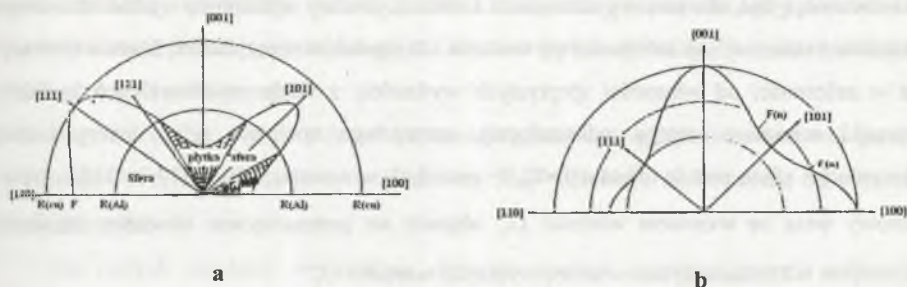
$$C_{1212}^o > \text{lub} < F^w C_{1212, \pi/4}^w, \quad (6.5)$$

zaś do postaci:

$$C_{1212}^o > \text{lub} < C_{1212, \pi/4}^w, \quad (6.6)$$

gdy osnowa i wydzielenie są izotropowe.

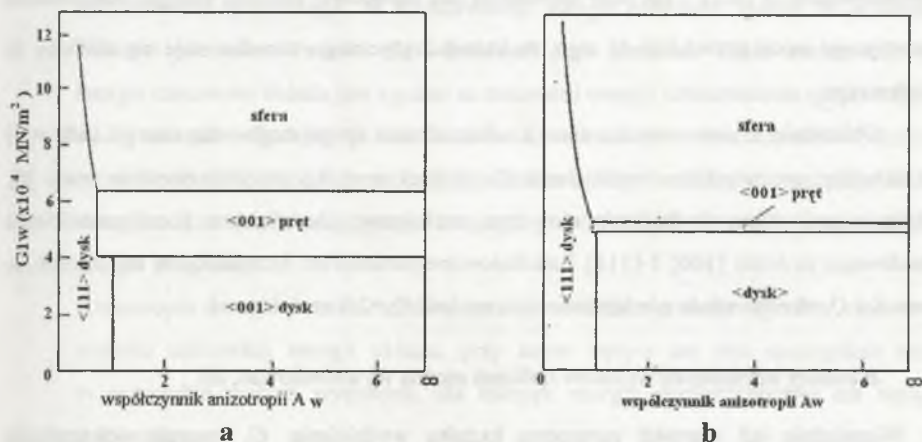
Na rysunku 6.4a przedstawiono przykładowe wykresy biegunowe zmian wartości  $F^w$  dla przypadku, gdy  $A^w > 1$ . Jest on graficznym obrazem nierówności (6.3) i (6.4) z naniesionym dodatkowo okręgiem o promieniu  $HC_{1212}^o / C_{1212, \pi/4}^w$ . Przecięcia tych dwóch krzywych pozwalają określić obszary stabilności wydzielen sferycznych i płytkowych zgodnie z analizowanym kryterium. Minimum energii odkształcenia sprężystego układu związanego z wydzieleniem sferycznym znajduje się wewnątrz obszaru, w którym promień wektora  $F^w$  wychodzi poza okrąg, zgodnie z nierównością (6.3). I odwrotnie, gdy jest zgodny z nierównością (6.4), to pozostałe obszary są obszarami stabilności wydzielen płytkowych, których normalne do powierzchni płytek są zgodne z odpowiednim wektorem promienia. Wynika z tego, że w przypadkach, gdy  $HC_{1212}^o > F^w (111) C_{1212, \pi/4}^w$  oczekiwac należy wyłącznie wydzielen płytkowych. Na rysunku 6.4b przedstawiono podobne wykresy dla przypadku, gdy  $A^w < 1 (=0,5)$ .



Rys. 6.4. Wykresy biegunowe wartości  $F^w$  w płaszczyznach (010) i (110): a -  $A^w > 1$  (wydzielenie Ag w osnowach Al i Cu), b -  $A^w < 1$  (hipotetyczne wydzielenie o  $A^w = 0,5$ ) [22]

Fig. 6.4. Polar diagrams of the  $F^w$  values in the planes (010) and (110); a - for  $A^w > 1$  (Ag precipitate in Al and Cu matrices), b - for  $A^w < 1$  (hypothetic precipitate with  $A^w = 0.5$ ) [22]

Badania wpływu orientacji krystalograficznej hipotetycznych wydzieleni elipsoidalnych na energię odkształcenia sprężystego w osnowach miedzi i aluminium analizowano w pracy [57]. Analiza ta dotyczy doskonale koherentnego układu (spójna, regularna sieć krystalograficzna wydzielenia i osnowy), poddanego przemianie związanej wyłącznie z rozszerzalnościowym odkształceniem objętościowym i w którym energia odkształcenia sprężystego wydzielenia w kształcie elipsoidy obrotowej zależy wyłącznie od orientacji jej osi obrotu. Szczegółowa analiza dotyczy orientacji:  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 011 \rangle$  i  $\langle 111 \rangle$  oraz trzech wybranych charakterystycznych kształtów wydzieleni, a mianowicie: sferycznego, dyskowego i w kształcie pręta. Wyniki tej analizy obrazują rys. 6.5a i 6.5b.



Rys. 6.5. Diagramy stabilności określające warunki występowania wydzielenia o wyróżnionej orientacji, w osnowie Cu (a) i Al (b) [57];  $G_1^w = (C_{1111}^w - C_{1122}^w)/2$

Fig. 6.5. Stability diagram defining conditions of the occurrence of precipitates with specific shape and orientation in the Cu (a) and Al (b) matrix [57];  $G_1^w = (C_{1111}^w - C_{1122}^w)/2$



Przedstawiają one, dla osnowy aluminium i miedzi, obszary stabilności wydzielen o danym kształcie i orientacji, w zależności od wartości ich modułów sprężystości. Można zauważyć, że w zależności od własności sprężystych wydzielen, z wielu możliwych ich kształtów, warunki minimum energii odkształcenia sprężystego spełniają tylko cztery kształty i orientacje: sfera, pręt w orientacji  $\langle 011 \rangle$  oraz dysk w orientacjach  $\langle 011 \rangle$  i  $\langle 111 \rangle$ . Wpływ osnowy wraz ze wzrostem wartości  $G_1^o$  objawia się przesunięciem obszarów stabilności wydzielen w kształcie dysku w stronę wyższych wartości  $G_1^w$ .

### 6.1.2. Rola energii odkształcenia sprężystego i energii powierzchniowej granicy rozdziału w kształtowaniu morfologii wydzielen

Pierwszą próbę określenia łącznego wpływu energii odkształcenia sprężystego i energii powierzchniowej granicy osnowa - wydzielenie na kształt krytycznego zarodka podjęto w pracy [58]. Dotyczyła ona analizy zmian całkowitej energii swobodnej układu,  $\Delta G^*$ , związanej z tworzeniem zarodka o kształcie elipsoidy obrotowej. Stwierdzono, że w procesach jednorodnego zarodkowania (przy założeniu, że wartość  $\gamma$  jest niezależna od orientacji), w których siła napędowa  $|\Delta G_v^*|$  jest wyraźnie wyższa od energii sprężystej przemiany, początkowy kształt zarodków powinien być sferyczny. Jedynie, gdy  $E_{spr}^s$  staje się porównywalne z  $|\Delta G_v^*|$ , np. przy niewielkiej sile napędowej procesu, energia odkształcenia sprężystego może prowadzić do tego, że kształt krytycznego zarodka staje się zbliżony do płytkowego.

Obliczenia zmian wartości energii odkształcenia sprężystego oraz energii całkowitej w układzie: osnowa Cu – wydzielenie Co o strukturze Al przedstawiono w pracy [6]. Obliczeniami objęto wydzielenia sferyczne, sześciennie, ośmiościenne i czternastościenne zbudowane ze ścian  $\{100\}$  i  $\{111\}$  i zdefiniowane parametrem kształtu  $Q_1$  w taki sposób, że wartości  $Q_1=0$  odpowiada ośmiościanowi, a wartość  $Q_1=2/3$  sześciannowi.

Z analizy uzyskanych wyników obliczeń można wywnioskować, że:

- Niezależnie od wartości parametru kształtu wydzielenia  $Q_1$ , energia odkształcenia sprężystego układu niejednorodnego jest wyższa niż dla układu jednorodnego, przy czym różnice te są wyraźniejsze dla małych wartości  $Q_1$ , czyli dla wydzielen o kształcie zbliżonym do ośmiościanu. Wydzielenie w kształcie sześciannu posiada niższą energię



odkształcenia sprężystego od wydzielenia sferycznego, podczas gdy wydzielenie ośmiościenne posiada wyższą energię od obydwu typów morfologii, tzn. od wydzielenia sferycznego i sześciennego.

- Zmiany całkowitej energii układu, dla którego gęstość energii powierzchniowej granicy rozdziału przyjęto jako izotropową i równą  $\gamma_{izo} = 0,3 \text{ J/m}^2$ , silnie zależą od objętości wydzielenia:

- Dla małych objętości wydzielenie sferyczne posiada najniższą energię całkowitą, a wydzielenie w kształcie sześcianu najwyższą. Podczas ich wzrostu wydzielenie sferyczne pozostaje tak długo stabilne, dopóki wydzielenie sześciennie nie osiągnie mniejszej energii. W układzie o izotropowej energii powierzchniowej nie należy oczekiwać wydzielenia ośmiościennego ani czternastościennego. Wydzielenia czternastościenne mogą tworzyć się natomiast jako wydzielenia metastabilne. Ich energia jest około 1,7-krotnie wyższa od energii wydzieleni sferycznych o małych rozmiarach. Ze wzrostem parametru kształtu  $Q_1$  (przy stałej objętości wydzielenia) całkowita energia małych wydzieleni maleje aż do wartości parametru kształtu równego około 0,4. Po przekroczeniu tej wartości zaczyna rosnąć ponownie. Na takie zachowanie się całkowitej energii układu ma wpływ względna energia powierzchniowa.

- Dla wydzieleni dużych energia całkowita układu jest zdominowana wielkością energii odkształcenia sprężystego. W konsekwencji energia całkowita maleje ze wzrostem wartości parametru kształtu dla wszystkich jego wartości. Takie zachowanie się energii całkowitej układu jest zgodne ze zmianami energii odkształcenia sprężystego.

- Zmiany energii całkowitej układu ze zmianą wartości parametru kształtu wydzieleni o wielkościach pośrednich są bardziej złożone, odzwierciedlając względny wkład energii odkształcenia sprężystego i energii granicy międzyfazowej w stosunku do energii całkowitej.

- Anizotropia energii powierzchniowej granicy rozdziału posiada wyraźny wpływ na wartość całkowitej energii układu, przy czym wpływ ten jest szczególnie silny w przypadku małych wydzieleni, dla których energia powierzchniowa ma wpływ dominujący.

Przedstawione osobliwości prowadzące do „rozwidlenia” krzywej wypadkowych, minimalnych wartości energii odkształcenia sprężystego i energii powierzchniowej granicy rozdziału osnowa – wydzielenie znane są pod nazwą *bifurkacji* [104]. Istota bifurkacji

kształtu wydzielen w procesie zarodkowania wynika z faktu, że objętość krytycznego zarodka zmienia się z wielkością siły napędowej, a zależna od jego kształtu energia odkształcenia sprężystego zachowuje się odmiennie względem zmian energii powierzchniowej.

W badaniach natury bifurkacji kształtu wydzielen w procesie ich zarodkowania [70] rozważone zostały dwa proste wydzielenia o jednym parametrze kształtu (sześcienna pryzma i elipsoida obrotowa), przy założeniu izotropowej energii powierzchniowej. Izotropowa energia powierzchniowa została przyjęta w celu uwypuklenia wpływu energii odkształcenia sprężystego, zaś jeden parametr kształtu zarodkującego wydzielenia wyłącznie dla matematycznego uproszczenia.

Jeżeli w procesie wydzielenia tworzy się zarodek drugiej fazy o kształcie sześciennego pryzmy lub sferoidalnej elipsoidy opisanych parametrem  $Q$ , to zmianę całkowitej energii swobodnej wyraża znane już równanie:

$$\Delta G^* = V\Delta G_V^* + E_{spr}V + S\gamma \quad (6.7)$$

Energię odkształcenia sprężystego na jednostkę objętości oraz powierzchnię zarodka, w funkcji jego kształtu opisują poniższe zależności:

$$E_{spr} = g w(Q) \quad (6.8)$$

$$S = V^{\frac{2}{3}} S(Q), \quad (6.9)$$

w których  $g$ , określane jako parametr mocy energii odkształcenia, jest wielkością proporcjonalną do  $G\varepsilon^2$  ( $\varepsilon$  jest odkształceniem wynikającym z niedopasowania sieci), człon  $w(Q)$  jest funkcją energii odkształcenia zależną od  $Q$ , a  $S(Q)$  jest funkcją powierzchni. Krytyczną wielkość  $Q^k$  uzyskuje się z rozwiązania równania:

$$3 \left( \frac{dS}{dQ} \right) \left[ \frac{\Delta G_V^*}{g} + w(Q) \right] - 2S(Q) \left( \frac{dw(Q)}{dQ} \right) = 0 \quad (6.10)$$

Istota bifurkacji kształtu wydzielenia w procesie zarodkowania wynika z wielości rozwiązań równania (6.10). W rozwiązaniach tych krytyczna wielkość  $Q^t$  powinna spełniać warunek  $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial Q^2} > 0$ , gdyż odpowiadająca mu wartość  $\Delta G$  reprezentuje minimum na powierzchni  $\Delta G$  w zależności od  $Q$  i  $\Delta G_V$ . Jeżeli występuje wiele minimum, każda wartość  $\Delta G$  musi zostać przetestowana na minimum bezwzględne.

Przedstawione rozważania dla wydzielenia w kształcie sześcienniej pryzmy o krawędziach równych  $2a, 2a$  i  $2aQ$  oraz wartości funkcji energii odkształcenia sprężystego danej wyrażeniem:

$$W = g[1 - (1 - Q)^n] \quad (6.11)$$

sprowadzają się do rozwiązania równania (6.12):

$$(1 - Q) \left[ \frac{\Delta G_V^*}{g} + 1 - (1 - Q)^n \right] + nQ(1 + 2Q)(1 - Q)^{n-1} = 0 \quad (6.12)$$

Wartość parametru  $Q = 1$  jest rozwiązaniem tego równania dla dowolnego  $n > 1$ , niezależnie od wielkości  $\Delta G_V^*/g$ . Zatem kształt wydzielenia dla tej wartości  $Q$  reprezentuje ekstremum na powierzchni  $\Delta G^*$  dla wszystkich wartości  $n > 1$ .

Gdy  $n = 2$ , otrzymuje się dwa rozwiązania równania (6.12).

$$Q_1^t = \frac{1}{3} \left[ \left( 4 - \frac{3\Delta G_V^*}{g} \right)^{\frac{1}{2}} - 2 \right] \quad (6.13)$$

$$Q_1^t = 1 \quad (6.14)$$

Gdy  $n = 3$ , rozwiązania równania (6.12) są następujące:

$$Q_1^t = 1,6^{\frac{1}{2}} \cos \left[ \frac{4\pi}{3} + \frac{1}{3} \cos^{-1} \left( \frac{\Delta G_V^*}{6,4^{\frac{1}{2}} g} \right) \right] \quad (6.15)$$

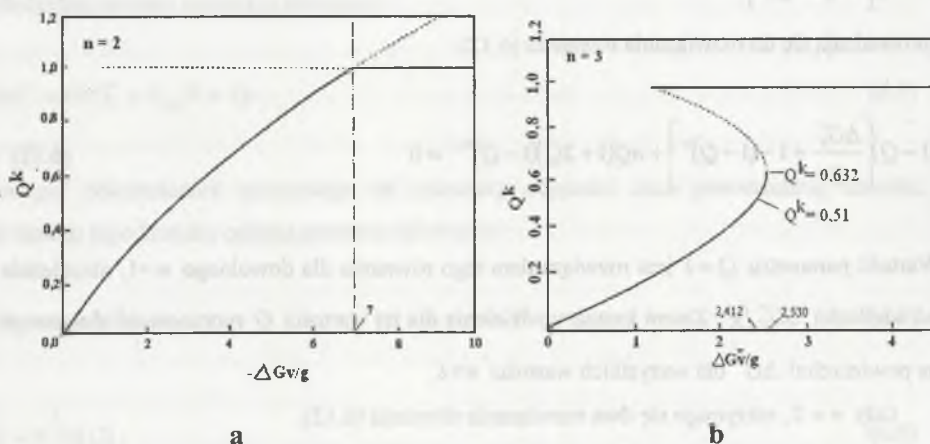


$$Q_2^k = 1,6^2 \cos \left[ \frac{1}{3} \cos^{-1} \left( \frac{\Delta G_V^*}{6,4^2 g} \right) \right] \quad (6.16)$$

$$Q_3^k = 1 \quad (6.17)$$

Rozwiązania  $Q_1^k$  i  $Q_2^k$  reprezentują lokalne minima, zaś  $Q_3^k$  wskazuje lokalne maksimum.

Na rysunku 6.6. rozwiązania te zostały przedstawione graficznie w funkcji stosunku siły napędowej  $\Delta G_V^*$  do parametru mocy energii odkształcenia sprężystego  $g$ .



Rys. 6.6. Diagramy bifurkacyjne jednorodnego zarodkowania wydzielenia w kształcie sześcienniej pryzmy dla  $n = 2$  (a) i  $n=3$  (b) [70]

Fig. 6.6. Homogeneous nucleation bifurcation diagrams for a precipitates having a cuboidal prism shape for the case of  $n=2$  (a) and  $n=3$  (b) [70]

Gdy  $n = 2$  (rys. 6.6a), to w miarę wzrostu znormalizowanej siły napędowej procesu zarodkowania rzeczywistą wartość  $\Delta G^*$  reprezentuje ciągła linia gruba podlegająca w punkcie  $-\Delta G_V^*/g = 7$  i  $Q^k = 1$  przejściu podobnemu do przemiany fazowej drugiego rodzaju. Gdy  $-\Delta G_V^*/g \leq 7$ , to rzeczywista wartość  $\Delta G^*$  przebiega wzdłuż krzywej  $Q_1^k$ , po czym wzdłuż linii  $Q_2^k$ . W sytuacji odwrotnej każda z krzywych  $Q^k$  reprezentuje lokalne maksimum wyrażone liniami przerywanymi, a znak charakteryzuje naturę ekstremum dla każdej z krzywych  $Q_1^k$  i  $Q_2^k$ .

Diagram bifurkacyjny dla przypadku, gdy  $n=3$ , przedstawia rys. 6.6b. Rzeczywistą wartość  $\Delta G_v^{*k}$  na powierzchni energii swobodnej  $\Delta G^*(V, Q)$  przedstawia linia gruba ciągła, linia przerywana wskazuje na lokalne maksimum, zaś linia cienka ciągła reprezentuje lokalne minimum. W miarę wzrostu wartości  $-\Delta G_v^*/g$  rzeczywista wartość  $\Delta G_v^{*k}$  zmienia się początkowo wzdłuż krzywej  $Q_1^k$ , gdy  $-\Delta G_v^*/g \leq 2,412$  (do  $Q^k=0,517$ ), a następnie zawraca skokowo do krzywej  $Q_2^k$ , gdy  $-\Delta G_v^*/g \geq 2,412$ . Nosek krzywej, w którym  $Q_1^k$  i  $Q_2^k$  spotykają się ze sobą, odpowiada wartościom  $Q^k=0,632$  i  $-\Delta G_v^*/g=2,530$ .

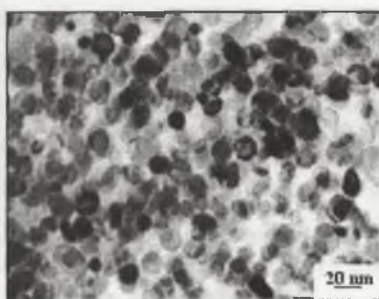
Natura bifurkacyjna wydzielen w kształcie spłaszczonej elipsoidy obrotowej jest podobna do natury bifurkacyjnej wydzielenia w kształcie sześcienniej pryzmy. Należy jednak zaznaczyć, że krzywe na diagramie bifurkacyjnym wydzielenia w kształcie elipsoidy obrotowej są przesunięte w stronę wyższych wartości  $g$ .

Diagram bifurkacyjny procesu zarodkowania nie sugeruje drogi zmiany kształtu podkrytycznego zarodka wydzielenia podczas jego wzrostu. Zarodkowanie jest zjawiskiem statystycznym, objawiającym się dynamicznym rozwojem zarodków. W okresie inkubacyjnym tworzą się zarodki podkrytyczne różnej wielkości i część z nich ulega rozpuszczeniu w osnowie. Dla danej siły napędowej procesu zarodki o parametrze kształtu równym rzeczywistej wielkości  $Q^k$  posiadają jednak największe prawdopodobieństwo wzrostu poza jego rozmiar krytyczny.

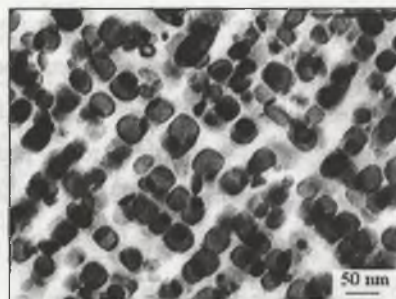
Przedstawioną analizę oparto na wielu założeniach upraszczających. Założenie izotropowości energii powierzchniowej granicy rozdziału oraz przyjęcie jednego parametru kształtu pozwala na podkreślenie tylko niektórych aspektów bifurkacyjnej natury zarodkowania wydzielen. W celu pełnego wyjaśnienia problemu należałoby uwzględnić również wpływ innych zmiennych, np. zmienną siłę napędową wywołaną obniżaniem się z czasem koncentracji składnika stopowego w osnowie czy też siłę napędową w funkcji rozmiaru wydzielenia. Dodanie dalszych parametrów komplikuje jednak jeszcze bardziej naturę bifurkacyjną procesu. Dlatego też i autor w dalszych rozważaniach nie uwzględnił tych parametrów.

### 6.1.3. Kształt koherentnych wydzieleni fazy $Ni_3Al$ w starzonych stopach miedzi

W stopach miedzi, w których proces homogenicznego rozpadu przesyconego roztworu stałego rozpoczyna się wydzieleniem nierównowagowych faz przejściowych, kształt wydzieleni koherentnych jest najczęściej sferyczny. Dotyczy to zarówno układów stopowych, w których wydzielają się cząstki czystych metali (np. chromu, żelaza, kobaltu), jak też układów, w których wydzielają się cząstki faz międzymetalicznych (np. fazy  $Ni_3Al$ ). W procesie koagulacji mogą one zmieniać kształt, np. wydzielenia fazy  $Ni_3Al$  najczęściej poprzez sześcienny do płytkowego. Opierając się na wynikach własnych badań dotyczących zmian morfologii wydzieleni w procesie starzenia stopów  $CuNi15Al5$  i  $CuNi9Fe6Al5$  [W38, W41] autor przedstawił dokładną analizę zmiany kształtu wydzieleni obserwowaną w początkowych stadiach tego procesu.



a



b

Rys. 6.7. Mikrostruktura stopu  $CuNi15Al5$  [W41]; a - starzonego w temperaturze  $550\text{ }^{\circ}C$  w czasie 6 h, b - starzonego w temperaturze  $550\text{ }^{\circ}C$  w czasie 96 h

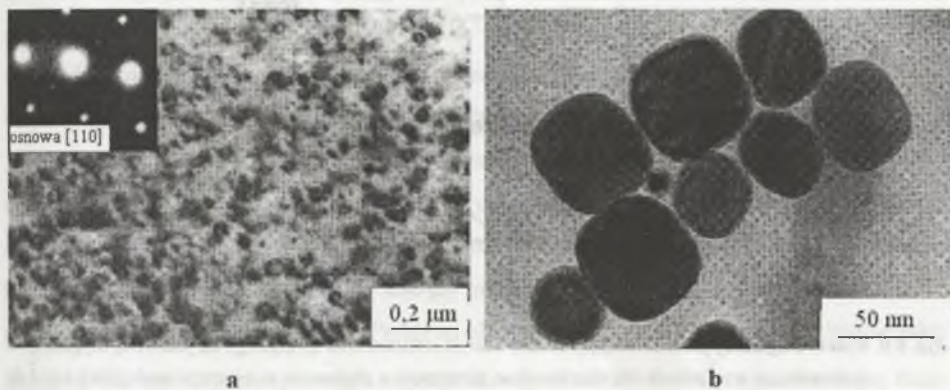
Fig. 6.7. Microstructure of  $CuNi15Al5$  alloy [W41]; a - aged at  $550\text{ }^{\circ}C$  for 6 hrs, b - aged at  $550\text{ }^{\circ}C$  for 96 hrs

Rysunek 6.7a przedstawia typową mikrostrukturę stopu  $CuNi15Al5$  starzonego w temperaturze  $550\text{ }^{\circ}C$  i w czasie 6 godzin. Wydzielenia są sferyczne, koherentne z osnową, a ich przeciętna średnica wynosi około 30 nm. Dyfrakcją elektronową wykazano, że struktura tych wydzieleni jest typu  $Ni_3Al-L_2$  oraz że są one krystalograficznie spójne z osnową.

Z przedłużeniem czasu starzenia wydzielenia rosną wykazując tendencję do osiągnięcia bardziej równowagowego, sześciennego kształtu z płaszczyznami ścian równoległymi do płaszczyzn  $\{100\}$  osnowy i ułożeniem wzdłuż kierunków  $\langle 100 \rangle$  osnowy (rys. 6.7b). Po 96 godzinach starzenia przeciętny rozmiar dobrze ukształtowanych wydzieleni sześciennych



wynosi około 55 nm. Można także zaobserwować pewne ilości sferycznych wydzieliń o przeciętnej średnicy 35 nm, a okazjonalnie również mniejsze (zanikające). Podobne zmiany morfologiczne wydzieliń zachodzą w stopie CuNi9Fe6Al (rys. 6.8).

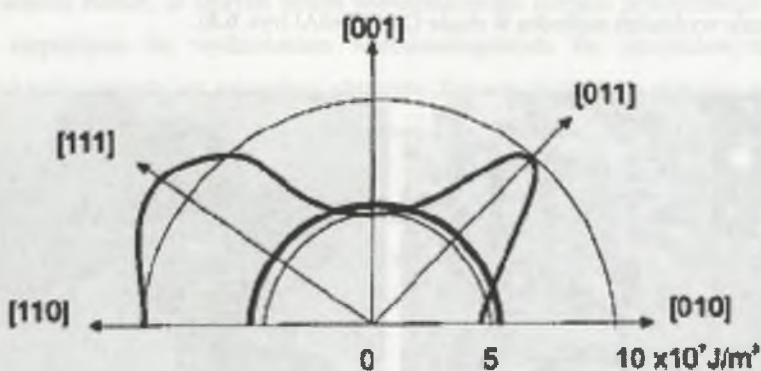


Rys. 6.8. Mikrostruktura stopu CuNi9Fe6Al5 [W38]; a - starzonego w temperaturze 500 °C w czasie 6 h  
 b - starzonego w temperaturze 500 °C w czasie 300 h; wydzielenia wyekstrahowane z osnowy stopu  
 Fig. 6.8. Microstructure of CuNi9Fe6Al5 alloy [W38]: a - aged at 500 °C for 6 hrs, b - aged at 500 °C for 300 hrs; precipitates extracted from the matrix

Z przedłużeniem czasu starzenia wydzielenia rosną wykazując tendencję do osiągnięcia bardziej równowagowego, sześciennego kształtu z płaszczyznami ścian równoległymi do płaszczyzn {100} osnowy i ułożeniem wzdłuż kierunków <100> osnowy (rys. 6.7b). Po 96 godzinach starzenia przeciętny rozmiar dobrze ukształtowanych wydzieliń sześciennych wynosi około 55 nm. Można także zaobserwować pewne ilości sferycznych wydzieliń o przeciętnej średnicy 35 nm, a okazjonalnie również mniejsze (zanikające). Podobne zmiany morfologiczne wydzieliń zachodzą w stopie CuNi9Fe6Al (rys. 6.8).

W celu porównania rzeczywistych kształtów wydzieliń z przewidywanymi teoretycznie dokonano obliczeń energii sprężystej związanej z tworzeniem się wydzieliń fazy Ni<sub>3</sub>Al. Wyniki obliczeń przedstawiono na wykresie biegunowym (rys. 6.9), który obrazuje zmiany energii sprężystej na jednostkę objętości koherentnego, sferycznego i płytkowego wydzielenia, odpowiednio w płaszczyznach (100) i (110). Obliczenia oparto na:

- wzorze Khachaturyana (3.10) dla nieskończonego cienkiego, koherentnego, regularnego, płytkowego wydzielenia o umownej zależności krystalograficznej,
- równaniu Lee (3.9), wyrażającego energię koherentnego, regularnego, sferycznego wydzielenia w osnowie o strukturze regularnej.



Rys. 6.9. Wykres biegunowy przedstawiający zmiany energii odkształcenia sprężystego na jednostkę objętości, koherentnego wydzielenia  $Ni_3Al$  o kształcie sferycznym i płytkowym w płaszczyznach  $(100)$  i  $(1\bar{1}0)$  [W38]

Fig. 6.9. Polar diagram presenting the variations of elastic strain energy per unit volume of a coherent  $Ni_3Al$ , plate-shaped and spherical precipitate, on the planes  $(100)$  and  $(1\bar{1}0)$  [W38]

Wartości liczbowe zastosowane w obliczeniach zestawiono poniżej. Otrzymano je z przeliczeń lub ekstrapolacji danych literaturowych [45, 71 - 73] do temperatury  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Osnowa Cu:  $C_{1111} = 15,07$ ;  $C_{1122} = 11,31$ ;  $C_{1212} = 6,31 \times 10^4 \text{ MNm}^{-2}$ ;  $a = 0,3638 \text{ nm}$

Wydzielenie  $Ni_3Al$ :  $C_{1111} = 20,5$ ;  $C_{1122} = 14,2$ ;  $C_{1212} = 11 \times 10^4 \text{ MNm}^{-2}$ ;  $a = 0,3573 \text{ nm}$

Z obliczeń tych wynika, że wydzielenia płytkowe, których wektor prostopadły do powierzchni płytki jest równoległy do kierunku  $\langle 100 \rangle$ , posiadają minimum energii, z kierunkiem  $\langle 110 \rangle$  związany jest punkt siodłowy, zaś z orientacjami  $\langle 111 \rangle$  wartości maksymalne na powierzchni funkcji: energia sprężysta własna - orientacja wydzielenia. Taki kształt wykresu biegunowego jest typowy dla wydzieleni płytkowych o współczynniku anizotropii Zenera  $A > 1$ .

Z porównania tych wartości z wartościami energii sprężystej własnej wydzielenia sferycznego, które jest niezależne od orientacji, wynika, że wydzielenie płytkowe o orientacji  $\langle 100 \rangle$  posiada najniższą energię. Prowadzi to do wniosku, że uwzględniając w rozważaniach wyłącznie energię sprężystą, takiego kształtu wydzieleni fazy  $Ni_3Al$  należałoby oczekiwać w osnowie Cu w początkowych stadiach starzenia. Byłoby to zgodne z ogólną tendencją zmian energii odkształcenia sprężystego (dla różnych kształtów) w funkcji względnych stałych sprężystych osnowy miedzi i wydzieleni, podaną przez Moriego i współautorów [49], jak również z analitycznym kryterium Schnecka i współautorów [22].

Wyniki tych obliczeń zgodne są też z analitycznym diagramem Suha i Parka [57], według których analizowane wydzielenia w osnowie miedzi, charakteryzujące się wartością współczynnika anizotropii  $A^*=3,49$  oraz wartością modułu sprężystości na ścinanie  $G_1^*$ , zdefiniowanego jako  $(C^*_{1111} - C^*_{1122}) / 2$ , wpada w obszar stabilności wydzielen w kształcie dysku zorientowanego prostopadle do kierunku  $\langle 001 \rangle$ .

Eksperymenty pokazują jednak, że równowagowym kształtem wydzielen  $Ni_3Al$  we wczesnych stadiach wydzielenia z osnowy Cu nie jest kształt płytkowy, lecz sferyczny. Wynika z tego, że nie można przewidzieć kształtu wydzielen bazując tylko na obliczeniach energii odkształcenia sprężystego. Wpływ energii powierzchniowej granicy rozdziału powinien być uwzględniony na równi z wpływem energii sprężystej. Jakkolwiek dla cząstek koherentnych składowa strukturalna energii międzyfazowej jest bliska zeru, jej składowa chemiczna nie może być pominięta. Prostymi obliczeniami można wykazać (przyjmując jako rozsądną wartość właściwej energii międzyfazowej równą  $0,15 \text{ J/m}^2$ , odpowiadającą fazie  $Ni_3Al$  w niklu-wartości te dla osnowy Cu są niedostępne), że energia powierzchniowa granicy rozdziału niewielkiego, sferycznego wydzielenia jest znacznie mniejsza od energii międzyfazowej umownie cienkiego wydzielenia płytkowego o tej samej objętości. Ta różnica energii międzyfazowej z dużym zapasem pokrywa różnicę energii sprężystej, która dla analizowanych, dwóch typów wydzielen wynosi około  $8 \text{ MJ/m}^2$ . To wyjaśnia stabilność sferycznych wydzielen fazy  $Ni_3Al$  w początkowych stadiach starzenia. Po zarodkowaniu wydzielenia rosną jako sferyczne do krytycznej wielkości równej, około  $35 \text{ nm}$  i następnie tworzą się wydzielenia o kształcie zbliżonym do sześciennego.

Siłą napędową zmiany kształtu wydzielen jest obniżenie wielkości energii sprężystej wywołane oddziaływaniem sprężystym wydzielen, które orientują wydzielenia sześciennie w kierunku  $\langle 100 \rangle$  osnowy. To obniżenie energii odkształcenia sprężystego, oszacowane dla  $35 \text{ nm}$  sferycznych wydzielen  $Ni_3Al$ , wynosi około  $1 \text{ MJ/m}^2$ . Kompensuje ono wzrost energii powierzchniowej granicy rozdziału wydzielen i osnowy pochodzący od wzrostu powierzchni wydzielen w czasie zmiany ich kształtu od sferycznego do sześciennego.



## 6.2. Wpływ oddziaływania sprężystego wydzieleni na ich morfologię

Poznanie natury oddziaływania sprężystego pomiędzy wydzieleniami pozwoliło na wyjaśnienie mechanizmu kształtowania się morfologii wydzieleni koherentnych w rzeczywistych stopach. Prace z tego obszaru badawczego ograniczały się dotychczas do badań stopów na osnowie niklu. Badania prowadzone przez autora rozprawy rozszerzyły stan wiedzy na ten temat o stopy miedzi. Aktualnie zakres tych badań obejmuje zagadnienia związane z:

- mechanizmem wydzielenia fazy  $\gamma'$  i efektywnością utwardzania wydzieleniowego w stopach niklu [74, 75] i miedzi [W36, W41-W44],
- kinetyką koagulacji faz utwardzających w stopach niklu [45] i stopach miedzi [W36],
- zmianą morfologii faz utwardzających w procesach długotrwałego starzenia [76, 77, W36, W38] lub ciągłego chłodzenia [79, W13],
- symulacją procesów zmian pojedynczych wydzieleni, [45, 80, 81] ich fragmentacją oraz symulacją zmian morfologii w układach wielowydzieleniowych [61, 48, 82], w tym w układach będących pod wpływem zewnętrznego pola naprężeń [83, 84].

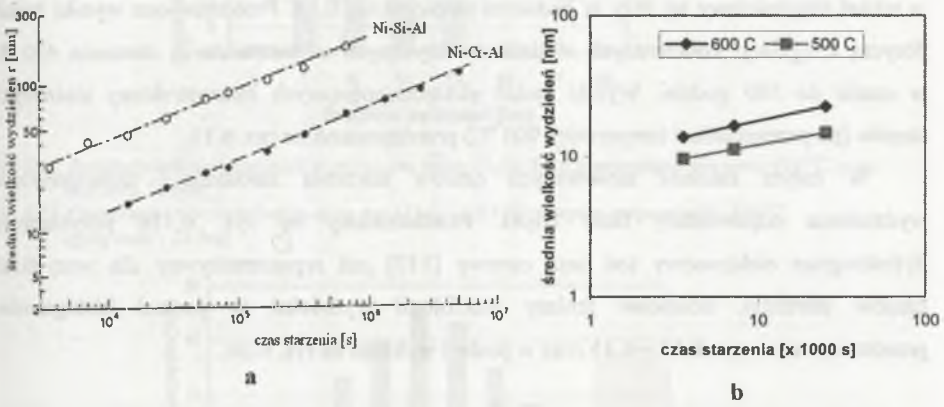
### 6.2.1. Wzrost wydzieleni w polu oddziaływania sprężystego

W układach wydzieleni znajdujących się w polu odkształceń sprężystych występują wyraźne odchylenia od teorii koagulacji LSW [85,86] i ich modyfikacji [87-89] znanych powszechnie z monografii Rysia i Wiencka [90]. Zaobserwowano, że [45, W9, W36]:

- Relacja  $t^{1/3}$  nie jest spełniona.
- Wielkość odchylenia standardowego rozkładu wielkości wydzieleni stopniowo maleje z czasem starzenia.
- Spowolnienie procesu koagulacji oraz obniżanie się odchylenia standardowego postępuje w sposób ciągły, co sugeruje, że rozmiary indywidualnych wydzieleni są bardziej jednorodne, a mikrostruktura dąży do szczególnego stanu.

Wielkość odchylenia od teorii LSW zależy od wartości energii odkształcenia sprężystego w układzie osnowa – wydzielenie oraz od wartości energii oddziaływania. Gdy odkształcenie niedopasowania sieci jest niewielkie, szczególnie w przypadkach stopów o małym udziale objętościowym wydzieleni to całkowita energia układu osnowa – wydzielenie jest zdominowana członem energii powierzchniowej. Kinetyki koagulacji w tych stopach są zgodne z zależnością  $t^{1/3}$ , a wartości odchylenia standardowego stałe. Są one zatem zgodne

z teorią LSW. Przykładami takich układów wydzielen są wydzielenia fazy  $\gamma'$  w stopach NiCrAl ( $\epsilon = 0,008$ ) i NiSiAl ( $\epsilon = 0,001$ ) [45] (rys. 6.10a).

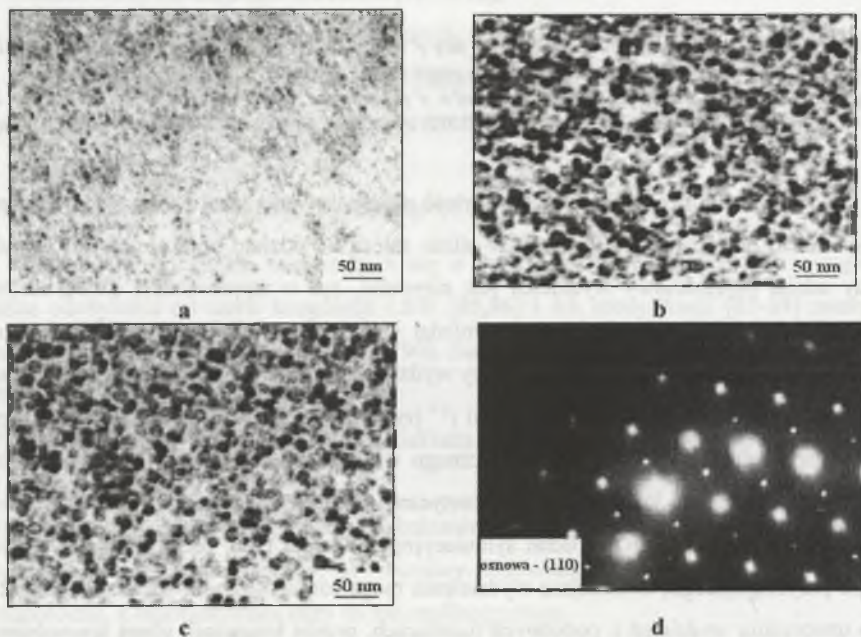


Rys. 6.10. Zmiany przeciętnej wielkości wydzielen fazy  $\gamma'$  w stopach NiCrAl ( $\epsilon = 0,008$ ) (a), NiSiAl ( $\epsilon = 0,001$ ) (a) [45] oraz wydzielen Cr ( $\epsilon = 0,012$ ) w stopie CuCr1 (0,94%Cr) (b) z czasem starzenia [W7]  
 Fig. 6.10. Changes of an average precipitate size of a  $\gamma'$  phase in the NiCrAl ( $\epsilon = 0,008$ ) and NiSiAl ( $\epsilon = 0,001$ ) alloys (a) [45] and Cr precipitates ( $\epsilon = 0,012$ ) in a CuCr1 (0,94%Cr) alloy (b) with varying aging time [W7]

Z badań autora wynika, że gdy wartość niedopasowania sieci osnowy i wydzielen jest większa, to odstępstwa od teorii LSW silnie zależą od udziału objętościowego wydzielen. Gdy udział objętościowy wydzielen jest niewielki, np. w stopie CuCr1 [W7], w którym wartość niedopasowania sieci osnowy miedzi i wydzielenia chromu o strukturze typu Al wynosi około 0,012 a udział objętościowy wydzielen chromu około 0,01, w krzywej kinetyki wzrostu zachodzi zmiana z  $t^{1/3}$  do około  $t^{1/4}$  (rys. 6.10b). Oznacza to, że proces koagulacji został spowolniony. W przypadku znacznego udziału objętościowego wydzielen kierunek odchylenia krzywej koagulacji od teoretycznej krzywej LSW zależy od wzajemnego oddziaływania wydzielen. Z badań symulacyjnych wynika [92], że gdy oddziaływanie jest typu przyciągającego, to mniejsze wydzielen mogą rosnać kosztem większych, układ dąży do utworzenia wydzielen o podobnych rozmiarach, proces koagulacji ulega spowolnieniu aż do całkowitego zaniku. Krzywa przebiegu kinetyki koagulacji ulega w tym przypadku załamaniu do wartości stałej. Gdy natomiast oddziaływanie wydzielen jest typu odpychającego, proces koagulacji jest przyspieszany i w przebiegu kinetyki tego procesu zachodzi zmiana wartości wykładnika potęgowego  $1/n$  z  $1/3$  do około  $1/2$ .

Wyniki badań symulacyjnych zostały potwierdzone eksperymentalnie przez autora w badaniach koagulacji koherentnych wydzieleni fazy  $\text{Ni}_3\text{Al}$  w stopie  $\text{CuNiAl15}$  [W9, W36]. Dla wydzieleni fazy  $\text{Ni}_3\text{Al}$  w osnowie miedzi niedopasowanie sieci wynosi około 0,0102, a udział objętościowy tej fazy w badanym stopie około 0,18. Przedstawione wyniki badań dotyczą koagulacji koherentnych wydzieleni sferycznych w temperaturze starzenia 450 °C w czasie do 380 godzin. Wyniki badań elektronooptycznych mikrostruktury starzonych stopów (po przesycaaniu z temperatury 900 °C) przedstawiono na rys. 6.11.

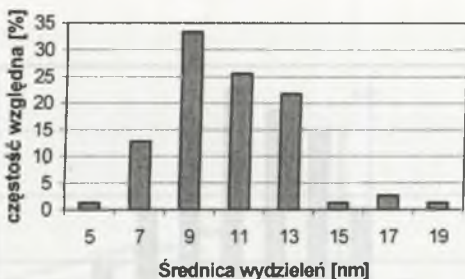
W całym zakresie stosowanych czasów starzenia zarodkujące homogenicznie wydzielenia odpowiadały fazie  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Przedstawiony na rys. 6.11d przykładowy dyfraktogram elektronowy (oś pasa osnowy [110] jest reprezentatywny dla wszystkich czasów starzenia. Ilościowe zmiany morfologii wydzieleni w postaci histogramów przedstawiono na rys. 6.12 – 6.15 oraz w postaci wykresu na rys. 6.16.



Rys. 6.11. Przykładowe obrazy mikrostruktur oraz dyfraktogramu elektronowego starzonego stopu  $\text{CuNi15Al15}$  w temperaturze 450 °C i w czasie odpowiednio – 48 h (a), 196 h (b) i 380 h (c); d – dyfraktogram elektronowy z obszarów jak na rys. a, b i c [W36]

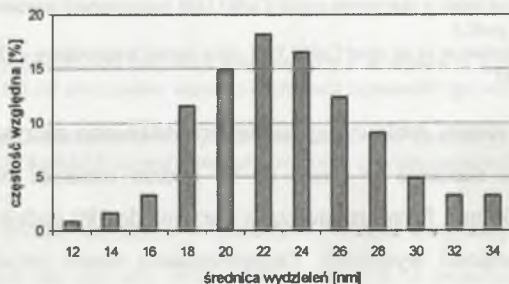
Fig. 6.11. Exemplary microstructures and electron diffraction patterns of a  $\text{CuNi15Al15}$  alloy aged at 450 °C for 48 h (a), 196 h (b) i 380 h (c); d – electron diffraction pattern from selected areas as in figs. a, b and c [W36]





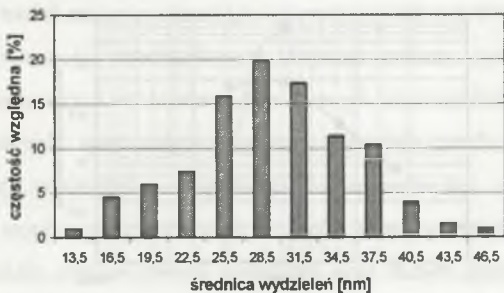
Rys. 6.12. Rozkład wielkości wydzieleni w starzonym stopie CuNi15Al5 (temperatura starzenia 450 °C, czas starzenia 24 godz.)

Fig. 6.12. Precipitates size distribution in an aged CuNi15Al5 alloy (aging temperature - 450 °C, aging time - 24 hrs)



Rys. 6.13. Rozkład wielkości wydzieleni w starzonym stopie CuNi15Al5 (temperatura starzenia - 450 °C, czas starzenia - 96 godz.)

Fig. 6.13. Precipitates size distribution in an aged CuNi15Al5 alloy (aging temperature - 450 °C, aging time - 96 hrs)

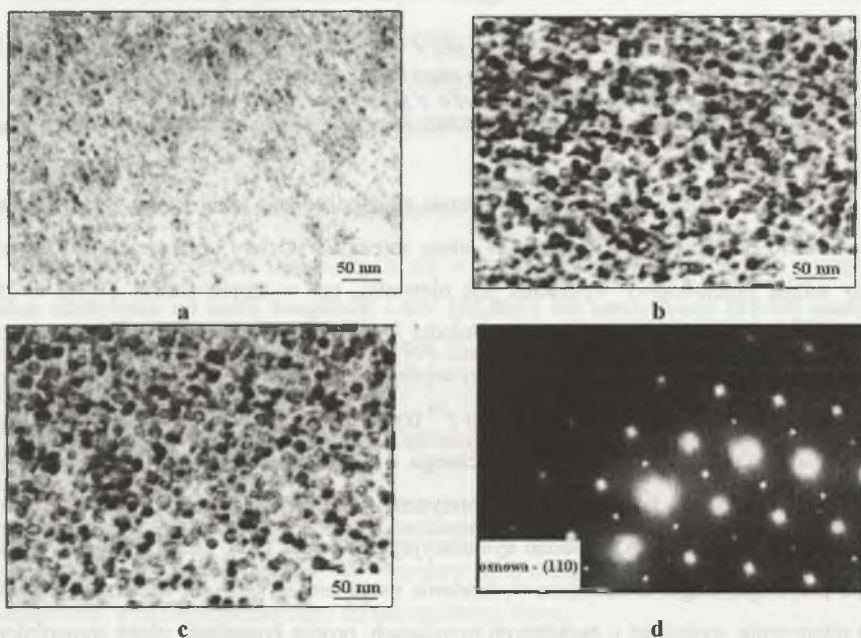


Rys. 6.14. Rozkład wielkości wydzieleni w starzonym stopie CuNi15Al5 (temperatura starzenia - 450 °C, czas starzenia - 192 godz.)

Fig. 6.14. Precipitates size distribution in an aged CuNi15Al5 alloy (aging temperature - 450 °C, aging time - 192 hrs)

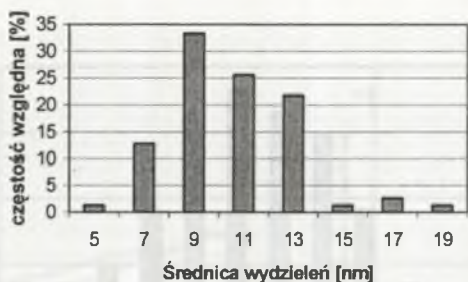
Wyniki badań symulacyjnych zostały potwierdzone eksperymentalnie przez autora w badaniach koagulacji koherentnych wydzieleni fazy  $\text{Ni}_3\text{Al}$  w stopie  $\text{CuNiAl5}$  [W9, W36]. Dla wydzieleni fazy  $\text{Ni}_3\text{Al}$  w osnowie miedzi niedopasowanie sieci wynosi około 0,0102, a udział objętościowy tej fazy w badanym stopie około 0,18. Przedstawione wyniki badań dotyczą koagulacji koherentnych wydzieleni sferycznych w temperaturze starzenia 450 °C w czasie do 380 godzin. Wyniki badań elektronoptycznych mikrostruktury starzonych stopów (po przesycaniu z temperatury 900 °C) przedstawiono na rys. 6.11.

W całym zakresie stosowanych czasów starzenia zarodkujące homogenicznie wydzielenia odpowiadały fazie  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Przedstawiony na rys. 6.11d przykładowy dyfraktogram elektronowy (oś pasa osnowy [110]) jest reprezentatywny dla wszystkich czasów starzenia. Ilościowe zmiany morfologii wydzieleni w postaci histogramów przedstawiono na rys. 6.12 – 6.15 oraz w postaci wykresu na rys. 6.16.



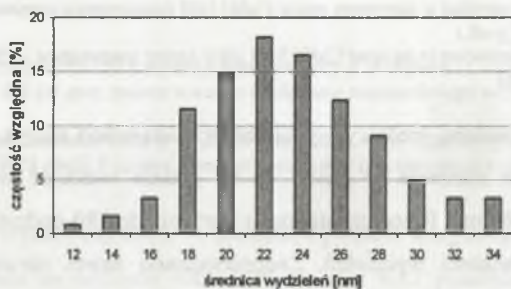
Rys. 6.11. Przykładowe obrazy mikrostruktur oraz dyfraktogramu elektronowego starzonego stopu  $\text{CuNi15Al5}$  w temperaturze 450 °C i w czasie odpowiednio – 48 h (a), 196 h (b) i 380 h (c); d – dyfraktogram elektronowy z obszarów jak na rys. a, b i c [W36]

Fig. 6.11. Exemplary microstructures and electron diffraction patterns of a  $\text{CuNi15Al5}$  alloy aged at 450 °C for 48 h (a), 196 h (b) i 380 h (c); d – electron diffraction pattern from selected areas as in figs. a, b and c [W36]



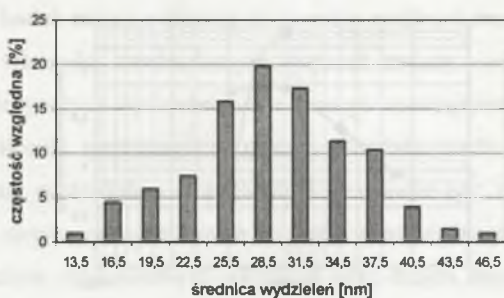
Rys. 6.12. Rozkład wielkości wydzieli w starzonym stopie CuNi15Al5 (temperatura starzenia 450 °C, czas starzenia 24 godz.)

Fig. 6.12. Precipitates size distribution in an aged CuNi15Al5 alloy (aging temperature - 450 °C, aging time - 24 hrs)



Rys. 6.13. Rozkład wielkości wydzieli w starzonym stopie CuNi15Al5 (temperatura starzenia - 450 °C, czas starzenia - 96 godz.)

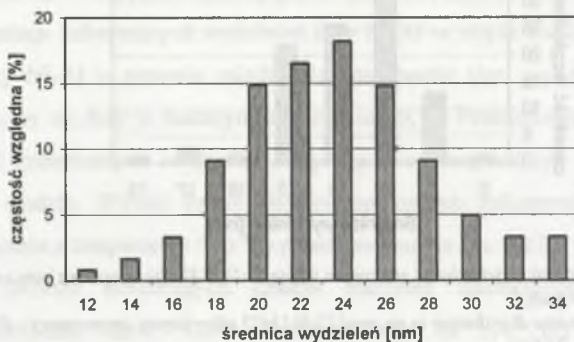
Fig. 6.13. Precipitates size distribution in an aged CuNi15Al5 alloy (aging temperature - 450 °C, aging time - 96 hrs)



Rys. 6.14. Rozkład wielkości wydzieli w starzonym stopie CuNi15Al5 (temperatura starzenia - 450 °C, czas starzenia - 192 godz.)

Fig. 6.14. Precipitates size distribution in an aged CuNi15Al5 alloy (aging temperature - 450 °C, aging time - 192 hrs)

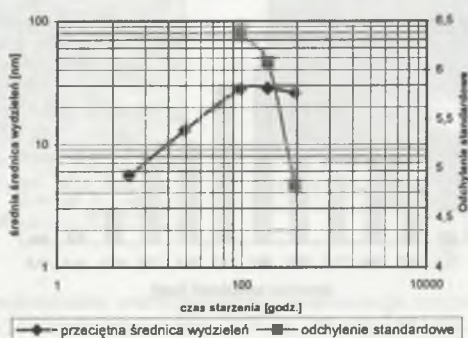




Rys. 6.15. Rozkład wielkości wydzieliń w starzonym stopie CuNi15Al5 (temperatura starzenia - 450 °C, czas starzenia - 380 godz.)

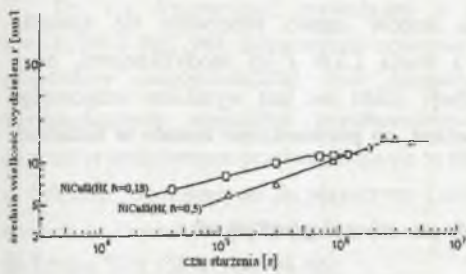
Fig. 6.15. Precipitates size distribution in an aged CuNi15Al5 alloy (aging temperature - 450 °C, aging time - 380 hrs)

Ilościowe zmiany średniej średnicy wydzieliń przedstawiono na rys. 6.16. Z rysunku tego wynika, że podczas starzenia w czasie do 96 godzin wielkość wydzieliń wzrasta monotonicznie do około 30 nm. Przedłużenie czasu starzenia do 380 godzin nie powodowało już wzrostu średniej wielkości wydzieliń. Zaobserwowano nawet niewielki ich spadek. Wystąpiło jednakże ujednorodnienie ich wielkości, co objawiło się zmniejszeniem odchylenia standardowego rozkładu wielkości. Taka zmiana charakterystyki kinetyki procesu koagulacji z czasem starzenia świadczy o przyciągającym charakterze oddziaływań między wydzieleniami fazy Ni<sub>3</sub>Al w osnowie miedzi.

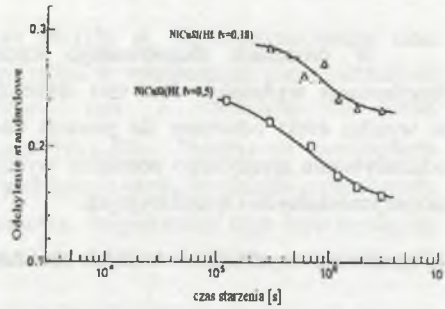


Rys. 6.16. Zmiany przeciętnej średnicy wydzieliń fazy Ni<sub>3</sub>Al oraz odchylenia standardowego rozkładu wielkości wydzieliń w stopie CuNi15Al5 w zależności od czasu starzenia

Fig. 6.16. Changes of an average precipitate diameter for the Ni<sub>3</sub>Al phase and standard deviation of precipitates size distribution in CuNi15Al5 alloy in dependence on aging time



a



b

Rys. 6.17. Charakterystyki procesu koagulacji wydzieleni fazy  $\gamma'$  w stopach i CuNiSi(Hf) dla zawartości fazy  $\gamma'$  = 0,18 i 0,5 (a) oraz zmiany wartości odchylenia standardowego rozkładu wydzieleni w tych stopach (b) [45]

Fig. 6.17. Coagulation characteristics of  $\gamma'$  phase precipitates in the CuNiSi(Hf) alloys with the  $\gamma'$  phase content of 0,18 and 0,5 (a) and standard deviation of precipitates size distribution [45]

Podobne wyniki uzyskano w badaniach procesu koagulacji koherentnych wydzieleni fazy  $\gamma'$  w stopach na osnowie niklu. Na rysunku 6.17 przedstawiono wykresy kinetyki procesów wydzielenia fazy  $\gamma'$  w stopach NiCuSi z dodatkiem Hf ( $\epsilon=1,3\%$ ) o składach odpowiadających zawartości fazy  $\gamma'$  w ilościach  $f_v=0,18$  i  $f_v=0,5$ . Z rysunku tego wynika, że im większy jest udział objętościowy wydzieleni, tym łagodniejszy jest spadek szybkości procesu koagulacji. Ze wzrostem  $f_v$  szybkość koagulacji maleje, a spowolnienie procesu zaczyna się dla krótszych czasów starzenia i dla mniejszych wydzieleni.

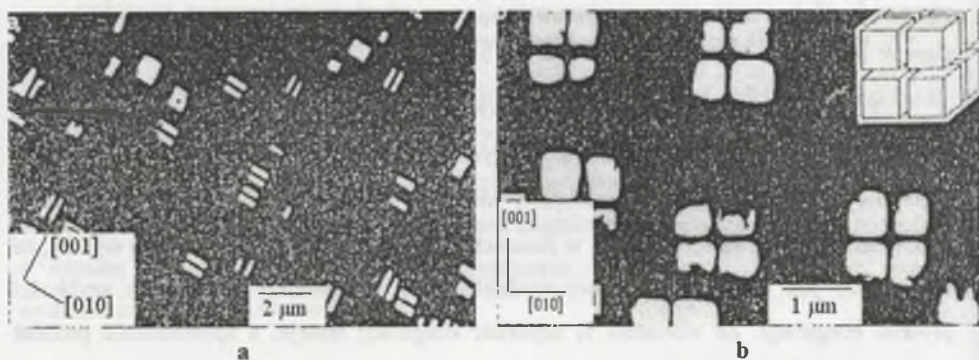
Wyniki badań autora wskazują na szerokie możliwości zmian morfologii wydzieleni, a przez to i własności mechanicznych poprzez zmiany energii własnej odkształcenia sprężystego pojedynczych wydzieleni, jak też energii ich wzajemnego oddziaływania. Wysoka energia odkształcenia sprężystego w granicy rozdziału osnowa – wydzielenie spowalnia proces koagulacji wydzieleni w stopach miedzi, co może być wykorzystane do stabilizacji własności tych stopów przeznaczonych do pracy w podwyższonej temperaturze. W stopach o wysokim udziale objętościowym wydzieleni oraz dużym stopniu ich dyspersji wielkość wydzieleni może być w przybliżeniu stała w szerokim przedziale czasowym procesu starzenia czy eksploatacji w podwyższonej temperaturze.

## 6.2.2. Fragmentacja wydzieleni

W procesach długotrwałego starzenia stopów często obserwuje się zjawisko fragmentacji wydzieleni. Jest ono sprzeczne z teorią LSW i jej modyfikacjami, dając w wyniku efekt odwrotny do procesu koagulacji. Efekt ten jest wynikiem wzajemnego oddziaływania sprężystego pomiędzy wydzieleniami, co potwierdzone zostało w badaniach eksperymentalnych i symulacyjnych.

### *Fragmentacja wydzieleni w kształcie sześciangu do par równoległych płytek*

Zjawisko fragmentacji pojedynczego wydzielenia do pary równoległych płytek po raz pierwszy zaobserwowano dla wydzieleni fazy  $\gamma'$  w stopie Ni-12% at. Al [93], charakteryzujących się stopniem niedopasowania sieci krystalicznej względem osnowy równym 0,563 %.



Rys. 6.18. Morfologia cząstek fazy  $\gamma'$  utworzonych przez fragmentację: a-pary płytek w stopie Ni-Al; b-układ ośmiu wydzieleni sześciennych w stopie Ni-Si [94, 95]

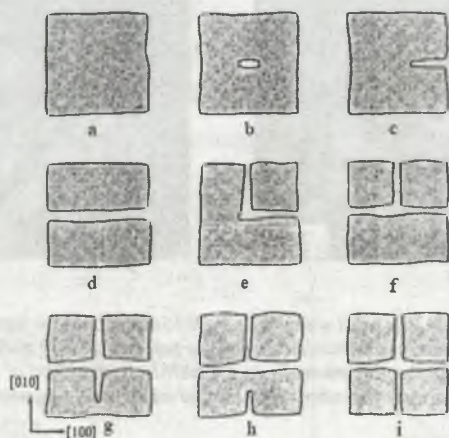
Fig. 6.18. Morphology of  $\gamma'$  precipitates formed by splitting: a-doublets of plates in the Ni-Al alloy; b- octets of cuboids in the Ni-Si alloy [94, 95]

W początkowych stadiach starzenia wydzielenia te posiadają kształt sześcienny, są rozdzielone od siebie i są przypadkowo rozłożone w osnowie stopu. W procesie długotrwałego starzenia po początkowym wzroście pojedyncze wydzielenia ulegają fragmentacji do pary równoległych płytek (rys. 6.18a) ułożonych względem siebie wzdłuż kierunków  $\langle 100 \rangle$ . Proces fragmentacji polega na wgłębieniu się osnowy  $\gamma$  stopu w wydzielenie fazy  $\gamma'$  i jej rozprzestrzenianiu się wzdłuż jednej z płaszczyzn  $\{100\}$  aż do wytworzenia szczeliny wzdłuż tej płaszczyzny. Taki typ fragmentacji wydzieleni fazy  $\gamma'$  obserwuje się także w stopach Ni-40% at Cu-6% at. Si oraz Ni-11% at. Ti [95, 96].



### *Fragmentacja wydzielenia w kształcie sześcianu do układu ośmiu wydzieleni sześciennych*

Ten typ fragmentacji stwierdzono w stopie Ni-12% at. Si (niedopasowanie sieci  $\varepsilon = -0,30\%$ ) [95, 96]. Długotrwałe starzenie tego stopu w temperaturze nieco niższej od temperatury odpowiadającej linii rozpuszczalności fazy  $\gamma'$  prowadzi do zmian morfologicznych wydzieleni przedstawionych na rys.6.18b. Pojedyncze wydzielenia o kształcie sześciennym przekształcają się w układy złożone z ośmiu wydzieleni sześciennych, ze ścianami równoległymi do płaszczyzn  $\{100\}$  osnowy. Fragmentacja tego typu występuje również w stopach Ni-10% at. Al, 4% at. Si, Ni-17 % at. Al oraz Ni-8% at. Al-5%at.Ti, Ni-7,5%at.Ti-7,5% Al [66, 94-96].



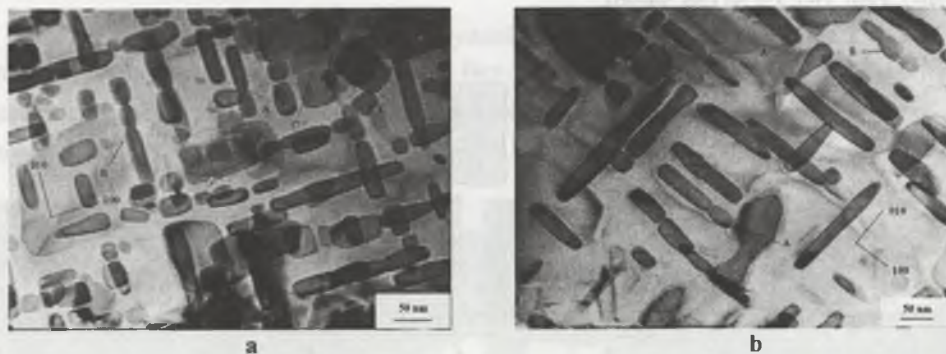
*Rys. 6.19. Schemat fragmentacji wydzielenia o kształcie sześcianu do układu złożonego z ośmiu wydzieleni sześciennych [45]*

*Fig. 6.19. Schematic illustration of the precipitate fragmentation: from a single cuboid into an octet of cuboids [45]*

Mechanizm takiej fragmentacji przedstawiono schematycznie na rys. 6.19 (a-i). Fragmentacja wydzielenia jest inicjowana blisko środka jednej lub kilku ścian. Obszary te stają się niestabilne i propagują do wnętrza sześcianu (osnowa penetruje to wydzielenie). W pośrednich stadiach rozszczepiania się pojedynczego wydzielenia do układu złożonego z ośmiu wydzieleni sześciennych mogą pojawiać się w strukturze różne morfologie przejściowe (rys. 6.19b-6.19h), zależnie od tego jak wiele ścianek wydzielenia staje się niestabilnych. Morfologie takie obserwowano w procesach koagulacji wydzieleni fazy  $\gamma'$  w stopie Ni-17% at. [66].

### **Fragmentacja wydzieleni płytkowych**

Możliwość fragmentacji wydzieleni płytkowych wykazał po raz pierwszy autor rozprawy w badaniach stopu CuZn8Ni16Al [W9, W41]. W stopie tym, wskutek wyższej energii własnej odkształcenia sprężystego wydzieleni oraz wyższej energii ich wzajemnego oddziaływania w porównaniu do trójskładnikowych stopów Cu – Ni – Al, po krótkim okresie przejściowym w procesie starzenia, stabilnymi wydzieleniami fazy Ni<sub>3</sub>Al są cienkie wydzielenia płytkowe. Przykłady takich wydzieleni w stopie starzonym w temperaturze 550 °C (w czasie 48 i 96 godzin) przedstawiono na rys. 6.20a i 6.20b.



Rys. 6.20. Morfologia wydzieleni fazy Ni<sub>3</sub>Al w stopie CuZn8Ni16Al starzonym w temperaturze 550 °C w czasie 48 h (a) i 96 h (b); widoczne wydzielenia ulegające pojedynczej (A) i wielokrotnej (B) fragmentacji  
Fig. 6.20. Morphology of Ni<sub>3</sub>Al phase precipitates in the CuZn8Ni16Al alloy aged at 550 °C for 48hrs (a) and 96 hrs (b); the precipitates after single (A) and multiple (B) fragmentation

Zaobserwować można tendencję wydzieleni płytkowych do fragmentacji. Szczególnie wyraźnie widoczne jest to w mikrostrukturze stopu starzonego w czasie 48 godzin (rys. 6.20a), gdyż większa gęstość wydzieleni sprzyja ich wzajemnemu oddziaływaniu sprężystemu. W mikrostrukturze starzonego stopu w czasie 96 godzin efekty fragmentacji wydzieleni obserwuje się jedynie w obszarach o podwyższonej ich gęstości (rys. 6.20b).

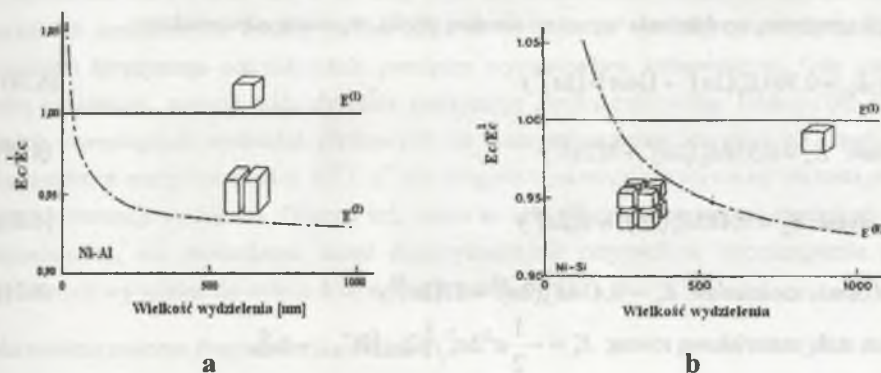
W procesie fragmentacji duże pojedyncze wydzielenia płytkowe ulegają najczęściej prostemu podziałowi do postaci pary (oznaczone na rys. 6.20 literą A) lub trzech (oznaczone na rys. 6.20 literą B) płytek. W tych przypadkach fragmentacja wydzieleni jest inicjowana na krawędziach wydzieleni i penetruje do ich wnętrza. Stwierdzono również przypadki bardziej złożone, gdy nieciągłość zarodkuje równocześnie na krawędzi i wnętrzu wydzielenia (oznaczone literą B na rys. 6.20). W tych przypadkach, zależnie od warunków, może nastąpić fragmentacja do pary, trzech lub czterech płytek.

## Zmiana całkowitej energii układu w procesach fragmentacji wydzielen

Procesy fragmentacji wydzielen muszą się wiązać się z obniżeniem całkowitej energii układu. W czasie rozszczepiania się cząstek całkowita powierzchnia granicy rozdziału osnowa-wydzielenie wzrasta. Przy założeniu, że kształt wydzielen  $\gamma'$  jest określony wyłącznie minimalizacją sumy energii sprężystej i powierzchniowej, zjawisko rozszczepiania się wydzielen jest zatem niewytłumaczalne. Stan energetyczny takiego układu, bowiem, przy założeniu stałej objętości wydzielen, wzrasta w wyniku wzrostu energii międzyfazowej. Wynika z tego, że zjawisko to musi być kontrolowane innym mechanizmem. Mechanizmem tym jest energia oddziaływania sprężystego pomiędzy wydzieleniami koherentnymi.

Analizę termodynamiczną procesów fragmentacji wydzielen na przykładzie fragmentacji wydzielenia sześciennego do pary wydzielen płytkowych oraz do ośmiu wydzielen sześciennych fazy  $\gamma'$  przeprowadzono w [45,96].

Całkowite zmiany energii przed i po rozszczepieniu w takim układzie przedstawiono na rys. 6.21.



Rys. 6.21. Porównanie całkowitych energii od wydzielen  $\gamma'$  w stopach Ni-12%at.Al i Ni-12% AT. Si przed ( $E_c^1$ ) i po ( $E_c^2$ ,  $E_c^8$ ) fragmentacji wydzielenia do pary równoległych płytek i układu ośmiu wydzielen sześciennych [45, 96]

Fig. 6.21. Comparison the total energies of the  $\gamma'$  precipitates in Ni-12%at. Al before ( $E_c^1$ ) and after ( $E_c^2$ ,  $E_c^8$ ) the fragmentation into a doublet of plates and octet of cuboids [45, 96]

Zmiany wartości energii  $E_c^1$  i  $E_c^2$  (znormalizowanych względem wartości  $E_c^1$ ) w funkcji wielkości wydzielen przedstawia rys. 6.21a. W przypadku tym (ponieważ przyjęto, że płytki są ułożone wzdłuż kierunków  $\langle 100 \rangle$ )  $E_{oddz} = E_{oddz}^{\langle 100 \rangle}$ .  $E_c^1$  jest niższa od  $E_c^2$



dla wydzielań małych, tzn. w początkowych stadiach procesu rozpadu przesyconego roztworu stałego. Wraz ze wzrostem wydzielań  $E_c^2$  maleje poniżej wartości  $E_c^1$ , co oznacza, że w procesie koagulacji wydzielań stabilniejszy staje się układ dwóch wydzielań płytkowych.

Rysunek 6.20b przedstawia wartości całkowitych energii  $E_c^1$  i  $E_c^8$ . W początkowych stadiach starzenia, gdy wydzielenie jest małe,  $E_c^1$  jest mniejsze od  $E_c^8$ , co oznacza, że pojedyncze wydzielenie jest stabilne. W miarę kontynuacji procesu  $E_c^8$  staje się mniejsze od  $E_c^1$  i energetycznie uprzywilejowany staje się proces przemiany pojedynczego wydzielenia do układu ośmiu wydzielań.

W pracy [76] również na przykładzie wydzielenia fazy  $\gamma$  w stopie Ni-Al przeprowadzona została teoretyczna analiza zjawiska fragmentacji wydzielań fazy  $\gamma$  w procesie ich koagulacji. Obliczono, że dla pojedynczego, sferycznego wydzielenia  $\gamma$  w stopie Ni-Al (o objętości  $8a^3$ ), pojedynczego wydzielenia w kształcie sześcianu ( $2a \times 2a \times 2a$ ), pary równoległych wydzielań płytkowych ( $2a \times a \times 2a$ ) oraz układu ośmiu wydzielań w kształcie sześcianów ( $a \times a \times a$ ) wartości całkowitych energii, odniesione do energii sprężystej wydzielenia w postaci cienkiej płytki, wynoszą odpowiednio:

$$\text{sfera: } E_c = 0,709E_1(2a)^3 + (36\pi)^{\frac{1}{3}}(2a)^2\gamma \quad (6.18)$$

$$\text{sześcian: } E_c = 0,558E_1(2a)^3 + 6(2a)^2\gamma \quad (6.19)$$

$$\text{para płytek: } E_c = 0,483E_1(2a)^3 + 8(2a)^2\gamma \quad (6.20)$$

$$\text{układ ośmiu sześcianów: } E_c = 0,436E_1(2a)^3 + 12(2a)^2\gamma \quad (6.21)$$

$$E_1 \text{ jest stałą materiałową równą: } E_1 = -\frac{1}{2}\alpha^2\Delta e_0^2 \sqrt{[C_{1111}(2C_{1111} - \Delta)]},$$

$$\text{gdzie: } \Delta = C_{1111} - C_{1122} - C_{1212} \text{ a } \alpha = (C_{1111} + C_{1122})^{\frac{1}{2}}.$$

Na podstawie powyższych obliczeń oszacowane zostały warunki dla przemian poszczególnych typów morfologii wydzielań. Wyrażone są one nierównościami:

$$2a > 7,7K_0 - \text{dla przemiany wydzielenie sferyczne - wydzielenie sześciennie,} \quad (6.22)$$

$$2a > 27K_0 - \text{dla przemiany wydzielenie sześciennie - para równoległych wydzielań} \\ \text{płytkowych,} \quad (6.23)$$

$$2a > 50K_0 - \text{dla przemiany wydzielenie sześciennie - układ ośmiu wydzielań} \\ \text{sześciennech,} \quad (6.24)$$

$2a > 82K_0$  - dla przemiany para równoległych wydzieleni płytkowych - układ ośmiu wydzieleni sześciennych, (6.25)

gdzie  $K_0$  jest charakterystyczną wielkością materiałową określoną wyrażeniem  $K_0 = \gamma_s / E_1$ .

Konsekwentnie do tych warunków zmiany morfologiczne wydzieleni w procesie koagulacji powinny iść w kierunku:

*wydzielenie sferyczne* → *wydzielenie sześcienne* → *para równoległych wydzieleni płytkowych* → *układ ośmiu wydzieleni sześciennych*.

Źródłem rozszczepiania się wydzieleni jest anizotropia sprężysta, która wprowadza sprężyste oddziaływanie odpychające pomiędzy poszczególnymi subwydzieleniami. Kształt wydzielenia sferycznego w początkowych stadiach starzenia stopów jest stabilizowany energią granicy międzyfazowej. W miarę wzrostu wydzielenia wkład tej energii maleje i uprzywilejowana staje się zmiana kształtu zgodnie z przedstawionym powyżej schematem.

Zgodnie z przedstawionym schematem kierunków zmian morfologicznych wydzieleni  $\gamma'$  w stopie Ni, w procesie koagulacji para równoległych wydzieleni płytkowych o wymiarach  $2a \times a \times 2a$ , dla  $a=45$  nm, staje się metastabilna względem układu ośmiu wydzieleni sześciennych. Należy jednak mieć na uwadze, że zjawisko rozszczepiania jest wynikiem sprężystego oddziaływania pomiędzy wydzieleniami koherentnymi. Gdy cząstki tracą koherencję, energia oddziaływania sprężystego zanika całkowicie. Dlatego też układ dwóch równoległych wydzieleni płytkowych nie może rozszczepiać się dalej tak długo, jak długo różnica energii pomiędzy  $E^2$  i  $E^8$  nie osiągnie wystarczająco wysokiej wartości przed utratą koherencji wydzieleni. Dlatego też, mimo że teoretycznie taka zmiana morfologii jest dopuszczalna, nie stwierdzono dotąd eksperymentalnie przypadków rozszczepienia pary płytkowych wydzieleni do układu 8 wydzieleni sześciennych.

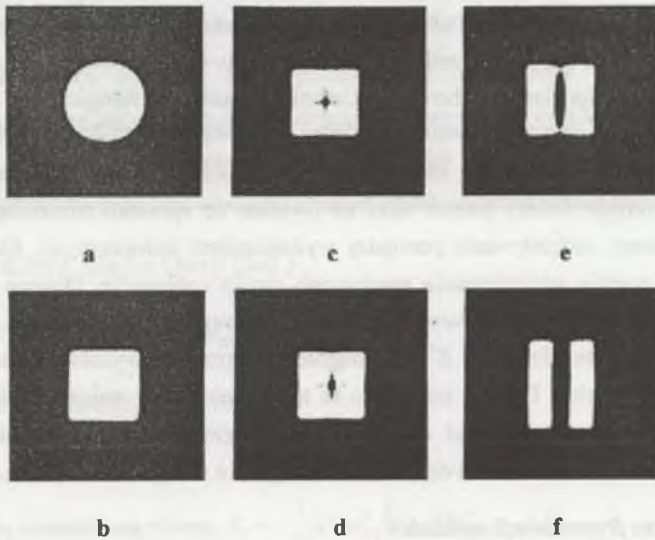
### **Mechanizm procesu fragmentacji wydzieleni**

W pracy [80] rozważony został dwuwymiarowy model opisujący procesy wydzielenia z przesyconego roztworu stałego o sieci regularnej i współczynniku anizotropii  $A > 1$ . Z praktycznego punktu widzenia jest to najbardziej interesujący przykład, gdyż większość stopów na osnowie Cu i Ni wykazuje tego typu anizotropię.

W przyjętym modelu odpowiednie morfologie wydzieleni charakteryzowane są prawdopodobieństwem  $n(p, t)$  znalezienia atomu substancji rozpuszczonej w danej pozycji sieci krystalicznej w czasie  $t$  dla danej wartości zredukowanego parametru energii sprężystej  $B = (C_{1111} + 2C_{1122})^2 \varepsilon_0^2 / C_{1111}$ . Na rysunku 6.22 przedstawiono wyniki dwuwymiarowej symulacji takiego procesu przy założeniu, że różnice w stałych sprężystych osnowy

i wydzielenia można pominąć. Obrazuje on równowagowy kształt wydzielenia w zależności od zredukowanego parametru energii  $B^*$ , charakteryzującego wkład energii sprężystej przy stałej objętości  $V$  wydzielenia. Całkowicie czarno-szary poziom barwy oznacza zerowe prawdopodobieństwo zajmowania danej pozycji, zaś całkowicie biały oznacza, że prawdopodobieństwo to jest równe 1.

Stan wyjściowy (rys. 6.22a) reprezentuje wydzielenie sferyczne o składzie  $c=0,988$  i promieniu  $r=26a$  ( $a$  jest parametrem sieci) w sieci osnowy o  $c=0,012$ . Początkowa wartość  $B^*$  przyjęta została jako równa 0. Jest ona równoważna bardzo małemu rozmiarowi wydzielenia, gdy wkład energii sprężystej może być pominięty.



Rys. 6.22. Symulowane, równowagowe i przejściowe kształty wydzieleni koherentnych podczas ich koagulacji w polu odkształcenia sprężystego dla różnych zredukowanych parametrów energii sprężystej  $B^*$ : a -  $B^* = 0$ , b -  $B^* = 1,0$ ; c, d, -  $B^* = 2,5$  [80]

Fig. 6.22. Simulated equilibrium and transition shapes of a coherent precipitates during strain-induced coarsening at different reduced elastic energy parameters  $B^*$ : a -  $B^* = 0$ , b -  $B^* = 1,0$ ; c, d, -  $B^* = 2,5$  [80]

W miarę wzrostu  $B^*$  wydzielenie okrągłe stopniowo przekształca się w kwadratowe osiągając dla wartości  $B^*$  wyraźnie wyostrożony kształt z granicą międzyfazową  $\{10\}$  (rys. 6.22b). Stan taki odpowiada większemu rozmiarowi wydzielenia, gdyż całkowita energia sprężysta jest proporcjonalna do jego objętości, podczas gdy energia międzyfazowa jest proporcjonalna do jego powierzchni. Wydzielenie kwadratowe jest stabilne tak długo, dopóki  $B^*$  nie przekroczy

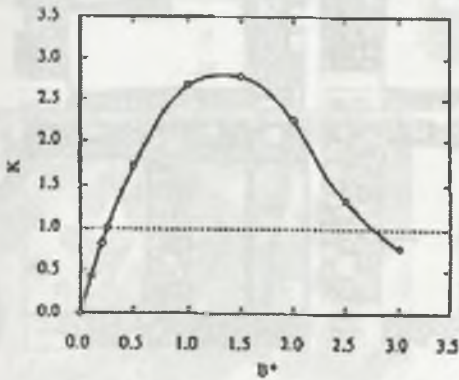


krytycznej wartości 2,5. Wtedy w środku tego wydzielenia zarodkuje "nieciągłość" (rys. 6.22c). Jej skład chemiczny odpowiada składowi osnowy. Nieciągłość ta ma tendencję do wzrostu z równowagową prędkością wzdłuż dwóch sprężyste miękkich kierunków [10] [01], czyli do fragmentacji na cztery mniejsze wydzielenia kwadratowe o tych samych płaszczyznach rozdziału {10}. Jednakże wzdłuż jednego z kierunków <10> wzrost ten jest szybszy, prowadząc ostatecznie do rozszczepienia wydzielenia kwadratowego do pary równoległych wydzieleni prostokątnych. Te konfiguracje pokazano na rys. 6.22d,e i f. Para wydzieleni pokazanych na rys. 6.22f staje się w dalszym procesie koagulacji układem metastabilnym względem układu złożonego z dwóch cienkich płytek {10}.

Zależność parametru  $K$  (charakteryzującego względną miarę energii sprężystej do międzyfazowej, równanie (6.26) od  $B^*$  dla stałej objętości  $V$  przedstawiono na rys. 6.23. Ze względu na równoważny wpływ  $B$  i  $V$  na  $K$ :

$$K = \frac{E_{spr}}{E_{p}} \approx \frac{BV}{\gamma S} = \frac{rB}{\gamma}, \quad (6.26)$$

gdzie:  $r = V/S$  jest przeciętnym rozmiarem cząstki, zależność ta może być również interpretowana jako zależność  $K$  lub  $r$ , w zależności od  $V$

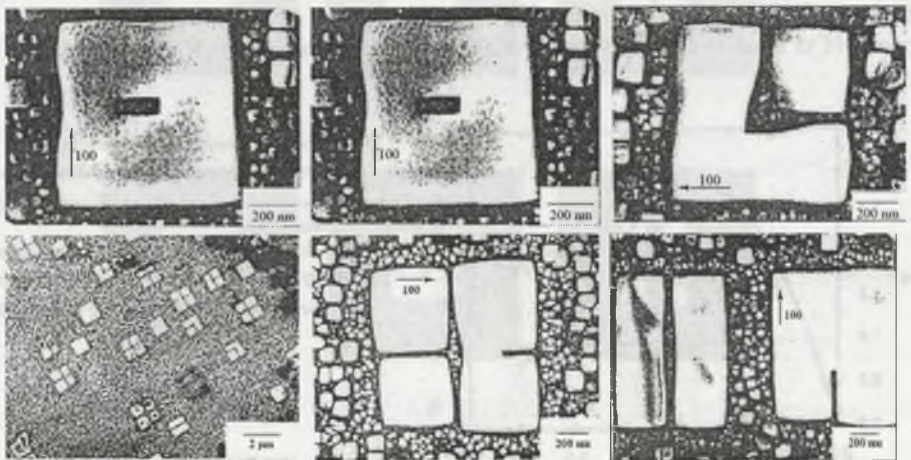


Rys. 6.23. Zależność stosunku energii sprężystej do powierzchniowej  $K$  od zredukowanego parametru energii sprężystej  $B^*$  w procesie koagulacji [80]

Fig. 6.23. The dependence of the elastic to interfacial energy ratio  $K$  on the reduced elastic energy parameter,  $B^*$  during coarsening process [80]

przy stałym  $B$ . Gdy  $V \ll V_1$  (lub  $B^* \ll B_1^*$ , gdzie  $B_1^* \approx 0,25$  odpowiada parametrowi  $K=1$  tzn. przypadkowi, gdy energie sprężysta i powierzchniowa są równe), to  $K \ll 1$  i proces koagulacji jest kontrolowany głównie spadkiem energii międzyfazowej. W tym przypadku wydzielanie zachowuje kształt sferyczny. Gdy wydzielenie osiąga krytyczną wartość  $V_1$ , wkład energii sprężystej staje się porównywalny z energią międzyfazową. Obserwuje się wówczas znaczną zmianę kształtu wydzielenia.

Wypadkowy wynik konkurencyjnego wpływu energii sprężystej i międzyfazowej spowalnia wzrastający stosunek  $r$  względem  $V$  w dalszym procesie koagulacji. Ewentualnie proces wzrostu wydzielenia może być kontrolowany energią sprężystą i zachodzi odwrócenie zmian stosunku  $r/V$  dla  $V = V_2$  (w przybliżeniu dla  $B^* = 1,5$ ). Gdy  $V$  przekracza  $V_3$  (w przybliżeniu dla  $B^* = 2,7$ ), parametr  $K$  staje się znowu mniejszy od jedności. I ponownie, podczas dalszego wzrostu pary wydzieleń ważną rolę zaczyna odgrywać konkurencyjnie wpływ energii sprężystej i powierzchniowej. Kontroluje ona przejściowe morfologie wydzieleń tak długo, dopóki wydzielenie nie osiągnie równowagowego kształtu cienkiej płytki. Należy podkreślić, że jakkolwiek zmiany morfologii wydzieleń od kwadratowych do układów czwórek kwadratów nie obserwowano w tych badaniach, to stwierdzono pewne przejawy prób rozszczepienia się ich do tej postaci. Pozycja punktu zarodkowania rozszczepienia może się naturalnie różnić dla wydzieleń trójwymiarowych. Na przykład może on znajdować się bądź w centrum sześciangu bądź też w centrum jego ścianek.



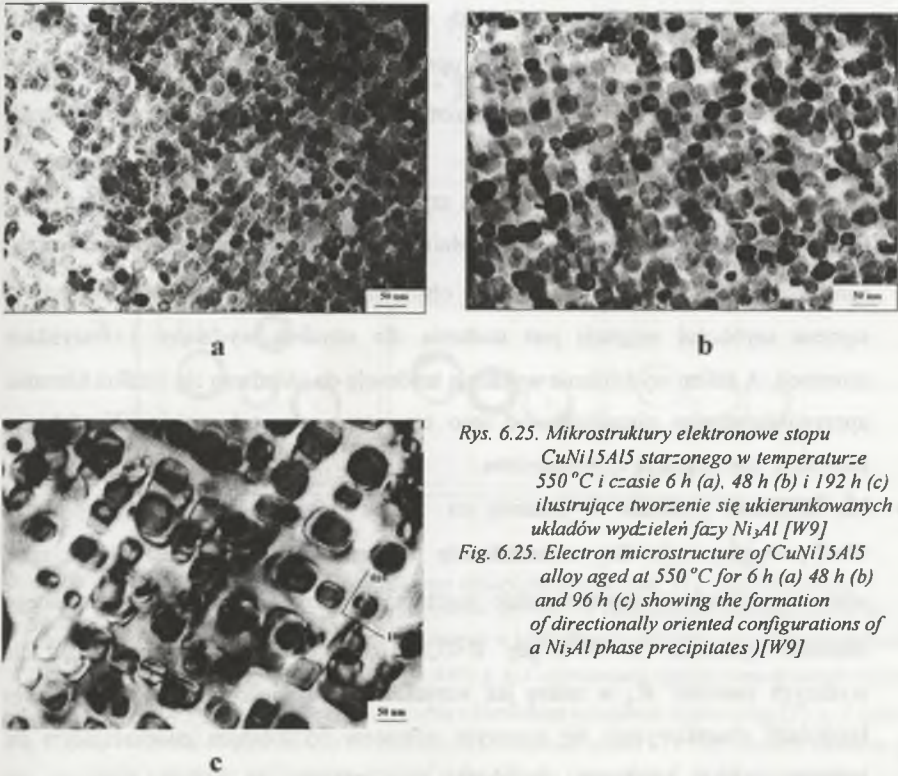
Rys. 6.24. Rzeczywiste kształty wydzieleń koherentnych obserwowane w procesie koagulacji fazy  $Ni_3Al$  w stopie  $Ni17\%Al$  [66]

Fig. 6.24. Real shapes of coherent precipitates observed during coarsening of a  $Ni_3Al$  phase in  $Ni17\%Al$  alloy [66]

Przedstawione na rys. 6.24 wyniki badań eksperymentalnych potwierdzają taką interpretację wyników.

### 6.2.3. Ukierunkowane układy wydzielen i ich stabilność

Ogólnie znane jest zjawisko ukierunkowywania się, wzdłuż kierunków sprężycie miękkich, modulacji koncentracji, a następnie wydzielen w stopach podlegających przemianie spinodalnej [97 - 98]. Wyniki badań eksperymentalnych autora rozprawy [W9, W38, W41] świadczą jednak o tym, że ukierunkowane układy wydzielen mogą tworzyć się również z wyjściowych układów o przypadkowym rozmieszczeniu wydzielen. Przykład formowania się takiego układu przedstawia rys. 6.25.



Rys. 6.25. Mikrostruktury elektronowe stopu CuNi15Al5 starzonego w temperaturze 550 °C i czasie 6 h (a), 48 h (b) i 192 h (c) ilustrujące tworzenie się ukierunkowanych układów wydzielen fazy Ni<sub>3</sub>Al [W9]  
Fig. 6.25. Electron microstructure of CuNi15Al5 alloy aged at 550 °C for 6 h (a) 48 h (b) and 96 h (c) showing the formation of directionally oriented configurations of a Ni<sub>3</sub>Al phase precipitates [W9]

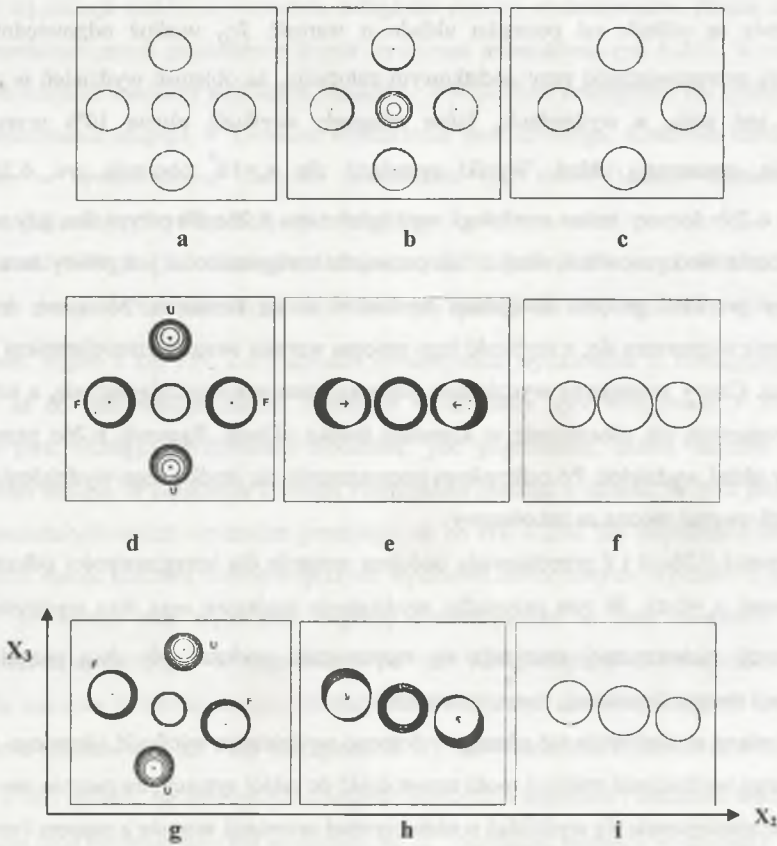
Wydzielenia, początkowo przypadkowo rozmieszczone (rys. 6.25a), wykazują tendencję do wzrostu i migracji wzdłuż wybranych kierunków (rys. 6.25b), formując w wyniku regularną sekwencję wydzielen wzdłuż kierunków  $\langle 100 \rangle$ . Podobne zmiany morfologii wydzielen obserwowano w pracy [82].



Wyjaśnienie tego efektu można znaleźć w pracach [61-63, 99-101]. Analiza wzajemnego oddziaływania dwóch wydzieli sferycznych o promieniu  $r_1$  i  $r_2$  w układzie anizotropowym (anizotropię wyrażono tetragonalnością parametru niedopasowania sieci osnowy i wydzielenia  $t_e$ ), odległych od siebie o wartość  $L$  i ułożonych względem siebie tak, że tworzą kąt  $\Theta$  z osią tetragonalności, wykazała, że [61]:

- W przypadku dodatnich wartości parametru  $t_e$  energia oddziaływania sprężystego jest ujemna dla wydzieli ułożonych wzdłuż kierunku prostopadłego do osi tetragonalności ( $\Theta = 90^\circ$ ), a dodatnia, gdy są one ułożone równoległe do tego kierunku ( $\Theta = 0^\circ$ ). Wartość dodatniego oddziaływania jest prawie dwa razy większa od oddziaływania ujemnego. A zatem układy wydzieli w płaszczyznach prostopadłych do osi tetragonalności są energetycznie uprzywilejowane. Gdy wartość parametru  $t_e$  jest ujemna, sytuacja odwraca się i ułożeniem uprzywilejowanym staje się ułożenie równoległe do osi tetragonalności.
- Orientacja wydzieli ma wpływ na ich szybkość wzrostu i migracji. W większości przypadków większe wydzielenie rośnie kosztem mniejszego. Dla orientacji sprężysto uprzywilejowanej ( $\Theta = 90^\circ$ ) obserwuje się proces odwrotny. Składowa styczna szybkości migracji jest dodatnia dla obydwu wydzieli i wszystkich orientacji. A zatem wydzielenia wykazują tendencję do układania się wzdłuż kierunku uprzywilejowanego niezależnie od tego czy rosną, czy też maleją. Zjawisko to nazywane jest migracją systematyczną.
- Na szybkość wzrostu wydzieli ma wpływ względna wielkość wydzieli  $R = (r_1 - r_2)/(r_1 + r_2)$ . Gdy odkształcenie niedopasowania sieci jest równe zero, większe wydzielenie zawsze rośnie kosztem mniejszego. Dla uprzywilejowanego ułożenia wydzieli ( $\Theta = 90^\circ$ ), gdy  $R < 0,35$ , ma miejsce ujemna koagulacja. Dla wyższych wartości  $R$ , w miarę jak wzrasta różnica wielkości wydzieli, proces koagulacji charakteryzuje się typowym wzrostem wywołanym zwiększającym się efektem dyfuzji kapilarnej. Szybkości tego procesu są jednak mniejsze niż w przypadkach klasycznego wzrostu, co oznacza, że oddziaływanie sprężyste spowalnia ten proces. Efekt wzrostu wydzieli o orientacji niekorzystnej ( $\Theta = 0^\circ$ ) jest zdecydowanie silniejszy, co oznacza, że większe wydzielenie rośnie kosztem mniejszego z szybkością znacznie większą niż w procesie kontrolowanym wyłącznie efektem kapilarnym.

Opierając się na przedstawionych wynikach poddano analizie symulacyjnej proces koagulacji w układzie złożonym z pięciu wydzieli (rys. 6.26).



Rys. 6.26; a - Wyjściowa konfiguracja analizowanego układu pięciu wydzieli, b i c - czasowe zmiany w konfiguracji wydzieli  $\neq$  rys. a dla przypadku, gdy wartość odkształcenia niedopasowania sieci,  $\epsilon$ , lub  $t_e$  jest równa zero, d, e i f - czasowe zmiany w konfiguracji wydzieli  $\neq$  rys. a dla tetragonalności odkształcenia niedopasowania sieci  $t_e = 0,05$ ; g, h, i - symulowany rozwój w czasie układu wydzieli  $\neq$  rys. a, obróconego wokół osi  $X_1$ , zgodnie z kierunkiem wskazówek zegara o kąt  $15^\circ$ ;  $t_e = 0,05$  [61]

Fig. 6.26; a - The initial configuration of the analyzed five-precipitate system b i c - the temporal evolution of the initial precipitate configuration depicted in fig. a for the cases when  $\epsilon$  or  $t_e$  is equal zero, d, e i f - the temporal evolution of the initial precipitates configuration depicted in fig. a with tetragonal misfitting  $t_e = 0,05$ ; g, h, i - the temporal evolution of the initial precipitates configuration depicted in fig. a when the precipitates are rotated  $15^\circ$  clockwise around  $X_1$ ;  $t_e = 0,05$  [61]

Wyjściową konfigurację tych wydzieli przedstawiono na rys. 6.26a. Środki tych wydzieli leżą w płaszczyźnie  $X_2 - X_3$ , a oś  $X_3$  jest osią tetragonalności odkształcenia

niedopasowania sieci. Promień środkowego wydzielenia wynosi  $r_1$ , a jego środek znajduje się w początku układu współrzędnych. W stanie wyjściowym  $r_1 = 0,9r_0$ , a zewnętrzne wydzielenia są odległe od początku układu o wartość  $3r_0$  wzdłuż odpowiednich osi. Symulację przeprowadzono przy dodatkowym założeniu, że objętość wydzieleni w procesie wzrostu jest stała, a wydzielenia, które osiągnęły wielkość równą 10% przeciętnego promienia, opuszczają układ. Wyniki symulacji dla  $r_0 = 10^4$  obrazują rys. 6.26 (b-f). Rysunek 6.26b dotyczy zmian morfologii wydzieleni z rys. 6.26a dla przypadku, gdy wielkość odkształcenia niedopasowania sieci  $\varepsilon$  lub parametru tetragonalności jest równy zeru. Jest to klasyczny przykład procesu koagulacji wydzieleni drogą kapilarną. Mniejsze, środkowe wydzielenie rozpuszcza się, a szybkość tego procesu wzrasta wraz ze zmniejszaniem się jego promienia. Cztery zewnętrzne wydzielenia rosną kosztem rozpuszczającego się, a ich środki masy przesuwiają się nieznacznie w kierunku środka układu. Rysunek 6.26c przedstawia końcowy układ wydzieleni. Po całkowitym rozpuszczeniu się środkowego wydzielenia proces koagulacji uważać można za zakończony.

Rysunki 6.26c,d i f przedstawiają podobną sytuację dla tetragonalności odkształcenia sieci równej  $t_\varepsilon = 0,05$ . W tym przypadku wydzielenie środkowe oraz dwa wydzielenia (U) o orientacji niekorzystnej zaczynają się rozpuszczać, podczas gdy dwa pozostałe (F), o orientacji uprzywilejowanej, rosną ich kosztem.

W miarę zmniejszania się górnego i dolnego wydzielenia wielkość ujemnego wzrostu środkowego wydzielenia maleje i może nawet dojść do takiej sytuacji, że zacznie ono rosnać. Szybkość zmniejszania się wydzieleni o niekorzystnej orientacji wzrasta z czasem i mogą one ulec całkowitemu rozpuszczeniu. W czasie tego procesu odległości między środkami wydzielenia środkowego i nieuprzywilejowanego wzrastają, zaś pomiędzy wydzieleniem środkowym i uprzywilejowanym maleją. A zatem w procesie tym ma miejsce migracja wydzieleni. Wielkość i kierunek tej migracji na omawianym rysunku oznaczono strzałkami.

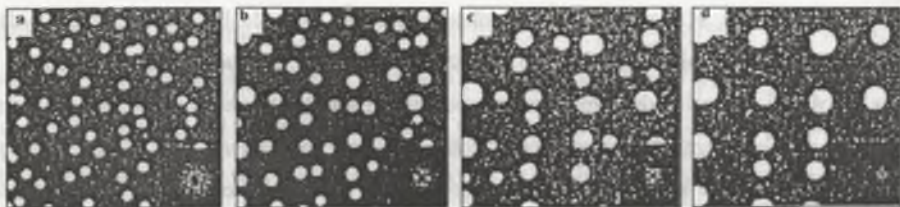
Opisane zachowanie się wydzieleni można zrozumieć analizując ich oddziaływania sprężyste. Oddziaływanie sprężyste pomiędzy wydzieleniem środkowym i wydzieleniem U jest dodatnie i większe co do bezwzględnej wartości od oddziaływania pomiędzy wydzieleniem centralnym i wydzieleniem F. To oddziaływanie dominuje w początkowych stadiach procesu powodując powolne rozpuszczanie się wydzielenia środkowego. W miarę jak wydzielenia U maleją, dodatnia energia oddziaływania pomiędzy wydzieleniem środkowym i wydzieleniami U zmniejsza się. Może wówczas zaistnieć sytuacja, że dominująca staje się ujemna energia oddziaływania pomiędzy wydzieleniem środkowym



i wydzieleniami F i wydzielenie środkowe zaczyna rosnąć. Proces migracji wydzielen odzwierciedla również tendencję do obniżania się energii oddziaływania sprężystego, gdyż wielkość tej energii maleje ze wzrostem odległości między wydzieleniami. Proces dalszych zmian morfologicznych pozostałych trzech wydzielen przedstawia rys. 6.25e. Wewnętrzne wydzieleni rośnie kosztem większych sąsiadów. Wydzielenia zewnętrzne nie tylko maleją, lecz równocześnie migrują w kierunku wydzielenia wewnętrznego. Końcową konfigurację wydzielen w symulowanym procesie przedstawia rys. 6.25f. Należy zaznaczyć, że konfiguracja ta nie jest konfiguracją równowagową.

Rysunki 6.26g,h oraz i odzwierciedlają proces koagulacji dla przypadku, gdy układ wydzielen z rys. 6.26a jest dodatkowo obrócony wokół osi  $X_1$  zgodnie z kierunkiem wskazówek zegara o kąt  $15^\circ$ . Zorientowane niekorzystnie wydzielenia U zmniejszają swoją objętość aż do całkowitego zaniku, natomiast wydzielenia uprzywilejowane F rosną ich kosztem (rys. 6.26g). Wydzieleni środkowe, jak poprzednio, zanim zaczną rosnąć, początkowo maleje. Wydzielenia U mogą ewentualnie zniknąć z układu. W tym przypadku, wzrost pozostałych trzech wydzielen przebiega jak na rys. 6.25h. Jak poprzednio środkowe wydzieleni rośnie kosztem dwóch większych wydzielen zewnętrznych. Rysunki te pokazują również, że środki mas wydzielen migrują systematycznie w celu obniżenia energii oddziaływania sprężystego. Wydzielenia U na rys. 6.26g migrują w ten sposób, by dla obniżenia wartości dodatniej energii oddziaływania zwiększyć zarówno odległość względem wydzielenia środkowego, jak i kąt względem osi  $X_3$ . Równocześnie wydzielenia F zmieniają pozycje w taki sposób, by zmniejszyć odległość między ich środkami i środkiem wydzielenia centralnego oraz by zwiększyć kąt względem osi  $X_3$ . Szybkość migracji wydzielen F wzrasta po całkowitym rozpuszczeniu wydzielen U. Końcowy układ wydzielen pokazany na rys. 6.26i wskazuje, że w wyniku migracji wydzielen kąt pomiędzy wydzieleniami F i osią  $X_2$  został zmniejszony z  $15^\circ$  do około  $7^\circ$ .

Symulację procesu koagulacji wydzielen w płaskich układach wielowydzieleniowych o przypadkowym ich wyjściowym rozłożeniu przeprowadzono w [63, 102–104]. Podobnie jak poprzednio stwierdzono selektywny wzrost i translacyjny ruch wydzielen, szczególnie wyraźny w układach o dużej wyjściowej gęstości wydzielen (rys. 6.27).



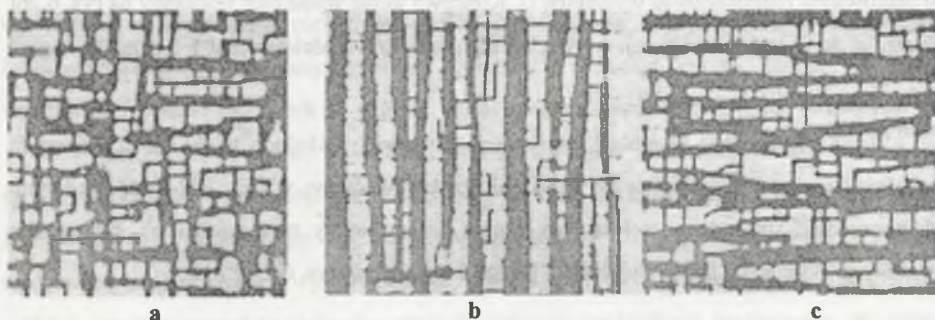
Rys. 6.27. Przegrupowanie statystycznie rozłożonych wydzielen w procesie ich wzrostu i koagulacji w polu wzajemnego oddziaływania sprężystego ( $B^* = 0,25$ ,  $t^* = 2, 200, 500$  i  $1000$  odpowiednio dla a, b, c i d (parametry  $B^*$  i zdefiniowano w rozdziale 6.2.4,  $t^*$  - czas symulacji (w jednostkach niemianowanych)) [63]

Fig. 6.27. Rearrangement of statistically distributed precipitates in the strain-induced growth and coarsening processes ( $B^* = 0,25$ ,  $t^* = 2, 200, 500$  i  $1000$  for a, b, c and d respectively (parameters  $B^*$  are defined in a chapter 6.2.4,  $t^*$  - simulation time (non - dimensional units)) [63]

Wydzielena, początkowo chaotycznie rozmieszczone (rys. 6.27a), wykazują tendencję do wzrostu i migracji wzdłuż wybranych kierunków (6.27b). W wyniku powstają regularne układy wydzielen wzdłuż kierunków  $\langle 10 \rangle$  (rys. 6.27c), a w konsekwencji, w wyniku ich selektywnej koagulacji tworzy się podsieć wydzielen (rys. 6.27d).

Należy zaznaczyć, że symulację procesów przeprowadzono przy założeniu stałego, sferycznego kształtu wydzielen. W badaniach eksperymentalnych autora (rys. 6.25) nie potwierdzono tego. Najczęściej tworzeniu się regularnych układów wydzielen towarzyszy zmiana kształtu wydzielen ze sferycznych do sześciennych.

Morfologia wydzielen fazy  $\gamma'$  w stopach Ni-Al może się drastycznie zmienić pod wpływem zastosowanego w procesie wydzielenia odkształcenia sprężystego [83, 84].



Rys. 6.28. Rozwój mikrostruktury pod działaniem odkształcenia sprężystego [84]; a - bez odkształcenia, b - odkształcenie rozciągające, c - odkształcenie ściskające

Rys. 6.28. Precipitations morphology developed under applied strains [84]; a - in the absence of stresses, b - tensile strain, c - compressive strain

Rysunek 6.28a przedstawia przykładową, symulowaną morfologię wydzieleni uzyskaną w procesie wydzielenia w materiale bez odkształceń zewnętrznych, zaś rys. 6.28b i c przedstawiają odpowiednio morfologie uzyskane z zastosowaniem zewnętrznych odkształceń rozciągających i ściskających.

Gdy brak jest naprężeń zewnętrznych, odkształcenie przemiany jest odkształceniem czysto dylatacyjnym ( $\varepsilon_{ij}^0 = \varepsilon_0 \delta_{ij}$ ), dającym w efekcie sześcienny kształt wydzieleni. Zastosowanie jednoosiowego odkształcenia sprężystego wzdłuż osi Y powoduje wprowadzenie odkształcenia  $\Delta\varepsilon_{yy} > \Delta\varepsilon_{xx}$ , powodując, że odkształcenie przemiany  $\varepsilon_{yy}^* > \varepsilon_{xx}^*$ . W konsekwencji ma miejsce tetragonalny wzrost wydzieleni z wydłużeniem wzdłuż osi Y. Zastosowanie naprężenia ściskającego powoduje, że  $\varepsilon_{yy}^* < \varepsilon_{xx}^*$  i w konsekwencji wydzielenia są wydłużone w kierunku prostym do kierunku osi Y.

#### 6.2.4. Bifurkacja kształtu wydzieleni w procesie koagulacji

Rzeczywiste struktury dwufazowe zawierają dużą ilość wydzieleni. Stanu energetycznego w takim układzie nie można w prosty sposób oszacować, szczególnie ze względu na trudność wyznaczenia energii oddziaływania pomiędzy wydzieleniami. Z tego powodu do opisu struktury dwufazowej najczęściej stosowany jest układ złożony z dwóch wydzieleni. W pracach [60, 46] wyznaczona została całkowita energia układu zawierającego dwa sferyczne wydzielenia:  $\alpha$  (o promieniu  $r_\alpha$  i objętości  $V_\alpha$ ) oraz  $\beta$  (o promieniu  $r_\beta$  i objętości  $V_\beta$ ), oddzielonych od siebie na odległość  $L$ . Obliczenia te przeprowadzono przy założeniu, że względne rozmiary tych wydzieleni zmieniają się, a całkowita objętość  $V = (V_\alpha + V_\beta)$  pozostaje stała. Do opisu względnych rozmiarów wydzieleni zastosowano zdefiniowany w podrozdziale 6.2.3 parametr  $R$ . Jego wielkość mieści się w przedziale  $|R| \leq 1$  (rys. 6.29a). Gdy  $R=0$ , rozmiary wydzieleni  $\alpha$  i  $\beta$  są identyczne. W miarę wzrostu  $R$  od 0 do 1 wydzielenie  $\alpha$  rośnie, a  $\beta$  kurczy się i odwrotnie,  $\alpha$  kurczy się, a  $\beta$  rośnie w miarę jak  $R$  maleje. Gdy  $R = \pm 1$ , to tylko jedno z nich występuje osiągając promień  $\sqrt[3]{2V}$ .

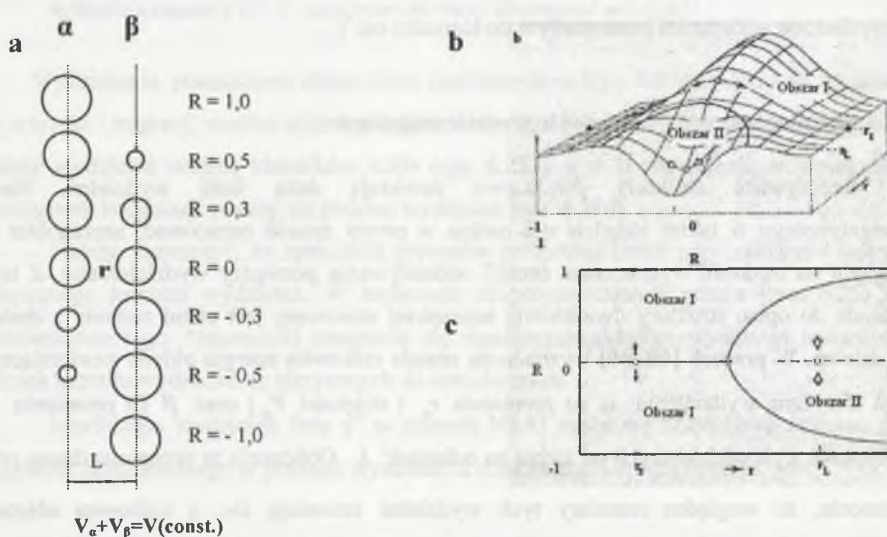
Przy takich założeniach analiza bifurkacyjna sprowadza się do określenia zmian wartości funkcji całkowitej energii  $E_c = E_{spr} + E_{gr} + E_{oddz}$  ze zmianą wartości parametru  $R$ . Przedstawiona w pracach [46, 105] teoria bifurkacyjna pozwala wyjaśnić specyficzne zmiany morfologiczne wydzieleni koherentnych, jednakże ze względu na przyjęte uproszczenia



modelowe może ona być stosowana wyłącznie do układów osnowa - wydzielanie, w których wydzielania są sprężyste „miększe” od osnowy. Układy takie dalekie są od rzeczywistych układów stopowych.

Rozwinięcie tej teorii, umożliwiające zastosowanie jej do rzeczywistych układów stopowych, uwzględniła anizotropowość układu [45, 65, 106]. Analizowany w ramach tej teorii model dwuwydzieleniowy zakłada sprężyste anizotropową osnowę oraz różne parametry sieci oraz stałe sprężyste osnowy i wydzieleń.

Zmiany całkowitej energii  $E_c = E_{spr} + E_{gr} + E_{oddz}$  pary wydzieleń w takim układzie, w funkcji  $r$  i  $R$ , przedstawia schematycznie rys. 6.27b. Diagram bifurkacyjny (rys. 6.27c) jest rzutem powierzchni energii z rys. 6.27b na płaszczyznę  $r - R$ .



Rys. 6.29. Schemat zmian parametru  $R$  ze zmianą wielkości wydzieleń (a) [106], ilustracja stanu energetycznego (b) oraz diagram bifurkacyjny (c) pary koherentnych wydzieleń [45]. Diagram bifurkacyjny uzyskano poprzez projekcję powierzchni energii z rys. (b) na płaszczyznę  $r - R$

Fig. 6.29. Schematic diagram illustrating changes of the  $R$  parameter with a change of precipitate sizes (a) [106], energy state (b) bifurcation diagram (c) of a pair of coherent precipitates [45]. The bifurcation diagram has been obtained by projecting the energy surfac (b) onto  $r - R$  plane

Wyniki przeprowadzonej analizy wykresów bifurkacyjnych dla takich przypadków (rys. 6.29) pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

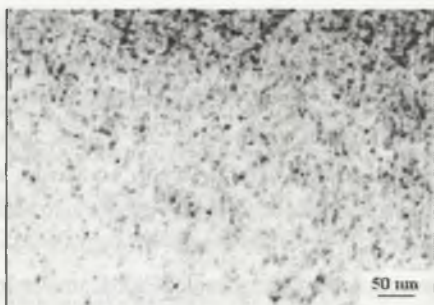
- Gdy  $r$  jest małe, układ wydzieleń znajduje się w obszarze, w którym dominuje energia granicy międzyfazowej. W tym przypadku dla  $R=0$  układ posiada energię maksymalną, podczas gdy układy, w których  $R=\pm 1$ , są układami o energiach minimalnych. Całkowita energia obniża się w miarę jak wartość  $R$  zmienia się od  $R=0$  do  $R=\pm 1$ .

W obszarze tym, zgodnie z teorią LSW lub jej modyfikacjami, większe wydzielenia mogą rosnać kosztem mniejszych.

- Jeżeli w wyniku koagulacji  $r$  staje się odpowiednio duże, stan energetyczny układu wydzielen jest wewnątrz obszaru, w którym dominuje energia sprężysta. W takim przypadku układ osiąga minimalny stan energetyczny dla  $R=0$ , co oznacza, że całkowita energia zmniejsza się w kierunku  $R=0$ . Minimum energii dla  $R=0$  jest związane z energią oddziaływania sprężystego. W obszarze tym w celu obniżenia stanu energetycznego mniejsze wydzielenia mogą rosnać kosztem większych. To zjawisko jest sprzeczne z teorią LSW i jej modyfikacjami.
- Gdy analizowane wydzielenia są oddzielone od siebie na znaczną odległość, maksymalna energia całkowita odpowiada układowi wydzielen, dla którego  $R=0$ , zaś minimalna związana jest z układami, w których  $R=\pm 1$ . W tych przypadkach większe wydzielenie może rosnać kosztem mniejszego wydzielenia aż do jego całkowitego rozpuszczenia.
- Gdy odległość między cząstkami jest mniejsza, na krzywej energii tworzą się maksima energii dla pewnych pośrednich wartości  $R$  i lokalne minimum dla  $R=0$ . Krzywa taka jest wynikiem kompensacji energii oddziaływania sprężystego przez energię powierzchniową w centralnej części  $R$ .
- Z dalszym spadkiem wartości  $L$  lokalne minimum energii przechodzi w minimum bezwzględne. Pojedyncze wydzielenie o wartości  $R=\pm 1$  staje się wtedy metastabilne, zaś para wydzielen o jednakowych rozmiarach staje się bezwzględnie stabilna.

#### 6.2.5. Zmiany morfologii wydzielen w procesach starzenia stopów Cu-Ni-Al i Cu-Ni-Zn-Al

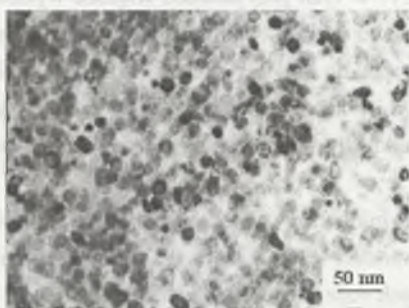
Badania przeprowadzone zostały przez autora i dotyczą procesu koagulacji wydzielen w stopach CuNi15Al5 i CuZn8Ni16Al5 [W13, W36, W41]. W stopie CuNi15Al5 faza Ni<sub>3</sub>Al wydziela się z przesyconego roztworu stałego Cu-Ni-Al, zaś w stopie CuZn8Ni16Al5 z przesyconego roztworu stałego Cu-Zn-Ni-Al. Ponieważ cynk nie rozpuszcza się w wydzieleniach fazy Ni<sub>3</sub>Al ani nie tworzy z pozostałymi składnikami stopowymi innych związków międzymetalicznych, to w wyniku wzrostu parametru sieci osnowy, wzrasta energia odkształcenia sprężystego w granicy rozdziału osnowa-wydzielenie oraz energia oddziaływania sprężystego wydzielen przy stałej wartości zmian energii swobodnej chemicznej. Wskutek tego w badaniach można było prześledzić wpływ zmian wartości tych energii na proces wzrostu i koagulacji wydzielen fazy Ni<sub>3</sub>Al. Badania przeprowadzono na próbkach taśm przesyconych w wodzie z temperatury 900 °C, a następnie starzonych w temperaturze 550 °C w czasie odpowiednio 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384 i 760 godzin. Wyniki badań zestawiono na rys. 6.30-6.39.



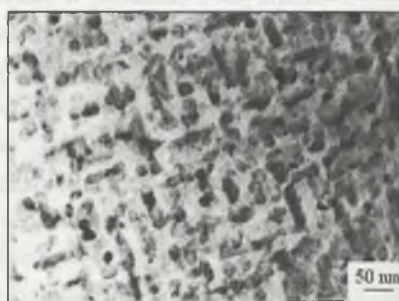
2 godz.



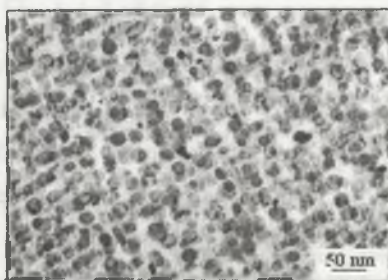
2 godz.



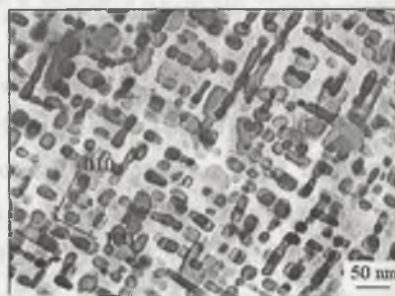
6 godz.



6 godz.



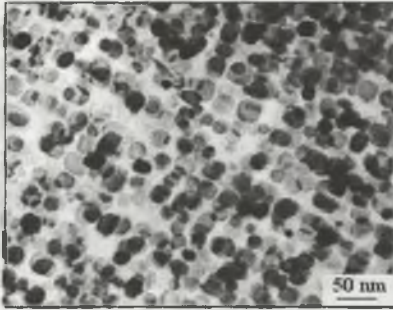
12 godz.



12 godz.

Rys. 6.30. Mikrostruktury elektronowe stopów CuNi15Al5 i CuZn8Ni16Al5 starzonych w temperaturze 550 °C i czasie 2, 6 i 12 h; zmiany morfologii wydzieleni fazy Ni<sub>3</sub>Al w początkowych stadiach starzenia [W41]  
 Fig. 6.30. Electron microstructures of the CuNi15Al5 i CuZn8Ni16Al5 alloys aged at 550 °C for 2, 6 and 12 hrs; morphology changes of the Ni<sub>3</sub>Al phase precipitates in an initial stages of aging process [41]





48 godz.



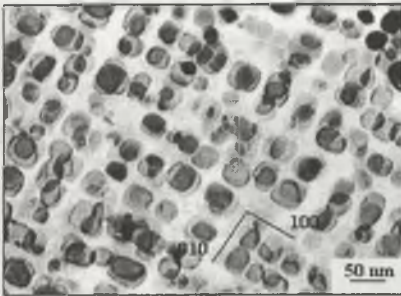
48 godz.



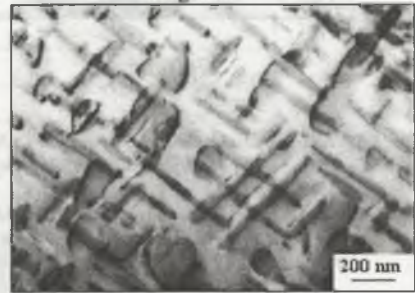
96 godz.



96 godz.



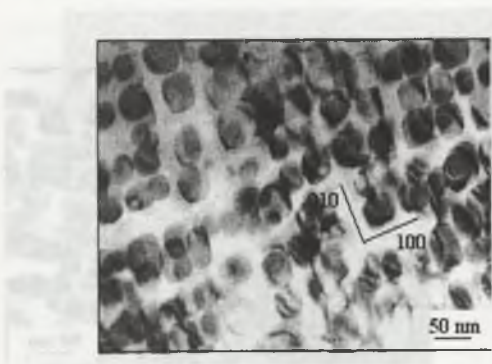
192 godz.



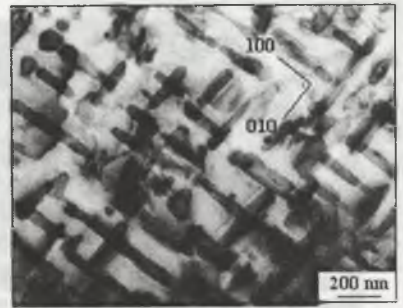
192 godz.

Rys. 6.31. Mikrostruktury elektronowe stopów CuNi15Al5 i CuZn8Ni16Al5 starzonych w temperaturze 550 °C i czasie 48, 96 i 192 h; zmiany morfologii wydzieleni fazy Ni<sub>3</sub>Al w dalszych stadiach starzenia [W41]

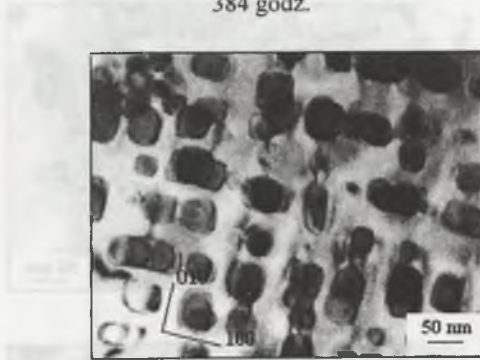
Fig. 6.31. Electron microstructures of the CuNi15Al5 i CuZn8Ni16Al5 alloys aged at 550 °C for 2, 6 and 12 hrs; further morphology changes of the Ni<sub>3</sub>Al phase precipitates [41]



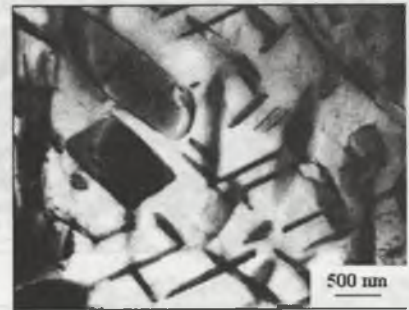
384 godz.



384 godz.



760 godz.

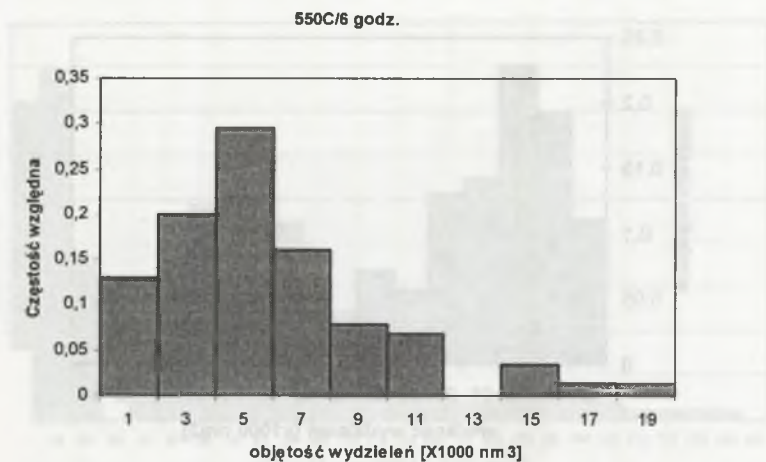


760 godz.

Rys. 6.32. Mikrostruktury elektronowe stopów CuNi15Al5 i CuZn8Ni16Al5 starzonych w temperaturze 550 °C i czasie 384 i 760 h; zmiany morfologii wydzieleni fazy Ni<sub>3</sub>Al w zaawansowanych stadiach starzenia [W41]

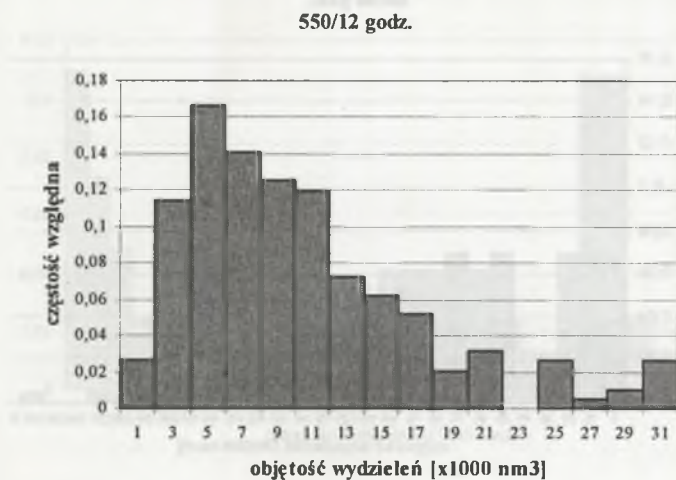
Fig. 6.32. Electron microstructures of the CuNi15Al5 i CuZn8Ni16Al5 alloys aged at 550 °C for 384 and 760 hrs; morphology changes of the Ni<sub>3</sub>Al phase precipitates in advanced stages of aging process [41]

Wyniki badań elektronoptycznych starzonych stopów przedstawiono na rys.6.30-6.32. Zmiany morfologii wydzieleni zachodzące w stopie CuNi15Al5 zestawiono w lewych kolumnach rysunków, zaś ich ilościowe zmiany w postaci rozkładów objętości na rys. 6.33–6.39. Zestawy mikrostruktur w prawych kolumnach rys. 6.30-6.32 dotyczą natomiast zmian morfologii wydzieleni w stopie CuZn8Ni16Al5.



Rys. 6.33. Rozkład objętości wydzielen w stopie CuNi15Al5 po starzeniu w temperaturze 550 °C i czasie 6 h [W41]

Fig. 6.33. Precipitates volume distribution in the CuNi15Al5 alloy aged at 550 °C for 6 hrs [41]

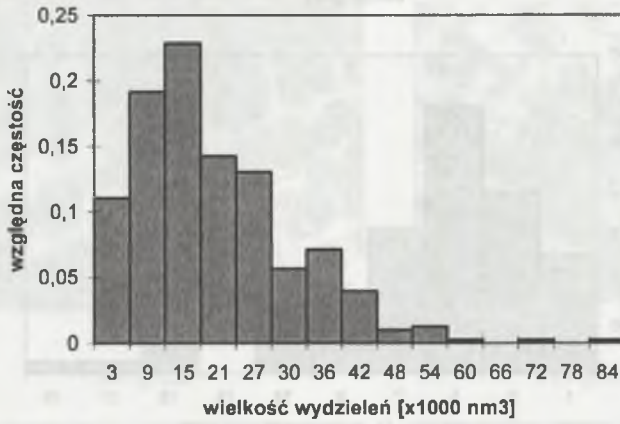


Rys. 6.34. Rozkład objętości wydzielen w stopie CuNi15Al5 po starzeniu w temperaturze 550 °C i czasie 12 h [W41]

Fig. 6.34. Precipitates volume distribution in the CuNi15Al5 alloy aged at 550 °C for 12 hrs [41]



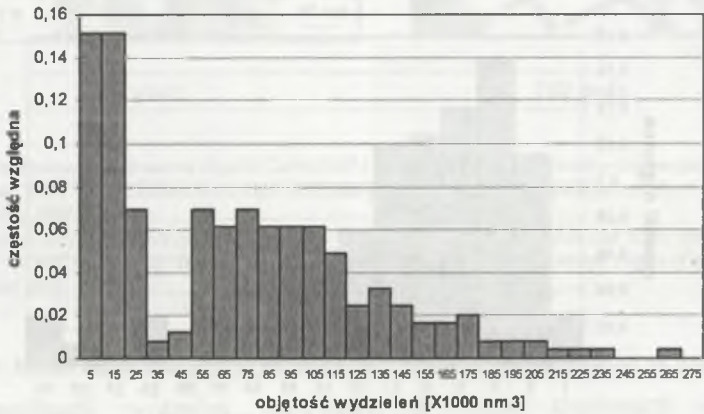
550 C/48 godz.



Rys. 6.35. Rozkład objętości wydzieliń w stopie CuNi15Al5 po starzeniu w temperaturze 550 °C i czasie 48 h [W41]

Fig. 6.35. Precipitates volume distribution in a CuNi15Al5 alloy aged at 550 °C for 48 hrs [41]

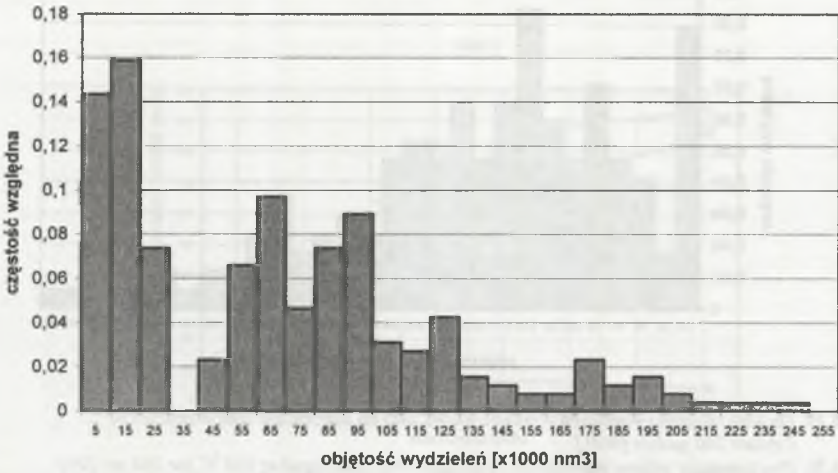
550/96 godz.



Rys. 6.36. Rozkład objętości wydzieliń w stopie CuNi15Al5 po starzeniu w temperaturze 550 °C i czasie 96 h [W41]

Fig. 6.36. Precipitates volume distribution in a CuNi15Al5 alloy aged at 550 °C for 96 hrs [41]

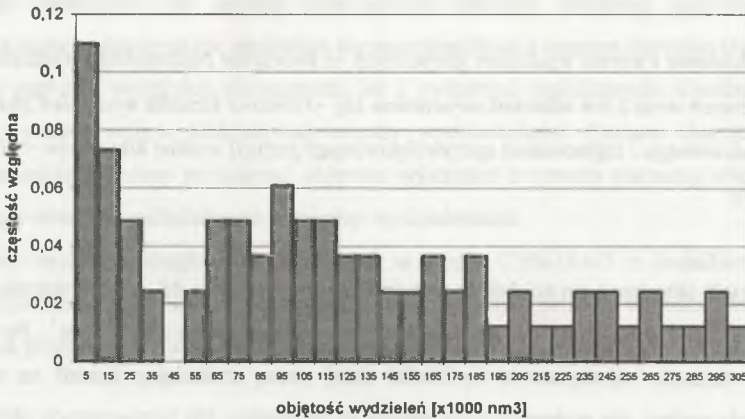
550/192 godz.



Rys. 6.37. Rozkład objętości wydzieli w stopie CuNi15Al5 po starzeniu w temperaturze 550 °C i czasie 192 h [W41]

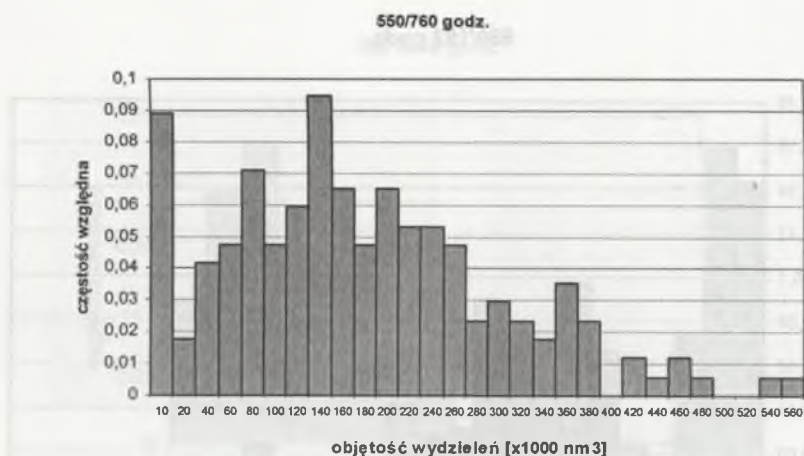
Fig. 6.37. Precipitations volume distribution in a CuNi15Al5 alloy aged at 550 °C for 192 hrs [41]

550/384 godz.



Rys. 6.38. Rozkład objętości wydzieli w stopie CuNi15Al5 po starzeniu w temperaturze 550 °C i czasie 384 h [W41]

Fig. 6.38. Precipitates volume distribution in a CuNi15Al5 alloy aged at 550 °C for 384 hrs [41]



Rys. 6.39. Rozkład objętości wydzielen w stopie CuNi15Al5 po starzeniu w temperaturze 550 °C i czasie 760 godzin [W41]

Fig. 6.39. Precipitations volume distribution in a CuNi15Al5 alloy aged at 550 °C for 760 hrs [41]

Jak wynika z zamieszczonych rysunków, proces rozpadu przesyconego roztworu stałego stopu CuNi15Al5 podczas jego starzenia w temperaturze 550 °C rozpoczyna się wydzieleniem koherentnych wydzielen sferycznych. W miarę postępu procesu wydzielenia te rosną, a ich zmiany morfologiczne zachodzą według schematu:

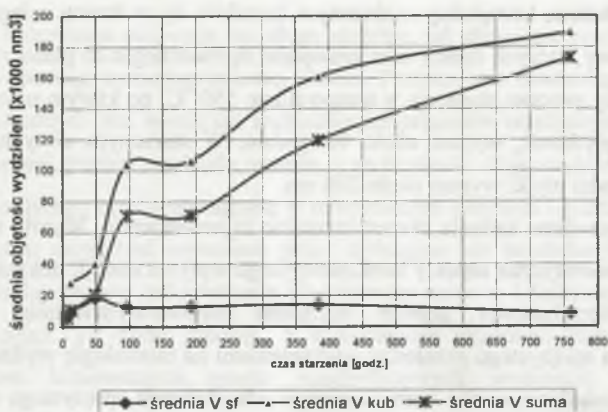
*zarodkowanie i wzrost wydzielen sferycznych → tworzenie podstruktury wydzielen sferycznych wraz z ich ukierunkowywaniem się → zmiana kształtu wydzielen sferycznych do sześciennego i zajmowania uprzywilejowanych pozycji wzdłuż kierunków <100> osnowy*

Kształt sferyczny wydzielen pozostaje stabilny do około 48 godzin starzenia. Po tym czasie starzenia przeciętna objętość wydzielen wynosi około  $2 \times 10^4 \text{ nm}^3$ . Po dłuższych czasach starzenia największe z wydzielen dalej rosną zmieniając kształt na sześcienny, a pozostałe wolno, ale systematycznie maleją aż do zaniku. Na histogramach objawia się to powstaniem dwóch maksimów częstości (rys. 6.36-6.39). Wraz ze wzrostem czasu starzenia przesuwiają się one w stronę mniejszych wartości objętości (dotyczy wydzielen sferycznych) lub wyższych (dotyczy wydzielen o kształcie sześciennym). Należy przy tym zaznaczyć, że spektrum objętości wydzielen sześciennych początkowo poszerza się (odchylenie standardowe rośnie) i dopiero po bardzo długich czasach starzenia wartość odchylenia



standardowego stabilizuje się na niższym poziomie świadcząc o ujednorodnianiu się wielkości tych wydzieli.

550 C



Rys. 6.40. Zmiana średniej objętości wydzieli fazy  $Ni_3Al$  z czasem starzenia stopu  $CuNi15Al15$  w temperaturze  $550^{\circ}C$  [W41]

Fig. 6.40. Change of an average volume of  $Ni_3Al$  phase precipitates with aging time in the  $CuNi15Al15$  alloy aged at  $550^{\circ}C$  [W41]

Należy zaznaczyć, że zmiany przeciętnych wartości objętości indywidualnych wydzieli z czasem starzenia nie zmieniają się monotonicznie z czasem starzenia (rys. 6.40). Dotyczy to zarówno wydzieli sferycznych, jak i wydzieli sześciennych. Uwidacznia się przy tym wyraźny wpływ oddziaływań między wydzieleniami. Zmiana charakterystyki krzywej obrazującej zmiany przeciętnej objętości wydzieli z czasem starzenia wskazuje na przyciągający charakter oddziaływań pomiędzy wydzieleniami.

Zmiany cech morfologicznych wydzieli w stopie  $CuNi15Al15$  z dodatkiem cynku obrazują prawie kolumny rysunków 6.30. – 6.32. W stopie tym procesy wzrostu i koagulacji wydzieli są przesunięte w stronę krótszych czasów starzenia i przebiegają według schematu:

zarodkowanie i wzrost wydzieli sferycznych → tworzenie podstruktury wydzieli sferycznych wraz z ich ukierunkowywaniem się → zmiana kształtu na sześcienny i dalsze ukierunkowywanie się wzdłuż  $\langle 100 \rangle$  → koalescencja wydzieli sześciennych i tworzenie wydłużonych kompleksów o złożonym kształcie → formowanie wydzieli płytkowych z tendencją do ich fragmentacji

Podobnie jak w stopie CuNi15Al5 rozpad przesyconego roztworu stałego rozpoczyna się zarodkowaniem sferycznych wydzieleni koherentnych. Wydzielenia te bardzo szybko zajmują pozycje uprzywilejowane wzdłuż kierunków  $\langle 100 \rangle$  osnowy i stają się niestabilne zmieniając swój kształt na sześcienny. Wydzielenia ułożone blisko siebie ulegają koalescencji i tworzą wydłużone kompleksy o złożonym kształcie, by w końcu osiągnąć równowagowy kształt płytkowy, których ściany oraz krawędzie są równoległe do płaszczyzn  $\{100\}$  osnowy. Czas krytyczny procesu starzenia w temperaturze  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , po którym uzyskuje się wyłącznie wydzielenia płytkowe, wynosi około 96 godzin. W starzonym w tych warunkach stopie długość krawędzi płytki wynosi około 200 nm.

Przedstawione badania eksperymentalne są nowatorskie. Wyniki tych badań w pełni potwierdzają teoretyczne aspekty konkurencyjnego wpływu energii odkształcenia sprężystego energii powierzchniowej granicy rozdziału osnowa-wydzielenie, a także energii oddziaływania sprężystego pomiędzy wydzieleniami na morfologię wydzieleni koherentnych. W stopie z dodatkiem cynku wartość energii odkształcenia sprężystego od indywidualnych wydzieleni oraz energia oddziaływania pomiędzy wydzieleniami jest o około 60% wyższa niż w stopie trójskładnikowym. Ten wzrost wartości energii odkształcenia sprężystego nie powoduje jeszcze zmian morfologii wydzieleni w początkowych stadiach wydzielenia. W obydwu stopach wydzielenia fazy  $\text{Ni}_3\text{Al}$  zarodkują i rosną jako sferyczne, co świadczy o kontroli tego procesu przez energię powierzchniową granicy rozdziału. Wpływ podwyższonej wartości energii odkształcenia sprężystego oraz energii oddziaływania na kształt wydzieleni fazy  $\text{Ni}_3\text{Al}$  w stopie z dodatkiem staje się zauważalny w dalszych stadiach procesu starzenia tego stopu, w miarę jak rośnie objętość wydzieleni i maleje odległość pomiędzy nimi. Kształt wydzieleni kontrolowany jest wówczas energią odkształcenia sprężystego i osiąga, zgodnie z przesłankami teoretycznymi, równowagowy kształt płytkowy.

Z badań tych wynika również wniosek praktyczny. Zmiana wartości energii odkształcenia sprężystego granicy rozdziału osnowa – wydzielenie a przez to i energii oddziaływania sprężystego między wydzieleniami daje dalsze możliwości sterowania morfologią wydzieleni koherentnych, a przez to i własnościami mechanicznymi stopów, przy zachowaniu stałego udziału objętościowego wydzieleni.

## 7. RELAKSACJA NAPRĘŻEŃ OD WYDZIELEŃ KOHERENTNYCH

Wydzielenia koherentne pozostają tak długo stabilne, jak długo nie zostaną zakłócone ogólne warunki równowagi termodynamicznej układu. Przesunięcie równowagi w kierunku wydzielen niekoherentnych jest wynikiem zachodzących procesów relaksacyjnych naprężeń w obszarze koherentnej granicy rozdziału osnowa – wydzielenie. Gdy struktura wydzielenia koherentnego jest strukturą nierównowagową w temperaturze starzenia i niższej, to procesy relaksacyjne naprężeń mogą być wywołane przez dyfuzyjne lub bezdyfuzyjne przemiany fazowe w wydzieleniu, procesy odkształcenia plastycznego osnowy i (lub) wydzielenia, jak też procesy dyfuzyjne. Te same procesy, z wyłączeniem przemian fazowych, sterują relaksacją naprężeń koherentnych granic międzyfazowych wydzielen o strukturze równowagowej.

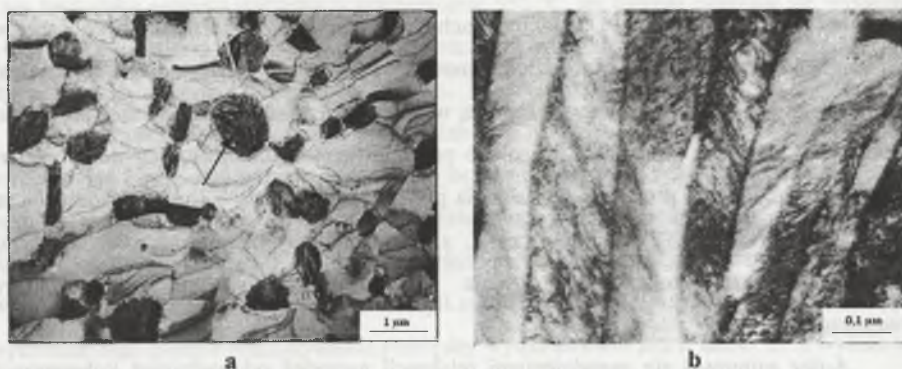
Autor zajmował się zagadnieniami relaksacji naprężeń od wydzielen koherentnych wyłącznie w wyniku przemian bezdyfuzyjnych. Przykłady związane z dyfuzyjną relaksacją naprężeń zaczerpnięto z innych źródeł.

### 7.1. Relaksacja bezdyfuzyjna

W wielu stopach wielofazowych, w tym utwardzanych wydzieleniowo, cząstki drugiej fazy posiadają w temperaturze otoczenia przejściową strukturę nierównowagową. Sytuacja taka występuje np. w omawianych już (rozd. 4) stopach Cu-Cr [4, 5, W7-W9] i Cu-Fe [2, 3, 107, W8, W9] oraz w stopach Cu-Co [6] i Fe-Co-V [W9], w których koherentne wydzielenia chromu, żelaza i kobaltu w osnowie miedzi lub cząstki fazy Fe-Co w osnowie żelaza o strukturze typu A2 posiadają strukturę A1. Cząstki te mogą transformować się do struktury równowagowej typu A2 w wyniku przemiany martenzytycznej, będącej efektem przechłodzenia lub relaksacji energii odkształcenia sprężystego w granicy rozdziału osnowa – wydzielenie poprzez deformację plastyczną. Należy jednak zaznaczyć, że jednoznaczna interpretacja wyników badań przemiany martenzytycznej w wydzieleniach jest znacznie utrudniona przez to, że relaksacja naprężeń a przez to i przemiana mogą wystąpić w trakcie przygotowywania próbek do badań. Może to



mieć miejsce np. w procesach ekstrakcji wydzielen z osnowy stopu lub w procesach ścieniania elektrolitycznego i jonowego. Autor w swojej praktyce badawczej często obserwował takie przypadki. Przykład takiej transformacji przedstawiono na rys. 7.1 [W9]. Widoczne w mikrostrukturze stopu FeCoV cząstki fazy Fe-Co, posiadające w materiale masywnym strukturę typu A1, uległy transformacji do struktury typu A2 w procesie sporządzania cienkich folii dla celów mikroskopii elektronowej.



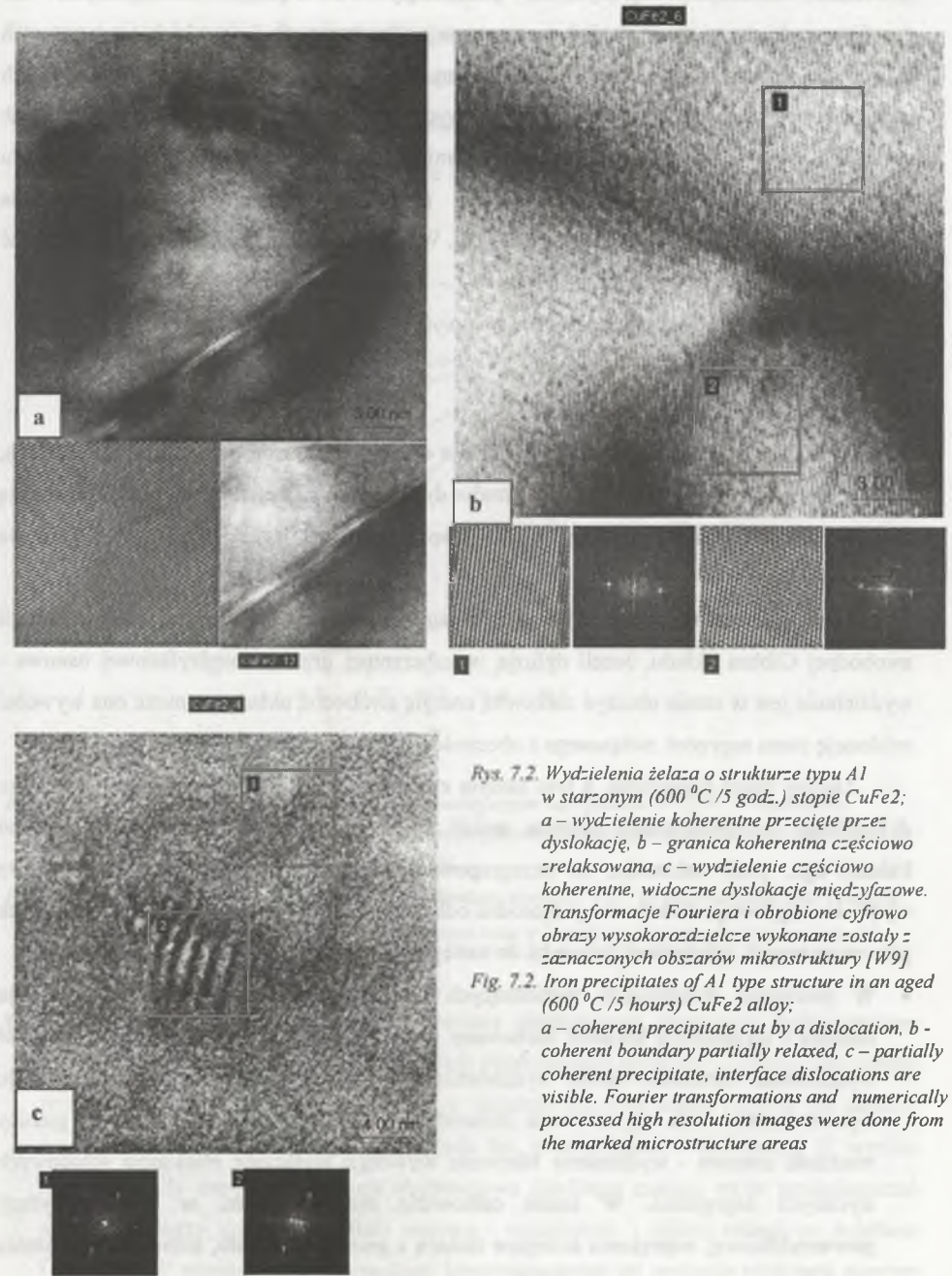
Rys. 7.1. Mikrostruktura stopu Fe-Co-V: a - cząstki fazy Fe-Co o strukturze A1 po transformacji do struktury A2 w procesie sporządzania cienkich folii, b - powiększony obraz cząstki zaznaczonej strzałką na rys. a [W9]

Fig. 7.1. Microstructure of a Fe-Co-V alloy: a-particles of a Fe-Co phase of A1 type structure after transformation to A2 type structure during thin foil preparation, b-higher magnification of a particle marked by arrow in fig. a [W9]

Przemiana martenzytyczna w wydzieleniach zależy od stopnia niedopasowania sieci krystalicznych osnowy i wydzielenia oraz od wielkości wydzielen [35, 108, 109]. Wyniki takie uzyskano w badaniach wydzielen wysokotemperaturowej odmiany kobaltu w brązie kobaltowo-krzemowym [108] oraz wydzielen żelaza w stopie Cu-Fe [35] oraz w stopie Cu-Fe z dodatkiem kobaltu. W pracy [35] stwierdzono, że dopiero wydzielenia o wielkościach bliskich 100 nm podlegają przemianie martenzytycznej. Dodatek kobaltu do tych stopów (rozpuszcza się w wydzieleniach) pozwala na obniżenie krytycznej wielkości wydzielen żelaza podlegających przemianie martenzytycznej do około 20 nm [109].

Przeprowadzone przez autora badania z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej potwierdzają te wyniki [W7, W9]. W małych wydzieleniach żelaza i chromu w osnowie miedzi, rzędu wielkości od kilku do kilkunastu nm (rys. 4.2, 4.4), żadnych objawów przemiany martenzytycznej nie zaobserwowano. Nie miała na to wpływu częściowa

utrata koherencji wydzieliń żelaza (rys. 7.2) [W9], a w przypadku wydzieliń chromu nawet ich ekstrakcja z osnowy [W7, W9].



Rys. 7.2. Wydzielenia żelaza o strukturze typu Al w starzonym (600 °C / 5 godz.) stopie CuFe<sub>2</sub>; a – wydzielenie koherentne przecięte przez dyslokację, b – granica koherentna częściowo zrelaksowana, c – wydzielenie częściowo koherentne, widoczne dyslokacje międzyfazowe. Transformacje Fouriera i obróbenie cyfrowo obrazy wysokorozdzielcze wykonane zostały z oznaczonych obszarów mikrostruktury [W9]

Fig. 7.2 Iron precipitates of Al type structure in an aged (600 °C / 5 hours) CuFe<sub>2</sub> alloy; a – coherent precipitate cut by a dislocation, b – coherent boundary partially relaxed, c – partially coherent precipitate, interface dislocations are visible. Fourier transformations and numerically processed high resolution images were done from the marked microstructure areas

## 7.2. Relaksacja dyfuzyjna

Stan odkształceń sprężystych, pochodzący od naprężeń zewnętrznych lub wewnętrznych, może się zmieniać z czasem w podwyższonych i wysokich temperaturach w wyniku zachodzących procesów dyfuzyjnych. W przypadku stopów utwardzanych wydzieleniowo granice rozdziału osnowa - wydzielenie drugiej fazy stanowią źródła lub ujścia dla atomów i wakancji. Dyfuzyjny strumień atomów i wakancji z granicy rozdziału może wywoływać procesy relaksacyjne powodujące zmiany stanu naprężenia w wydzieleniach, jak też wokół nich [109-112]. W procesach relaksacyjnych mogą odgrywać rolę różne mechanizmy dyfuzji:

- dyfuzja w granicy międzyfazowej osnowa-wydzielenie,
- dyfuzja objętościowa w osnowie stopu,
- dyfuzja w rdzeniach dyslokacji.

Omawiane w niniejszej pracy zagadnienia dotyczą wyłącznie odkształceń sprężystych, stąd też spośród wymienionych mechanizmów dyfuzyjnych szczególne znaczenie odgrywają dyfuzja powierzchniowa wzdłuż granic międzyfazowych oraz dyfuzja objętościowa w osnowie stopu.

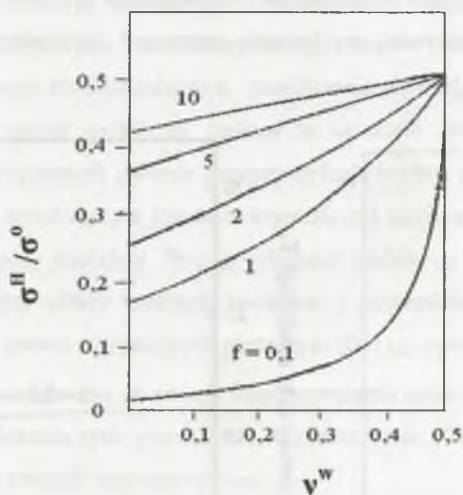
Analizę procesów relaksacyjnych rozpatruje się najczęściej poprzez zmianę energii swobodnej Gibbsa układu. Jeżeli dyfuzja w koherentnej granicy międzyfazowej osnowa - wydzielenie jest w stanie obniżyć całkowitą energię swobodną układu, to może ona wywołać relaksację stanu naprężeń związanego z obecnością tych wydzieleni.

Zmiany stanu naprężenia, a tym samym energii swobodnej Gibbsa, będącej wynikiem dyfuzyjnego przegrupowania atomów wokół wydzielenia, można wyznaczyć z równań Eshelby'ego, przy założeniu, że przegrupowanie atomów wewnątrz lub na zewnątrz wydzielenia generuje dodatkowe jednorodne odkształcenie. Analiza procesów relaksacyjnych przy powyższych założeniach prowadzi do następujących wniosków:

- W procesach dyfuzyjnych zachodzących wyłącznie wzdłuż powierzchni rozdziału osnowa - wydzielenie lokalnie zachowany może zostać stan materii wewnątrz i wokół wydzielenia, natomiast kształt wydzielenia (lub pustki, w którą wydzielenie zostało wprowadzone) może się na trwałe zmienić. W takich przypadkach dyfuzja w granicy rozdziału osnowa - wydzielenie sferyczne wywołuje wyłącznie relaksację składowych stycznych naprężenia. W stanie całkowicie zrelaksowanym, w wyniku dyfuzji powierzchniowej, naprężenia ścinające znikają z granicy rozdziału, natomiast naprężenia



normalne pozostają i są stałe wzdłuż tej powierzchni [109, 110, 112]. Efekt ten jest niezależny od kształtu wydzielenia, typu działającego naprężenia oraz wielkości odkształcenia niedopasowania sieci [110]. Na rysunku 7.3, na przykładzie sferycznego wydzielenia niejednorodnego znajdującego się w jednoosiowym polu naprężeń  $\sigma^0$ , przedstawiono zmiany wartości znormalizowanego naprężenia hydrostatycznego w funkcji  $\nu^w$  oraz  $f = G^w/G^0$  przy założeniu, że  $\nu = 1/3$ . Można zauważyć, że wartość  $\sigma^H/\sigma^0$  jest większa dla układu osnowa - wydzielenie o większym  $f$ , gdy  $\nu^w$  jest małe i jest niezależne od  $f$  dla  $\nu^w = 0,5$ .



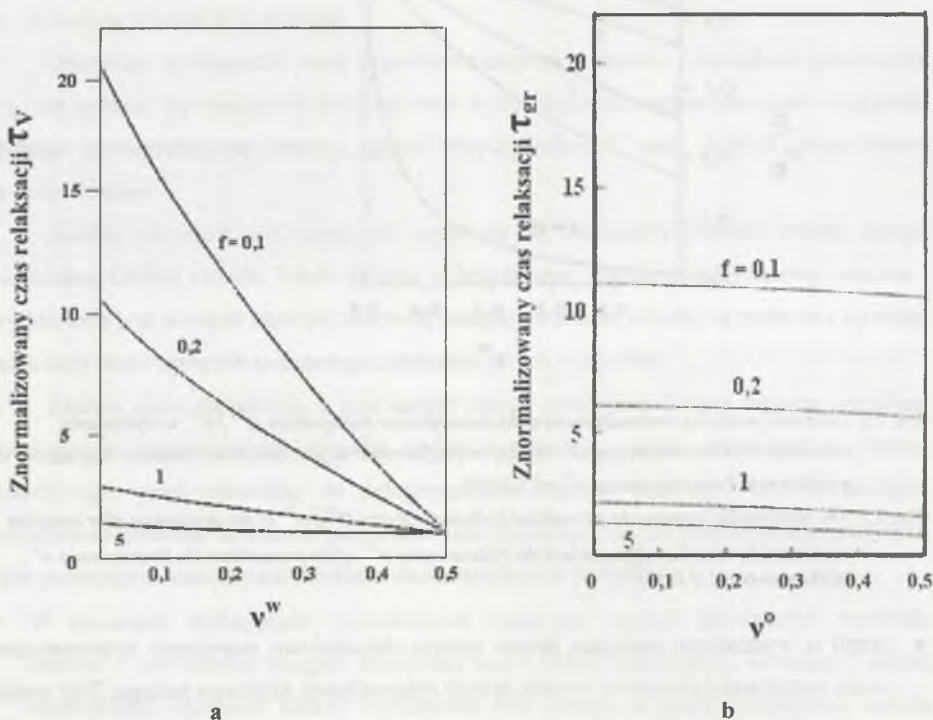
Rys. 7.3. Zależność pomiędzy znormalizowanym, hydrostatycznym naprężeniem  $\sigma^H/\sigma^0$  w wydzieleniu całkowicie zrelaksowanym poprzez dyfuzję międzysfazową a współczynnikiem Poissona wydzielenia  $\nu^w$ ; współczynnik Poissona osnowy  $\nu^0 = 1/3$  [110]

Fig. 7.3. The relationship between the normalized hydrostatic stress  $\sigma^H/\sigma^0$  in the precipitate after complete relaxation by interface diffusion and the Poisson ratio  $\nu^w$  of the precipitate; the Poisson ratio  $\nu^0$  of the matrix is  $1/3$  [110]

- Jeżeli w wydzieleniu zachodzą pewne zmiany objętościowe, naprężenie hydrostatyczne może zostać zrelaksowane w wyniku dyfuzji objętościowej dalekiego zasięgu. Taki proces relaksacyjny jest możliwy, gdyż istnieją w układzie aktywne źródła i ujścia dla atomów i wakacji, takie jak: powierzchnie rozdziału faz, granice ziaren i dyslokacje. W wyniku określonej siły napędowej dyfuzja objętościowa dalekiego zasięgu może przemieszczać atomy pomiędzy granicą rozdziału osnowa - wydzielenie i takimi odległymi źródłami i ujściami. W wyniku tego mechanizmu kontynuowanego po procesie relaksacji poprzez

dyfuzję w granicy międzyfazowej, po całkowitej relaksacji, naprężenie wewnątrz cząstki jest naprężeniem hydrostatycznym o składowej równej składowej hydrostatycznej naprężenia początkowego.

- Kinetyka relaksacji wywołana dyfuzją objętościową dalekiego zasięgu różni się od kinetyki relaksacji poprzez dyfuzję powierzchniową w granicy rozdziálu zależnością czasu relaksacji od wielkości wydzielań. Czas relaksacji  $\tau_v$  jest proporcjonalny do kwadratu a  $\tau_{gr}$  do trzeciej potęgi rozmiaru wydzielenia. Wpływ modułu sprężystości wydzielenia jest także różny;  $\tau_v$  zależy od modułu objętościowego wydzielenia i modułu sprężystości na ścinanie osnowy i jest niezależny od współczynnika Poissona osnowy, zaś  $\tau_{gr}$  zależy od modułów sprężystości na ścinanie osnowy i wydzielenia oraz współczynnika Poissona osnowy.



Rys. 7.4. Zależność pomiędzy (a)-normalizowanym czasem relaksacji  $\tau_v$  i  $v^w$  oraz (b)-normalizowanym czasem relaksacji  $\tau_{gr}$  i  $v^o$  [112]

Fig. 7.4. The relationship between: a - normalized relaxation time  $\tau_v$  and  $v^w$ , b - normalized relaxation time  $\tau_{gr}$  and  $v^o$  [112]

Rysunki 7.4a i 7.4b przedstawiają zmiany znormalizowanych czasów relaksacji  $\tau_v / (r^2 kT / 4GD_v \Omega)$  i  $\tau_{gr} / (r^2 kT / 4GD_v \Omega)$  w funkcji  $\nu^o$  i  $\nu^w$ . Można zauważyć, że przy zachowaniu innych parametrów stałych układy osnowa - wydzielenie o mniejszej wartości  $f = G^w / G^o$  charakteryzują się dłuższym czasem relaksacji. Ponadto  $\tau_{gr}$  jest słabo zależne od  $\nu$ , zaś zależność  $\tau_v$  od  $\nu^w$  jest szczególnie silna dla małych wartości  $f$ .

Relaksację dyfuzyjną wokół wydzieleni badano w stopach Cu-Fe-Co [109]. W stopach tych przemiana martenzytyczna wydzieleni Fe-Co może zajść również w procesie szybkiego chłodzenia starzonego stopu. Po przemianie wydzielenia o strukturze typu A2 są złożone z drobnych bliźniaków, a powierzchnia rozdziału osnowa-wydzielenie pozostaje częściowo koherentna. Dalsze starzenie tych stopów prowadzi do zmiany kształtu wydzieleni od sferycznych do elipsoidalnych, zmniejszania się liczby pasm bliźniaczych oraz zanikania dyslokacji wokół wydzieleni. Zmiany te są ściśle związane z relaksacją dyfuzyjną pól naprężeń sprężystych głównie poprzez dyfuzję wzdłuż rdzeni dyslokacyjnych. Wydzielenie całkowicie zrelaksowane jest monokryształem i zawiera wyłącznie dyslokacje dopasowania sieci w granicy rozdziału. Procesy relaksacji badano za pomocą mikroskopu elektronowego wykorzystując efekty kontrastu związane z obecnością pól naprężeń, jak też z efektem Moire'a od prawie równoległych płaszczyzn  $(011)_{A2}$  wydzielenia i  $(111)_{A1}$  osnowy.

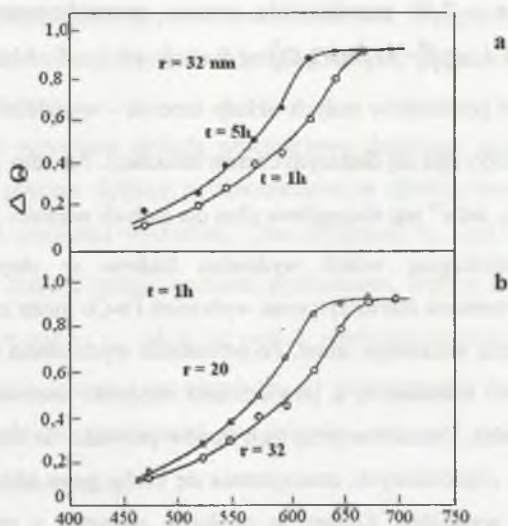
Zaobserwowano, że zmiany stanu naprężenia zachodzące w wyniku relaksacji wywołują zmiany położenia tych płaszczyzn. W płaszczyźnie X1 - X3 ( $X1 \parallel [110]_{A2}$ ;  $X3 \parallel [001]_{A1}$ ) teoretyczna wartość tego kąta wynosi:

$$\Theta = \frac{\sqrt{2}}{3} (\varepsilon_{11}^0 - \varepsilon_{33}^0), \quad (7.1)$$

gdzie  $\varepsilon_{11}^0$  i  $\varepsilon_{33}^0$  są wartościami odkształcenia przemiany wyznaczonymi dla układu izotropowego z zależności Baina.

Obliczona wartość tego kąta (około  $1,69^\circ$ ) co do rzędu wielkości odpowiada wartości kąta nasycenia  $\Delta\Theta$  (około  $0,9^\circ$ , rys. 7.5) uzyskanej z pomiarów eksperymentalnych [109]. Stwierdzona rozbieżność pomiędzy wynikiem obliczeń i wynikiem eksperymentalnym może pochodzić z dwóch przyczyn. Pierwsza to założenie, że całkowite odkształcenie sprężyste zostało zakumulowane w cząstce, podczas gdy osnowa pozostała nieodkształcona.





Rys. 7.5. Zależność temperaturowa przeciętnej wartości kąta obrotu  $\Delta\Theta$  płaszczyzny  $(011)_{A_2}$  w procesie wyżarzania: a - 32 nm wydzielenia wyżarzane w czasach 1 i 5 godz., b - 20 nm i 32 nm wydzielenia wyżarzane w czasie 1 godz. [109]

Fig. 7.5. The temperature dependence of the average rotation angle,  $\Delta\Theta$  of  $(011)_{A_2}$  plane in the annealing process: a - 32 nm precipitates annealed for 1 and 5 hrs, b - 20 and 32 nm precipitates annealed for 1 hr [109]

Druga przyczyna wynika z tego, że pomiary przeprowadzono na cienkich foliach, a wiadomo, że naprężenia sprężyste w pobliżu powierzchni folii mogą ulec częściowej relaksacji. Obydwa te czynniki obniżają przeciętną wartość  $\Delta\Theta$  zbliżając ją do wartości teoretycznej.

Kinetyka omawianego procesu relaksacyjnego zależna jest od trzeciej potęgi wielkości cząstki ( $n=3$ ), a energia aktywacji tego procesu wynosi 1,6 eV [109]. Wielkości te potwierdzają, że proces ten jest kontrolowany dyfuzją powierzchniową, co jest uzasadnione, gdyż wydzielenia są małe, rzędu 20 - 30 nm.

## 8. STEROWANIE STRUKTURĄ I MORFOLOGIĄ WYDZIELEŃ KOHERENTNYCH

Rozdział ten opracowany został wyłącznie na podstawie wyników prac własnych autora. Przedstawiono w nim rozważania i wyniki badań nad stopami miedzi utwardzanymi wydzieleniowo cząstkami faz o strukturze regularnej.

Stopy miedzi utwardzane takimi cząstkami (np. cząstkami chromu lub żelaza odpowiednio w stopach Cu-Cr, Cu-Fe lub cząstkami faz międzymetalicznych Ni-Al w stopach Cu-Ni-Al, Cu-Ni-Fe-Al, Cu-Ni-Mn-Al lub Cu-Ni-Zn-Al) należą do grupy stopów o stosunkowo niewielkim efekcie utwardzania wydzieleniowego.

W stopach tych, we wczesnych stadiach rozpadu przesyconego roztworu, wydzielenia posiadają odpowiednio strukturę typu A1 (Cr i Fe) lub typu Ni<sub>3</sub>Al, niezależnie od tego czy jest to struktura równowagowa dla danego stopu i danej temperatury starzenia. Cząstki te są przy tym koherentne z osnową, najczęściej sferyczne, o niewielkim stopniu niedopasowania sieci i prostej, regularnej zależności krystalograficznej z osnową stopu.

Z teorii i praktyki wiadomo, że efekt utwardzania takimi cząstkami nie może być duży [W28, W34-W37, W44]. Analiza termodynamiczna procesów wydzielenia w wymienionych układach stopowych dopuszcza jednak możliwość sterowania strukturą wydzieleni koherentnych [W36, W41-W43]. Warunkiem jest spełnienie określonych relacji, związanych głównie ze zmianą energii odkształcenia sprężystego na granicy osnowa stopu – wydzielenie, przy zachowaniu ogólnego warunku minimalizacji całkowitej energii swobodnej układu. A zatem uwzględnienie wpływu energii odkształcenia sprężystego w procesach rozpadu przesyconych roztworów stałych może być bardzo pomocne przy projektowaniu nowych stopów, a w szczególności podczas modyfikacji i optymalizacji składu chemicznego grupy stopów już znanych. Oczekuje się, że poprzez podwyższenie energii odkształcenia sprężystego na granicy rozdziału pomiędzy osnową i sferycznymi wydzieleniami przejściowych faz nierównowagowych osnowy nastąpi wymuszenie bezpośredniego wydzielenia fazy równowagowej. Wydzielenia tej fazy, zgodnie z oczekiwaniem, powinny posiadać kształt płytkowy lub dyskowy i bardziej złożoną niż wydzielenia sferyczne zależność krystalograficzną z osnową stopu, a zatem utwardzenie wydzieleniowe stopu tymi cząstkami powinno być efektywniejsze.

## 8.1. Wydzielanie przejściowych faz nierównowagowych o strukturze regularnej w starzonych stopach miedzi

Dokładne wyznaczenie wartości energii odkształcenia sprężystego od wydzieleni koherentnych zależy od wielu czynników, a w szczególności od: kształtu wydzielenia, modułów sprężystości osnowy i wydzielenia, stopnia niedopasowania strukturalnego na granicy osnowa – wydzielenie, współczynników anizotropii sprężystej osnowy i wydzielenia i oddziaływania sprężystego sąsiednich wydzieleni. Z tych względów w przedstawionej analizie początkowych stadiów wydzielania zastosowano model uproszczony. Znaczna odległość pomiędzy wydzieleniami w początkowych stadiach starzenia pozwala bowiem na rozpatrywanie wydzielenia izolowanego nie oddziałującego sprężysto z sąsiadami. Wówczas warunek dla uprzywilejowanego wydzielenia fazy nierównowagowej  $\beta'$  sprowadza się do postaci:

$$[\Delta E_{spr}(\beta') - \Delta E_{spr}(\beta)] + [\Delta E_{gr}(\beta') - \Delta E_{gr}(\beta)] < \Delta G_v(\beta) - \Delta G_v(\beta') \quad (8.1)$$

Oznacza on, że dla uprzywilejowanego wydzielenia się fazy nierównowagowej konieczne jest zrekompensowanie z nadatkiem przyrostu energii swobodnej objętościowej  $\Delta G_v$  poprzez obniżenie energii sprężystej odkształcenia sprężystego sieci  $\Delta E_{spr}$  i energii powierzchniowej  $\Delta E_{gr}$ . I przeciwnie, gdy uprzywilejowane jest wydzielenie cząstek fazy równowagowej, powinien być spełniony warunek odwrotny.

Podobnie jak w badaniach dotyczących wydzielenia faz przejściowych w stopach Cu-Fe i Cu-Cr w analizie przyjęto kształt wydzielenia fazy przejściowej jako sferyczny, zaś fazy równowagowej jako płytkowy lub dyskowy. Założono również zależność krystalograficzną Kurdjumova - Sachsa dla równowagowych wydzieleni płytkowych i osnowy oraz spójną z osnową (regularną) dla sferycznych wydzieleni nierównowagowych. Energię odkształcenia sprężystego dla tych dwóch wydzieleni można wyznaczyć z analizy układu niejednorodnego wykorzystując wzór (3.7) dla wydzielenia sferycznego i wzór (3.1) dla wydzielenia w kształcie dysku lub sfery. Formuła (3.7) pozwala na wyznaczenie wartości energii odkształcenia sprężystego związanej ze sferycznym wydzieleniem o strukturze

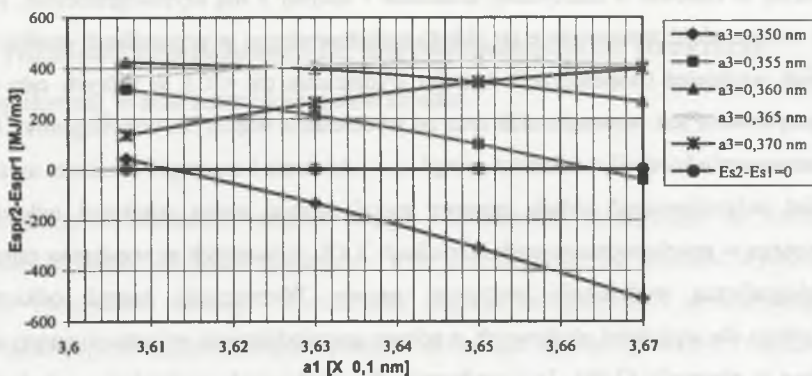


regularnej w osnowie o identycznej strukturze i spójnej z nią krystalograficznie. Formuła (3.1) może znaleźć zastosowanie do układu niejednorodnego w przypadkach analizy bardzo cienkich wydzielen (współczynnik kształtu wydzielenia  $c/a \ll 1$ ), w których cała energia zmagazynowana jest wewnątrz nich oraz do wydzielen o większym współczynniku kształtu po zastosowaniu korekcji na rozdział energii na wydzielenie i osnowę. Formuła ta uwzględnia również anizotropowość układu poprzez uwzględnienie zmian wielkości odkształcenia sprężystego w trzech podstawowych kierunkach XYZ, związanych ze wzajemną zależnością krystalograficzną wydzielenia względem osnowy. Wyznaczenie energii odkształcenia sprężystego dla wydzielen płytkowych, z pełnym uwzględnieniem anizotropii sprężystej, jest możliwe z równania (3.10), lecz wyłącznie dla płytkowych wydzielen o nieskończonej grubości, dla których z kolei utrudnione jest oszacowanie wartości energii powierzchniowej.

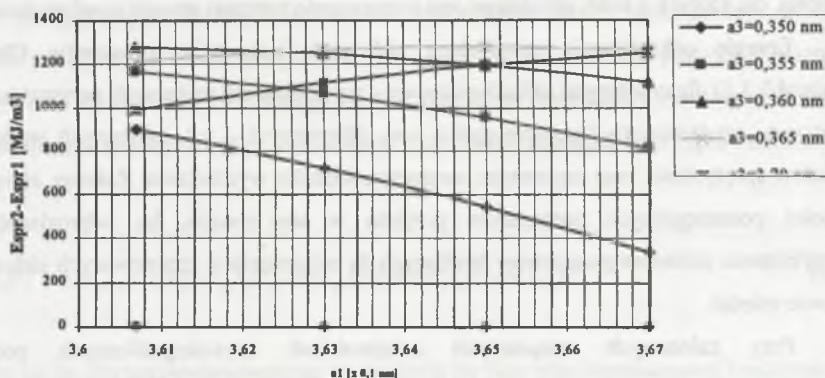
Energię odkształcenia sprężystego obliczono korzystając z wzorów Christiana (rozdział 3.3.1) dla umownych układów osnowa – wydzielenie o zmiennych parametrach sieci osnowy  $a_1$ , wydzielen (w kształcie dysku –  $a_2$ , sferycznych –  $a_3$ ), zmiennych wartościach modułów sprężystości oraz zmiennym parametrze kształtu wydzielenia. Zakresy zmienności wartości poszczególnych parametrów przyjęto w ten sposób, by odpowiadały one w przybliżeniu zmianom parametrów możliwych do osiągnięcia w rzeczywistych układach na osnowie miedzi.

Przy założonych wzajemnych zależnościach krystalograficznych pomiędzy wydzieleniami i osnową dla wydzielen płytkowych  $\epsilon_1$  jest odkształceniem w kierunku prostopadłym do równoległych płaszczyzn (111) osnowy i (011) wydzielenia, zaś  $\epsilon_2$  i  $\epsilon_3$  – określają odkształcenia związane ze stopniem niedopasowania atomów osnowy i wydzielenia odpowiednio wzdłuż kierunków [101] i [121] osnowy. Natomiast dla wydzielenia sferycznego:  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon = \Delta a/a$ .

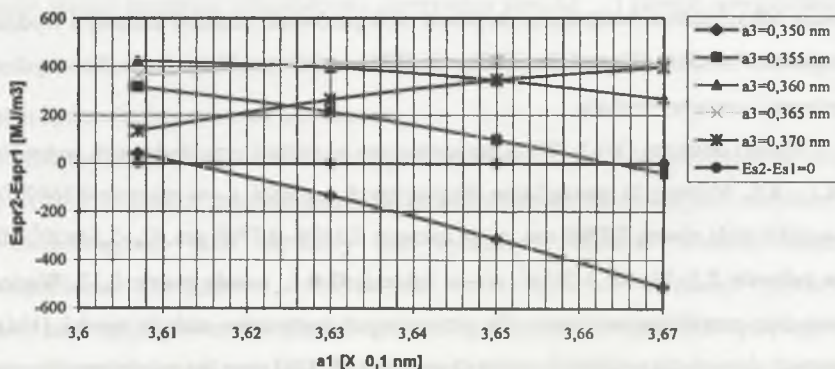
Wyniki obliczeń [W41 -W43] przedstawiono w postaci przykładowych wykresów, na rys. 8.1 – 8.5. Wykresy te sporządzono dla przyjętych wartości:  $a_1$ –w zakresie 0,3607–0,3700 nm;  $a_2$ –jako stałą równą 0,2880 nm,  $a_3$ –w zakresie 0,3500–0,3700 nm,  $G_o$ – $7,54 \times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>,  $G_w$ –w zakresie  $7,5$ – $11 \times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>,  $c/a$ –w zakresie 0–0,1,  $\nu$ –stałe równe 0,33. Wartości te odpowiadają przybliżonym danym dla przesyconych roztworów stałych miedzi [104] oraz dostępnych danych dla wydzielen czystych metali [105, 106] oraz faz międzymetalicznych na osnowie Ni–Al [114, 115]. Niezbędne dane termodynamiczne zaczerpnięto z prac [114–117].



$a_2 = 0,288 \text{ nm}, G_0 = 7,54 \times 10^4 \text{ MN/m}^2, G_w = 11 \times 10^4 \text{ MN/m}^2, c/a = 0,1$



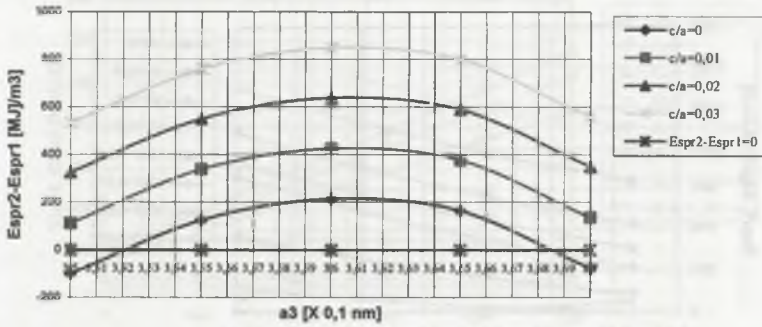
$a_2 = 0,288 \text{ nm}, G_0 = 7,54 \times 10^4 \text{ MN/m}^2, G_w = 11 \times 10^4 \text{ MN/m}^2, c/a = 0,05$



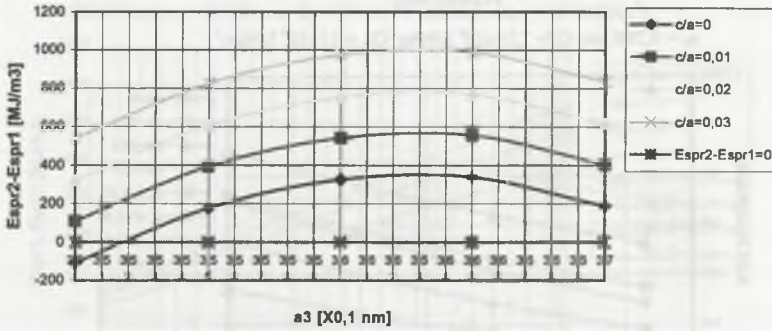
$a_2 = 0,288 \text{ nm}, G_0 = 7,54 \times 10^4 \text{ MN/m}^2, G_w = 11 \times 10^4 \text{ MN/m}^2, c/a = 0,01$

Rys. 8.1. Zależność  $\Delta E_{sp}$  w funkcji  $a_1$  dla różnych wartości stałych sieciowych wydzielenia sferycznego oraz parametru  $Q = c/a$  wydzielenia płytkowego

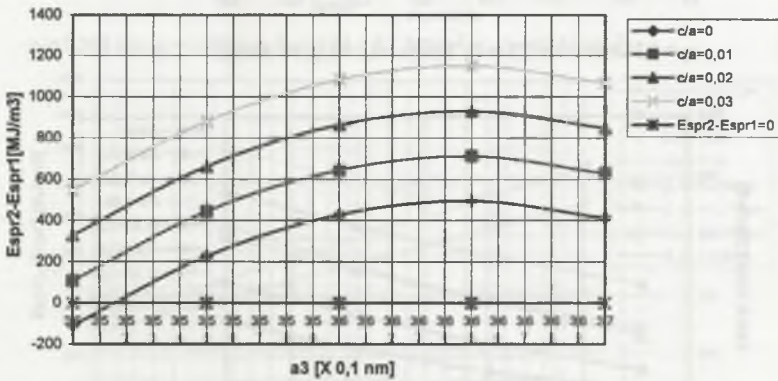
Fig. 8.1. The dependences of  $\Delta E_{sp}$  vs.  $a_1$  for different values of a lattice constant of spherical precipitate and  $Q = c/a$  parameter of a plate-like precipitate



$a_1=0,3607$   $a_2=0,288$  nm,  $G_0=7,54 \times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>  $G_w=11 \times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>



$a_1=0,363$   $a_2=0,288$  nm,  $G_0=7,54 \times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>  $G_w=11 \times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>

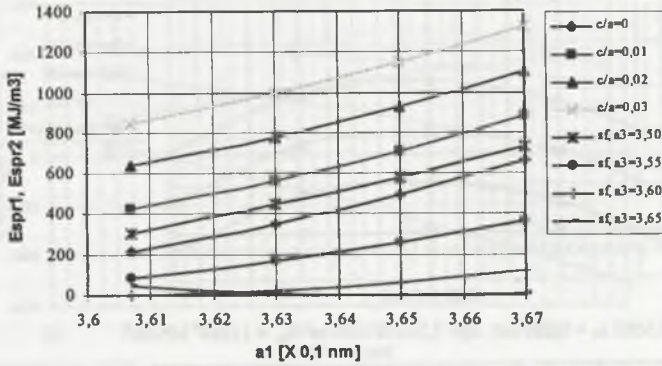


$a_1=0,365$   $a_2=0,288$  nm,  $G_0=7,54 \times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>  $G_w=11 \times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>

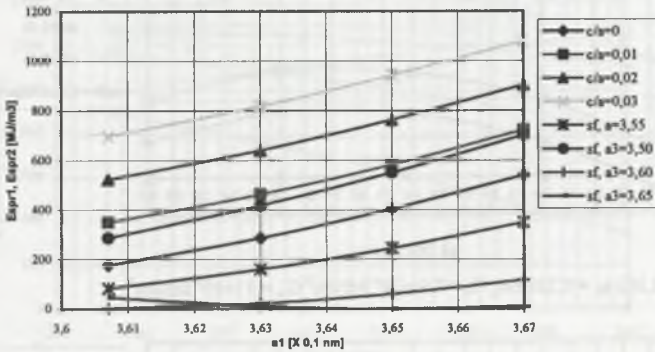
Rys. 8.2. Zależność  $\Delta E_{spr}$  w funkcji  $a_3$  dla różnych wartości stałych sieciowych osnowy  $a_1$ , oraz parametru  $Q = c/a$  wydzielenia płytkowego

Fig. 8.2. The dependences of  $\Delta E_{spr}$  vs.  $a_3$  for different values of a matrix lattice constant and  $Q = c/a$  parameter of a plate-like precipitate

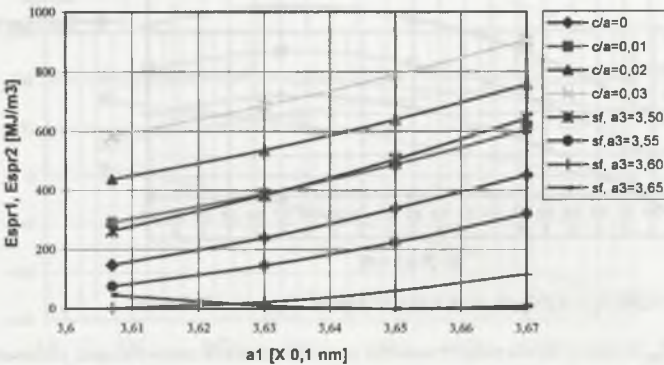




$$a_2 = 0,288 \text{ nm}, G_o = 7,54 \times 10^4 \text{ MN/m}^2 \quad G_w = 11 \times 10^4 \text{ MN/m}^2$$



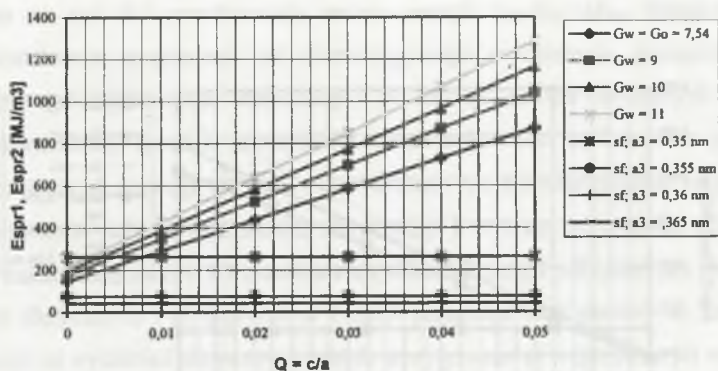
$$a_2 = 0,288 \text{ nm}, G_o = 7,54 \times 10^4 \text{ MN/m}^2 \quad G_w = 9,0 \times 10^4 \text{ MN/m}^2$$



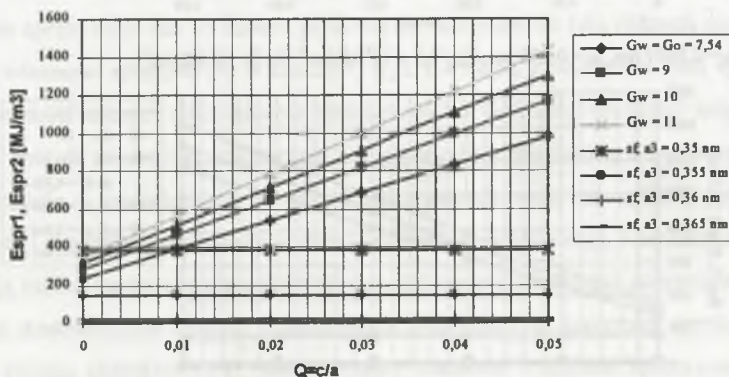
$$a_2 = 0,288 \text{ nm}, G_o = 7,54 \times 10^4 \text{ MN/m}^2 \quad G_w = 7,54 \times 10^4 \text{ MN/m}^2$$

Rys. 8.3. Zależność energii odkształcenia sprężystego wydzieliń płytkowych i sferycznych w funkcji  $a_1$  dla różnych wartości stałych sieciowych wydzielenia sferycznego oraz parametru  $Q = c/a$  wydzielenia płytkowego

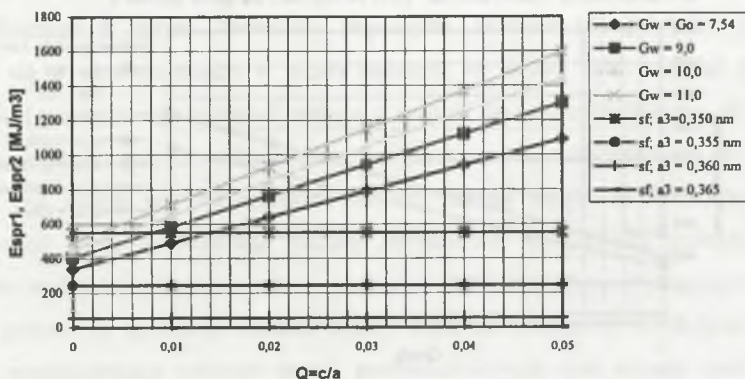
Fig. 8.3. The dependence of elastic strain energy of the spherical and plate-like precipitates vs.  $a_1$  for different values of lattice constant of a spherical precipitate and  $Q = c/a$  parameter of a plate-like precipitate



$a_1 = 0,3607 \text{ nm}, a_2 = 0,288 \text{ nm}, G_0 = 7,54 \times 10^4 \text{ MN/m}^2, G_w [ \times 10^4 \text{ MN/m}^2 ]$



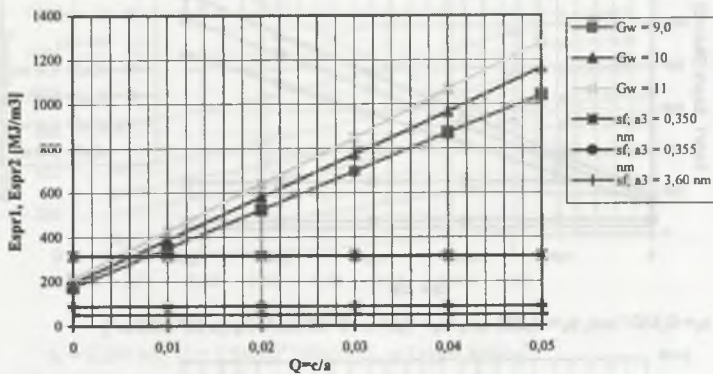
$a_1 = 0,363 \text{ nm}, a_2 = 0,288 \text{ nm}, G_0 = 7,54 \times 10^4 \text{ MN/m}^2, G_w [ \times 10^4 \text{ MN/m}^2 ]$



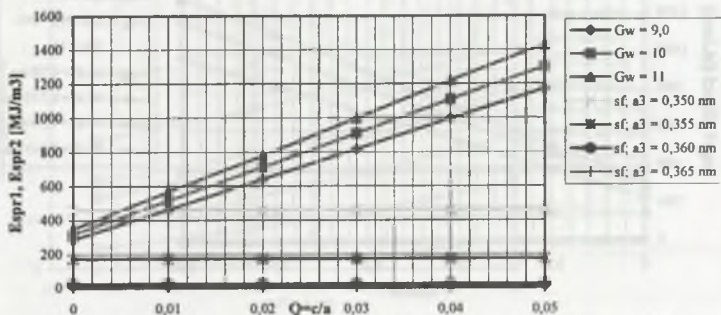
$a_1 = 0,365 \text{ nm}, a_2 = 0,288 \text{ nm}, G_0 = 7,54 \times 10^4 \text{ MN/m}^2, G_w [ \times 10^4 \text{ MN/m}^2 ]$

Rys. 8.4. Zależność energii odkształcenia sprężystego od wydzieleni sferycznych i płytkowych w funkcji parametru  $Q = c/a$  wydzielenia płytkowego dla różnych wartości stałych sieciowych osnowy  $a_1$ , sferycznych wydzieleni  $a_3$  oraz zmiennych wartości modułów sprężystości poprzecznej wydzieleni  $G_w$

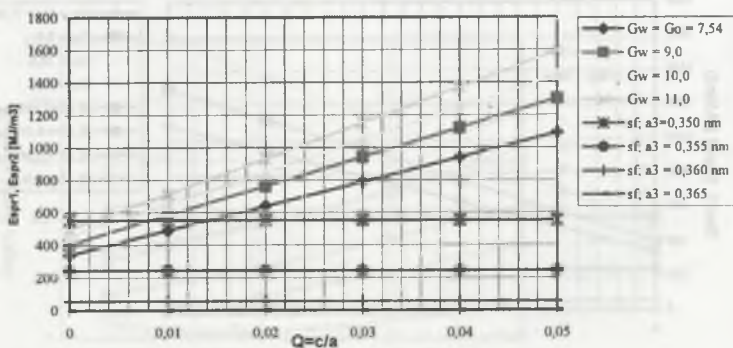
Fig. 8.4. The dependence of elastic strain energy of the spherical and plate-like precipitates vs.  $Q = c/a$  parameter of a plate-like precipitate for different values of a matrix lattice constant  $a_1$  and spherical precipitate  $a_3$  and for variable values of shear modulus  $G_w$  of precipitates



$a_1 = 0,3607$  nm,  $a_2 = 0,288$  nm,  $G_0 = 9,0 \times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>,  $G_w$  [ $\times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>]



$a_1 = 0,363$  nm,  $a_2 = 0,288$  nm,  $G_0 = 9,0 \times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>,  $G_w$  [ $\times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>]



$a_1 = 0,365$  nm,  $a_2 = 0,288$  nm,  $G_0 = 9,0 \times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>,  $G_w$  [ $\times 10^4$  MN/m<sup>2</sup>]

Rys. 8.5. Zależność energii odkształcenia sprężystego od wydzieleni sferycznych i płytkowych w funkcji parametru  $Q = c/a$  wydzielenia płytkowego dla różnych wartości stałych sieciowych osnowy  $a_1$ , sferycznych wydzieleni  $a_3$  oraz zmiennych wartości modułów sprężystości poprzecznej wydzieleni  $G_w$

Fig. 8.5. The dependence of elastic strain energy of the spherical and plate-like precipitates vs.  $Q = c/a$  parameter of a plate-like precipitate for different values of a matrix lattice constant  $a_1$  and spherical precipitate  $a_3$  and for variable values of shear modulus  $G_w$  of precipitates



Wykresy na rys. 8.1 przedstawiają zmiany energii  $E_{S2}-E_{S1}=\Delta E_{spr}$  (różnica energii własnej odkształcenia sprężystego od równowagowego wydzielenia płytkowego oraz nierównowagowego wydzielenia sferycznego) w funkcji  $a_1$  dla wybranych wartości pozostałych parametrów (modułu sprężystości, parametrów sieci  $a_2$  i  $a_3$  oraz parametru kształtu wydzielenia płytkowego  $Q = c/a$ ). Na wykresach rys. 8.2 zobrazowano zmiany  $\Delta E_{spr}$  w funkcji parametru sieci  $a_3$  wydzielenia sferycznego i wybranych wartości pozostałych parametrów, zaś wykresy na rys. 8.3 przedstawiają wartości energii odkształcenia sprężystego od wydzielen sferycznych i płytkowych w funkcji parametru sieci osnowy  $a_1$ , przy czym wartości energii od wydzielen sferycznych zostały skorygowane ze względu na jej rozdział na wydzielenie i osnowę. Na podstawie tych danych sporządzono wykresy zmian energii odkształcenia sprężystego dla wydzielen płytkowych i sferycznych (dla różnych parametrów wydzielen i własności sprężystych) w funkcji  $Q$  (rys. 8.4 i 8.5). Z wykresów tych wynika, że obliczone wartości energii odkształcenia sprężystego co do rzędu wielkości odpowiadają wartościom energii swobodnej chemicznej (objętościowej) oraz energii powierzchniowej granicy rozdziału i zmieniają się w szerokich granicach wraz ze zmianą parametrów strukturalnych i modułów sprężystości w układzie osnowa - wydzielenie. Kierunki zmian tych wartości dają szansę na zmianę warunków równowagi termodynamicznej poprzez sterowanie parametrami strukturalnymi osnowy i wydzielenia. Najprostszym sposobem uzyskania tego efektu jest zmiana charakterystyki osnowy (stałej sieciowej i modułu sprężystości) przez wprowadzenie do roztworu odpowiedniego dodatku stopowego, który nie tworzy faz międzymetalicznych z innymi dodatkami stopowymi. Dodatek ten powinien ponadto rozpuszczać się w osnowie miedzi w takich ilościach, by można było osiągnąć przyrost parametru sieci przesyconego roztworu stałego o wartość wyższą od 0,002 nm. Wówczas jednostkowa wartość energii odkształcenia sprężystego od koherentnych wydzielen płytkowych jest niższa od jednostkowej wartości energii wydzielen sferycznych, co w konsekwencji może spowodować zmianę mechanizmu wydzielenia, polegającą na bezpośrednim wydzieleniu bardzo cienkich wydzielen płytkowych fazy równowagowej pod warunkiem jednak, że spełniony zostanie ogólny warunek równowagi termodynamicznej (zal. (8.1)), uwzględniający przyrost energii powierzchniowych oraz zmiany wartości sił napędowych procesów wydzielenia poszczególnych faz.

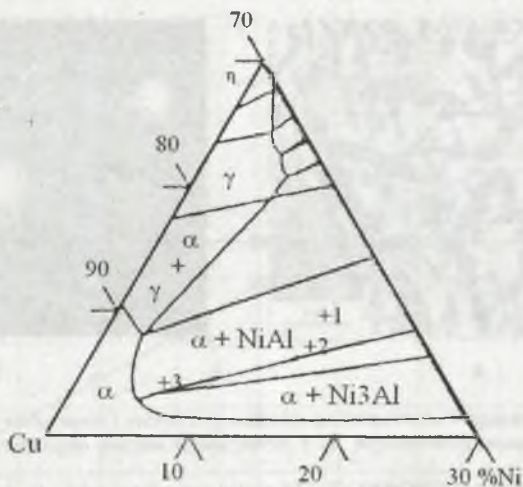
Zrealizowanie tych założeń w dwuskładnikowych stopach, takich jak np. miedź-chrom lub miedź-żelazo, jest praktycznie niemożliwe. Parametry sieci krystalicznej chromu i żelaza o strukturze typu A1 są wyższe od parametru sieci osnowy. Dlatego zwiększenie parametru sieci osnowy dodatkiem stopowym zmniejsza stopień niedopasowania sieci

osnowy i wydzielen, a przez to i energię sprężystą na granicy rozdziału tych dwóch faz. W konsekwencji ogólny warunek równowagi przesuwają się w kierunku sprzyjającym wydzieleniu cząstek chromu i żelaza o strukturze nierównowagowej. Można by oczekiwać wzrostu energii sprężystej od sferycznych cząstek chromu i żelaza poprzez obniżenie stałej sieciowej osnowy dodatkiem niklu, jednak pierwiastek ten nie spełnia drugiego podstawowego warunku, gdyż może tworzyć z chromem i żelazem fazy międzymetaliczne.

W związku z tym weryfikację przyjętej hipotezy o możliwości sterowania strukturą i morfologią wydzielen koherentnych poprzez zmianę energii odkształcenia sprężystego w granicy rozdziału osnowa-wydzielenie przeprowadzono na stopach z grupy Cu-Ni-Al (rozdz. 8.2)

## **8.2. Kontrolowane wydzielenie koherentnych wydzieleni faz międzymetalicznych w stopach na osnowie Cu-Ni-Al**

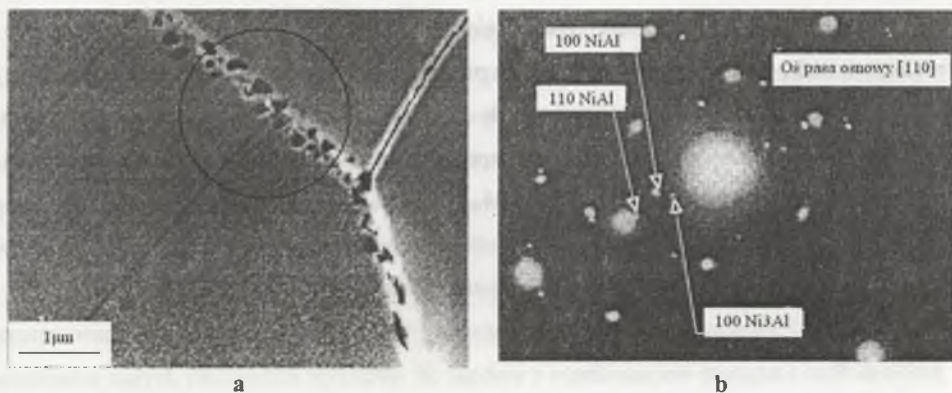
W większości stopów na bazie układu Cu-Ni-Al rozpad przesyconego roztworu stałego w początkowych jego stadiach zachodzi w wyniku wydzielenia przejściowej, nierównowagowej fazy  $Ni_3Al$  o uporządkowanej strukturze typu  $L1_2$  [W4, W24, W38, 118-122]. Taki charakter rozpadu obserwowano wielokrotnie, także w stopach, których skład chemiczny mieści się w obszarze  $\alpha+NiAl$  równowagowego układu potrójnego Cu-Ni-Al (rys. 8.6). Na przykład w stopie Cu7%Ni3%Al [118] starzonym po odkształceniu na zimno w temperaturze 500 °C faza NiAl o strukturze B2, niekoherentna z osnową, pojawiała się dopiero po długim czasie starzenia, zwłaszcza w ziarnach zrekrytalizowanych. Podobny charakter wydzielenia stwierdził autor w badaniach stopów CuNi9Fe6Al5 [W13, W36] i CuNi15Al10 [W4]. Wydzielenia fazy NiAl obserwowano wyłącznie jako zarodkujące heterogenicznie w procesie starzenia lub podczas wolnego chłodzenia z temperatury przesycaenia.



Rys. 8.6. Wycinek układu potrójnego Cu - Ni - Al (od strony bogatej w miedź dla temperatury 500 °C) [118]; cyframi zaznaczono położenie stopów o składzie chemicznym: 1 - CuNi15Al10, 2 - CuNi9Al5, 3 - CuNi7Al3

Fig. 8.6. Segment of a ternary Cu - Ni - Al phase diagram (from copper - rich side for temperature 500 °C) [118]; locations of alloys corresponding to the chemical compositions 1 - CuNi15Al10, 2 - CuNi9Al5, 3 - CuNi7Al3 are marked by number

Przykłady wydzieleni zarodkujących homogenicznie i heterogenicznie przedstawiono na rys. 8.7 i 8.8 wraz z dyfraktogramami elektronowymi z zaznaczonych obszarów mikrostruktury.



Rys. 8.7. Mikrostruktura starzonego stopu CuNi9Fe6Al5 (500 °C/24 godz.) wraz z dyfraktogramem elektronowym z obszaru obejmującego wydzielenia z osnowy i z granicy ziarna [W13]

Fig. 8.7. Microstructure of an aged (500 °C/24 hours) CuNi9Fe6Al5 alloy and electron diffraction pattern from the area containing matrix precipitates and grain boundary precipitates [W13]





Rys. 8.8. Mikrostruktura stopu CuNi9Fe6Al5 (a) chłodzonego z piecem z temperatury 900 °C wraz z dyfraktogramem elektronowym (b) z oznaczonego obszaru obejmującego wydzielenia i osnowę [W9,W36]

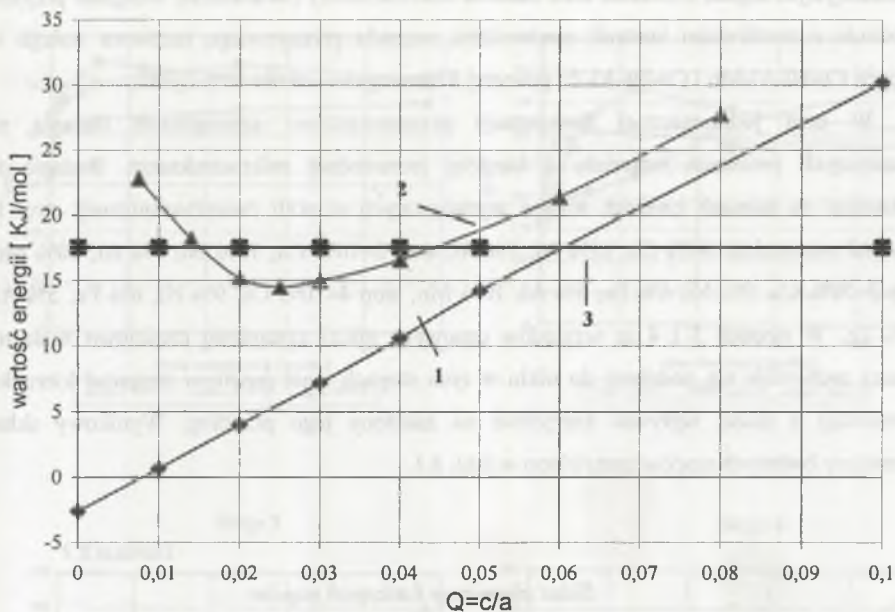
Fig. 8.8. Microstructure of a CuNi9Fe6Al5 alloy (a) cooled with a furnace from the temperature of 900 °C and electron diffraction pattern from the marked area of a microstructure [W9,W36]

Z przedstawionych dyfraktogramów elektronowych wynika, że refleksy od wydzieleni pochodzą od faz  $Ni_3Al$  i  $NiAl$ . Drobne wydzielenia w osnowie stopu są wydzieleniami fazy  $Ni_3Al$ , zaś globularne wydzielenia w granicach ziaren oraz płytkowe wydzielenia zarodkujące na dyslokacjach są wydzieleniami fazy  $NiAl$ .

Analiza równania (8.1) w zastosowaniu do procesów wydzielenia faz z przesyconych roztworów stałych stopów Cu – Ni – Al wskazuje, że w stopach tych możliwe jest dokonanie kontrolowanej zmiany struktury i morfologii wydzieleni koherentnych poprzez wymuszenie bezpośredniego wydzielenia cząstek równowagowej fazy B2 –  $NiAl$ .

Przykład takiej analizy dla wydzielenia faz  $Ni_3Al$  i  $NiAl$  z hipotetycznej osnowy roztworu miedzi o parametrze sieci 0,363 nm przedstawiono w postaci graficznej na rys. 8.9.

Z rysunku tego wynika, że warunek uprzywilejowanego wydzielenia płytkowych wydzieleni fazy równowagowej  $NiAl$  jest spełniony dla wydzieleni o przeciętnej wartości parametru kształtu  $Q = c/a$  bliskiej 0,02 – 0,04.



Rys. 8.9. Zależność wartości  $\Delta E_{spr}$  (skorygowanej) od współczynnika kształtu wydzielenia  $Q = c/a$  dla wartości  $a_1=0.363$  nm,  $a_2=0.288$  nm i  $a_3=0.355$  nm (krzywa 1). Krzywa 2 odpowiada wartościom  $\Delta E_{spr}$  podwyższonym o różnice energii powierzchniowych hipotetycznych wydzieleni sferycznych i płytkowych (dla  $E_{gr} = 0.2$  J/m<sup>2</sup>). Linia pozioma 3 obrazuje wartość  $\Delta G_1 - \Delta G_2$

Fig. 8.9. The  $\Delta E_{spr}$  (corrected) values in dependence on the aspect ratio  $c/a$  at  $a_1=0.363$  nm  $a_2=0.288$  nm and  $a_3=0.355$  nm (curve 1). The curve 2 corresponds to the  $E_{el2} - E_{el1}$  values increased by differences of surface energies of hypothetical spherical and plate-like precipitates (taking  $E_s = 0.2$  J/m<sup>2</sup>). The horizontal line 3 illustrates  $\Delta G_1 - \Delta G_2$  value

Opierając się na wynikach obliczeń termodynamicznych oraz przeprowadzonej analizie układów podwójnych i wieloskładnikowych o ograniczonej rozpuszczalności dodatków stopowych w miedzi w stanie stałym, dobrano skład chemiczny modelowych stopów o założonym mechanizmie rozpadu przesyconego roztworu stałego. Jako stop bazowy przyjęto stop z układu potrójnego Cu-Ni-Al, zawierający około 15% Ni i 5% Al. Modelowe stopy zawierały dodatki manganu lub cynku w ilościach 5, 8 i 10%.

Pomiary stałych sieciowych oraz wstępne badania mikrostruktury i twardości przeprowadzono na próbkach stopów wytworzonych w skali laboratoryjnej [W41]. Wyniki pomiarów stałych sieciowych wykazały, że zgodnie z oczekiwaniem mangan i cynk znajdują się w roztworze stałym podwyższając jego stałą sieciową. O ile w stanie przesyconym parametr sieci stopu bazowego wynosił około 0,3619 nm, to w stopach zawierających około 10% Zn i około 10% Mn wynosił on odpowiednio 0,3632 i 0,3645 nm. Uzyskane

charakterystyki zmian twardości oraz badania mikrostruktury potwierdziły wstępnie przyjęte założenie o możliwości kontroli mechanizmu rozpadu przesyconego roztworu stałego w stopach Cu-Ni-Al-Mn i Cu-Ni-Al-Zn powyżej 8% manganu i około 10% cynku.

W celu jednoznacznej interpretacji przeprowadzono szczegółowe badania na liczniejszych próbkach materiału o bardziej jednorodnej mikrostrukturze. Badania te wykonano na taśmach czterech stopów wytworzonych w skali ćwierćtechnicznej: stop 1- zawierał nominalnie 80% Cu, 15% Ni, 5% Al, stop 2-70% Cu, 15% Ni, 5% Al, 10% Mn, stop 3-70% Cu, 9% Ni, 6% Fe, 5% Al, 10% Mn, stop 4-70% Cu, 9% Ni, 6% Fe, 5% Al, 10% Zn. W stopach 3 i 4 ze względów cenowych nikiel zastąpiono częściowo żelazem. Żelazo zachowuje się podobnie do niklu w tych stopach i nie powinno zmieniać kierunku równowagi a raczej wpływać korzystnie na założony jego przebieg. Wynikowy skład chemiczny badanych stopów zestawiono w tabl. 8.1.

Tablica 8.1

Skład chemiczny badanych stopów

Stop Nr	Skład chemiczny [% m/m]					
	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	Zn
1	78.36	16.52	5.14	-	-	-
2	68.89	16.02	5.04	-	10.02	-
3	70.78	9.44	4.79	5.18	9.91	-
4	69.56	9.88	5.13	5.81	-	9.59

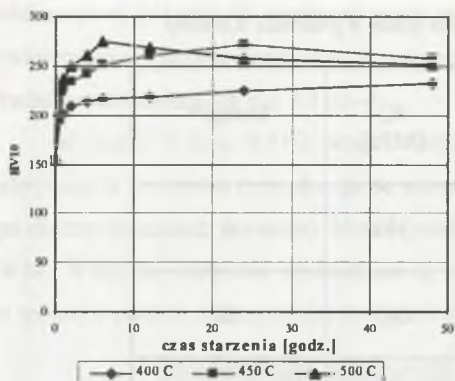
Badania przeprowadzono na próbkach taśm przesyconych oraz starzonych w temperaturach 400, 450 i 450 °C w czasie od 0,5 do 48 godzin. Na próbkach przesyconych i starzonych dokonano pomiarów twardości HV10 oraz przeprowadzono badania strukturalne techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Zależności pomiędzy parametrami starzenia a twardością badanych stopów przedstawiono na rys. 8.10.

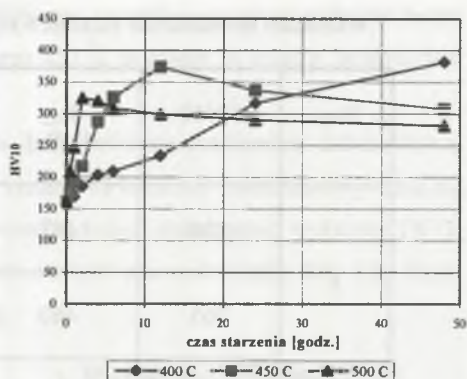
Charakterystyki starzenia stopu 1 oraz 2, 3 i 4 różnią się temperaturową i czasową zależnością szybkości i efektywności procesu utwardzania. W stopie 1 wyraźne zmiany twardości obserwuje się już dla krótszych czasów starzenia, lecz możliwy do osiągnięcia efekt utwardzania wydzieleniowego jest nieznaczny. W stopach 2, 3 i 4 zmiany te są silniej zależne



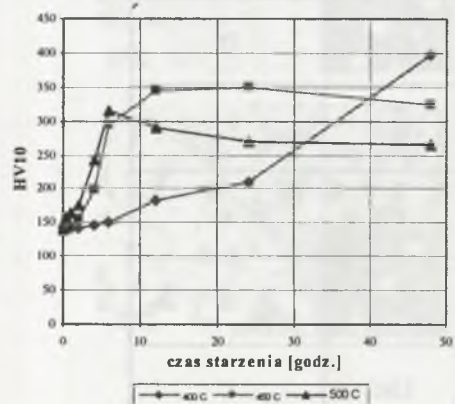
Stop 1



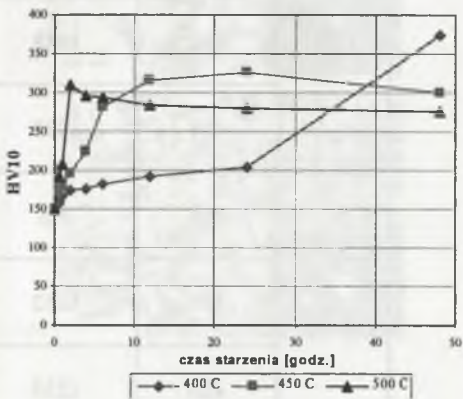
Stop 2



Stop 3



Stop 4



Rys. 8.10. Zależność twardości badanych stopów od temperatury i czasu starzenia  
 Fig. 8.10. Dependence of the hardness of investigated alloys vs. temperature and aging time

od temperatury i czasu starzenia. Podczas starzenia w temperaturze 400 °C szybkość utwardzania jest zdecydowanie wolniejsza niż w stopie 1, lecz ostateczny wynik utwardzenia jest znacznie wyższy. W stopie 1, starzonym w zakresie temperatury 400-500 °C, uzyskuje się maksymalną twardość około 270 HV, w stopach 2, 3 i 4 starzonych w temperaturze 400 °C maksymalna twardość dochodzi do 380-400 HV. Podobnie, w stopach tych stwierdzono wyraźny wzrost własności wytrzymałościowych (tabl. 8.2).

Tablica 8.2

Własności mechaniczne badanych stopów (taśm o grubości 0,6 mm)

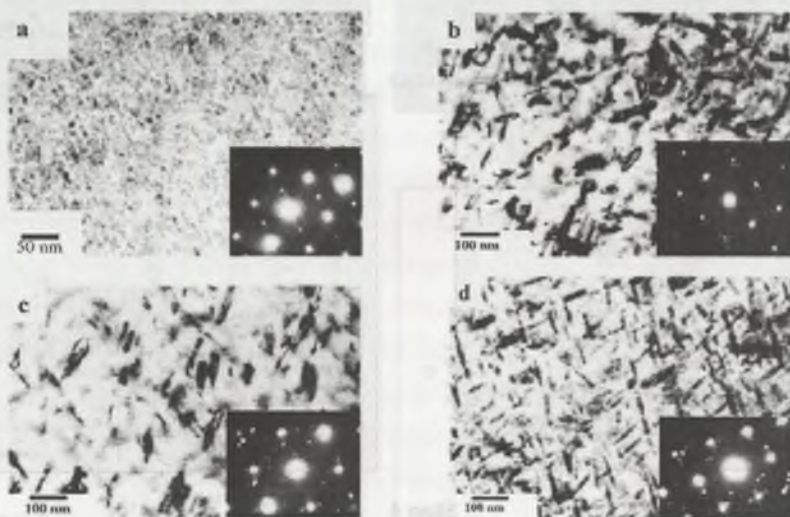
Stop	HV10	R <sub>0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	Uwagi*
1	100	142	393	A
	265	460	665	B
	342	965	1035	C
2	110	162	405	A
	382	1048	1082	B
	408	1228	1355	C
3	118	165	408	A
	410	1052	1105	B
	420	1235	1362	C
4	105	160	405	A
	358	780	870	B
	385	1035	1185	C

\* A – stan przesycony (900 °C/1godz./woda), B – przesykanie i starzenie (450 °C /12 godz.), C – przesykanie, walcowanie na zimno (gniotem 70%) i starzenie

Odmienne charakterystyki zmian twardości z czasem starzenia, wskazujące na inne mechanizmy rozpadu przesyconych roztworów stałych w stopie 1 i w stopach 2,3 i 4,

wyjaśniono w badaniach mikrostruktury z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej [41-44]. W niniejszej pracy mechanizmy te omówiono na przykładzie badań mikrostruktury stopów starzonych w temperaturze 450 °C w czasie 24 godzin. Wyniki tych badań przedstawiono na rys. 8.11(a-d).

W stopie 1 (rys. 8.11a) proces starzenia rozpoczyna się tworzeniem koherentnych, sferycznych wydzieleni (z tendencją do zmiany kształtu na kubiczny i ukierunkowywania się po dłuższych czasach starzenia). Metodą selektywnej dyfrakcji elektronowej wykazano [W13, W24, W36], że sferyczne wydzielenia są wydzieleniami uporządkowanej fazy  $L1_2$ - $Ni_3Al$  o spójnej z osnową zależności krystalograficznej.

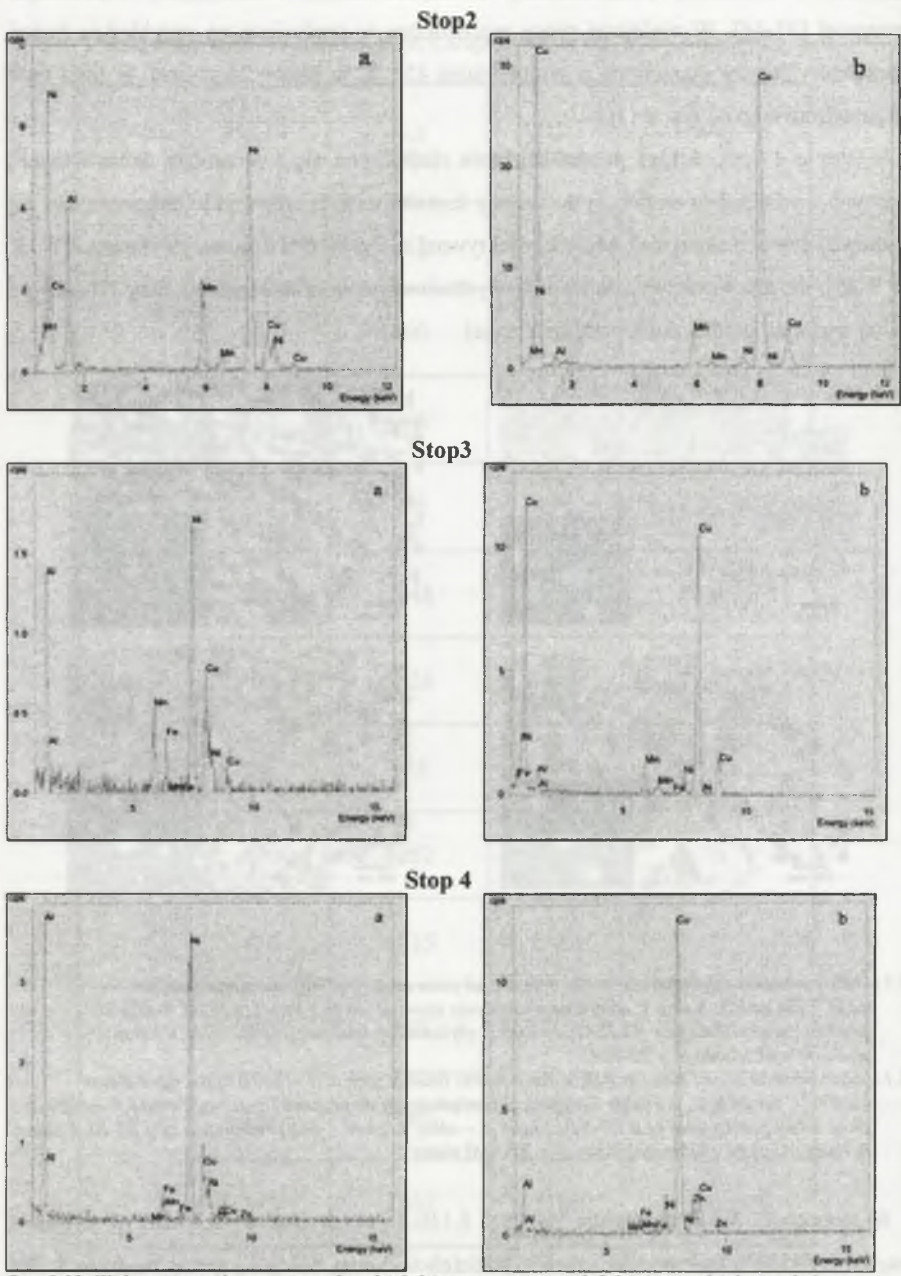


Rys. 8.11. Mikrostruktury i dyfraktogramy elektronowe (oś pasa osnowy-[110]) starzonych stopów (450 °C/24 godz.); a-stop 1: sferyczne wydzielenia uporządkowanej fazy  $L1_2$ - $Ni_3Al$ , b-stop 2- płytkowe wydzielenia fazy  $B2$ - $NiAl$ , c - stop 3: płytkowe wydzielenia fazy  $B2$ - $NiAl$ , d - stop 4: płytkowe wydzielenia fazy  $B2$ - $NiAl$

Rys. 8.11. Microstructures and electron diffraction patterns (matrix zone axis-[110]) of the aged alloys (at 450 °C for 24 hrs); a - alloy 1: spherical precipitates of an ordered  $L1_2$ - $Ni_3Al$  phase, b - alloy 2: plate - like precipitates of a  $B2$ - $NiAl$  phase, c - alloy 3: plate - like precipitates of a  $B2$ - $NiAl$  phase, d - alloy 4: plate - like precipitates of a  $B2$ - $NiAl$  phase

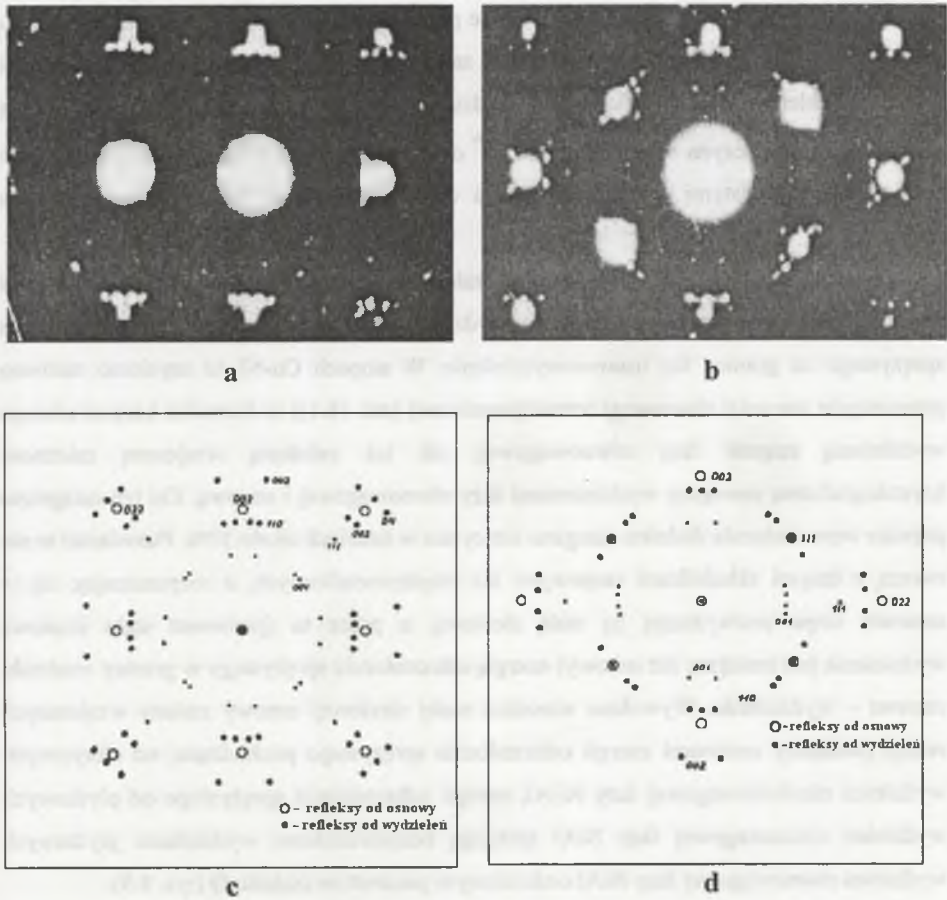
W stopach 2, 3 i 4 obserwuje się (rys. 8.11b,c i d) drobne wydzielenia w kształcie dysku. Jak wykazała mikroanaliza tych wydzieleni techniką energodispersyjną (rys. 8.12), rozpuszczone mogą być w nich pewne ilości manganu (stop 2) lub manganu i żelaza (stop 3). Cynk w tych wydzieleniach nie występuje (stop 4). Widoczne w widmie energodispersyjnym niewielkie ilości miedzi pochodzą od otaczającej wydzielenie osnowy.





Rys. 8.12. Widma energodispersyjne od wydzieleni i osnowy w stopach 2,3 i 4, a-wydzielenia płytkowe, b-osnowa  
 Fig.8.12. The energy dispersive X-ray spectra from precipitates and matrix of the 2,3 and 4 alloys, a-plate-like precipitate, and b-matrix

Struktura tych wydzieleni różni się od struktury wydzieleni stopu I. Metodą selektywnej dyfrakcji elektronowej oraz dyfrakcji rentgenowskiej [W9] określono strukturę tych wydzieleni.



Rys. 8.13. Przykładowe dyfraktogramy elektronowe od płytkowych wydzieleni fazy typu B2-NiAl (a - oś pasa osnowy  $\langle 100 \rangle$ , b - oś pasa osnowy  $\langle 110 \rangle$ ); c, d - obliczone położenia refleksów w płaszczyznach (100) i (110) sieci odwrotnej osnowy dla założonej orientacji K-S  
 Fig. 8.13. Exemplary of selected area diffraction patterns (a - matrix zone axis  $\langle 100 \rangle$ , b - matrix zone axis  $\langle 110 \rangle$ ), c, d - calculated positions of reflexes for orientations  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 110 \rangle$ , respectively, when K-S relationship is fulfilled

Otrzymane dyfraktogramy elektronowe były bardzo złożone, szczególnie w płaszczyznach sieci odwrotnej osnowy o wysokich wskaźnikach. Spowodowane to było nakładaniem się efektów związanych z wyróżnioną orientacją wydzieleni względem osnowy, dyfrakcją

wielokrotną i rozciągnięciem węzłów sieci odwrotnej wydzielen. Eliminując te dwa ostatnie ustalono, że wydzielenia posiadają strukturę uporządkowanej fazy typu B2-NiAl, a ich wzajemną orientację z osnową stanowi zależność Kurdjumova - Sachsa (K-S).

Na rys. 8.13a i b przedstawiono przykładowe, rzeczywiste dyfraktogramy elektronowe, a na rys. 8.13c i d ich odpowiedniki obliczone przy założeniu, że wkład w tworzenie obrazu dyfrakcyjnego dają wszystkie warianty zależności K-S i to z takimi samymi prawdopodobieństwami, a refleksy od wydzielen w płaszczyźnie dyfraktogramu mogą pochodzić od płaszczyzn odchylonych do  $10^{\circ}$  od orientacji K-S. Uzyskano dobrą zgodność pomiędzy rzeczywistymi dyfraktogramami a dyfraktogramami wyznaczonymi w wyniku obliczeń.

Przedstawione wyniki potwierdziły założenia teoretyczne dotyczące możliwości kontrolowanego sterowania mechanizmem wydzielenia poprzez zmiany energii odkształcenia sprężystego na granicy faz osnowa-wydzielenie. W stopach Cu-Ni-Al uzyskano zarówno przesunięcie warunku równowagi termodynamicznej (zal. (8.1)) w kierunku bezpośredniego wydzielenia cząstek fazy równowagowej, jak też założoną wzajemną zależność krystalograficzną pomiędzy wydzieleniami fazy równowagowej i osnową. Cel ten osiągnięto poprzez wprowadzenie dodatku manganu lub cynku w ilościach około 10%. Pierwiastki te nie tworzą z innymi składnikami stopowymi faz międzymetalicznych, a rozpuszczając się w osnowie stopu podwyższają jej stałą sieciową, a przez to (ponieważ stała sieciowa wydzielenia jest mniejsza niż osnowy) energię odkształcenia sprężystego w granicy rozdziału osnowa – wydzielenie. Wywołane wzrostem stałej sieciowej osnowy zmiany wzajemnych relacji pomiędzy zmianami energii odkształcenia sprężystego pochodzącej od sferycznych wydzielen nierównowagowej fazy  $Ni_3Al$ , energii odkształcenia sprężystego od płytkowych wydzielen równowagowej fazy NiAl sprzyjają bezpośredniemu wydzieleniu płytkowych wydzielen równowagowej fazy NiAl o określonym parametrze kształtu Q (rys. 8.9).

Dzięki kontrolowanemu sterowaniu strukturą i morfologią wydzielen można uzyskać znaczny wzrost własności mechanicznych stopów Cu – Ni – Al. O ile w taśmach wykonanych z tradycyjnych stopów CuNiAl oraz CuNiFeAl, zawierających 4-5 % Al, 4-6 % Fe, 6-9 % Ni, Cu - reszta, po przesycaaniu i starzeniu uzyskuje się twardość w zakresie 230 – 260 HV (około 100 - 110 HV po przesycaaniu), to dodając około 10 % cynku lub manganu do tych stopów znacznie wzrasta w nich efekt umocnienia. Po starzeniu maksymalna twardość w stopach z dodatkiem cynku wynosi 370 HV, zaś w stopie z dodatkiem manganu 400 - 420 HV. Porównując te wartości z twardością stopów w stanie przesyconym, jest to 2,5 - krotny wzrost w stopie z cynkiem i 3,5-4 – krotny w stopie z manganem. Stopy te posiadają także



znacznie wyższe własności wytrzymałościowe. Wartości  $R_{0,2}$  w stopach z dodatkiem manganu są ponad 2-krotnie wyższe niż w stopie trójskładnikowym, podczas gdy wartość  $R_m$  o około 60%. Wzrost  $R_{0,2}$  i  $R_m$  w stopie z cynkiem wyniósł odpowiednio o około 70 i 30%. Dalsze podwyższenie tych własności, w zakresie 20 – 30%, uzyskuje się po zastosowaniu odkształcenia na zimno przed starzeniem.

## 9. PODSUMOWANIE

W rozprawie przedstawiono wyniki badań analitycznych i eksperymentalnych autora dotyczących zmian struktury i morfologii wydzielen koherentnych w procesach starzenia wybranych stopów miedzi. Wykazano, że morfologii układu wydzielen nie można przewidzieć bazując na klasycznych, termodynamicznych teoriach procesów wydzielania, uwzględniających jedynie zmiany energii swobodnej chemicznej (objętościowej) i energii powierzchniowej granicy rozdziału osnowa - wydzielanie. Takie podejście pozwala wyjaśnić równowagowy kształt izolowanej cząstki nowej fazy utworzonej w ośrodku niesprężystym, ale nie pozwala na opisanie morfologii cząstek wydzielonych w początkowych stadiach rozpadu przesyconego roztworu stałego, w których energia odkształcenia sprężystego odgrywa również istotną rolę. Nie pozwala również wytłumaczyć mechanizmu i kinetyki ich wzrostu oraz koagulacji (występuje niezgodność z teorią LSW i jej modyfikacjami).

Autor wykazał, że w kształtowaniu struktury i morfologii wydzielen koherentnych odgrywa rolę zarówno energia odkształcenia sprężystego indywidualnych wydzielen, jak też energia oddziaływania sprężystego pomiędzy wydzieleniami.

Wpływ energii własnej odkształcenia sprężystego na strukturę i kształt indywidualnych wydzielen koherentnych chromu i żelaza autor wykazał w badaniach starzonych stopów Cu - Cr i Cu - Fe (rys. 4.2, 4.4, tabela 4.1). Opierając się na wynikach analizy termodynamicznej oraz badań rentgenograficznych i elektronooptycznych (w tym mikroskopii wysokorozdzielczej) stwierdzono, że czynnikiem decydującym o strukturze typu A1 przejściowych faz nierównowagowych chromu i żelaza jest wymieniony człon energii sprężystej. Wykazano również, że niska energia odkształcenia sprężystego w granicy osnowa - wydzielanie sprzyja tworzeniu i stabilizowaniu wydzielen sferycznych. Wraz ze wzrostem wartości energii odkształcenia sprężystego obserwuje się tendencję do zmiany kształtu wydzielenia z czasem starzenia. Taka sytuacja ma miejsce w stopie Cu - Cr, w którym wraz ze wzrostem czasu starzenia wydzielanie sferyczne zmienia się do eliptycznego (rys. 4.2). Świadczy to o przejmowaniu kontroli nad mechanizmem wydzielania (od energii powierzchniowej granicy rozdziału) przez energię odkształcenia sprężystego.

W rozprawie, rozpatrując warunki równowagi występowania wydzielen o kształcie sferycznym i płytkowym w układzie niejednorodnym sprężyste anizotropowym autor dokonał również analizy zmian kształtu wydzielen fazy  $Ni_3Al$  w starzonych stopach

CuNi15Al5 i CuNi9Fe6Al5 (rys. 6.7, rys. 6.8). Autor wykazał, że wyjaśnienie zmian morfologii w tych stopach wymaga uwzględnienia w tej analizie również energii powierzchniowej granicy rozdziału osnowa – wydzielenie, a ze względu na duży udział objętościowy oraz stopień dyspersji wydzielen także energii ich oddziaływania sprężystego.

Wpływ sumarycznego wpływu energii własnej odkształcenia sprężystego oraz energii oddziaływania sprężystego na zmiany morfologii wydzielen koherentnych przedstawiono w rozprawie na przykładzie zmian morfologii wydzielen fazy  $Ni_3Al$  w procesie ich wzrostu i koagulacji w stopach Cu-Ni-Al i Cu-Ni-Zn-Al starzonych w temperaturze 550 °C (rys.6.30-6.32). Wyniki badań autora w pełni potwierdzają teoretyczne aspekty konkurencyjnego wpływu energii odkształcenia sprężystego, energii powierzchniowej granicy rozdziału osnowa-wydzielenie, a także energii oddziaływania sprężystego na morfologię wydzielen koherentnych. Autor wykazał, że w stopie z dodatkiem cynku, w którym wartość energii odkształcenia sprężystego od indywidualnych wydzielen oraz energia oddziaływania pomiędzy wydzieleniami jest o około 60% wyższa niż w stopie trójskładnikowym, ten wzrost wartości energii odkształcenia sprężystego nie powoduje jeszcze zmian morfologii wydzielen w początkowych stadiach wydzielenia. W obydwu stopach wydzielenia fazy  $Ni_3Al$  zarodkują i rosną jako sferyczne, co świadczy o kontroli tego procesu przez energię powierzchniową granicy rozdziału. Wpływ podwyższonej wartości energii odkształcenia sprężystego oraz energii oddziaływania na kształt wydzielen fazy  $Ni_3Al$  w stopie z dodatkiem staje się zauważalny w dalszych etapach procesu starzenia tego stopu, w miarę jak rośnie objętość wydzielen i maleje odległość pomiędzy nimi. Kształt wydzielen kontrolowany jest wówczas energią odkształcenia sprężystego i zgodnie z przesłankami teoretycznymi osiąga kształt płytkowy. Wynika z tego, że wraz z podwyższeniem wartości energii własnej odkształcenia sprężystego wydzielen, a przez to i energii oddziaływania między nimi, mechanizm wzrostu i koagulacji wydzielen fazy  $Ni_3Al$  w procesie izotermicznego starzenia stopów na osnowie Cu-Ni-Al jest przesunięty w stronę krótszych czasów.

Konkurencyjny wpływ energii odkształcenia sprężystego oraz energii powierzchniowej granicy rozdziału zaobserwować można również w badaniach autora dotyczących zjawiska fragmentacji wydzielen fazy  $Ni_3Al$  w stopie Cu-Ni-Zn-Al oraz tworzenia ukierunkowanych układów wydzielen w stopie Cu-Ni-Al. W badaniach fragmentacji wydzielen po raz pierwszy wykazano, że możliwa jest dalsza fragmentacja płytkowych wydzielen fazy  $Ni_3Al$  (rys.6.20). W badaniach ukierunkowanych układów koherentnych wydzielen fazy  $Ni_3Al$  wykazano, że układy takie mogą tworzyć się z wyjściowych układów o przypadkowym rozmieszczeniu.



Podkreślono równocześnie, że tworzeniu się tych układów wydzieleni towarzyszy ciągła zmiana kształtu wydzieleni od sferycznych do sześciennych (rys. 6.25).

Energia odkształcenia sprężystego wywiera silny wpływ na kinetykę wzrostu wydzieleni koherentnych. Autor rozprawy w badaniach kinetyki wzrostu sferycznych wydzieleni chromu i fazy  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , odpowiednio w stopach  $\text{CuCr1}$  i  $\text{CuNi15Al5}$ , potwierdził dotychczasowe doniesienia literaturowe, że w układach o dużej energii odkształcenia sprężystego wydzieleni zmiany średniej średnicy wydzieleni z czasem starzenia nie są zgodne z klasyczną teorią wzrostu i koagulacji. Autor wykazał, że wysoka energia odkształcenia sprężystego powoduje spowolnienie tych procesów, zwłaszcza w stopach o dużym udziale objętościowym wydzieleni, w których energia oddziaływania sprężystego odgrywa zasadniczą rolę. W badaniach stopu  $\text{CuNi15Al5}$  (starzonego w temperaturze  $450\text{ }^\circ\text{C}$  w szerokim zakresie czasowym) stwierdzono (rys. 6.11-6.16), że w wyniku oddziaływania sprężystego koherentnych wydzieleni fazy  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ich wielkość po osiągnięciu średnicy około 30 nm stabilizuje się. Punkt przegięcia na krzywej odpowiada czasowi starzenia 96 godzin, a przedłużenie czasu starzenia do 360 godzin nie powoduje już wzrostu średniej wielkości wydzieleni. Stwierdzono nawet niewielki ich spadek. Wykazano jednocześnie, że temu zakresowi starzenia odpowiada zmniejszenie odchylenia standardowego rozkładu wielkości wydzieleni, co świadczy o ujednorodnieniu się ich wielkości.

Te wyniki badań autora wskazują na szerokie możliwości zmian morfologii wydzieleni poprzez zmiany energii własnej odkształcenia sprężystego pojedynczych wydzieleni, jak też energii ich wzajemnego oddziaływania. Wysoka energia odkształcenia sprężystego w granicy rozdziału osnowa – wydzielenie spowalnia proces koagulacji wydzieleni w stopach miedzi. W stopach o dużym udziale objętościowym wydzieleni oraz dużym stopniu ich dyspersji można uzyskać w przybliżeniu stałą wielkość wydzieleni dla szerokiego przedziału czasowego procesu starzenia. Efekt ten może być wykorzystany w praktyce do stabilizacji własności utwardzanych wydzieleniowo stopów miedzi przeznaczonych do pracy w podwyższonej temperaturze.

Autor, wykorzystując wyniki badań stopów  $\text{Cu-Cr}$  i  $\text{Cu-Fe}$ , analizował warunki relaksacji naprężeń od koherentnych wydzieleni chromu i żelaza zachodzących w wyniku przemiany bezdyfuzyjnej. Jak już zaznaczono, wydzielenia te mają w temperaturze otoczenia przejściową strukturę nierównowagową typu A1. Z literatury wynika, że wydzielenia te mogą transformować się do struktury równowagowej typu A2 w wyniku przemiany martenzytycznej po zrelaksowaniu energii odkształcenia sprężystego w granicy rozdziału osnowa-wydzielenie, np. poprzez deformację plastyczną, lecz dopiero wtedy, gdy osiągną one

wielkość bliską 100 nm. Autor potwierdził te wyniki. W badanych wydzieleniach chromu i żelaza o wielkościach rzędu od kilku do kilkunastu nm żadnych objawów przemiany martenzytycznej nie zaobserwowano. Nie miała na to wpływu częściowa utrata koherencji wydzieleni żelaza (rys.7.2), a w przypadku wydzieleni nawet ich ekstrakcja z osnowy. Autor podkreślił trudności związane z jednoznaczną interpretacją wyników badań przemiany martenzytycznej w wydzieleniach. Jednoznaczna interpretacja jest utrudniona przez fakt, że relaksacja naprężeń a przez to i przemiana mogą wystąpić w trakcie przygotowywania próbek do badań. Może to mieć miejsce np. w procesach ekstrakcji wydzieleni z osnowy stopu lub w procesach ścieniania elektrolitycznego i jonowego. Przykładem takiej transformacji jest transformacja cząstek fazy Fe-Co w stopie FeCoV (rys.7.1). W badaniach autora wykazano, że cząstki fazy Fe-Co, posiadające w materiale masywnym strukturę typu A1, uległy transformacji do struktury typu A2 w procesie sporządzania cienkich folii dla celów mikroskopii elektronowej.

Przeprowadzone badania wnoszą duży wkład w rozwój tematyki badawczej dotyczącej roli energii odkształcenia sprężystego w kształtowaniu morfologii wydzieleni koherentnych w stopach miedzi. Uzyskane w badaniach wyniki, analiza dostępnych formuł matematycznych wykorzystywanych do obliczania energii odkształcenia sprężystego w układzie osnowa-wydzielenie oraz przeprowadzona analiza czynników wpływających na morfologię wydzieleni koherentnych skłoniły autora do podjęcia badań związanych z wykorzystaniem analizy termodynamicznej do projektowania lub doskonalenia stopów miedzi utwardzanych wydzieleniowo. W rozprawie autor wykazał możliwości praktycznego wykorzystania analizy termodynamicznej w badaniach stopów miedzi utwardzanych wydzieleniowo cząstkami faz o strukturze regularnej. Możliwości te autor stwierdził w wyniku przeprowadzonej analizy ogólnych warunków równowagi termodynamicznej, determinujących wydzielenie w procesie starzenia tych stopów nierównowagowych faz przejściowych o kształcie sferycznym i strukturze typu A1 lub faz równowagowych o kształcie płytkowym i strukturze typu A2.

Wyniki tej analizy przedstawione zostały w postaci zależności pomiędzy wartościami energii odkształcenia sprężystego od wydzieleni o charakterystycznym kształcie a parametrami sieci wydzieleni i osnowy, a także własnościami sprężystymi osnowy i wydzieleni (rys. 8.1-8.5). Z zależności tych wynika, że kierunki zmian tych wartości dają szansę na zmianę warunków równowagi termodynamicznej poprzez sterowanie parametrami strukturalnymi osnowy i wydzielenia a jednym ze sposobów uzyskania tego efektu jest zmiana charakterystyki osnowy (stałej sieciowej i modułu sprężystości) dodatkiem stopowym utwardzającym miedź roztworowo i nie tworzącym faz międzymetalicznych z innymi

dotatkami stopowymi. Dodatek ten powinien ponadto rozpuszczać się w osnowie miedzi w takich ilościach, by można było osiągnąć przyrost parametru sieci przesyconego roztworu stałego o wartość wyższą od 0,002 nm.

Opracowane analitycznie przez autora rozprawy warunki niezbędne do sterowania procesem wydzielania wykorzystane zostały do zaprojektowania grupy nowych stopów poprzez kontrolowaną modyfikację składu chemicznego klasycznych stopów Cu-Ni-Al o nominalnej zawartości niklu i aluminium odpowiednio 15 i 5%. W stopach tych według przyjętych założeń, poprzez podwyższenie wartości energii sprężystej granicy rozdziału osnowa-sferyczne wydzielenie fazy  $Ni_3Al$  dodatkiem manganu lub cynku, można uzyskać (rys. 8.9) zmianę mechanizmu wydzielania polegającą na bezpośrednim wydzielaniu płytkowych wydzieleni fazy NiAl o parametrze kształtu w granicach 0,015-0,044. W przeprowadzonych badaniach eksperymentalnych potwierdzono ich całkowitą zgodność z wynikami analitycznych obliczeń. Uzyskano zgodność co do rodzaju wydzielonej fazy z układu Ni-Al (rys. 8.11), jak i zależności krystalograficznej wydzieleni tej fazy względem osnowy (rys. 8.13). Podobne wyniki uzyskano w stopach z dodatkiem żelaza, w których w celu obniżenia ceny stopów nikiel zastąpiono częściowo żelazem.

Poprzez kontrolowane sterowanie strukturą i morfologią wydzieleni autor uzyskał znaczny wzrost własności mechanicznych stopów Cu-Ni-Al. (tabl. 4.1). O ile w taśmach wykonanych z tradycyjnych stopów CuNiAl oraz CuNiFeAl zawierających 4-5 % Al., 4-6 % Fe, 6-9 % Ni, Cu - reszta, po przesycaaniu i starzeniu uzyskuje się twardość w zakresie 230-260 HV, to dodając około 10 % cynku lub manganu do tych stopów znacznie wzrasta w nich efekt umocnienia. Po starzeniu maksymalna twardość w stopach z dodatkiem cynku wynosi 370 HV, zaś w stopie z dodatkiem manganu 400 - 420 HV. Porównując te wartości z twardością stopów w stanie przesyconym jest to 2,5-krotny wzrost w stopie z cynkiem i 3,5-4 - krotny w stopie z manganem. Stopy te posiadają także znacznie wyższe własności wytrzymałościowe. Wartości  $R_{0,2}$  w stopach z dodatkiem manganu są ponad 2-krotnie wyższe niż w stopie trójskładnikowym, podczas gdy wartość  $R_m$  o około 60%. Wzrost  $R_{0,2}$  i  $R_m$  w stopie z cynkiem wyniósł odpowiednio o około 70 i 30%. Dalsze podwyższenie tych własności w zakresie 20-30 % uzyskuje się po zastosowaniu odkształcenia na zimno przed starzeniem.

Opracowane warunki niezbędne do sterowania procesem wydzielania stanowią nową jakość w podejściu do zagadnień związanych z projektowaniem lub doskonaleniem stopów miedzi utwardzanych wydzieleniowo cząstkami faz o strukturze regularnej. Opierając się na przedstawionych założeniach można wyznaczyć podobne zależności dla stopów miedzi



utwardzanych wydzieleniowo cząstkami faz o bardziej złożonej strukturze. Pozwoliłoby to na opracowanie założeń do projektowania nowych stopów utwardzanych wydzieleniowo z innych układów równowagi.

Ponadto rozprawa stanowi uporządkowane opracowanie dotyczące roli energii odkształcenia sprężystego w kształtowaniu struktury i morfologii wydzieleni koherentnych. W tym zakresie może ona być źródłem wiedzy teoretycznej i praktycznej dla specjalistów z zakresu materiałoznawstwa i inżynierii materiałowej zajmujących się mechanizmem utwardzania wydzieleniowego lub pracami związanymi z projektowaniem stopów z tej grupy.

## LITERATURA

1. Miyazaki T., Koyama T., An estimation of the free Energy of the microstructure in aged alloys, *Mat. Sci. Eng. A136(1991)*, s. 151-159.
2. Ezawa T., Size distribution of  $\gamma$ -Fe precipitates in Cu-Fe alloys, *Z. Metallkde*, 9(1988), s. 572-578.
3. Ishida I., Kiritani M., The  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation mechanism of fine iron precipitates in copper base alloys, *Acta Metall.*, 8(1988), s. 2129-2139.
4. Weatherly G. C., Humble P., Borland D., Precipitation in a Cu-0,55 wt.% Cr alloy, *Acta Metall.*, 27(1979), s. 1815-1828.
5. Kamijo T., Furukawa T., Watanabe M., Homogeneous nucleation of coherent precipitation in copper-chromium alloys, *Acta Metall.*, 36(1988), s. 176- 1769.
6. Satoh S., Johnson W. C., A Comparison between Calculated and Observed Elastically Induced Precipitate Shape Transitions in a Cu-2at.%Co Alloy, *Metall. Trans. A*, 23(1992), s. 2761.
7. Rioja R. J., Laughlin D. E., The Sequence of Precipitation in Cu-2 w/o Be Alloys, *Acta Metall* 28(1980), s. 1301-1313.
8. Seitz E., De Fontaine D., Elastic interaction energy calculations for Guinier-Preston zones in Al-Cu and Cu-Be, *Acta Metall.*, 26(1978), s. 1671-1679.
9. Guha . A, Precipitation and Coarsening Behavior in Two Copper-Base Alloys: Copper-Titanium, Copper-Chromium Alloys, *University of Pittsburgh, PH. D. Thesis*, 1977.
10. Nabarro F. R. N., The Strains Produced by Precipitation in Alloys, *Proc. R. Soc.*, 175A(1940), s. 519-538.
11. Robinson K., Elastic Energy of Ellipsoidal Inclusion in an Infinite Solid, *J. Appl. Ph.*, 8(1951), s. 1045-1054.
12. Kröner E., Über die Berechnung der Verzerrungsenergie bei Keimbildung in Kristallen, *Acta Metall.*, 2(1954), s. 302.
13. Eshelby J. D., The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems, *Proc. R. Soc.* 241A(1957) s. 376-396.
14. Eshelby J. D., The elastic field outside an ellipsoidal inclusion, *Proc. R. Soc.* 252A(1959), s. 561-569.
15. Eshelby J. D., Elastic Inclusions and Inhomogeneities, *Prog. Sol. Mech.*, 2(1961), s.89-114.
16. Walpole J., The elastic field of an inclusion in an anisotropic medium, *Proc. R. Soc.*, 300A(1967), s. 270 - 279.
17. Withers P. J., Stobbs W. M., Pedersen O.B., The application of the Eshelby Method of internal stress determination to short fibre metal matrix composites, *Acta Metall.* , 37(1989), s. 3061-3084.
18. Mura T., Micromechanics of Defects in Solids, *Martinus Nijhoff Publishers wyd.2*, 1987.
19. Christian J. W., "The Theory of Transformations in Metals and Alloys", *Pergamon Press*, wyd. 2, 1975.
20. Barnett D. M., Lee J. K., Aaronson H. I., Russell K. C., The strain energy of a coherent ellipsoidal precipitate, *Scripta Metall.* , 8(1974), s. 1447-1450.

21. Schneck R., Rohlin S. I., Dariel M. P., Criterion for Predicting the Morphology of Crystalline Cubic Precipitates in Amorphous Solids, *Scripta Metall.*, 18(1984), s. 989-993.
22. Schneck R., Rohlin S. I., Dariel M. P., Criterion for Predicting the Morphology of Crystalline Cubic Precipitates in a Cubic Matrix, *Metall. Trans. A*, 16(1985), s. 197-202.
23. Khachaturyan A. G., Theory of Structural Transformations in Solids, *Wiley, Berlin* 1983.
24. Hilliard J. E., *Phase Transformation, ASM (1968)*, H. I. Aaronson, ed., *App. A, Metals Park, OH, 1970*, s. 497.
25. Wert J. A., The strain Energy of a Disc-shaped GP Zone, *Acta Metall.*, 24(1976), s. 65-71.
26. ASM Handbook, vol. 3, Alloy Phase Diagrams, Ed. H. Baker, ASM INTERNATIONAL, The Materials Information Society, 1992.
27. Binary Alloy Phase Diagrams, vol. 2, Ed. T. Massalski, ASM INTERNATIONAL, The Materials Information Society, 1990.
28. Rezek J., Kinetics of Precipitate Growth in the Copper-Chromium System, *Canadian Metallurgical Quarterly* 8(1969), s. 179-182.
29. Komen Y., Rezek J., Precipitation at Coherency Loss in Cu-0,35 wt Pct Cr, *Metall. Trans. A*, vol. 6A, 3(1975), s. 549 – 551.
30. Hall M. G., Aaronson H. I., Kinsman K. R., The Structure of Nearly Coherent fcc:bcc Boundaries in a Cu-Cr Alloy, *Surface Science*, 31(1972), s. 257 – 274.
31. T. Fujii, M. Kato, T. Mori, Coarsening of incoherent  $\alpha$ -Fe particles in a Cu-Fe alloy, *Mater. Trans., JIM*, 32(1991), s. 229-236.
32. Wada M., Yuchi Y., Uemori R., Tanino M., Mori T., FIM Study of FCC Iron Particles in Cu, *Acta Metall.*, 36(1988), s. 333-339.
33. Matsuura K., Tsukamoto M., Watanabe K., The work hardening of Cu-Fe Alloy Single Crystals Containing Iron Precipitates, *Acta Metall*, 21(1973), s. 1033-1034.
34. Stróż D, the mechanism of  $\gamma$ -Fe particles coagulation inside the grains of Cu – Fe – Sn alloys, *Archiwum Nauki o materiałach* 7(1986), s. 239-248.
35. Easterling K.E, Miekk-Oja H. M., The Martensitic Transformation of Iron Precipitate in a Copper Matrix, *Acta Metall.* 15(1967), s. 1133 -1141.
36. Kubo H., Uchimoto Y., Shimizu K., Martensitic Transformation of Iron Precipitates in a Copper – 2 wt. % Iron Alloy, *Metal Science*, 9(1975), s. 61-66.
37. Kinsman K. R., Sprys J. W., Asaro R. J., Structure of Martensite in very small Iron – rich Precipitates, *Acta Metall.*, 23(1975), s. 1431-1442.
38. Ishikawa N., Sato A., In-situ Observation of  $\gamma$ - $\alpha$  Transformation of Fe Particles in a Cu-Fe Alloy, *Phil. Mag. A*, 64(1991), s. 387-394.
39. Mori T., Cheng P. C., Kato M., Mura T., Elastic strain energies of precipitates and periodically distributed inclusions in anisotropic media, *Acta Metall.*, 26(1978), s. 1435-1441.
40. Perovic V., Purdy G. R., Brown L. M., On the stability of arrays of precipitates, *Scripta Metall.*, 14(1980),s. 81-82.
41. Aubauer H. P., Response to on the stability of arrays of precipitates, *Scripta Metall.*, 14(1980), s. 77-79.
42. Perovic V., Purdy G. R., Brown L. M., The role of shear transformation strains in the formation of linear arrays of precipitates, *Scripta Metall.*, 15(1981), s. 217-221.
43. Khachaturyan A. G., Elastic strains during decomposition of homogeneous solid solutions – Periodic distribution of decomposition products, *Phys. Stat. Sol.*, 35(1969), s. 119-132.
44. Ardell A. J., Nicholson R. B., On the modulated structure of aged Ni – Al. alloys with an Appendix On the elastic interaction between inclusions by I. D. Eshelby, *Acta Metall* 14(1966), s.1295-1309.



45. Doi M., Coarsening behaviour of coherent precipitates in elastically constrained systems - with particular emphasis on gamma-prime precipitates in nickel-base alloys, *Mat. Trans., JIM*, 33(1992), s. 637-649.
46. Johnson W. C., On the elastic stabilization of precipitates against coarsening under applied load, *Acta Metall.*, 32(1984), s. 465-475.
47. Johnson W. C., Lee J. K., Elastic interaction energy of two spherical precipitates in an anisotropic matrix, *Metall. Trans. A*, 10(1979), s. 1141-1149.
48. Khachaturyan A. G., Semenovskaya S. V., Morris I.W., Jr, Theoretical analysis of strain-induced shape changes in cubic precipitates during coarsening, *Acta Metall.*, 36(1988), s. 1563-1572.
49. Shneck R., Alter R., Brokman A., Dariel M. P., Fundamentals of the anisotropy of elastic interactions between dilating particles in a cubic material, *Phil. Mag. A*, 65(1992), s. 797-814.
50. Martin J. W., Doherty R. D., Stability of Microstructure in Metallic Systems, *Cambridge University Press, Cambridge, U. K.*, 1976, s. 175.
51. Mazurskiy M. I., G. A. Salishchev G. A., Influence of the anisotropy of interphase energy on particle shape and its stability, *Fiz. Metal. Metalloved.*, 68(1989), s. 57-61.
52. Fujii T., Onaka S., Kato M., Shape - Dependent Strain Energy of an Inhomogeneous Coherent Inclusion with General Tetragonal Misfit Strains, *Scripta Materialia*, 10(1996), s. 1529 - 1535.
53. Johnson W. C., Earmme Y. Y., Approximation of the Strain Field Associated With an Inhomogeneous Precipitate, *J. Appl. Mech.*, 47(1980), s. 775 - 780.
54. Tandon G. P., Weng G. J., Stress distribution in and around spherical inclusions and voids at finite concentration, *J. Appl. Mech.*, 53(1986), s. 511-518.
55. Yoffe E. H., Calculation of elastic strain: spherical particle in a cubic material, *Phil. Mag.* 30(1974), s. 923-933.
56. Leo P. H., Sekerka R. F., The effect of elastic fields on the morphological stability of a precipitate grown from solid solution, *Acta Metall.*, 37(1989), s. 3139-3149.
57. Suh I. S., Parkv J. K., The shape and orientation of the minimum strain energy of coherent ellipsoidal precipitate in an anisotropic cubic material, *Acta Metall. Mater.* 43(1995), s. 4495-4503.
58. Lee J. K., Barnett D. M., Aaronson H. I., The elastic strain energy of coherent ellipsoidal precipitates in anisotropic crystalline solids, *Metall. Trans.*, 8(1977), s. 963-970.
59. Kostlan E., Morris J. W., The preferred habit of a coherent thin-plate inclusion in an anisotropic elastic solid, *Acta Metall.* 89(1987), s. 2167-2175.
60. Johnson W. C., Lee J. K., Elastic Interaction Energy of Two Spherical Precipitates in an Anisotropic Matrix, *Metall. Trans. A*, 10(1979), s. 1141-1149.
61. Abinandanan T. A., Johnson W. C., Coarsening of Elastically Interacting Coherent Particles - I. Theoretical Formulation, *Acta Metall. Mater.*, 41(1993), s. 17-25.
62. Abinandanan T. A., Johnson W. C., Coarsening of Elastically Interacting Coherent Particles - II. Simulations of Preferential Coarsening and Particle Migrations, *Acta Metall. Mater.*, 41(1993), s. 27-39.
63. Wang Y., Chen A., Chachaturyan A. G., Shape evolution of a precipitate during strain-induced coarsening. A computer simulation, *Scripta Metall. Mater.*, 25(1991), s. 1387-1392.
64. Voorhees P. W., McFadden G. B., Johnson W. C., On the Morphological Development of Second - Phase Particles in Elastically-Stressed Solids, *Acta Metall. Mater.*, 40(1992), s. 2979-2992.
65. Miyazaki T., Koyoma T., Stability Bifurcation Against Coarsening in Elastically Constrained Many-Particle Systems, *Mater. Sci. Eng., A*, 169(1993), s. 159 -165.

66. Kaufman M. J., Voorhees P. W., W. C. Johnson W. C., Biancaniello F. S., An Elastically Induced Morphological Instability of a Misfitting Precipitate, *Metall. Trans. A*, 20(1989), s. 2171-2175.
67. McCormack M., Morris J. W. Jr, Strain – induced shape changes of cubic precipitates in a cubic matrix with positive anisotropy, *Acta Metall. Mater.* 40(1992), s. 2489-2495.
68. Aaronson H. I., Atomic Mechanism of Diffusional Nucleation and Growth and Comparisons with Their Counterparts in Shear Transformations, *Metall. Trans. A*, 24(1993), s. 241-275.
69. Mori T., Cheng P. C., Kato M., Mura T., Elastic Strain Energies of Precipitates and Periodically Distributed Inclusions in Anisotropic Media, *Acta Metall.*, 26(1978), s. 1435-1441.
70. Lee I. K., Yoo M. H., Theory of Shape Bifurcation during Nucleation in Solids, *Metall. Trans. A*, 23(1992), s. 1891-1900.
71. Wawra H, Porosität und elastomechanische Eigenschaften von Cu und Cu – Legierungen, *Metall.*, 28(1974), s. 1168.
72. Smithells Metals Reference Book, ed. E. A. Brandes, G. B. Brook, Butterworth Heinemann, 1992.
73. Yoo M. H., Fu C. L., Fundamental Aspects of Deformation and Fracture in High – Temperature Ordered Intermetallics, *ISIJ International*, 31(1991), s.1049-1062.
74. Gierek J., Maciejny A., Zębala K., Morfologia faz  $\gamma$  i  $\gamma'$  w wielokładnikowych, żarowytrzymałych stopach niklu, *Materiały VI Konferencji ME Ciała Stałego, Krynica 1981*, s. 210 - 214.
75. Reppich B., Köhlein W., Meyer G., Puppel D, Schulz M., Schumann G., Duplex  $\gamma'$  Particle Hardening of the Superalloy Nimonic PE 16, *Mater. Sci. Eng.*, 83(1986), s. 45-63.
76. Svetlov I. L., Golovko B. A., Epishin A. I., Abalakin N. P., Diffusional mechanism of  $\gamma'$  - phase particles coalescence in single crystals of Nickel - base superalloys, *Scripta Metall. Mater.* , 26(1992),s. 1353-1358.
77. Maheshwari A., Ardell A. J., Elastic interactions and their effect on  $\gamma'$  - precipitate shapes in aged dilute Ni-Al alloys, *Scripta Metall. Mater.*, 26(1992), s.347-352.
78. Wimmel J., Ardell A. J., Microstructure and Coarsening Kinetics of Ni<sub>3</sub>Ge Alloys, *Mater. Sci. Eng.*, A, 183(1994), s. 169-179.
79. Doi M., Miyazaki T., T. Wakatsuki T., The Effects of Elastic Interaction Energy on the  $\gamma'$  Precipitate Morphology of Continuously Cooled Nickel – Base Alloys, *Mater. Sci. Eng.*, 74(1985), s.139 - 145.
80. Wang Y., Chen L-Q, A. G. Khachaturyan A. G., Shape evolution of a precipitate during strain – induced coarsening. A computer symulation, *Scripta metall. mater.*, 25(1991), s. 1387-1392.
81. Leo P. H., Jou H. J., Shape evolution of an initially circular precipitate growing by diffusion in an applied stress field, *Acta Metall. Mater.* , 41(1993), s. 2271-2281.
82. Doi M., Miyazaki T.,  $\gamma'$  Precipitate Morphology Formed under the Influence of Elastic Interaction Energies in Nickel - base Alloys, *Mater. Sci. Eng.*, 78(1986), s. 87-94.
83. Johnson W. C., Berkenpas M.B., Laughlin D. E., Precipitate Shape Transitions during Coarsening under Uniaxial Stress, *Acta Metall.*, 36(1988), s. 3149-3162.
84. Li D. Y., Chen L. Q., Computer Simulation of Morphological Evolution and Rafting of  $\gamma'$  Particles in Ni-Based Superalloys under Applied Stresses, *Scripta Materialia*, 9(1997), s. 1271.
85. Wagner C., "Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlosen", *Z. Elektrochem.*, 65(1961), s. 581-591.

86. Lifshic I. M., Slysov V. V., The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, 19(1961), s.35.
87. Davies C. K. L., Nash P., Stevens R. N., The effect of volume fraction of precipitate on Ostwald ripening, *Acta Metall.*, 28(1980), s. 179 - 189.
88. Kampmann R., Wagner R., Decomposition of Alloys, P. Haasen, ed., Pergamon, Oxford, United Kingdom, 1984, s. 91.
89. Fan D., Chen S. P., Chen L. - Q., Voorhees P., W., Phase - field simulation of 2 - D Ostwald ripening in the high volume fraction regime, *Acta Materialia*, 50(2002), s. 1895 - 1907.
90. Ryś J., Wiecek K., Koagulacja faz w stopach „Śląsk”, Katowice 1979.
91. Haasen P., Wagner R., High - Resolution Microscopy and Early - Stage Precipitation Kinetics, *Metall. Trans. A*, 23A(1992), s. 1901- 1914.
92. Enomoto Y., Kawasaki K., Computer simulation of Ostwald ripening with elastic field interactions, *Acta Metall.*, 37(1989), s. 1399-1406.
93. Miyazaki T., Imamura H., Kozaki T., The formation of „ $\gamma'$ precipitate dublets” in Ni - Al Alloys and Their Energetic Stability, *Mater. Sci. Eng.*, 54(1982), s. 9-15.
94. Doi M., Coarsening Behaviour of Coherent Precipitates in Elastically Constrained Systems. - With Particular Emphasis on Gamma-Prime Precipitates in Nickel - Base Alloys, *Mat. Trans., JIM*, 33(1992), s.637-649.
95. Doi. M., Miyazaki T., Wakatsuki T., The effect of elastic interaction on the morphology of  $\gamma'$  precipitates in nickel-based alloys, *Mat. Sci. Eng.*, 67(1984), s.247.
96. Doi M., Miyazaki T, Superalloys, ed. M. Gell at al., *The Metall. Soc., Warrendale*, (1984), s.543.
97. Cahn J. W., Spinodal Decomposition, *Trans. of the Metall. Society of AIME*, 242(1968), s. 166-180.
98. Zhao. J. C., Notis M. R., Spinodal Decomposition, Ordering Transformation, and Discontinuous Precipitation in a Cu-15 Ni-8 Sn Alloy, *Acta mater. V.46*, 12(1998), s. 4203 - 4218.
99. Lund A. C., Voortnees P. W., The effects of elastic stress on coarsening in the Ni-Al system, *Acta Materialia*, 50(2002), s. 2085 - 2098.
100. Strunz P., Zrnik J., Wiedenmann A., Small - Angle Neutron Scattering Investigation of Microstructural Changes in Long - Time Thermally Exposed Ni - Base Superalloy E1698VD, *Proceedings of the European Conference on Advanced Materials, Processes and Applications, EUROMAT' 2001, Rimini-Italy 2001*.
101. Koyama T., Miyazaki T., Mebed A. E. M., Computer Simulation of Phase Decomposition in Real Alloy Systems Based on the Modified Khachaturyan Diffusion, *Metall. Trans. , A*, 26(1995), s. 2617-2623.
102. Wang Y., Chen L-Q, Khachaturyan A. G., Kinetics of Strain - Induced Morphological Transformation in Cubic Alloys with a Miscibility Gap, *Acta metall. mater.*, 1(1993), s. 279 - 296.
103. McCormack M, Khachaturyan A. G., Morris J. W. Jr, A Two - Dimensional Analysis of the Evolution of Coherent Precipitates in Elastic Media, *Acta Metall. Mater.*, 40(1992), s. 325-336.
104. Johnson W., Cahn J. W., Elastically induced shape bifurcations of inclusions, *Acta Metall.*, 32(1984), s. 1925-1933.
105. Miyazaki T., Seki K., Doi M., Kozakai T., Stability Bifurcations in the Coarsening of Precipitates in Elastically Constrained Systems, *Mater. Sci. Eng.*, 77(1986), s. 125-132.
106. Mori T., Okabe M., Mura T., Diffusional relaxation around a second phase particles, *Acta metall.*, 28(1980), s. 319 - 325.



107. Stróż D, Panek T., Morawiec H., Influence of the addition of a third element to the precipitation process in Cu-Fe Alloys, *Materials Science and Engineering*, 58(1983), s. 43 – 53.
  108. Korgul P., Korbel A., Analiza procesu starzenia brązu kobaltowo – krzemowego, *Materiały VIII Konf. Met. Gliwice – Wisła*, (1974), s. 127.
  109. Monzen R., Kato M., Mori T., Diffusional Relaxation around Martensically Transformed Fe-Co Particles in a Cu Matrix, *Acta Metall.* 37(1989), s. 3177-3182
  110. Koeller R. C., Ray R., Diffusional relaxation of stress concentration at second phase particles, *Acta Metall.*, 26(1978), s. 1551 - 1558.
  111. Onaka S., Kato M., Relaxed Stress and Relaxation Kinetics caused by Diffusion around a Second-Phase Particle, *Mater. Sci. Eng. A*, 146(1991), s. 217-232.
  112. Easterling K. E., Weatherly G. C., On the Nucleation of Martensite in Iron Precipitates, *Acta Metall.*, 17(1969), s. 845-852.
  113. Hirth J. P., Lothe J., Theory of dislocations, tłumaczenie na j. rosyjski, *Moskwa 1972*.
  114. Noebe R. D., Bowman R. R., M. V. Nathal M. V., Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl, *Int. Mater. Rev.*, 38(1993), s. 193-232.
  115. Potter D. I., Prediction of the Operative Slip System in CsCl type Compounds using Anisotropic Elasticity Theory, *Mater. Sci. Eng.*, 5(1969), s. 201 – 209.
  116. Thadhani N. N., Work S., Graham R. A., Hammetter W. F., Shock – induced reaction synthesis (SRS) of nickel aluminides, *J. Mat. Res.*, 5(1992), s. 1063 – 1075.
  117. L. Kaufman, H. Bernstein, Computer Calculations of Phase Diagrams, *Vol. 4, N. Y. Academic Press, 1970*.
  118. Cho Y- R., Kim Y-H., Lee T. D., Precipitation hardening and recrystallization in Cu –4% to 7% Ni - 3% Al alloys, *J. Mater. Sci.*, 26(1991), s. 2879-2886.
  119. Tsuda H., T. Ito, Y. Nakayama, The improvement of microstructures and mechanical properties in Cu-Ni-Al. alloys by two-step ageing, *Scripta Met.* 20(1986), s. 1555-1559.
  120. Marshall G. J., Microstructural development in commercial Cu-Ni-Al-Mn alloy *Metal. Sci*, vol. 18 (1984), s. 553-559.
  121. Gryziecki J., Properties of Precipitation Hardened Cu-Ni-Al. alloys, *Archives of Metallurgy.*, 4(1995), s. 437-445.
  122. Gryziecki J. Z. Sierpiński, Łatkowski A, The Role of Deformation in the Ageing Process of Cu-Ni-Al Alloys, *Archives of Metallurgy*, 41(1996), s. 77.
- 
- [W1] **Stobrawa J.**, Badanie procesu wydzielenia w stopie K63Cu (AlZnMgCu). *Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego, Kraków – Bartkowa 1973*, s. 215-221.
  - [W2] Morawiec H., Joszt K., Zaborowski G., **Stobrawa J.**, Ciura L, Mechanizm umocnienia mosiądzu wysokoniklowego CuNi25Ni18 podczas obróbki cieplno-mechanicznej, *Materiały VIII Konferencji Metaloznawczej, Gliwice-Wisła 1974*, s. 120-126.
  - [W3] Morawiec H., **Stobrawa J.**, Niejednorodność struktury w procesie uporządkowania niektórych stopów. *Prace IV Konferencji Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego, Gliwice – Wisła 1975*, s. 166-169.
  - [W4] Bator J., **Stobrawa J.**, Woch M., Wpływ obróbki cieplnej na utwardzenie stopu CuAl10Ni15Co2Fe2Ti, *Prace Instytutu Metali Nieżelaznych*, 2(1976), s. 99-99.
  - [W5] **Stobrawa J.**, Mrzygłód S., Kinytyka wydzielenia w stopie AlZnMgCu. *Materiały IX Konferencji Metaloznawczej, Kraków 1977*, s. 409-412.
  - [W6] Joszt K., **Stobrawa J.**, Zaborowski G., Proces uporządkowania w stopie CuZn26Ni18. *Proceedings of International Conference COPPER 77, Zakopane 1977*, s. 66.

- [W7] Ryś J., Rdzawski Z., **Stobrawa J.**: Badania mikrostruktury stopu CuCr0.94 po obróbce cieplnej, *Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo*, 2 (1980), s. 176.
- [W8] **Stobrawa J.**, Rdzawski Z., Struktura koherentnych wydzieleni chromu i żelaza w starzonych stopach miedzi, *Prace Instytutu Metali Nieżelaznych*, 4(1980), s. 221.
- [W9] **Stobrawa J.**, *Prace IMN (niepublikowane)*.
- [W10] Joszt K., **Stobrawa J.**, Zaborowski G., Ordering process in Cu-18Ni-26Zn alloy, *Metals Technology*, October (1980), s. 424-427.
- [W11] Rdzawski Z., **Stobrawa J.**, Przesycanie i starzenie miedzi chromowej. *Rudy i Metale*, (1981), s. 49.
- [W12] Missol W., **Stobrawa J.**, Opracowanie oszczędnościowego aluminiowego brązu sprężystego. *Sprawozdanie IMN, nr 2804/81, 1981 (niepublikowane)*.
- [W13] **Stobrawa J.**, Rdzawski Z., Badania elektroooptyczne procesów wydzielenia w wybranych stopach miedzi. *Sprawozdanie IMN, nr 45/91, 1991 (niepublikowane)*.
- [W14] **Stobrawa J.**, Zmiany strukturalne podczas obróbki cieplnej stopu CuFe45Al10, *Materiały VI Konferencji Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego, Krynica 1981*, s. 219-221.
- [W15] Rdzawski Z., Kowalczyk J., Misiótek Z., **Stobrawa J.**, Struktura i własności stopów miedzi na obsady elektrod spawalniczych. *Prace Instytutu Metali Nieżelaznych*, 2(1981), s. 72
- [W16] **Stobrawa J.**, Rdzawski Z., Teoretyczne aspekty zjawisk sprzyjających niejednorodności wydzielenia na granicach ziaren. *Prace Instytutu Metali Nieżelaznych, tom 4 (1981)*, s. 159.
- [W17] Rdzawski Z., Kowalczyk J., Misiótek Z., **Stobrawa J.**: Das Gefuge und Eigenschaften von Kupferlegierungen für Pressschweisselektrodenhalter, *Bleeh, Rohre, Profile* 29(1980), s. 512.
- [W18] Rdzawski Z., **Stobrawa J.**, Structure of coherent preprecipitates of chromium and iron in aged copper alloys, *Proceedings of X Congress of Electron Microscopy, EUREM'84, Budapest 1984*, s. 871.
- [W19] **Stobrawa J.**, Rdzawski Z., Inhomogeneity of preprecipitation in aged copper-chromium alloys, *Proceedings of X Congress of Electron Microscopy, EUREM'84, Budapest 1984*, s. 872.
- [W20] **Stobrawa J.**, Rdzawski Z., Struktura koherentnych wydzieleni oraz niejednorodność wydzielenia w starzonych stopach miedź-chrom. *Materiały X Zebrania Sprawozdawczego PAN, Komitet Metalurgii, Kozubnik 1984, I – s. 209*.
- [W21] Rdzawski Z., **Stobrawa J.**, Structure of coherent precipitates in aged copper alloys, *Scripta Metallurgica*, 20 (1986), s. 341-344.
- [W22] **Stobrawa J.**, Rdzawski Z., Inhomogeneous precipitation in aged copper-chromium alloy, *Scripta Metallurgica*, 21 (1987), s. 1269-1271.
- [W23] Rdzawski Z., **Stobrawa J.**, Zmiany struktury stopu CuNiSiCrMg w procesie wytwarzania taśm. *Materiały VII Międzynarodowej Konferencji Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego, Krynica-Kraków 1989*, s. 193-197.
- [W24] **Stobrawa J.**, Missol W., Wpływ Manganu na proces wydzielenia w brązach aluminiowych na bazie CuNiFeAl, *Materiały VII Międzynarodowej Konferencji Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego, Krynica-Kraków 1989*, s. 187-191.
- [W25] Rdzawski Z., **Stobrawa J.**, The CuNiSiCrMg Alloy-Structure, properties and applications, *Proceedings of 3rd International Conference METALS'89, Zakopane 1989, paper 9*.
- [W26] Rdzawski Z., **Stobrawa J.**, Gutkowski B., The new CuNiSiCrMg alloy: structure, properties and applications, *COPPER'90 Conference, Proceedings The Institute of Metals (1990)*, s. 548-556.



- [W27] Rdzawski Z., **Stobrawa J.**, Thermomechanical processing of Cu-Ni-Si-Cr-Mg alloy, *Materials Science and Technology*, 3(1993), s.142.
- [W28] Cerri E., **Stobrawa J.**: Precipitation Hardening Behaviour of Al-4,5Cu-0,1Zr, *Proceedings of Multinational Congress on Electron Microscopy, Parma-Italy 1993*, s.45-46.
- [W29] Cerri E., Evangelista E., Forcellese A., Fiorini P., **Stobrawa J.**, Strength and Ductility of Powder Metallurgy Aluminum Alloys under Hot Working Conditions, *Oikawa et. al. (eds), Strength of Materials, 1994, The Japan Institute of Metals*, s. 807-810.
- [W30] Kaibyshev R., Kazkyhanov V., Evangelista E., **Stobrawa J.**, Superplasticity of the metal matrix composite PM2014Al-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Materials Science Forum*, 170-172, (1994), s. 525-530.
- [W31] Ciura L., Malec M, **Stobrawa J.**: Metody podwyższenia własności mechanicznych stopu CuNi9Sn2 na drodze obróbki cieplnej i przeróbki plastycznej, *Rudy Metale 12 (1992) s. 342 – 347.*
- [W32] Ciura L., Malec W., **Stobrawa J.**, Skutki przemiennej stosowania przeróbki plastycznej i obróbki cieplnej stopu CuNi9Sn2 umacnianego wydzieleniowo, *Rudy Metale R 39 1994 nr 9, s.242.*
- [W33] Ciura L., Malec W, **Stobrawa J.**: Investigations of the layer structure formation by repeated plastic deformation and ageing in CuNi9Sn2 alloy, *Proceedings of the IV European Conference on Advanced Materials and Processes, EURO-MAT Conference Venice/Padua-Italy 1995.*
- [W34] Ciura L., **Stobrawa J.**, Rdzawski Z., Struktura i własności szybko skrzepniętych taśm ze stopów Cu-Cr, *Proceedings of 2nd International Conference "Non-Ferrous Metals 95", Kraków 1995, s. 438.*
- [W35] **Stobrawa J.**, Ciura L., Rdzawski Z, Wójcik N., Rapidly solidified and thermomechanically processed CuCr alloy, *Proceedings of the IV European Conference on Advanced Materials and Processes, EURO-MAT'95, Venice/Padua - Italy 1995.*
- [W36] **Stobrawa J.**, Sterowanie strukturą wydzielen w stopach Cu-Ni-Al w celu podwyższenia efektywności utwardzania tych stopów, *Sprawozdanie IMN nr 5315/96, 1996 (niepublikowane).*
- [W37] **Stobrawa J.**, Ciura L., Rdzawski Z., Rapidly solidified strips of CuCr alloys, *Scripta Materialia 5(1996), s. 1759-1763.*
- [W38] **Stobrawa J.**, Rdzawski Z., The morphology of coherent precipitates in CuNi9Fe6Al5 alloy, *Proceedings of IX Conference on electron microscopy of solids, Kraków-Zakopane 1996, p. 541-545.*
- [W39] **Stobrawa J.**, Ciura L, Rdzawski Z., Rapidly Solidified Strips of Cu-Cr and Cu-Cr-Zr alloys, *Proceedings of the 5-th European Conference on Advanced Materials, Processes and Applications, EUROMAT'97, Maastricht-NL 1997, vol.1, s.685.*
- [W40] Ciura L, Malec W, **Stobrawa J.**, The structure and ageing characteristics of the thermomechanically processed CuNi9Sn2 alloy, *Proceedings of the 5-th European Conference on Advanced Materials, Processes and Applications EUROMAT '97 Maastricht-NL 1997, vol. 1.*
- [W41] **Stobrawa J.**, Ciura L., Rdzawski Z.: Podwyższenie efektywności umocnienia wydzieleniowego stopów miedzi poprzez kontrolowane kształtowanie struktury i morfologii wydzielen. *Sprawozdanie IMN nr 5913/02, 2002 (niepublikowane).*
- [W42] **Stobrawa J.**, Control of the mechanical properties of the CuNiAl based alloys by the control of intermetallic phases precipitation, *Proceedings of the European Conference on Advanced Materials, Processes and Applications, EUROMAT' 2001, Rimini-Italy 2001.*



- [W43] **Stobrawa J.**, Controlled precipitation in the Cu-Ni-Al based alloys, *Inżynieria Materiałowa*, 5(2001), s. 873-866.
- [W44] **Stobrawa J.**, Structure and ageing characteristics of the new Cu-Ni-Al based alloys, *Inżynieria Materiałowa*, 5(2001), s. 877-880.

# ROLA ENERGII ODKSZTAŁCENIA SPRĘŻYSTEGO W KSZTAŁTOWANIU STRUKTURY I MORFOLOGII WYDZIELEŃ KOHERENTNYCH W WYBRANYCH STOPACH MIEDZI

## Streszczenie

Opierając się na wynikach badań własnych oraz na wynikach literaturowych analizowano wpływ członu energii odkształcenia sprężystego na zmiany całkowitej energii swobodnej stopów w procesie ich starzenia oraz na morfologię wydzieleni koherentnych o strukturze równowagowej i nierównowagowej.

Przedstawione z tego zakresu wyniki rozważań teoretycznych i prac eksperymentalnych autora dotyczą stopów Cu-Cr, Cu-Fe i Cu-Ni-Al i obejmują: wpływ wartości współczynnika anizotropii sprężystej na zmiany energii odkształcenia sprężystego koherentnych wydzieleni płytkowych, wpływ energii odkształcenia sprężystego na strukturę koherentnych wydzieleni żelaza i chromu w osnowie miedzi, analizy kształtu wydzieleni fazy  $Ni_3Al$  w starzonych stopach CuNi15Al5 i CuNi9Fe6Al5, wpływ energii oddziaływania sprężystego na mechanizm wzrostu sferycznych wydzieleni chromu i fazy  $Ni_3Al$ , odpowiednio w stopach CuCr1 i CuNi15Al5, zmiany morfologii wydzieleni fazy  $Ni_3Al$  w procesie ich koagulacji w stopach o różnej wartości energii własnej odkształcenia sprężystego oraz energii oddziaływania sprężystego (na przykładzie stopów Cu-Ni-Al i Cu-Ni-Zn-Al), wpływ zmian wartości energii sprężystej własnej pojedynczych wydzieleni oraz energii ich oddziaływania sprężystego na mechanizm i kinetykę procesu koagulacji wydzieleni, rozważania dotyczące relaksacji naprężeń od wydzieleni koherentnych w wyniku przemiany bezdyfuzyjnej (na przykładzie stopu Cu-Fe i Fe-Co-V).

Podjęto badania związane z wykorzystaniem analizy termodynamicznej do projektowania lub doskonalenia stopów miedzi utwardzanych wydzieleniowo. Na przykładzie stopów potrójnych i wieloskładnikowych z układu Cu-Ni-Al przedstawione zostały możliwości praktycznego wykorzystania analizy termodynamicznej w badaniach stopów miedzi utwardzanych wydzieleniowo cząstkami faz o strukturze regularnej. Ten zakres prac obejmuje analizę ogólnych warunków równowagi termodynamicznej determinujących wydzielenie nierównowagowych faz przejściowych lub faz równowagowych w procesie starzenia badanych grup stopów miedzi wraz z analizą możliwości kontrolowanego sterowania procesem rozpadu przesyconego roztworu stałego w tych stopach.

Opracowane analitycznie warunki niezbędne do sterowania procesem wydzielenia wykorzystane zostały do zaprojektowania grupy nowych stopów poprzez kontrolowaną modyfikację składu chemicznego klasycznych stopów Cu-Ni-Al o nominalnej zawartości niklu i aluminium odpowiednio 15 i 5%. W stopach tych, poprzez podwyższenie wartości energii sprężystej granicy rozdziału osnowa-sferyczne wydzielenie fazy  $Ni_3Al$  dodatkami manganu lub cynku, uzyskano zmianę mechanizmu wydzielenia polegającą na bezpośrednim wydzieleniu płytkowych wydzieleni fazy  $NiAl$ .

Uzyskano całkowitą zgodność wyników analitycznych i eksperymentalnych zarówno dotyczących rodzaju wydzielonej fazy z układu Cu-Ni-Al, jak też założonej zależności krystalograficznej wydzieleni tej fazy względem osnowy.

Nowe stopy posiadają znacznie wyższe własności mechaniczne, szczególnie stopy z dodatkiem manganu. Po starzeniu z zastosowaniem optymalnych parametrów tego procesu ich twardość jest o około 45-50% wyższa od twardości bazowego stopu trójskładnikowego, zaś przyrost wartości  $R_m$  i  $R_{0,2}$  jest bliski odpowiednio 60 i 100%. Cechują się również korzystniejszymi charakterystykami mięknięcia oraz mniejszą czułością na szybkość chłodzenia.

# ROLE OF ELASTIC STRAIN ENERGY IN FORMATION OF STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF COHERENT PRECIPITATES IN SELECTED COPPER ALLOYS

## Abstract

Basing on results of own studies and the results taken from literature influence of elastic strain energy on changes in total free energy of alloys in the process of their ageing and on morphology of coherent precipitates of equilibrium and non-equilibrium structure have been analysed.

The presented results of theoretical discussions and experimental works conducted by the author are related to the Cu-Cr, Cu-Fe alloys and Cu-Ni-Al based alloys and cover: influence of the value of elastic anisotropy coefficient on changes in elastic strain energy of coherent precipitates, influence of elastic strain energy on structure of coherent precipitates of iron and chromium in copper matrix, analysis of shape of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  phase precipitates in aged  $\text{CuNi15Al5}$  and  $\text{CuNi9Fe6Al5}$  alloys, influence of elastic interaction energy on mechanism of growth of spherical precipitates of chromium and  $\text{Ni}_3\text{Al}$  phase, in  $\text{CuCr1}$  and  $\text{CuNi15Al5}$  alloys, respectively, changes in morphology of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  phase precipitates in the process of their coagulation in alloys of different value of elastic strain energy and elastic interaction energy (as exemplified by alloys Cu-Ni-Al and Cu-Ni-Zn-Al), influence of changes in strain energy of individual precipitates and their elastic interaction energy on mechanism and kinetics of the precipitates coagulation process, discussion on relaxation of stress from coherent precipitates by non-diffusive method (as exemplified by Cu-Fe and Fe-Co-V alloys).

Researches were conducted into use of thermodynamic analysis for design or improvement of precipitation hardened copper alloys. Basing on the examples of tricomponent alloys and multicomponent alloys of the Cu-Ni-Al system, practical possibilities for use of thermodynamic analysis in studies over precipitation hardened copper alloys by phases particles of cubic structure was shown. The scope of that work covers analysis of general conditions of thermodynamic equilibrium which determine precipitation of non-equilibrium transient phases or equilibrium phases in a process of ageing of the examined groups of copper alloys with analysis of a possibility of controlling the process of decomposition of supersaturated solid solution in those alloys.

The developed analytical conditions necessary for controlling the process of precipitation were used for designing new group of alloys by controlled modification of chemical composition of the classical Cu-Ni-Al alloys of nominal nickel and aluminium contents at 15 and 5%, respectively. In those alloys, by increasing the value of elastic strain energy of the interface matrix – spherical precipitate of the  $\text{Ni}_3\text{Al}$  phase by addition of manganese or zinc, change in precipitation mechanism was obtained, which was based on the direct precipitation of plate – like precipitates of NiAl phase.

Complete conformity of analytical and experimental results was obtained, both with respect to type of the precipitated phase from Ni-Al system and to dependence of crystallographic precipitates of that phase with relation to the matrix.

New alloys have much higher mechanical properties, especially the alloys with manganese addition. After ageing in optimal conditions their hardness is about 45-50% higher than hardness of the basic tricomponent alloy, and increase in the value of  $R_m$  and  $R_{0.2}$  is almost 60 and 100%, respectively. They also have more advantageous characteristics of softening and lower sensitivity to rate of cooling.



**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ**

ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice

<http://loki.polsl.pl/wydawnictwo>

**Sprzedż i Marketing**

tel. (032) 237-18-48

[wydawnictwo\\_mark@polsl.pl](mailto:wydawnictwo_mark@polsl.pl)

Nakład 100+50, Ark. wyd. 10. Ark. druk. 8,25

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w UKiP *J&D Gebka*,  
Gliwice, ul. Pszczyńska 44, tel. 231-87-09