ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

Paweł ZIĘBA

ROLA SKŁADU CHEMICZNEGO W PRZEMIANACH FAZOWYCH TYPU NIECIĄGŁEGO

HUTNICTWO
Z. 51

GLIWICE
1996

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1345

Paweł ZIĘBA

ROLA SKŁADU CHEMICZNEGO W PRZEMIANACH FAZOWYCH TYPU NIECIĄGŁEGO

GLIWICE 1996

OPINIODAWCY

Dr hab. inż. Edward Guzik - Profesor nadzwyczajny Akademii Górniczo-Hutniczej

Prof. dr hab. inż. Jerzy W. Wyrzykowski

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY	–	Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski
REDAKTOR DZIAŁU	–	Dr hab. inż. Stanisław Serkowski Profesor Politechniki Śląskiej
SEKRETARZ REDAKCJI	–	Mgr Elżbieta Leśko

REDAKCJA

Mgr Anna Błażkiewicz

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja Nowacka

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakład 110+83 egz. Ark. wyd. 9. Ark. druk. 7,5. Papier offset. kl. III 70x100, 80g
Podpisano i oddano do druku 19.08.1996 r. Druk ukończono w sierpniu 1996 r.
Zam. 37/96 Cena zł 9,00

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w UKiP sc, Gliwice, ul. Pszczyńska 44

PODZIĘKOWANIA

Składam serdeczne podziękowanie Dyrekcji Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskieego oraz kierownictwu Manchester Materials Science Centre za stworzenie warunków do realizacji programu badawczego z zakresu mikroanalizy skladu chemicznego

Imienne podziękowania:

- dla Prof. dr. hab. Ryszarda Ciacha za pomoc w nawiązaniu kontaktów z renomowanymi ośrodkami zagranicznymi wyspecjalizowanymi w mikroskopii elektronowej,
- dla Prof. dr. hab. Andrzeja Pawłowskiego za cenne dyskusje naukowe nad poszczególnymi częściami pracy,
- dla Doc. dr. hab. Jana Wypartowicza za przeczytanie pracy, cenne uwagi i sugestie,
- dla Dr. Jacentego Klocha za pomoc w rozwiązywaniu problemów matematycznych,
- dla Dr. Bogusława Onderki za pomoc w adaptacji programów komputerowych,
- dla Prof. Gordona W. Lorimera i Grahama Cliffa z Manchester Materials Science Centre za wprowadzenie w wyspecjalizowane techniki analitycznej mikroskopii elektronowej, za stworzenie możliwości korzystania z wyposażenia Laboratory of Analytical Electron Microscopy w Manchester Materials Science Centre i Nortwest STEM Laboratory of Liverpool University, za wszelką pomoc udzieloną w realizacji Programów Badawczych:
  - "Discontinuous Phase Transformations in Co-rich and Al-rich Alloys",
  - "High Spatial Resolution STEM Microanalysis".
- Komitetowi Badań Naukowych za finansowanie Projektów Badawczych:
  - Nr 3P40701805 pt. "Optymalizacja procesów dyfuzji na migrujących granicach wydzieleń komórkowych"
  - Nr 7 TO8A 012 10 pt. "Rola gradientu składu chemicznego w powstawaniu i rozwoju wydzieleń nieciągłych".
- The British Council za finansowanie pobytów w Wielkiej Brytanii oraz programu badawczego "Analytical Electron Microscopy and its Use in Investigation of Solid State Phase Transformations at Moving Boundaries".

Realizacja wspomnianych wyżej programów badawczych przyczyniła się w ogromnym stopniu do powstania tej pracy.

Spis treści

1. Wprowadzenie ... 9
2. Aktualny stan zagadnienia ... 13
3. Metodyka badań ... 18
3.1. Dobór i przygotowanie stopów ... 18
3.2. Metodyka pomiarów składu chemicznego ... 19
3.3. Czynniki wpływające na jakość analizy składu chemicznego ... 20
3.3.1. Wielkość analizowanego obszaru ... 20
3.3.2. Geometria próbki, wiązki padającej i detektora ... 22
3.3.3. Dokładność dokonywanej analizy ... 24
3.4. Metodyka pomiarów szybkości migracji frontu reakcji nieciągłych ... 25
4. Wyniki badań ... 26
4.1. Wydzielanie nieciągłe ... 26
4.1.1. Zarodkowanie płytek ... 26
4.1.2. Wzrost nieustabilizowany ... 30
4.1.3. Wzrost ustabilizowany ... 31
4.1.3.1. Strefa wolna od wydzieleń ... 31
4.1.3.2. Wtórne zarodkowanie płytek fazy β i rozgałęzianie istniejących ... 35
4.1.3.3. Zmiany kierunku wzrostu ... 41
4.1.3.4. Zetknięcie się różnych obszarów komórek ... 42
4.1.3.5. Obszary równoległe ... 43
4.1.3.6. Zmiany kształtu granicy ... 51
4.2. Pogrubianie nieciągłe ... 58
4.3. Rozpuszczanie nieciągłe ... 63
4.3.1. Stadium początkowe i przebieg procesu ... 63
4.3.2. Wyniki pomiarów stężenia C* ... 67
4.3.3. Rozkład stężenia drugiego składnika za cofającym się frontem DD ... 69
4.3.3.1. Model zmian składu chemicznego ... 69
4.3.3.2. Symulacja rozkładów drugiego składnika ... 70
4.3.3.3. Kryterium stosowalności modelu Z-P ... 76
4.3.3.4. Weryfikacja eksperymentalna modelu Z-P ... 77
4.4. Migracja granic ziarn wymuszona dyfuzją ... 80
4.4.1. Morfologia procesu i zmiany składu chemicznego ... 80
4.4.2. Zmiany dyfuzyjności ... 85
5. Uogólnienia wynikające z przeprowadzonych badań ... 87
6. Podsumowanie ... 107
Literatura ... 109
Ważniejsze oznaczenia stosowane w pracy ... 113

Contents

1. Introduction ... 9
2. Present state of the problem ... 13
3. Experimental methods ... 18
3.1. Selection an preparation of alloys ... 18
3.2. Methodology of chemical composition measurements ... 19
3.3. Factors influencing the quality of chemical composition analysis ... 20
3.3.1. Spatial resolution ... 20
3.3.2. Geometry of sample, incident electron beam and EDX detector ... 22
3.3.3. Accuracy of EDX analysis ... 24
3.4. Measurements of migration rate of discontinuous reactions front ... 25
4. Results of investigation ... 26
4.1. Discontinuous precipitation ... 26
4.1.1. Nucleation of lamellae ... 26
4.1.2. Non-steady growth ... 30
4.1.3. Steady growth ... 31
4.1.3.1. Precipitate free zone ... 31
4.1.3.2. Renucleation and branching of β lamellae ... 35
4.1.3.3. Changes of growth direction ... 40
4.1.3.4. Impingement of different areas of cells ... 41
4.1.3.5. Parallel areas of cells ... 51
4.1.3.6. Changes of cell boundary shape ... 43
4.2. Discontinuous coarsening ... 58
4.3. Discontinuous dissolution ... 63
4.3.1. Initiation and proceeding of the process ... 63
4.3.2. Results of measurements of the C* concentration ... 67
4.3.3. Solute concentration profile behind the receding front of DD ... 69
4.3.3.1. Model of chemical composition changes ... 69
4.3.3.2. Simulation of solute profiles ... 70
4.3.3.3. Criterion of the Z-P model applicability ... 76
4.3.3.4. Experimental verification of Z-P model ... 77
4.4. Diffusion induced grain boundary migration ... 80
4.4.1. Morphology of the process and chemical composition changes ... 80
4.4.2. Changes of diffusivity ... 85
5. Generalisation of obtained results ... 87
6. Concluding remarks ... 107
References ... 109
Notations ... 113

Inhalt

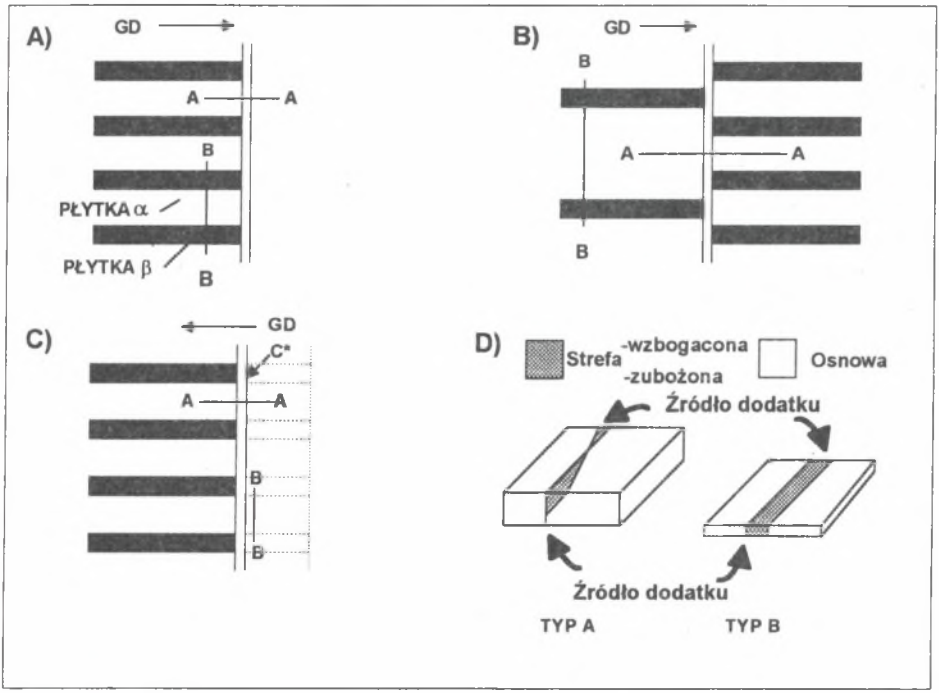
1. Einleitung 9
2. Aktueller Problemszustand 13
3. Forschungsdurchführung 18
3.1. Auswahl und Anfertigung der Legierungen 18
3.2. Methodik der Messungen der chemischen Zusammensetzung 19
3.3. Einflußfaktoren der chemischen Zusammensetzungsqualität 20
3.3.1. Die Größe der analysierten Bereiche 20
3.3.2. Der Probe-, Strahlenbündels- und Detektorsgeometrie 22
3.3.3. Die Genauigkeit der Analyse (Analysengenauigkeit) 24
3.4. Die Metodik der Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit des diskontinuerlichen Reaktionsfrontes 25
4. Untersuchungsergebnissen 26
4.1. Diskontinuerliche Ausscheidung 26
4.1.1. Keimbildung der Lamellen 26
4.1.2. Unstabilisiertes Wachstum 30
4.1.3. Stabiliesiertes Wachstum 31
4.1.3.1. Ausscheidungsfreiezone 35
4.1.3.2. Plattenabzweigung und -keimbildung 41
4.1.3.4. Berührungsgrenze der benachbahrten Ausscheidungszellen 42
4.1.3.5. Paralelle Gebiete 43
4.1.3.6.Grenzenformänderung 51
4.2. Diskontinuerliche Vergröberung 58
4.3. Diskontinuerliche Auflösung 63
4.3.1. Anfangsstadium und Velauf des Processe 63
4.3.2. Konzentrationsmessungen C* 67
4.3.3. Konzentrationsverteilung der zweiten Komponente nach dem rückgängigen Fronten DD 69
4.3.3.1. Model der chemischen Zusamensetzungsverteilung 69
4.3.3.2. Simulation der Konzentrationsverteilung 70
4.3.3.3. Anwendbarkeitskriterium des Z-P Models 76
4.3.3.4. Experimentelle Bewarheit des Z-P Models 77
4.4. Diffusionsinduzierte Korngrenzenwanderung 80
4.4.1. Morphologie des Processes und Änderungen der chemischen Zusamensetzung 80
4.4.2. Diffusionskoeffizientenänderung 85
5. Die Verallgemeinerung von der durchgeführten Untersuchungen 87
6. Schlußfolgerungen 107
Literatur 109
Abkürzungen- und Symbolenverzeichniss 113

1. Wprowadzenie

Reakcje nieciągłe należą do grupy przemian fazowych typu dyfuzyjnego, w których tworzenie się nowej fazy jest heterogeniczne i ograniczone do migrującego frontu reakcji (RF). Front reakcji oddzielający produkty przemiany od fazy macierzystej ma charakter granicy dużego kąta i jest traktowany jako droga przyśpieszonej dyfuzji.

Można wyróżnić cztery podstawowe rodzaje przemian nieciągłych, których wyidealizowane schematy przedstawiono na rys. 1.1. Są to:

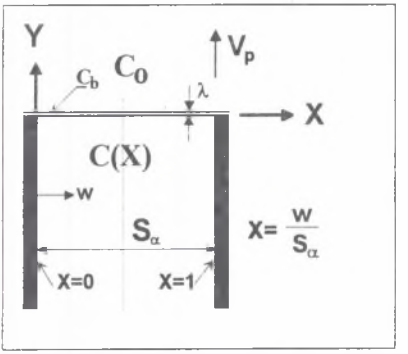
- wydzielanie nieciągłe (DP),
- pogrubianie nieciągłe (DC),
- rozpuszczanie nieciągłe (DD),
- migracja granic ziarn wymuszona dyfuzją (DIGM).



Rys. 1.1. Wyidealizowane schematy: a) wydzielania nieciągłego (DP), b) pogrubiania nieciągłego (DC), rozpuszczania nieciągłego (DD), migracji granic ziaren wymuszonej dyfuzją (DIGM). GD-kierunek wzrostu

Fig.1.1. Schematic representation: a) discontinuous precipitation (DP), b) discontinuous coarsening (DC), discontinuous dissolution (DD), diffusion induced grain boundary migration (DIGM). GD-growth direction

Wydzielanie nieciągłe, zwane też komórkowym (rys. 1.1a), zachodzi podczas starzenia. W tych warunkach przesycony roztwór stały α° ulega rozpadowi na granicy ziarn (GB) tworząc naprzemianległe płytki zubożonej w dodatek drugiego składnika wyjściowej fazy α oraz nowej, bogatej w dodatek drugiego składnika fazy β. W trakcie procesu następuje wzrost wydzieleń w kierunku do wnętrza ziarna przy jednoczesnej migracji granicy komórki oddzielającej przesycony roztwór stały (osnowę, matrycę) od produktów przemiany.



Rys. 1.2. Schemat elementarnej komórki dla procesu wydzielania nieciągłego pokazujący przyjęty układ współrzędnych oraz sposób oznaczeń

Fig. 1.2. Scheme of an individual cell for the DP process showing the co-ordinate system and notation convention used in the paper

Najbardziej zaawansowanymi modelami w opisie procesu wydzielania nieciągłego są te oparte na II prawie Ficka, a ujmujące proces zmian składu chemicznego w granicy oraz jej przemieszczanie w postaci następującego wyrażenia:

$$D_{b,p}\lambda\frac{d^2C_b}{dX^2} + V_p\,[C_o - C(X)] = 0 \qquad (1.1)$$

gdzie C_b jest stężeniem drugiego składnika (dodatku) w granicy komórki.

Według Cahna (1959) rozwiązaniem równania (1.1) jest funkcja pokazująca rozkład stężenia na przekroju nowo powstałej płytki fazy α, która dla schematu komórki pokazanego na rys. 1.2 przyjmuje następującą postać:

$$C(X) = (C_e - C_o)\frac{\cosh\left((X-0.5)\sqrt{a_{DP}}\right)}{\cosh\left(\sqrt{a_{DP}}/2\right)} + C_o \qquad (1.2)$$

gdzie: C_o jest stężeniem drugiego składnika w stopie, C_e jest równowagowym stężeniem drugiego składnika w płytce fazy α na granicy międzyfazowej α/β, tj. dla $X=0$ oraz $X=1$.

Parametr a_{DP} określony jest zależnością:

$$a_{DP} = \frac{V_p(S_\alpha)^2}{KD_{b,p}\lambda} \qquad (1.3)$$

gdzie: V_p jest liniową prędkością przemieszczania się frontu przemiany, a S_α szerokością płytki fazy α. Iloczyn $KD_{b,p}\lambda$ nazywany jest dyfuzyjnością migrującej granicy komórki, przy czym K jest współczynnikiem segregacji charakteryzującym zmianę składu chemicznego na granicy płytka fazy α - matryca, $D_{b,p}$ jest współczynnikiem dyfuzji na granicy komórek, a λ jest szerokością tej granicy.

Kinetyka procesu wydzielania komórkowego determinowana jest dyfuzją wzdłuż granicy komórki, a maksymalny dystans dyfuzji (droga dyfuzji) atomów drugiego składnika wewnątrz granicy jest równy połowie szerokości płytki fazy α. Ponieważ kinetykę wydzielania nieciągłego rozpatruje się zazwyczaj w odniesieniu do płytki fazy α, granicę komórki traktuje się jako granicę płytki fazy α.

W większości przypadków proces wydzielania nieciągłego nie prowadzi do powstania równowagowej fazy α. Nadmiar swobodnej chemicznej energii może być usunięty podczas *pogrubiania nieciągłego* (rys. 1.1b). W trakcie tej reakcji drobnopłytkowe komórki faz α i β ulegają przemianie w płytki tych samych faz, ale o znacznie większej odległości międzypłytkowej. Siłę pędną takiego procesu, oprócz nadmiaru chemicznej energii swobodnej zgromadzonej w płytce fazy α, stanowić może naturalna tendencja każdego układu do zmniejszenia swojej energii swobodnej na drodze zmniejszenia całkowitej powierzchni granic międzyfazowych. Równanie dyfuzji dla DC podane zostało przez Livingstona i Cahna (1974).

Rozpuszczanie nieciągłe (rys. 1.1c) jest przemianą, podczas której następuje cofanie się całych obszarów DP w kierunku pierwotnych granic ziaren z równoczesnym tworzeniem się niejednorodnego roztworu stałego, α~. Zatem jest to poniekąd proces odwrotny do wydzielania nieciągłego. Rozpuszczanie nieciągłe zachodzi podczas wygrzewania struktury komórkowej powyżej tak zwanej temperatury krytycznej, określonej położeniem nierównowagowej linii solvus, istniejącej na skutek odchylenia od stanu równowagi stężenia drugiego składnika wewnątrz płytki fazy α. Proces rozpoczyna się najczęściej na granicy pomiędzy matrycą a układem pierwotnych wydzieleń nieciągłych z uwagi na największy stopień odchylenia od stanu równowagi. Po dłuższym czasie wygrzewania rozpuszczanie nieciągłe obserwuje się również na granicy ziarna pierwotnego oraz na granicy styku obszarów wydzieleń nieciągłych rosnących z różnych części ziarna.

Kinetyka reakcji determinowana jest procesami dyfuzji na granicy cofających się płytek faz α i β. Szczegółowe rozwiązanie równania dyfuzji dla rozpuszczania nieciągłego zostało podane po raz pierwszy przez Tu i Turnbulla (1971), którzy wychodząc z ogólnych założeń zastosowanych przez Cahna dla wydzielania nieciągłego, rozpatrywali strumień dyfuzji w wierzchołku zanikającej fazy β. W ten sposób otrzymali równanie wiążące prędkość cofania się granicy wydzieleń nieciągłych V_d z szerokością S_α płytki fazy α, oraz dyfuzyjnością $KD_{b,d}\lambda$:

$$KD_{b,d}\lambda = \frac{V_d(S_\alpha)^2}{4n^2} \tag{1.4}$$

w którym parametr n jest związany z wielkością przesycenia Q_d roztworu stałego α~ uzyskaną na skutek rozpuszczania nieciągłego poprzez równanie:

$$Q_d = \frac{\mathrm{tgh}\ n}{n} = \frac{\rho S_\beta}{(C^* - C_o/2 - C_e/2)S_\alpha} \tag{1.5}$$

W równaniu (1.5) ρ jest gęstością fazy β, C^* jest stężeniem drugiego składnika w nowo powstałym roztworze stałym α~, w miejscu gdzie uprzednio istniał wierzchołek płytki fazy β, a S_β jest szerokością płytki fazy β.

Jak można zauważyć, równanie (1.4) jest prawie identyczne z równaniem (1.3), gdzie $a=4n^2$. Istotnym ograniczeniem rozwiązania podanego przez Tu i Turnbulla jest przyjęcie założenia, że $V_p=V_d$ oraz $KD_{b,p}\lambda=KD_{b,d}\lambda$. W ten sposób równanie (1.4) ma zastosowanie, jeśli różnica temperatur starzenia i rozpuszczania jest niewielka.

Migracja granic ziarn wymuszona dyfuzją (rys. 1.1d) jest wywołana wprowadzeniem do układu dodatku drugiego składnika pochodzącego z niezależnego od osnowy (matrycy) źródła. W tych warunkach następuje dyfuzja dodatku wzdłuż granic ziaren osnowy prowadząca do ich przemieszczenia. W efekcie powstaje strefa zubożona lub wzbogacona w dodatek drugiego składnika w obszarze objętym dyfuzją. Po raz pierwszy zjawisko to opisali w sposób szczegółowy Hillert i Purdy (1978). Do tej pory istnieją poważne rozbieżności co do siły pędnej procesu, traktowanej bądź jako zmiana swobodnej energii chemicznej, bądź pochodząca z relaksacji naprężeń sprężystych istniejących przed frontem reakcji.

Traktując typowe złącze dyfuzyjne metal B-metal A-metal B jako równoważnik układu: płytka fazy β - płytka fazy α - płytka fazy β (rys. 1.2), można wyrazić kinetykę DIGM poprzez równanie Cahna przyjmując początek układu współrzędnych na powierzchni próbki w miejscu kontaktu ze źródłem metalu oraz $C_e=0$ (wyjściowo czysty metal **A**).

$$C(X) = C_o \frac{\cosh\left(\left(\frac{w}{S} - 0.5\right)\sqrt{a_{DG}}\right)}{\cosh\left(\sqrt{a_{DG}}/2\right)} \tag{1.6}$$

W tym przypadku C_o oznacza zawartość drugiego składnika w obszarze DIGM dla $X=0$ oraz $X=1$, S jest szerokością próbki, a a_{DG} jest odpowiednikiem a_{DP} dla DIGM.

Równanie (1.6) ma zastosowanie dla wartości S zapewniających wzajemne nakładanie się gradientów stężenia utworzonych na obu granicach złącza dyfuzyjnego. Wówczas zmiany zawartości drugiego składnika w strefie objętej DIGM mogą być rozpatrywane tylko w jednym kierunku, równoległym do granicy ziarna wyjściowego metalu A. Warunek ten jest spełniony dla grubości wyjściowej próbki metalu A nie przekraczającej kilkudziesięciu mikronów.

W przypadku próbek masywnych lub złącza dyfuzyjnego typu metal A-metal B można przyjąć, że $S\to\infty$. Wtedy równanie (1.6) przyjmuje postać:

$$C(X) = C_o \cdot \exp\left[-X\left(\frac{V_g}{KD_{b,g}\lambda}\right)^{0.5}\right] \tag{1.7}$$

Ponieważ stwierdzono duże różnice w prędkości migracji granicy V_g strefy objętej DIGM, zwłaszcza w próbkach masywnych, równanie (1.7) jest ważne tylko dla cienkich folii lub obszaru blisko granicy metal A-metal B w próbkach masywnych.

2. Aktualny stan zagadnienia

Przemiany fazowe na migrujących granicach były przedmiotem wielu badań. Dotyczy to zwłaszcza wydzielania nieciągłego postrzeganego jako czynnik prowadzący do zwiększenia plastyczności materiału. Poznany został mechanizm tworzenia i wzrostu wydzieleń nieciągłych oraz kinetyka tego procesu (Gust 1980), (Williams i Butler 1981), (Suchovarov 1983), (Pawłowski i Zięba 1991). Otrzymane wartości dyfuzyjności porównywane były z dyfuzyjnością na stacjonarnej granicy ziarna $KD_{b,s}\lambda$, w jednofazowym roztworze stałym. Jednakże większość autorów stosowała uproszczoną procedurę obliczania parametru a_{DP} (równanie (1.3)) w oparciu o średnią wartość stężenia drugiego składnika $C_{av,p}$ w płytce fazy α uzyskaną metodą rentgenowskiej analizy fazowej, oraz przy wykorzystaniu równania określającego spadek przesycenia stopu w wyniku DP:

$$Q_p = \frac{2}{\sqrt{a_{DP}}} \operatorname{tgh}\left(\sqrt{a_{DP}}/2\right) \approx \frac{C_o - C_{av,p}}{C_o - C_e} \qquad (2.1)$$

przy czym $C_{av,p}$ przyjmowane było jako wartość odpowiadająca $X = 0.25$ (Speich 1968). Powyższa procedura narażona była na szereg różnych błędów, z których najważniejsze to:

a. pomiar $C_{av,p}$ uwzględnia nie tylko komórki w trakcie wzrostu, ale także te, których wzrost został zatrzymany na skutek wyczerpania się siły pędnej, czy też zetknięcia się obszarów komórek wzrastających z różnych miejsc granicy ziarna,
b. pomiar $C_{av,p}$ nie odpowiadał obszarowi płytki fazy α bezpośrednio za migrującą granicą,
c. nawet jeśli analiza fazowa została przeprowadzona dla próbki zawierającej 100 % pierwotnych wydzieleń nieciągłych (DP) bez żadnych symptomów nieciągłego pogrubiania, to rezultat może być obarczony błędem ze względu na możliwość dyfuzji wewnątrz płytki fazy α. Uwaga ta jest słuszna również dla punktów (a) i (b).

Wielkości V_p i S_α niezbędne do obliczenia $KD_{b_p}\lambda$ w równaniu (1.3) mierzone były przy zastosowaniu metod metalografii ilościowej. Należy jednak zaznaczyć, że w rzeczywistości nie ma jednej stałej wartości szerokości płytki fazy α w określonej temperaturze starzenia. Jest to raczej rozkład Gaussa, nawet po uwzględnieniu różnej wartości kąta nachylenia płytek w stosunku do płaszczyzny próbki metalograficznej. Rozkład Gaussa zawiera więc całe spektrum szerokości płytki fazy α zawarte pomiędzy minimalną szerokością $S_\alpha(min)$ oraz maksymalną szerokością $S_\alpha(max)$. W tej samej temperaturze starzenia różnice mogą być dwukrotne (Sundquist 1973). W przedziale $S_\alpha(max)$-$S_\alpha(min)$ usytuowane są: szerokość optymalna $S_\alpha(opt)$ oraz szerokość zmierzona S_α. Szerokość minimalna odpowiada sytuacji, gdy cała dostępna chemiczna energia swobodna zostaje zużyta na utworzenie granicy międzyfazowej α/β i powstała płytka nie może wzrastać. Szerokość maksymalna jest bliska sytuacji, gdy rozgałęzienie istniejącej płytki fazy β lub zarodkowanie nowej jest niezbędne, aby utrzymać stałą

szerokość płytki fazy α w obrębie tej samej kolonii. Wartość prędkości V_p jest obliczana jako przyrost dystansu od pierwotnego położenia granicy ziarna do aktualnej pozycji granicy komórki po czasie starzenia τ. Zatem pomiar obarczony jest błędem (a) omawianym przy $C_{av,p}$. Należy też pamiętać, że poszczególne obszary wydzieleń komórkowych mogą wzrastać nierównomiernie.

Ponadto, zdecydowana większość badaczy dokonując analizy kinetyki wydzielania nieciągłego nie uwzględniała w rozważaniach roli gradientu składu chemicznego mierzonego prostopadle do migrującej granicy komórek oraz gradientu istniejącego wewnątrz płytki fazy α, a określonego równaniem (1.2). Poprzestawano w tym przypadku na założeniu, że cała chemiczna energia swobodna zostaje zużyta podczas przemiany i uzyskany produkt jest równowagowy lub wprowadzano quasi-nierównowagę poprzez $C_{av,p}$, przy czym stężenie drugiego składnika w płytce fazy α na granicy międzyfazowej z płytką fazy β przyjmowano jako równowagowe. Wynalezienie i gwałtowny rozwój metod analitycznej mikroskopii elektronowej (AEM) pozwalających na rutynową analizę składu chemicznego w obszarach rzędu *10-30* nanometrów stworzyły szansę badania procesów zachodzących w elementarnej płytce fazy α. Jednakże ilość prac w tym kierunku jest bardzo ograniczona. Wymienić jedynie można Portera i Edingtona (1977), którzy zastosowali spektrometr traconej energii elektronów (EELS) w odniesieniu do badanego stopu MgAl, oraz Solorzano, Purdy, Weatherly (1984), którzy wykorzystali spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX) w stopie AlZn.

W świetle przedstawionych faktów należy dążyć do traktowania procesu DP jako lokalnego zdarzenia, to jest w odniesieniu do jednostkowego układu płytka fazy α - płytka fazy β, oraz zastosować metodę obserwacji *in situ* bezpośrednio w mikroskopie elektronowym. Pozwoli to ograniczyć badanie do tych komórek, które są w stanie dynamicznym. Zastosowanie analitycznej mikroskopii elektronowej umożliwi śledzenie zmian składu chemicznego na froncie reakcji nieciągłej i powiązanie ich ze zmianami dyfuzyjności.

Pogrubianie nieciągłe było znacznie rzadziej badane niż wydzielanie nieciągłe. Uzyskane wyniki podsumowane zostały w pracach (Kaya i Smith 1989), (Zięba i Pawłowski 1991). Nie został jak dotąd przedstawiony mechanizm tworzenia się nowej, pogrubionej płytki fazy α. Nieznane są również zmiany składu chemicznego towarzyszące temu procesowi. Podawane przykłady w literaturze (Gupta 1987), (Abdou 1987), (Miki i Ogino 1984) wartości średniego stężenia w płytce fazy α na podstawie pomiarów dyfraktometrycznych mogą być adekwatne jedynie dla bardzo zaawansowanego stadium DC, gdzie brak jest pierwotnych wydzieleń nieciągłych. Uśrednienie wielkości stężenia drugiego składnika w płytce fazy α nie pozwala wnioskować o lokalnych zmianach składu chemicznego w charakterystycznych miejscach rozpoczęcia pogrubiania nieciągłego jak: granica przesycony roztwór stały - pierwotne komórki, styk dwóch różnych obszarów wydzieleń komórkowych, granica ziarna pierwotnego.

Podstawową wielkością opisującą powstały w wyniku rozpuszczania nieciągłego niejednorodny roztwór stały α~ jest wartość stężenia drugiego składnika C^*, która według Tu i

Turnbulla (1971) jest większa lub co najmniej równa wartości równowagowej w temperaturze, w której ma miejsce DD. Zostało to potwierdzone jakościowo badaniami strukturalnymi (Sulonen 1960), (Chuang 1983), (Chuang, Fournelle, Gust i Predel 1889), (Pawłowski i Zięba 1989), które wykazały wzbogacenie składu chemicznego w miejscach,gdzie uprzednio istniały płytki fazy β, nazwane "duchami". Próba oceny ilościowej została podjęta po raz pierwszy przez Hackneya i Biancaniello (1986) przy pomocy EDX współdziałającego ze skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM). Jednakże istotnym ograniczeniem tej metody był fakt, że chociaż rozmiar wiązki elektronów padających na próbkę był rzędu tylko kilku nanometrów, to objętość aktywowanego materiału, z której zbierana jest informacja o składzie chemicznym, była rzędu *1-3* μm na skutek rozpraszania elektronów w masywnej próbce. Dlatego też SEM/EDX nie pozwalał wyznaczyć zawartości drugiego składnika tuż za cofającym się wierzchołkiem płytki fazy β o szerokości ok. *10-30* nm. Trudności w wyznaczeniu C^* spowodowały też, że równanie Tu i Turnbulla nie zostało zweryfikowane doświadczalnie. Większość autorów (Chuang 1983), (Abdou 1987), (Nakkalil i Gupta 1987) zakładała *a priori*, że roztwór stały α~ jest w stanie równowagi, co było w sprzeczności z obrazem "duchów" w obszarze rozpuszczonym. Gupta (1986) próbował zastąpić C^* przez stężenie drugiego składnika na granicy α/β podczas DD obliczone przy pomocy równania Gibbsa-Thompsona. Chuang (1989) wprowadził średnie stężenie dodatku w roztworze stałym α~, ale wyznaczenie tego parametru było oparte jedynie na jakościowej ocenie zmiany kontrastu "duchów". Po raz pierwszy pomiaru wartości stężenia C^* dokonali Zięba i współpracownicy (1994a), (1994b) przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) wyposażonego w spektrometr EDX. Uzyskane wyniki wskazują na znaczne odstępstwo od stanu równowagi wartości stężenia C^* za cofającym się wierzchołkiem płytki fazy β.

Możliwość pomiaru wartości C^*, a co za tym idzie - rozkładu stężenia dodatku wzdłuż cofającego się frontu rozpuszczania nieciągłego, pozwala na weryfikację modelu rozpuszczania nieciągłego oraz powiązanie go z warunkami początkowymi, określonymi w procesie wydzielania nieciągłego. Wyjściowymi danymi dla eksperymentu powinny być wyniki pomiarów lokalnych wartości $C(X)$ oraz S_α dla jednostkowej komórki w trakcie DP, które uzupełnione zostałyby w następnym etapie o pomiar rozkładu stężenia za cofającym się frontem płytki fazy α. Dodatkowym wymogiem jest użycie takiego modelu dyfuzji DD, który miałby zastosowanie dla szerokiego zakresu temperatur starzenia oraz wyżarzania rozpuszczającego.

Aktualny stan wiedzy na temat dyfuzyjnie wymuszonej migracji granic ziarn przedstawiony został w pracach (King 1987), (Handwerker 1988), (Zięba 1991). Jednakże większość prac ogranicza się do opisu mechanizmu zjawiska oraz towarzyszących mu zmian strukturalnych. Istniejące dane dotyczące kinetyki procesu reakcji uzyskane zostały w zdecydowanej większości w wyniku analizy próbek masywnych, przez co nie dają informacji o zmianie składu chemicznego w nanoobszarach przyległych do frontu reakcji. Byłyby one cennym uzupełnieniem analizy zjawisk na migrujących granicach zachodzących podczas przemian fazowych typu

nieciągłego, tym bardziej że proces tworzenia płytki fazy α można traktować jako DIGM prowadzący do powstania strefy zubożonej w dodatek drugiego składnika. Problemem jest fakt, że nie zawsze DIGM występuje w układach, w których stwierdzono DP, DC oraz DD.

Istotnego znaczenia nabiera także wybór modelu opisującego otrzymane wyniki. Przegląd doniesień literaturowych wskazuje, że najczęściej stosowanymi modelami są: Petermanna i Hornbogena (1968) oraz Cahna (1959). Model Petermanna i Hornbogena wywodzi się z teorii rekrystalizacji. Podstawowym założeniem jest istnienie dynamicznej równowagi podczas przeskoków atomów poprzez granicę, zakłócanej istnieniem siły pędnej. Powoduje to, że częstość przeskoków jest większa w kierunku działania siły pędnej, to jest w kierunku wzrostu wydzieleń. W ten sposób Petermann i Hornbogen otrzymali równanie wiążące szybkość przemieszczania się frontu wydzieleń, szerokość płytki fazy α oraz dyfuzyjność migrującej granicy z siłą pędną procesu. Jak wykazali Bögel i Gust (1988), jest to globalne ujęcie procesu, w którym prędkość traktowana jest jako średnia dla całego układu. Istnienie siły pędnej w wyrażeniu na dyfuzyjność powoduje, że model Petermanna i Hornbogena ma zastosowanie dla procesów DP, DC i DD, pod warunkiem znajomości odpowiednich wartości funkcji termodynamicznych określających zmiany chemicznej energii swobodnej towarzyszące tym reakcjom. Model Cahna rozpatruje proces dyfuzji na migrującej granicy jako zdarzenie chwilowe, odniesione do jednostkowego układu wydzieleń. Dostarcza to informacji o dynamice układu poprzez powiązanie prędkości, szerokości płytki fazy α oraz dyfuzyjności z lokalną zmianą składu chemicznego. Ponieważ wartości stężenia drugiego składnika na przekroju płytki fazy α reprezentują chemiczną energię swobodną nie wykorzystaną podczas przemiany, istnieje także możliwość wyznaczenia wielkości siły pędnej. Model Cahna daje rozwiązanie równania (1.1) dyfuzji dla procesów DP, DD, DIGM. Zasadniczo model ten nie znajduje zastosowania w odniesieniu do nieciągłego pogrubiania (DC). Wynika to z faktu, że po zakończeniu tej przemiany otrzymuje się zazwyczaj wartości równowagowe stężenia drugiego składnika na całym przekroju płytki fazy α. Jednakże stosowane modele opisujące pogrubianie nieciągłe zawierają wielkości fizyczne występujące w parametrze a_{DP} (Zięba i Pawłowski 1991). Stąd też parametr ten może być miernikiem wiążącym reakcje DP, DC, DD, DIGM i stanowić kryterium pozwalające stwierdzić, czy proces dyfuzji przebiega podobnie w wyżej wymienionych przemianach fazowych. Argumentem przemawiającym za modelem Cahna jest także fakt, że modele fizyczne, na podstawie których wyznacza się wartość dyfuzyjności na stacjonarnej granicy ziarna, oparte są również na II prawie Ficka, przy czym równanie dyfuzji zawiera zmianę stężenia drugiego składnika w czasie dC/dt zamiast członu ujmującego prędkość przemieszczania się granicy (Borg i Dienes 1988). W tym kontekście model Cahna nadaje się idealnie do porównywania wartości $KD_{b,m}\lambda$ z $KD_{b,s}\lambda$ dla stacjonarnej granicy ziarna (indeksy m i s oznaczają odpowiednio granicę migrującą i stacjonarną).

Analiza nagromadzonego materiału wskazuje, że dokładne opisanie procesów zachodzących podczas przemian fazowych typu nieciągłego nie jest łatwe i wymaga rozwiązania wielu zagadnień obejmujących zjawiska zachodzące na froncie przemiany (RF). Dotyczy to zwłaszcza sposobu redystrybucji drugiego składnika na migrującym RF. Celem niniejszej pracy jest zatem:

"określenie relacji pomiędzy zmianami stężenia drugiego składnika towarzyszącymi czterem podstawowym przemianom nieciągłym (DP, DC, DD, DIGM) a sposobem tworzenia i rozwoju produktów wymienionych reakcji, a także ich kinetyką".

Rozwiązanie tak postawionego powyżej problemu wymaga wyjaśnienia takich zagadnień jak:

- wpływ gradientu składu chemicznego na mechanizm kształtowania się płytek drugiej fazy podczas DP, wzrost nieustabilizowany DP, tworzenie się strefy wolnej od wydzieleń przed granicą komórki, mechanizm rozgałęziania i wtórnego zarodkowania płytek drugiej fazy,
- relacja pomiędzy charakterem rozkładu drugiego składnika wewnątrz płytkowych wydzieleń a szerokością tworzących się wydzieleń, prędkością ich wzrostu dla warunku ustabilizowanego DP,
- postać analityczna równania dyfuzji dla DP w przypadku niesymetrycznego rozkładu drugiego składnika wewnątrz płytki fazy α oraz zmiennego stężenia w fazie wyjściowej,
- rola zmian kształtu migrującego frontu wydzieleń i jej wpływ na sposób redystrybucji drugiego składnika na froncie DP,
- poznanie charakteru zmian stężenia drugiego składnika na cofającym się RF podczas DD i jego związku z gradientem stężenia powstałym w trakcie DP, na drodze symulacji komputerowej oraz doświadczalnej dla zaproponowanego rozwiązania równania dyfuzji DD,
- charakter zmian drugiego składnika w produktach pogrubiania nieciągłego oraz DIGM i jego związek z warunkami zachodzenia procesu,
- zaproponowanie parametru pozwalającego porównać efekty procesu dyfuzji wynikające ze zmian w rozkładzie drugiego składnika dla wszystkich czterech podstawowych przemian fazowych typu nieciągłego,
- zaproponowanie procedury pozwalającej na określenie optymalnych warunków zachodzenia DP, DC, DD oraz DIGM w oparciu o parametr odzwierciedlający zmiany składu chemicznego wewnątrz produktów tych przemian.

W konsekwencji ma to doprowadzić do kompleksowego potraktowania wszystkich podstawowych reakcji zachodzących na migrujących granicach. Zastosowanie metod analitycznej mikroskopii elektronowej, pozwalających na określenie dyskretnych zmian zawartości drugiego składnika prowadzących do tworzenia się wydzieleń nieciągłych lub będących ich wynikiem, w połączeniu z obliczeniami zmian podstawowych parametrów kinetycznych ma pokazać nowy sposób opisu tych procesów i podkreślić rolę zmian składu chemicznego w kształtowaniu się morfologii produktów oraz kinetyki ich wzrostu.

3. Metodyka badań

3.1. Dobór i przygotowanie stopów

Badania przeprowadzono w odniesieniu do wielu stopów charakteryzujących się występowaniem przemian nieciągłych w szerokim zakresie temperatur i składów. W tabeli 1 przedstawiono ich składy chemiczne oraz stwierdzony typ reakcji. Stopy te były również przedmiotem intensywnych badań autorów: (Gust 1980), (Chuang 1983), (Abdou 1987) oraz (Pawłowski i Zięba 1990). Są reprezentatywne do wszelkich uogólnień dotyczących mechanizmu i kinetyki. Szczególnie dogodne do badań są stopy AlZn, w których przemiana nieciągła występuje w szerokim zakresie temperatur i składów. Układ równowagi fazowej Al-Zn jest również dobrze opisany od strony termodynamicznej. Ponadto stosunkowo łatwo można wykonać dla tego stopu cienkie folie, a niska temperatura przemian fazowych sprzyja obserwacji przemiany komórkowej podczas wygrzewania próbek w TEM. Z tego względu wyniki badań stopu AlZn stanowią w literaturze światowej układ odniesienia, względem którego dokonywana jest weryfikacja opisu przemiany nieciągłej, zarówno od strony mechanizmu, jak i kinetyki (Purdy 1995).

Tabela 1

Stopy wykorzystane do badań i stwierdzony typ przemiany nieciągłej

Rodzaj stopu	Zawartość dodatku drugiego składnika		Typ przemiany			
	% wag.	% at.	**DP**	**DC**	**DD**	**DIGM**
Ni4Sn	7.8	4.0	TAK	TAK	TAK	?
Co13Al	8.0	12.7	TAK	TAK	TAK	NIE
Co15Mo	14.8	9.7	TAK	TAK	?	?
Co32W	32.0	12.1	TAK	TAK	?	?
Al40Zn	40.0	22.0	TAK	TAK	TAK	TAK

Głównym przedmiotem badań był proces wydzielania nieciągłego (DP) z uwagi na wielość zjawisk towarzyszących zarodkowaniu i wzrostowi płytek. Drugim procesem, któremu poświęcono więcej uwagi, było rozpuszczanie komórkowe (DD), jako zjawisko odwrotne, kończące się zanikiem struktury komórkowej. Pogrubianie nieciągłe (DC), dające morfologicznie ten sam produkt co DP, potraktowane zostało jedynie jako uzupełnienie wydzielania nieciągłego. DIGM dyskutowany był zasadniczo jako reakcja odniesienia, bez wnikania w szczegóły mechanizmu.

Stopy do badań zostały przygotowane z czystych składników w postaci wałków o średnicy *15* mm, homogenizowanych w celu pełnego ujednorodmenia struktury, przesycanych, a następnie wygrzewanych w różnych zakresach temperatur w zależności od typu badanej przemiany. Szczegóły dotyczące wykonania stopów, obróbki cieplnej oraz przygotowania próbek do badań można znaleźć w innych pracach autora (Zięba 1992a, 1992b, 1992c), (Pawłowski i Zięba 1993a), (Zięba 1994a, 1994b, 1994c), (Zięba 1995a, 1995b).

Obserwacje struktury przeprowadzono przy zastosowaniu skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (STEM) Philips 430 oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego Philips CM20 Twin pracującego w trybie standardowym (wiązka równoległa) przy napięciu przyśpieszającym, odpowiednio *300* kV oraz *200* kV. Część badań w odniesieniu do stopu Al40Zn prowadzono na stoliku grzewczym w mikroskopie Philips 430 (wygrzewanie w temperaturach do *450* K) oraz w mikroskopie Philips 301 STEM (wygrzewanie do temperatur *600* K).

Niektóre obserwacje procesu migracji ziarn wymuszonej dyfuzją (DIGM) wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Jeol oraz mikroskopu optycznego Neophot.

3.2. Metodyka pomiarów składu chemicznego

Pomiary składu chemicznego dokonano przy zastosowaniu spektrometrów dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego współdziałających z Philips 430 (EDAX 9900) oraz Philips CM 20 Twin (Link exL). W tym celu mikroskop pracował w trybie "nano", pozwalającym na skupienie wiązki elektronów padającej na próbkę do średnicy *2-5* nm. Do badań użyto holdera berylowego lub grafitowego nachylonego w stosunku do detektora o kąt rzędu *20°*. Czas analizy dobierano tak, aby zapewniał zebranie kilku tysięcy zliczeń dla dodatków drugiego składnika w poszczególnych stopach. Zawartości procentowe składników (analiza ilościowa) obliczano w oparciu o zależność podaną przez Cliffa i Lorimera (1975).

$$\frac{C_A}{C_B} = k\frac{I_A}{I_B} \tag{3.1}$$

gdzie: C_A i C_B są udziałami danego pierwiastka A i B w stopie AB (w % wagowych), a I_A i I_B stanowią natężenia promieniowania rentgenowskiego pierwiastków A i B w stopie AB rejestrowane przez detektor EDX. Wielkość k jest nazywana najczęściej współczynnikiem Cliffa i Lorimera. W niniejszej pracy wyznaczano ją eksperymentalnie jako $k_{Si\text{-}X}$, gdzie Si- stanowi pierwiastek standardowy (odniesienia), a X jest aktualnie badanym pierwiastkiem (Al, Co, Mo, Ni, Sn, W, Zn). W niektórych przypadkach wyznaczono współczynnik $k_{A\text{-}B}$ (gdzie A i B składniki stopu) metodą ekstrapolacji do grubości cienkiej folii równej zero (Horita, Sano, Nemoto 1986). Należy zaznaczyć, że zwłaszcza dla dużych grubości folii otrzymane stężenia C_A i

C_B były automatycznie korygowane przez odpowiedni program komputerowy o wartość współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego.

Część badań zmian składu chemicznego towarzyszących migracji granic ziaren wymuszonej dyfuzją (DIGM) prowadzono przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego (EPMA) firmy Jeol wyposażonego w spektrometr długości fali promieniowania rentgenowskiego (WDS). Zawartości podstawowych składników mierzone były za pomocą dwóch spektrometrów zorientowanych tak w stosunku próbki, że tak zwany kąt odbioru (take-off angle) wynosił *35°*. Otrzymane ilości zliczeń normalizowane były w stosunku do wzorców czystego Zn i Al.

3.3. Czynniki wpływające na jakość analizy składu chemicznego

Większość badań zmian składu chemicznego towarzyszących procesom przemian fazowych na migrujących granicach prowadzono na cienkich foliach przy użyciu analitycznego mikroskopu elektronowego. Powoduje to zmniejszenie objętości analizowanego materiału o *5* rzędów wielkości w porównaniu z mikoanalizatorem rentgenowskim i próbką masywną. Natomiast poszerzenie wiązki elektronów w próbce zmniejsza się *2* rzędy wielkości. Dlatego też należy przedyskutować czynniki decydujące o wyniku analizy oraz zaproponować procedurę zapewniającą prawidłowość otrzymywanych rezultatów oraz ich powtarzalność.

3.3.1. Wielkość analizowanego obszaru

Podstawowym kryterium określającym wielkość analizowanego obszaru jest tak zwana przestrzenna zdolność rozdzielcza mikroanalizy. Jest ona miarą najmniejszego dystansu d_1 pomiędzy środkami dwóch sąsiednich analizowanych objętości materiału, z których można dokonać niezależne od siebie odczyty. Parametr d_1 jest pewną kombinacją rozmiaru d_o wiązki elektronów padającej na próbkę oraz jej poszerzeniem b wewnątrz próbki. Zakładając, że rozkład elektronów w wiązce padającej oraz wewnątrz próbki ma charakter krzywej Gaussa Michael i inni (1990) zaproponowali następującą zależność dla oceny zdolności rozdzielczej:

$$d_1 = \frac{d_o + (d_o^2 + b^2)^{0.5}}{2 \cdot \sqrt{2}} \tag{3.2}$$

gdzie:
$$b = 7.21 \cdot 10^9 \frac{Z}{E_o}\left(\frac{\rho}{A}\right)^{0.5} (t \cdot 10^{-7})^{1.5} \quad [nm] \tag{3.3}$$

przy czym t jest grubością folii w cm, ρ jest gęstością próbki w g/cm^3, Z i A reprezentują odpowiednio średnią liczbę porządkową i atomową, a E_o jest napięciem przyśpieszającym mikroskopu w kV. Czynnik $\sqrt{2}$ wynika z przeliczenia dwuwymiarowego (2-D) rozmiaru wiązki na jednowymiarowy (1-D).

W tabeli 2 zestawiono wartości poszerzenia wiązki oraz zdolności rozdzielczej mikroanalizy dla przypadku 2-D dla różnych grubości folii, rodzaju materiału, średnicy padającej wiązki przy założonym napięciu przyśpieszającym równym *200* kV. Można zauważyć, że średnica wiązki wywiera istotny wpływ na zdolność rozdzielczą analizy nawet dla grubości próbki *t=200* nm. Jest to szczególnie widoczne w przypadku Al, które jest pierwiastkiem o małej liczbie atomowej i porządkowej. Wyniki pokazują również, że począwszy od wartości $d_o \geq 9$ nm parametr d_1 wyznaczany jest praktycznie przez średnicę wiązki. Zastosowanie większego napięcia przyśpieszającego (E_o= *300* kV dla Philips 430 STEM) pozwoliło na zwiększenie zdolności rozdzielczej o około *10-20%*.

Tabela 2

Wielkość analizowanego obszaru dla napięcia E_o=200kV w zależności od grubości folii i średnicy padającej wiązki

Rodzaj materiału	Grubość folii [nm]	Poszerzenie wiązki b [nm]	Zdolność rozdzielcza d_1 dla średnicy wiązki d_o [nm]			
			3.6	9.0	13.6	18.0
Al	50.0	1.7	3.8	6.5	13.7	18.0
	100.0	4.7	4.8	9.6	14.0	18.3
	150	8.6	6.5	10.7	14.8	19.0
	200	13.2	8.6	12.5	16.3	20.2
Co	50	4.2	4.6	9.5	13.9	18.2
	100	11.9	8.0	12.0	15.8	19.8
	150	21.9	12.9	16.3	19.7	23.2
	200	33.7	18.7	21.9	25.0	28.1
Ni	50.0	4.4	4.6	9.5	13.9	18.3
	100.0	12.5	8.3	12.2	16.0	20.0
	150.0	22.8	13.3	16.8	20.1	23.5
	200.0	35.2	19.5	22.7	25.7	28.8

Eksperymentalne wyznaczenie parametru d_1 polega na dokonaniu analizy EDX w poprzek granicy oddzielającej dwie fazy różniące się znacznie składem chemicznym (Michael i inni 1990), (Williams i inni 1992). Stopień degradacji profilu w porównaniu z oczekiwaną skokową w skali atomowej zmianą zawartości drugiego składnika pomnożony przez $\sqrt{2}$ odpowiada zdolności rozdzielczej w skali 2-D. Problem ten był dyskutowany przez autora w pracy (Zięba 1996a), gdzie dokonano wielu analiz w kierunku prostopadłym do frontu wydzieleń nieciąg- łych w stopie Al22at.%Zn. Stwierdzono, że zastosowanie mikroskopu Philips CM 20 ze źród- łem elektronów LaB_6 pozwala uzyskać zdolność rozdzielczą około *10* nm dla grubości folii do *120* nm i średnicy wiązki $d_o < 9$ nm. Znaczną poprawę wartości d_1 (na skutek ograniczenia d_o do ~ *2* nm) uzyskać można było przy użyciu STEM wyposażonego w działo polo-

we jonowe. Powyższe informacje zostały wykorzystane w niniejszej pracy poprzez stosowanie trybu pracy mikroskopu "nano" oraz apertury kondensora o względnie małej średnicy. W celu zminimalizowania wpływu grubości próbki analizy dokonywano blisko krawędzi klina folii.

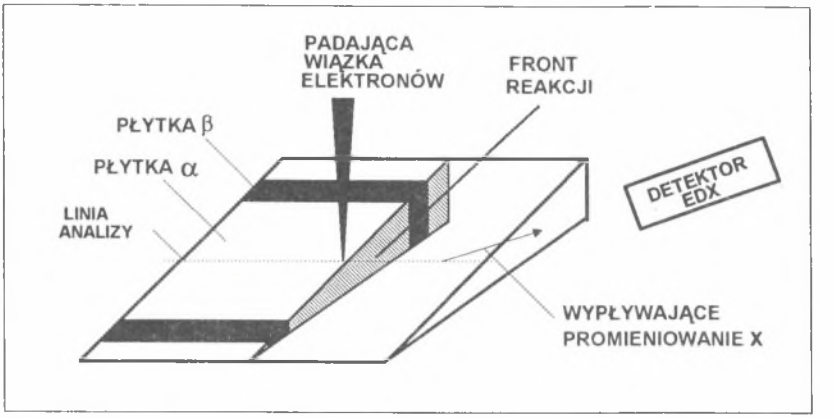
W trakcie badań wyznaczana była grubość folii w obszarze analizy składu chemicznego. Zastosowano metodę polegającą na wytworzeniu plamek kontaminacyjnych węgla na powierzchni folii nachylonej pod kątem 20^{o}, a następnie zmianie kąta nachylenia do 0^{o}. Stosując odpowiednią procedurę (Williams 1984) można następnie obliczyć grubość folii. Uzyskane wyniki mieszczą się w zakresie *70-200* nm. Ponieważ metoda ta daje zawyżone wartości, a analizy prowadzono blisko ostrza klina, można pominąć w dalszych rozważaniach wielkości analizowanego obszaru wynikającą z grubości folii $t = 200$ nm. Dokładniejsze wyniki daje symulacja Monte Carlo, w której trajektorie dużej ilości (ponad *1000*) elektronów przechodzących przez próbkę są obliczane przy użyciu programu komputerowego (Joy 1992).

Należy zaznaczyć, że w szeregu przypadków nie wszystkie padające na próbkę elektrony są skupione w spójną wiązkę, której kształt jest opisany przez rozkład Gaussa. Często obserwuje się rozproszenie dużej części elektronów wokół centralnego punktu nazywane "ogonem" lub "halo". Problem ten jest szczególnie istotny przy zastosowaniu STEM i może prowadzić nawet do 4-krotnego zwiększenia efektywnego rozmiaru padającej wiązki (Cliff, Kenwey 1985). Powoduje to nawet kilkakrotne zwiększenie obszaru analizowanego, a zatem i degradację przestrzennej zdolności rozdzielczej analizy. Omawiany efekt wywołany jest aberracją sferyczną i jest istotny zwłaszcza dla niewielkich rozmiarów padającej wiązki (<40 nm). Można go zredukować stosując apertury kondensora o niewielkiej średnicy (~ 30 μm). Powoduje to odcięcie części elektronów uległych aberracji sferycznej. Niekorzystnym efektem może być jednoczesny gwałtowny spadek intensywności, co prowadzi do obniżenia dokładności analizy oraz przesunięcia granicy wykrywalności pierwiastków do wyższych zawartości. W niniejszej pracy starano się zminimalizować efekt aberracji sferycznej przez stosowanie odpowiednich apertur i dokładne zorientowanie próbki w tak zwanym "eucentric position". Dla niektórych przypadków prowadzono symulację Monte Carlo rozkładu elektronów w próbce w zależności od rozmiaru padającej wiązki, średnicy apertury kondensora, rodzaju badanego materiału. Pozwoliło to w większości przypadków zminimalizować efekt aberracji sferycznej.

3.3.2. Geometria próbki, wiązki padającej i detektora

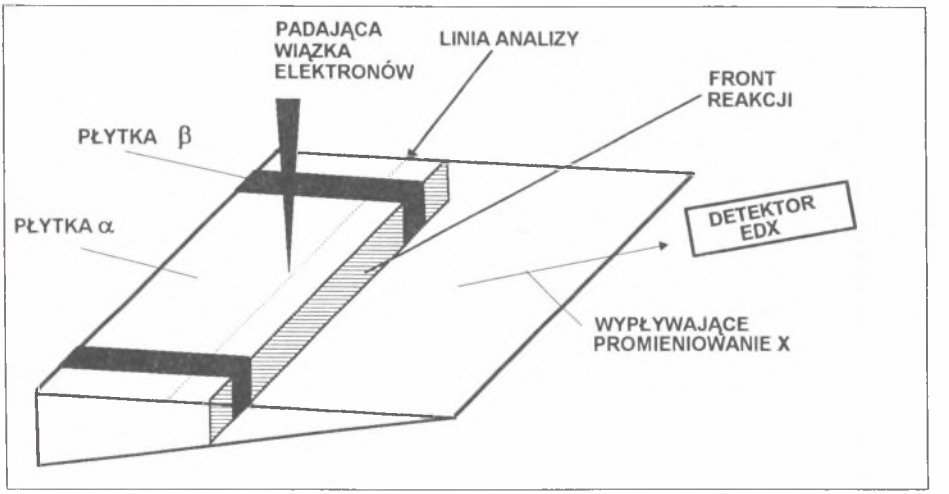
Kolejnym istotnym czynnikiem wpływającym na jakość otrzymywanych wyników jest relacja pomiędzy geometrią próbki, padającą wiązką elektronów oraz położeniem detektora (Zięba 1995a, 1996a, 1996b). W praktyce oznacza to, że pomiary składu chemicznego w poprzek granicy komórki (linia A-A na rys. 1.1) wymagają takiego usytuowania granicy w stosunku do powierzchni folii, aby można ją było nachylić równolegle do padającej wiązki elektronów. Schemat taki przedstawiony został na rys. 3.1, na którym widać również, że dodatko-

wo granica komórki powinna być prostopadła względem krawędzi folii, aby przeprowadzić analizę dla tej samej grubości folii.



Rys. 3.1. Wzajemna orientacja próbki, wiązki padającej i położenia detektora EDX zapewniająca poprawną analizę składu chemicznego w poprzek granicy komórki

Fig. 3.1. Schematic view of the thin foil sample optimally located for TEM/EDX across cell (grain) boundary of discontinuous precipitates



Rys. 3.2. Wzajemna orientacja próbki, wiązki padającej i położenia detektora EDX zapewniająca poprawną analizę składu chemicznego wewnątrz płytki fazy α

Fig. 3.2. Schematic view of the thin foil sample optimally located for TEM/EDX across the α lamella of discontinuous precipitates

Wyznaczanie rozkładu stężenia drugiego składnika wewnątrz płytki fazy α oraz za frontem cofających się wydzieleń komórkowych (linia B-B na rys. 1.1) wymaga, aby padająca

wiązka elektronów oraz detektor promieniowania X były równoległe do płaszczyzny płytek fazy β. Schemat folii optymalnie zorientowanej dla tego typu analizy przedstawiono na rys. 3.2. W celu zminimalizowania efektu procesów dyfuzji wewnątrz płytki fazy α na rozkład stężenia analiza powinna być dokonana możliwie blisko za przemieszczającą się granicą komórki. Dodatkowo, w celu uniknięcia ewentualnych błędów pomiarowych blisko granicy międzyfazowej α/β, wygodniej jest analizować tylko te komórki, gdzie płytka fazy β została usunięta na drodze selektywnego trawienia. W przeciwieństwie do przypadku pokazanego na rys. 3.1, detektor powinien być położony prostopadle do krawędzi folii, co zapewnia analizę na tej samej grubości folii.

Należy zaznaczyć, że dla obu rozpatrywanych przypadków (rys. 3.1 i 3.2) usytuowanie detektora od strony ostrza klina minimalizuje drogę promieniowania rentgenowskiego w próbce i wynikającą z tego poprawkę na absorpcję.

3.3.3. Dokładność dokonywanej analizy

Celem analizy jest wyznaczenie zmian zawartości drugiego składnika podczas przemian nieciągłych. Zawartość składnika podstawowego jest mniej istotna i traktowana jako dopełnienie do *100%*. Dlatego też błąd całkowity przeprowadzonych analiz jest sumą błędu wynikającego z ilości zliczeń dodatku drugiego składnika B w stopie AB oraz błędu związanego z eksperymentalnym wyznaczeniem współczynnika k w zależności (3.1).

Przy założeniu kształtu pików intensywności odpowiadającego krzywej Gaussa i poziomowi ufności *99%*, to jest około 3σ (σ - odchylenie standardowe), błąd względny analizy składnika B jest równy:

$$\pm\frac{3\sqrt{N}}{N}\cdot 100\% \qquad (3.4)$$

Dla $N=1000$ zliczeń otrzyma się błąd wynoszący *6.3%*, dla $N=5000$ odpowiada to $\pm 4.24\%$ oraz dla $N=10000$ i 20000 odpowiednio $\pm 2.12\%$ i $\pm 1.41\%$. W niniejszej pracy ilość zliczeń oscylowała w granicach *5000-15000*, co daje błąd względny w granicach $\pm 1.5\text{-}4\%$.

Błąd związany z eksperymentalnym wyznaczeniem współczynnika k jest sumą błędów wynikających z ilości zliczeń oraz ilości pomiarów dokonywanych na próbce standardowej. Ponieważ ilość zliczeń w tego typu pomiarach jest bardzo wysoka (ponad *100000*), błąd względny zależy głównie od dokładności wyznaczenia współczynnika k, który zwykle nie przekracza $\pm 3\%$. Zatem średni statystyczny błąd względny analizy składu chemicznego wynosi $\pm 4.5\text{-}7\%$, w wyjątkowych przypadkach *10%*.

3.4. Metodyka pomiarów prędkości migracji frontu reakcji nieciągłych

Jedną z podstawowych wielkości występujących w równaniach opisujących kinetykę przemian fazowych typu nieciągłego jest prędkość przemieszczania się frontu reakcji. Dotychczas najczęściej stosowaną metodą było wyznaczenie pozornej szerokości wzrostu w', będącej dystansem mierzonym prostopadle pomiędzy początkową pozycją granicy ziarna i kolejnymi położeniami frontu reakcji przy użyciu mikroskopu optycznego. W tym celu dokonywano około *40-50* pomiarów dla różnego czasu reakcji τ. Wyniki były uśredniane i mnożone przez $\pi/4$ w oparciu o metodę zaproponowaną przez Lücka (1975), ujmującą także różne położenie produktów reakcji nieciągłych w stosunku do płaszczyzny próbki. Ostatecznie prędkość przemieszczenia się frontu reakcji odczytywano jako tangens kąta nachylenia zależności $w' = f(\tau)$. Tak określona prędkość była wartością średnią nie uwzględniającą różnego typu zaburzeń (perturbacji), które mogłyby towarzyszyć migracji, prowadząc do okresowego wzrostu lub spadku prędkości, a nawet zatrzymania procesu (Bögel, Gust 1988), (Zięba 1992b).

Dlatego też w niniejszym opracowaniu zastosowano dodatkowo inne sposoby wyznaczenia prędkości migracji frontu reakcji, które pozwalają uniezależnić tę wielkość od wspomnianych zaburzeń. Do badań procesu DP i DD w stopie Al40Zn zastosowano metodę obserwacji *in situ* na stoliku grzewczym w transmisyjnym mikroskopie elektronowym połączoną z rejestracją video lub cyklicznym wykonywaniem zdjęć w trybie stacjonarnym (Zięba 1995c, 1996c). Prędkość określana była bezpośrednio jako stosunek odległości (dystansu), na którą przemieściła się granica, do czasu, w którym to nastąpiło.

Z kolei dla stopu Co13Al niemożliwa jest efektywna ocena prędkości wzrostu komórek na podstawie badań *in situ*. W tym przypadku prędkość wyznaczano bezpośrednio z mikrofotografii TEM wykorzystując metodę podobną do zastosowanej przez Portera i Edingtona (1977). W tym celu próbki przesycano z T= *1525* K do temperatury otoczenia i starzono wstępnie przez *2* godziny w T=*800*K. Następnie materiał był przenoszony do pieca z atmosferą ochronną, gdzie prowadzono starzenie właściwe w temperaturach z zakresu 850-950K. Stadium pierwsze było niezbędne do zapoczątkowania i wzrostu DP na większości granic ziarn. Podczas stadium drugiego tworzą się nowe obszary komórek o odległości międzypłytkowej większej niż uzyskane w T= *800* K. Dlatego też łatwo jest odróżnić dystans wzrostu stadium drugiego od pierwszego. Należy dodatkowo uwzględnić okres przejściowy między stadiami związany ze zmianą odległości międzypłytkowej. Ostatecznie prędkość wzrostu w stadium drugim wyrażona jest poprzez równanie $V_p=z/(\tau_2-\tau_1)$, gdzie z jest dystansem wzrostu w drugim stadium mierzonym od miejsca, w którym komórki stają się regularne do ich aktualnego położenia, τ_2 - czas trwania drugiego stadium, τ_1 - efektywny czas opóźnienia (okres przejściowy). Dystans wzrostu mierzono tylko w tych przypadkach, kiedy płytki faz α i β były prostopadłe do frontu wydzielania. Wielkość τ_1 została przyjęta jako *5 %* czasu trwania stadium drugiego.

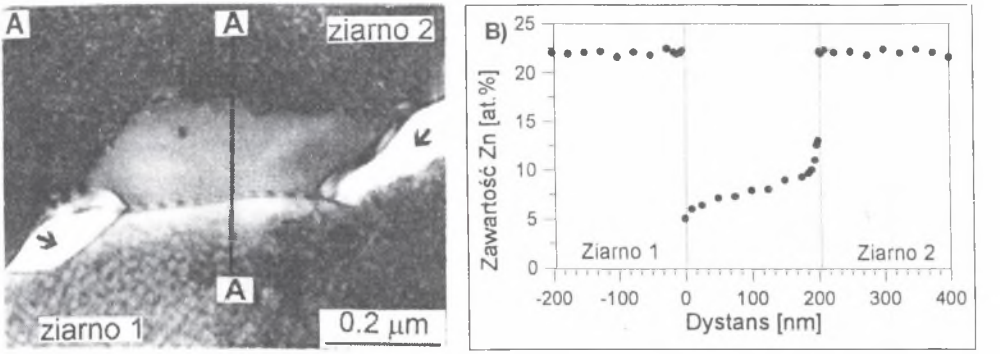
4. Wyniki badań

4.1. Wydzielanie nieciągłe

4.1.1. Zarodkowanie płytek

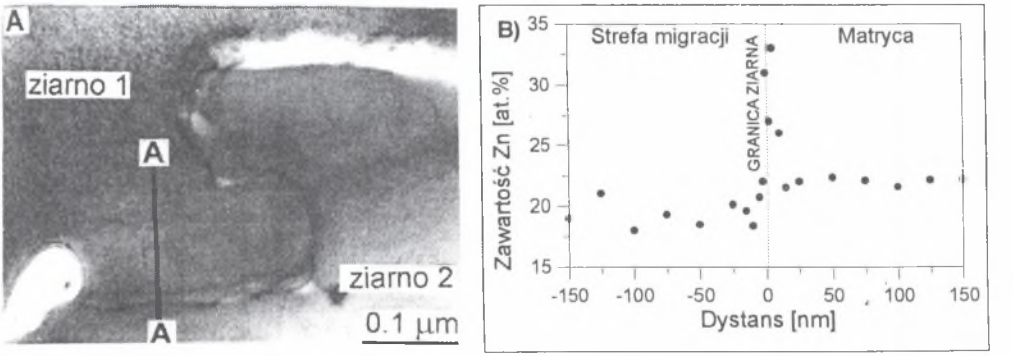
Istnieją dwa zasadnicze mechanizmy tworzenia się wydzieleń nieciągłych. W pierwszym z nich prekursorem nowej, bogatej w dodatek drugiego składnika płytki β są pojedyncze wydzielenia tej fazy istniejące na granicy ziarna (GB). Ponieważ stanowią one miejsca, do których dyfunduje drugi składnik, powstaje w ten sposób strumień atomów prowadzący do przemieszczenia się granicy ziarna. Sytuacja taka przedstawiona jest na rys. 4.1a dla stopu Al40Zn. Charakterystyczne wygięcie się granicy w kierunku jej migracji świadczy o tym, że proces zachodzi w przeciwną stronę niż działające siły kapilarności i sugeruje oddziaływanie siły chemicznej. Analiza składu chemicznego (rys. 4.1b) wykazała istnienie skokowej zmiany składu chemicznego równoległego do kierunku migracji granicy ziarna. Dowodzi to także braku dyfuzji objętościowej w fazie macierzystej. Zatem migrująca granica stanowi drogę szybkiej dyfuzji dla atomów drugiego składnika (cynku). Jest to więc typowy przykład, w którym przemieszczaniu się granicy towarzyszy dyfuzja drugiego składnika. Obszar objęty migracją jest zubożony w cynk wykazując w ten sposób podobieństwo do procesu DIGM. Jednakże średnia zawartość Zn jest daleka od stanu równowagi dla temperatury, w której zachodzi proces (C_e = *4.38* % at. (Murray 1983)). Ciągły wzrost zawartości cynku wewnątrz tej strefy może być spowodowany faktem, że redystrybucja atomów cynku nie jest wystarczająco szybka w stosunku do prędkości przemieszczania się granicy. Prowadzi to do sukcesywnego wzbogacania w atomy drugiego składnika obszaru bezpośrednio przyległego do granicy. Problem ten będzie dyskutowany szczegółowo w dalszej części pracy.

Dystans migracji może być znaczny, zanim dojdzie do utworzenia płytki fazy β. Jest to zależne od warunków migracji i dyfuzji na froncie przemieszczającej się granicy. Mogą one zaistnieć zarówno na czole migrującej granicy, jak również na jej bocznych częściach. Rysunek 4.2a przedstawia proces rozpoczęcia wydzielania nieciągłego na drodze tak zwanego mechanizmu S, w którym granica ziarna wyjściowego ulega wygięciu w dwóch wzajemnie przeciwnych kierunkach. W ziarnie 2 powstały dogodne warunki do przekształcenia się wydzielenia w płytkę fazy β na bocznej stronie migrującej granicy. Analiza składu chemicznego wzdłuż linii A-A (rys. 4.2b) wykazała, że wzbogacenie w drugi składnik na granicy strefy objętej migracją i matrycy (osnowy) jest czynnikiem bezpośrednio poprzedzającym tworzenie płytki fazy β.



Rys. 4.1. a) Mikrofotografia TEM stopu Al40Zn starzonego w temperaturze 450K przez czas 1 min. Strzałki oznaczają wydzielenia-prekursor fazy β. b) Rozkład stężenia cynku wzdłuż linii A-A

Fig. 4.1. a) TEM micrograph of Al40Zn alloy aged at 450K for 1 min. The arrows indicate the β precursor precipitates. b) Zn-concentration profile along A-A line

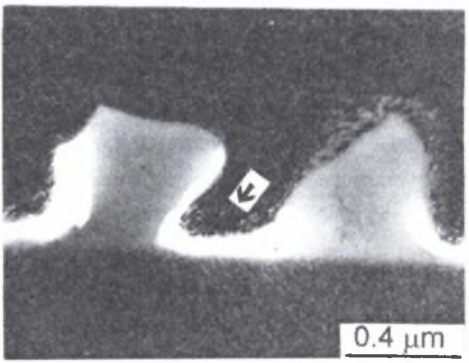


Rys. 4.2. a) Mikrofotografia TEM stopu Al40Zn starzonego w temperaturze 450K przez czas 1 min. b) Rozkład stężenia cynku wzdłuż linii A-A

Fig. 4.2. a) TEM micrograph of Al40Zn alloy aged at 450K for 1 min. b) Zn-concentration profile along A-A line

Pokazane przykłady nie potwierdzają całkowicie koncepcji Tu i Turnbulla (1967), że przemieszczenie się granicy jest związane tylko z dążeniem do zmniejszenia jej energii powierzchniowej. Wymaga to istnienia wydzielenia-prekursora o kształcie płytkopodobnym posiadającego z jednym ziarnem niskoenergetyczną granicę o zdefiniowanej płaszczyźnie habitus oraz wysokoenergetyczną (niekoherentną) z drugim ziarnem. Wtedy nastąpić może migracja GB prowadząca do uzyskania przez wydzielenie granicy niskoenergetycznej również z drugim ziarnem. Nowa konfiguracja granicy jest korzystna do zarodkowania następnej płytki fazy β i proces się powtarza. W konsekwencji rosnące płytki "ciągną" za sobą granicę. W tym przypad-

ku orientacja krystalograficzna pomiędzy wydzieleniem-prekursorem a ziarnem wymusza zarówno kierunek wzrostu, jak i morfologię płytki. Jak to wynika z analizy składu chemicznego, dodatkowym czynnikiem jest istnienie gradientu składu chemicznego jako siły pędnej tworzenia płytki fazy β. Powoduje to, że pomimo "ścianowania" wydzielenia-prekursora z jednym ziarnem (co sugeruje istnienie płaszczyzny habitus), nie obserwuje się charakterystycznego ciągnienia granicy, a jej wyginanie (rys. 4.3). Dopiero w następnym stadium może tworzyć się płytka fazy α w obszarze zaznaczonym strzałką, przez co fazą wiodącą w tym miejscu stają się płytki β. Zatem jest to kombinowany mechanizm ciągnienia oraz wyginania GB w różnych jej częściach.



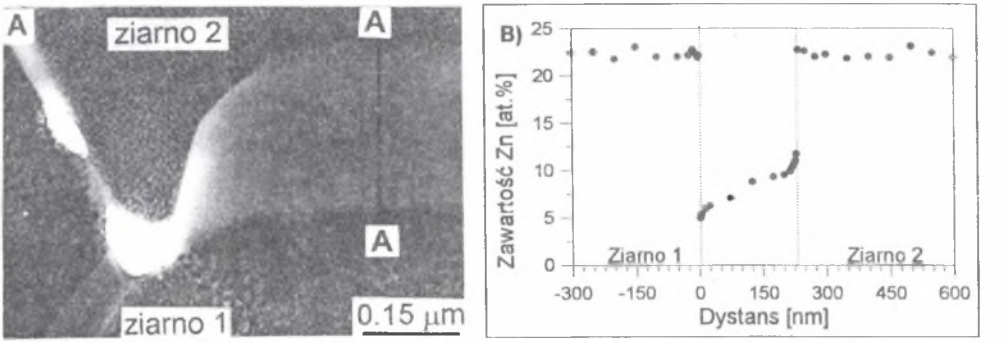
Rys. 4.3. Mikrofotografia TEM stopu Al40Zn starzonego w temperaturze 450K przez czas1 min. Strzałką oznaczono obszar, w którym fazą wiodącą są płytki fazy β

Fig. 4.3. TEM micrograph of Al40Zn alloy aged at 450K for 1 min. The arrow indicates area where the leading phase are β lamellae

Udział obu składowych siły pędnej w tworzeniu się płytek fazy β może być różny w zależności od rodzaju stopu. Obserwacje przeprowadzone w stopie Co13Al wykazały znacznie mniejsze zubożenie w drugi składnik poprzedzające utworzenie płytki β, jak również bardziej wyraźny obraz ciągnięcia granicy przez wydzielenia o ściśle określonej płaszczyźnie habitus i następujących zależnościach krystalograficznych: $[001]_\beta \| [011]_\alpha$ oraz $[01\bar{1}]_\beta \| [11\bar{1}]_\beta$. Prawdopodobną przyczyną może być dwukrotnie wyższa wartość swobodnej energii powierzchniowej granic ziarna wyjściowego w stopach CoAl niż AlZn (Murr 1975).

Istotą drugiego mechanizmu zarodkowania DP jest początkowe przemieszczenie się granicy przy braku wydzieleń. Sytuacja taka pokazana jest na rys. 4.4a w miejscu styku trzech granic ziaren. Widać wyraźne, jednolite przemieszczenie się dwóch granic, podczas gdy trzecia wygina się pomiędzy wydzieleniami-prekursor. O tym, który z mechanizmów dominuje decyduje temperatura starzenia. Wraz z jej wzrostem stwierdza się coraz większy udział mechanizmu, w którym utworzenie struktury płytkowej nie jest uzależnione od istnienia wydzielenia-prekursora na granicy ziarna. Według panującego powszechnie poglądu (Fournelle, Clark 1972), (Butler i Williams 1982) zachodzi to w wyniku sił odpowiedzialnych za migrację granic ziarn, takich jakie działają podczas rozrostu ziaren, rekrystalizacji, zatem nie związanych z wy-

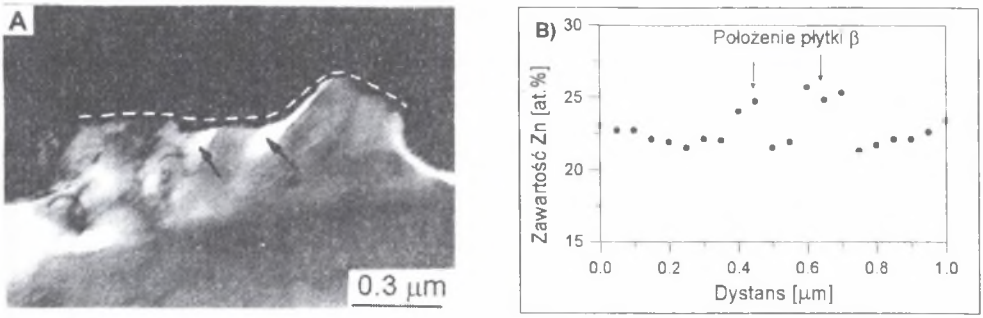
dzielaniem na GB lub dyfuzji wzdłuż GB. Wynika to z faktu, że nawet długotrwałe wyżarzanie w temperaturze powyżej linii solvus nie prowadzi do uzyskania równowagowej konfiguracji na wszystkich granicach i istnieje lokalna tendencja do rozrostu ziarn. Zatem nie należy oczekiwać zmian składu chemicznego w obszarze objętym migracją, zwłaszcza w początkowym okresie tego procesu. Jednakże analiza składu chemicznego dokonana w stopie Al40Zn (rys. 4.4b) wskazuje na zubożenie w cynk w całej strefie objętej dyfuzją. Charakter zubożenia jest bardzo podobny do obserwowanego wcześniej dla mechanizmu pierwszego. Rysunek 4.5a przedstawia mikrostrukturę tego samego stopu, w którym przemieszczenie się granicy doprowadziło do utworzenia się płytek fazy β w miejscach oznaczonych strzałkami. W takim przypadku powstanie lokalnego wzbogacenia w atomy cynku tuż przed migrującą granicą (rys. 4.5b) sprzyja zarodkowaniu płytki fazy β.



Rys. 4.4. a) Mikrofotografia TEM stopu Al40Zn starzonego w temperaturze 475K przez czas 30 sekund. Przemieszczanie się granic ziarna wyjściowego 1 i 2 poprzedzające rozpoczęcie DP. b) Rozkład stężenia cynku wzdłuż linii A-A

Fig. 4.4. a) TEM micrograph of Al40Zn alloy aged at 475K for 30 sec. Displacement of boundaries of original grains 1 and 2 preceding the initiation of DP. b) Zn-concentration profile along A-A line

Należy podkreślić, że ten sam proces migracji granicy poprzedzający utworzenie płytki β w stopie Co13Al nie jest związany z zubożeniem w dodatek drugiego składnika. Zatem taki przypadek jest bliższy oddziaływaniu sił podobnych do tych, jakie występują podczas rozrostu ziaren lub rekrystalizacji. Jeżeli wyznaczone metodą EDX zubożenie w dodatek drugiego składnika zostało spowodowane procesem DIGM w wyjściowym ziarnie, to obserwowane różnice w stopach AlZn i CoAl można interpretować ich skłonnością do tego procesu. DIGM w układzie Al-Zn występuje w szerokim zakresie temperatur, które dobrze korespondują z zakresem temperatur starzenia. W przypadku układu Co-Al nawet długotrwałe wyżarzanie w wysokich temperaturach nie doprowadziło do DIGM.

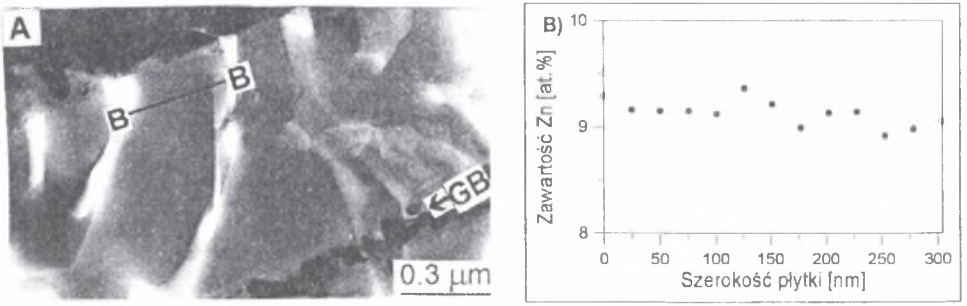


Rys. 4.5. a) Mikrofotografia TEM stopu Al40Zn starzonego w temperaturze 450K przez czas 1 min. Strzałki pokazują płytki fazy β. b) Rozkład stężenia cynku wzdłuż linii kreskowej

Fig. 4.5. a) TEM micrograph of Al40Zn alloy aged at 450K for 1 min. The arrows indicate β phase lamellae. b) Zn-concentration profile along the dashed line

4.1.2. Wzrost nieustabilizowany

Utworzone płytki wykazują początkowo nieustabilizowany wzrost charakteryzujący się zmiennym kierunkiem przemieszczania się komórek oraz różną odległością między poszczególnymi płytkami fazy β (rys. 4.6a). Obserwuje się także zmiany w prędkości wzrostu nawet jednostkowych układów płytek faz α i β. W konsekwencji wartość stężenia drugiego składnika może być praktycznie stała wewnątrz płytki fazy α albo wykazywać chaotyczny przebieg (rys. 4.6b).



Rys. 4.6. a) Mikrofotografia TEM stopu Al40Zn starzonego w temperaturze 450K przez czas 5 min. Wzrost nieustabilizowany wydzieleń nieciągłych. b) Rozkład stężenia cynku wzdłuż linii B-B

Fig. 4.6. a) TEM micrograph of Al40Zn alloy aged at 450K for 5 min. Non-steady growth of discontinuous precipitates. b) Zn-concentration profile along B-B line

Należy zaznaczyć, że jednocześnie wartość stężenia jest dużo większa niż odpowiadająca stanowi równowagi. Zatem zmienne warunki wzrostu komórki we wczesnym stadium starzenia nie pozwalają na ukształtowanie się charakterystycznego profilu stężenia drugiego składnika wewnątrz płytki fazy α, wynikającego z rozwiązania równania Cahna (1959). Prawdopodobnie spowodowane jest to tym, że redystrybucja drugiego składnika na granicy komórki odbywa się przede wszystkim na drodze przeskoków poprzez tę granicę, podczas gdy udział samej dyfuzji wzdłuż granicy jest znacznie mniejszy.

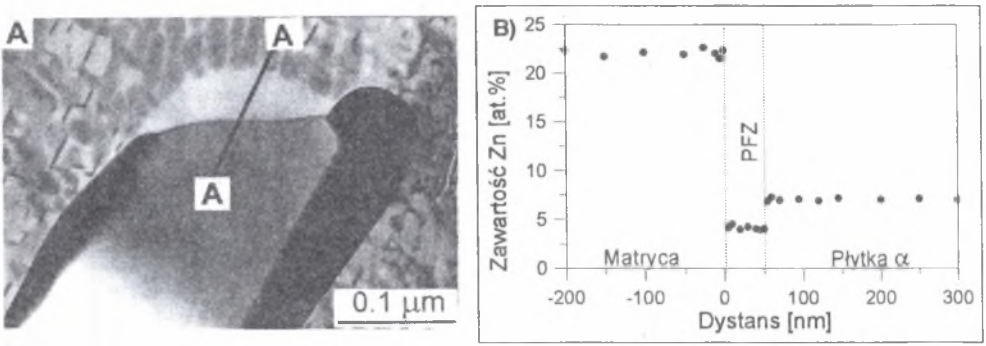
4.1.3. Wzrost ustabilizowany

W trakcie dalszego starzenia morfologia wydzieleń ulega zmianie i obserwuje się duże obszary komórek wzajemnie równoległych o stałej odległości między płytkami β. Jest to początek wzrostu ustabilizowanego. Uważa się (Sundquist 1973), że stała szerokość płytki fazy α jest utrzymywana na skutek rozgałęzienia istniejących i zarodkowania nowych płytek fazy β. Wzrost ustabilizowany można opisywać za pomocą współczynnika a_{DP} w modelu Cahna (równanie 1.3). Procedura obejmuje analizę EDX wewnątrz płytki fazy α w kierunku prostopadłym do płytki fazy β. Punkty pomiarowe odpowiadają stężeniu drugiego składnika $C(X)$ w równaniu (1.2). Stosując metodę regresji nieliniowej można znaleźć optymalną wartość współczynnika a_{DP} oraz wartość stężenia drugiego składnika C_i w płytce α na granicy międzyfazowej α/β i w ten sposób opisać zmiany sposobu rozkładu stężenia w płytce fazy α. Błąd względny wynikający z takiej aproksymacji zawiera się w przedziale 2-4%.

4.1.3.1. Strefa wolna od wydzieleń

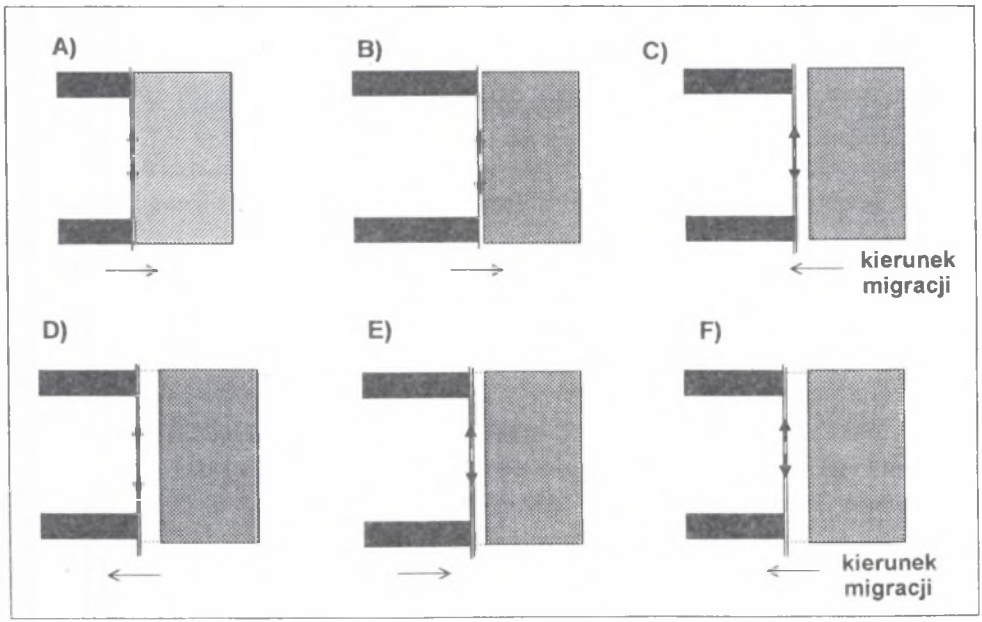
Strefa wolna od wydzieleń (PFZ) (rys. 4.7a) przed frontem przemieszczających się płytek faz α i β często towarzyszy wydzielaniu nieciągłemu. Pojawia się już we wczesnym etapie starzenia i charakteryzuje się zmienną szerokością dochodzącą do *0.1* μm. Analiza składu chemicznego przeprowadzona dla stopu Al40Zn wykazała (rys. 4.7b), że PFZ jest zubożona w dodatek cynku w porównaniu nie tylko z fazą macierzystą, ale także z płytką fazy α.

Obserwacja cienkich folii na stoliku grzewczym w transmisyjnym mikroskopie elektronowym pozwoliła ustalić, że powstanie i rozwój PFZ są bezpośrednią przyczyną zatrzymania wzrostu wydzieleń nieciągłych, oraz wyodrębnić trzy różne sposoby powstawania strefy, które przedstawiono schematycznie na rys. 4.8-4.10.



Rys. 4.7. a) Mikrofotografia TEM stopu Al40Zn starzonego w temperaturze 450K przez czas15 min. Tworzenie się strefy wolnej od wydzieleń (PFZ) poprzedzające zatrzymanie reakcji D. b) Rozkład stężenia cynku wzdłuż linii A-A

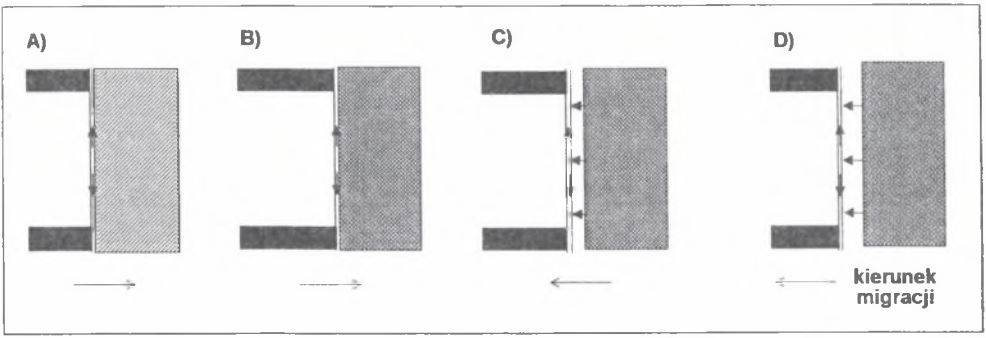
Fig. 4.7. a) TEM micrograph of Al40Zn alloy aged at 450K for 15 min. Formation of precipitate free zone (PFZ) preceding the stoppage of DP reaction. b) Zn-concentration profile along A-A line



Rys. 4.8. Schematyczne przedstawienie powstawania strefy wolnej od wydzieleń - mechanizm I. Symbol ➔ oznacza kierunek procesów dyfuzji

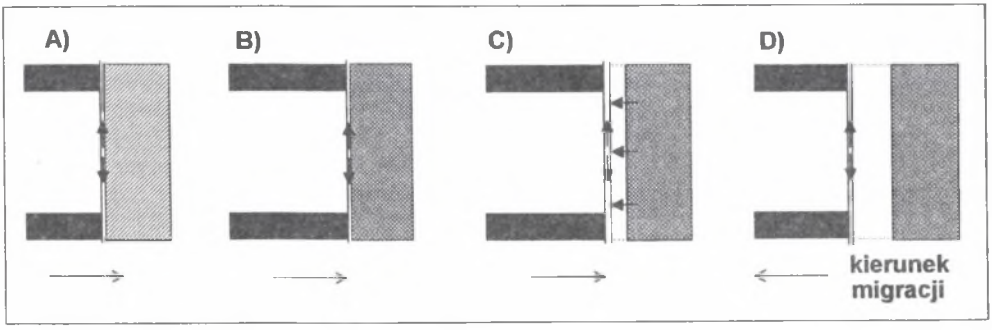
Fig. 4.8. Diagram showing development of precipitate free zone - mechanism I. Symbol ➔ denotes direction of diffusion processes

W pierwszym z nich (rys. 4.8) PFZ powstawała na skutek cofania się granic komórek. Spowodowane to było wyczerpaniem się chemicznej siły pędnej wzrostu albo wzrostem wydzieleń ciągłych przed frontem reakcji do takich rozmiarów, że nie mogą być one pochłonięte przez migrującą granicę komórki. W tej sytuacji nastąpiło wykorzystanie nadmiaru atomów znajdujących się wewnątrz płytki fazy α przez proces cofania się granicy (rys. 4.8c i d), co w konsekwencji prowadziło do uzyskania stanu równowagi w obrębie PFZ. Niekiedy doprowadzenie do stanu równowagi wymagało dwóch, a nawet trzech sekwencji ruchu do przodu i do tyłu (rys. 4.8d-f), a obserwowane było dla płytek fazy α, w których odchylenie stężenia drugiego składnika od stanu równowagi było szczególnie duże.



Rys. 4.9. Schematyczne przedstawienie powstawania strefy wolnej od wydzieleń - mechanizm II. Symbol ➔ oznacza kierunek procesów dyfuzji

Fig. 4.9. Diagram showing development of precipitate free zone - mechanism II. Symbol ➔ denotes direction of diffusion processes



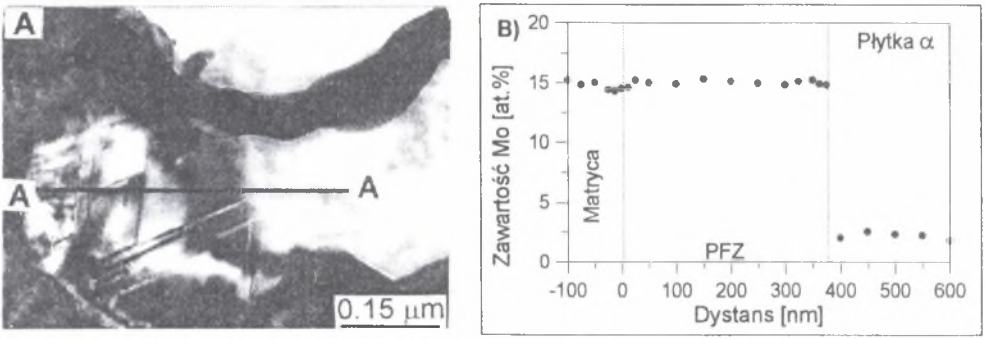
Rys. 4.10. Schematyczne przedstawienie powstawania strefy wolnej od wydzieleń - mechanizm III. Symbol ➔ oznacza kierunek procesów dyfuzji

Fig. 4.10. Diagram showing development of precipitate free zone - mechanism III. Symbol ➔denotes direction of diffusion processes

W drugim przypadku (rys. 4.9) następowało zatrzymanie wzrostu wydzieleń, a następnie proces podobny do "wysysania" atomów (rys.4.9c-d) z bezpośredniego sąsiedztwa granicy.

Trzeci mechanizm (rys. 4.10) można nazwać kombinowanym, ponieważ najpierw obserwuje się "wysysanie" atomów drugiego składnika przed frontem reakcji (rys. 4.10b), a następnie cofanie się granicy (rys. 4.10d). Należy zaznaczyć, że mechanizm pierwszy dominował w bardziej zaawansowanym stadium starzenia, gdzie wielkość wydzieleń ciągłych utworzonych przed frontem reakcji stanowiła istotną przeszkodę dla dalszego wzrostu komórek.

Odmienny sposób tworzenia się strefy wolnej od wydzieleń stwierdzono w stopie Co32W oraz Co15Mo. Rysunek 4.11a pokazuje strukturę stopu Co15Mo, w którym nastąpiło głębokie wybrzuszenie granicy α'/α w kierunku matrycy. Nie ma jednak różnic w zawartości Mo pomiędzy matrycą a obszarem migracji granicy. Natomiast zawartość Mo w płytce fazy α jest dużo mniejsza. Można zatem stwierdzić, że przemieszczenie się granicy wydzieleń poprzedzone jest rozpuszczeniem pojedynczych cząstek istniejących w matrycy. Jest to mechanizm obserwowany także w stopach AlLi (Williams, Edington 1976) oraz Al15at.%Zn (Pawłowski, Zięba, Morgiel 1986).



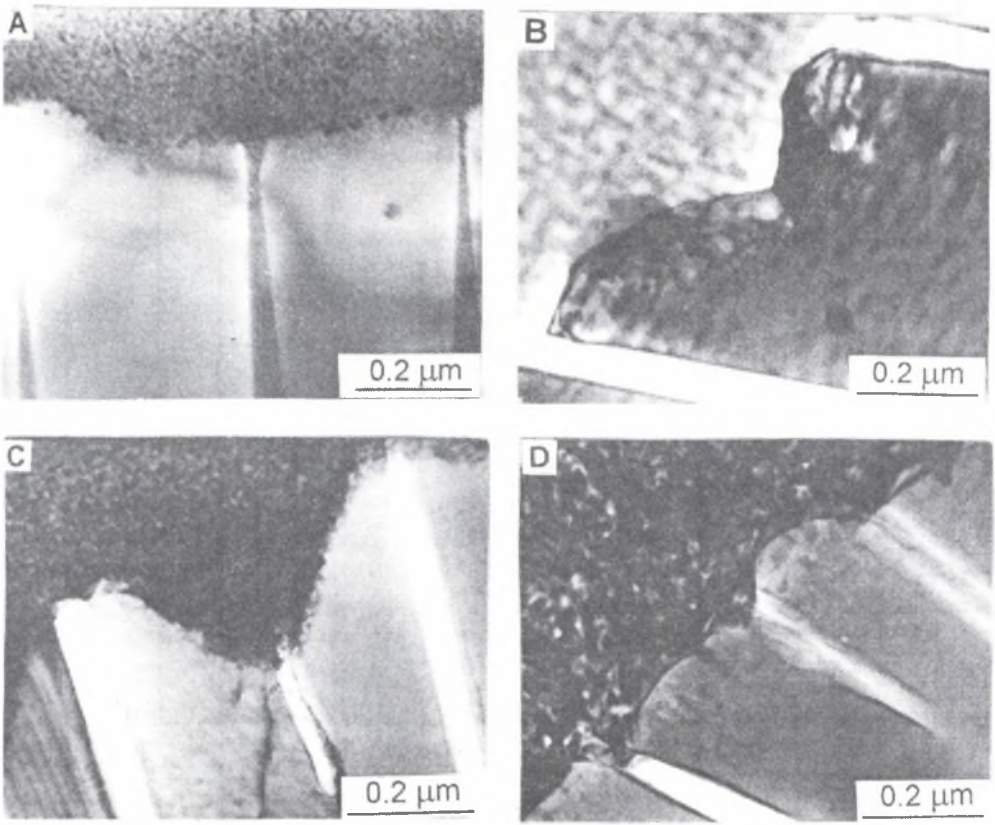
Rys. 4.11. a) Mikrofotografia TEM stopu Co15Mo starzonego w temperaturze 1000K przez czas 2 godzin. Wybrzuszanie się granicy podczas wzrostu komórki. b) Rozkład stężenia Mo wzdłuż linii A-A

Fig. 4.11. a) TEM micrograph of Co15Mo alloy aged at 1000K for 2 hours. Bowing of the α'/α boundary during DP reaction. b) Mo-concentration profile along A-A line

Afanas'ev i El'sukova (1982) stwierdzili istnienie PFZ w stopie SnSb za pomocą badań na skaningowym mikroskopie elektronowym. Uważali ją za zubożoną w dodatek drugiego składnika i sugerowali, że jest ona wynikiem dużego udziału dyfuzji objętościowej w procesie DP. Ponieważ, jak to zostanie wykazane szczegółowo w punkcie 4.1.3.6, wydzielanie nieciągłe w stopie Al40Zn kontrolowane jest procesami dyfuzji na granicy komórki, a w stopie Co150Mo i Co32W PFZ nie jest nawet zubożona w dodatek drugiego składnika, sugestia ta nie ma uzasadnienia.

4.1.3.2. Wtórne zarodkowanie płytek fazy β i rozgałęzianie istniejących

Proces wtórnego zarodkowania nowej płytki fazy β na froncie reakcji oraz rozgałęziania istniejących jest bezpośrednio związany ze stopniowym wzrostem szerokości płytki fazy α.

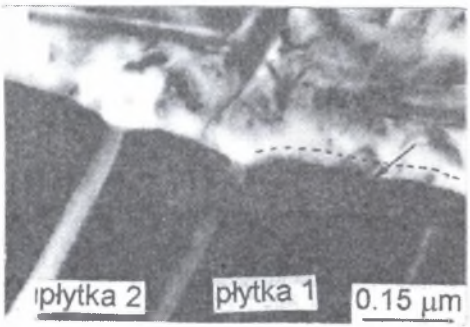


Rys. 4.12. Sekwencja mikrostruktur pokazujących zarodkowanie nowej płytki fazy β in situ w TEM w czasie 10 sekund. Stop Al40Zn starzony w temperaturze 450K

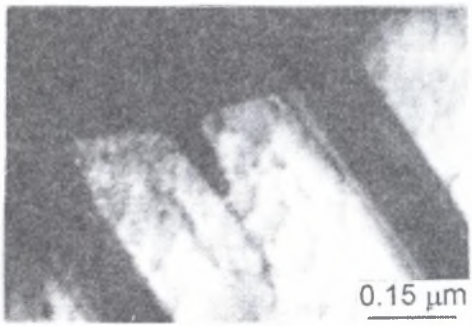
Fig. 4.12. Set of in situ taken TEM micrographs showing renucleation of β phase. Al40Zn alloy aged at 450K at time interval of 10 s

W przypadku wtórnego zarodkowania wzrost szerokości płytki fazy α do około *1.5* szerokości sąsiednich płytek prowadzi do zaburzenia kształtu granicy przez utworzenie charakterystycznego zagłębienia (rys. 4.12a). Stanowi ono miejsce zwiększonej akumulacji atomów drugiego składnika i prowadzi bardzo szybko do powstania nowej płytki fazy β (rys. 4.12b). Cha-

rakterystyczne jest to, że wiodącą fazą w tym momencie jest płytka fazy β, przez co wzrost w tym obszarze jest podobny do mechanizmu ciągnięcia (rys. 4.12c). Jednakże po krótkim czasie nieustabilizowanego wzrostu stwierdza się (rys. 4.12d) wyginanie się granicy pomiędzy płytkami fazy β. Z badań *in situ* wynika, że zwiększaniu się szerokości płytki fazy α towarzyszy wzrost prędkości przemieszczania frontu komórek. Natomiast powstanie zagłębienia oraz tworzenie płytki związane jest ze zmniejszeniem prędkości. Należy podkreślić, że eksperyment nachylania cienkiej folii do bardzo dużych kątów ($\pm 50^{o}$) wykazał, że opisany proces nie jest wynikiem przecinania powierzchni folii przez płytki fazy β, których wzrost rozpoczynał się poniżej lub powyżej płaszczyzny obserwacji.



Rys. 4.13



Rys. 4.14

Rys. 4.13. Mikrofotografia TEM pokazująca dwie płytki fazy α. Strzałka wskazuje miejsce zagłębienia na granicy szerszej płytki α. Stop Co13Al starzony 2 godziny w temperaturze 800K, a następnie 20 min w temperaturze 950K

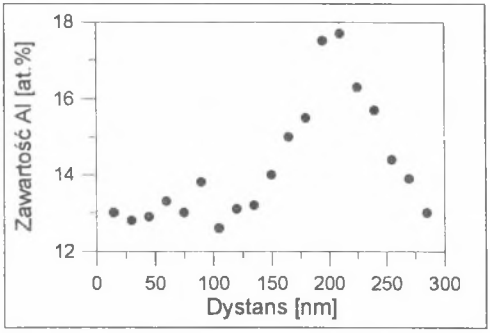
Fig. 4.13. TEM micrograph showing two α phase lamella. Arrow indicates the position where α lamella boundary becomes concave. Co13Al alloy aged 2 hours at 800K followed by 20 min at 950K

Rys. 4.14. Mikrofotografia TEM pokazująca wtórne zarodkowanie płytki fazy β na froncie komórek. Stop Co13Al starzony 2 godziny w 800K, a następnie 20 min w 950K

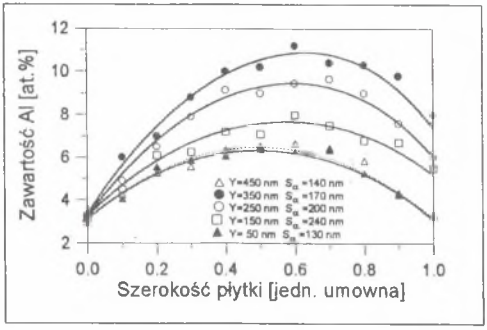
Fig. 4.14. TEM micrograph showing re-nucleation of the β lamella at cell boundary in Co13Al alloy aged 2 hours at 800K followed by 20 min at 950K

Przedstawiony mechanizm występował także w innych stopach, jakkolwiek utworzenie płytki nie wymagało tak znacznego zagłębienia. Rysunek 4.13 przedstawia dwie sąsiednie płytki fazy α w stopie Co13Al różniące się znacznie szerokością tuż przed zarodkowaniem nowej płytki β w miejscu, gdzie granica ulega zagłębieniu (strzałka), podczas gdy rys. 4.14 pokazuje to samo miejsce tuż po zarodkowaniu. Analiza EDX wykonana wewnątrz płytki α wykazała dużo wyższe wartości stężenia Al w porównaniu do sąsiedniej płytki o typowej grubości prowadzące do całkiem odmiennych wartości parametru a_{DP} ($a_{DP1}=12.5$, $a_{DP2}=3.41$).

Dodatkowe pomiary przeprowadzone tuż przed frontem komórki (rys. 4.15) ujawniły lokalne wzbogacenie w aluminium odpowiadające położeniu zagłębienia.



Rys. 4.15



Rys. 4.16

Rys. 4.15. Rozkład stężenia Al wzdłuż linii przerywanej przed granicą płytki fazy α na rys. 4.13
Fig. 4.15. Al concentration profile along dashed line in Fig. 4.13
Rys. 4.16. Ewolucja profilu rozkładu aluminium dla kilku różnych odległości Y od granicy komórki. Stop Co13Al starzony 2 godziny w temperaturze 800K, a następnie 20 min w temperaturze 950K
Fig. 4.16. Evolution of Al-concentration profiles taken at different distances, Y from reaction front. Co13Al alloy aged 2 hours at 800K followed by 20 min at 950 K

Z przeprowadzonych badań wynika, że proces wtórnego zarodkowania płytek fazy β związany jest z zaburzeniem kształtu migrującej granicy na skutek lokalnego wzbogacenia w drugi składnik w matrycy. Towarzyszy temu wzrastająca asymetria profilu składu chemicznego wewnątrz płytki fazy α (rys. 4.16), której nie można opisać równaniem wynikającym z klasycznego modelu dyfuzji Cahna (równanie 1.2). Jeżeli jednak uwzględni się podstawowe równanie dyfuzji (równanie 1.1), wówczas dla przypadku występowania lokalnego zaburzenia przed frontem komórki można zapisać:

$$D_{b,p}\lambda\frac{d^2C_b}{dX^2} - V_p\,[C(X) - C_o - g(X)] = 0 \qquad (4.1)$$

gdzie ***g(X)*** opisuje lokalne zakłócenie (perturbację) stężenia drugiego składnika w matrycy przed frontem komórek.

Załóżmy dalej, że kształt i wielkość zakłócenia są dobrze opisane szeregiem Fouriera[1] o postaci:

$$g(X) = h \cdot \sum_{n=0}^{N} b_n \cos(n\pi X) \qquad (4.2)$$

[1] Rozwinięcie funkcji ***g(x)*** nie jest jednoznaczne. Może to być szereg cosinusowy, sinusowy lub pełny. W rozważanym przypadku przyjęto rozwinięcie w szereg cosinusowy, gdyż rozwiązanie równania dyfuzji bez członu zakłócającego zawierało funkcje typu cosinus.

w którym N określa górny wskaźnik sumowania wyrazów szeregu Fouriera, a h jest parametrem definiującym wysokość zakłócenia w trakcie procesu. Wtedy otrzyma się:

$$\frac{d^2C(X)}{dX^2} - a_{DP}\left[C(X) - C_o - h \cdot \sum_{n=0}^{N} b_n \cos(n\pi X)\right] = 0 \qquad (4.3)$$

przy czym $C_b = K\,C(X)$, a parametr a_{DP} wyrażony jest równaniem (1.3). Przyjęcie następujących warunków brzegowych: $C(X=0)=C_i$ oraz $C(X=1)=C_R$ prowadzi do uzyskania rozwiązania równania (4.3) w postaci:

$$C(X) = A\exp(X\sqrt{a_{DP}}) + B\exp\left(-X\sqrt{a_{DP}}\right) + C_o + h \cdot k(X, a_{DP}) \qquad (4.4)$$

gdzie:

$$k(X, a_{DP}) = a_{DP}\sum_{n=0}^{N} \frac{b_n \cos(n\pi X)}{a_{DP} + (n\pi)^2} \qquad (4.5)$$

$$A = \frac{\exp\left(-\sqrt{a_{DP}}\right)(C_o - C_i + h \cdot k(0, a_{DP})) + C_R - C_o - h \cdot k(1, a_{DP})}{\exp(\sqrt{a_{DP}}) - \exp(-\sqrt{a_{DP}})} \qquad (4.6)$$

$$B = \frac{\exp\left(\sqrt{a_{DP}}\right)(C_i - C_o + h \cdot k(0, a_{DP})) + C_o - C_R - h \cdot k(1, a_{DP})}{\exp(\sqrt{a_{DP}}) - \exp(-\sqrt{a_{DP}})} \qquad (4.7)$$

Tabela 3

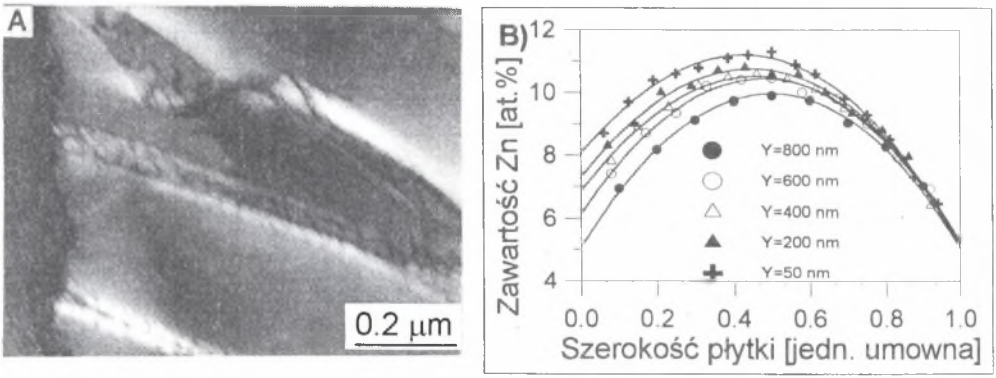
Parametry profilu składu chemicznego w płytce α dla przypadku wtórnego zarodkowania fazy β

Y [nm]	h	C_i [at.%]	C_R [at.%]	C_{max} [at.%]	X dla C_{max} [bezwym]	a_{DP}
450	0.0	3.13	3.13	6.45	0.5	3.76
350	0.33	3.21	5.2	7.68	0.587	4.15
250	0.67	3.15	6.1	9.49	0.609	6.7
150	1.0	3.25	7.5	10.95	0.641	8.3
50	0.0	3.09	3.09	6.31	0.5	3.58

Wykorzystanie równania (4.4) wymaga znajomości funkcji zakłócającej $g(X)$ dla każdego rozkładu zawartości drugiego składnika wewnątrz płytki fazy α (rys. 4.16). W praktyce możliwy jest tylko jeden pomiar przed frontem komórki (rys. 4.15), który można traktować jako maksimum wartości zakłócenia, poprzedzające bezpośrednio zarodkowanie nowej płytki fazy β. Jeżeli jednak przyjmie się $h=0$, czyli $g(X)=0$, dla ostatniego symetrycznego rozkładu na rys. 4.16 oraz dodatkowo, że zakłócenie narasta proporcjonalnie do wartości maksymalnej odpo-

wiadającej $h=1$, to można za pomocą parametru h odtworzyć kształt i wartości funkcji $g(X)$, pod warunkiem że pomiary EDX wewnątrz płytki fazy α dokonane zostały dla stałego przyrostu odległości Y od frontu reakcji. Przykład zastosowania tej procedury pokazano na rys. 4.16 w postaci linii ciągłej będącej najlepszym dopasowaniem równania (4.4) do punktów eksperymentalnych. W tabeli 3 zestawiono wartości charakterystycznych parametrów uzyskanych profili. Łatwo zauważyć, że wzrostowi wielkości zakłócenia przed frontem komórki (parametr h) towarzyszy wzrost parametru a_{DP} oraz narastająca asymetria profilu składu chemicznego wewnątrz płytki fazy α.

Rysunek 4.17a przedstawia moment rozgałęziania się płytki β w stopie Al40Zn oraz zmiany składu chemicznego w płytce α poprzedzające ten proces (rys. 4.17b). Stwierdzić można narastającą asymetrię profilu cynku wynikającą z różnych wartości stężenia dla $X=0.5$. Dodatkowy test EDX przeprowadzony przed frontem wydzieleń nie wykazał istnienia lokalnego wzbogacenia w drugi składnik, jaki obserwowano w przypadku wtórnego zarodkowania. Dlatego też nie można zastosować równania (4.4). Z kolei profile pokazane na rys. 4.17b nie mogą być opisane zależnością (1.2), ponieważ prowadzi ono do otrzymania rozkładu $C(X)$ symetrycznego względem środka płytki fazy α.



Rys. 4.17. a) Mikrofotografia TEM stopu Al40Zn starzonego w temperaturze 450K przez czas 5 min. Proces rozgałęziania się płytki fazy β. b) Wyniki analizy EDX wewnątrz płytki fazy α w okresie poprzedzającym rozgałęzianie się płytki β dla różnych odległości Y od granicy komórki

Fig. 4.17. a) TEM micrograph of Al40Zn alloy aged at 450K for 5 min. Branching process of the β phase lamella. b) Results of EDX analysis within α phase lamellae in the period preceding branching of the β lamella at different distances Y from the reaction front

Należy zatem ponownie rozpatrzyć proces dyfuzji na granicy przemieszczających się komórek.

W tym celu zakłada się:

- geometrię komórki pokazaną na rys. 1.2,
- znormalizowaną szerokość płytki fazy α w zakresie $X=(0, 1)$,
- istnienie maksimum w rozkładzie stężenia drugiego składnika dla $X=k$ takiego, że $X \neq 0.5$.

Następnie rozwiązując równanie (1.1) dla warunków brzegowych:

1. dla $X=0$ $C(X)=C_i$
2. dla $X=k$ $dC/dX=0$

otrzyma się po odpowiednich zabiegach matematycznych następujące wyrażenie:

$$C(X) = (C_i - C_o)\frac{\cosh\left(\sqrt{a_{DP}}(X-k)\right)}{\cosh\left(k\sqrt{a_{DP}}\right)} + C_o \qquad (4.8)$$

gdzie parametr a_{DP} określony jest zależnością (1.3).

Należy zauważyć, że identyczne wartości $C(X)$ otrzyma się rozwiązując równanie (1.1) dla następujących warunków brzegowych: $C(X)=C_i$ dla $X=0$ oraz $C(X)=C_R$ dla $X=1$, gdzie $C_i \neq C_e$. Wtedy:

$$C(X) = C_o - \frac{\exp\left((1-X)\cdot\sqrt{a_{DP}}\right)\cdot\left(C_R - C_o - (C_i - C_o)\cdot\exp\left(\sqrt{a_{DP}}\right)\right)}{1-\exp\left(2\cdot\sqrt{a_{DP}}\right)} + \frac{\exp\left(X\cdot\sqrt{a_{DP}}\right)\cdot\left(C_o - C_i + (C_R - C_o)\cdot\exp\left(\sqrt{a_{DP}}\right)\right)}{-1+\exp\left(2\cdot\sqrt{a_{DP}}\right)} \qquad (4.9)$$

z maksimum dla wartości $X = \frac{(\ln A - \ln B)\cdot S_\alpha}{2\cdot\sqrt{a_{DP}}}$.

Tabela 4

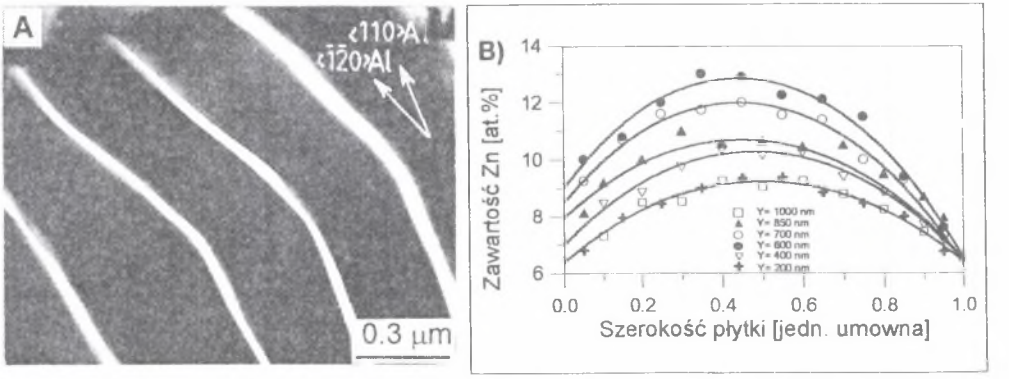
Parametry profilu składu chemicznego w płytce α dla przypadku rozgałęziania płytki fazy β

Y [nm]	C_i [at.%]	C_R [at.%]	C_{max} [at.%]	X dla C_{max} [bezwym.]	a_{DP}
237	5.01	7.98	11.17	0.412	3.14
192	5.18	7.21	10.75	0.445	3.01
167	5.11	6.78	10.51	0.456	2.94
148	5.15	6.05	10.41	0.478	3.11
127	5.01	5.01	9.89	0.5	3.05

Stosując procedurę podaną na wstępie punktu 4.1.3 można wyznaczyć parametr a_{DP} dla każdego rozkładu $C(X)$ pokazanego na rys. 4.17b. Otrzymane wartości (tabela 4) wskazują, że parametr a_{DP} praktycznie nie ulega zmianie, podczas gdy różnica między C_i i C_R systematycznie wzrasta, a maksimum na krzywej $C(X)$ odchyla się coraz bardziej od osi symetrii płytki α. Charakterystyczne jest, że zmianie ulega jedynie wartość stężenia C_R drugiego składnika dla $X=0$, to znaczy w miejscu, gdzie obserwuje się początek procesu rozgałęzienia. Należy więc oczekiwać, że redystrybucja cynku jest niejednakowo efektywna w obu połowach płytki fazy α. W konsekwencji prowadzi to do takiego wzrostu ilości atomów na granicy α/β ($X=0$), że powstają warunki do rozgałęzienia.

4.1.3.3. Zmiany kierunku wzrostu

W trakcie wzrostu ustabilizowanego obserwuje się również nagłe zmiany kierunku przemieszczania całych obszarów wydzieleń komórkowych lub pojedynczych płytek fazy β (rys. 4.18a). W stopach MgAl wiąże się to ze zmianą zależności krystalograficznych między matrycą oraz płytkami faz α i β (Duly i inni 1994) od typu Burgersa: $[1\bar{1}1]_\beta \| [2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha$ i $(011)_\beta \| (0001)_\alpha$ do Pottera: $[1\bar{1}1]_\beta \| [2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha$ i $(231)_\beta \| (01\bar{1}2)_\alpha$. Natomiast w stopie AlZn obserwuje się (rys. 4.18a) zmianę kierunku kierunku wzrostu płytki β względem płytki α od <110> do $<\bar{1}20>$. Analiza składu chemicznego (rys. 4.18b) wykazała asymetryczność profilu składu chemicznego podobną do tej obserwowanej w przypadku rozgałęziania płytek fazy β, którą można opisać równaniem (4.8) lub (4.9). Parametry rozkładu stężenia cynku przedstawiono w tabeli 5.



Rys. 4.18. a) Mikrofotografia TEM pokazująca zmianę kierunku wzrostu wydzieleń komórkowych. Stop Al40Zn starzony w temperaturze 450K przez czas 10 min. b) Rozkład stężenia cynku wzdłuż linii A-A

Fig. 4.18. a) TEM micrograph showing change of growth direction of discontinuous precipitates. Al40Zn alloy aged at 450K for 10 min. b) Zn-concentration profile along A-A line

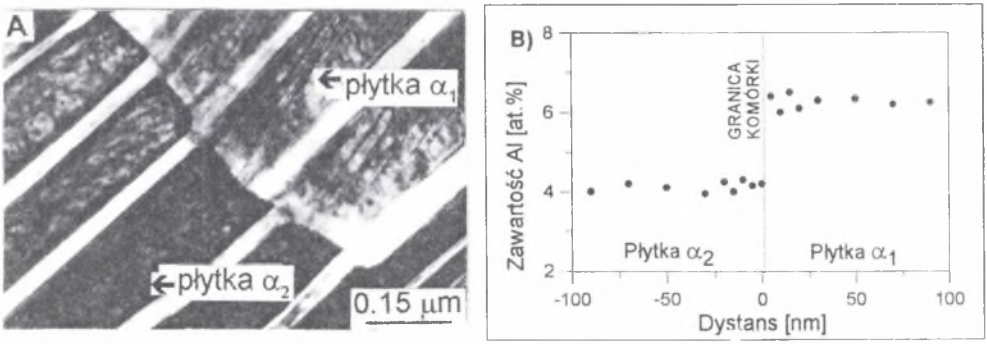
Tabela 5

Parametry profilu składu chemicznego w płytce α dla przypadku zmiany kierunku wzrostu wydzieleń nieciągłych

Y [nm]	C_i [at.%]	C_R [at.%]	C_{max} [at.%]	X dla C_{max} [bezwym.]	a_{DP}
1000	6.39	6.39	9.23	0.5	1.72
850	7.97	6.47	10.67	0.447	2.29
700	8.5	6.27	11.99	0.442	3.37
600	9.01	6.5	12.84	0.442	4.01
400	7.01	6.44	10.28	0.481	2.31
200	6.32	6.32	9.30	0.5	1.81

4.1.3.4. Zetknięcie się różnych obszarów komórek

Gdy wielkość ziarna wyjściowego jest stosunkowo niewielka (~*50* μm) lub czas starzenia wystarczająco długi, następuje zetknięcie się (zderzenie) obszarów wydzieleń komórkowych rosnących z różnych części ziarna (rys. 4.19a). Powoduje to zahamowanie procesu DP. Wyniki analizy EDX dokonanej w poprzek granicy α_1/α_2 pokazano na rys. 4.19b. Ponownie stwierdza się skokową zmianę zawartości drugiego składnika odzwierciedlającą średnie stężenie Al w płytce α_1 i α_2. Profile aluminium wewnątrz płytek fazy α charakteryzują się odmiennymi wartościami współczynnika a_{DP}.



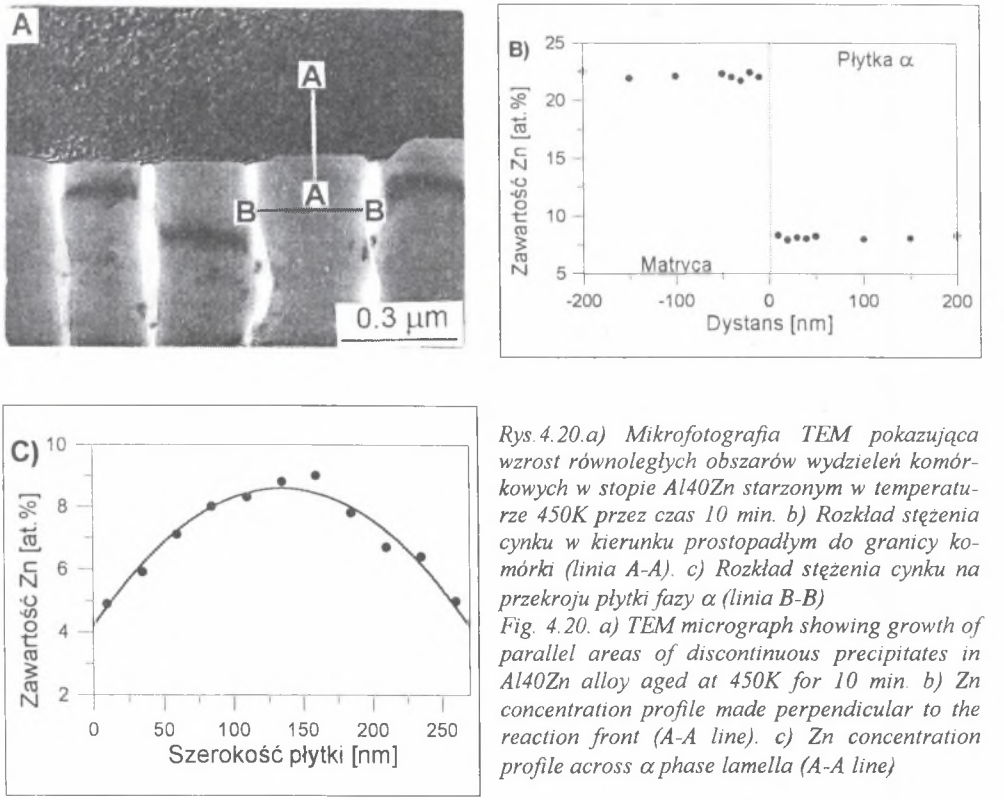
Rys. 4.19. a) Mikrofotografia TEM pokazująca zetknięcie się dwóch różnych obszarów wydzieleń nieciągłych. Stop Co13Al starzony 2 godziny w temperaturze 800K, a następnie 20 min w temperaturze 950K. b) Rozkład stężenia aluminium wykonany prostopadle do granicy α_1/α_2

Fig. 4.19. a) TEM micrograph of impingement of two areas of cells in Co13Al alloy aged 2 hours at 800K followed by 20 min at 950K. b) Al- profile made perpendicular to the α_1/α_2 boundary

4.1.3.5. Obszary równoległe

Różne kolonie wydzieleń nieciągłych

Rysunek 4.20a pokazuje szereg naprzemianległych płytek faz α i β w trakcie ustabilizowanego wzrostu oraz zmiany stężenia drugiego składnika w kierunku prostopadłym do granicy komórki (rys. 4.20b). Potwierdzają one wcześniejsze sugestie o braku dyfuzji objętościowej przed migrującym frontem wydzieleń nieciągłych i działaniu granicy jako drogi szybkiej redystrybucji atomów drugiego składnika podczas DP.



Rys. 4.20.a) Mikrofotografia TEM pokazująca wzrost równoległych obszarów wydzieleń komórkowych w stopie Al40Zn starzonym w temperaturze 450K przez czas 10 min. b) Rozkład stężenia cynku w kierunku prostopadłym do granicy komórki (linia A-A). c) Rozkład stężenia cynku na przekroju płytki fazy α (linia B-B)
Fig. 4.20. a) TEM micrograph showing growth of parallel areas of discontinuous precipitates in Al40Zn alloy aged at 450K for 10 min. b) Zn concentration profile made perpendicular to the reaction front (A-A line). c) Zn concentration profile across α phase lamella (A-A line)

Pomiarów składu chemicznego wewnątrz płytek fazy α (rys. 4.20c) dokonywano w odległości około *50* nm od granicy komórki i jedynie w tych płytkach, w których stała odległość międzypłytkowa była utrzymywana przez wystarczająco długi czas. Nie uwzględniano każdego przypadku wzrostu szerokości płytki α poprzedzającego rozgałęzianie lub wtórne zarodkowanie płytek β. Uzyskane wartości stężenia drugiego składnika, ***C(X)*** wstawiono do

równania (1.2) w modelu Cahna, zgodnie z procedurą podaną na początku punktu 4.1.3 w celu obliczenia: optymalnej wartości współczynnika a_{DP}, stężenia drugiego składnika C_i (na granicy międzyfazowej płytek α i β) oraz w osi symetrii płytki α ($X=0.5$). Wyniki dla stopów Al40Zn i Co13Al zestawiono w tabelach 6-9, za każdym razem dla trzech różnych obszarów komórek. Jak widać, im wyższa wartość współczynnika a_{DP}, tym większa występuje różnica między stężeniem maksymalnym (dla $X=0.5$) oraz stężeniem C_i. Oznacza to, że coraz większa część każdej płytki α może powstać przy mniejszej zmianie w składzie chemicznym w porównaniu do wyjściowej wartości. Wynik ten dobrze koresponduje ze zwiększeniem szerokości płytki α. Ponieważ droga dyfuzji jest związana z parametrem S_α, więcej atomów drugiego składnika nie będzie dostarczonych do nowej fazy β i mogą one stwarzać dodatkowy opór dla ruchu granicy (efekt ciągnięcia).

Tabela 6

Dane wzrostu wydzieleń komórkowych. Stop Al40Zn starzony w T= 400K

Obszar komórek	Badana płytka α	S_α [nm]	a_{DP}	C_i [at.%]	C(X=0.5) [at.%]	V_p [nm/s]	$KD_{b,p}\lambda \cdot 10^{-5}$ [$nm^3 s^{-1}$]
1	1	210	2.14	3.28	7.36	86	17.72
	2	225	1.66	4.32	7.44		26.23
	3	205	2.51	3.74	8.27		14.40
	4	195	1.95	3.51	7.29		16.77
	5	240	2.21	4.07	8.09		22.41
2	1	308	2.74	4.02	8.80	121	41.89
	2	289	2.92	3.84	8.91		34.61
	3	280	3.11	3.87	9.18		30.50
	4	295	3.01	3.69	8.93		34.98
	5	300	2.87	4.11	9.04		37.94
3	1	154	1.84	3.54	7.10	57	7.35
	2	167	1.75	3.76	7.13		9.08
	3	143	1.71	3.91	7.19		6.82
	4	148	1.68	3.62	6.90		7.43
	5	159	1.62	3.82	6.97		8.90

Stężenie C_i zostało przyjęte przez Cahna (1959) jako równe wartości równowagowej określonej przez linię solvus na układzie równowagi fazowej. Nie znalazło to potwierdzenia w przypadku stopu Al40Zn, dla którego $C_e = 2.36$ i 4.38 at.%, odpowiednio w temperaturze 400 i 450 K (Murray 1983). Natomiast nie jest łatwo porównać C_i zebranych w tabelach 8 i 9 z układem równowagi fazowej Co-Al, ponieważ istnieją poważne rozbieżności co do położenia linii solvus. Zgodność danych Voroniny i Shmatko (1985) uzyskanych metodą rentgenowskiej analizy fazowej oraz Abdou (1987) przy zastosowaniu metody metalograficznej jest całkiem

dobra, ale wyniki te są dalekie od oszacowania dokonanego przez Mc Allister (1989). Stężenie C_i uzyskane w oparciu o profile Al jest zbliżone do danych Voroniny i Abdou. Dlatego też całkiem prawdopodobne jest, że C_i odpowiada stężeniu równowagowemu C_e.

Wstawiając parametry podane w tabelach 6-9 do równania (1.2), można wyznaczyć lokalne wartości $KD_{b,p}\lambda$ - dyfuzyjności na granicy migrującej komórki dla każdego elementarnego układu płytka fazy α – płytka fazy β. Należy jednak określić szerokość S_α płytki fazy α, oraz prędkości wzrostu komórek V_p. Wartości S_α odczytywane są bezpośrednio z mikrofotografii TEM. Metodyka pomiarów V_p została opisana w punkcie 3.4. W ten sposób wartości $KD_{b,p}\lambda$ wyznaczono ze stosunkowo dużą dokładnością zawierającą się w przedziale 8-12% błędu względnego.

Tabela 7

Dane wzrostu wydzieleń komórkowych. Stop Al40Zn starzony w T= 450K

Obszar komórek	Badana płytka α	S_α [nm]	a_{DP}	C_i [at.%]	C(X=0.5) [at.%]	V_p [nm/s]	$KD_{b,p}\lambda \cdot 10^{-5}$ [nm^3s^{-1}]
1	1	180	2.14	6.44	9.50	127	19.22
	2	178	2.51	5.84	9.85		16.03
	3	192	2.43	5.91	9.81		19.27
	4	200	2.07	5.52	9.18		24.54
	5	196	2.21	5.80	9.43		22.08
2	1	290	3.08	5.78	10.50	300	81.91
	2	285	2.97	5.63	10.26		82.04
	3	278	3.03	5.92	10.54		76.52
	4	310	3.15	5.84	10.62		91.52
	5	300	3.21	6.03	10.82		84.11
3	1	421	4.21	6.10	11.90	427	179.77
	2	437	4.32	5.73	11.77		188.76
	3	442	4.04	5.68	11.46		206.49
	4	429	4.27	5.81	11.77		184.04
	5	425	4.33	5.92	11.90		178.12

Gdy porówna się wartości $KD_{b,p}\lambda$ wyznaczone dla różnych płytek α należących do tego samego obszaru komórek, to widać, że lokalne dyfuzyjności charakteryzują się bardzo zbliżonymi wartościami. Nie stanowi to niespodzianki, ponieważ różnice w V_p i S_α są również małe. Jeśli zestawi się dane dyfuzyjności uzyskane w różnych koloniach, to można wykazać, że różnice w wartościach $KD_{b,p}\lambda$ są większe i dochodzą do *1* rzędu wielkości, jeśli maksymalna wartość S_α odpowiada największemu V_p. Przyczyną obserwowanych zmian wartości $KD_{b,p}\lambda$ dla poszczególnych granic komórek mogą być odmienne właściwości granic ziarn, takie jak dezorientacja oraz orientacja płaszczyzny granicy. Wiadomo, że zależności orientacji są przeno-

szone na wzrastającą kolonię płytek α i β, ponieważ według Smitha (1953) płytka α posiada tę samą orientację co matryca, z której płytka rozpoczęła wzrost. Badania Chuanga (1983) wykazały, że szybkość migracji komórek w stopie Ni1.4at.%In była największa dla dezorientacji bliskich granicom koincydentalnym. Dodatkowo zmiana orientacji płaszczyzny granicy prowadziła do odmiennego stopnia segregacji drugiego składnika. Obserwacje te nie wyjaśniają całkowicie różnych dyfuzyjności wewnątrz dwóch kolonii rosnących z tego samego ziarna, ale można przypuszczać, że jest to spowodowane niewielkimi zmianami w płaszczyźnie granicy na skutek jej rotacji.

Tabela 8

Dane wzrostu wydzieleń komórkowych. Stop Co13Al starzony w T=850K

Obszar komórek	Badana płytka α	S_α [nm]	a_{DP}	C_i [at.%]	C(X=0.5) [at.%]	V_p [nm/s]	$KD_{b,p}\lambda \cdot 10^{-5}$ [$nm^3 s^{-1}$]
1	1	95	4.37	2.15	6.21	72	1.49
	2	92	4.74	1.93	6.30		1.28
	3	97	3.92	1.86	5.73		1.72
	4	96	3.56	2.16	5.67		1.86
	5	93	4.81	2.02	6.40		1.20
2	1	124	5.41	2.12	6.84	108	3.06
	2	131	5.12	1.96	6.55		3.61
	3	129	4.87	1.77	6.29		3.69
	4	120	5.63	2.19	6.96		2.76
	5	127	5.82	2.03	6.97		2.99
3	1	78	3.12	2.0	5.29	53	1.03
	2	83	2.54	1.95	4.72		1.43
	3	75	3.62	1.77	5.45		0.823
	4	80	3.21	2.21	5.45		1.05
	5	81	2.87	2.09	5.10		1.21

Dyfuzyjności dla stopu Al40Zn podane w tabelach 6 i 7 są co najmniej o rząd wielkości większe niż wartości $KD_{b,p}\lambda$ uzyskane wcześniej przez autora (Zięba 1992b) przy zastosowaniu równania Cahna dla tego samego stopu stopu (tabela 10). Podobną rozbieżność widać, jeśli dane z tabel 8 i 9 porówna się z wynikami uzyskanymi przez Voroninę i innych (1988). Wynika to z odmiennego traktowania DP w obu analizowanych przypadkach. Poprzednio DP rozpatrywane było jako reakcja globalna, dla której prędkość wzrostu oraz szerokość płytek fazy α była wartością średnią statystyczną uzyskaną przy użyciu metod metalografii ilościowej. Również współczynnik a_{DP} był obliczony jako wartość średnia z równania (2.1) w oparciu o pomiary $C_{av,p}$ - średniego stężenia w płytce fazy α metodą rentgenowskiej analizy fazowej. Ta-

bela 10 zawiera także dostępne wartości dyfuzyjności na stacjonarnej granicy ziarna $KD_{b,s}\lambda$ oraz współczynnika dyfuzji objętościowej D_v dla obu stopów. W przypadku Al40Zn lokalne wartości $KD_{b,p}\lambda$ bardzo dobrze korespondują z wartościami dyfuzyjności na stacjonarnej GB wyznaczonymi przez Häßnera (1974). Zakładając szerokość granicy komórki równą *0.1* nm, są one także *7-8* rzędów wielkości większe niż współczynnik dyfuzji objętościowej (Čermák i inni 1980). Zatem uzasadniony jest wniosek, iż wydzielanie komórkowe w stopie Al40Zn kontrolowane jest procesami dyfuzji atomów cynku wzdłuż granicy komórki.

Tabela 9

Dane wzrostu wydzieleń komórkowych. Stop Co13Al starzony w T=950K

Obszar komórek	Badana płytka α	S_α [nm]	a_{DP}	C_i [at.%]	C(X=0.5) [at.%]	V_p [nm/s]	$KD_{b,p}\lambda \cdot 10^{-5}$ [nm^3s^{-1}]
1	1	128	3.27	3.09	6.11	89	4.45
	2	135	2.84	3.15	5.84		5.71
	3	143	3.41	2.97	6.12		5.33
	4	137	3.67	2.86	6.22		4.55
	5	140	3.95	3.14	6.58		4.41
2	1	189	4.58	3.21	6.99	173	13.49
	2	193	4.11	3.01	6.59		15.67
	3	187	4.87	2.89	6.96		12.42
	4	185	5.03	3.13	7.18		11.77
	5	190	5.37	3.22	7.41		11.62
3	1	211	6.21	3.11	7.75	432	30.97
	2	220	5.99	2.95	7.56		34.90
	3	232	5.43	2.82	7.21		42.82
	4	225	5.24	3.22	7.35		41.73
	5	219	5.87	3.27	7.68		35.29

Trudno jest natomiast dokonać porównania dyfuzyjności na stacjonarnej granicy oraz migrującej podczas DP w Co13Al z wartościami $KD_{b,s}\lambda$. Dane są dostępne tylko dla samodyfuzji w czystym kobalcie (Brik i inni 1975). Korelują one dobrze z wartościami $KD_{b,p}\lambda$ zestawionymi w tabelach 8 i 9. Wartość współczynnika dyfuzji objętościowej została wyznaczona dla stopu CoAl8 przez Greena (1985). Biorąc pod uwagę różnice w temperaturze i składzie stopu jest to kilka rzędów wielkości mniej niż $KD_{b,p}\lambda$ przedstawione w tabelach 8 i 9. Ponieważ stosunek D_v/V_p, będący miarą drogi dyfuzji objętościowej, jest również dużo mniejszy niż wielkość przeskoków na granicy komórki, to można zaproponować wniosek, że DP w stopie Co13Al jest kontrolowany przez dyfuzję atomów aluminium wzdłuż granicy komórki.

Tabela 10

Dane parametrów dyfuzji dla stopów Al40Zn i Co13Al

Stop	Temp. [K]	S_α [nm]	V_p [nm]	a_{DP}	Dyfuzyjność		
					migrująca granica [$nm^3s^{-1} \cdot 10^5$]	stacjonarna granica [$nm^3s^{-1} \cdot 10^5$]	dyfuzja objętościowa [$nm^2s^{-1} \cdot 10^5$]
Al40Zn	400	115	24.12	6.12	0.523	33.86	0.096
	425	128	45.21	7.38	1.005	70.91	0.68
	450	145	112.68	12.42	1.911	136.81	3.88
	475	187	235.45	15.17	3.551	246.11	18.42
Co13Al	850	85	18	5,25	0.27	7	80
	950	130	49	6.13	1.35	60	6.31

Nie stwierdzono żadnych systematycznych zmian współczynnika a_{DP} wraz z temperaturą starzenia. Jest to zgodne z wcześniejszymi wynikami uzyskanymi w stopie MgAl (Porter, Edington 1977). Wynika to z właściwości zestawu rosnących płytek faz α i β mających zdolność zmiany szerokości i prędkości wzrostu w odpowiedzi na lokalną zmianę warunków termodynamicznych i kinetycznych.

Różna odległość od frontu komórek

Tabela 11 zawiera wyniki pomiarów EDX wewnątrz płytki fazy α w zależności od odległości od granicy komórki dla stopu Co13Al. Dokonano ich dla płytki charakteryzującej się stałą szerokością przez bardzo duży dystans i której wzrost nie był zakłócony żadnymi innymi czynnikami. Zatem nie jest to przypadek dyskutowany w punkcie 4.1.3.2. Jak można zauważyć, wartość parametru a_{DP} po osiągnięciu maksimum gwałtownie zmniejsza się do wartości *3.4-3.7*. Sekwencja taka powtarza się trzy razy przy przemieszczeniu się komórek o odległość *350* nm. Otrzymany wynik jest odmienny od tych uzyskanych w stopach MgAl (Porter, Edington 1977), (Duly i inni 1994). Jednakże, Porter i Edington (1977) zmierzyli profile składu chemicznego w odległości *200* nm i *4000* nm od frontu reakcji, podczas gdy zmiany drugiego składnika są raczej niewielkie, mieszczące się w zakresie *100-125* nm. Duly i współpracownicy (1994) przedstawili wyniki dwóch analiz w odległości *200* i *380* nm oraz *175* i *350* nm od frontu reakcji, ale w drugim przypadku błąd wyznaczenia wartości a_{DP} był tak duży, że model Cahna przestał obowiązywać. Ponadto autorzy ci większość eksperymentu przeprowadzili dla przypadku, w którym pojawiało się wiele niestabilności typu zmiany kierunku wzrostu. Dlate-

go też autor uważa, że test, który mógłby ujawnić prezentowane w tabeli 11 wyniki, musi być przeprowadzony w płytce fazy α o stałej szerokości wynikającej ze stabilnego jej wzrostu przez długi okres. Ponadto analiza powinna być przeprowadzona w jak najmniejszych odstępach od frontu reakcji, determinowanych przestrzenną zdolnością rozdzielczą zastosowanej metody (punkt 3.2).

Tabela11

Wyniki analizy płytki fazy α. Stop Co13Al starzony w T=950K

Odległość od frontu reakcji [nm]	a_{DP}
25	3.82
50	3.68
75	3.51
100	5.28
125	3.71
150	3.52
175	3.45
200	5.43
225	3.98
250	3.61
275	3.58
300	3.34
325	5.17
350	3.81

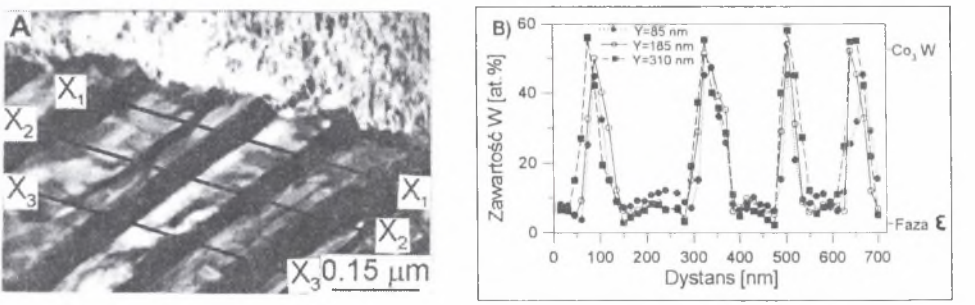
Zmiany wartości parametru a_{DP} wyjaśnić można przyjmując następujące założenia:

- Wydzielanie nieciągłe jest złożoną reakcją obejmującą migrację granicy komórki oraz dyfuzję na granicy komórki. Oznacza to, że atomy drugiego składnika istnieją w granicy albo na skutek dyfuzji wzdłuż granicy w kierunku do płytki fazy β, albo w wyniku przeskoków dyfuzyjnych poprzez granicę do płytki fazy α.
- Granica komórki nie przemieszcza się w sposób regularny, ale skokowo poprzez kolejne sekwencje typu spoczynek-ruch (stop-go).

W świetle pierwszego założenia migracja granicy jest wynikiem istnienia strumienia poprzecznego drugiego składnika. Jest to spójne z niektórymi modelami DP (Afanas'ev 1987), (Bögel, Gust 1988) oraz modelami opisującymi DIGM (Fournelle 1991), (Rabkin 1994). Koncepcję przemieszczenia typu "ruch-spoczynek" zaproponowali Bögel i Gust (1988) w oparciu o obserwacje na wysokonapięciowym transmisyjnym mikroskopie elektronowym procesu DP w stopie Al15at.%Zn w temperaturze *433* K dokonane przez Abdou (1987). Tłumaczyli oni zjawisko jako wynik okresowego wzbogacenia w atomy drugiego składnika na froncie reakcji lub w jego bezpośrednim sąsiedztwie. Stopniowe wzbogacanie prowadzi do spowolnienia i w końcu do zatrzymania migracji frontu. Wówczas zaczyna dominować proces dyfuzji objętościowej redukując nadmiar atomów drugiego składnika i granica komórki rozpoczyna ponownie migrację. Jednakże w prezentowanym przypadku dyfuzja objętościowa jest zaniedbywalnie mała. Dlatego też proponuje się następujące wyjaśnienie tego zjawiska:

W celu osiągnięcia stanu równowagi wewnątrz płytki α wszystkie atomy drugiego składnika muszą być rozprowadzone wzdłuż granicy komórki na maksymalną odległość S_α podczas przemieszczenia się granicy o jej własną szerokość λ. Wiadomo jest, że stan równowagi jest

rzadko uzyskiwany i to tylko na granicy międzyfazowej α/β (Porter i Edington 1977). W związku z tym istnieje profil stężenia drugiego składnika wewnątrz płytki α. Jeśli uwzględni się na przykład płytkę 1 w obszarze komórek 3 (tabela 9), to proces ten zajmie czas $\tau = 1.16 \cdot 10^{-3}$ s dla szerokości granicy $\lambda = 5 \cdot 10^{-10}$ m i prędkości wzrostu zaczerpniętych z tabeli 9. Wykorzystując prosty związek na dystans dyfuzji wzdłuż granicy $S_{eff} = \sqrt{D_{b,p} \cdot \tau}$ uzyska się wartość ~*85* nm, czyli znacznie mniejszą niż połowa szerokości płytki α. Oznacza to, że nie wszystkie atomy drugiego składnika, które znajdują się w granicy komórki w odległości od *0* do *25.5* nm od środka płytki α, przedyfundują do płytki fazy β podczas przemieszczenia się granicy o wartość λ. Część z nich musi przeskoczyć przez granicę, aby umożliwić następne jednostkowe przemieszczenie granicy. W ten sposób atomy, które przeskakują granicę do fazy α, dają wkład w tworzenie się profilu drugiego składnika. W pewnym momencie ilość atomów, która musi przeskoczyć granicę, będzie tak duża, że granica zatrzyma się, aby to umożliwić. W ten sposób następuje relaksacja granicy i proces powtarza się. Przedział pomiędzy dwoma elementarnymi aktami przemieszczenia "ruch-spoczynek" wynosi *100-125* nm. Wartość ta jest w dobrej zgodności z przedziałem wyznaczonym przez Abdou (1987), to znaczy *0.03-0.09* mm. Oczywiście, jeśli w płytce fazy α zachodzą procesy dyfuzyjne szybko zmieniające charakter profilu składu chemicznego, to nie ma praktycznie możliwości zaobserwowania ruchu typu "ruch - spoczynek".



Rys. 4.21. a) Wzrost wydzieleń komórkowych w stopie Co32W starzonym w temperaturze 875K przez okres 3 dni. b) Rozkłady stężenia W w trzech różnych odległościach od frontu reakcji

Fig. 4.21. a) Growth of discontinuous precipitates in Co32W alloy aged at 875K for 3 days. b) W-concentration profiles made at three different distances from the reaction front

Rysunek 4.21 przedstawia mikrostrukturę stopu Co32W starzonego w temperaturze 875K wraz z rozkładami zawartości wolframu wykonanymi w poprzek kilku sąsiadujących ze sobą komórek dla trzech różnych odległości od frontu DP. Widać wyraźnie, że nie tylko zawartość wolframu w płytce fazy α, ale także zawartość wolframu w płytce fazy β (związek międzymetaliczny Co_3W) jest różna od wartości równowagowej (Sykes 1933). Jednakże w tym przypad-

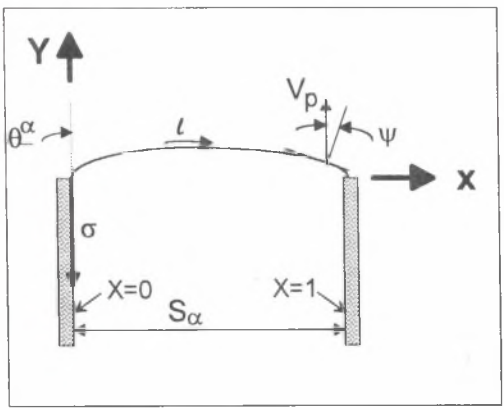
ku odchylenie od stanu równowagi ulega bardzo szybkiemu zmniejszeniu wraz ze wzrostem dystansu od granicy komórki. Dla prędkości wzrostu rzędu $5.0 \cdot 10^{-9}$ m/s (Zięba 1992d) odległość między linią rozkładu X_1 i X_3 zostanie przebyta przez granicę komórki w czasie $\tau = 32$ sekund. Jeśli osiągnięcie stanu równowagi w płytce fazy α jest kontrolowane dyfuzją objętościową, to odpowiada to dystansowi dyfuzji $X = 5.4 \cdot 10^{-10}$ m obliczonemu z zależności $X = \sqrt{D_v \cdot \tau}$ (dla $D_v = 9.15 \cdot 10^{-21}$ $m^2 s^{-1}$ (Larikov i inni 1969). Jest to wartość dużo mniejsza od połowy szerokości płytki fazy α (~85 nm), więc proces wyrównywania składu chemicznego nie jest nawet kontrolowany dyfuzją objętościową.

4.1.3.6. Zmiany kształtu granicy

Obserwacje *in situ* w transmisyjnym mikroskopie elektronowym wykazały, że wzrostowi elementarnego układu wydzieleń nieciągłych towarzyszy często zmiana kształtu granicy. Wymaga to takich zmian sił działających w każdym punkcie granicy α/α°, aby spełniony był warunek lokalnej równowagi termodynamicznej wyrażony następującą znaną zależnością:

$$-\sigma\frac{d\psi}{dl} + \frac{\Delta G_c^{\alpha}(X)}{V_m} + \frac{V_p}{M} = 0 \qquad (4.10)$$

Pierwszy człon stanowi siłę kapilarności, która determinuje kształt granicy komórki. Wielkość σ jest napięciem powierzchniowym na nowo utworzonej granicy α/β, $d\psi/dl$ - jest przyrostem wartości kąta między makroskopowym kierunkiem wzrostu a prostopadłą do granicy w danym punkcie (rys. 4.22). Drugi człon jest lokalną chemiczną siłą pędną w odniesieniu do jednego mola fazy α, a ujmującą zmianę składu chemicznego w danym punkcie na granicy komórki. Trzeci człon wyraża siłę potrzebną do przemieszczenia granicy w postaci stosunku prędkości wzrostu wydzieleń nieciągłych V_p do parametru nazywanego wewnętrzną ruchliwością granicy komórki M.



Rys. 4.22. Geometria granic międzyfazowych dla procesu wydzielania nieciągłego oraz konwencja oznaczeń przyjęta do ich opisu

Fig. 4.22. The geometry of interfacial boundaries for discontinuous precipitates and the notation convention taken to describe local thermodynamic equilibrium

Równanie (4.10) jest niewygodne w użyciu, ponieważ przyrost kąta $d\psi$ określony jest względem współrzędnej krzywoliniowej. Ponieważ spełniona jest zależność dX=dlcosψ, a dowolna krzywa we współrzędnych prostokątnych wyrażona jest zależnością:

$$\frac{dl}{dx} = \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} \tag{4.11}$$

można po odpowiednich przekształceniach otrzymać:

$$\frac{d\psi}{dl} = \frac{\left(\frac{dy}{dx}\right)^2}{\left(1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right)^{1.5}} = K(X) = \frac{1}{r(X)} \tag{4.12}$$

gdzie $K(X)$ oznacza krzywiznę, a $r(X)$ - promień krzywizny krzywej w danym punkcie X na granicy komórki.

Zatem równanie (4.10) otrzymuje nową postać:

$$-\frac{\sigma V_m}{r(X)} + \Delta G_c^{\alpha}(X) + \frac{V_p V_m}{M} = 0 \tag{4.13}$$

Dla dostatecznie dużych wartości M ostatni człon może być pominięty (Sundquist 1973), (Hillert 1969, 1972), (Solorzano, Purdy, Weatherly 1984), (Tashiro i Purdy 1989). Zatem ostatecznie dla zachowania warunku lokalnej równowagi termodynamicznej na froncie wydzielania nieciągłego każda zmiana kształtu musi być zrównoważona przez odpowiednie zmiany składu chemicznego na granicy komórki. W konsekwencji należy oczekiwać zmian dyfuzyjności $KD_{b,p}\lambda$. Jednakże badania *in situ* pozwalają ocenić bezpośrednio jedynie wielkości S_{α} oraz V_p. Nie dają natomiast możliwości wyznaczenia rozkładu stężenia drugiego składnika $C(X)$ wewnątrz płytki fazy α metodą EDX, ponieważ doprowadziłoby to do zniszczenia detektora w trakcie pomiaru. Z drugiej strony nie można też zatrzymać procesu i schłodzić próbki do temperatury pokojowej, aby dokonać pomiarów, gdyż każdy cykl grzanie-chłodzenie-grzanie powoduje zmianę warunków wydzielania nieciągłego na skutek intensyfikacji wydzielania ciągłego zachodzącego przed granicą komórki, tworzenia pojedynczych wydzieleń na powierzchni,a także powstawanie lokalnych naprężeń w cienkiej folii, modyfikujących kształt granicy.

Rozwiązania problemu należy szukać w znalezieniu formalizmu opisującego kształt granicy, który następnie zostałby przetransponowany na wartość ΔG_c^{α}. Dlatego też pierwszorzędnego znaczenia nabiera sposób opisu kształtu migrującej granicy. Zastosować można opis wielomianem n-tego stopnia bez żadnych warunków brzegowych lub też przyjąć określone warunki brzegowe w charakterystycznych miejscach granicy. Pierwszy sposób prowadzi do bez-

pośredniego opisu kształtu w układzie współrzędnych X,Y poprzez podanie współczynników dla kolejnych stopni wielomianu. Drugi sposób polega na zaproponowaniu równania, w którym współczynniki wielomianu wynikają z przyjętych warunków brzegowych.

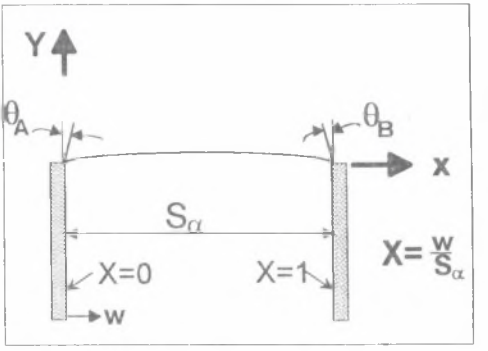
Załóżmy, że kształt granicy jest wystarczająco dobrze opisany, jeśli użyje się wielomianu trzeciego stopnia:

$$Y = aX^3 + bX^2 + cX + d, \qquad \text{gdzie} \qquad X=\frac{w}{S_\alpha} \tag{4.14}$$

dla następujących warunków brzegowych (rys. 4.23):

1° dla X=0 Y=0 $\frac{dY}{dX} = \text{tg}(90 - \theta_A) = \text{ctg}\theta_A$
2° dla X=1 Y=0 $\frac{dY}{dX} = \text{tg}(90 + \theta_B) = -\text{ctg}\theta_B$
otrzyma się układ czterech równań z czterema niewiadomymi, co pozwala wyznaczyć stałe:

$$a = \cot\theta_A - \text{ctg}\theta_B \quad b = -2\text{ctg}\theta_A + \text{ctg}\theta_B \quad c = \text{ctg}\theta_A \quad d = 0$$



Rys. 4.23. Geometria komórki wydzieleń nieciągłych przyjęta do wyprowadzenia równania kształtu
Fig. 4.23. The geometry of individual cell of discontinuous precipitates used to derive the shape equation

Zatem ostatecznie kształt granicy opisany jest równaniem:

$$Y = (\text{ctg}\theta_A - \text{ctg}\theta_B)X^3 - (2\text{ctg}\theta_A - \text{ctg}\theta_B)X^2 + (\text{ctg}\theta_A)X \tag{4.15}$$

Równanie (4.15) można uprościć dla granicy o kształtach symetrycznych względem środka płytki fazy α, to znaczy dla:

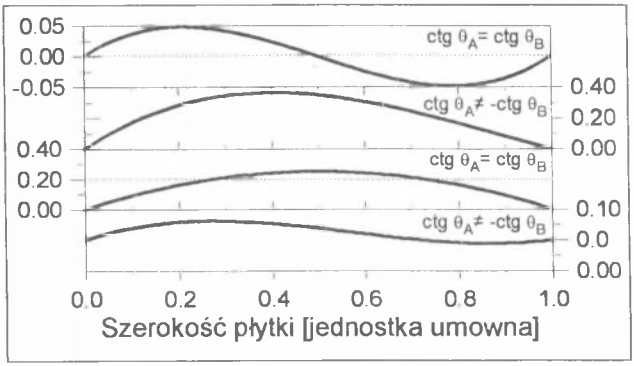
$$\text{ctg}\theta_A = \text{ctg}\theta_B \qquad Y = -\text{ctg}\theta_A(X^2 - X) \tag{4.16}$$

$$\text{ctg}\theta_A = -\text{ctg}\theta_B \qquad Y = (2\text{ctg}\theta_A)X^3 - (3\text{ctg}\theta_A)X^2 + (\text{ctg}\theta_A)X \tag{4.17}$$

Wszystkie typy kształtów możliwe do opisania za pomocą równania (4.15) przedstawiono na rys. 4.24.

W praktyce, aby opisać kształt granicy komórki, należy dobrać arbitralnie wartości ***ctg*** θ_A oraz ***ctg*** θ_B, wyznaczyć kształt z równania (4.15) i porównać go z obserwowanym w rzeczywistości. Procedurę taką należy kontynuować do uzyskania najlepszej zgodności kształtu obli-

czonego z obserwowanym. Jak zatem widać, jest to sposób bardziej skomplikowany, ale eliminujący pewną dowolność w miejscach kontaktu fazy α z płytką fazy β (*X=0* i *X=1*)



Rys. 4.24. Typy kształtów granicy komórki uzyskane z rozwiązania równania (4.15)

Fig. 4.24. Types of cell boundary shapes obtained from solution of the equation (4.15)

Kolejnym krokiem jest obliczenie lokalnych promieni krzywizny ***r(X)*** przy wykorzystaniu równania (4.12), w którym $\frac{dY}{dX}$ oznacza pierwszą pochodną kształtu granicy. Następnie oblicza się lokalne wartości chemicznej energii swobodnej $\Delta G_c^{\alpha}(X)$ z równania (4.13) przy zaniedbaniu członu V_p/M. Ostatnim punktem jest znalezienie rozkładu stężenia ***C(X)***.

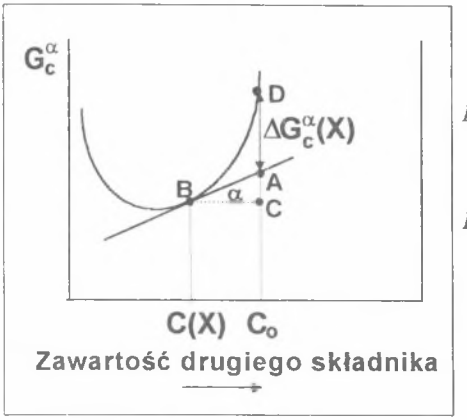
Dla niewielkich zawartości dodatku drugiego składnika oraz stosunkowo małego przesycenia można przyjąć, że krzywa G_c^{α} (rys. 4.25) może być przedstawiona w postaci paraboli poprzez następującą zależność:

$$\Delta G_c^{\alpha} = \frac{RT(C(X) - C_o)^2}{2C_o} \tag{4.18}$$

Dla niewielkich zawartości dodatku drugiego składnika, ale bez ograniczenia ze względu na przesycenie, można dodatkowo przyjąć, że krzywizna krzywej G_c^{α} jest stała pomiędzy C_o oraz ***C(X)***. Wówczas wyrażenie na wartość lokalnej chemicznej energii swobodnej przyjmie postać:

$$\Delta G_c^{\alpha} = 0.5(C_o - C(X))^2 \frac{d^2 G_c^{\alpha}}{dC^2} \tag{4.19}$$

Jeśli zastosowanie tych zależności nie jest uzasadnione, wówczas należy wyznaczyć styczne do krzywej $G_c^{\alpha}(X)$ dla zestawu wartości ***C(X)*** oraz $\Delta G_c^{\alpha}(X)$ przy zastosowaniu następującej procedury (rys. 4.25):



Rys. 4.25. Schemat zmian energii swobodnej Gibbsa pokazujący sposób obliczenia lokalnej chemicznej siły pędnej działającej na granicę komórki

Fig. 4.25. Scheme of Gibbs free energy changes showing the calculation method of local chemical driving force acting at cell boundary

Nachylenie stycznej w punkcie B określone jest poprzez wyrażenie:

$$(G_c^\alpha(C))' = \mathrm{tg}\alpha = \frac{AC}{BC} = \frac{G_c^\alpha(C_o) - G_c^\alpha(C(X))}{C_o - C(X)} \tag{4.20}$$

W najprostszym przypadku energia swobodna fazy α opisana jest zależnością:[2]

$$G_c^\alpha(C) = RT(C\ln C + (1-C)\ln(1-C)) \tag{4.21}$$

Wtedy wyrażenie na pochodną przyjmuje postać:

$$(G_c^\alpha(C))' = RT(\ln C - \ln(1-C) + 1) \tag{4.22}$$

Zatem otrzymujemy równanie:

$$RT(\ln C - \ln(1-C) + 1) = \frac{G_c^\alpha(C_o) - RT(C\ln C + (1-C)\ln(1-C))}{C_o - C} \tag{4.23}$$

z którego należy wyliczyć C będące kolejną lokalną wartością stężenia drugiego składnika odpowiadającą $G_c^\alpha(C(X))$. Wartość współrzędnej Y dla punktu A wyrażona jest sumą wartości funkcji $G_c^\alpha(C)$ w punkcie D oraz lokalnej wartości $\Delta G_c^\alpha(X)$.

Przykład obliczenia rozkładu stężenia na przekroju płytki fazy α na podstawie zmian kształtu granicy komórki

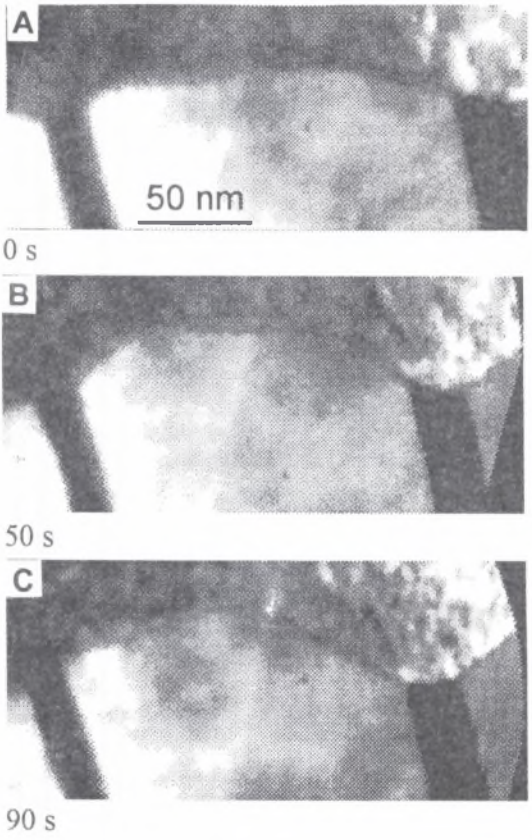
Rysunki 4.26 i 4.27 przedstawiają zarejestrowane *in situ* zmiany kształtu migrującego frontu wydzieleń nieciągłych oraz odpowiadające im zmiany stężenia cynku na przekroju płytki fazy α. Wartości chemicznej energii swobodnej dla układu Al-Zn obliczono na podstawie równania (4.19), przy czym G_c^α była dana następującą zależnością (Murray 1983):

[2] Dla każdej innej zależności można przeprowadzić takie samo rozumowanie.

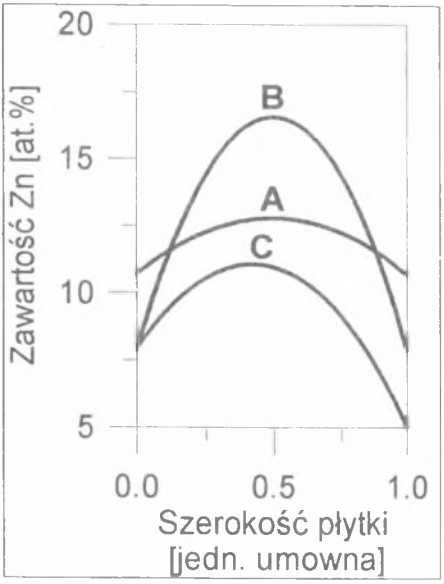
$$G_c^{\alpha}(C,T) = a(1-C) + b \cdot C + R \cdot T(C \ln C + (1-C)\ln(1-C))$$

$$+d \cdot C(1-C) + e \cdot C(1-C)(1-2C) \qquad (4.24)$$

gdzie $a=0$, $b=2281-1.6928T$, $d=5845+5.8062T$, $e=2226$



Rys. 4.26



Rys. 4.27

Rys. 4.26. Sekwencja mikrofotografii TEM pokazująca zmiany kształtu granicy komórki podczas DP. Stop Al40Zn starzony w temperaturze 450K przez okres 90 sekund

Fig. 4.26. Changes of CB shape during DP of Al40Zn alloy aged at 450K at interval of 90 sec

Rys. 4.27. Obliczony rokład stężenia cynku na przekroju płytki fazy α dla przykładów pokazanych na rys. 4.26

Fig. 4.27. Calculated Zn concentration profiles across the α phase lamella corresponding to examples presented in Fig. 4.26

Jak widać (rys. 4.27), zmiana kształtu prowadzi nie tylko do różnych wartości stężenia drugiego składnika dla $X=0$, $X=0.5$ oraz $X=1$, a także do zmiany charakteru profilu z symetrycznego na niesymetryczny. Ten ostatni może być opisany równaniem (4.1) lub (4.2) zaproponowanym przez autora.

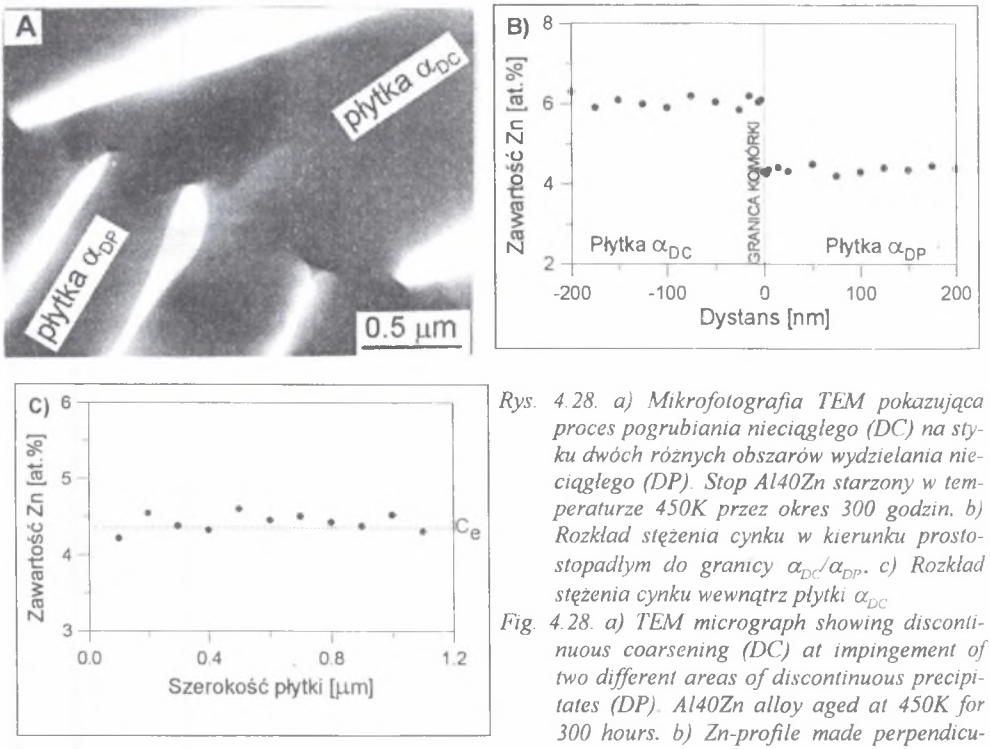
Powtarzalność uzyskanych wyników sprawdzano poprzez wyrywkowe schładzanie próbki do temperatury pokojowej. Następnie dokonywano analizy składu chemicznego za pomocą spektrometru dyspersji promieniowania X. Stwierdzono dobrą zgodność rozkładu "obliczonego" i "mierzonego". Niewielkie odstępstwa widoczne były blisko granic międzyfazowych α/β, co tłumaczyć można zarówno błędem pomiarowym EDX na skutek nakładania się sygnału w pobliżu krawędzi płytki fazy β, jak również wspomnianą wcześniej niedoskonałością opisu kształtu wielomianem. Należy jednak zaznaczyć, że parametr a_{DP} wyznaczany z profilu składu chemicznego nie zmienia się istotnie przy zastosowaniu bardziej wyrafinowanych procedur do opisu kształtu. Istniejące rozbieżności nie wpływają również w sposób znaczący na wartość stężenia cynku dla $X=0$ oraz $X=1$. Powtarzalność uzyskanych wyników można również ocenić poprzez porównanie kształtów granicy komórek: "obliczonego" i "mierzonego" (Zięba 1995d, 1995e).

Zatem zaproponowana metoda daje szansę co najmniej półilościowej oceny procesów dyfuzji na migrującej granicy wydzieleń nieciągłych. Wartości parametru a_{DP} obliczonego na podstawie prezentowanych na rys. 4.27 rozkładów zawartości drugiego składnika w płytce fazy α wynoszą odpowiednio: $a_{DP}=1.76, 9.4, 3.0$ przy wykorzystaniu równania (1.2) oraz jego asymetrycznej wersji (równanie (4.9) lub (4.10)). Oznacza to, że dla zaniedbywalnie małych zmian w prędkości wzrostu V_p oraz szerokości płytki S_α obserwowane zmiany kształtu frontu prowadzą do zmian w wartości dyfuzyjności $KD_{b,p}\lambda$ (Zięba 1996d).

Przedstawione przykłady dotyczą sytuacji, gdy nie stwierdzono istotnych zmian stężenia drugiego składnika w matrycy, poprzedzających lub towarzyszących zaburzeniu kształtu granicy. Obserwacje *in situ* ujawniły jednakże możliwość wystąpienia ekstremalnie dużych zmian kształtu uwarunkowanych lokalną zmianą składu chemicznego w obszarze przylegającym do granicy. Charakter wzbogacenia i jego rozwój były podobne do zjawisk towarzyszących wtórnemu zarodkowaniu płytki fazy β. Efektem była asymetryczna postać profilu możliwa do opisania równaniem (4.4).

4.2. Pogrubianie nieciągłe

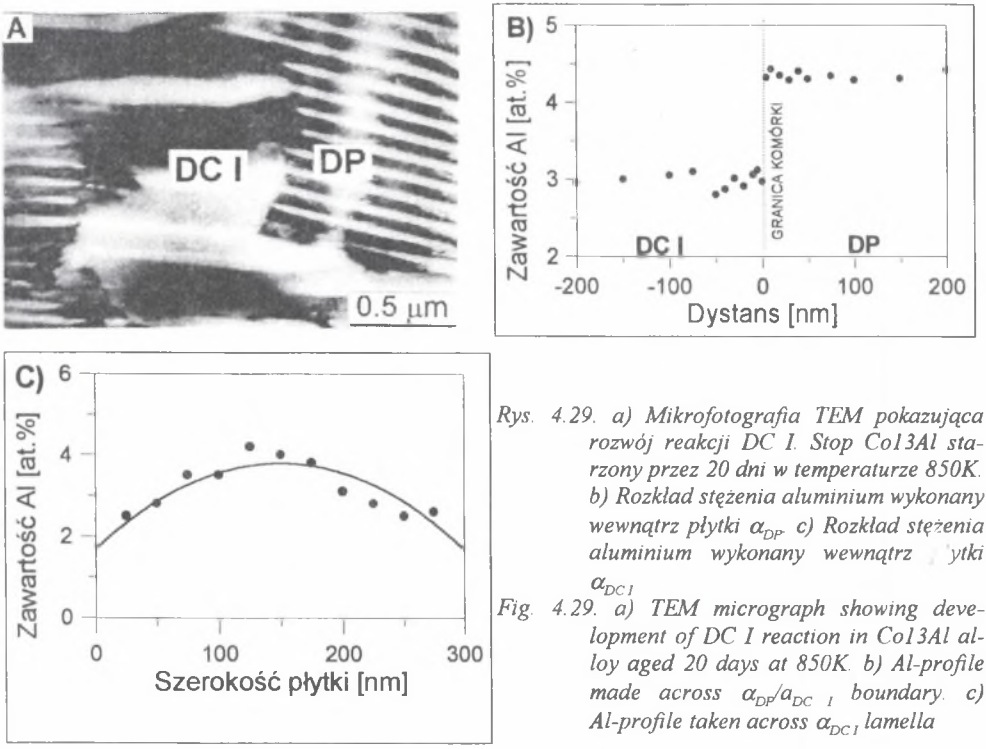
Pogrubianie nieciągłe (DC) występuje w zaawansowanym stadium starzenia i zostało stwierdzone we wszystkich układach, w których wcześniej wystąpiło pierwotne wydzielanie nieciągłe (Petermann i Hornbogen 1968), (Gust 1980). Reakcja rozpoczyna się najwcześniej na granicy ziarna pierwotnego, a następnie obserwuje się ją również na granicy zetknięcia się różnych obszarów wydzieleń komórkowych. Rysunek 4.28a przedstawia typowy obraz pogrubionych płytek faz α i β, które zarodkowały na styku dwóch obszarów wydzieleń komórkowych w stopie AlZn. Charakterystyczna jest skokowa zmiana składu chemicznego na granicy faz α_{DP}/α_{DC} (rys. 4.28b) świadcząca, podobnie jak w przypadku DP, o braku dyfuzji objętościowej w obszarze *5-10* nm od granicy i potwierdzająca nieciągły typ reakcji. Analiza składu chemicznego przeprowadzona na przekroju płytki α_{DC} (rys. 4.28c) ujawniła zawartość cynku zbliżoną do równowagowej zawartości drugiego składnika w danej temperaturze starzenia. Podobną sytuację obserwuje się w przypadku DC rozpoczętego na granicy ziarna pierwotnego.



Rys. 4.28. a) Mikrofotografia TEM pokazująca proces pogrubiania nieciągłego (DC) na styku dwóch różnych obszarów wydzielania nieciągłego (DP). Stop Al40Zn starzony w temperaturze 450K przez okres 300 godzin. b) Rozkład stężenia cynku w kierunku prostostopadłym do granicy α_{DC}/α_{DP}. c) Rozkład stężenia cynku wewnątrz płytki α_{DC}

Fig. 4.28. a) TEM micrograph showing discontinuous coarsening (DC) at impingement of two different areas of discontinuous precipitates (DP). Al40Zn alloy aged at 450K for 300 hours. b) Zn-profile made perpendicular to α_{DP}/α_{DC} boundary. c) Al profile taken across α_{DC} lamella

Aby wyjaśnić przyczynę wcześniejszego wystąpienia DC na granicy ziarna pierwotnego, należy wrócić do wyników analiz składu chemicznego prowadzonych dla nieustalonego wzrostu komórek pierwotnych (punkt 4.1.2). Wynikała z nich stałość profilu składu chemicznego wewnątrz płytki fazy α oraz średnie zawartości drugiego składnika znacznie wyższe niż w płytkach typowych dla okresu wzrostu ustalonego. Zatem płytki fazy α istniejące w pobliżu granicy ziarna pierwotnego charakteryzują się największym nadmiarem chemicznej energii swobodnej stając się potencjalnym miejscem rozpoczęcia DC. Jest to wielce prawdopodobne dla takich układów jak Al-Zn, Co-Al, gdzie można pominąć znaczenie dyfuzji objętościowej wewnątrz płytki.

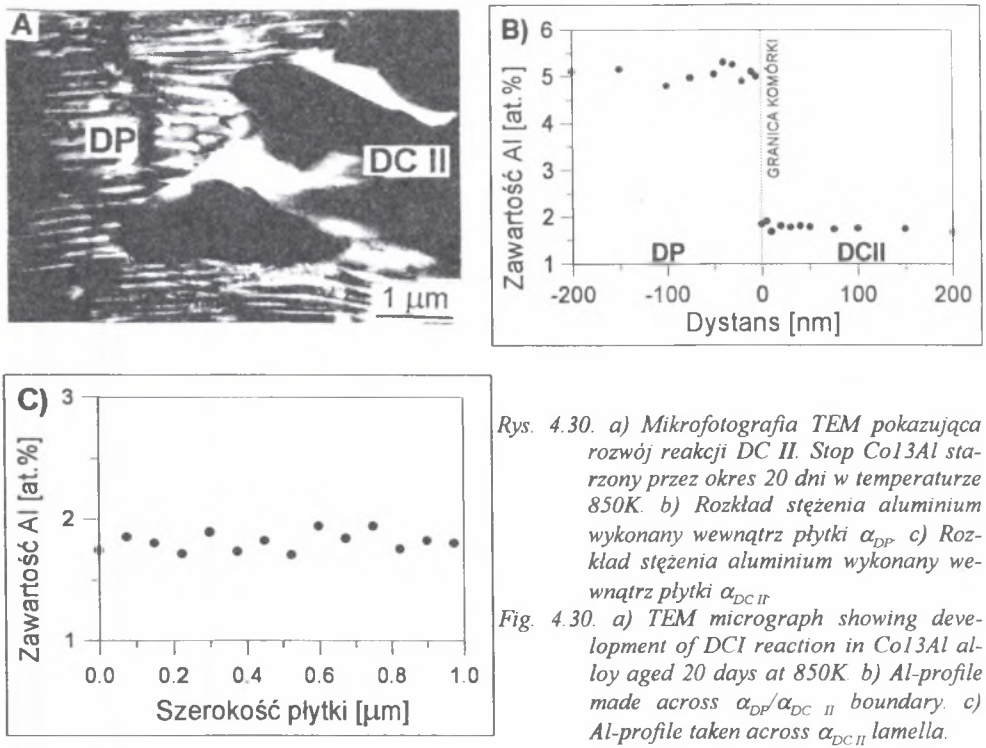


Rys. 4.29. a) Mikrofotografia TEM pokazująca rozwój reakcji DC I. Stop Co13Al starzony przez 20 dni w temperaturze 850K. b) Rozkład stężenia aluminium wykonany wewnątrz płytki α_{DP}. c) Rozkład stężenia aluminium wykonany wewnątrz płytki $\alpha_{DC\,I}$

Fig. 4.29. a) TEM micrograph showing development of DC I reaction in Co13Al alloy aged 20 days at 850K. b) Al-profile made across $\alpha_{DP}/\alpha_{DC\,I}$ boundary. c) Al-profile taken across $\alpha_{DC\,I}$ lamella

Decydujące znaczenie wielkości odchylenia od stanu równowagi zawartości drugiego składnika na przekroju płytek α_{DP} potwierdzone zostało badaniami w stopie Co32W. Jak wiadomo z punktu 4.1.3.5, w stopach tych następuje bardzo szybka dyfuzja wewnątrz płytek fazy α doprowadzająca po krótkim czasie do znacznego zmniejszenia przesycenia drugim składnikiem. Zatem granice ziarna pierwotnego nie powinny być uprzywilejowane do rozpoczęcia DC. Potwierdzają to badania strukturalne, w których stwierdzono większość obszarów DC w

pobliżu granic zetknięcia się różnych obszarów pierwotnych wydzieleń. Pomiary zawartości wolframu na przekroju płytek fazy α wykazały większe wartości współczynnika a_{DP} (średnia wartość 2.87) w pobliżu frontu wydzieleń komórkowych niż w pobliżu granicy ziarna wyjściowego (średnio o 1.5 raza).



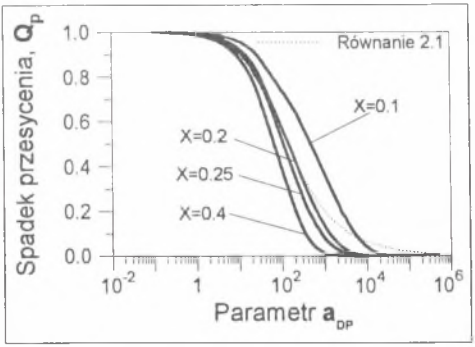
Rys. 4.30. a) Mikrofotografia TEM pokazująca rozwój reakcji DC II. Stop Co13Al starzony przez okres 20 dni w temperaturze 850K. b) Rozkład stężenia aluminium wykonany wewnątrz płytki α_{DP}. c) Rozkład stężenia aluminium wykonany wewnątrz płytki $\alpha_{DC\,II}$.

Fig. 4.30. a) TEM micrograph showing development of DCI reaction in Co13Al alloy aged 20 days at 850K. b) Al-profile made across $\alpha_{DP}/\alpha_{DC\ II}$ boundary. c) Al-profile taken across $\alpha_{DC\,II}$ lamella.

W stopie Co13Al stwierdzono występowanie dwóch rodzajów pogrubiania nieciągłego nazwanych DC I oraz DC II. DC I (rys. 4.29a) charakteryzowało się około *3-4* razy większą szerokością płytki fazy α, podczas gdy DC II (rys. 4.30a) wykazywało *8-9*-krotną różnicę w stosunku do pierwotnych wydzieleń. Wyniki pomiarów EDX (rys. 4.29b i 4.30b) w kierunku prostopadłym do migrującego frontu również wskazują, że granice $\alpha_{DP}/\alpha_{DC\ I}$ i $\alpha_{DP}/\alpha_{DC\ II}$ są drogą dla szybkiej dyfuzji atomów drugiego składnika. Istotne jest, że rozkład stężenia wewnątrz płytki $\alpha_{DC\,I}$ wykazuje ciągle pewne maksimum (rys. 4.29c), chociaż nie tak wyraźnie zaznaczone jak w przypadku pierwotnych płytek α. Z drugiej strony stężenie Al wewnątrz płytki $\alpha_{DC\ II}$ (rys. 4.30c) zbliżone jest do wartości równowagowego solvus proponowanego przez Abdou (1987). Uzyskane wyniki wskazują, że siłą pędną dla DC I i DC II jest nie tylko dążenie układu do zmiany swojej energii powierzchniowej poprzez zmniejszenie całkowitej

powierzchni granic międzyfazowych α/β, ale również znaczny nadmiar chemicznej energii swobodnej pozostającej po zakończeniu DP wewnątrz płytki α. Wzajemna relacja obu członów jest niejednakowa. Płytki $\alpha_{DC\,II}$ są dwa razy szersze niż płytki $\alpha_{DC\,I}$. Zatem w tym przypadku można oczekiwać większego udziału członu powierzchniowego siły pędnej.

Dwa rodzaje pogrubiania nieciągłego stwierdzono także w stopie Ni4Sn (Zięba, Pawłowski 1996e). Jednakże w tym przypadku analiza EDX wykazała brak profilu drugiego składnika oraz stężenie korespondujące ze stanem równowagi zarówno wewnątrz płytki $\alpha_{DC\,I}$, jak i $\alpha_{DC\,II}$. Zatem siłą pędną dla DC II jest wyłącznie różnica energii powierzchniowej na granicy α/β.



Rys. 4.31. Zależność między spadkiem przesycenia Q_p w wyniku DP a wartością parametru a_{DP} dla różnych wartości $X=w/S_\alpha$ w modelu Cahna. Linią przerywaną zaznaczono zależność $Q_p=f(a)$ wyznaczoną z równania (2.1)

Fig. 4.31. Supersaturation, Q_p released during DP versus a_{DP} parameter for various values of w/S_α–distance in Cahn's model. Dashed line shows average values of supersaturation released due to DP calculated from equation (2.1)

Tabela 12

Dane do obliczeń oraz wartości hipotetycznego współczynnika a_{DC}. Stop Al40Zn starzony w temperaturze 400 i 450K

Temp. [K]	C_e [at.%]	a_{DP}	C(X=0.2) dla DP [at.%]	f	a_{DC}	$C_{av,c}$* [at.%]
400	2.36	2.50	5.62	0.42	1.05	2.40
		1.75	7.02	0.64	1.12	2.49
		2.78	5.71	0.47	1.07	2.43
		2.02	6.62	0.58	1.17	2.53
		2.37	5.83	0.51	1.21	2.57
450	4.38	3.1	8.81	0.5	1.54	4.78
		2.11	7.74	0.57	1.19	4.50
		2.76	9.57	0.46	1.27	4.55
		2.75	8.69	0.5	1.38	4.63
		2.23	9.21	0.48	1.07	4.44

* Średnie stężenie w płytce α_{DC} wyznaczone jako średnia arytmetyczna z ilości pomiarów EDX .

Jak to zostało podkreślone w rozdziale 2, model Calina nie ma zastosowania dla procesu DC i nie można obliczyć parametru a_{DP} (równanie (1.3)) na podstawie rozkładu stężenia drugiego składnika w płytce fazy α_{DC}. Natomiast rozkład ten można wyznaczyć dla płytki fazy α_{DP} pochłanianej w trakcie pogrubiania nieciągłego, obliczyć parametr a_{DP} i znaleźć wartość średnią $C_{av,p}$. We wcześniejszych pracach (Speich 1968) $C_{av,p}$ przyjmowano jako odpowiadające znormalizowanej szerokości płytki α $X=w/S_{\alpha}=0.25$. Rysunek 4.31 przedstawia wyniki symulacji komputerowej w tym zakresie przeprowadzonej przez autora. Linią przerywaną zaznaczono wartości współczynnika a_{DP} obliczone na podstawie równania (2.1), a liniami ciągłymi zmiany a_{DP} wynikające z równania (1.2) dla różnych wartości X. Jak widać, najlepsze dopasowanie otrzymuje się dla wartości $X=0.2$. Zatem średnie stężenie w płytce fazy α należy przyjąć jako $C_{av,p}=C(X=0.2)$. Wprowadzając czynnik korygujący f jako stosunek C_e do $C_{av,p}$ można obliczyć hipotetyczną wartość współczynnika a_{DC} dla DC z zależności:

$$a_{DC} = f \cdot a_{DP} = \frac{C_e}{C_{av,p}} \cdot a_{DP} \tag{4.25}$$

gdzie C_e jest równowagowym stężeniem drugiego składnika w płytce fazy α_{DC}.

Tabela 13

Dane do obliczeń oraz wartości hipotetycznego współczynnika $a_{DC\,I}$ oraz $a_{DC\,II}$. Stop Co13Al starzony w temperaturze 850 i 950K

Temperatura [K]	C_e [at.%]	Rodzaj przemiany	a_{DP}	C(X=0.2) dla DP [at.%]	f	$a_{DC\,I}$ lub $a_{DC\,II}$	$C_{av,c}$ dla DC I* lub DC II† [at.%]
850	1.92	DC I	3.28	4.22	0.45	1.48	2.55
			4.12	4.63	0.41	1.69	2.81
			5.03	4.95	0.39	1.96	3.07
		DC II	2.57	4.11	0.47	1.21	2.04
			3.30	4.80	0.40	1.32	2.11
			2.67	4.47	0.43	1.15	1.97
950	3.15	DC I	3.35	4.92	0.68	2.28	3.57
			4.57	5.88	0.54	2.47	3.81
			5.71	6.35	0.55	3.14	4.21
		DC II	3.37	6.43	0.49	1.65	3.32
			2.49	5.53	0.57	1.42	3.27
			3.34	7.68	0.41	1.37	3.21

* Wyznaczone jako $C_{av,c}=C(X=0.2)$ z rozkładu stężenia Al metodą EDX.

† Wyznaczone jako średnia arytmetyczna z ilości pomiarów EDX w płytce α.

W tabeli 12 przedstawiono hipotetyczne wartości współczynnika a_{DC} dla stopu Al40Zn starzonego w temperaturze *400* i *450* K. Można zauważyć, że otrzymane wartości a_{DC} są około dwukrotnie mniejsze od wartości a_{DP} dla DP i oscylują wokół wartości równej *1*. Jak już przedstawiono wcześniej, w przypadku stopu Co13Al zarejestrowane zostały dwa typy pogrubiania nieciągłego DC I oraz DC II. Tabela 13 podaje przykłady obliczenia hipotetycznego współczynnika $a_{DC\,I}$ oraz $a_{DC\,II}$ dla tego stopu. Ponownie wartość czynnika korygującego jest bliska *0.5*. Jednakże hipotetyczne wartości $a_{DC\,I}$ są większe w porównaniu z wartościami $a_{DC\,II}$ dla obu temperatur starzenia. Uzyskane rezultaty dobrze korespondują z faktem, że płytki fazy $\alpha_{DC\,II}$ mają skład bliski równowagowemu, natomiast w płytce $\alpha_{DC\,I}$ ciągle występował charakterystyczny profil stężenia Al (rys. 4.29c). Świadczy to o dużej przydatności proponowanej metody do obliczeń hipotetycznego współczynnika a_{DC}.

4.3. Rozpuszczanie nieciągłe

4.3.1. Stadium początkowe i przebieg procesu

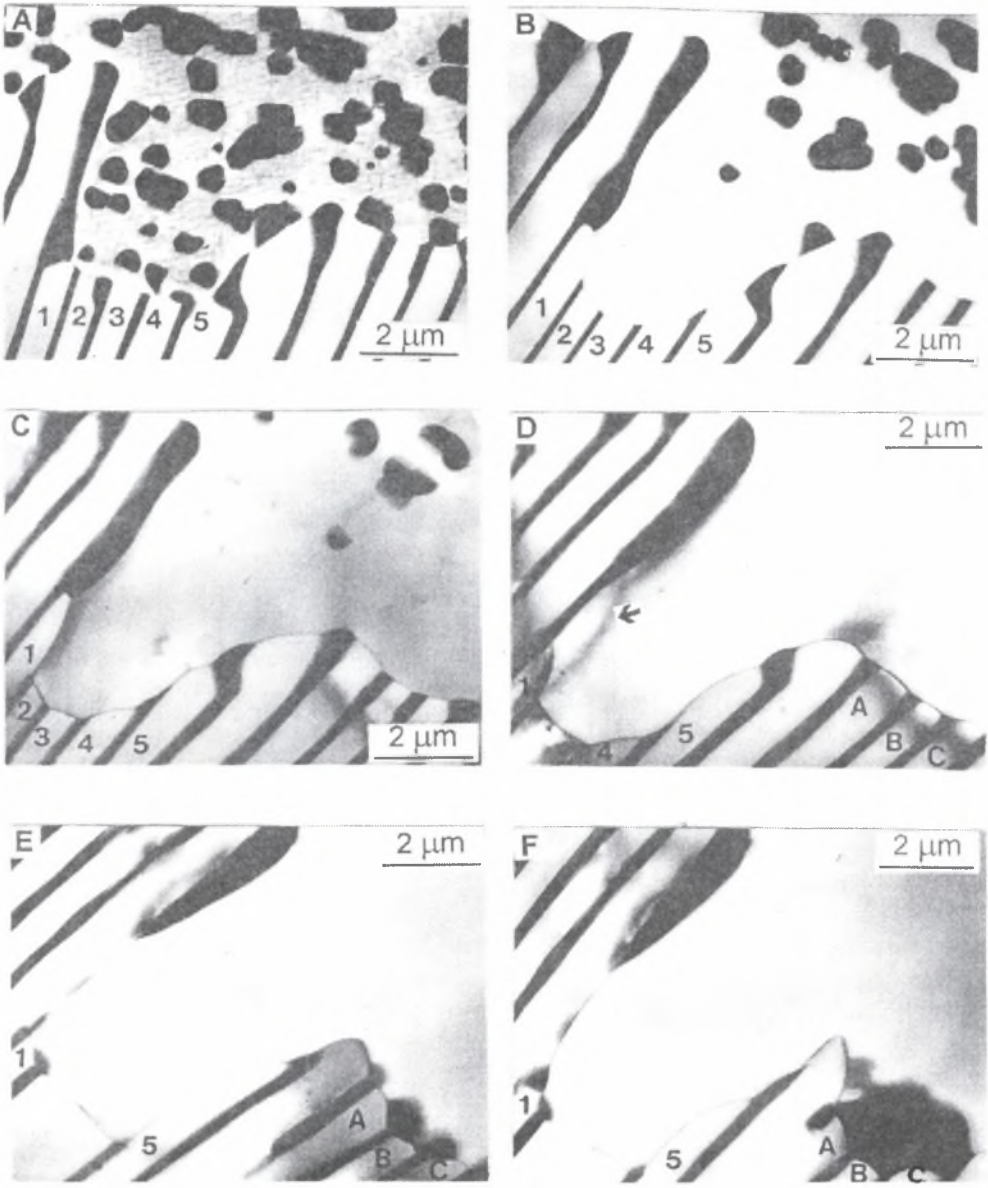
Istnieją pewne rozbieżności dotyczące rozpoczęcia procesu rozpuszczania komórkowego. Sulonen (1960) oraz Tu i Turnbull (1971) nie obserwowali okresu inkubacyjnego poprzedzającego proces cofania się granic wydzieleń komórkowych na granicy z przesyconym roztworem stałym. Uważali zatem, że przypadek ten nie wymaga tworzenia zarodka. Problem ten został później podniesiony przez Pawłowskiego i Ziębę (1989), którzy przedstawili dwa modele stadium początkowego DD, w których tworzenie się zarodka rozpuszczania poprzedzało bezpośrednio cofanie frontu DP. Eksperyment *in situ* starzenia i wygrzewania rozpuszczającego bezpośrednio w TEM, połączony z rejestracją video i uzupełniony analizą EDX, powinien dostarczyć nowych argumentów potwierdzających proponowane koncepcje. Ponieważ praca Pawłowskiego i Zięby (1989) wykonana była dla układu Al-Zn, dlatego też do badań użyto stopu Al40Zn.

Rysunek 4.32 przedstawia sekwencję zdjęć wykonanych podczas rozpuszczania *in situ* w TEM w temperaturze *550* K. Jest to temperatura bliska krytycznej wartości wynikającej z położenia nierównowagowego solvus na skutek odchylenia od stanu równowagi stężenia cynku w płytkach fazy α. Poniżej temperatury krytycznej nie obserwuje się rozpuszczania komórkowego. Strukturę wyjściową stanowi układ naprzemianległych płytek faz α i β (rys. 4.32a) utworzonych w wyniku wydzielania komórkowego. Wygrzewanie w temperaturze *550* K prowadzi do rozpuszczania pojedynczych wydzieleń istniejących w matrycy (osnowie), a także do cofnięcia się granic komórek o dystans około *1* μm (rys. 4.32b). Jest to proces lokalny, ograniczony do komórek oznaczonych od 1 do 5. Brak jest zmian kontrastu przed frontem reakcji,

który mógłby świadczyć o zmianie stężenia drugiego składnika w tym obszarze. Kolejną fazę procesu przedstawia rys. 4.32c. Obserwuje się zmianę kontrastu przed granicą komórki 1. W obrębie komórek 2 i 3 następuje szybki zanik płytki β, którego rezultatem jest utworzenie nowej komórki o około dwukrotnie większej szerokości płytki α (rys. 4.32d). Jednocześnie zachodzi bardzo szybkie cofnięcie się komórki 1 z pozostawieniem tak zwanego "obrazu ducha" lub "śladu" w miejscu pierwotnego położenia granicy (patrz strzałka na rys. 4.32d). Dalsze wygrzewanie (rys. 4.32e i 4.32f) prowadzi do koalescencji kolejnych płytek β. Równolegle w obszarze oznaczonym A, B, C następuje gwałtowna zmiana kontrastu na granicy matryca/płytka β, początkująca cofanie się granic komórek.

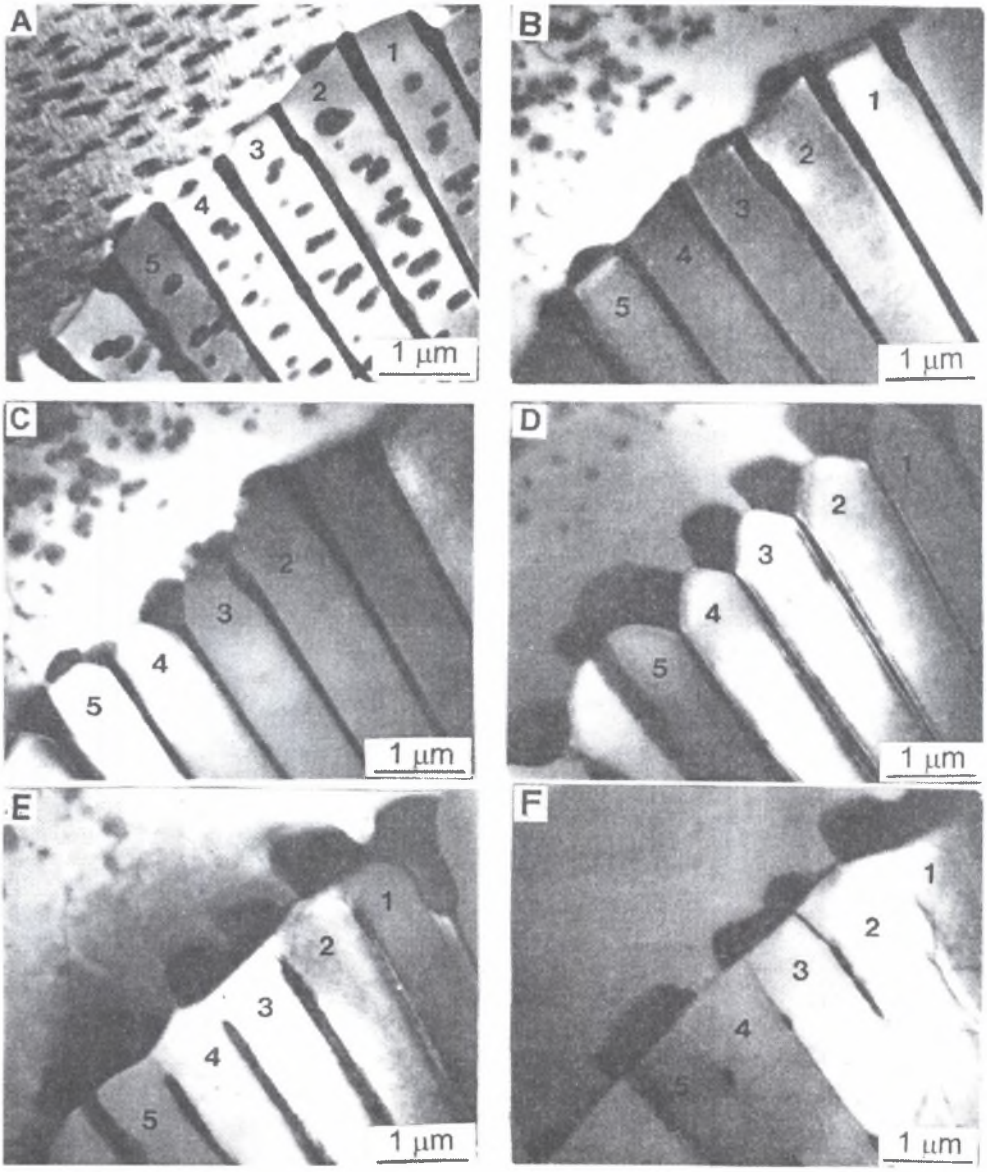
Rysunek 4.33 przedstawia następną sekwencję zdjęć otrzymaną w wyniku rozpuszczania *in situ*, ale w wyższej temperaturze *570* K, stopu starzonego wcześniej w temperaturze *450* K. Wyjściową strukturę (rys. 4.33a) stanowią także fazy α i β otrzymane w wyniku DP oraz matryca,w której utworzone zostały pojedyncze wydzielenia faz przejściowych oraz stabilnej fazy β, ale na drodze ciągłej. Natomiast pojedyncze cząstki fazy β wewnątrz płytek fazy α są efektem wydzielania na powierzchni folii w trakcie eksperymentu. Po krótkim czasie wygrzewania (rys. 4.33b) zanikają cząstki istniejące przed frontem wydzieleń komórkowych oraz wewnątrz płytek fazy α. Granica komórki pozostaje statyczna. W przeciwieństwie do temperatury *550* K nie obserwowano procesu koalescencji płytek β. Kolejna mikrostruktura (rys. 4.33c) ilustruje tworzenie się mikroobszarów rozpuszczonego materiału w pobliżu wierzchołków płytek fazy β. Duża różnica kontrastu w stosunku do matrycy wskazuje na znaczne wzbogacenie mikroobszarów w cynk. Tworzenie się mikroobszarów daje początek cofaniu. W trakcie procesu mikroobszary mogą się łączyć ze sobą (rys. 4.33d) tworząc szeroki front DD. Po dłuższym czasie wygrzewania cofanie się granic ulega zahamowaniu w miejscach utraty kontaktu między płytką fazy β a granicą komórki (rys. 4.33e). Dalszy proces prowadzi do zaniku poszczególnych płytek fazy β poprzez zmniejszanie ich grubości (rys. 4.33f). W okresie tym granice komórek pozostają nieruchome. Następuje również stopniowe wyrównanie składu chemicznego w obszarach wzbogaconych w cynk, co sugeruje zmiana kontrastu w TEM.

Zatem obserwacje *in situ* pozwoliły wyodrębnić dwa mechanizmy cofania się granic komórek. Pierwszy z nich jest podobny do nieciągłej koalescencji. Atomy drugiego składnika z płytki β są bowiem "wsysane" przez granicę komórki i rozprowadzane do sąsiednich płytek β. Dużą rolę odgrywają efekty powierzchniowe, ponieważ równocześnie znacznie wzrasta promień krzywizny płytki α. Drugi mechanizm polega na utworzeniu lokalnego wzbogacenia w dodatek drugiego składnika w bezpośrednim sąsiedztwie płytek β, które początkuje cofanie się granic wydzieleń komórkowych. Obszar objęty wsteczną migracją granicy charakteryzuje się dużym wzbogaceniem w drugi składnik. Dowodem tego jest fakt, że po ochłodzeniu próbki do temperatury pokojowej obserwuje się natychmiast tworzenie bardzo wąskich komórek, typowych dla stopów aluminium o zawartościach cynku *40-60%* at. W tym przypadku należy zatem oczekiwać dużego udziału składowej chemicznej siły pędnej.



Rys. 4.32. Sekwencja mikrofotografii pokazujących rozpuszczanie in situ w TEM przez czas 30 sekund. Stop Al40Zn starzony 10 min w temperaturze 450K i wygrzewany w temperaturze 550K

Fig. 4.32. Sequence of micrographs showing in situ dissolution in TEM at time interval of 30 sec. Al40Zn alloy aged at 450K for 10 min and annealed at 550K

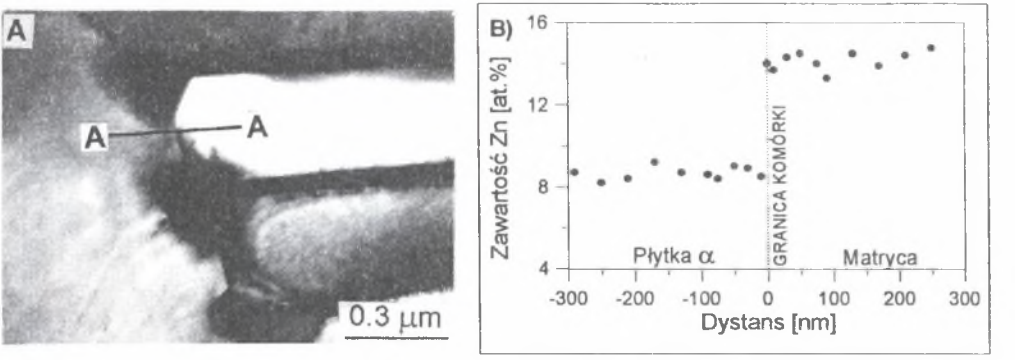


Rys. 4.33. Sekwencja mikrofotografii pokazujących rozpuszczanie in situ w TEM przez 20 sekund. Stop Al40Zn starzony 10 min w temperaturze 450K i wygrzewany w temperaturze 570K

Fig. 4.33. Sequence of micrographs showing in situ dissolution in TEM at time interval of 20 sec. Al40Zn alloy aged at 450K for 10 min and annealed at 570K

*4.3.2. Wyniki pomiarów stężenia C**

Wielkość ***C**** w modelu rozpuszczania komórkowego oznacza stężenie drugiego składnika w nowo utworzonym niejednorodnym roztworze stałym α~ na styku z wierzchołkiem płytki fazy β. Oczywiście nie jest możliwym wyznaczenie tego stężenia dokładnie w tym punkcie z powodu ograniczonej przestrzennej zdolności rozdzielczej (wielkości obszaru analizowanego) metody EDX. Dlatego też pomiary zostały przeprowadzone tak blisko wierzchołka rozpuszczającej się płytki β, jak to było możliwe, ale wystarczająco daleko, aby uniknąć efektu nakładania się sygnału rentgenowskiego z płytki i roztworu α~.



Rys. 4.34. a) Mikrofotografia TEM stopu Al40Zn starzonego w temperaturze 450K przez 9 min i wygrzewanego w temperaturze 575K przez 10 sekund. b) Rozkład stężenia cynku wzdłuż linii A-A na rys. 4.34a

Fig. 4.34. a) TEM micrograph of al40Zn alloy aged at 450K for 9 min and dissolved at 575K for 10 sec. b) Zn-concentration profile made along A-A line

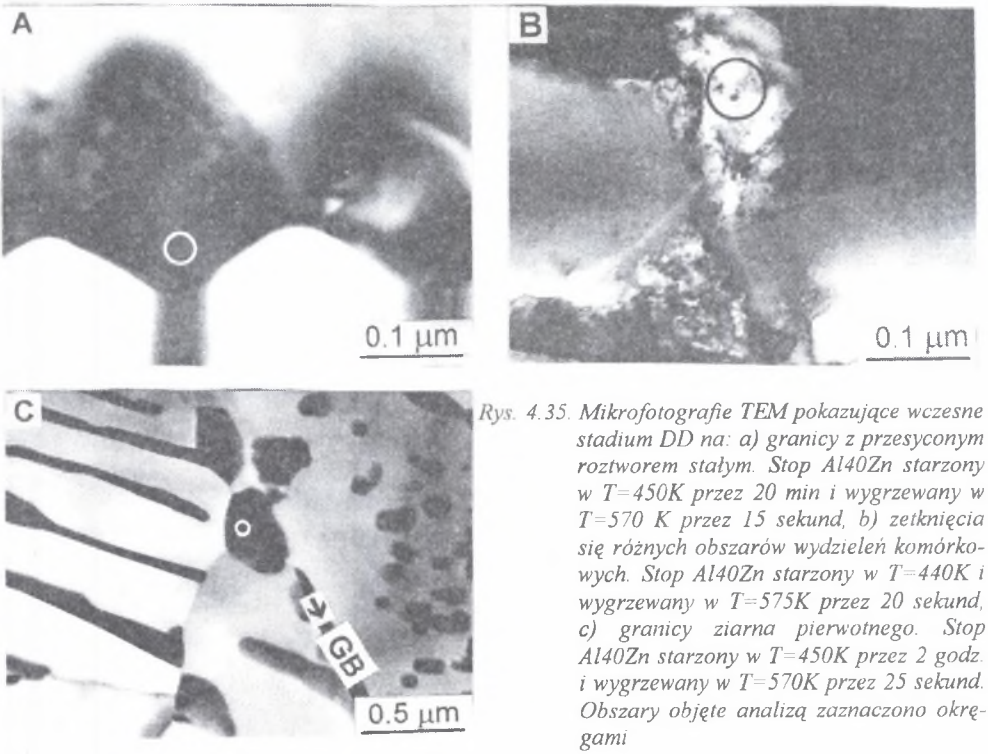
Ponieważ typowa szerokość płytki β wynosiła *10-30* nm, analizowano tylko te miejsca, dla których parametr d_1 (tabela 2) nie przekraczał *10-15* nm. Badaniami objęto tylko komórki rozpuszczające się zgodnie z mechanizmem drugim podanym w punkcie 4.3.1. W przypadku pierwszego mechanizmu stężenia cynku w miejscu odpowiadającym ***C**** oraz na całej szerokości płytki fazy α (linia B-B na rys. 1.1a) nie odbiegały wartością od stężenia matrycy.

Rysunek 4.35 przedstawia płytkę fazy β przy dużym powiększeniu, we wczesnym stadium DD na granicy z matrycą, w miejscu zetknięcia się dwóch różnych komórek oraz na granicy z ziarnem pierwotnym. Widoczne są mikroobszary nowego roztworu α~. Wielkość badanego obszaru zaznaczona jest okręgami. Uzyskane wyniki, będące średnią z kilku niezależnych pomiarów przedstawiono w tabeli 14. Jak można zauważyć, są to wartości dużo większe od stężenia równowagowego w temperaturach rozpuszczania i nie mogą być wyjaśnione wyłącznie jako oddziaływanie sił kapilarnych typu Gibbsa-Thompsona.

Tabela 14

Wartości stężenia C* dla stopu Al40Zn

Temperatura [K]		Stężenie C* [at. %]			Stężenie równowagowe $C_{e,d}$ [at. %]
DD	DP	styk z matrycą	styk komórek	granica ziarna pierwotnego	
560	450	46.05	45.24	47.03	20.0
570		45.01	44.61	45.21	21.43
580		43.51	43.13	43.27	23.0
590		43.01	42.78	42.97	26.5



Rys. 4.35. Mikrofotografie TEM pokazujące wczesne stadium DD na: a) granicy z przesyconym roztworem stałym. Stop Al40Zn starzony w T=450K przez 20 min i wygrzewany w T=570 K przez 15 sekund, b) zetknięcia się różnych obszarów wydzieleń komórkowych. Stop Al40Zn starzony w T=440K i wygrzewany w T=575K przez 20 sekund, c) granicy ziarna pierwotnego. Stop Al40Zn starzony w T=450K przez 2 godz. i wygrzewany w T=570K przez 25 sekund. Obszary objęte analizą zaznaczono okręgami

Fig. 4.35. TEM micrographs showing the early stage of DD at: a) the boundary with supersaturated solid solution. Al40Zn alloy aged at 450K for 20 min and annealed at 570K for 15 sec, b) impingement of different areas of cellular precipitates. Al40Zn alloy aged at 440K for 2 hours and annealed at 575K for 20 sec, c) original grain boundary. Al40Zn alloy aged at 450K for 2 hours and annealed at 570K for 25 sec. The areas of analysis are marked by circles

4.3.3. Rozkład stężenia drugiego składnika za cofającym się frontem DD

4.3.3.1. Model zmian składu chemicznego

Istnieją dwa równania pokazujące rozkład stężenia drugiego składnika otrzymane w wyniku DD za cofającym się frontem wydzieleń komórkowych. Pierwsze z nich zostało wyprowadzone przez Tu i Turnbulla (1971) w postaci:

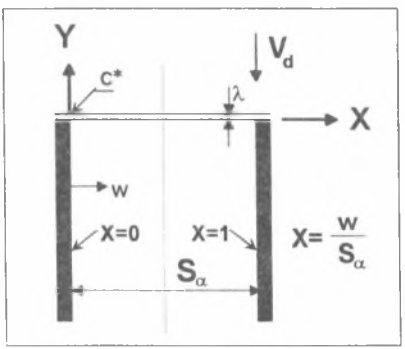
$$C(X) = C_o + A\sinh(ZX) + B\cosh(ZX) + \left(aZX + \frac{b}{2}\right)\sinh(ZX)/2Z^2 - \left(bZX + \frac{a}{2}\right)\cosh(ZX)/2Z^2 \qquad (4.26)$$

gdzie

$$a = (C_o - C_i)Z^2 \qquad b = a\cdot\mathrm{tgh}(ZS_\alpha/2) \qquad (4.26a), (4.26b)$$

$$Z = \left(\frac{V_d}{KD_{b,d}\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad B = C^* - C_o + \frac{a}{4Z^2} \qquad (4.26c), (4.26d)$$

gdzie V_d jest prędkością DD, S_α i S_β oznaczają odpowiednio szerokości płytki fazy α oraz β, C_o jest stężeniem drugiego składnika w stopie, C_i jest stężeniem drugiego składnika w płytce fazy α na granicy międzyfazowej α/β po zakończeniu starzenia, C_b oznacza równowagowe stężenie drugiego składnika w płytce fazy β oraz C^* będące stężeniem drugiego składnika w nowo utworzonym roztworze stałym α~ tuż za wierzchołkiem rozpuszczającej się płytki fazy β (rys. 4.36).



Rys. 4.36. Schematyczne przedstawienie komórki podczas rozpuszczania komórkowego wraz z przyjętym systemem oznaczeń
Fig. 4.36. Scheme of the individual cell for DD process showing the co-ordinate system and notation convention used in the paper

Jednakże stała A została błędnie wyznaczona przez Tu i Turnbulla. Poprawne wyrażenie ma kształt podany poniżej:

$$A = -B\cdot\mathrm{tgh}(Z\cdot S_\alpha/2) + \frac{b - a\cdot Z\cdot S_\alpha - (a - b\cdot Z\cdot S_\alpha)\mathrm{tgh}(Z\cdot S_\alpha/2)}{4\cdot Z^2} \qquad (4.26e)$$

Tu i Turnbull (T-T) założyli, że zależność zawierająca podstawowe parametry DD, to jest dyfuzyjność i prędkość wzrostu, jest taka sama jak dla DP. Modyfikacja zaproponowana przez Ziębę i Pawłowskiego (1986) polega na zaproponowaniu dwóch oddzielnych równań, z któ-

rych jedno zawiera człony V_p i $KD_{b,p}\lambda$, a drugie V_d i $KD_{b,d}\lambda$. Prowadzi to do następującego wyrażenia określającego rozkład stężenia:

$$C(X) = A \cdot \sinh(Z \cdot X) + B \cdot \cosh(Z \cdot X) + \frac{a}{(p^2 - Z^2)} \cosh(p \cdot X)$$

$$- \frac{b}{(p^2 - Z^2)} \sinh(p \cdot X) + C_o \qquad (4.27)$$

gdzie

$$a = Z^2(C_o - C_i) \quad b = a \cdot \mathrm{tgh}(pS_\alpha/2) \qquad (4.27a), (4.27b)$$

$$A = -B \cdot \mathrm{tgh}(Z \cdot S_\alpha/2) \qquad B = C^* - C_o - \frac{a}{p^2 - Z^2} \qquad (4.27c), (4.27d)$$

$$p = \left(\frac{V_p}{K \cdot D_{b,p}\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} \quad Z = \left(\frac{V_d}{K \cdot D_{b,d} \cdot \lambda}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (4.27e), (4.27f)$$

Rozpatrując strumień atomów w wierzchołku fazy β można otrzymać z równania (4.26) wyrażenie na wartość dyfuzyjności na cofającym się froncie DD, przedstawione w rozdziale 1 dla modelu T-T (równania (1.4) i (1.5)). W przypadku modelu Zięby i Pawłowskiego (Z-P) ta sama analiza prowadzi do bardziej skomplikowanego wyrażenia i wymaga zastosowania mikrokomputerowego programu minimalizującego, aby obliczyć parametr Z:

$$S_\beta C_\beta = \frac{2}{Z}\left[\left(C^* - C_o - \frac{a}{(p^2 - Z^2)}\right)\mathrm{tgh}\left(Z\frac{S_\alpha}{2}\right) + \frac{pZ(C_o - C_i)\mathrm{tgh}\left(p\frac{S_\alpha}{2}\right)}{(p^2 - Z^2)}\right] \qquad (4.28)$$

Znając wartość parametru Z można obliczyć dyfuzyjność. Należy jednakże określić granice stosowalności obu modeli na drodze symulacyjnej i wybrać do dalszych rozważań analizy model dający pełniejszy opis procesu.

4.3.3.2. Symulacja rozkładów drugiego składnika

Dobór parametrów

Jak widać, opis zmian składu chemicznego drugiego składnika towarzyszących DD jest o wiele bardziej skomplikowany niż w przypadku wydzielania nieciągłego (DP). Wynika to z faktu, że struktura wyjściowa stopu przed rozpoczęciem DD jest bardziej złożona. Dlatego też poprawna analiza problemu musi uwzględniać rolę szeregu parametrów charakteryzujących wzrost wydzieleń komórkowych. Jeżeli potraktuje się DP jako zjawisko lokalne, odniesione do elementarnego zestawu płytka fazy α/płytka fazy β, można do parametrów zaliczyć następujące wielkości:

- parametr p (równanie (4.27e)),
- przesycenie drugim składnikiem istniejące w płytce fazy α w wyniku DP określone następującym wyrażeniem wynikającym z przekształcenia równania (1.2),

$$Q_R(X) = \frac{C(X) - C_i}{C_o - C_i} = 1 - \frac{\cosh((X - 0.5)pS_\alpha)}{\cosh(pS_\alpha/2)} \tag{4.29}$$

- C_i - stężenie drugiego składnika w płytce fazy α na granicy międzyfazowej α/β,
- S_α - szerokość płytki fazy α,
- S_β - szerokość płytki fazy β.

Dodatkowo na rozkład drugiego składnika za frontem DD wpływają czynniki wynikające z samej natury rozpuszczania komórkowego:

- parametr Z^2 (równanie (4.27f)),
- stężenie C^*.

Cahn (1959) wprowadzając swój model DP zastosował proste podstawienie $C_i = C_e$ (równowagowe stężenie w płytce fazy α na granicy międzyfazowej α/β). Założenie to zostało potwierdzone eksperymentalnie przez Portera i Edingtona (1977) w stopach MgAl. Jednakże, jak wykazały badania Solorzano, Purdy i Weatherly (1984) oraz własne autora (Zięba 1992b, 1994d, 1995f), dla stopu Al40Zn istnieje znaczne odchylenie wartości C_i od stanu równowagi w danej temperaturze starzenia. Dlatego też proponowany zakres C_i jest od *1%* at. (bliskie równowagowemu w temperaturze *300* K (Murray 1983)) do *9%* at. (największa wartość otrzymana z pomiarów TEM/EDX). Średnia szerokość płytek α wyznaczana bezpośrednio z mikrofotografii TEM wynosi od *107* do *188* nm (Zięba 1988, Zięba 1992b, 1994b). Solorzano, Purdy i Weatherly (1984) stwierdzili, że po starzeniu w temperaturze *428* K szerokość pojedynczych płytek α była od *140 nm* do *320* nm, a w temperaturze *478* K od *200* nm do 500 nm, chociaż niektóre płytki wykazywały ekstremalne szerokości, na przykład *710* nm, *1065* nm. Abdou (1987) otrzymał szerokości w zakresie od *109* nm do *891* nm po starzeniu odpowiednio w temperaturze *323* K i *544* K. Taki rozrzut wartości jest również zgodny z wynikami własnymi autora. Dlatego też S_α zostało dobrane w zakresie od *100* do *1000* nm.

Szerokość płytki fazy β jest związana z S_α, C_o oraz C_β poprzez regułę dźwigni:

$$S_\beta = S_\alpha \frac{C_\beta - C_{av,p}}{C_\beta - C_o} - S_\alpha \tag{4.30}$$

gdzie $C_{av,p}$ jest średnim stężeniem drugiego składnika w płytce fazy α przyjmowanym jako $C_{av,p} = C(X=0.2)$ - patrz punkt 4.2. Wielkości S_β obliczone ze wzoru (4.30) okazały się zbyt duże w porównaniu do oszacowanych na podstawie mikrofotografii TEM. Dlatego też skorygowane zostały o czynnik *0.75* wynikający z relacji pomiędzy obliczoną i mierzoną wartością.

Aby dobrać parametr p, należy określić najpierw wpływ C_i i S_α na jego wartość podczas procesu wydzielania komórkowego (równanie (1.2)). Symulacja rozkładów stężenia drugiego składnika przy wykorzystaniu równania (4.29) wykazała, że:

- dla $(C_o-C_i)=const$ parametr p jest również stały bez względu na wartość S_α,
- dla $S_\alpha = const$ różnica pomiędzy C_o i C_i nie ma wpływu na wartości parametru p,
- dla $Q_R = const$ zmiana S_α nie ma wpływu na kształt rozkładu stężenia $C(X)$, a jedynie na wartości parametru p.

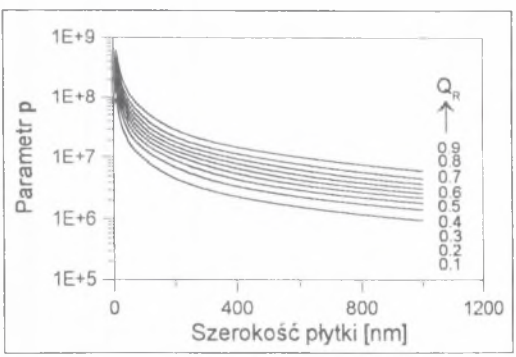
Oznacza to (rys. 4.37), że możliwe jest przedstawienie parametru p jako funkcji S_α dla różnych wartości Q_R w osi symetrii płytki α. Jak widać, wartości p zmniejszają się ze zwiększeniem szerokości płytki fazy α. Odwrotną tendencję obserwuje się ze wzrostem Q_R. W oparciu o wyniki analiz EDX wydzieleń komórkowych stwierdzono, że Q_R zawiera się w przedziale od *0.1* do *0.6*.

W przypadku analizy stężenia C^* do symulacji użyto wartości z zakresu od *22* do *100*% at. cynku, pod warunkiem że równanie rozpuszczania komórkowego będzie miało rozwiązanie.

Procedura symulacyjna

Aby wyznaczyć rozkład stężenia drugiego składnika dla modelu Z-P, należy dokonać następujących operacji:

1. Dobór parametru p dla danego S_α i zakresu Q_R od *0.1* do *0.6* (patrz rys. 4.37).
2. Obliczenie $C_{av,p}$, to jest $C(X)$ dla $X=0.2$, dla założonych wartości C_i oraz Q_R w zakresie od *1* do *9*% at. przy użyciu równania (1.2).
3. Obliczenie S_β z równania (4.30) dla C_i w zakresie od *1* do *9*% at. i Q_R od *0.1* do *0.6*.
4. Obliczenie parametru Z dla założonych wartości C_i i Q_R przy użyciu równania (4.28).
5. Obliczenie rozkładu stężenia drugiego składnika z równania (4.27) dla różnych wartości stężenia C^* przy użyciu obliczonych wcześniej wyjściowych S_α, S_β, C_i, Q_R oraz odpowiadającego im parametru Z.



Rys. 4.37. Zależność parametru p od szerokości płytki fazy α dla różnych wartości przesycenia Q_R w osi symetrii próbki (X=0.5)

Fig. 4.37. Relation between p-parameter and the thickness of α lamellae for various stored saturation, Q_R in the symmetry axis of sample (X=0.5)

Wyznaczenie rozkładu drugiego składnika w przypadku modelu T-T wymaga zastosowania następującej procedury:

1. Obliczenie wartości parametru n.

   Jak wiadomo, podstawowym założeniem modelu T-T jest, że $V_d=V_p$ oraz $KD_{b,p}\lambda=KD_{b,d}\lambda$. Zatem w tym przypadku spełniony jest następujący związek wynikający z porównania zależności (1.4) oraz (4.27e):

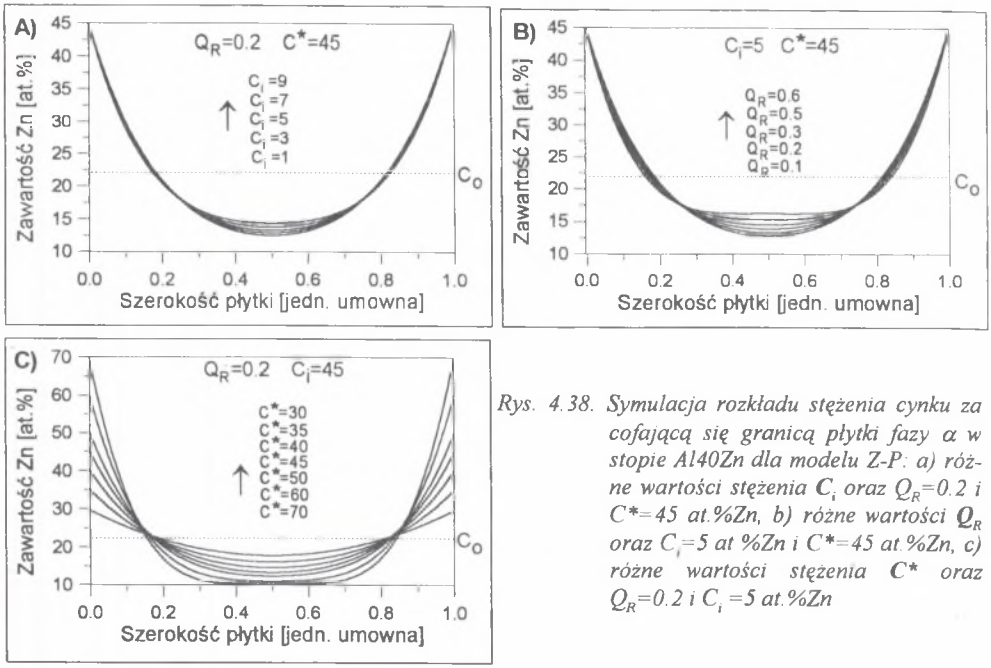
   $$n=\frac{pS_\alpha}{2} \tag{4.31}$$

2. Obliczenie przesycenia Q_d z równania (1.5).
3. Obliczenie stężenia C^* z równania (1.5) dla wartości C_i, Q_R, S_α i S_β wyznaczonych w analogiczny sposób jak dla modelu Z-P. Jednakże w przeciwieństwie do modelu Z-P, każdej wartości C_i odpowiada tylko jedno stężenie C^* (ze względu na charakter równania (1.5)).
4. Wyznaczenie rozkładu stężenia drugiego składnika z równania (4.26).

Wyniki symulacji

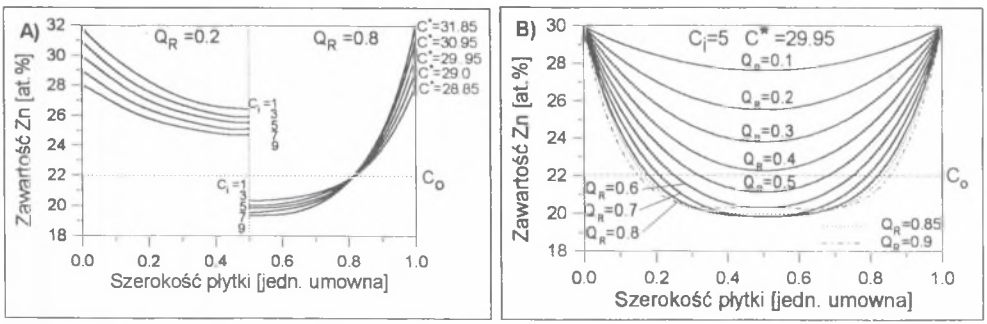
Pierwszym ważnym wynikiem uzyskanym dla obu modeli jest stwierdzenie, że stężenie $C_{av,p}$ nie zależy od wyjściowych wartości C_i i S_α dla danego przesycenia Q_R. Drugi rezultat to wykazanie, że rozkład drugiego składnika za cofającym się frontem DD nie zależy od szerokości płytki fazy α. Dlatego też wyniki symulacji mogą być przedstawione dla znormalizowanych wartości S_α. Jak widać z rys. 4.38-4.39, profile stężenia cynku za cofającą się granicą wydzieleń komórkowych mają kształt podobny do litery U z maksimum w miejscu, gdzie uprzednio istniała płytka fazy β i minimum odpowiadającym położeniu osi symetrii rozpuszczonej płytki fazy α.

Analizując wyniki uzyskane dla modelu Z-P można stwierdzić, że istnieje określona graniczna wartość stężenia C^*, poniżej której równanie (4.28) nie ma rozwiązania. Dla danych użytych w symulacji graniczna wartość C^* jest bliska *25 at.%* Zn. Zmiany stężenia C_i (rys. 4.38a) i przesycenia Q_R (rys. 4.38b) mają raczej mały wpływ na "głębokość" profili rozpatrywanych w odniesieniu do składu stopu (C_o=*22%* at.). Wzrost stężenia C^* od *30%* at. Zn do *70%* at. Zn (rys. 4.38c) prowadzi do istotnej zmiany minimum zawartości Zn od *19%* at. do *10%*. Nie wpływa to w sposób znaczący na wielkość obszaru leżącego powyżej oraz poniżej poziomu C_o.



Rys. 4.38. Symulacja rozkładu stężenia cynku za cofającą się granicą płytki fazy α w stopie Al40Zn dla modelu Z-P: a) różne wartości stężenia C_i oraz Q_R=0.2 i C=45 at.%Zn, b) różne wartości Q_R oraz C_i=5 at %Zn i C*=45 at.%Zn, c) różne wartości stężenia C* oraz Q_R=0.2 i C_i=5 at.%Zn*

Fig. 4.38. Simulation of Zn concentration profile behind the receding boundary of the α phase lamella in Al40Zn alloy for Z-P model: a) various C_i-concentration and assumed Q_R=0.2, C=45at. %Zn, b) various stored saturation, Q_R and assumed C_i =5 at.%Zn, C*=45at.% Zn, c) various C*- concentration and assumed Q_R =0.2, C_i=5 at.%Zn*

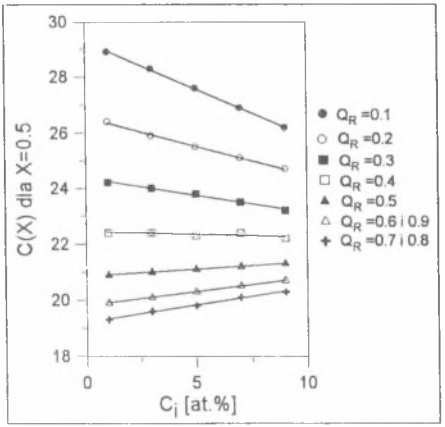


Rys. 4.39. a) Symulacja rozkładu stężenia cynku za cofającą się granicą płytki fazy α w stopie Al40Zn. Model T-T dla Q_R=0.2 i Q_R=0.8 oraz różnych wartości stężenia C_i i C. b) Symulacja rozkładu stężenia cynku za cofającą się granicą płytki fazy α w stopie Al40Zn. Model T-T dla różnych wartości przesycenia Q_R oraz C_i=5 at.%Zn i C*=29.95 at.%Zn*

Fig. 4.39. a) Simulation of Zn concentration profile behind the receding boundary of α phase lamella in Al40Zn alloy. T-T model for Q_R=0.2, Q_R=0.8 and various values of C_i and C. b) Simulation of Zn concentration profile behind the receding boundary of α phase lamella in Al40Zn alloy. T-T model for various values of stored saturation, Q_R and C_i = 5 at.% Zn and C*=29.95at.%Zn*

Prezentowane wyniki zostały obliczone dla szerokości S_β płytki β, skorygowanej o czynnik *0.75*, co wynikało z porównania S_β obliczonego z równania (4.30) oraz zmierzonego na mikrofotografiach TEM. Analiza wyników symulacji dla modelu T-T (rys. 4.39-4.40) prowadzi do następujących wniosków:

- W przeciwieństwie do modelu Z-P stężenie C^* zmienia się w bardzo wąskim zakresie *28-32%* at. Zn (rys. 4.39a).
- W zakresie Q_R=*0.1-0.4* wartości stężenia $C(X)$ są wyższe od C_o bez względu na wartość C_i. Wraz z dalszym wzrostem Q_R dla większego zakresu szerokości płytki otrzymuje się wartości stężenia poniżej poziomu C_o uzyskując optymalne wartości dla Q_R=*0.8* (rys. 4.39b). Dalszy wzrost Q_R prowadzi do niewielkiego zmniejszenia tego zakresu. Przyczyną jest charakter zależności $p=f(Q_R)$, dla której parametr p wzrasta gwałtownie począwszy od $Q_R \geq 0.7$-*0.8*.
- W zakresie Q_R=*0.1-0.3* minimalna wartość $C(X)$, odpowiadająca X=*0.5*, zmniejsza się ze spadkiem C^*, cały rozkład leży powyżej C_o (rys. 4.40). Dla Q_R=*0.4* minimalna wartość praktycznie nie ulega zmianie bez względu na C^* i równe w przybliżeniu C_o. Począwszy od Q_R=*0.5* minimum wzrasta ze spadkiem C^*, co dobrze koresponduje ze stopniowym przesuwaniem się krzywej $C(X)$ poniżej wartości C_o.

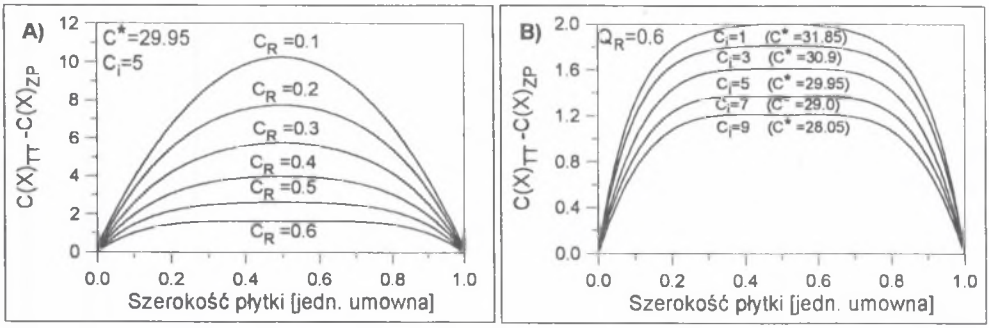


Rys. 4.40. Zmiany wartości stężenia cynku za cofającą się granicą płytki fazy α w stopie Al40Zn w miejscu odpowiadającym osi symetrii płytki fazy α (X=0.5) dla różnych wartości przesycenia Q_R oraz C_i=5 at.% i C^*=29.95 at.%Zn

Fig. 4.40. Changes of Zn concentration behind the receding boundary of α phase lamella in Al40Zn alloy at the place corresponding to the symmetry axis of α phase lamella (X=0.5) for various values of saturation stored, Q_R and C_i=5at.%, C^*=29.95at % Zn

Tak więc model T-T daje poprawne rozwiązanie dla bardzo dużych przesyceń Q_R odpowiadających wartościom współczynnika a_{DP} w równaniu (1.3) w granicach a_{DP}=*25*. Są to wartości znacznie wyższe niż prezentowane w tabelach 6-9. Autor nie spotkał się również z podobnymi wartościami w literaturze. Aczkolwiek teoretycznie nie można ich wykluczyć w bardzo wysokich temperaturach starzenia, to jednak z punktu widzenia kinetyki przemiany wydają się mało prawdopodobne. Wymagałoby to dużych prędkości przemieszczania się komórek, około 5 razy większych od stwierdzonych metodą *in situ*. Natomiast małe wartości stężenia C^* wskazują na ograniczenie modelu T-T do niskich temperatur rozpuszczania.

Dodatkową informację otrzymać można z porównania pomiędzy modelem T-T i Z-P. Przedstawiono je na rys. 4.41 w postaci różnicy pomiędzy przebiegiem krzywej $C(X)$ dla równań (4.26) i (4.27). Okazuje się, że dla stałych C_i oraz C^* (rys. 4.41a) zmniejszenie się różnicy $C(X)_{TT}$-$C(X)_{ZP}$ następuje w wyniku wzrostu przesycenia Q_R, a dla stałego Q_R (rys. 4.41b) w wyniku wzrostu C_i lub spadku C^*. Ponieważ przesycenie Q_R oraz stężenie drugiego składnika na granicy międzyfazowej α/β wzrastają ze wzrostem temperatury starzenia, a stężenie C^* maleje wraz z obniżaniem temperatury rozpuszczania, potwierdza to wniosek, że model T-T mógłby mieć zastosowanie w sytuacji, kiedy różnica pomiędzy temperaturą wydzielania komórkowego i rozpuszczania komórkowego jest niewielka. Dlatego też dalsze rozważania ograniczone będą do modelu Z-P.

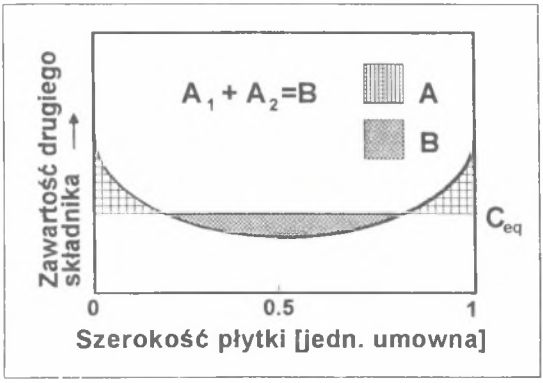


Rys. 4.41. a) Porównanie rozkładów stężenia cynku za cofającą się granicą płytki fazy α w stopie Al40Zn dla różnych wartości Q_R oraz C_i=5 at.% i C^*= 29.95 at.% Zn. b) Porównanie rozkładów stężenia cynku za cofającą się granicą płytki fazy α w stopie Al40Zn dla Q_R=0.6 oraz różnych wartości C_i i C^*

Fig. 4.41. a) Comparison of Zn concentration profiles behind the receding boundary of α phase lamella in Al40Zn alloy for various values Q_R and C_i=5at.%, C^*=29.95at.%Zn. b) Comparison of Zn concentration profiles behind the receding boundary of α phase lamella in Al40Zn alloy for various values C_i, C^* and Q_R=0.6

4.3.3.3. Kryterium stosowalności modelu Z-P

Rysunek 4.42 przedstawia schemat rozkładu stężenia otrzymany w wyniku rozpuszczania na podstawie równań (4.26) i (4.27). Kryterium stosowalności zdefiniowane zostanie następująco: "Tylko te profile stężenia są poprawne, dla których wzbogacenie w drugi składnik uzyskane w $X=0$ i $X=1$ jest kompensowane przez odpowiedni spadek w $X=0.5$". W pierwszym przybliżeniu oznacza to, że obszar poniżej poziomu stężenia C_o powinien być porównywalny do obszaru powyżej C_o, czyli A_1+A_2=B na rys. 4.42.



Rys. 4.42. Schematyczne przedstawienie rozkładu stężenia drugiego składnika za cofającą się granicą płytki fazy α

Fig. 4.42. Schematic view of solute redistribution behind the receding α phase lamella

Warunek ten może być przedstawiony analitycznie poprzez podanie wartości stężenia C_{eq}, dla którego $A_1+A_2=B$. Wymaga to wyliczenia następującej całki:

$$\int_0^1 (C(X) - C_{eq})dx = 0 \tag{4.32}$$

gdzie $C(X)$ określone jest równaniem (4.27). Prowadzi to do następującego wyrażenia:

$$C_{eq} = C_o + \frac{2}{S_\alpha}\left[\frac{B}{Z}\mathrm{tgh}\left(\frac{ZS_\alpha}{2}\right) + a\cdot\frac{\mathrm{tgh}(pS_\alpha/2)}{p(p^2 - Z^2)}\right] \tag{4.33}$$

Przyjmując, że $C_{eq}=C_o$ oraz wykorzystując zależność (4.27d) otrzyma się po przekształceniach wartość stężenia C*

$$C^* = C_o + \frac{a}{(p^2 - Z^2)}\left[1 - \frac{Z\cdot\mathrm{tgh}(pS_\alpha/2)}{p\cdot\mathrm{tgh}(ZS_\alpha/2)}\right] \tag{4.34}$$

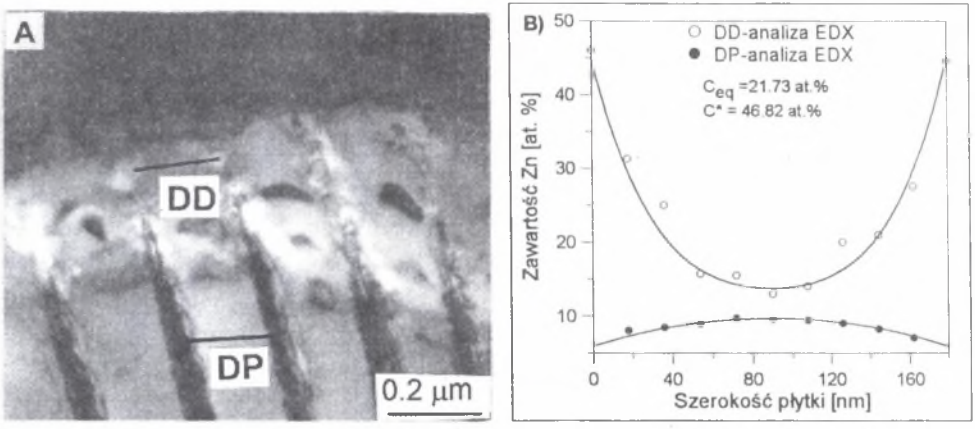
Ponieważ parametry C^* oraz Z związane są równaniem (4.28), wymaga to spełnienia zależności:

$$S_\beta = \frac{2(C_o - C_i)\mathrm{tgh}(pS_\alpha/2)}{pC_\beta} \tag{4.35}$$

4.3.3.4. Weryfikacja eksperymentalna modelu Z-P

Weryfikacji prezentowanego modelu dokonano przy wykorzystaniu wyników badań stopu Al40Zn na próbkach starzonych w temperaturze *400* K i *450* K, a potem rozpuszczanych w temperaturze *570* K oraz starzonych w temperaturze *450* K i rozpuszczanych w temperaturze *560* K. Eksperyment polegał na starzeniu *in situ* w TEM, połączonym z obserwacją video w celu wyznaczenia V_p oraz S_α. Następnie folie ochładzano do temperatury pokojowej, w której dokonywano analizy EDX wewnątrz płytki fazy α. W kolejnym etapie próbkę nagrzewano do temperatury rozpuszczania, rejestrowano na video prędkość cofania się granic komórek V_d, a

następnie folię chłodzono do temperatury pokojowej, aby przeprowadzić analizę EDX za cofającym się frontem DD dla tej samej indywidualnej komórki, dla której wyznaczono wcześniej profil stężenia wewnątrz płytki fazy α. Jest to procedura bardzo skomplikowana i pracochłonna, ale w przekonaniu autora daje największą możliwość uchwycenia i rozpatrywania zjawiska DD jako zdarzenia lokalnego, również w odniesieniu do DP. Otrzymane wyniki pokazano w tabeli 15, a przykładowe rozkłady stężeń na rys. 4.43.



Rys. 4.43. a) Mikrofotografia TEM stopu Al40Zn starzonego w temperaturze 450 K przez okres 10 min, a następnie wygrzewanego w temperaturze 560K przez czas 5 sekund. b) Rozkłady stężenia cynku na przekroju płytki fazy α oraz dla DD za cofającą się granicą płytki fazy α (linie ciągłe)

Fig. 4.43. a) TEM micrograph of Al40Zn alloy aged at 450K for 10 min and subsequently annealed at 560K for 5 sec. b) Zn concentration profiles measured for DP process across the α lamella and for DD process behind the receding boundary of α lamella (soild lines)

Jak można zauważyć (rys. 4.43), zmiany składu chemicznego towarzyszące procesowi DD są kilkakrotnie większe od związanych z tworzeniem płytek faz α i β podczas DP. Maksymalna zmiana składu (dla $X=0$ i $X=1$) wynosi ok. *40%* at., podczas gdy minimalna ($X=0.5$) ok. *5%* at. Świadczy to o dużej skali modulacji składu chemicznego w powstałym roztworze stałym α~. Analiza wyników prezentowanych w tabeli 15 wskazuje, że temperatura rozpuszczania ma decydujący wpływ na C*, a zatem na maksymalną zawartość drugiego składnika w roztworze α~. Jest to potwierdzenie wcześniejszych sugestii autora opartych na jakościowych przesłankach. Natomiast gradient wewnątrz płytki fazy α oddziaływać będzie na "głębokość" oraz kształt profilu za cofającą się płytką fazy α potwierdzając wyniki symulacji komputerowej (rys. 4.38a,b).

Należy zaznaczyć, że nie obserwuje się wyraźnego wpływu temperatury starzenia na charakterystyczne parametry profilu α~. Dowodzi to słuszności traktowania DP i DD jako zjawiska lokalnego, odniesionego do pojedynczego zestawu płytka fazy α/płytka fazy β.

Tabela 15

Dane dla DP i DD uzyskane z badań *in situ* oraz EDX w indywidualnej komórce faz α i β

			Wydzielanie nieciągłe						Rozpuszczanie nieciągłe				
T_d	T_p	Lp.	V_p	S_α	$p \cdot 10^3$	C_i	$C_{av,p}$†	Q_R	S_β	C*	V_d	$Z \cdot 10^2$	$KD_{b,d}\lambda \cdot 10^{-5}$
[K]	[K]		[nm/s]	[nm]	[1/nm]	[at.%]	[at.%]		[nm]	[at.%]	[nm/s]	[1/nm]	[nm^3/s]
560	450	1	127	180	8.13	6.44	8.65	0.22	23.4	46.05	4730	3.23	45.32
		2	300	310	5.98	5.84	8.97	0.32	39.3	46.37	6230	1.93	16.73
		3	427	437	4.76	5.73	9.72	0.37	52.3	47.11	1230	1.48	56.15
570	400	4	86	205	7.73	3.74	6.70	0.25	30.6	44.37	2700	2.48	43.90
		5	121	280	6.30	3.87	7.35	0.29	39.9	43.21	3220	1.82	97.21
		6	57	154	8.81	3.54	5.85	0.19	24.2	42.76	2490	3.03	27.12
	450	7	140	210	7.27	5.85	8.31	0.23	28.0	43.01	3390	2.50	54.24
		8	270	260	6.61	5.72	8.72	0.28	33.6	44.53	4380	2.12	97.45
		9	350	320	5.69	6.12	9.32	0.31	39.5	42.97	9720	1.73	32.48

† Z pomiarów EDX jako *C(X=0.2)*

Otrzymane rezultaty są w bardzo dobrej zgodności z teoretyczną wartością stężenia ***C**** (równanie (4.34)) oraz warunkiem (4.33), że $C_{eq}=C_o$ (tabela 16). Świadczy to o dużej przydatności proponowanych w punkcie 4.3.3.3 kryteriów do oceny procesu rozpuszczania nieciągłego.

Tabela 16

Porównanie obliczonych (teoretycznych) i eksperymentalnych wartości C* oraz C_{eq}

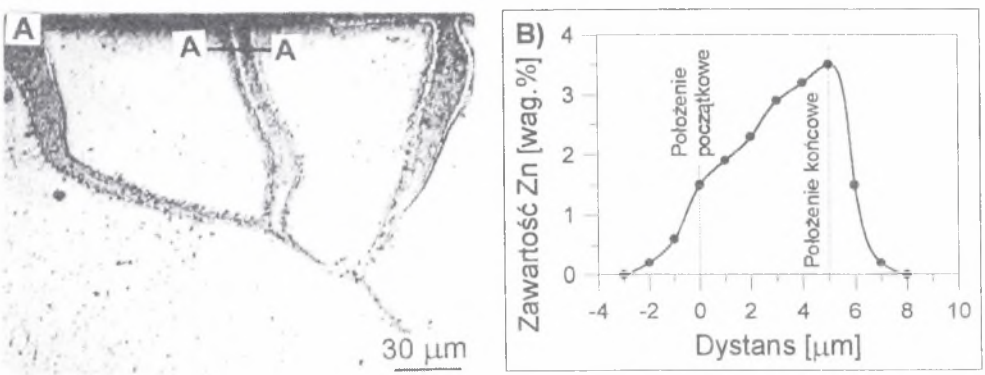
T_d [K]	T_p [K]	Lp.	Stężenie C* [at.%]		Stężenie C_{eq} [at.%]	
			Teoret.	Eksper.	Teoret.	Eksper.
560	450	1	46.82	46.05	21.73	22.0
		2	46.40	46.37	21.99	
		3	47.88	47.11	21.76	
570	400	4	45.11	44.37	21.71	22.0
		5	44.02	43.21	21.69	
		6	43.56	42.76	21.66	
	450	7	43.78	43.01	21.71	22.0
		8	44.54	44.53	22.0	
		9	43.53	42.97	21.79	

4.4. Migracja granic ziarn wymuszona dyfuzją

4.4.1. Morfologia procesu i zmiany składu chemicznego

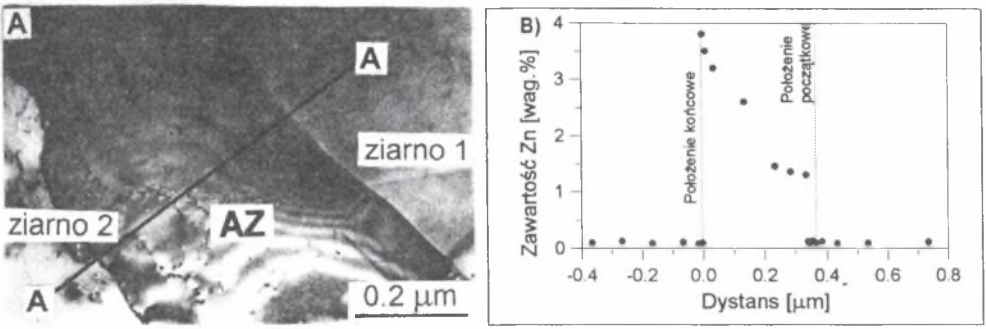
Warunkiem niezbędnym do rozpoczęcia DIGM jest ciągłe dostarczanie drugiego składnika z zewnętrznego źródła do granicy ziarna (GB) substratu. Ilość atomów na migrującej granicy zależeć będzie od dwóch czynników. Pierwszym jest prędkość dyfuzji, która kontroluje przepływ atomów wzdłuż granicy w kierunku do środka próbki. Drugim jest prędkość migracji determinująca strumień atomów w kierunku prostopadłym do granicy. Wzajemny udział obu czynników decyduje o większej ilości drugiego składnika pozostawianej w obszarze objętym DIGM albo większej ilości atomów dyfundujących na dalszy dystans (głębokość) wzdłuż wyjściowej GB.

Zasadniczo stwierdzono dwa charakterystyczne rodzaje DIGM nazwane laminarny i turbulentny. DIGM laminarny (rys. 4.44a) obserwowany był w całym zakresie temperatur wygrzewania (*415-515* K). Charakteryzował się niewielkim dystansem migracji (*10-15* μm) oraz dużą "głębokością" dyfuzji. Taki przebieg może być spowodowany małą prędkością migracji. Wtedy większość atomów nie zostaje wykorzystana do przeskoków prostopadłych poprzez GB, tak że większy strumień może dyfundować wzdłuż granicy na większą odległość. Profil zmian składu chemicznego (rys. 4.44b) jest asymetryczny, co sugeruje, że dyfuzja objętościowa nie odgrywa kluczowej roli podczas DIGM. Tezę tę uzasadnia także nagła zmiana stężenia cynku obserwowana dla wyjściowego i końcowego położenia granicy ziarna. Świadczy ona o braku dyfuzji objętościowej w odległości *1-3* μm od granicy.



Rys. 4.44. a) Przekrój poprzeczny złącza dyfuzyjnego typu A (Zn-Al) wygrzewanego w temperaturze 415K przez okres 10 dni. Widoczny DIGM laminarny na granicach wyjściowych ziaren. b) Rozkład składu chemicznego uzyskany przy pomocy EPMA wzdłuż linii A-A

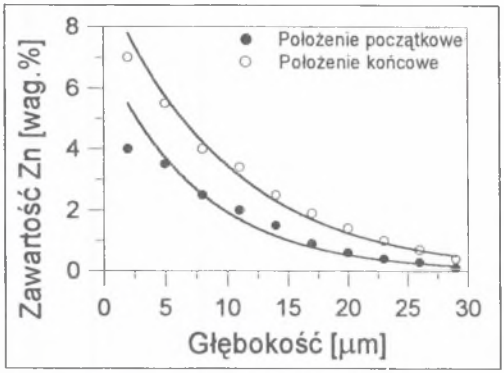
Fig. 4.44. a) Cross-section of an A type diffusion couple (Zn-Al) annealed at 415K for 10 days. The laminar kind of DIGM is visible at original grain boundaries. b) Zn concentration profile made along A-A line



Rys. 4.45. a) Mikrofotografia TEM cienkiej folii wykonanej z przekroju wzdłużnego złącza typu A (Zn-Al) pokazująca proces DIGM po wygrzewaniu w 455K przez 10 dni. AZ - strefa wzbogacona w Zn. b) Rozkład stężenia cynku wzdłuż linii A-A

Fig. 4.45. a) TEM micrograph of thin foil made from oblique section of diffusion couple of A type (Zn-Al) showing DIGM after annealing at 455K for 10 days. AZ-alloyed zone. b) Zn concentration profile made along A-A line

Rysunek 4.45a przedstawia obszar DIGM obserwowany w cienkiej folii w transmisyjnym mikroskopie elektronowym oraz wyniki analizy EDX w kierunku prostopadłym do GB (rys. 4.45b). Należy zaznaczyć, że było bardzo trudno znaleźć odpowiednie miejsce do analizy. Większość rejonów wzbogaconych w cynk miała kształt klina, co stwierdzono w eksperymencie nachylania folii. W takim przypadku otrzymane zawartości cynku były zaniżone na skutek obecności matrycy aluminium poniżej strefy wzbogaconej w dodatek drugiego składnika. Dlatego prezentowany przykład jest jednym z niewielu wyjątków, gdzie analiza mogła być wykonana poprawnie. Można zauważyć ostrą zmianę składu chemicznego dla początkowego i końcowego położenia migrującej granicy potwierdzającą wyniki otrzymane metodą EPMA oraz zmniejszającą zakres potencjalnego oddziaływania dyfuzji objętościowej do około *20* nm. Pewna ilość cynku stwierdzona na zewnątrz strefy wzbogaconej może wynikać z niewielkiej dyfuzji objętościowej tego pierwiastka z warstwy powierzchniowej podczas wygrzewania pary dyfuzyjnej Zn-Al (typ A na rys. 1.1d). Inna przyczyna to duży błąd pomiarowy podczas zbierania spektrum Zn blisko granicy wykrywalności w metodzie EDX. Maksimum zawartości cynku występuje w końcowym położeniu granicy. Oczekuje się, że prowadzić to może do zmniejszenia szybkości migracji, ponieważ proces dyfuzji nie jest wystarczająco szybki, aby umożliwić relaksację sił typu "pinning" działających na GB. Zawartość Zn w początkowym i końcowym położeniu migrującej granicy maleje ze wzrostem dystansu od powierzchni próbki (rys. 4.46), przy czym średnie wzbogacenie wynosi ok. *5%* wagowych.



Rys. 4.46. Zależność zawartości cynku dla początkowego i końcowego położenia granicy od odległości od powierzchni próbki wygrzewanej w temperaturze 415K przez okres 10 dni

Fig. 4.46. Variation of Zn content with depth for initial and final positions of the boundary for the sample annealed at 415K for 10 days

Przedstawione argumenty o stosunkowo wolnym przemieszczaniu się granicy podczas laminarnego DIGM znajdują potwierdzenie w wynikach szybkości (tabela 17). Nawet na powierzchni próbki szybkość DIGM jest znacznie niższa niż dla wydzielania nieciągłego w tym samym zakresie temperatur, a na głębokości 7 μm ulega dalszemu zmniejszeniu.

Tabela 17

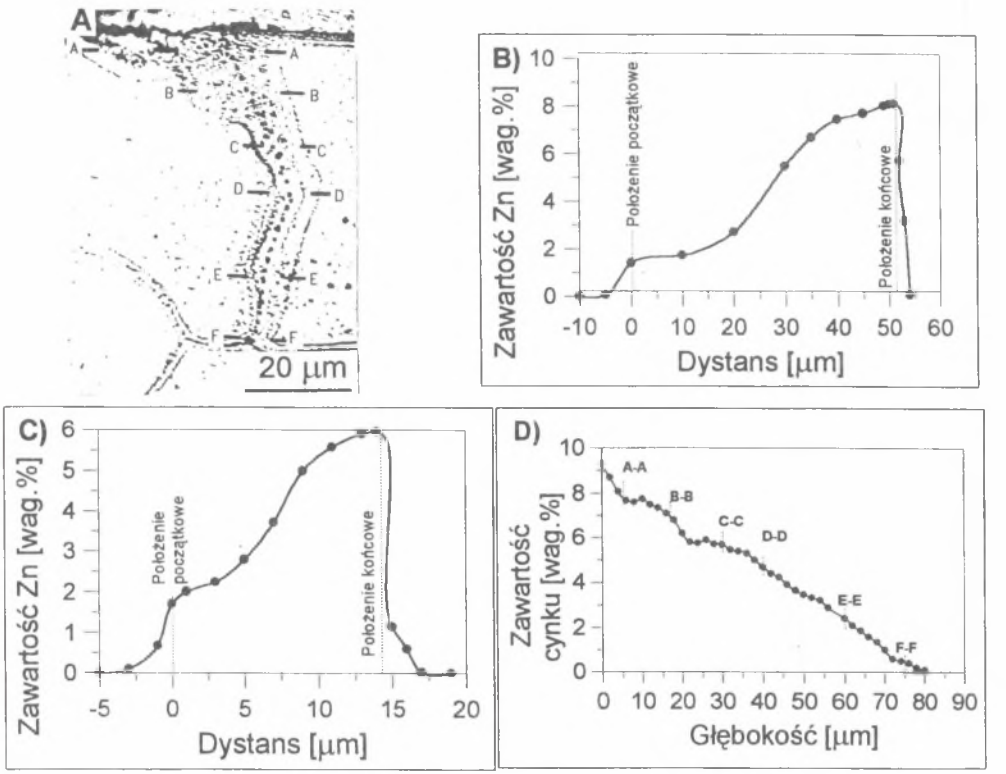
Wartości prędkości procesu DIGM i DP

Temp. [K]	Migracja granic ziarn wymuszona dyfuzją [m/s]		Temp. [K]	Wydzielanie nieciągłe* [m/s]
	na powierzchni	na głębokości 7 μm		
395	$1.01 \cdot 10^{-12}$	-	350	$1.88 \cdot 10^{-9}$
415	$1.34 \cdot 10^{-11}$	$8.24 \cdot 10^{-12}$	375	$1.13 \cdot 10^{-8}$
435	$1.82 \cdot 10^{-11}$	$9.07 \cdot 10^{-12}$	400	$2.41 \cdot 10^{-8}$
455	$3.24 \cdot 10^{-11}$	$1.11 \cdot 10^{-11}$	425	$4.52 \cdot 10^{-8}$
475	$4.63 \cdot 10^{-11}$	$2.27 \cdot 10^{-11}$	450	$1.13 \cdot 10^{-7}$
495	$2.80 \cdot 10^{-11}$	$1.23 \cdot 10^{-11}$	475	$2.36 \cdot 10^{-7}$
515	$1.40 \cdot 10^{-11}$	-	-	-
535	$2.01 \cdot 10^{-12}$	-	-	-

*Na podstawie pomiarów metalograficznych przy użyciu metody Lücka (1975) w pracy (Zięba 1994b).

W temperaturach wyższych od 450K obserwowano w niektórych ziarnach inny rodzaj DIGM nazwany turbulentnym z uwagi na znacznie większy dystans migracji blisko powierzchni próbki (kontaktu ze źródłem atomów drugiego składnika) niż w jej wnętrzu (rys. 4.47a). Należy zaznaczyć, że nie był to efekt wydzielania powierzchniowego, ponieważ próba głębokiego trawienia nie usunęła strefy dalekiej migracji. Jest to raczej wynik zarodkowania nowych wzbogaconych w cynk ziarn w punkcie zetknięcia się granicy ze źródłem. Proces podobny jest

do znanego zjawiska rekrystalizacji wymuszonej dyfuzją (DIR), często towarzyszącego DIGM. Różnica polega na uprzywilejowanym wzroście strefy powierzchniowej na skutek bezpośredniego kontaktu ze źródłem.

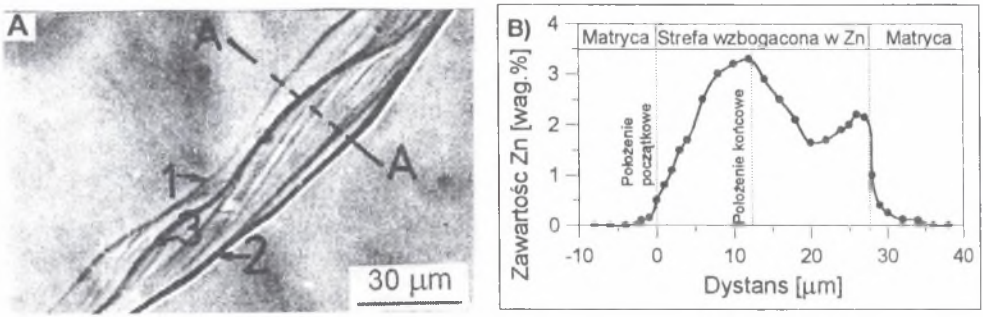


Rys. 4.47. a) Przekrój poprzeczny złącza dyfuzyjnego typu A (Zn-Al) wygrzewanego w temperaturze 455K przez okres 10 dni. Widoczny DIGM turbulentny na granicy ziarna wyjściowego. b) Rozkład składu chemicznego uzyskany za pomocą EPMA wzdłuż linii A-A. c) Rozkład składu chemicznego uzyskany za pomocą EPMA wzdłuż linii D-D. d) Rozkład składu chemicznego uzyskany za pomocą EPMA wzdłuż linii kropkowanej na rys. 4.47a. Oznaczenia A-A, B-B, C-C, D-D, E-E, F-F odpowiadają przekrojom na rys. 4.47a

Fig. 4.47. a) Cross-section of diffusion couple of A type (Zn-Al) annealed at 455K for 10 days. Turbulent DIGM at initial grain boundary is visible. b) Variation of Zn concentration obtained along A-A line using EPMA. c) Variation of Zn concentration obtained along D-D line in Fig. 4.47a using EPMA. d) Variation of Zn concentration obtained along the dotted line using EPMA. Description A-A, B-B, C-C, D-D, E-E, F-F, correspond to sections in Fig. 4.47a

Rysunki 4.47b i 4.47c pokazują zmiany składu chemicznego mierzone odpowiednio w warstwie przypowierzchniowej oraz w odległości *40* μm w obszarze umiarkowanej migracji. Zawartość cynku blisko powierzchni próbki jest *2* razy większa w porównaniu z poprzednim

rodzajem DIGM. Sugeruje to, że siłą pędną wzrostu przy powierzchni jest znacznie większy gradient stężenia cynku (*10%* wag.). Wymusza on szybki rozrost nowego ziarna na granicy ze źródłem, w wyniku czego ograniczona ilość atomów może dyfundować w głąb próbki. Potwierdzają to wyniki analizy EPMA (rys. 4.47d) przeprowadzonej wzdłuż linii kropkowanej na rys. 4.47a. Zauważyć można stały spadek gradientu stężenia Zn do wartości około *0.4%* wag. na głębokości *75* μm. Natomiast charakter zmian zawartości cynku w kierunku poprzecznym do kierunku migracji (rys. 4.47b-c) był taki sam jak podczas laminarnego DIGM. Ponownie maksimum stężenia Zn występowało w końcowym położeniu granicy. Spadek zawartości cynku wzdłuż migrującej granicy prowadzi do zmniejszenia siły pędnej DIGM, tak że dla określonej odległości od powierzchni próbki nie obserwuje się żadnych symptomów procesu. Z rysunku 4.47d wynika, że minimum ΔC_{Zn} konieczne do podtrzymania ruchu granicy wynosi *~0.4%* wag. Nie jest jasne, dlaczego dystans penetracji na rys. 4.47a nie zmniejsza się stopniowo ze wzrostem odległości od powierzchni próbki, a wykazuje ostrą zmianę dla ok. *10* μm i *25* μm. Wyjaśnieniem może być zmiana struktury GB uniemożliwiająca wspinanie dyslokacji granic ziaren zgodnie z modelem podanym przez Baluffi (1981) i Smitha (1981).



Rys. 4.48. a) Mikrofotografia z mikroskopu optycznego pokazująca DIGM na przekroju wzdłużnym w złączu typu A (Zn-Al). Próbka wygrzewana w temperaturze 475K przez okres 24 godzin. Wyjściowa pozycja granicy oznaczona jest 1, maksymalny dystans migracji 2, końcowe położenie granicy 3. b) Rozkład składu chemicznego uzyskany za pomocą EPMA wzdłuż linii A-A

Fig. 4.48. a) Light microscopy micrograph showing DIGM in oblique section of A type diffusion couple (Zn-Al). Sample annealed at 475K for 24 hours. The initial position of the boundary is 1, the maximum migration distance is 2, the final position of the boundary is 3. b) Variation of Zn concentration made along A-A line using EPMA

W niektórych przypadkach po dłuższym czasie wygrzewania obserwuje się inny typ migracji (rys. 4.48a). Granica po początkowym przemieszczeniu z pozycji 1 do 2 zaczyna oscylować, zaznaczając kolejne położenia poprzez znane z rozpuszczania komórkowego "linie ducha". Końcowa pozycja, oznaczona przez 3, odpowiada maksymalnej zawartości cynku (rys.

4.48b). Drugie maksimum odpowiada największemu dystansowi migracji (pozycja 2). Granica przestaje migrować (pozycja 1), ponieważ wzrastający dystans dyfuzji nie pozwala doprowadzać atomów drugiego składnika do frontu reakcji. Wsteczna migracja jest skutkiem tendencji układu do osiągnięcia stanu równowagi w strefie wzbogaconej. Granica działa wtedy jak walec dążąc podczas kolejnych oscylacji do osiągnięcia takiego samego średniego stężenia cynku w strefie wzbogaconej.

4.4.2. Zmiany dyfuzyjności

Badania złącza dyfuzyjnego typu cynk-aluminium o grubości substratu około *1.5* mm wykazały dużą zależność dystansu migracji oraz składu chemicznego strefy wzbogaconej od odległości od powierzchni próbki. Zastosowanie złącza dyfuzyjnego typu cynk-aluminium-cynk (typ B na rys. 1.1d) o grubości warstwy Al około *50* μm powoduje eliminację gradientu drugiego składnika na skutek nakładania się profili stężenia powstających na dwóch przeciwległych powierzchniach próbki. W takim przypadku prędkość migracji V_g staje się niezależna od odległości od powierzchni próbki. Badania autora (Zięba, Pawłowski 1994c) wykazały, że prędkość DIGM w złączu Zn-Al-Zn jest zbliżona do wartości V_g na powierzchni złącza cynk-aluminium (tabela 17). Można więc próbować wyznaczyć dyfuzyjność granic ziaren podczas DIGM w poszczególnych temperaturach wyżarzania. Rysunek 4.49a przedstawia proces DIGM w typowym złączu dyfuzyjnym cynk-aluminium-cynk wygrzewanym w temperaturze *455* K. Towarzyszące temu zmiany koncentracji Zn w kierunku prostopadłym do kierunku migracji wyznaczone za pomocą EPMA pokazano na rys. 4.49b razem z innymi wynikami analizy w zakresie temperatur *415-495* K. Jak wiadomo z rozdziału 1, złącze takie może być traktowane przez analogię do wydzielania nieciągłego jako układ płytek faza β/faza α/faza β. Potwierdza to charakter rozkładu cynku w kształcie litery U. Minimum występuje w środku próbki, ponieważ w przeciwieństwie do DP następuje wzbogacenie wyjściowego materiału w dodatek drugiego składnika. Traktując szerokość warstwy Al pomiędzy naniesioną warstwą cynku jako szerokość próbki, S, można wyznaczyć parametr a_{DG} w równaniu (1.6) stosując taką samą procedurę jak w przypadku DP (punkt 4.1.3), a następnie dyfuzyjność $KD_{b,g}\lambda$ korzystając z wartości V_g zamieszczonych w tabeli 17. Wyniki zamieszczono w tabeli 18.

W przypadku złącza cynk-aluminium dyfuzyjność oblicza się z wyrażenia (1.7) dla próbek masywnych. W tym celu należy przekształcić go do następującej postaci:

$$\log C(X) = \log C_o - \frac{1}{(KD_b\lambda)^{0.5}\ln 10}(V_g)^{0.5}X \qquad (4.36)$$

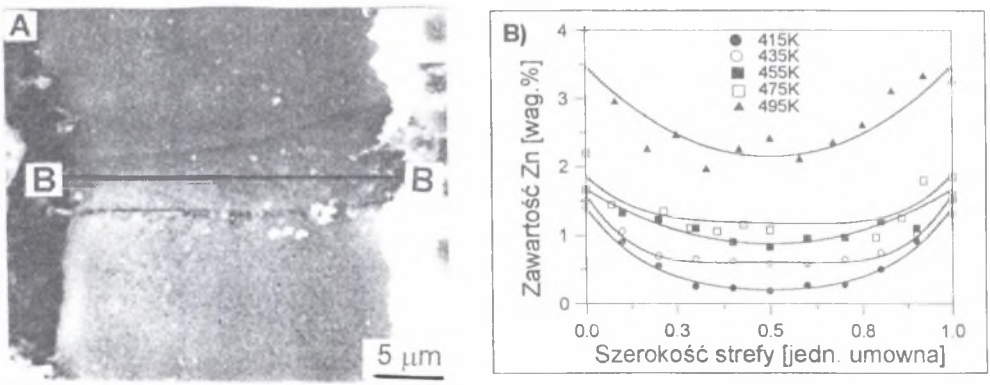
Wtedy $KD_{b,g}\lambda$ stanowi tangens kąta nachylenia zależności $logC(X)=f(X)$, gdzie $C(X)$ oznacza wartości stężenia cynku dla zwiększającej się odległości X od powierzchni próbki

(Zięba Pawłowski 1995g). Uzyskane wartości dyfuzyjności oraz parametru a_{DG} dla obu przypadków przedstawiono w tabeli 18, przy czym a_{DG} dla złącza A obliczono na podstawie średniego stężenia cynku $C_{av,g}$ w strefie wzbogaconej.

Tabela 18

Wartości dyfuzyjności oraz parametru a_{DG} dla procesu DIGM

Temp. [K]	$C_{av,g}$ (złącze A)	a_{DG} (złącze A)	a_{DG} (złącze B)	Dyfuzyjność na granicy ziarna [m^3/s]		D_V/V [m]
				Złącze A	Złącze B	
415	0.48	4.90	27.75	$8.24 \cdot 10^{-23}$	$1.24 \cdot 10^{-22}$	$4.60 \cdot 10^{-11}$
435	1.06	3.86	8.61	$1.15 \cdot 10^{-22}$	$5.81 \cdot 10^{-22}$	$1.62 \cdot 10^{-10}$
455	1.33	1.03	5.09	$5.27 \cdot 10^{-22}$	$1.63 \cdot 10^{-21}$	$3.77 \cdot 10^{-10}$
475	1.9	1.52	4.41	$7.34 \cdot 10^{-22}$	$2.06 \cdot 10^{-21}$	$9.72 \cdot 10^{-10}$
495	2.3	1.35	4.31	$4.46 \cdot 10^{-22}$	$9.36 \cdot 10^{-22}$	$5.32 \cdot 10^{-9}$



Rys. 4.49. a) Mikrofotografia SEM złącza typu B (Zn-Al-Zn) wygrzewanego w 455K przez 10 dni. Analiza EPMA została dokonana wzdłuż linii B-B. b) Rozkłady stężenia cynku wewnątrz strefy DIGM charakterystyczne dla próbek jak na rys 4.49a

Fig. 4.49. a) SEM micrograph of B type sample (Zn-Al-Zn) annealed at 455K for 10 days. EPMA analysis was made along B-B line. b) Zn concentration profiles within DIGM zone typical for samples like this presented in Fig. 4.49a

5. Uogólnienia wynikające z przeprowadzonych badań

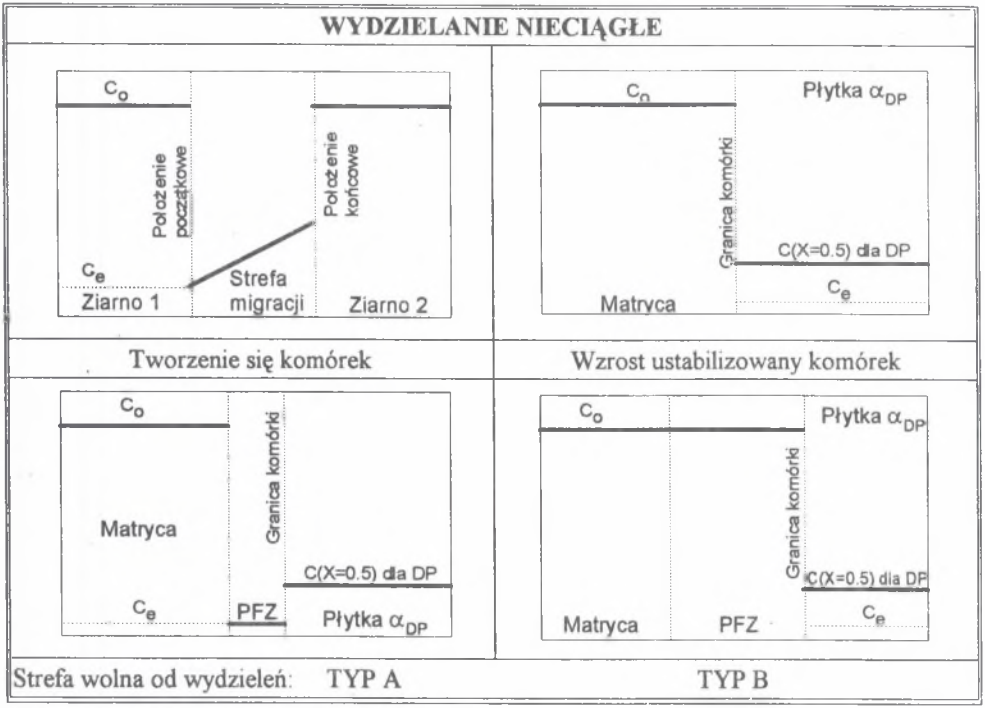
Zastosowanie metod analitycznej mikroskopii elektronowej stworzyło szansę na obserwacje w skali nanometrycznej przebiegu przemian fazowych typu nieciągłego. Wyniki badań przekonywająco pokazują, że cechą wszystkich reakcji jest istnienie skokowej zmiany zawartości drugiego składnika w kierunku równoległym do kierunku migracji granicy, jak również zmian o charakterze ciągłym wewnątrz płytki fazy α w kierunku prostopadłym do kierunku migracji.

Istnienie gradientu składu chemicznego w kierunku równoległym jest niezbędne do zapoczątkowania wydzielania nieciągłego. Wielkość wzbogacenia ma decydujący wpływ na mechanizm tworzenia się płytek fazy β, powstawanie i rozwój strefy wolnej od wydzieleń w trakcie DP, a także rozpoczęcie i rozwój DC, DD oraz DIGM. Należy jednak podkreślić, że metody analizy składu chemicznego stosowane w analitycznej mikroskopii elektronowej (EDX, EELS) nie pozwalają wyznaczyć zawartości drugiego składnika dokładnie w granicy migrującego frontu przemiany nieciągłej. Podawane wartości (Budai i inni 1979) szerokości granicy ziarna wyznaczone przy zastosowaniu mikroskopii polowo-jonowej wynoszą od *~0.8* nm dla złota do *7* nm dla materiałów ceramicznych, podczas gdy z systematycznych badań przeprowadzonych przez autora (Zięba 1996a) wynika, że nawet przy zastosowaniu skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego najnowszej generacji (VG HB 501) ze źródłem elektronów w postaci działa polowego jonowego minimalny obszar analizy wynosił około *7* nm. Jednakże otrzymano bardzo ważną informację z tego typu badań: przy zachowaniu zasad analizy podanych w punkcie 3.3.2 uzyskany profil był symetryczny względem płaszczyzny granicy, co wyklucza występowanie dyfuzji objętościowej. Dlatego też można sformułować wniosek, iż redystrybucja drugiego składnika podczas przemian fazowych typu nieciągłego odbywa się na granicy migrującego frontu.

Skala zmian zawartości drugiego składnika na migrującej granicy zależna jest od typu reakcji, a w przypadku DP także od czasu. Ilustracją tego jest rys. 5.1. Można zauważyć, że w okresie zarodkowania wydzieleń nieciągłych rozkład stężenia wewnątrz strefy objętej migracją nie jest jednolity wykazując charakterystyczny pik w miejscu końcowego położenia granicy, podczas gdy w położeniu początkowym stężenie odpowiada wartości równowagowej C_e. Po okresie wzrostu nieustabilizowanego rozkład stężenia przyjmuje postać właściwą dla następnego stadium, tj. wzrostu ustabilizowanego komórek, przy czym maksymalne stężenie w płytce fazy α jest mniejsze od odpowiadającego końcowemu położeniu granicy w okresie zarodkowania[3]. Pewną modyfikację rozkładu stężenia wprowadza pojawienie się strefy wolnej od wydzieleń (PFZ) przed frontem DP. Jeśli wewnątrz PFZ zawartość drugiego składnika jest

[3] Pokazywane schematy odnoszą się do rozkładów symetrycznych i odpowiadają szerokości umownej X=0.5, ponieważ obszar analizy EDX zwykle nie przekracza 0.1 S_α.

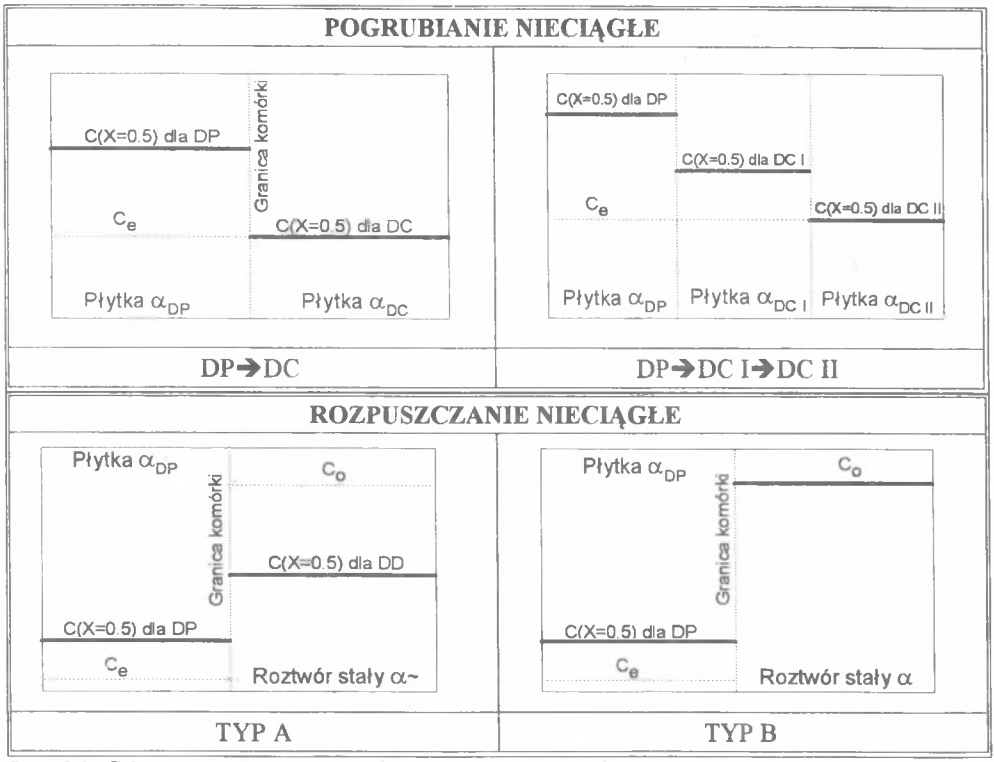
mniejsza niż w płytce fazy α, jest to oznaką, że wzrost takiej komórki może ulec zatrzymaniu lub już uległ zatrzymaniu, o czym rozstrzyga obserwacja *in situ* w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Oznaką zatrzymania wzrostu jest także wartość stężenia bliska C_e w PFZ. Gdy stężenie wewnątrz PFZ nie różni się od tego w matrycy (osnowie), to jest to efekt rozpuszczania się wydzieleń istniejących przed frontem DP. Znajomość rozkładu stężenia w kierunku równoległym do kierunku migracji pozwala na wyznaczenie parametru a_{DP} z równania (1.2) po przyjęciu $X=0.5$.



Rys. 5.1. Schematy zmian stężenia drugiego składnika podczas wydzielania nieciągłego w kierunku równoległym do kierunku migracji

Fig. 5.1. Schemes of solute concentration profiles for discontinuous precipitation in the direction parallel to direction of migration

Gradient stężenia drugiego składnika na migrującej granicy komórek α/α^o stwierdzony podczas pogrubiania nieciągłego (rys. 5.2) jest około dwukrotnie mniejszy niż obserwowany dla DP. Każdy proces pogrubiania nieciągłego prowadzi w ostateczności do ustalenia się wartości stężenia C_e. Sposób dojścia do tego stanu może być bezpośredni jako DP→DC lub dwustopniowy poprzez sekwencję DP→DC I→DC II, co ilustrują przykłady na rys. 5.2.



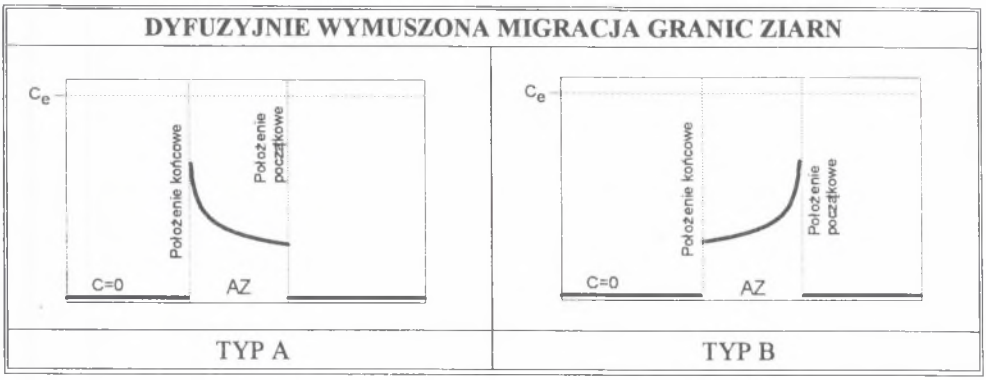
Rys. 5.2. Schematy zmian stężenia drugiego składnika podczas pogrubiania i rozpuszczania nieciągłego w kierunku równoległym do kierunku migracji

Fig. 5.2. Schemes of solute concentration profiles for discontinuous coarsening and dissolution in the direction parallel to direction of migration

Dla rozpuszczania nieciągłego (rys. 5.2) można wyróżnić dwa typy zmian zawartości drugiego składnika w kierunku równoległym do kierunku migracji. Typ A charakteryzuje się stosunkowo niewielkim skokiem stężenia dla $X=0.5$, mniejszym niż w przypadku obszarów równoległych DP. Należy zaznaczyć, że ze względu na znaczne różnice stężeń w nowo powstałym roztworze stałym α~, skok będzie się zwiększać osiągając maksymalne wartości dla $X=0$ i $X=1$, dużo większe niż różnica C_o-$C(X=0.5)$. Profil składu chemicznego w typie B jest praktycznie taki sam jak dla wzrostu obszarów równoległych DP, zarówno ze względu na kształt, jak i wartości stężeń.

W oparciu o pomiary EDX przeprowadzone dla dyfuzyjnie wymuszonej migracji granic ziaren można wyróżnić również dwa przypadki zilustrowane na rys. 5.3. Typ A, obserwowany w układzie Al-Zn, charakteryzuje się występowaniem ostrego maksimum w końcowym położeniu granicy, co stanowi podobieństwo do schematu proponowanego dla procesu zarodkowania DP (rys. 5.1). Jednakże, w porównaniu do DP nie jest to zubożenie w drugi składnik, ale wzbogacenie, a różnice stężeń pomiędzy matrycą a strefą wzbogaconą (AZ) odpowiadają

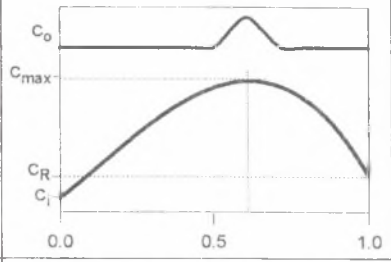
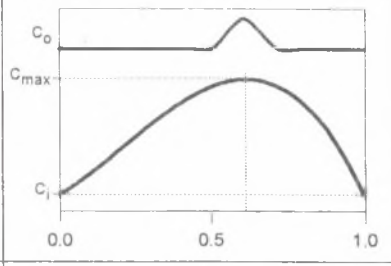
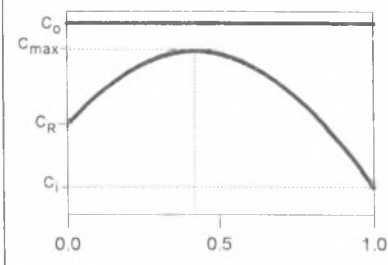
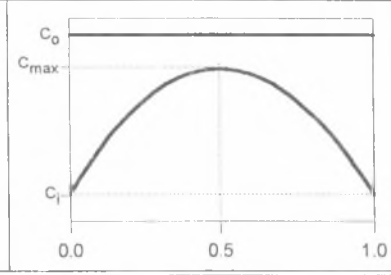
procesowi DC. Typ B jest lustrzanym odbiciem typu A, ponieważ makymalna wartość stężenia występuje w położeniu początkowym granicy. Typ ten obserwowany był przez Pana i Baluffiego (1982) dla układu Au-Cu oraz Liu, Miller, Aust (1989) dla układu Cu-Ni. Różnice wynikają prawdopodobnie ze zmian struktury granicy ziarna podczas migracji.



Rys. 5.3. Schematy zmian stężenia drugiego składnika podczas dyfuzyjnie wymuszonej migracji granic ziarn w kierunku równoległym do kierunku migracji
Fig. 5.3. Schemes of solute concentration profiles for diffusion induced grain boundary migration in the direction parallel to direction of migration

Istnienie gradientu składu chemicznego w kierunku prostopadłym do kierunku migracji frontu determinuje okres wzrostu ustabilizowanego podczas DP, w tym takie jego cechy jak: rozgałęzianie się płytek fazy β lub zarodkowanie nowych na migrującym froncie DP, zmiany kierunku wzrostu, zmiany kształtu granicy komórek czy też zjawisko migracji typu "ruch-spoczynek". Nadmiar zawartości drugiego składnika istniejący wewnątrz płytek fazy α ma istotny wpływ na zapoczątkowanie i kinetykę procesu rozpuszczania struktury komórkowej. Wreszcie zmiany zawartości drugiego składnika są niezbędne do zapoczątkowania oraz rozwoju procesu DC i DIGM.

Na podstawie przeprowadzonych badań można dokonać klasyfikacji typowych kształtów profili stężenia drugiego składnika w kierunku prostopadłym do kierunku migracji granicy. Dla wydzielania nieciągłego można wyróżnić cztery podstawowe przypadki przedstawione schematycznie na rys. 5.4. Typy A1 oraz A2 są najbardziej skomplikowanymi przykładami, w których stężenie w matrycy nie jest stałe i charakteryzuje się występowaniem lokalnego zaburzenia składu (wzbogacenia), które można opisać szeregiem Fouriera. Taka perturbacja prowadzić może do asymetryczności profilu zarówno pod względem położenia C_{max}, jak i wartości stężenia w punktach granicznych dla $X=0$ i $X=1$ (typ A1) lub tylko pod względem położenia C_{max} (typ A2). Tak znaczna perturbacja składu w matrycy jest niezbędna dla procesu wtórnego zarodkowania fazy β na migrującej granicy α/α°.

Typ	Profil	Równanie	Proces
A1		**Równanie dyfuzji**-*Równanie (4.1)* $D_{bp}\lambda\frac{d^2C_b}{dX^2} - V_p\,[C(X) - C_o - g(X)] = 0$ **Zakłócenie przed frontem wyrażone szeregiem Fouriera** *Równanie (4.2)* $g(X) = h \cdot \sum_{n=0}^{N} b_n \cos(n\pi X)$	Zarodkowanie wtórne płytki fazy β, Niektóre przypadki związane z ekstremalnie dużą zmianą kształtu migrującej granicy α/α^o
A2		Typ A1 $C(X=0)\neq C(X=1)$ Typ A2 $C(X=0)=C(X=1)$ $C(X) = A\exp(X\sqrt{a_{DP}}) + B\exp\left(-X\sqrt{a_{DP}}\right) + C_o$ $+ k(X, a_{DP})$ gdzie $k(X, a_{DP}) = a_{DP}\sum_{n=0}^{N}\frac{b_n\cos(n\pi X)}{a_{DP} + (n\pi)^2}$ *Równania (4.4-4.7)*	
B		**Brak zakłócenia przed frontem** $g(X)=0$ dla $X\in\langle 0,1\rangle$ 1. $C(X=1)=C_i$ $X=k$ $dC/dX=0$ - *Równanie (4.8)* $C(X) = (C_i - C_o)\frac{\cosh\left(\sqrt{a_{DP}}(X-k)\right)}{\cosh\left(k\sqrt{a_{DP}}\right)} + C_o$ 2. $C(X=0)=C_R$ $C(X=1)=C_i$ $C_R\neq C_i$ - *Równanie (4.9)*	Rozgałęzianie się i zmiana kierunku wzrostu płytek fazy β
$C(X) = C_o - \frac{\exp^{(1-X)\cdot\sqrt{a_{DP}}}\left(C_R - C_o - (C_i - C_o)\cdot\exp^{\sqrt{a_{DP}}}\right)}{1-\exp^{2\cdot\sqrt{a_{DP}}}} + \frac{\exp^{X\cdot\sqrt{a_{DP}}}\left(C_o - C_i + (C_R - C_o)\cdot\exp^{\sqrt{a_{DP}}}\right)}{-1+\exp^{2\cdot\sqrt{a_{DP}}}}$			
C		**Brak zakłócenia przed frontem** $g(X)=C_o=const$ dla $X\in\langle 0,1\rangle$ $C(X=0)=C(X=1)=C_i$ $C(X) = (C_e - C_o)\frac{\cosh\left((X-0.5)\sqrt{a_{DP}}\right)}{\cosh\left(\sqrt{a_{DP}}/2\right)} + C_o$ *Równanie (1.2)*	Wzrost obszarów równoległych

Rys. 5.4. Schematy profili zmian zawartości drugiego składnika wewnątrz płytki fazy α_{DP} dla wydzielania nieciągłego

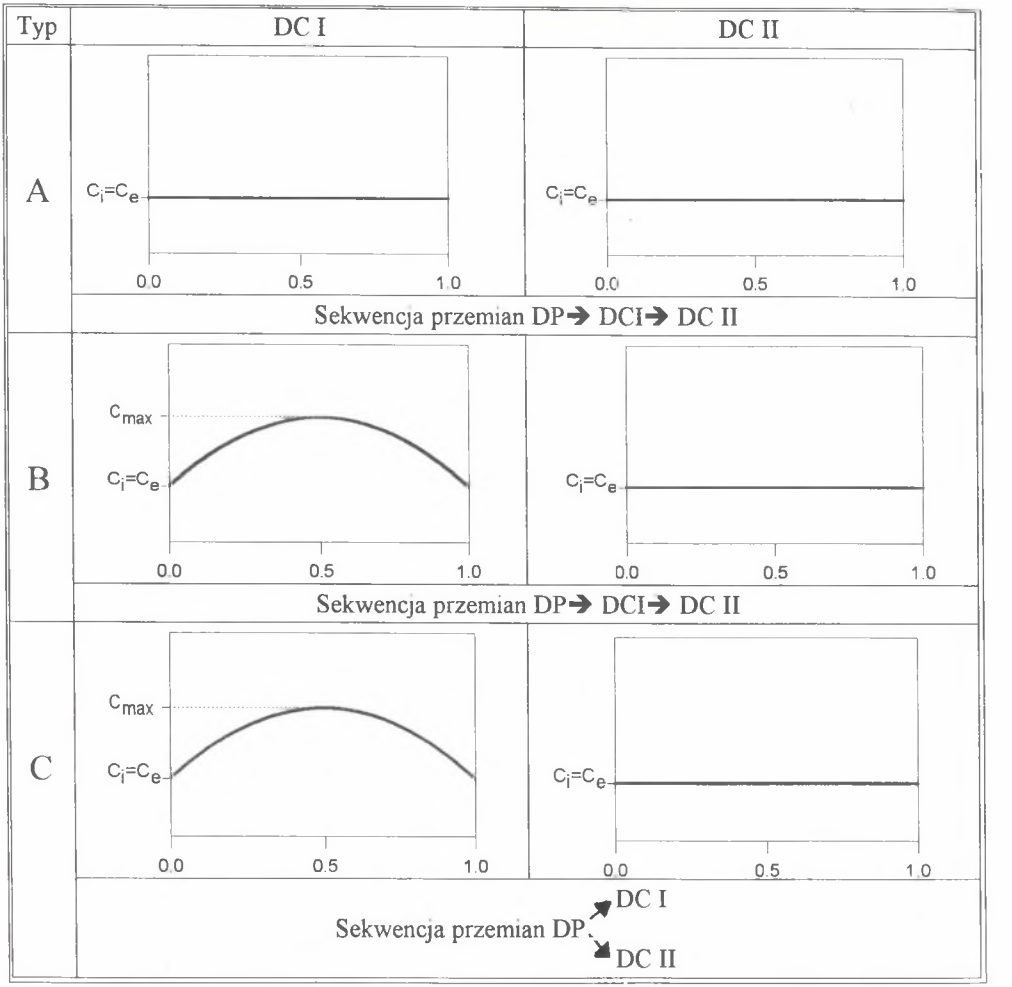
Fig. 5.4. Schemes of solute concentration profiles across the α_{DP} lamella for discontinuous precipitation

Należy zaznaczyć, że perturbacja składu musi osiągnąć pewną krytyczną wielkość, zależną od stanu dynamicznego elementarnej komórki, aby nastąpiła zmiana profilu z symetrycznego na asymetryczny. W przeciwnym przypadku układ sam koryguje warunki wzrostu poprzez niewielką zmianę kształtu granicy. Typ B obserwowano dla zmiany kierunku wzrostu oraz rozgałęziania płytek fazy β. Ponieważ wiąże się to z oddziaływaniem dodatkowych czynników, jak modyfikacja zależności krystalograficznych pomiędzy matrycą (osnową) a płytkami α i β, nie obserwowano perturbacji składu przed frontem wydzieleń nieciągłych i stężenie w matrycy było równe $C_o=const$. Wzrost niezakłócony, charakterystyczny dla obszarów równoległych o stałej szerokości płytki fazy α, odpowiada typowi C, czyli profilowi symetrycznemu z C_{max} w środku płytki fazy α i stężeniu w matrycy $C_o=const$.

Każdy z prezentowanych na rys. 5.4 przykładów może być opisany poprzez zaproponowane w pracy rozwiązania równania dyfuzji Cahna. Pozwalają one na badanie zmian parametru ***a*** oraz obliczenie dyfuzyjności procesu. Wyjściowe jest ogólne równanie uwzględniające pojawienie się miejscowego wzbogacenia w drugi składnik w matrycy w postaci funkcji ***g(X)*** (równanie (4.4)). Jeśli przyjmie się, że $g(X)=0$ oraz dodatkowo $C_i(X=0)\neq C_i(X=1)$, wówczas otrzyma się wyrażenie (4.8) lub (4.9) słuszne dla przypadku rozgałęziania płytek fazy β, a także zmian kierunku wzrostu. Dla przypadku $C_i(X=0)=C_i(X=1)$ rozkład stężenia jest symetryczny. Prowadząc dodatkowo analizę w różnej odległości od frontu DP dla wzrostu obszarów równoległych (typ C) można wnioskować o tym, czy migracja granicy ma charakter ciągły, czy też jest to przemieszczanie typu ruch-spoczynek. Wszystkie obserwacje świadczą o złożoności procesów redystrybucji atomów drugiego składnika w trakcie tworzenia się i wzrostu wydzieleń komórkowych, czego konsekwencją są chwilowe zmiany dyfuzyjności na migrującym froncie wydzieleń nieciągłych.

Rysunek 5.5 przedstawia zestawienie charakterystycznych kształtów profili stężenia drugiego składnika wewnątrz płytki fazy α_{DC} występujących podczas reakcji pogrubiania nieciągłego. Typ A charakteryzuje się tym, że siłą pędną dla DCI jest suma zmian chemicznej energii swobodnej niewykorzystanej w procesie DP oraz swobodnej energii powierzchniowej wynikającej ze zmiany całkowitej powierzchni granicy międzyfazowych α/β podczas przejścia DP→DC I. Natomiast dla DC II występuje tylko energia swobodna powierzchniowa. Taki charakter zmian stężenia drugiego składnika stwierdzono w stopie Ni4Sn i Al40Zn. Typ B występował w stopach Co32W i Co15Mo. Obserwowany w tym przypadku profil stężenia jest stosunkowo nieduży, tak że C_{max} dla DC I jest dużo mniejsze od C_{max} dla DP (rys. 5.4). Jednakże istnienie takiego profilu stanowi wystarczający dowód na stwierdzenie, że siła pędna dla DC II zawiera również człon chemiczny. Ostatni przykład (typ C) ilustruje możliwość wystąpienia równolegle dwóch typów pogrubiania nieciągłego, jakie zanotowano w stopie Co13Al. Należy oczekiwać, że konsekwencją istnienia profilu składu chemicznego po zakończeniu reakcji DCI będzie dalsza przemiana w DC II o stężeniu równowagowym C_e na całym przekroju płytki fazy α. W odróżnieniu od profili charakterystycznych dla DP, wartości stężenia drugiego

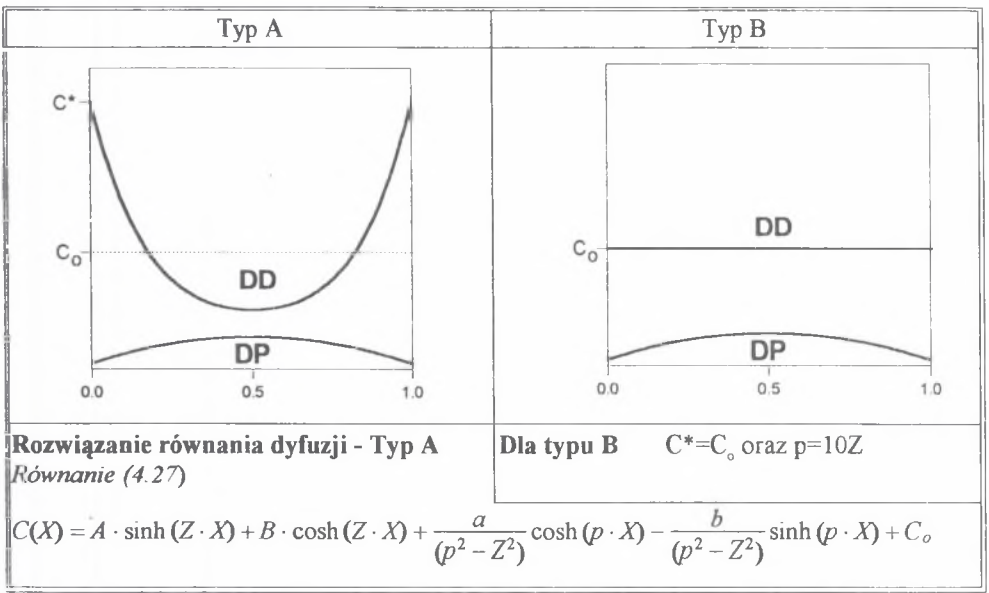
składnika wewnątrz płytki fazy α_{DC} odpowiadają zawsze C_e dla $X=0$ i $X=1$. Jakkolwiek nie można przedstawić rozwiązania równania dyfuzji Cahna dla reakcji DC, to jednak zaproponowana w pracy procedura pozwala na wyznaczenie współczynnika a_{DC} dla pogrubiania nieciągłego, umożliwiając tym samym porównanie efektów kinetycznych DP i DC.



Rys. 5.5. Schematy profili zmian zawartości drugiego składnika wewnątrz płytki fazy α_{DC} dla pogrubiania nieciągłego

Fig. 5.5. Schemes of solute concentration profiles across the α_{DC} lamella for discontinuous coarsening

Rysunek 5.6 przedstawia schematy rozkładów zawartości drugiego składnika obserwowane w trakcie rozpuszczania nieciągłego za cofającą się granicą płytki fazy α_{DP}. Wyróżnić można dwa przypadki. Typ A prowadzi do powstania niejednorodnego roztworu stałego α~, co przejawia się fluktuacjami składu o kształcie odwrotnym niż dla DP, symetrycznego z maksimum dla $X=0$ i $X=1$. Zakres zmian zawartości drugiego składnika otrzymany w wyniku DD jest znacznie większy w porównaniu do DP i - jak to stwierdzono w paragrafie 4.3.3.4 - zależy od takich czynników, jak charakter rozkładu drugiego składnika wewnątrz płytki fazy α_{DP} czy temperatura rozpuszczania. W typie B otrzymuje się bezpośrednio stężenie drugiego składnika odpowiadające C_o. Decydujące znaczenie mają tutaj zjawiska powierzchniowe dając tym samym pewną analogię do reakcji DC I→DC II (typ A i B na rys. 5.5). W tym przypadku rozwiązanie równania dyfuzji uwzględnia warunek $C^*=C_o$ oraz $p \approx 10Z$.



Rozwiązanie równania dyfuzji - Typ A *Równanie (4.27)*

$$C(X) = A \cdot \sinh(Z \cdot X) + B \cdot \cosh(Z \cdot X) + \frac{a}{(p^2 - Z^2)} \cosh(p \cdot X) - \frac{b}{(p^2 - Z^2)} \sinh(p \cdot X) + C_o$$

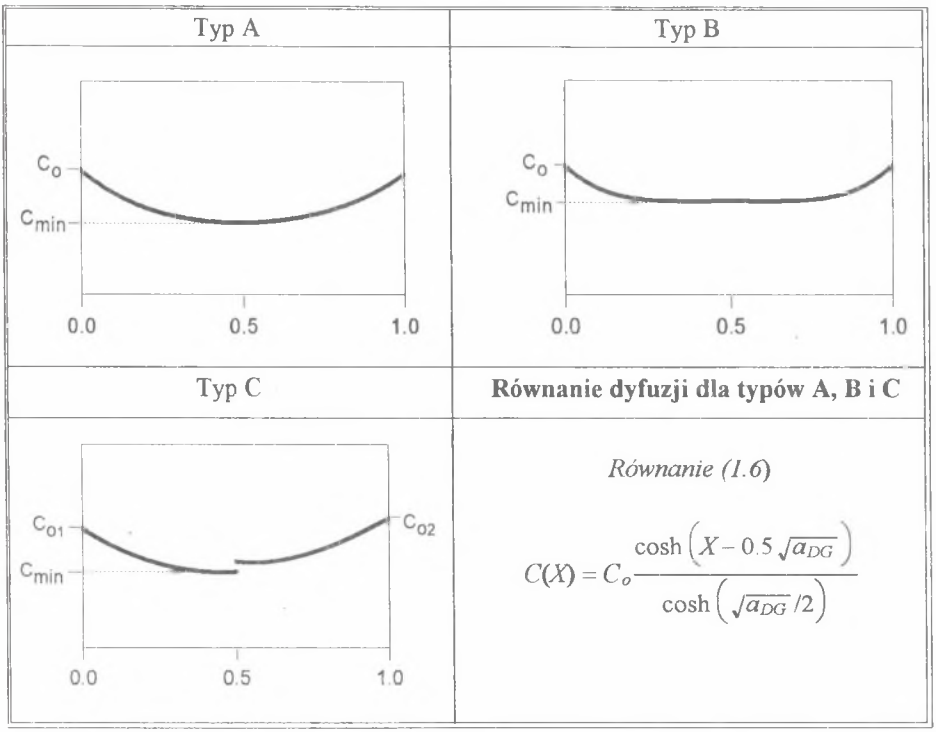
Dla typu B $C^*=C_o$ oraz $p=10Z$

Rys. 5.6. Schematy profili zmian zawartości drugiego składnika za cofającą się granicą płytki fazy α_{DP} podczas rozpuszczania nieciągłego

Fig. 5.6. Schemes of solute concentration profiles behind the receding boundary of the α_{DP} lamella during discontinuous dissolution

Przedstawione na rys. 5.7 profile zawartości drugiego składnika otrzymane na przekroju poprzecznym strefy objętej DIGM mają również podobny przebieg jak dla DD. Zasadniczą różnicą jest zakres pomiędzy C_{max} i C_{min}, który dla DIGM jest 10-20 razy mniejszy, co odpowiada równocześnie w przybliżeniu zmianom typowym dla DC (typ B i C na rys. 5.5). Kształt poszczególnych typów profili wynika z efektywności dostarczania drugiego składnika, a zatem

ilości atomów na migrującej granicy. Problem ten przedstawiony był szerzej w punkcie 4.4.1. W ten sposób typ A odpowiada sytuacji, gdy ilość dostarczanych atomów (prędkość dyfuzji) oraz prędkość migracji są stosunkowo duże. Typ B jest charakterystyczny dla niskich temperatur wyżarzania złącza dyfuzyjnego. Wówczas gradient stężenia (C_o-C_{min} dla typu B jest mniejszy niż C_o-C_{min} dla typu A) i szybkość migracji są mniejsze, co sprzyja bardziej równomiernemu rozprowadzeniu drugiego składnika wzdłuż przekroju strefy objętej DIGM. Typ C ilustruje sytuację, kiedy różna jest efektywność źródła metalu B dla obu powierzchni metalu A w złączu metal B-metal A-metal B na skutek na przykład niejednakowej przyczepności do podkładki. Dodatkowym czynnikiem może być położenie granicy względem źródła.



Rys. 5.7. Schematy profili zmian zawartości drugiego składnika w obszarze objętym DIGM. Przekrój poprzeczny złącza dyfuzyjnego metal B-metal A-metal B

Fig. 5.7. Schemes of solute concentration profiles in alloyed zone after DIGM. Cross-section of the diffusion couple metal B-metal A-metal B

Uzyskane w pracy wyniki świadczą o tym, że istnieje potrzeba powiązania wszystkich czterech reakcji nieciągłych jednym uniwersalnym parametrem, który, wynikając ze zmian stężenia drugiego dodatku w kierunku prostopadłym do kierunku migracji, dostarczałby

informacji o kinetyce reakcji. W ten sposób podane kryterium pozwalałoby porównać rolę dyfuzji podczas DP, DC, DD i DIGM. Jak to wynika z zaprezentowanych rezultatów badań, taką rolę powinien spełnić parametr a będący miarą względnej dyfuzyjności migrującej granicy[4]. Zmiany wielkości parametru a rzutują na obraz danej przemiany oraz na wartość dyfuzyjności, $KD_{b,m}\lambda$[5]. Pierwszą próbą takiego podejścia było powiązanie zmian parametru a z temperaturą procesu (Pawłowski, Zięba (1993b), Pawłowski (1995)). Jednakże dotyczyło ono zasadniczo reakcji nieciągłych rozpatrywanych jako proces globalny, a nie w odniesieniu do indywidualnej komórki.

Nie mniej ważny, obok parametru kinetycznego, jest parametr energetyczny związany ze zmianą zawartości drugiego składnika w substratach i produktach reakcji. Zmianę tę można wyrazić średnim spadkiem lub wzrostem przesycenia drugim składnikiem w porównaniu ze stanem wyjściowym. Dopiero sprzężenie obu parametrów: kinetycznego i energetycznego pozwoli na kompleksową analizę czterech podstawowych reakcji na migrujących granicach.

Najszerszą ocenę zmian parametru a można przeprowadzić dla przypadku DP. Wyrażając lokalny spadek przesycenia jako $Q_p=(C_o-C(X))/(C_o-C_e)$ łatwo zauważyć (rys. 4.31), że wartości parametru powinny zawierać się w przedziale od 0.1 (odpowiada to $Q_p=0.99$) do 100, co odpowiada wartości $Q_p \approx 0.02$. Te dwa graniczne przypadki reprezentują sytuacje, gdy:

- stężenie drugiego składnika w powstających koloniach płytek faz α i β odpowiada stanowi równowagi i niemożliwości wystąpienia pogrubiania nieciągłego,
- powstałe na granicy ziarna płytki fazy β nie posiadają wystarczającej siły pędnej do wzrostu.

W rzeczywistości realne wartości parametru a_{DP} zawierają się w granicach od 0.5 do 25 (Zięba 1992b, 1994b), przy czym wyższe wartości odnoszą się do wyników badań metodą rentgenowskiej analizy fazowej w oparciu o $C_{av,p}$ i równanie (2.1). Wyniki uzyskane metodą EDX lub EELS rzadko osiągają $a_{DP}=8\text{-}10$.

Jak to wynika z pomiarów EDX wewnątrz płytek fazy α_{DC}, stężenie drugiego składnika jest bliskie równowagowemu. Zaproponowana metoda pozwala na pośrednią ocenę parametru a_{DC} poprzez czynnik korygujący f. Otrzymane wartości są niższe niż dla procesu DP, co dobrze koresponduje z tendencją układu do uzyskania stanu równowagi. Natomiast spadek przesycenia Q_{DC} wyrażony przez analogię do DP jako:

$$Q_c = \frac{C_o - C_{av,c}}{C_o - C_e} \tag{5.1}$$

gdzie $C_{av,c}$ jest średnią zawartością drugiego składnika w płytce α_{DC}, jest bliski 1, w szczególności w stopie Al40Zn.

---

[4] Będzie to a_{DP}, a_{DC}, a_{DG} zdefiniowane wcześniej oraz ich ekwiwalent dla DD.

[5] Indeks m oznacza migrującą granicę i odpowiada p dla DP, c dla DC, d dla DD, g dla DIGM.

W przypadku rozpuszczania nieciągłego wyjściowy układ jednostkowy płytek faz α i β należy podzielić na dwie części. Płytka fazy β posiada nadmiar drugiego składnika w porównaniu ze stanem równowagi odpowiadającym danej temperaturze rozpuszczania. Natomiast zawartość drugiego składnika w płytce fazy α, jakkolwiek większa od stanu równowagi w temperaturze starzenia, jest mniejsza od stanu równowagi w temperaturze rozpuszczania. Zatem proces DD prowadzić będzie do wzrostu zawartości drugiego składnika w miejscu, gdzie uprzednio była faza α oraz do jej spadku w miejscu, gdzie istniała faza β. Zostało to potwierdzone zarówno przez dokonanie symulacji rozkładów stężenia drugiego składnika z równania Z-P (wyrażenie 4.27), jak i wynikami pomiarów EDX. Należy podkreślić, że rozwiązanie równania dyfuzji dla procesu DD nie zawiera *explicite* parametru a_{DD}, a jedynie wielkość Z wyrażoną równaniem (4.27f). Łatwo jednak zauważyć, że Z i a_{DD} związane są zależnością:

$$a_{DD} = Z^2(S_\alpha)^2 \tag{5.2}$$

gdzie S_α jest szerokością płytki fazy α.

Tak więc można wyznaczyć a_{DD}, pod warunkiem że znane będzie stężenie drugiego składnika C^* za cofającym się wierzchołkiem płytki fazy β. Uzyskane wartości na podstawie danych w tabeli 15 są kilka razy większe od uzyskanych dla procesu DP. Wynika to ze znacznie większych modulacji składu chemicznego w roztworze stałym α~.

Pomiary EDX wykazały, że powstający w wyniku DD roztwór stały α~ jest daleki od stanu równowagi charakterystycznego dla danej temperatury rozpuszczania. Zatem stopień przesycenia, Q_d, będzie niższy od jedności. Na podstawie rys. 4.43b można zapisać następującą zależność na Q_d:

$$Q_d = \int_0^{S_\alpha} \frac{C(X) - C_{av,p}}{C^* - C_{av,p}} dX \tag{5.3}$$

gdzie $C(X)$ wyrażone jest równaniem (4.27). Przyjęcie średniej wartości stężenia, $C_{av,p}$ jest pewnym uproszczeniem, ale uzasadnionym z uwagi na znacznie mniejszą skalę zmian zawartości drugiego składnika wewnątrz płytki fazy α w porównaniu z modulacjami składu w roztworze stałym α~. Całkowanie równania (5.3) prowadzi do następującego wyrażenia:

$$Q_d = \frac{1}{(C^* - C_{av,p})} \frac{A \cdot \cosh(Z \cdot S_\alpha)}{Z \cdot S_\alpha} - \frac{A}{Z \cdot S_\alpha} + \frac{B \cdot \cosh(Z \cdot S_\alpha)}{Z \cdot S_\alpha} - \frac{B}{Z \cdot S_\alpha} +$$

$$+ \frac{a \cdot \sinh(p \cdot S_\alpha)}{p \cdot (p^2 - Z^2)} - \frac{b \cdot \cosh(p \cdot S_\alpha)}{p \cdot (p^2 - Z^2)} + \frac{b}{p \cdot (p^2 - Z^2)} + C_o - C_{av,p} \tag{5.4}$$

Zmiany parametru a_{DG} podczas dyfuzyjnie wymuszonej migracji granic ziaren (równanie (1.6)) należy analizować biorąc pod uwagę, że proces ten może prowadzić do wzrostu zawartości drugiego składnika lub jego spadku. Mało prawdopodobna jest sytuacja, kiedy stopień

wzbogacenia w złączu dyfuzyjnym metal A-metal B byłby równy *100%*. Oznaczałoby to zawartość drugiego składnika w obszarze DIGM odpowiadającą czystemu metalowi B. Jeśli potraktuje się typowe złącze dyfuzyjne metal B-metal A-metal B jako odpowiednik elementarnej komórki DP, to znormalizowaną średnią zmian przesycenia w obszarze objętym DIGM wyrazić można całką:

$$Q_g = \int_0^1 \frac{C(X)}{C_o} dX = \int_0^1 \frac{\cosh((X-0.5)\sqrt{a_{DG}})}{\cosh\left(\sqrt{a_{DG}}/2\right)} dX \qquad (5.5)$$

której postać po wyliczeniu jest identyczna jak równanie (2.1) określające spadek przesycenia w wyniku DP.

W typowym złączu dyfuzyjnym cynk-aluminium-cynk następuje zwiększenie przesycenia drugim składnikiem w granicach od ok. *0.4* do *0.8*. Nie oznacza to jednak zwiększenia zawartości cynku w wyjściowym czystym aluminium od *0* do *40-80%*. Rzeczywisty wzrost jest niewielki i wynosi około ΔC_{Zn} = *2-3%* wag. Powstaje zatem pytanie, dla jakiej wartości ΔC_{Zn} przesycenie będzie bliskie jedności. Z przeprowadzonych badań wynika, że w przypadku układu Al-Zn będzie to wartość ok. *10%* wag., która jest bliska zawartości cynku odpowiadającej linii solvus w danej temperaturze wyżarzania.

Rysunek 5.8 przedstawia zmiany wartości parametru ***a*** ze stopniem przesycenia ***Q*** dla wszystkich przemian nieciągłych. Wykorzystano dane z pomiarów EDX dla stopu Al40Zn jako najbardziej reprezentatywnego dla wszystkich czterech przemian fazowych na migrujących granicach. Dane zostały zaczerpnięte z tabel 6 i 7 (DP), tabeli 12 (DC), tabeli 15(DD) oraz tabeli 18 (DIGM). Łatwo zauważyć, że wyniki układają się w linii ciągłej DD→DIGM→DP →DC. Dobrze to koresponduje z wielkością gradientu składu chemicznego bądź wewnątrz płytki fazy α, strefy wzbogaconej w drugi składnik, bądź w roztworze stałym α~.

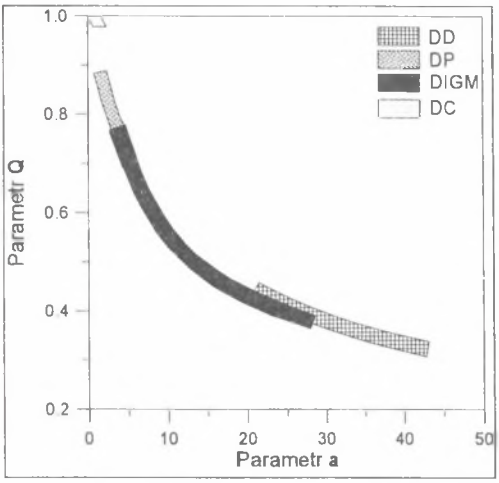
Prezentowana zależność może być opisana funkcją typu:

$$\log(Q) = B \cdot \log(a) + A \qquad (5.6)$$

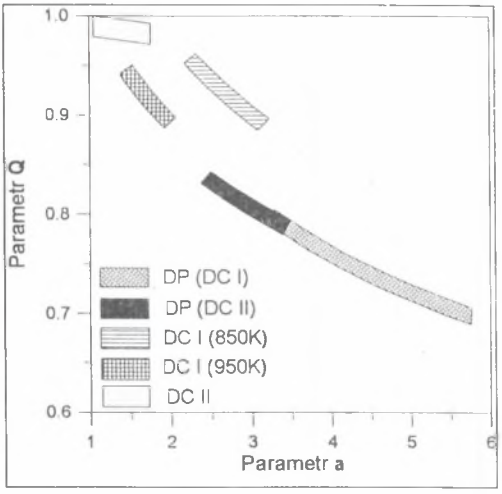
gdzie współczynniki A i B zmieniają się w zależności od stopu.

Nieciągłość występująca pomiędzy danymi dla DP i DC (*Q=0.88-0.97*) związana jest z tym, że w przypadku stopu Al40Zn stwierdzony typ pogrubiania nieciągłego prowadzić może bezpośrednio do otrzymania stężenia równowagowego cynku wewnątrz płytki fazy α. Rysunek 5.9 pokazuje zależność *Q=f(a)* dla stopu Co13Al i danych dla DP, DC I, DC II (tabela 13). Wspomniany zakres nieciągłości odpowiada obszarowi występowania reakcji DC I i DC II. Trzeba podkreślić, że w stopach Al39.3at.%Zn oraz Al59.5at.%Zn stwierdzono (Yang, Sarkar, Fournelle 1988) występowanie DC II, ale według schematu DP→DC I→DC II. Niestety brak jest danych pomiarów EDX w tym zakresie. Intuicyjnie można założyć, że jeśli kolejne

fazy wydzielania nieciągłego prowadzą do uzyskania produktów o składzie równowagowym, to zakres $Q=0.88\text{-}0.97$ powinien dokładnie odpowiadać parametrowi a dla DC I.



Rys. 5.8



Rys. 5.9

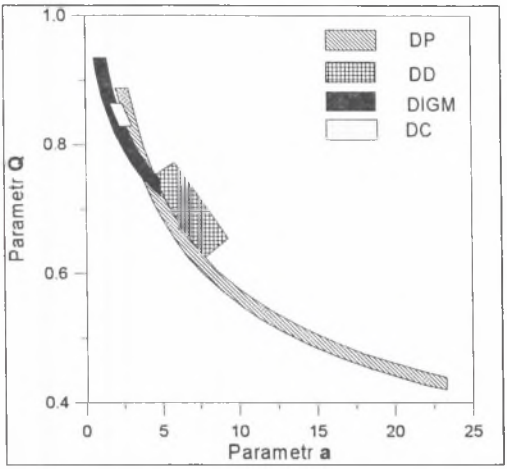
*Rys. 5.8. Zależność między stopniem przesycenia **Q** a parametrem **a** dla DP, DC, DD i DIGM w stopie Al40Zn w oparciu o pomiary EDX*

*Fig. 5.8. Supersaturation **Q** as a function of the a-parameter for DP, DC, DD, DIGM in Al40Zn alloy based on the EDX measurements*

*Rys. 5.9. Zależność między stopniem przesycenia **Q** a parametrem **a** dla DP i DC w stopie Co13Al w oparciu o pomiary EDX*

*Fig. 5.9. Supersaturation **Q** as a function of the a-parameter for DP and DC in Co13Al alloy based on the EDX measurements*

Rysunek 5.10 przedstawia dla porównania zależność $Q=f(a)$ otrzymaną, gdy dane wyjściowe stanowiły wartości średnie parametru a uzyskane w oparciu o wartości średnie z pomiarów statystycznych dokonanych metodą metalografii ilościowej i rentgenowskiej analizy fazowej (Pawłowski, Zięba 1993b). Jakkolwiek charakter zależności się nie zmienił, to jednak obserwuje się wzajemne nakładanie się zakresów występowania poszczególnych typów przemiany nieciągłej. Jest to spowodowane przede wszystkim całkowicie odmiennymi wartościami parametru a_{DP} otrzymanego jako wartość średnia z pomiarów metodą rentgenowskiej analizy fazowej (problem przedstawiony był szerzej w rozdziale 2). Nie ma więc związku pomiędzy $a_{DP} \rightarrow a_{DC}$ oraz $a_{DP} \rightarrow a_{DD}$. Jest to eksperymentalne potwierdzenie słuszności traktowania poszczególnych reakcji nieciągłych jako zjawiska lokalnego, uzależnionego od wielkości zmian stężenia drugiego składnika towarzyszących powstawaniu produktów poszczególnych przemian fazowych.



*Rys. 5.10. Zależność między stopniem przesycenia **Q** a parametrem **a** dla DP, DC, DD i DIGM w stopie Al40Zn w oparciu o pomiary dokonane metodą metalografii ilościowej i rentgenowskiej analizy fazowej*

*Fig. 5.10. Supersaturation **Q** as a function of the **a**-parameter for DP, DC, DD, DIGM in Al40Zn alloy based on the measurements performed using quantitative metallography and X-ray phase analysis*

Analizując wyniki pomiarów EDX dla DP, DC, DD oraz DIGM łatwo zauważyć, że istnieje wiele wartości parametrów struktury (szerokość płytki fazy α) oraz kinetycznych (prędkość przemieszczania się frontu), które spełniają równanie dyfuzji dostarczając tę samą wartość współczynnika a. Jednakże obserwacje doświadczalne wskazują, że zazwyczaj jest jeden zestaw w danych warunkach procesu. Istnieje zatem mechanizm selekcji lub doboru tych parametrów, który można znaleźć poprzez zastosowanie odpowiedniej procedury nazywanej optymalizacją.

Działania te ograniczone były jedynie dla procesu wydzielania nieciągłego i najbardziej znane jest wprowadzone przez Cahna (1959) *kryterium maksymalnej prędkości wzrostu* mówiące, że układ wybiera taką szerokość płytki, która maksymalizuje prędkość wzrostu oraz szybkość spadku energii swobodnej na jednostkową powierzchnię granicy komórki. W ten sposób Cahn uzależnił parametr a_{DP} od czynnika B zawierającego wszystkie podstawowe wielkości kinetyczne oraz energetyczne. Podobnie postąpili Solorzano i Purdy (1984) definiując warunek optymalizacji $\Delta G \cdot V_p = max$, gdzie ΔG jest całkowitą siłą pędną DP. W ten sposób wyznaczyli zestawy $V_p(opt)$, $S_\alpha(opt)$, które mogli porównać z $V_p(exp)$, $S_\alpha(exp)$ dla znanych wartości dyfuzyjności $KD_{b,p}\lambda$. Szczegółową analizę obu kryteriów przeprowadził autor w pracy (Zięba 1995e) dla stopu Al22at.%Zn stwierdzając, że kryterium Cahna prowadzi do lepszego dopasowania $a_{DP}(opt)$ do $a_{DP}(exp)$ w przypadku danych otrzymanych z pomiarów EDX rozkładu stężenia $C(X)$ w elementarnych komórkach faz α i β. Natomiast kryterium Solorzano i Purdy (1984) lepsze wyniki dawało dla wartości średnich S_α i V_p otrzymanych metodami metalografii ilościowej oraz $C_{av,p}$ wyznaczonemu metodą rentgenowską.

Zasadniczo odmienne było kryterium Shapiro i Kirkaldy (1968a, 1968b) mówiące, że "układ wybiera taką szerokość płytki fazy α, która maksymalizuje prędkość produkcji entropii", rozwinięte później przez Bögela i Gusta (1988). Wprowadzili oni wielkość $\Phi=-\Delta G \cdot V_p/v_m$, gdzie $\Delta G=f(S_\alpha, V_p)$ oraz $V_p=V_p(max)$ uzyskując dobrą zgodność pomiędzy parametrami $a_{DP}(opt)$ i $a_{DP}(exp)$ dla stopu Ni1.4at.%In. Brak jest natomiast uniwersalnego kryterium pozwalającego zastosować procedurę optymalizacyjną dla wszystkich czterech przemian fazowych typu nieciągłego.

Rozpatrzmy tworzenie się produktów **dowolnej** przemiany nieciągłej jako reakcję chemiczną. Zgodnie z ogólnie przyjętą teorią (Baranowski 1974) dowolną reakcję chemiczną można zapisać w postaci:

$$\sum_i \upsilon_i m_i = 0 \tag{5.7}$$

gdzie m_i - masa 1 mola i-tego reagenta, υ_i - współczynniki stechiometryczne, które należy traktować jako bezwymiarowe współczynniki proporcjonalności, proporcjonalne do liczby moli danego składnika biorącego udział w reakcji (są dodatnie dla produktów, a ujemne dla substratów).

W nieskończenie małym odstępie czasu dt przyrosty ilości moli poszczególnych składników wynoszą odpowiednio, dn_i. Ponieważ reakcja zachodzi stechiometrycznie, to $dn_1+...+dn_i$ mają się do siebie tak jak algebraiczne współczynniki stechiometryczne. Zatem ogólnie można zapisać:

$$\frac{dn_i}{\upsilon_i} = d\xi \tag{5.8}$$

gdzie $d\xi$ nazywane jest przyrostem (liczbą) postępu reakcji spełniającym warunek $x=0$ na początku procesu, $x=1$ po całkowitym przebiegu. Dzieląc równanie (5.8) przez objętość molową, v_m oraz różniczkując względem czasu otrzyma się:

$$\frac{1}{\upsilon_i V_m}\frac{dn_i}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \tag{5.9}$$

Pochodną czasową liczby postępu reakcji $\frac{d\xi}{dt}$ na jednostkę objętości nazywa się prędkością reakcji chemicznej v_R (na jednostkę objętości).

Z drugiej strony całkowita zmiana entropii układu wynika z odwracalnej zmiany entropii związanej z wymianą ciepła z otoczeniem oraz ze zmianą entropii powstającej w układzie na skutek zachodzących procesów nieodwracalnych:

$$dS = d_iS + d_eS \tag{5.10}$$

W stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu równanie Gibbsa można zapisać w postaci:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \tag{5.11}$$

przy czym dU - przyrost energii wewnętrznej układu, μ_i - potencjał chemiczny i-tej substancji, dV - przyrost objętości, p - ciśnienie, T - temperatura procesu. Wstawiając równanie (5.9) do (5.11) otrzyma się:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i A_i v_m v_R dt \tag{5.12}$$

gdzie A_i - powinowactwo chemiczne reakcji. Wykorzystując związek $d_eS=(dU+pdV)/T$ i wstawiając równanie (5.12) do (5.10) otrzyma się po przekształceniach wyrażenie na prędkość produkcji entropii dla $T=const$:

$$\frac{T}{v_m}\frac{dS_i}{dt} = -A_i v_R \tag{5.13}$$

Ponieważ powinowactwo chemiczne jest miarą różnicy energii swobodnej między substratami i produktami reakcji, to spełniony jest związek $A_i=-\Delta G$, gdzie ΔG oznacza siłę pędną procesu. Z kolei $v_R=V_{max}/v_m$ z uwagi na wymóg maksymalizacji prędkości produkcji entropii. Zatem ostatecznie kryterium optymalizujące zdefiniowane jest następująco:

$$\frac{T}{v_m}\frac{dS_i}{dt} = \frac{V_{max}\Delta G}{v_m} \tag{5.14}$$

W ujęciu ogólnym siła pędna towarzysząca powstawaniu produktów reakcji nieciągłej jest wyrażona równaniem:

$$\Delta G = P(a)\cdot\Delta G_{c,e} + \frac{2\sigma v_m}{S} \tag{5.15}$$

w którym $\Delta G_{c,e}$ stanowi całkowitą zmianę chemicznej energii swobodnej związanej z przejściem 1 mola substratów w produkty reakcji nieciągłej o składzie równowagowym, natomiast $P(a)$ to udział tej energii w warunkach rzeczywistych reakcji, kiedy otrzymany produkt jest w stanie odległym od równowagowego:

$$P(a) = \frac{\Delta G_c}{\Delta G_{c,e}} \tag{5.16}$$

gdzie ΔG_c jest chemiczną energią swobodną zużytą podczas przemiany.

Jak widać, udział ten jest funkcją parametru a, który - jak to wynika z wcześniejszych rozważań - można zdefiniować dla ogólnego przypadku jako:

$$a = \frac{V\cdot S^2}{K\cdot D_b\lambda} \tag{5.17}$$

gdzie S jest parametrem strukturalnym, a V i $KD_{b,m}\lambda$ są parametrami kinetycznymi.[6]

Człon $2\sigma v_m/S$ oznacza siłę pędną tworzenia się nowej granicy międzyfazowej podczas przemiany, przy czym σ - napięcie powierzchniowe na granicy α/β, v_m - objętość molowa

[6] Parametr strukturalny to szerokość płytki fazy α dla DC, DP, DD oraz szerokość próbki dla DIGM. Parametry kinetyczne to prędkość migracji granicy oraz dyfuzyjność na migrującej granicy podczas DP, DC, DD, DIGM.

produktów reakcji, $S=S_\alpha$ jeśli $S_\alpha >> S_\beta$ (S_β - szerokość płytki fazy β). W przypadku DIGM S oznacza szerokość próbki.

Warunek optymalizacji wymaga, aby jednocześnie:

$$\frac{\partial(\Delta G(V_{max}, S)\cdot V_{max})}{\partial V_{max}} = 0 \qquad \frac{\partial(\Delta G(V_{max}, S)\cdot V_{max})}{\partial S} = 0 \qquad (5.18a), (5.18b)$$

czyli

$$\frac{\partial(\Delta G(V_{max}, S)\cdot V_{max})}{\partial V_{max}} = \frac{\partial(P(a))}{\partial a}\cdot\frac{\partial a}{\partial V_{max}}\cdot\Delta G_{c,e}\cdot V_{max} + \Delta G \qquad (5.19a)$$

$$\frac{\partial(\Delta G(V_{max}, S)\cdot V_{max})}{\partial S} = V_{max}\cdot\left(\frac{\partial P(a)}{\partial S}\cdot\frac{\partial a}{\partial S}\cdot\Delta G_{c,e} - \frac{2\sigma v_m}{(S)^2}\right) \qquad (5.19b)$$

Zatem różniczkując względem S oraz V_{max} otrzyma się:

$$\frac{\partial a}{\partial S} = \frac{2\cdot V_{max}\cdot S}{KD_{b,m}\lambda} \qquad \frac{\partial a}{\partial V_{max}} = \frac{S^2}{KD_{b,m}\lambda} \qquad (5.20a), (5.20b)$$

Wstawienie zależności (5.20a) do równania (5.19b) oraz zależności (5.20b) do równania (5.19a) prowadzi do uzyskania warunków na maksymalizację prędkości migracji granicy V i parametru strukturalnego S w następującym kształcie:

$$\frac{\partial P(a)}{\partial a}\cdot a\cdot\Delta G_{c,e} + \Delta G = 0 \qquad -\frac{\partial P(a)}{\partial a}\cdot 2a\cdot\Delta G_{c,e} + \frac{2\sigma v_m}{S_\alpha} = 0 \qquad (5.21a), (5.21b)$$

Porównując równania (5.21a) i (5.21b) uzyskuje się:

$$3a\frac{\partial P(a)}{\partial a} + P(a) = 0 \qquad (5.22)$$

Po całkowaniu równania (5.22) otrzymuje się ostatecznie:

$$\ln(P(a)) = -\frac{1}{3}\ln(a) \qquad (5.23)$$

Wykorzystanie warunku (5.23) wymaga znajomości udziału chemicznej energii swobodnej podczas przemian nieciągłych. Dla DP w przypadku małych przesyceń i roztworu rozcieńczonego jest on określony następującą zależnością:

$$P(a_{DP}) = \int_0^1 (C(X) - C_e)^2 dX \qquad (5.24)$$

gdzie X jest znormalizowaną współrzędną po szerokości płytki fazy α.

Podstawiając do całki zależność na $C(X)$ (równanie (1.2)) otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$P(a_{DP}) = \frac{3}{\sqrt{a_{DP}}}\mathrm{tgh}\left(\sqrt{a_{DP}}/2\right) - \frac{1}{2\left(\cosh\left(\sqrt{a_{DP}}/2\right)\right)^2} \qquad (5.25)$$

Podobnie można postąpić w przypadku DIGM, gdzie otrzyma się równanie:

$$P(a_{DG}) = \ln\left(\frac{C_{av,g}}{C_e}\right) \tag{5.26}$$

w którym C_e oznacza równowagowe stężenie drugiego składnika w fazie α.

Jeżeli nie można zastosować uproszczenia typowego dla roztworu rozcieńczonego, autor proponuje zastosowanie następującej procedury:

1. Wyznaczenie średniego stężenia $C_{av,p}$, $C_{av,c}$, $C_{av,g}$ na podstawie rozkładu stężenia drugiego składnika metodą EDX.
2. Obliczenie ΔG_c oraz $\Delta G_{c,e}$ na podstawie diagramu energia swobodna-skład chemiczny (rys. 5.11).
3. Obliczenia P(a) z równania (5.16).
4. Obliczenie parametru a z równania (5.23).

W przypadku DD, z uwagi na duże zróżnicowanie zawartości drugiego składnika w fazie początkowej i końcowej, dobre rezultaty daje zastosowanie zależności wprowadzonej przez Cahna (1959) dla DP i adaptowanej do warunków DD:

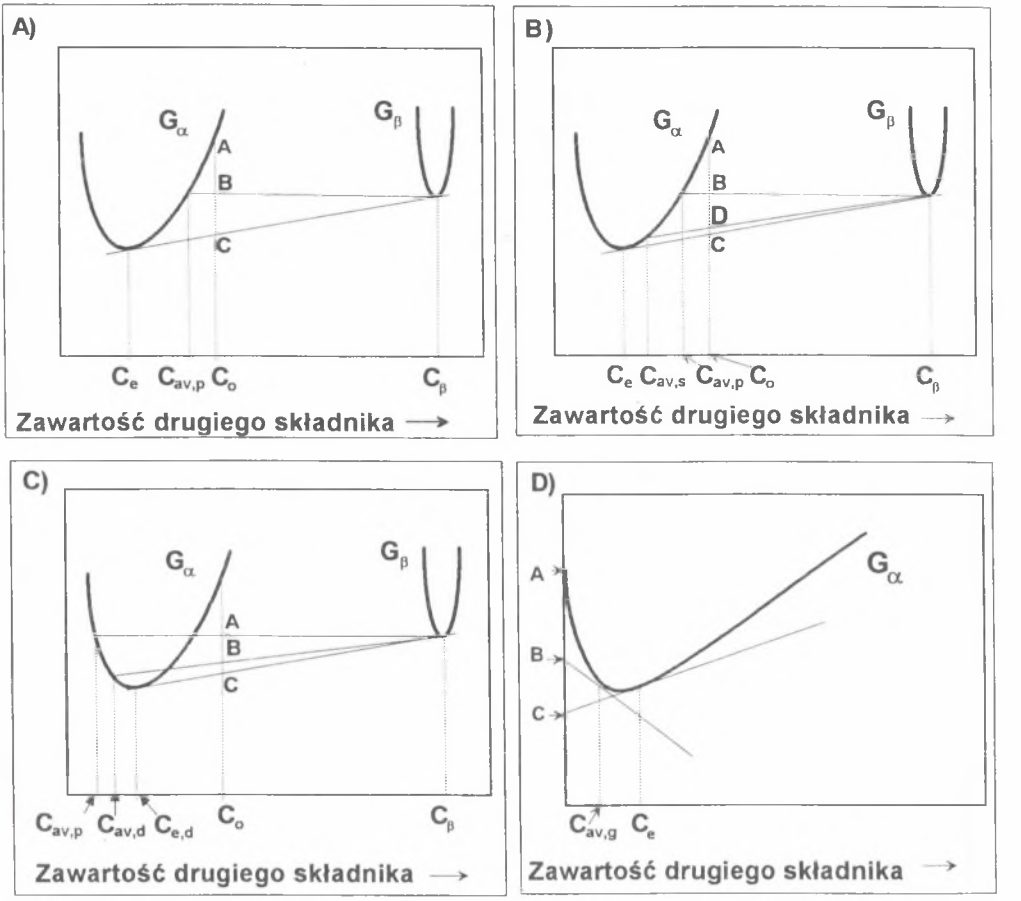
$$P(a_{DD}) = 1 - \left(\frac{C_{av,d} - C_{av,p}}{C_o - C_{av,p}}\right)^2 \tag{5.27}$$

w której $C_{av,d}$ jest średnim stężeniem drugiego składnika w roztworze stałym powstałym w wyniku DD, w miejscu gdzie poprzednio istniała płytka fazy α.

Przykładem wykorzystania proponowanej procedury optymalizacji może być analiza przeprowadzona dla układu Al-Zn w oparciu o dwa zestawy danych:

- **wartości lokalne** parametru a_{DP}, a_{DC}, a_{DD}, a_{DG} dobrane z tabel 12, 15, 18, odpowiadające elementarnemu układowi, w którym obserwuje się reakcję nieciągłą,
- **wartości średnie** parametru a_{DP}, a_{DC}, a_{DD}, a_{DG} uzyskane na podstawie pomiarów metalograficznych parametru strukturalnego S oraz kinetycznego V, uzupełnionych rentgenowską analizą fazową średniego stężenia wewnątrz płytki fazy α (Zięba 1992b), (Pawłowski, Zięba 1993b), (Zięba, Pawłowski 1994b).

Wartości zmian chemicznej energii swobodnej towarzyszącej wydzielaniu nieciągłemu wyznaczono na podstawie danych zamieszczonych w pracy Murray (1983), przy czym za maksimum energii dostępnej $\Delta G_{c,e}$ przyjęto wartość, która odpowiada położeniu tzw. chemicznej krzywej spinodalnej w układzie równowagi Al-Zn. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 5.12 i 5.13.

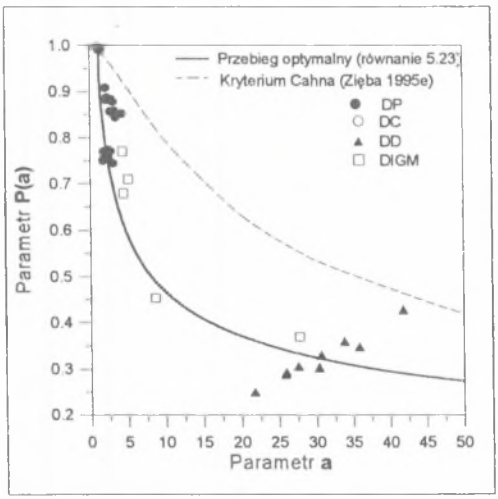


Rys. 5.11. Schematy zmian chemicznej energii towarzyszącej wydzielaniu nieciągłemu (a), pogrubianiu nieciągłemu (b), rozpuszczaniu nieciągłemu (c), indukowanej dyfuzją migracji granic ziaren (d). W przypadku DP, DD i DIGM odcinek AC oznacza $\Delta G_{c,e}$, a odcinek AB ΔG_c W przypadku DC odcinek BC oznacza $\Delta G_{c,e}$, a odcinek BD ΔG_c

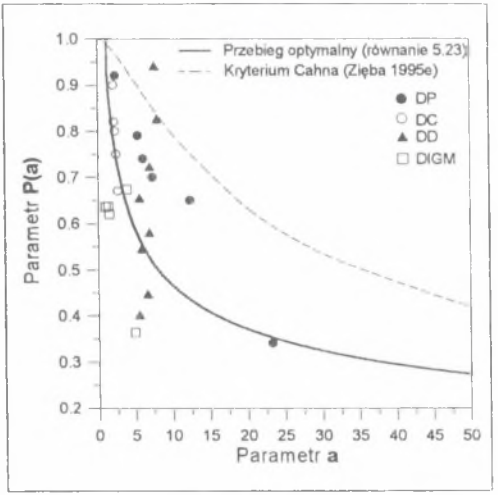
Fig. 5.11. Scheme of chemical free energy changes accompanying discontinuous precipitation (a), discontinuous coarsening (b), discontinuous dissolution (c) diffusion induced grain boundary migration (d). In the case of DP, DD and DIGM, the distance AC denotes ΔG_c, while distance AB ΔG_c In the case of DC the distance BC denotes $\Delta G_{c,e}$, while the distance BD ΔG_c

Jak widać na rys. 5.12, istnieje dobre dopasowanie pomiędzy przebiegiem optymalnym określonym zależnością (5.21) a **wartościami lokalnymi** a_{DP}, a_{DC} oraz a_{DG}. Dla a_{DD} rozbieżność jest większa, ale w tym przypadku obliczenie $P(a_{DD})$ obciążone jest największym błędem z uwagi na duże różnice składu roztworu stałego α~. Natomiast uzyskane wartości a_{DP} odbie-

gają znacznie od krzywej optymalnej wynikającej z kryterium podanego przez Cahna (1959). W przypadku **wartości średnich** stwierdza się duże odchylenie między optymalnym przebiegiem i parametrem a_{DP} wyznaczonym dla temperatur starzenia w zakresie *375-450* K. Również wartości a_{DD} nie korespondują dobrze z proponowanym kryterium. Dodatkowo należy podkreślić, że dobra zgodność z a_{DC} jest raczej przypadkowa, ponieważ położenie par $P(a_{DC})$, a_{DC} odpowiada zakresowi występowania wydzielania nieciągłego, a nie pogrubiania nieciągłego. Jest to zatem systematyczny błąd wynikający z niedoskonałości oceny parametru a_{DC} na podstawie pomiarów średniego stężenia drugiego składnika, $C_{av.g}$ w płytce fazy α_{DC} metodą rentgenowskiej analizy fazowej. Świadczy to o słuszności rozpatrywania reakcji nieciągłych jako zjawiska lokalnego w odniesieniu do jednostkowego układu.



Rys. 5.12



Rys. 5.13

Rys. 5.12. Porównanie optymalnego przebiegu zależności P(a) =f(a) oraz eksperymentalnego dla ***wartości lokalnych*** *parametru* ***a*** *wyznaczonych eksperymentalnie w układzie Al-Zn dla DP, DC, DD, DIGM*

Fig. 5.12. Comparison of optimised P(a) =f(a) relationship with experimental one for ***local values*** *of* ***a****-parameters determined experimentally in the Al-Zn system for DP, DC, DD, DIGM*

Rys. 5.13. Porównanie optymalnego przebiegu zależności P(a) =f(a) oraz eksperymentalnego dla ***wartości średnich*** *parametru* ***a*** *wyznaczonych eksperymentalnie w układzie Al-Zn dla DP, DC, DD, DIGM*

Fig. 5.13. Comparison of optimised P(a) =f(a) relationship with experimental one for ***average values*** *of* ***a****-parameters determined experimentally in the Al-Zn system for DP, DC, DD, DIGM*

6. Podsumowanie

Wykorzystując technikę analitycznej mikroskopii elektronowej dokonano analizy wpływu charakteru zmian stężenia drugiego składnika zachodzących na migrującej granicy produktów przemian nieciągłych na mechanizm i kinetykę tych reakcji.

Oryginalnymi osiągnięciami pracy są:

1. Zaproponowanie metodyki badań struktur typu płytkowego umożliwiającej prawidłowe wyznaczenie rozkładów stężenia drugiego składnika w obszarach rzędu kilkuset nanometrów. W połączeniu z obserwacją *in situ* bezpośrednio w transmisyjnym mikroskopie elektronowym pozwoliło to na rozpatrywanie przemian DP, DC, DD oraz DIGM jako zjawiska lokalnego w odniesieniu do elementarnej komórki produktów przemiany nieciągłej.
2. Określenie charakteru zmian stężenia drugiego składnika w kierunku równoległym do kierunku migracji w zależności od typu reakcji oraz ich powiązanie ze sposobem tworzenia i wzrostu produktów przemian nieciągłych.
3. Określenie charakteru zmian stężenia drugiego składnika w kierunku prostopadłym do kierunku migracji oraz ich opis za pomocą parametru a wynikającego z rozwiązania równania dyfuzji dla:
   - wzrostu obszarów równoległych DP,
   - rozgałęzienia i zmiany kierunku wzrostu płytek fazy β podczas DP,
   - zarodkowania wtórnego płytek fazy β podczas DP i ekstremalnie dużej zmiany kształtu granicy α/α° podczas DP,
   - rozpuszczania nieciągłego,
   - dyfuzyjnie wymuszonej migracji granic ziarn,

   oraz zastosowania czynnika korekcyjnego f dla pogrubiania nieciągłego.
4. Zaproponowanie metodyki wyznaczania rozkładu stężenia drugiego składnika w oparciu o zmiany kształtu migrującej granicy wydzieleń nieciągłych, co pozwala na obliczenie chwilowych wartości dyfuzyjności wynikających z różnej postaci dystrybucji drugiego składnika w płytce fazy α w jednostce czasu.
5. Opracowanie metody symulacyjnej umożliwiającej prognozowanie rozkładu stężenia drugiego składnika podczas DD w zależności od warunków wcześniejszego wydzielania nieciągłego.
6. Zaproponowanie kryterium kinetyczno-energetycznego dotyczącego zmiany przesycenia, Q drugim składnikiem w funkcji parametru a będącego miarą względnej dyfuzyjności na granicy komórki. Pozwoliło to na porównanie efektów dyfuzji podczas przemian DP, DC, DD i DIGM, a otrzymany przebieg opisać można zależnością typu: $\log(Q)=B\log(a) + A$.

7. Wprowadzenie kryterium optymalizującego, spójnego dla wszystkich czterech reakcji nieciągłych, opartego na zasadzie maksymalnej produkcji entropii, które pozwala na porównanie eksperymentalnie wyznaczonego parametru $\boldsymbol{a}$ i odpowiadającego mu udziału swobodnej energii Gibbsa $\boldsymbol{P(a)}$ z wartościami optymalnymi obliczonymi na podstawie analitycznej postaci proponowanego kryterium: $ln(P(a))=-0.33ln(a)$.

Literatura

Abdou S. (1987), "Discontinuous Precipitation, Dissolution and Coarsening in the Ni-In, Al-Zn and Co-Al Systems", Thesis, Suez Canal University, Port Said 1987

Afanas'ev N.I., El'sukova T.F (1982), Fizika Metallov i Metallov. 53, 354

Afanas'ev N.I. (1987), Fizika Metallov i Metallov. 63, 35

Allister Mc A.J. (1989), Bulletin Alloy Phase Diagrams 10, 646

Baluffi R.W., Cahn J.W. (1981), Acta Metall. 29, 495

Baranowski B. (1974), "Nierównowagowa termodynamika w chemii fizycznej", PWN, Warszawa

Bögel A., Gust W. (1988) , Z. Metallkunde 79, 296

Borg R.J., Dienes G.J. (1988) "An Introduction to Solid State Diffusion", Academic Press Inc.

Brik V.B., Larikov L.N., Fal'chenkoV.M. (1975), Ukrain. Fiz. Zhur. 20, 397

Budai J., Carter C.B., Donald A.M., Sass L.S. (1979), Proc. 47th Annual Meeting of Electron Microscopy Society of America, Baton Rouge, La, Claitors, str. 650

Butler E.P., Williams D.B. (1982), Proc. Inter. Conference Solid-Solid Phase Transformations, ed. Aaronson, Laughlin, Sekerka, str. 909

Cahn J. W. (1959), Acta Metall. 7, 18

Čermák J., Ciha K., Kučera J. (1980), Physica Stat. Solidi A62, 467

Chuang T.H. (1983), "Untersuchungen zur der diskontinuierlichen Ausscheidung und Auflösung in den Systemen Ni-In, Ni-Sn, Cu-In, und Cu-Sb", PhD Thesis, Universität Stuttgart

Chuang T.H., Fournelle R.A., Gust W., Predel B. (1989), Z. Metallkde 80, 318

Cliff G., Kenwey P. (1985), Proc. Conference EMAG -85, ed. G.J. Tatlock, Adam Hilger, London, str. 113

Cliff G., Lorimer G.W. (1975), J. Microsc. 103, 203

Duly D., Cheynet M.C., Brechet Y. (1994), Acta Metall. et Mater. 42, 3843

Fournelle R.A., Clark J.B. (1972), Metall. Trans. A3, 2757

Fournelle R.A. (1991), Mat. Sci. Eng. A138 , 133

Green A. (1985), Mat. Sci. Technol. 1, 101

Gupta S.P. (1986), Mat. Sci. Eng. 83, 255

Gupta S.P. (1987), Acta Metall. 35, 747

Gust W. (1980), "Untersuchungen zur Wachstumskinetik, Thermodynamik und Diffusionproblematik der diskontinuierlichen Ausscheidung", Habilitationsschrift, Universität Stuttgart

S.A. Hackney S.A., Biancaniello F.S. (1986), Scripta Metall. 20, 1417

Handwerker C. (1988), w "Diffusion Phenomena in Thin Films", ed. D. Gupta, Noyes Publications 1988, str. 1

Häßner A. (1974), Kristall und Technik 9, 1371
Hillert M. (1969), w "Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids", Institute of Metals, London, str. 231
Hillert M. (1972), Metall. Trans. A3, 2729
Hillert M., Purdy G.R. (1978), Acta Metall. 26, 333
Horita Z., Sano T., Nemoto M. (1986), J. Microsc. 143, 215
Joy D.C. (1992), Monte Carlo Simulations of Electron Beam-Solid Interactions Programs for IBM PC.
Kaya M., Smith R.W. (1989), Acta Metall. 37, 1657
King A.H. (1987), Internat. Mater. Reviews 32, 173
Larikov L.N., Thernaja L.F., Shmatko O.A. (1969), Metal Physics Series 28, ed. Naucnaja Mysl', Kiev, str. 65
Liu D., Miller W.A., Aust K.T. (1989), Acta Metall. 37, 3367
Livingston J.D., Cahn J.W. (1974), Acta Metall. 22, 495
Lück R. (1975), Z. Metallkde 66, 488
Michael J.R., Williams D.B.,Klein C.F., Ayer R. (1990), J. Microsc. 160, 41
Miki M., Ogino Y. (1984), Trans. Japan Inst. Met. 25, 603
Murr L.R. (1975), Interfacial Phenomena in Metals and Alloys, Addison-Wesley Publishing Co, Massachusetts
Murray L.N. (1983), Bulletin of Alloy Phase Diagram 4, 55
Nakkalil R., Gupta S.P. (1987), Acta Metall. 35, 2157
Pan J.D., Baluffi R.W. (1982), Acta Metall. 30, 861
Pawłowski A., Zięba P., Morgiel J. (1986), Archives of Metallurgy 31, 287
Pawłowski A., Zięba P. (1989), Mat. Sci. Eng. A108, 9
Pawłowski A., Zięba P. (1990), Archives of Metallurgy 35, 401
Pawłowski A., Zięba P. (1991), "Phase Transformations Controlled by Diffusion at Moving Boundaries", PWN, Warsaw-Cracow
Pawłowski A., Zięba P. (1993a), Sprawozdanie z badań statutowych "Przemiany nieciągłe w stopach kobalt molibden węgiel", Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, Kraków
Pawłowski A., Zięba P. (1993b), Raport z Projektu Badawczego KBN Nr 3 0847 9101 pt. "Dyfuzyjna migracja granic ziaren w stopach metali A1", IMiIM PAN, Kraków,
Pawłowski A. (1995) Proceedings of the 14th International Scientific Conference Advanced Materials and Technologies, Gliwice-Zakopane, Poland, May 17-21, Paper Volume, str. 375
Petermann J., Hornbogen E. (1968), Z. Metallkunde 59, 814
Porter D.A., Edington J.W. (1977), Proc. Royal Soc. A358, 335

Purdy G.R. (1995), w "Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment", Volume 5-Phase Transformations in Materials, ed. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, str. 331
Rabkin E. (1994), Scripta Met. and Mater. 30, 1443
Shapiro J.M., Kirkaldy J.S. (1968a), Acta Metall. 16, 579
Shapiro J.M., Kirkaldy J.S. (1968b), Acta Metall. 16, 1239
Smith C.S. (1953), Trans. Metall. Soc. A.I.M.E. 45, 533
Smith D.A., King A.H. (1981), Philos. Mag. A44, 333
Solorzano I.G., Purdy G.R., Weatherly G.C. (1984), Acta Metall. 32, 1709
Solorzano I.G., Purdy G.R. (1984), Metall. Trans. 15A, 1055
Speich G.R. (1968), Trans. Metall. Soc. A.I.M.E. 252, 1359
Sykes W. (1933), Trans. ASST 21, 385
Suchovarov B.F. (1983), "Preryvistoe vydelene faz v splavach", Izdat. Nauka, Novosybirsk
Sulonen M.S. (1960), Acta Metall. 17, 409
Sundquist B.E. (1973), Metall. Trans. A4, 1919
Tashiro K., Purdy G.R. (1989), Metall. Trans. A20, 1593
Tu K.N., Turnbull D.B. (1967), Acta Metall 15, 1317
Tu K.N., Turnbull D.B. (1971), Metall. Trans. A2, 2509
Voronina N.F., Shmatko O.A. (1985), Metallofizika 7, 56
Voronina N.F., Mezwinskij R.L., Shmatko O.A. (1988), Fizika Metallov Metallov. 66, 731
Williams D.B. (1984), w "Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science", Philips Electronic Instruments Inc., Electron Optics Publishing Group, Mahwah, New Jersey
Williams D.B., Edington J.W. (1976), Acta Metall 24, 323
Williams D.B., Butler E.P. (1981), Internat. Metals Reviews. 3, 153
Williams D.B., Michael J.R., Goldstein J.I, Romig A.D. (1992), Ultramicroscopy 47, 121
Yang Y., Sarkar G., Fournelle R.A. (1988), Acta Metall. 36, 1511
Zięba P., Pawłowski A. (1986), Scripta Metall. 20, 1653
Zięba P., Pawłowski A. (1988), Archives of Metallurgy 33, 627
Zięba P., Pawłowski A., (1991), Archives of Metallurgy 36, 25
Zięba P. (1991), Archives of Metallurgy 36, 65
Zięba P., Cliff G. (1992a), Proc. of Conference on Metals and Materials '92, Imperial College of Science, Technology and Medicine, April 6-7, London
Zięba P. (1992b), Report on Discontinuous Precipitation in AlZn Alloys, Manchester Materials Science Centre, University of Manchester/UMIST, Manchester
Zięba P. (1992c), "Discontinuous Precipitation in CoAl Alloys- Microanalytical Study", Research Report, Manchester Materials Science Centre/ Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, Manchester-Kraków

Zięba P. (1992d), Report "Discontinuous Precipitation in Cobalt-Tungsten-Carbon Alloys", University of Manchester/UMIST, Manchester

Zięba P., Morgiel J. (1994a), Scripta Metall. 30, 1177

Zięba P., Pawłowski A. (1994b), Mat. Sci. Eng. A187, 57

Zięba P., Pawłowski A. (1994c), J. Mat. Sci. 29, 6231

Zięba P. (1994d), EMAS'94 Regional Workshop on Electron Probe Microanalysis of Materials Today-Practical Aspects, Kirkkonummi, 15-17 June 1994, str. v-12

Zięba P. (1995a), Archives of Metallurgy 40, 131

Zięba P., Pawłowski A. (1995b), Z. Metallkunde 86, 256

Zięba P. (1995c), "In situ EM in Materials Research-Present State and Future Prospects", 24-30 September, Halle/Saale, str. 30

Zięba P. (1995d), Inst. Phys. Conf. Ser. No 147, Section 12, Electron Microscopy and Analysis Group Conf. EMAG' 95, Birmingham, IOP Publishing Ltd., str. 551

Zięba P. (1995e), Raport z Projektu Badawczego KBN Nr 3P40701805 pt. "Optymalizacja procesów dyfuzji na migrujących granicach wydzieleń komórkowych, IMiIM PAN, Kraków

Zięba P. (1995f), Proceedings of the 14th International Scientific Conference Advanced Materials and Technologies, Gliwice-Zakopane, Poland, May 17-21, Paper Volume, str. 485

Zięba P., Pawłowski A. (1995g), Proc. of the XVI Conf. Applied Crystallography, Cieszyn, 22-26 Sierpień 1994, World Scientific 1995, str. 340

Zięba P. (1996a), przyjęte do druku w Z. Metallkunde

Zięba P. (1996b), ukaże się w Interface Science

Zięba P. (1996c), Proc. of IX Conference On Electron Microscopy of Solids, Kraków-Zakopane, May 6-9, str. 545

Zięba P. (1996d), Proc. of IX Conference On Electron Microscopy of Solids, Kraków-Zakopane , May 6-9, str. 165

Zięba P., A. Pawłowski (1996e), w przygotowaniu do druku

Ważniejsze oznaczenia stosowane w pracy

Skróty

AEM - analityczny mikroskop elektronowy, analityczna mikroskopia elektronowa,
AZ - obszar DIGM wzbogacony w dodatek drugiego składnika,
DC - pogrubianie nieciągłe (komórkowe),
DD - rozpuszczanie nieciągłe (komórkowe),
DIGM - migracja granic ziaren wymuszona dyfuzją,
DIR - rekrystalizacja wymuszona dyfuzją,
DP - wydzielanie nieciągłe (komórkowe),
EDX - spektrometr (spektroskopia) dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego,
EELS - spektrometr (spektroskopia) traconej energii elektronów,
EPMA - mikroanalizator rentgenowski,
GB - granica ziarna,
GD - kierunek wzrostu,
PFZ - strefa wolna od wydzieleń,
RF - front reakcji,
STEM - skaningowy transmisyjny mikroskop elektronowy,
SEM - skaningowy mikroskop elektronowy,
TEM - transmisyjny mikroskop elektronowy,
T-T - model Tu i Turnbulla,
WDS - spektrometr (spektroskopia) długości fali promieniowania rentgenowskiego,
Z-P - model Zięby i Pawłowskiego.

Oznaczenia łacińskie

A - liczba atomowa,
a_{DC} - parametr (odpowiednik a_{DP}) dla DC,
a_{DD} - parametr (odpowiednik a_{DP}) dla DD,
a_{DG} - parametr w równaniu Cahna dla DIGM,
a_{DP} - parametr w równaniu Cahna dla wydzielania nieciągłego,
b - poszerzenie wiązki elektronów w próbce,
C_A - udział pierwiastka A w stopie AB,
C_B - udział pierwiastka B w stopie AB,
$C_{av,c}$ - średnie stężenie drugiego składnika w płytce fazy α uzyskane w wyniku DC,

$C_{av,d}$ - średnie stężenie drugiego składnika w roztworze stałym α~ uzyskane w wyniku DD,

$C_{av,g}$ - średnie stężenie drugiego składnika w obszarze objętym DIGM,

$C_{av,p}$ - średnie stężenie drugiego składnika w płytce fazy α uzyskane w wyniku DP,

C_b - stężenie drugiego składnika w granicy komórki,

C_e - równowagowe stężenie drugiego składnika w płytce fazy α na granicy międzyfazowej α/β, tj. dla X=0 oraz X=1, uzyskane w wyniku DP,

C_{eq} - stężenie C^*, dla którego spełniona jest równość pól w profilu drugiego składnika podczas DD,

C_o - stężenie drugiego składnika w stopie (skład stopu),

$C_{e,d}$ - stężenie równowagowe drugiego składnika w temperaturze, w której zachodzi DD,

C_β - równowagowe stężenie drugiego składnika w płytce fazy β uzyskane w wyniku DP,

C^* - stężenie drugiego składnika w nowo utworzonym w wyniku DD, niejednorodnym roztworze stałym α~ na styku z wierzchołkiem płytki fazy β, tj. dla X=0 i X=1,

$C(X)$ - rozkład stężenia drugiego składnika wewnątrz płytki fazy α (DP, DC), w roztworze α~ (DD), na przekroju złącza dyfuzyjnego (DIGM),

d_o - średnica padającej wiązki elektronów,

d_1 - zdolność rozdzielcza analizy EDX,

$D_{b,p}$ - współczynnik dyfuzji na granicy wydzieleń nieciągłych (komórkowych) podczas DP,

D_v - współczynnik dyfuzji objętościowej,

E_o - napięcie przyśpieszające mikroskopu,

f - czynnik korygujący dla DC,

$g(X)$ - funkcja zakłócenia w równaniu dyfuzji dla DP,

h - parametr definiujący wysokość zakłócenia w równaniu dyfuzji dla DP,

I_A - natężenie promieniowania rentgenowskiego pierwiastka A w stopie AB,

I_B - natężenie promieniowania rentgenowskiego pierwiastka B w stopie AB,

K - współczynnik segregacji ujmujący zmianę składu chemicznego na granicy płytka fazy α/matryca w wyniku reakcji nieciągłej,

$K(X)$ - krzywizna granicy komórki w danym punkcie X,

$KD_{b,d}\lambda$ - dyfuzyjność na cofającej się granicy wydzieleń nieciągłych podczas DD,

$KD_{b,g}\lambda$ - dyfuzyjność na migrującej granicy strefy objętej DIGM,

$KD_{b,p}\lambda$ - dyfuzyjność na migrującej granicy wydzieleń nieciągłych podczas DP,

$KD_{b,s}\lambda$ - dyfuzyjność na stacjonarnej granicy ziarna,

k - współczynnik Cliffa i Lorimera,

L - wielkość degradacji profilu składu chemicznego na granicy komórki,

l - długość łuku krzywej,

M - ruchliwość granicy,

N - ilość zliczeń,

n - parametr w równaniu Tu i Turnbulla,

Q_c - spadek przesycenia uzyskany w wyniku DC,

Q_d - przesycenie roztworu stałego α~ uzyskane na skutek DD,

Q_g - przesycenie drugim składnikiem w obszarze objętym DIGM,

Q_p - spadek przesycenia wyjściowego roztworu stałego na skutek DP,

Q_R - przesycenie drugim składnikiem istniejące w płytce fazy α w wyniku DP,

$P(a)$ - udział całkowitej zmiany chemicznej energii Gibbsa w przemianie nieciągłej,

p - parametr w równaniu dyfuzji dla DP i DD,

R - stała gazowa,

$r(X)$ - promień krzywizny komórki w danym punkcie X,

S - szerokość próbki dla procesu DIGM,

S_{eff} - efektywny dystans dyfuzji wzdłuż granicy,

S_α - szerokość płytki fazy α,

S_β - szerokości płytki fazy β,

T - temperatura procesu,

t - grubość folii,

V_d - liniowa prędkość cofania się granicy wydzieleń nieciągłych (komórkowych) podczas DD,

V_g - liniowa prędkość migracji granicy strefy objętej DIGM,

V_p - liniowa prędkość wzrostu granicy wydzieleń nieciągłych (komórkowych) podczas DP,

v_m - objętość molowa komórki produktów przemiany nieciągłej,

w' - pozorna szerokość wzrostu będąca dystansem mierzonym prostopadle pomiędzy wyjściową pozycją granicy ziarna wyjściowego i kolejnymi położeniami frontu reakcji,

w - dystans mierzony od płytki fazy β w kierunku prostopadłym do płytki fazy α,

Y - odległość od granicy komórki,

Z - liczba porządkowa oraz parametr w równaniu Tu i Turnbulla dla procesu DD.

Indeksy ***(max)***, ***(min)***, ***(opt)***, ***(exp)*** oznaczają odpowiednio wartości maksymalną, minimalną, optymalną oraz wyznaczoną eksperymentalnie.

Symbole greckie

λ - szerokość granicy komórki,

ΔG - energia swobodna wydatkowana na procesy dyfuzyjne i przemieszczanie się granicy komórki podczas DP, siła pędna przemiany nieciągłej,

$\Delta G^{\alpha}_{c,av}$ - średnia chemiczna energia swobodna Gibbsa na granicy komórki (w odniesieniu do fazy α),

ΔG_{ce} - całkowita zmiana chemicznej energii swobodnej podczas przejścia 1 mola substratów w produkty reakcji nieciągłej o składzie równowagowym,

ΔG_c - chemiczna energia swobodna zużyta podczas przemiany nieciągłej, gdy produkt nie jest równowagowy,

$\Delta G^{\alpha}_c(X)$ - lokalna chemiczna siła pędna w odniesieniu do 1 mola fazy α,

ψ - kąt pomiędzy makroskopowym kierunkiem wzrostu wydzieleń nieciągłych a prostopadłą do granicy komórki,

θ - kąt pomiędzy kierunkiem wzrostu a styczną do granicy komórki,

ρ - gęstość fazy β, gęstość próbki,

σ - odchylenie standardowe, napięcie powierzchniowe na granicy tworzących się produktów przemiany nieciągłej,

τ - czas reakcji.

Rola zmian składu chemicznego w przemianach fazowych typu nieciągłego

Streszczenie

W pracy dokonano analizy roli zmian stężenia drugiego składnika zachodzących na migrującej granicy produktów przemian nieciągłych na mechanizm i kinetykę tych reakcji. Do przemian fazowych typu nieciągłego zalicza się: wydzielanie nieciągłe (DP), pogrubianie nieciągłe (DC), rozpuszczanie nieciągłe (DD) oraz dyfuzyjnie wymuszoną migrację granic ziaren (DIGM). Tworzenie produktów w tych reakcjach ma charakter dyfuzyjny, a redystrybucja drugiego składnika zachodzi w skali atomowej na migrującym froncie reakcji. Dlatego też do badań zastosowano technikę analitycznej mikroskopii elektronowej (AEM). Pozwala ona na analizę składu chemicznego przy zastosowaniu spektrometru dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDX) w cienkich foliach w obszarach rzędu kilku nanometrów.

Została zaproponowana metodyka badań struktur typu płytkowego umożliwiająca prawidłowe wyznaczenie rozkładów stężenia drugiego składnika w zależności od geometrii próbki, kierunku padającej wiązki elektronów oraz położenia detektora. W połączeniu z obserwacją *in situ* bezpośrednio w transmisyjnym mikroskopie elektronowym pozwoliło to na rozpatrywanie DP, DC, DD oraz DIGM jako zjawiska lokalnego w odniesieniu do elementarnej komórki produktów przemiany nieciągłej.

W oparciu o zaproponowaną metodykę określono charakter zmian stężenia drugiego składnika w kierunku równoległym do kierunku migracji w zależności od typu reakcji oraz ich powiązanie ze sposobem tworzenia i wzrostu produktów przemian nieciągłych.

Wyznaczono charakter zmian stężenia drugiego składnika w kierunku prostopadłym do kierunku migracji oraz dokonano ich opisu za pomocą parametru a wynikającego z zaproponowanego w pracy rozwiązania równania dyfuzji dla wzrostu obszarów równoległych DP, rozgałęzienia i zmiany kierunku wzrostu płytek fazy β podczas DP, zarodkowania wtórnego płytek fazy β podczas DP i ekstremalnie dużej zmiany kształtu granicy α/α° podczas DP, rozpuszczania nieciągłego, dyfuzyjnie wymuszonej migracji granic ziaren oraz zastosowania czynnika korekcyjnego f dla pogrubiania nieciągłego.

Została zaproponowana metodyka wyznaczania rozkładu stężenia drugiego składnika w oparciu o zmiany kształtu migrującej granicy wydzieleń nieciągłych, co pozwoliło na obliczenie chwilowych wartości dyfuzyjności wynikających z różnej postaci dystrybucji drugiego składnika w płytce fazy α w jednostce czasu.

Opracowana została metoda symulacji umożliwiająca prognozowanie rozkładu zmian drugiego składnika podczas DD w zależności od warunków wcześniejszego wydzielania nieciągłego.

W oparciu o przeprowadzone badania zostały zaproponowane dwa kryteria:

- kryterium kinetyczno-energetyczne w postaci zmiany przesycenia, Q, drugim składnikiem w funkcji parametru a będącego miarą względnej dyfuzyjności na granicy komórki, pozwalające na porównanie efektów dyfuzji podczas DP, DC, DD i DIGM. Otrzymany przebieg opisany jest zależnością typu logarytmicznego, gdzie A i B są stałymi zależnymi od rodzaju stopu;
- kryterium optymalizujące, oparte na zasadzie maksymalizacji produkcji entropii, które pozwala na porównanie eksperymentalnie wyznaczonego parametru a i odpowiadającego mu udziału swobodnej energii Gibbsa, $P(a)$, z wartościami optymalnymi obliczonymi na podstawie analitycznej postaci proponowanego kryterium: $ln(P(a)=-0.33ln(a)$.

Role of chemical composition changes in discontinuous phase transformations

Abstract

The influence of solute concentration changes at the migrating boundary of products of discontinuous phase transformations on the mechanism and kinetics of these reactions has been analysed in the present study. The following discontinuous phase transformations were considered: discontinuous precipitation (DP), discontinuous coarsening (DC), discontinuous dissolution (DD), diffusion induced grain boundary migration (DIGM). They are all diffusional type where the solute redistribution occurrs in the atomic scale at the reaction front. Therefore, analytical electron microscopy (AEM) technique which enables the high spatial resolution (several nanometers) analysis of chemical composition by use of an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) has been applied.

The method of investigation of lamellar-like structures which assures the correct determination of solute concentration profiles in relation to sample geometry, direction of incident electron beam and the location of X-ray detector has been proposed. Together with the *in situ* TEM observation it allows to consider DP, DC, DD and DIGM as a local phenomenon in individual cells of discontinuous transformation products.

On the basis of the proposed method the solute distribution along the direction of migration as well as its relation to the mechanism of formation and growth of products of discontinuous phase transformations has been determined.

The changes of solute concentration in the direction perpendicular to that of migration has been determined and then described by the a -parameter resulting from the solution of diffusion equation proposed in the paper. The following cases have been taken into account: parallel growth of DP areas, branching and changes in growth direction during DP, renucleation of the β lamellae and extremely large changes of α/α° boundary shape during DP, discontinuous dissolution, diffusion induced grain boundary migration. The f-correction factor was introduced to describe the kinetics of discontinuous coarsening.

The method of estimation of solute concentration distribution has been proposed based on the changes of migrating boundary shape of discontinuous precipitates. It allows to calculate the instantaneous diffusivities resulting from the variation of solute profiles in the α lamellae at time intervals.

The simulation method to predict the profiles of solute concentration during DD has been elaborated in dependence on the conditions of prior ageing.

The two criteria describing discontinuous reactions have been proposed. The kinetic-energetic one relates the changes of solute saturation, Q with the a parameter, which is a measure of relative diffusivity at the cell boundary. This allows to compare the diffusion effects during DP, DC, DD i DIGM by means of simple logarithmic equation. The optimising criterion, derived from the principle of maximisation of entropy production, allows to compare the experimentally determined a parameter and corresponding the fraction of Gibbs chemical free energy, $P(a)$ with optimum values calculated based on the analytical form of the criterion: $ln(P(a))=-0.33ln(a)$.

Die Rolle der chemischen Zusammensetzungsänderungen bei diskontinuierlichen Phasenumwandlungen

Z u s a m m e n f a s s u n g

In der vorliegenden Studie wurde der Einfluß der Lösungskonzentrationsänderungen auf die wandernde Grenze der Produkte der diskontinuierlichen Phasenumwandlung sowie auf den Mechanismus und die Kinetik dieser Reaktionen analysiert. Die folgenden diskontinuierlichen Phasenumwandlungen wurden dabei betrachtet: diskontinuierliche Ausscheidung (DP), diskontinuierliche Vergröberung (DC), diskontinuierliche Auflösung (DD) and diffusionsinduzierte Korngrenzenwanderung (DIGM). Diese Umwandlungen sind alle vom Diffusionstyp, bei dem eine Lösungsneuverteilung an der Reaktionsfront in atomaren Größenbereichen stattfindet. Deshalb wurde eine Technik der analytischen Elektronenmikroskopie angewendet (AEM), die eine hohe Ortsauflösung (einige nm) und eine Analyse der chemischen Zusammensetzung mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) ermöglicht.

Eine Methode zur Untersuchung lamellarer Strukturen, die eine korrekte Bestimmung des Lösungskonzentrations profils in Beziehung zur Probengeometrie, Richtung des einfallenden Strahles und Ort des Röntgenstrahlendetektors ermöglicht, wurde vorgeschlagen. Zusammen Erscheinungen in individuellen Zellen der diskontinuierlichen Umwandlungsprodukte zu betrachten. Mit der vorgeschlagenen Methode wurde sowohl die Lösungsverteilung entlang der Richtung der Wanderung als auch der Zusammenhang von Mechanismus, Bildung und Wachstum der Produkte der diskontinuierlichen Phasenumwandlungen bestimmt.

Die Änderungen der Lösungskonzentration in senkrechter Richtung zur Wanderung wurde bestimmt und beschrieben durch den a-Parameter, der sich aus einer Lösung der Diffusionsgleichung ergab, die ebenfalls in der Arbeit vorgeschlagen wurde.

Die folgenden Fälle wurden betrachtet: Parallelwachstum der DP-Bereiche, Verzweigung und Veränderungen in der Wachstumsrichtung während DP, neue Keimbildung von β- Lamellen und extrem große Änderungen der α/α° -Grenzform während DP, diskontinuierliche Auflösung und diffusionsinduzierte Korngrenzenwanderung.

Es wurde ein f-Korrekturfaktor eingeführt, um die Kinetik der diskontinuierlichen Vergröberung zu beschreiben. Basierend auf den Änderungen der Wanderungsgrenzenform der diskontinuierlichen Ausscheidungen wird eine Methode zur Bestimmung der Lösungs- konzentrationsverteilung angegeben. Diese ermöglicht es, das momentane Diffusionvermögen aus der Veränderung der Lösungsprofile in den α-Lamellen in bestimmten Zeitintervallen zu berechnen. Eine Simulationsmethode zur Vorhersage der Profile der Lösungskonzentration während DD in Abhängigkeit von den Bedingungen der vorhergehenden Alterung wurde erarbeitet.

Zwei kriterien zur Beschreibung der diskontinuierlichen Reaktionen werden in Anlehnung an die durchgeführten Untersuchungen vorgeschlagen. Das kinetisch-energetische Kriterium: Man setzt Änderungen der Lösungssättigung, Q mit dem a-Parameter in Beziehung welcher Maß für das relative Diffusionvermögen an der Zellgrenze ist. Dies erlaubt einen Vergleich der Diffusionseffekte während DP, DC, DD und DIGM mit einer einfachen logarithmischen Gleichung. Das Optimierungskriterium: Es is abgeleitet vom Prinzip der maximalen Entropieproduktion und gestattet, die experimentell bestimmten a-Parameter und die entsprechenden Anteile der Gibbschen Chemischen Freien Energie zu vergleichen, $P(a)$, mit den Originalwerten berechnet, basiert auf der analytischen Form des Kriteriums: $\ln P(a)=0.33\ln(a)$.