

2. Studium literatury

2.1. Struktura stopów CuTi

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

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

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

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

- miedź surową,
- miedź rafinowaną,
- miedź przetopioną.

Stopy miedzi dla celów praktycznych dzieli się na:

- odlewnicze,
- i przeznaczone do przeróbki plastycznej.

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

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

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

- dwuskładnikowe,
- wieloskładnikowe.

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

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

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

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

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

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

stopy miedzi na:

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

- jak i ze względu na sposób umocnienia:

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

Wytwarzane są również stopy miedzi umacniane cząstkami faz tlenkowych, z których najczęściej stosuje się Al_2O_3 . Zawartość tlenku aluminium w stopie wynosi 1-2% [64] a czasem 5% [65].

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

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

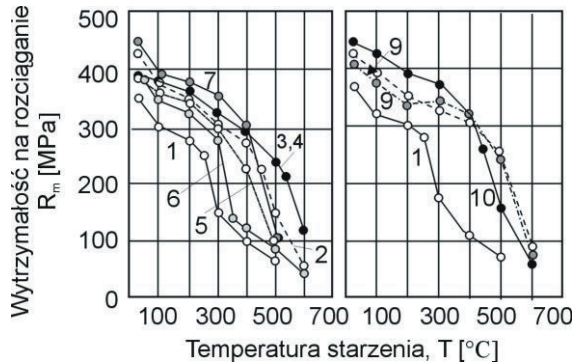
Dla miedzi stopowej, podobnie jak dla wszystkich innych materiałów, warunkiem aplikacji jest stabilność struktury i własności w szerokim zakresie temperatury. Wpływ temperatury na wyniki badań statycznej próby rozciągania miedzi stopowej przedstawiono na rys. 1. Dla większości gatunków miedzi stopowej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

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

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

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

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



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

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

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

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

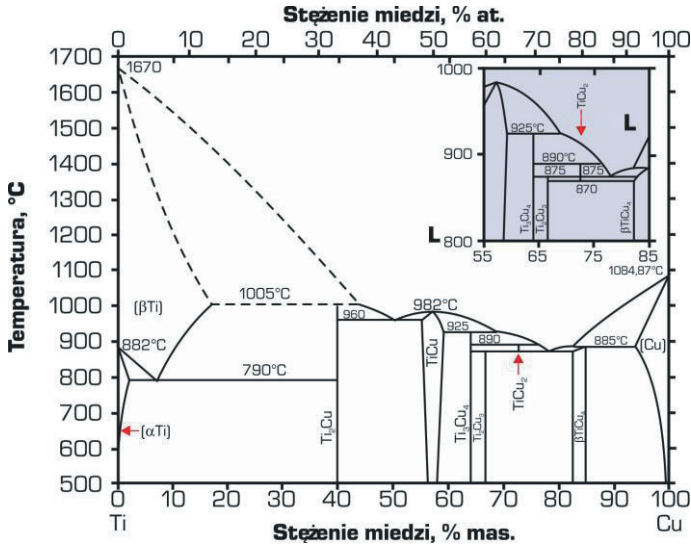
Czynnikiem decydującym o doborze czasu przesycania oraz starzenia jest współczynnik dyfuzji składników stopowych. Współczynnik dyfuzji determinuje temperatura, ponieważ proces dyfuzji jest aktywowany cieplnie. Wpływ temperatury na współczynnik dyfuzji tytanu w miedzi, jest wyrażony równaniem Arrheniusa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

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

Energia aktywacji dyfuzji Ti w temperaturze 720 - 860°C dla różnych faz: Cu₄Ti, CuTi, Cu₄Ti₃ oraz rozpuszczalność Cu(Ti) wynosi odpowiednio 192,2; 187,7 i 209,2 kJ/mol natomiast dla fazy Cu(Ti) energia aktywacji wzrasta liniowo od 201,0 kJ/mol do 247,5 kJ/mol wraz ze wzrostem stężenia tytanu w przedziale 0,5÷4,0% at.

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

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



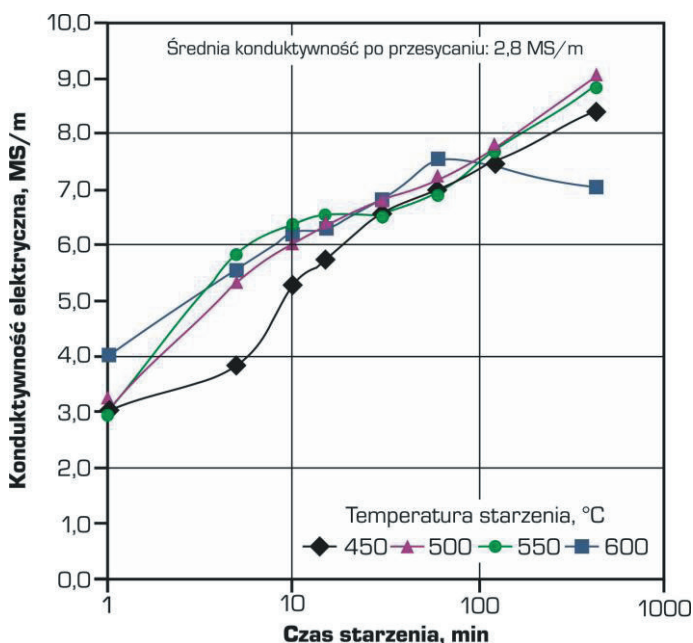
Rysunek 2. Układ równowagi fazowej Ti-Cu [87]

Przed wydzieleniem się równowagowej fazy β -Cu₃Ti mogą powstawać metastabilne fazy pośrednie o strukturze uporządkowanej. Reakcje perytektyczne występujące pomiędzy temperaturą topnienia cząstek fazy CuTi i temperaturą przemiany eutektycznej skutkują utworzeniem faz międzymetalicznych Ti₃Cu₄, Ti₂Cu₃, TiCu₂ i TiCu₄. Ponadto w miedzi tytanowej mogą występować dwie równowagowe fazy Cu₄Ti - stabilna β oraz metastabilna α . Faza α po długim czasie starzenia ulega przemianom w fazę β [86].

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

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

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



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

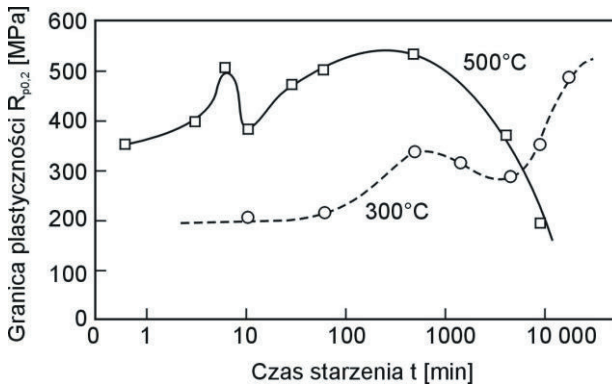
Rezystancja miedzi tytanowej wzrasta liniowo wraz ze zwiększeniem dodatku tytanu. Dla czystej miedzi rezystancja wynosi $\rho=1,7241 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, a dla CuTi1,5 wzrasta do $\rho=11,2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, natomiast w przypadku miedzi tytanowej CuTi2,7 wynosi już tylko $\rho=17,0 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Zależność liniowa obowiązuje do 4% udziału Ti w stopie. Powyżej 4% wartości rezystancji obniża się i dla CuTi4,5 wynosi $\rho=22 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, a dla CuTi5,4 - $\rho=18,4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Wzrost rezystywności elektrycznej spowodowany zwiększeniem dodatku stopowego związany jest ze zmniejszeniem się średniej drogi swobodnej elektronów przewodnictwa [31, 89].

Wpływ tytanu będącego dodatkiem stopowym w miedzi tytanowej rozpuszczonego w osnowie na opór elektryczny określony jest zależnością [76]:

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

c_{Ti} - stężenie tytanu (at.%).

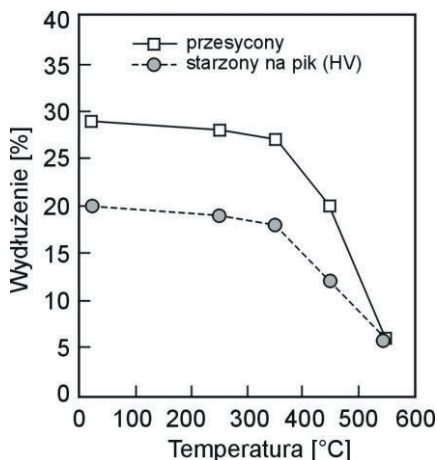
Krzywa przedstawiająca wpływ czasu starzenia na granice plastyczności ma dwa maksima [90]. Miedź stopowa CuTi_{2,5} starzona w temperaturze 500°C osiąga maksymalną wartość granicy plastyczności po 6 minutach starzenia, następnie wraz z przedłużeniem starzenia wartość ta obniża się, by ponownie wzrastać, aż do osiągnięcia kolejnego maksimum po 10 godzinach starzenia (rys. 4). Efekt pierwszego lokalnego maksimum tłumaczony jest tym, że w początkowych etapach obróbki cieplnej miedź tytanowa zostaje umocniona, dzięki formowaniu się metastabilnej fazy β' oraz w wyniku rozpadu spinodalnego. Zaś drugie lokalne maksimum jest efektem procesu Orowana [116].



Rysunek 4. Wpływ czasu i temperatury starzenia na granice plastyczności stopu CuTi_{2,5} [90]

Wpływ temperatury na własności plastyczne miedzi stopowej CuTi_{4,5}, zarówno dla stanu przesyconego jak i starzonego w zakresie 0-350°C jest pomijalny, ponieważ spadek wartości wydłużenia mieści się w granicy błędu pomiaru (rys. 5). Jednakże zwiększając temperaturę (przy której badano wydłużenie) następuje bardzo radykalny spadek plastyczności, zarówno w stanie przesyconym, jaki i po starzeniu, który w zakresie temperatury 350÷550°C powoduje spadek wydłużenia finalnie do 6% dla miedzi tytanowej w stanie przesyconym a do 7% po starzeniu (dla 550°C). Taką charakterystykę miedzi tytanowej CuTi_{4,5} zarówno

po przesycaeniu jak i po starzeniu w temp. 550°C, można przypisać równomiernemu rozkładowi oraz prawie równym udziałem objętościowym fazy β' -Cu₄Ti, która odpowiada za efekt umocnienia [24]. Podobne wyniki uzyskano w pracy [72] dla miedzi stopowej CuTi1,5 jednak w tym przypadku spadek wydłużenia po starzeniu ma charakter ciągły, monotoniczny.



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

Granica plastyczności jak i wytrzymałość na rozciąganie miedzi stopowej CuTi1,5, zarówno w stanie przesyconym jak i starzonym po ekspozycji w zakresie temperatury 0-300°C, praktycznie nie zmieniają się. Natomiast pod wpływem dalszego wzrostu temperatury w zakresie 300-550°C, zarówno wartość granicy plastyczności jak i wytrzymałości drastycznie obniża się. Natomiast dla stanu przesyconego wprost przeciwnie, zarówno $R_{0,2}$ jak i R_m wzrasta aż do temp. 500°C po czym ponownie zaczyna obniżać się. Spowodowane jest to tym, że w temperaturze powyżej 350°C, drobne uporządkowane, metastabilne i koherentne wydzielenia fazy Cu₄Ti wykazują tendencję do wzrostu. Z tej przyczyny, jak również z powodu aktywacji termicznej umożliwiającej poślizg poprzeczny w wyższych temperaturach, sprawiają, że ruch dyslokacji jest łatwiejszy [24].

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

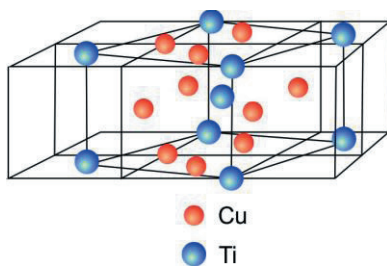
podwyższeniem własności wytrzymałościowych. Ponadto, podczas starzenia, kadm utwardza roztwór przesycony, w którym tworzy się struktura komórkowa na granicach ziarn osnowy. Atomy kadmu zajmują pozycje różnowęzłowe w sieci krystalicznej miedzi, co powoduje obniżenie konduktywności elektrycznej. W stopie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

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

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

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

W miedzi stopowej CuTi największą twardość zapewniają drobne wydzielienia międzymetalicznej fazy β' -Cu₄Ti krystalizującej w sieci tetragonalnej, przestrzennie centrowanej D1_a typu Ni₄Mo (I4/m, o parametrach sieci: a=0,584 nm, c=0,362 nm) [95-98]. Metastabilne cząstki β' o wzorze stechiometrycznym Cu₄Ti (rys. 6) wydzielają się podczas starzenia w obszarach bogatych w tytan, w których następuje uporządkowanie struktury. To wydzielenie β' jest pierwotnie odpowiedzialne za podwyższenie własności mechanicznych [45]. Najkorzystniejsza z punktu widzenia własności mechanicznych struktura drobnych wydzielen tej fazy powstaje w wyniku rozpadu spinodalnego, który zachodzi przy stężeniu tytanu powyżej 3% atomowych. Kiedy jednak stężenie tytanu w miedzi tytanowej jest niższe, faza β' -Cu₄Ti powstaje w wyniku mechanizmu zarodkowania i wzrostu ziarna, który skutkuje nielicznymi wydzieleniami β' -Cu₄Ti w strukturze [99].



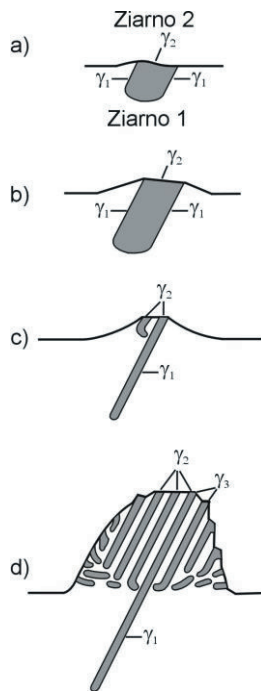
Rysunek 6. Schemat komórki podstawowej fazy β' -Cu₄Ti [31, 38]

Dalsze zwiększanie czasu lub temperatury starzenia powoduje komórkowe lub nieciągłe wydzielanie równowagowej (stabilnej) fazy β o wzorze stechiometrycznym Cu₃Ti. Równowagowa faza β -Cu₃Ti, wydzielająca się w formie dużych cząstek, krystalizuje w sieci rombowej D4h (P63/mmc) o parametrach sieci a=0,453; b=0,453 i c=0,517 nm [98, 101, 102]. Cząstki fazy β mogą pojawiać się jako wydzielania na granicach ziaren, jako płytki Widmanstätten'a lub w formie kolonii komórek [103]. Ogólny schemat przemian fazowych i nukleacji fazy β przedstawiono na rys. 7

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

- rozpad spinodalny [96] z grupowaniem się atomów Ti wzdłuż kierunku $\langle 100 \rangle$. Uporządkowane obszary bogate w Ti pokrywają się z tworzącą się metastabilną, koherentną z osnową fazą β' o wzorze stechiometrycznym Cu₄Ti [95];

- wydzielenie drobnych, metastabilnych cząstek β' fazy Cu_4Ti koherentnych lub półkoherentnych z osnową o orientacji osnowa/cząstka $(001)//(001)'$; $[310]//[100]'$ oraz $[130]//[010]'$;
- dłuższe starzenie lub starzenie w wyższej temperaturze skutkuje rozpuszczeniem fazy β' - Cu_4Ti i wydzieleniem się równowagowej fazy β - Cu_3Ti o wzorze stechiometrycznym Cu_3Ti [91] w wyniku rozpadu nieciągłego lub wzrostu (rozpadu) komórkowego.



Rysunek 7. Schemat proponowanego mechanizmu zarodkowania i wzrost kolonii komórkowych przy małym przechłodzeniu: a) nukleacja wydzielenia fazy β na granicy, utworzenie idealnej międzypłytkowej płaszczyzny habitus (γ_1) z jednym ziarnem i o niskiej energii powierzchni rozdziału (γ_2); b) wzrost wydzielenia zarówno na ziarno 1 i przez ugięcie granicy ziarna do ziarna 2 przy zachowaniu niskiej energii powierzchni rozdziału utworzonych w (a); c) nukleacja dodatkowych wydzieleni i tworzenie międzypłytkowej płaszczyzny habitus, oraz (d) dalszy wzrost kolonii komórkowych wynikający z przyjęcia dodatkowych płaszczyzn β (np. γ_3) jako frontu reakcji różni się od pierwotnej orientacji granicy ziarna [104]

Z dokonanego przeglądu badań struktury i własności miedzi stopowej CuTi wynika, że zarówno zakres czasu wygrzewania przed przesycaniem, zakres temperatury przesycania, oraz pozostałe parametry (szybkość chłodzenia, wpływ atmosfery przesycania) nie zostały

dokładnie ocenione pod kątem ich wpływu na końcowe własności stopu. Większość autorów nie wykonała szczegółowych badań struktury i własności miedzi tytanowej w stanie przesyconym, ograniczając się jedynie do pomiaru twardości [23], bądź konduktywności elektrycznej [68].

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

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

2.1.1. Procesy wydzielenia i umocnienia w stopach CuTi

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

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

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

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

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

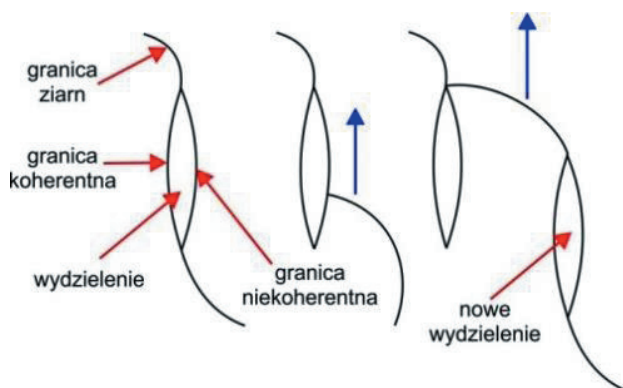
W miedzi tytanowej przesyconej wydzielanie nieciągłe zachodzi nie w całej objętości, lecz tylko w pewnych jej objętościach. Polega ono na przemianie przesyconego roztworu stałego α w roztwór stały, równowagowy α' uboższy w składnik przesycony i fazę β bogatą w ten składnik. Równocześnie w momencie przechodzenia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

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

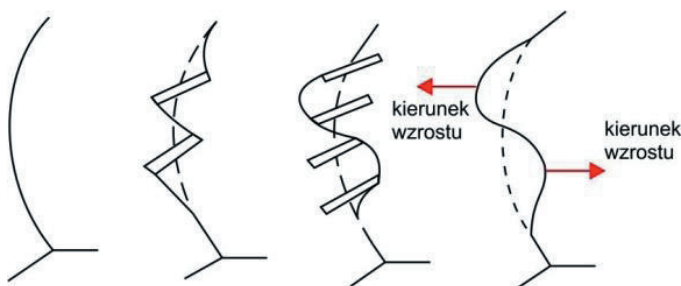
Rozpad spinodalny jest mechanizmem, podczas którego w roztworze składającym się z dwóch i więcej składników dochodzi do utworzenia faz różniących się znacząco składem chemicznym i właściwościami fizycznymi. W stabilnym roztworze stałym każda fluktuacja stężenia podnosi jego energię swobodną, co jest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

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

a)



b)



Rysunek 8. Kolejne stadia wydzielenia nieciągłego a) wg. Fournelle'a i Clark'a [114]
b) wg. Tu i Turnbull'a [115]

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

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

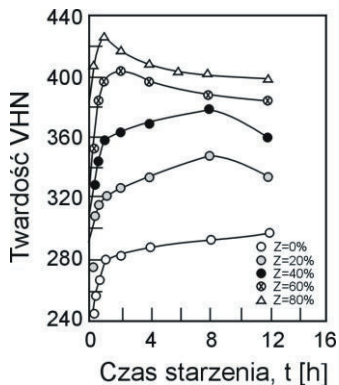
W opracowaniach [31, 39, 68, 89, 94, 101, 108, 110, 112-116] opisano przemianę spinodalną oraz proces wydzielania w miedzi stopowej z uwzględnieniem faz wtórnych, które odpowiadają za efekt umocnienia wydzieleniowego. Ponadto scharakteryzowano parametry sieci krystalicznych, w których one krystalizują.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

2.1.2. Proces umocnienia odkształceniowego w stopach CuTi

W badaniach wpływu obróbki cieplnej stopów miedzi stwierdzono, że wprowadzenie pośredniej obróbki plastycznej między przesycaniem a starzeniem intensywnie wpływa na strukturę roztworu stałego. Energia błędu ułożenia - EBU [9, 23, 45, 68] powoduje wzrost twardości i konduktywności, natomiast obniża własności plastyczne. Na rys. 9 przedstawiono wpływ wartości odkształcenia na wytrzymałość na rozciąganie, granice plastyczności i wydłużenie stopu CuTi_{4,5}.

Charakterystyczną cechą mikrostruktury przesyconego i odkształconego stopu w porównaniu do stopu tylko przesyconego są pasma odkształcenia, tworzące się, gdy w ziarnie zachodzi obrót celem korzystniejszego zorientowania płaszczyzny poślizgu względem kierunku odkształcenia. Oddzielają one dwie części ziarna, które uległy różnej rotacji podczas odkształcenia. Wraz ze stopniem odkształcenia zwiększa się dezorientacja podziarn. Proces tworzenia pasma odkształcenia jest inicjowany przez poślizg w płaszczyźnie $(11\bar{1})$ [2, 3] [31].

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



Rysunek 9. Wpływ stopnia odkształcenia plastycznego na zimno po przesycaeniu stopu CuTi_{4,5} starzonego w temperaturze 400°C [23]

W odkształconych stopach CuTi w procesie starzenia powstają pojedyncze zarodki rekrytalizacji w rejonie pasm odkształcenia po 60 minutach starzenia w temp. 400°C, natomiast w temperaturze 600°C w pasmach odkształcenia proces rekrytalizacji jest prawie zakończony po 1 minucie. W wyniku starzenia w temp. 400°C stopów odkształconych ze stopniem gniotu $Z=25\%$ po 8 godzinach w strukturze stwierdzono obecność zarówno fazy β' jak i fazy β . Przedłużenie starzenia stopu CuTi_{2,42} w temperaturze 600°C powoduje utworzenie i wzrost wydzieli przejściowych β' i całkowitą rekrytalizację w rejonie pasm odkształcenia. Spadek twardości powodowany jest spadkiem gęstości dyslokacji i częściową utratą koherencji wydzieli. Przy większych stopniach gniotu ($Z>50\%$) występują pasma odkształcenia z podziarnami. W wyniku niehomogenicznego rozpuszczenia się pierwiastka stopowego w osnowie, w mikrostrukturze występują ziarna całkowicie pozbawione tego składnika. W efekcie odkształcenia plastycznego na zimno ziarna takie nie ulegają odkształceniu - tworzą się pasma całkowicie nieodkształcone - DFZ (Deformation Free Zone) [38].

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

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

Wydzielanie nieciągłe w stopach CuTi_{2,4} oraz CuTi_{4,3} walcowanych na zimno po przesycaeniu następuje zazwyczaj w niższej temperaturze starzenia niż rekrytalizacja [1]. Odształcenie na zimno przesyconego stopu przez walcowanie powoduje formowanie się wydłużonych podziarn i rozwoju pasm odształcenia dla stopnia odształcenia powyżej 30%. Zwiększenie naprężeń w stopie zwiększa dezorientację podziarn oraz gęstość pasm odształcenia. Dla niższego stopnia odształcenia ($Z=30\%$) nukleacja zrekrystalizowanych ziarn następuje w granicach ziarn zgodnie z mechanizmem migracji granic ziarn indukowanym przez naprężenie. Przy większym stopniu deformacji nukleacja zrekrystalizowanych ziarn następuje wewnątrz pasm odształcenia i w wydłużonych (rozciągniętych) granicach podziarn. Wydzielanie cząstek drugiej fazy w odształconym roztworze stałym inicjowane jest przez pojawienie się struktury modulowanej [1].

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

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

2.1.3. Proces rekrytalizacji w stopach CuTi

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

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

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

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

gdzie:

y - stopień przemiany odkształconego metalu,

k - stała prędkości przemiany [s^{-1}],

t - czas [s],

n - wykładnik potęgowy.

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

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

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

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

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

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

3. Podsumowanie przeglądu literatury

Dotychczasowe wyniki badań [28, 31, 68, 92, 102] wskazują, że stopy CuTi zawierające do 6% dodatków stopowych są perspektywiczne do potencjalnego zastosowania w przemyśle energetycznym, a także na elementy wyposażenia dla ratownictwa górniczego i jednostek antyterrorystycznych ze względu na wysokie własności wytrzymałościowe i sprężyste. Ich wyjątkowe własności zapewnia mikrostruktura miedzianej osnowy z równomiernie rozmieszczonymi, licznymi wydzieleniami fazy β -Cu₄Ti o wielkości kilku mikrometrów. Stabilność tej struktury gwarantuje utrzymanie własności użytkowych przez cały okres ich eksploatacji.

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

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

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

Pomimo tych licznych opracowań i publikacji dotyczących przemian zachodzących podczas obróbki cieplnej (przesycania i starzenia), nadal istnieje konieczność uściślenia opisu wpływu rodzaju przeróbki plastycznej między przesycaniem a starzeniem na własności miedzi tytanowej. Przeprowadzony proces obróbki plastycznej między przesycaniem a starzeniem determinuje końcowy stan struktury i własności finalnego stopu po starzeniu poprzez zmianę mechanizmu wydzielania i rekrytalizacji. Jak wykazały wyniki badań [49, 68, 89, 107, 108] wykonana połączona obróbka cieplna i walcowanie na zimno wpływa korzystnie na podwyższenie własności użytkowych miedzi tytanowej. Brak jednak wyjaśnienia tych przyczyn.

Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że do tej pory nie podjęto systematycznych badań wpływu obróbki plastycznej stopów CuTi między przesycaniem a starzeniem na własności użytkowe (odporność korozyjna, odporność na zużycie trybologiczne). Wydaje się, że dla opisu tego wpływu na strukturę i własnościami stopów można wykorzystać współczesne metody symulacji komputerowych.

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

- wyjaśnienie który z procesów: rekrytalizacja czy wydzielanie drugiej fazy zachodzi jako pierwsze w przesyconym roztworze stałym odkształconym na zimno i starzonym;
 - opisanie kinetyki wydzielania i rekrytalizacji w stopie CuTi walcowanym na zimno po przesycaniu;
 - opracowanie wykresów CTP (czas-temperatura-przemiana) opisujących dynamikę wydzielania metastabilnej fazy β' -Cu₄Ti i równowagowej fazy β -Cu₃Ti a także zbudowania wykresów COP (czas-odkształcenie-przemiana) opisujących dynamikę wydzielania cząstek drugiej fazy w stopach CuTi walcowanych po przesycaniu;
 - określenia wpływu parametrów starzenia oraz stężenia tytanu na dyfuzję;
 - opisanie wpływu walcowania na zimno po przesycaniu na zużycie trybologiczne stopu;
 - wykonania symulacji komputerowej określającej wpływ składu chemicznego i parametrów procesu obróbki cieplnej (przesycania i starzenia) i/lub walcowania na zimno (po przesycaniu) na twardość stopów CuCr, CuFe, CuNiSi oraz CuTi.
- Odpowiedzi na niektóre z powyższych zagadnień ma ułatwić cel niniejszej monografii.