

## 7. Podsumowanie

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Wnioski

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

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

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

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