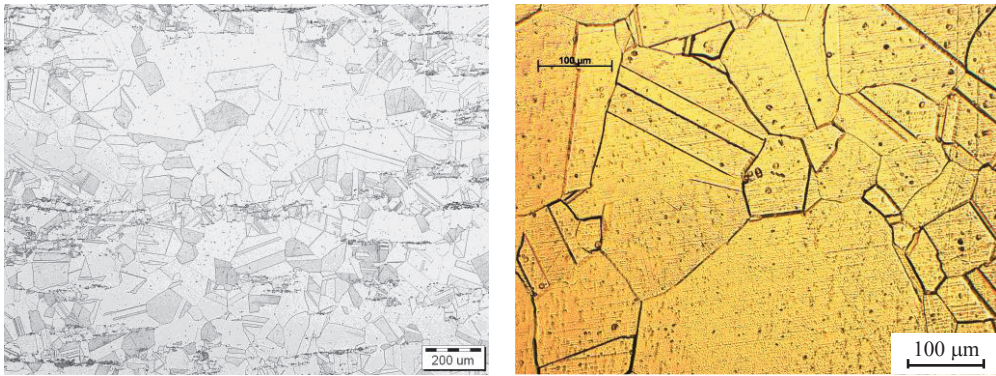


6. Wyniki badań i dyskusja

Badania struktury

6.1. Mikroskopia świetlna

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



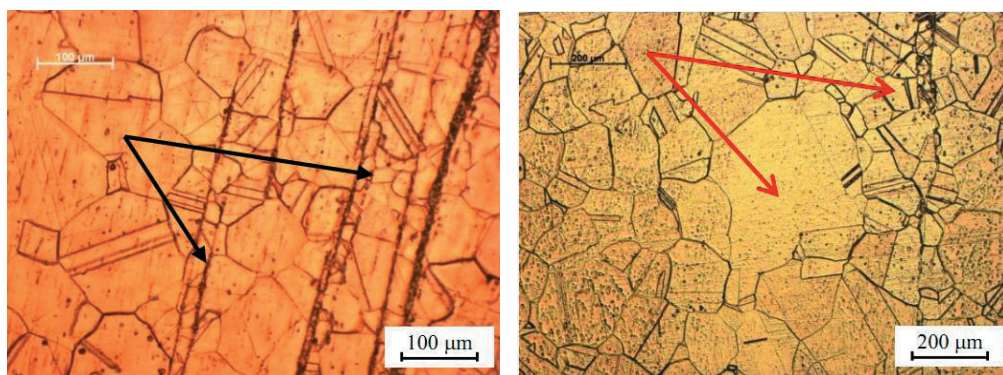
Rysunek 11. Mikrostruktura przemysłowego stopu CuTi4 przesyconego w temperaturze 900°C przez 1h i chłodzonego w wodzie [68]

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

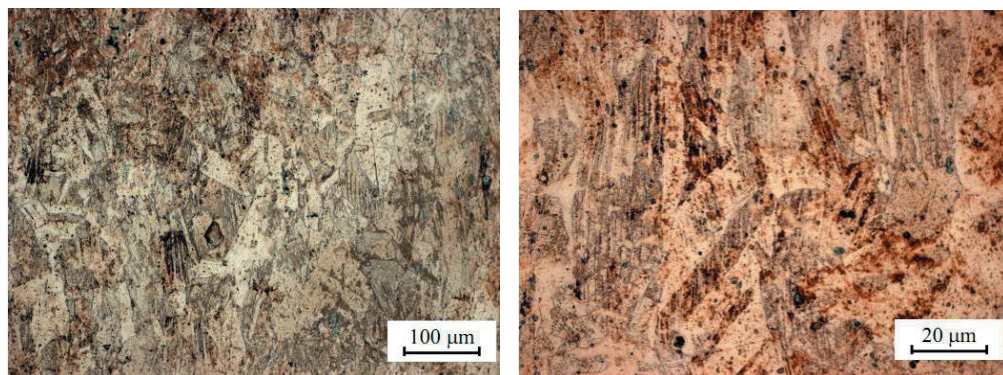
W wyniku obserwacji wykonanych za pomocą mikroskopu świetlnego stwierdzono, że w mikrostrukturze przesyconego w wodzie z temperatury 900°C stopu CuTi4 znajdują się ziarna, których średnia średnica zawiera się w przedziale 100÷250 μm. Stwierdzono również obecność licznych bliźniaków wyżarzania.

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

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

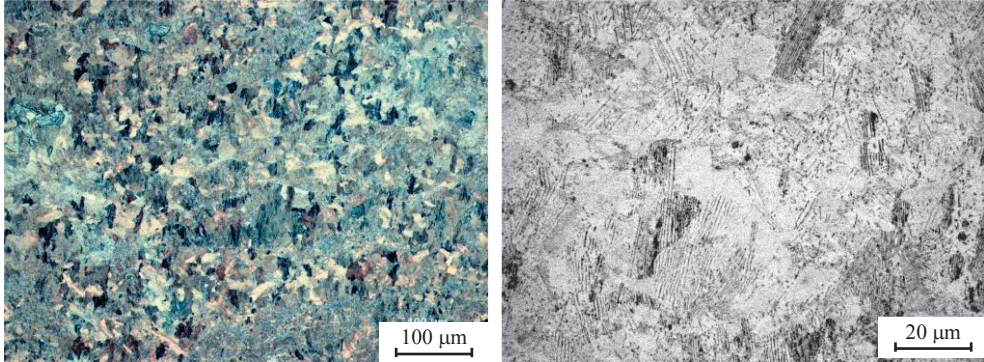


Rysunek 12. Mikrostruktura stopu CuTi4 po przesycaniu i walcowaniu na zimno (Z=50%)



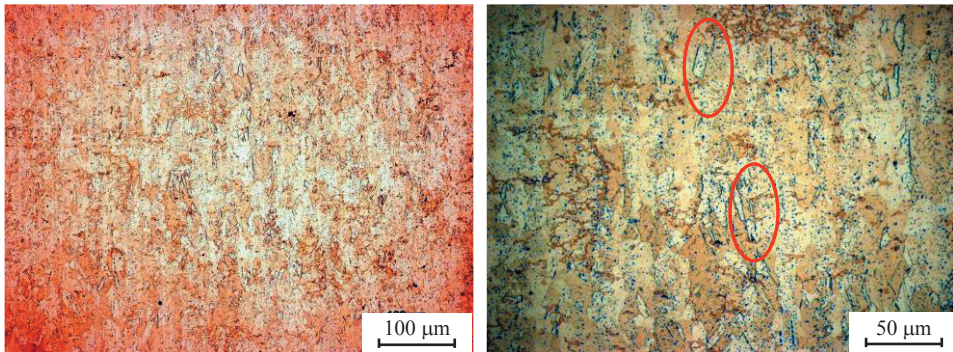
Rysunek 13. Mikrostruktura stopu CuTi4 po przesycaniu i starzeniu w temperaturze 450°C przez 60 minut

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



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

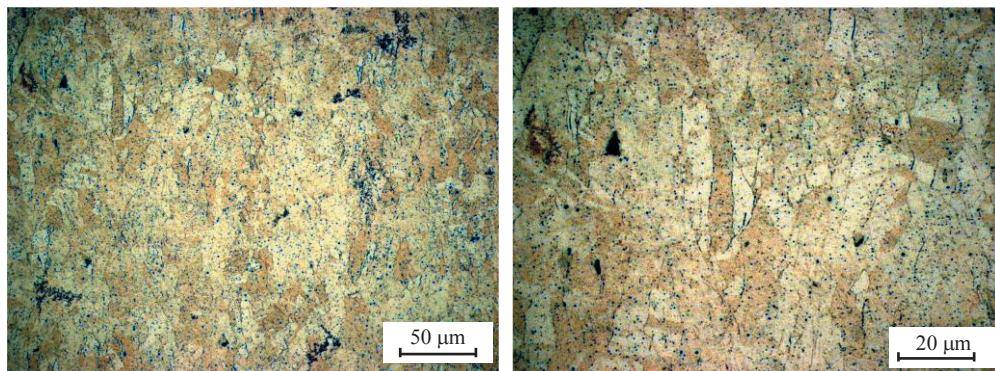
Stop CuTi4 po przesycaniu, walcowaniu na zimno i starzeniu w temperaturze 450°C przez 60 minut charakteryzuje się mikrostrukturą, w której dominują ziarna o wydłużonym kształcie (rys. 15a), w kształcie pasów (listew) o szerokości 10÷20 μm i długości 20÷30 μm (rys. 15b).



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

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

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



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

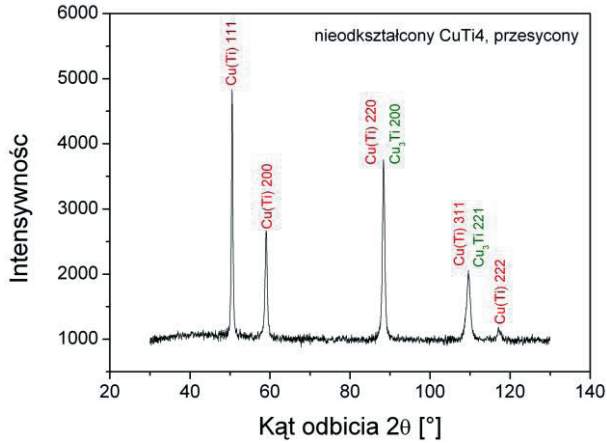
6.2. Badania rentgenograficzne

6.2.1. Skład fazowy

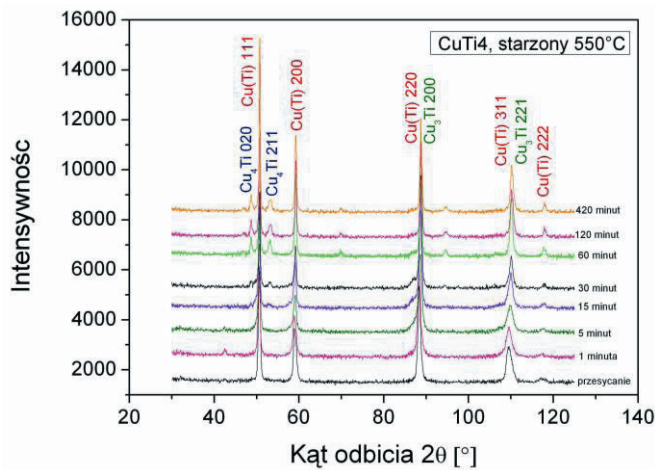
W strukturze stopu CuTi4 po przesycaaniu z temperatury 900°C/1h i chłodzeniu w wodzie na podstawie jakościowej rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono obecność faz: α – roztwór stały tytanu w miedzi Cu(Ti) refleksy: 111, 200, 220, 311 i 222 oraz Cu_3Ti - linie dyfrakcyjne 200 i 221. Po starzeniu przez 1 lub 5 minut stwierdzono zmiany w strukturze - pojawił się dodatkowy refleks dyfrakcyjny od fazy Cu_4Ti_3 pochodzący od płaszczyzny (105), którego obecności w badanym materiale po starzeniu przez 15 oraz 30 minut nie stwierdzono.

Bezpośrednio po przesycaaniu (rys. 17) jak i po starzeniu przez 1 oraz 5 minut nie ujawniono wydzielań fazy β' - Cu_4Ti (rys. 18). Po starzeniu przez 15 oraz 30 minut stwierdzono obecność fazy β' - Cu_4Ti (211) w strukturze. Po 60 i 120 minutach starzenia stwierdzono na dyfraktogramie obecność dwóch refleksów dyfrakcyjnych pochodzący od płaszczyzn (020) (211) fazy β' - Cu_4Ti .

W strukturze stopu CuTi4 po przesycaaniu w temp. 900°C/1h i chłodzeniu w wodzie i następnie po walcowaniu na zimno ze stopniem gniotu 50% na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono obecność faz: Cu(Ti) oraz Cu_3Ti . Po starzeniu przez 1 lub 30 minut nie stwierdzono zmian w strukturze (rys. 19).

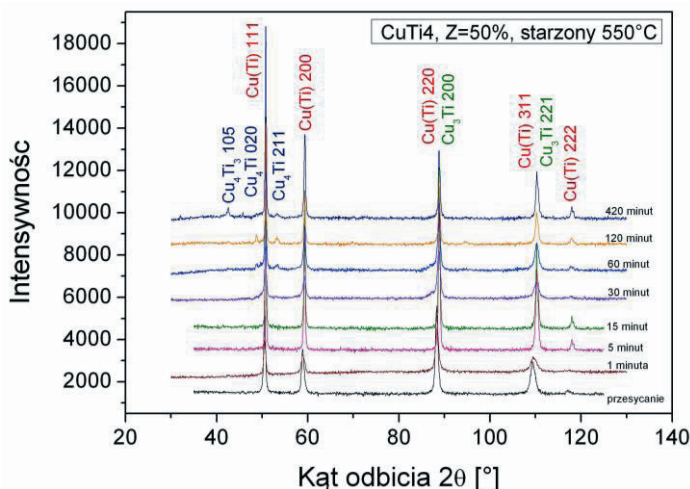


Rysunek 17. Dyfraktogram rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej stopu CuTi4 przesyconego w temperaturze 900°C/1h



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

Po starzeniu stopu przez 1 oraz 30 minut nie stwierdzono wydzielenia β' -Cu₄Ti. Po starzeniu przez 60 oraz 120 minut stwierdzono obecność fazy β' -Cu₄Ti, co spowodowało wzrost twardości badanych stopów (rys. 19), które stwierdzono również w pracy [28]. Przedłużenie czasu starzenia do 420 minut powoduje rozpuszczenie się cząstek β' -Cu₄Ti o czym świadczy zmniejszenie intensywności refleksów dyfrakcyjnych tej fazy prawie do poziomu tła. W odniesieniu do własności mechanicznych skutkuje to obniżeniem twardości (rys. 51) [68].



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

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że w stopie CuTi4 nieodkształconym po przesycaeniu, faza β' -Cu₄Ti pojawia się już po 15 minutach starzenia w temperaturze 550°C (rys. 18) a w wariantcie obróbki stopu z walcowaniem na zimno po przesycaeniu dopiero po 60 minutach starzenia (rys. 19). Związane to jest z tym, że odkształcony na zimno stop, zaakumulował część energii odkształcenia i posiada nadwyżkę energii, co sprawi że jest on metastabilny i będzie dążył do stanu równowagi. Dlatego w nim w czasie starzenia w pierwszej kolejności zachodzi zdrowienie i rekrytalizacja a dopiero później wydzielenie drugiej fazy.

Przedstawione wyniki badań rentgenowskiej analizy fazowej wskazują, że w walcowanym stopie podczas starzenia w pierwszej kolejności zachodzi proces zdrowienia i rekrytalizacji a dopiero później wydzielenie cząstek drugiej fazy β' -Cu₄Ti odpowiedzialnej za efekt umocnienia stopu, w przeciwieństwie do stopu bez przeróbki plastycznej.

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

Na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich wyznaczono parametr a_0 sieci krystalograficznej roztworu stałego Cu(Ti), zarówno dla wariantu obróbki bez walcowania (rys. 20)

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

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

oznaczając kolejno:

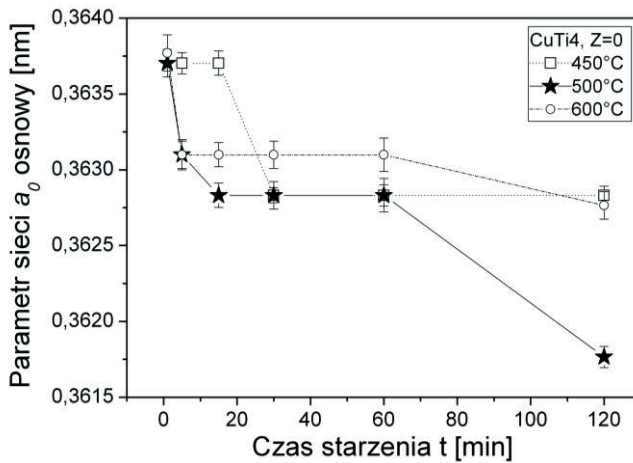
$$y = \sin^2 \Theta, \quad (6)$$

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

$$A = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} = \text{const} \quad (8)$$

Następnie obliczono wartość parametru sieci a_0 :

$$a_0 = \frac{\lambda}{2\sqrt{A}} \quad (9)$$



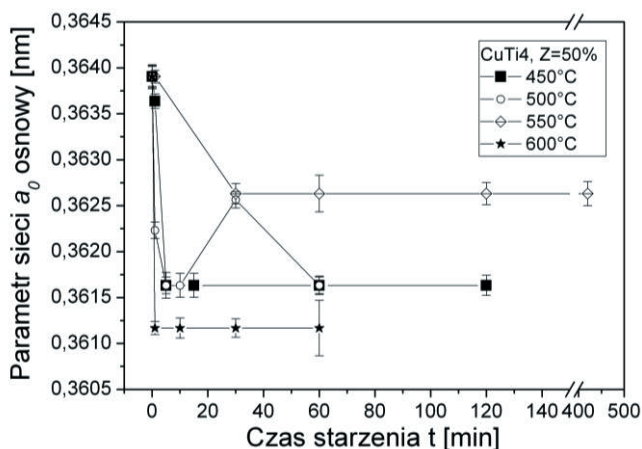
Rysunek 20. Zmiana parametru sieci a_0 osnowy Cu pod wpływem czasu oraz temperatury starzenia stopu CuTi4 po przesycaeniu w wodzie w temp. 900°C i starzeniu

Niepewność uzyskanej wartości oszacowano korzystając z zależności uwzględniającej różniczkki cząstkowe dla kolejnych zmiennych $x_1 \dots x_k \dots$, tworząc z nich sumę geometryczną [147]:

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

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

do tworzącej się fazy β^3 -Cu₄Ti a po jej rozpuszczeniu do fazy β -Cu₃Ti.



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

6.2.3. Wyznaczanie długość fali spinody rozpadu

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

$$\lambda = \frac{ha_0}{h^2 + k^2 + l^2} \times \frac{\operatorname{tg} \theta_B}{\Delta\theta} \quad (11)$$

gdzie:

h, k, l - wskaźniki Millera piku braggowskiego,

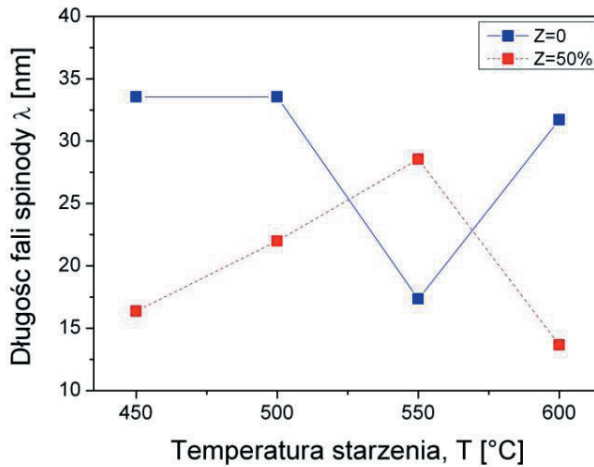
$\Delta\theta$ - przesunięcie położenia refleksu dyfrakcyjnego,

θ_B - wartość kąta braggowskiego,

a_0 - parametr komórki sieci dla stopu ujednorodnionego.

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

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



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

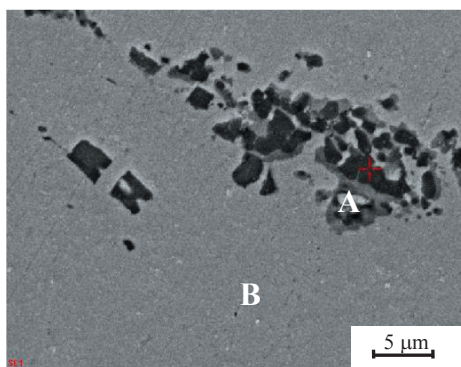
Stwierdzono, że w stopie CuTi4 obrobionym wg wariantu II wydzielanie drugiej fazy (β' -Cu₄Ti) następuje później niż ma to miejsce w przypadku obróbki wg wariantu I. Wynika stąd, że w stopie CuTi4 po przesyconiu a następnie walcowaniu na zimno, podczas finalnego starzenia w pierwszej kolejności zachodzi proces rekrytalizacji a dopiero później wydzielanie drugiej fazy.

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

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

6.3. Mikroskopia skaningowa

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

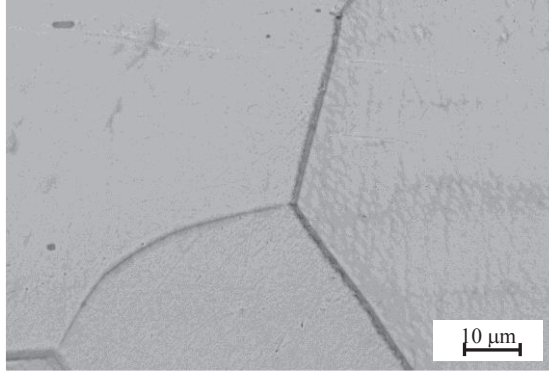


Rysunek 23. Mikrostruktura stopu CuTi4 po przesycaeniu z analizą składu chemicznego w mikroobszarach (EDS); Obszar A (Ti 89,7%; Cu 10,3%), obszar B (Ti 2,6%; Cu 97,4%)

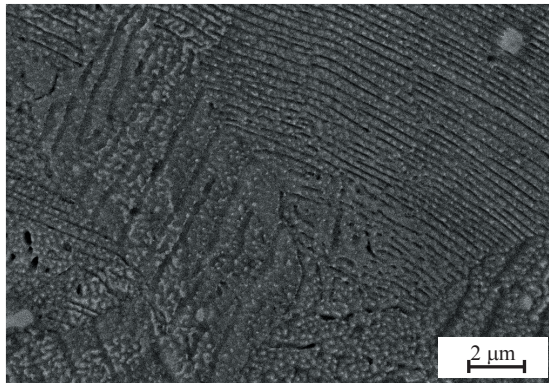
W wyniku przemiany nieciągłej wydziela się faza Cu_3Ti w kształcie płytek ułożonych przemienne z płytkami roztworu stałego, występująca zarówno w stopie nieodkształconym plastycznie (rys. 25) jak i walcowanym na zimno (rys. 26). W wyniku przemiany spinodalnej powstały koherentne wydzielenia periodycznie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

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

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



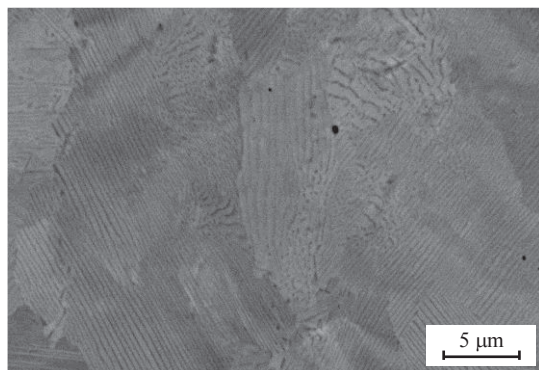
Rysunek 24. Mikrostruktura stopu CuTi4 po przesycaniu z temperatury $900^\circ\text{C}/1\text{h}$



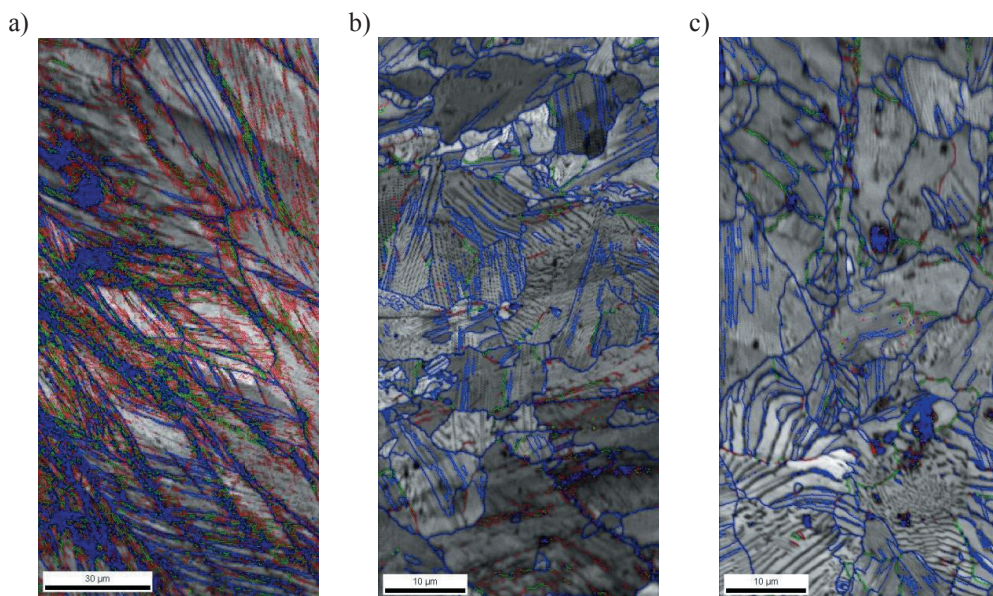
Rysunek 25. Mikrostruktura stopu CuTi4 przesyconego i starzonego w temperaturze 600°C przez 60 minut, widoczne wydzielenia płytkowe

Dla zobrazowania postępu procesu rekrytalizacji zaprezentowano udział granic wąsko- i szerokokątowych po starzeniu przez 60 minut. Wyraźnie widać ponad 80% udział granic szerokokątowych w mikrostrukturze. Dowodzi to faktu, że w badanym stopie CuTi4 po naprzemiennych odkształceniu plastycznym między przesycaaniem a starzeniem największy

przyrost udziału granic szerokokąтовых następuje po pierwszej godzinie starzenia. Później udział ten jest już prawie stały.



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




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


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

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


Tablica 4. Udział granic szeroko- i wąskokątowych w mikrostrukturze stopu CuTi₄ po przesycaaniu, odkształceniu 50% i starzeniu w temp. 550°C przez 1 minutę (rys. 27a)

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

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

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

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

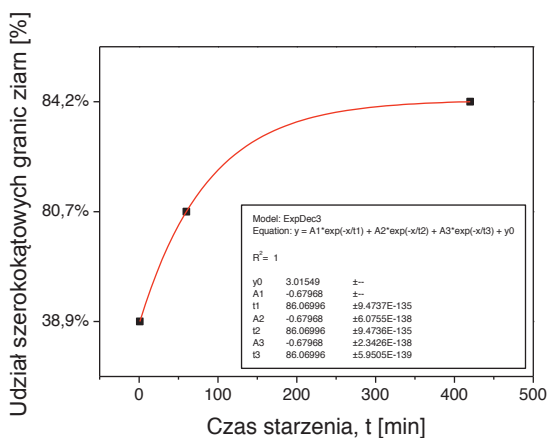
Rodzaj granic	min.	max	Udział [%]	Liczba granic	Łączna długość [μm]
	2°	5°	7,4%	2626	227,42
	5°	15°	8,4%	2977	257,82
	15°	180°	84,2%	29912	2590,00

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

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

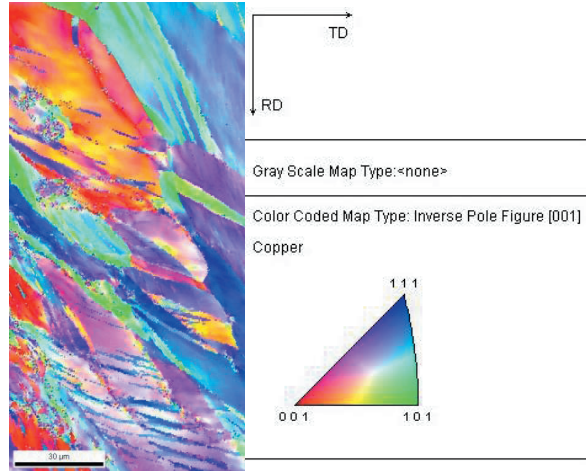
Na rys. 29-31 przedstawiono wyniki analizy EBSD w postaci map reprezentujących odwrotne figury biegunowe (reprezentacja tekstury). Porównując rysunki można stwierdzić

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

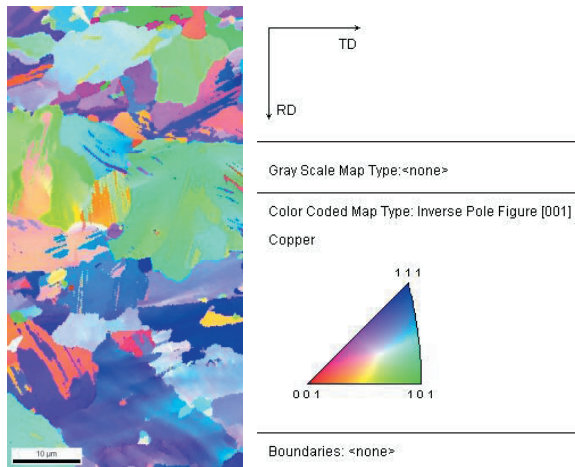


Rysunek 28. Udział szerokokątowych granic ziarn w funkcji czasu starzenia stopu CuTi4

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



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

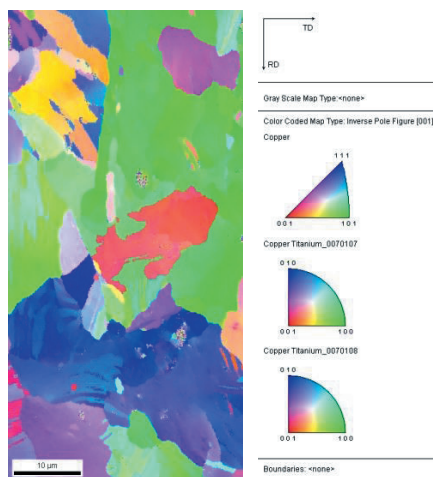


Rysunek 30. Mapa rozkładu orientacji krystalograficznej w mikrostrukturze technicznego stopu CuTi4 starzonego w temperaturze 550°C przez 60 minut [108]

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

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

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

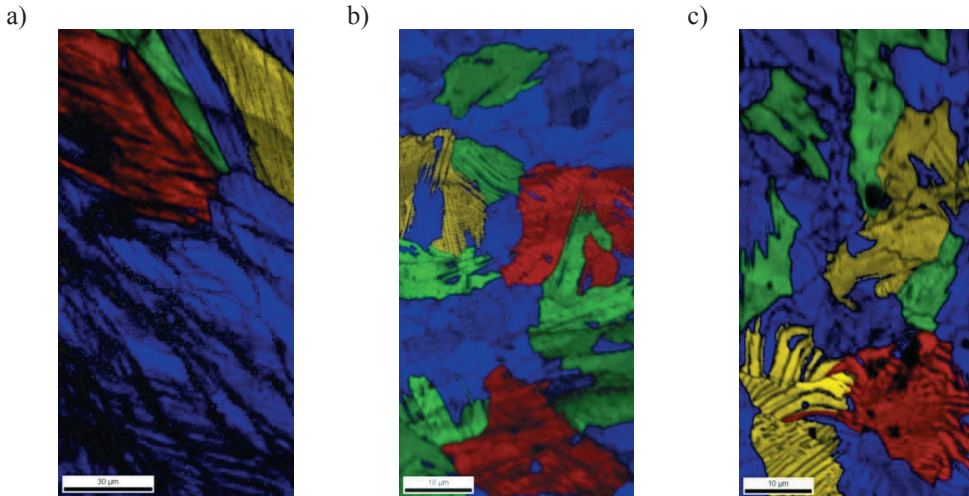


Rysunek 31. Mapa rozkładu orientacji krystalograficznej w mikrostrukturze technicznego stopu CuTi4 starzonego w temperaturze 550°C przez 420 minut [108]

Powstanie ziarn o wielkości znacznie mniejszej niż po 1 minucie starzenia ma niewątpliwie związek z zachodzącym procesem rekrytalizacji pierwotnej, która zachodzi w stanie stałym bez zmiany składu fazy stopu (rys. 19) i produktu przemiany. Wzrost zarodków rekrytalizacji następuje przez ruch granic ziarn dużego kąta. Migracja granic ziarn dużego kąta spowodowana jest różnicą przeskoku atomów przez barierę energetyczną frontu rekrytalizacji G_m z osnowy odkształconej plastycznie do rosnącego zarodka i odwrotnie [84]. Ponieważ twardość fazy β -Cu₄Ti (najtwardszej spośród faz układu CuTi) wynosi 510÷550 HV [148] spadek twardości świadczy o zwiększającym się udziale fazy β -Cu₃Ti na rzecz malejącego udziału fazy β' -Cu₄Ti.






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

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








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

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






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

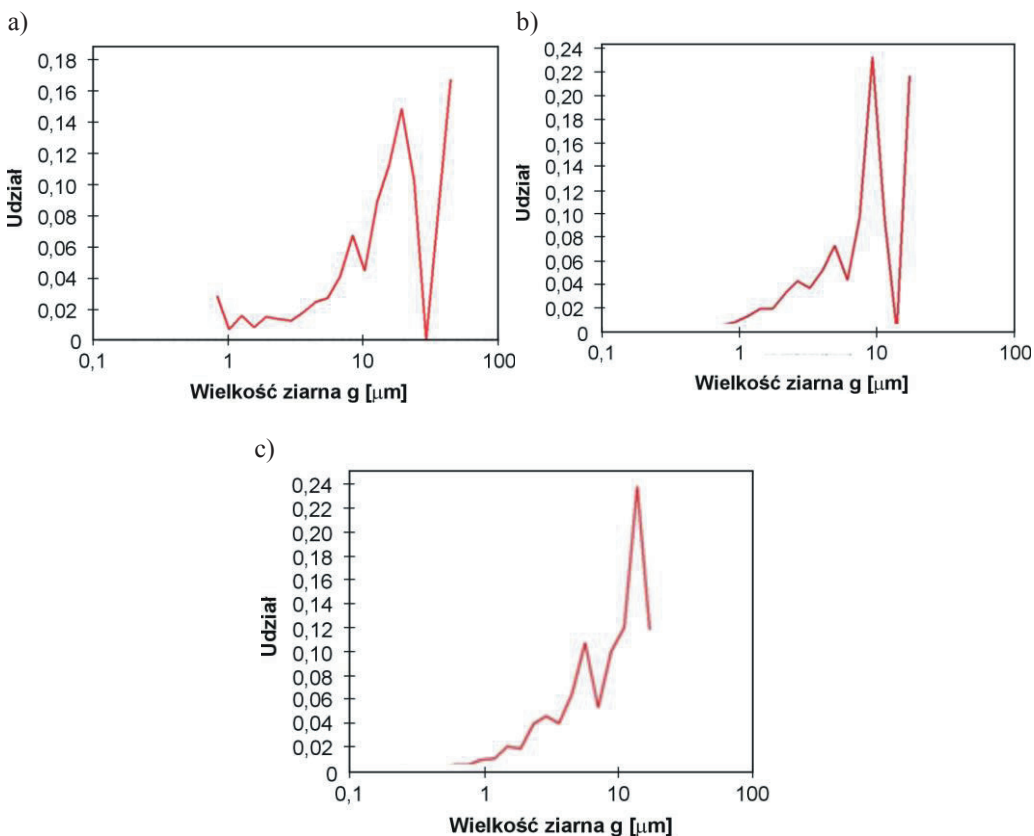
Tablica 8. Wielkość ziarn w mikrostrukturze stopu CuTi4 (przesycony-walcowany na zimno) starzonym 550°C przez 60 min (rys. 32b)

	Wielkość ziarna [µm]		Udział [%]
	min.	min.	
	0,29	8,61	45,3
	8,61	12,17	27,5
	12,17	14,91	5,1
	14,91	17,21	0
	17,21	19,24	21,5

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

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

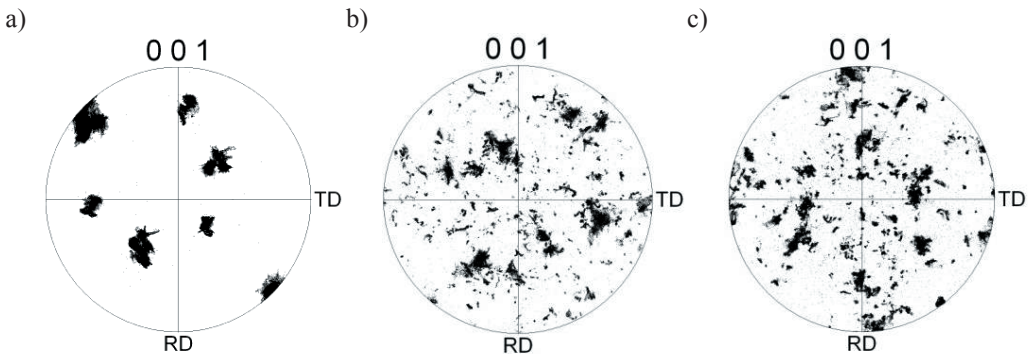
	Wielkość ziarna [μm]		Udział [%]
	min.	max.	
	0,222	8,54	46,0
	8,54	12,08	17,6
	12,08	14,80	23,5
	14,80	17,08	0,0
	17,08	19,10	11,6



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

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

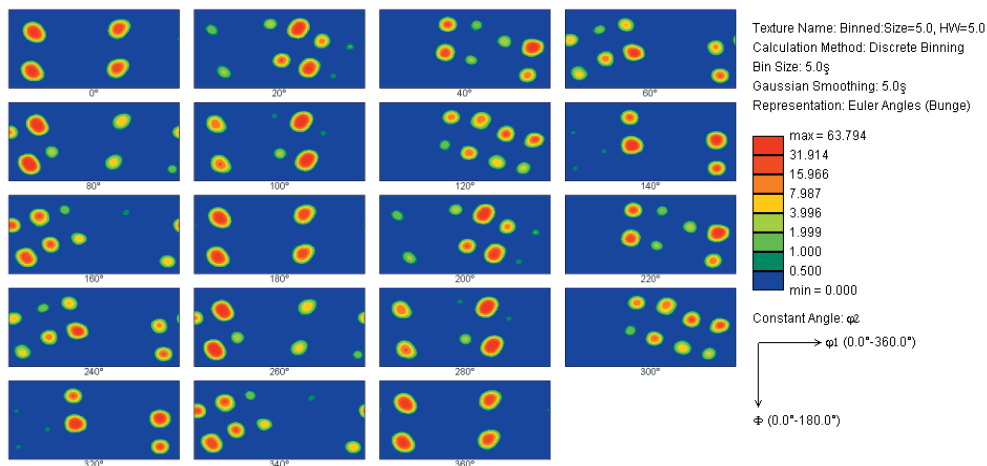
Za pomocą płaskich figur biegunowych przedstawiono teksturę stopu CuTi4 przesycanego z temperatury 900°C/1h, następnie walcowanego na zimno gniotem 50% i starzonego (wariantu II) w temperaturze 550°C przez 1, 60 i 420 minut (rys. 34). W metalach i stopach krystalizujących w sieci regularnej A1 i o EBU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



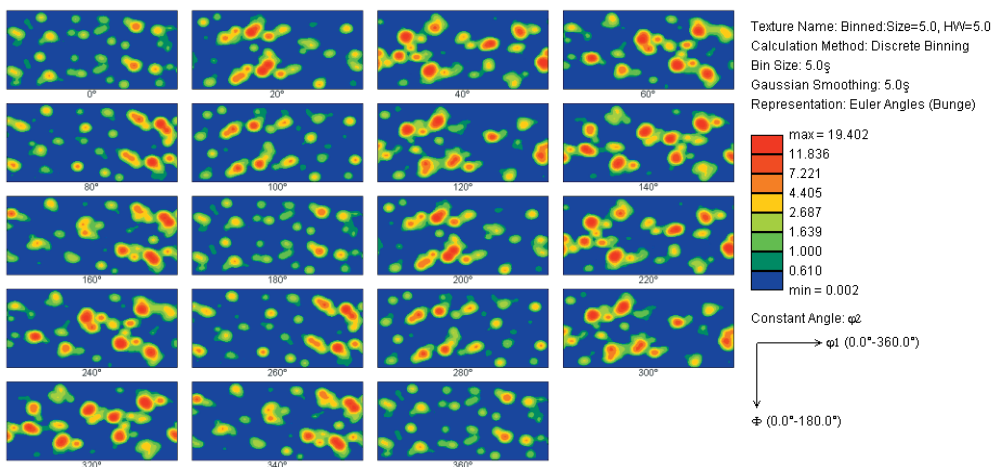
Rysunek 34. Figury biegunowe mikrostruktury stopu CuTi4 starzonego w temp. 550°C przez: a) 1 minutę; b) 60 minut i c) 420 minut [108]

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

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



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



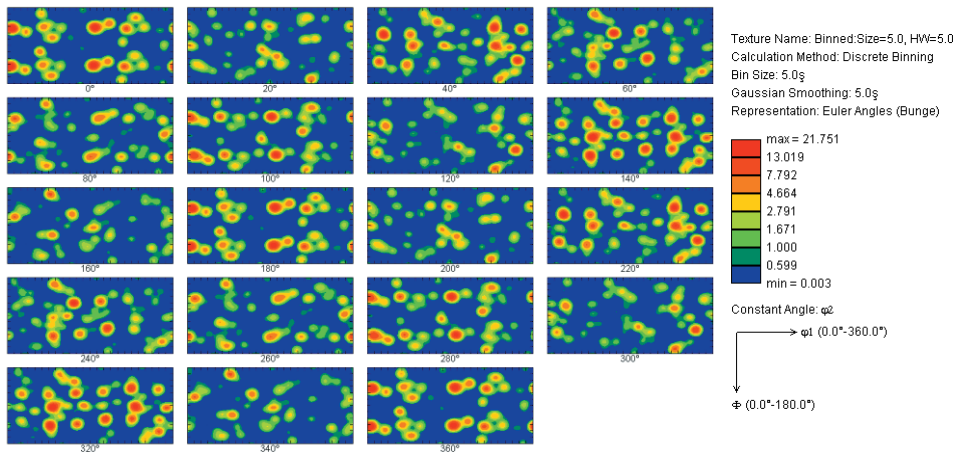
Rysunek 36. Funkcja rozkładu orientacji (FRO) stopu CuTi4 po przesycaniu, odkształceniu plastycznym na zimno ($Z=50\%$) i starzeniu przez 60 minut

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

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

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

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



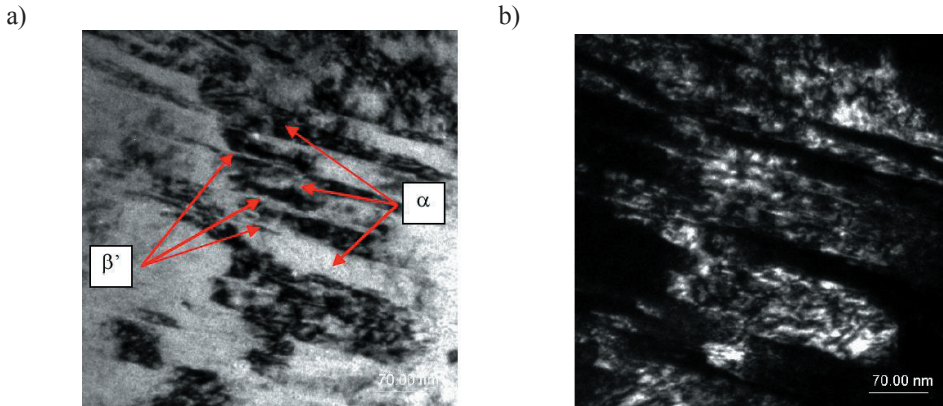
Rysunek 37. Funkcja rozkładu orientacji (FRO) stopu CuTi4 po przesycaniu, odkształceniu plastycznym na zimno (Z=50%) i starzeniu przez 420 min

6.4. Mikroskopia transmisyjna i wysokorozdzielcza

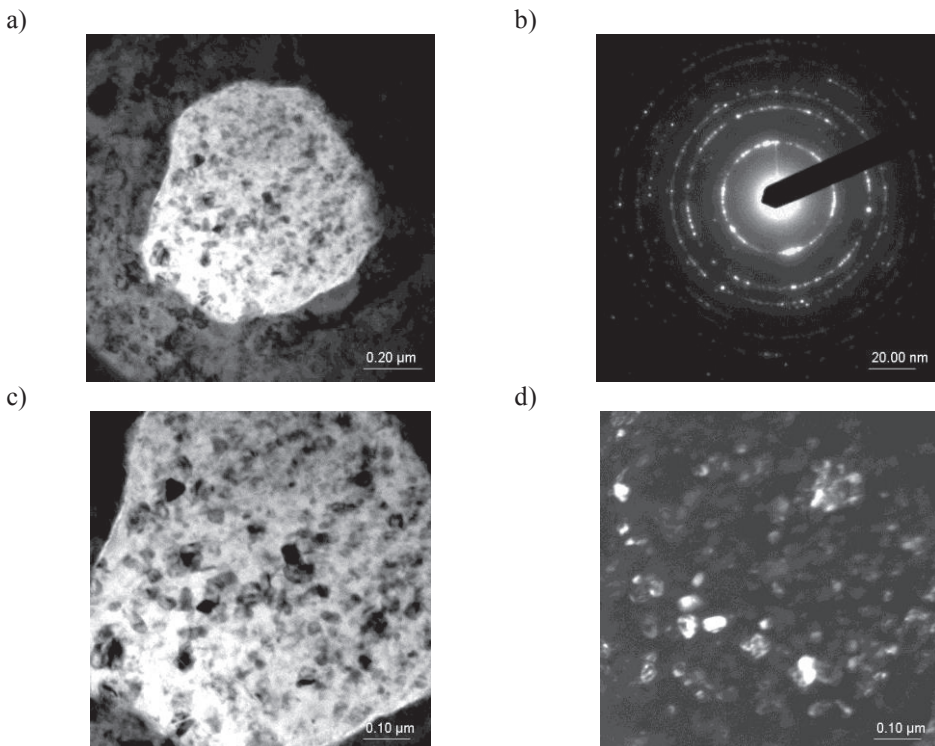
Na podstawie badań przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) stwierdzono, że w mikrostrukturze przesyconego stopu CuTi4 w osnowie Cu(Ti) występują zrekrystalizowane podziarna z widocznymi wewnątrz bliźniakami (zaznaczone strzałką) wyżarzania (rys. 38).

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

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



Rysunek 40. Struktura stopu CuTi4 przesyconego w temp. 900°C następnie walcowanego na zimno ze stopniem gniotu 50% a) obraz w polu jasnym; b) w polu ciemnym z refleksu $11\bar{1}$ Cu (grupa przestrzenna Fm-3m)



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

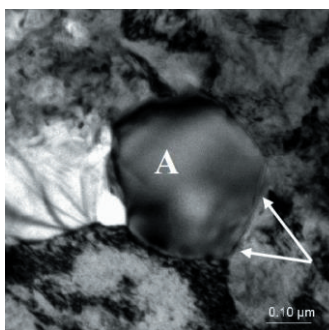
W przesyconym a następnie walcowanym na zimno stopie CuTi4 widoczne są również duże krystality o wielkości $\sim 0,83 \mu\text{m}$ (rys. 41a). Wewnątrz widoczna jest struktura podziarnowa o dużej liczbie podziarn o wielkości $\sim 0,05 \mu\text{m}$ (rys. 41c). Zbliżone wyniki przedstawiono w pracy [1] dla stopu Cu_{4,29}Ti odkształconego plastycznie ze stopniem gniotu 70% i starzonego w temp. 600°C/1 minutę z wyraźnie widocznymi zrekrystalizowanymi ziarnami w obszarze pasma deformacji.

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

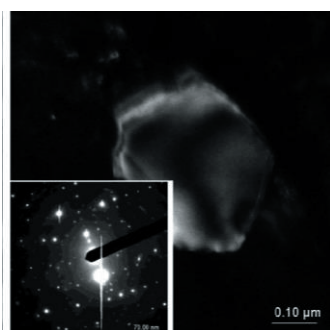
W wyniku przeprowadzonych obserwacji stopu CuTi4 przesyconego, walcowanego na zimno i starzonego w temperaturze 550°C stwierdzono duży wpływ czasu starzenia na morfologię i rozmiary wydzielonych cząstek drugiej fazy. Po starzeniu w temperaturze 550°C już po 1 minucie obserwowano mikrostrukturę modulowaną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

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

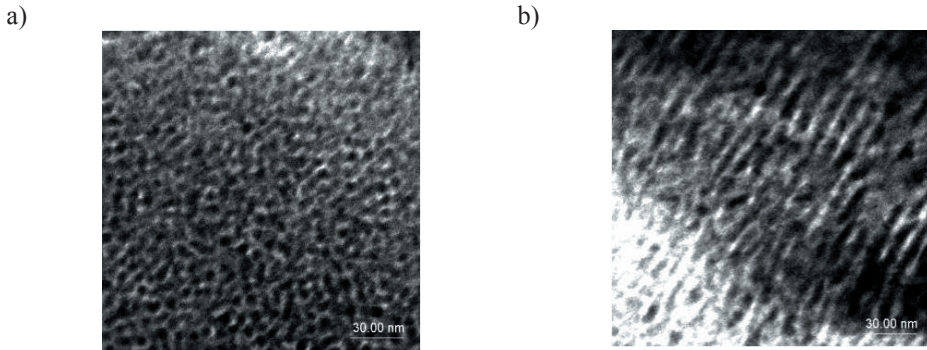
a)



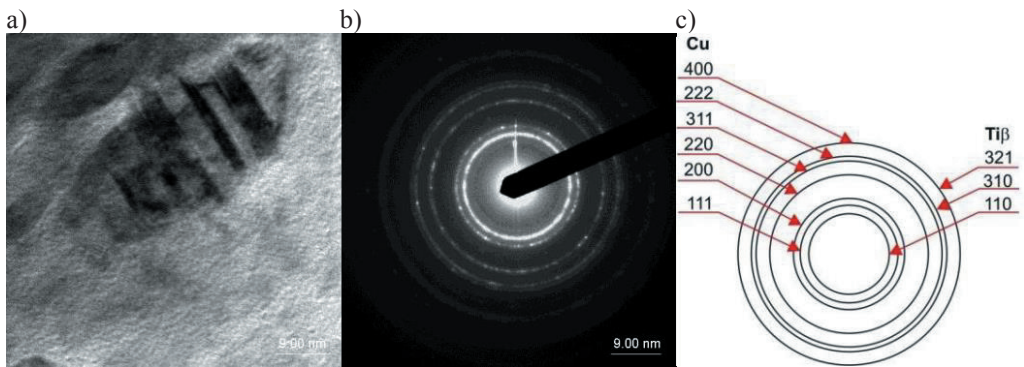
b)



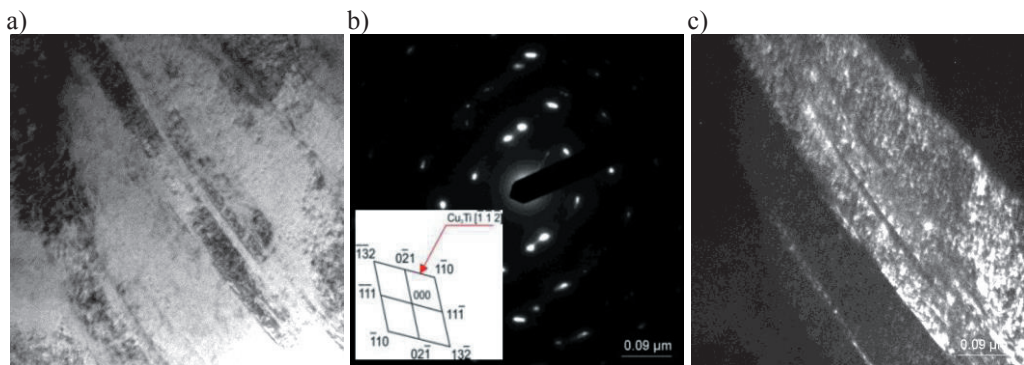
Rysunek 42. Struktura stopu CuTi4 przesyconego w temp. 900°C następnie walcowanego na zimno ze stopniem gniotu 50% a) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a); d) rozwiązanie dyfraktogramu z rys. b); c) obraz w polu ciemnym z refleksu $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ fazy CuTi₂ krystalizującej w sieci regularnej (grupa przestrzenna Fd-3m)[88]



Rysunek 43. Obszar wydzielenia ciągłego a), oraz nieciągłego w stopie CuTi4 starzonym przez 1 minutę [88]



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

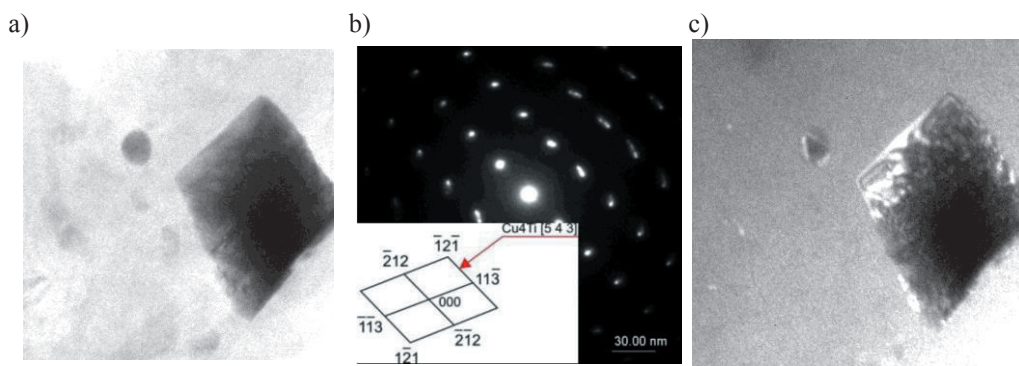


Rysunek 45. Mikrostruktura stopu CuTi4 starzonego w temperaturze 550°C przez 1 minutę a) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a); d) rozwiązanie dyfraktogramu z rys. b; c) obraz w polu ciemnym z refleksu 021 Cu₃Ti (gr. przestrzenna Cmc₂)

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

W mikrostrukturze stopu przesyconego, walcowanego i starzonego w temperaturze 550°C przez 120 minut stwierdzono obecność cząstek β' -Cu₄Ti (rys. 47) jednak przedłużenie czasu starzenia do 420 minut spowodowało rozpuszczenie wydzielonych cząstek.

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

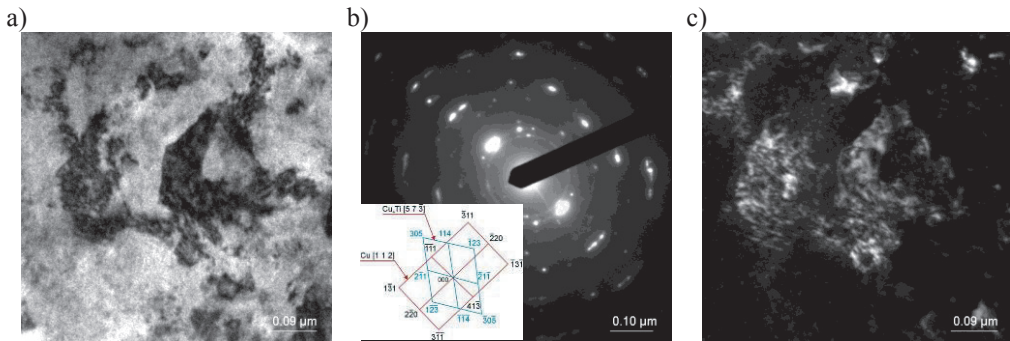


Rysunek 46. Mikrostruktura stopu CuTi₄ przesyconego, odkształconego na zimno ($Z = 50\%$) oraz starzonego (550°C/1 min.); a) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a) i rozwiązanie dyfraktogramu; c) obraz w polu ciemnym z refleksu $\bar{2}\bar{1}\bar{2}$ β' -Cu₄Ti sieć ortorombowa [68]

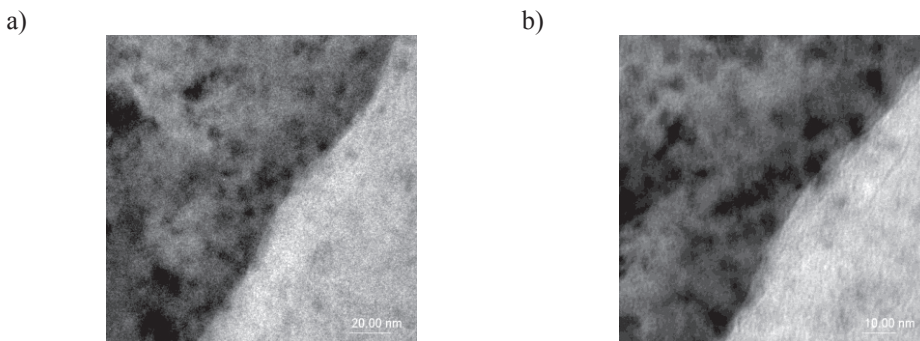
Mikrostruktur stopu starzonego w temperaturze 550°C przez 420 minut wykazuje obecność cząstek tytanu Ti β w postaci bliźniaków odkształcenia, a także bliźniaki odkształcenia osnowy Cu (rys. 49). Cząstki Ti β są to cząstki pierwotne, które nie rozpuściły się podczas wygrzewania przed przesycaaniem.

Dla wydzielen o szerokości 10 nm (rys. 50) oszacowano stałą sieciową na 0,2059 nm i porównano z danymi literaturowymi (kartoteki JCPDS). Ustalono, że jest to faza β' -Cu₄Ti

o stałej sieciowej $d_{002}=0,20584$ nm. Stwierdzono, granica ze pomiędzy fazą β' -Cu₄Ti a osnową stopu jest koherentna.



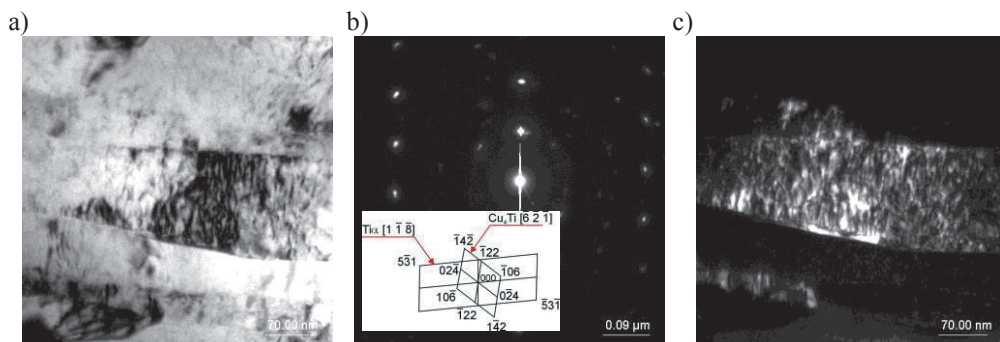
Rysunek 47. Struktura stopu CuTi4 po starzeniu w temp. 550°C przez 120 min.: a) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a); d) rozwiązanie dyfraktogramu z rys. b); c) obraz w polu ciemnym z refleksu 114 fazy Cu₄Ti krystalizującej w sieci rombowej (grupa przestrzenna Pnma); na dyfraktogramie widoczna również sieć osnowy Cu – oś pasa [112]; [82]



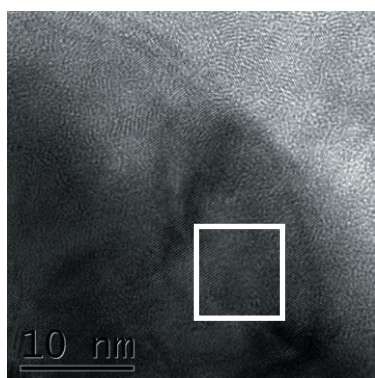
Rysunek 48. Struktura stopu CuTi4 po starzeniu w temp. 550°C przez 120 min, obraz w polu jasnym; widoczna granica faz wolna od wydzieleni

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

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



Rysunek 49. Mikrostruktura stopu CuTi4 starzonego w temperaturze 550°C przez 420 minut: a) obraz w polu jasnym; b) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a); d) rozwiązanie dyfraktogramu z rys. b); c) obraz w polu ciemnym z refleksu $5\bar{3}1$ Ti α (P6/mmm) [101]



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

W stopie CuTi4 po przeróbce wg wariantu II ujawniono występowanie faz: metastabilnej β' -Cu₄Ti, równowagowej β -Cu₃Ti, Cu₃Ti₂ a także pierwotnych cząstek tytanu α -Ti oraz β -Ti.

Badania własności

6.5. Badania twardości

W zakresie 1÷120 minut przesykania, uwzględniając błąd pomiaru, stwierdzono, że twardości stopu zmierzona po 1-60 minutach nie zmienia się i wynosi 110-120 HV.

Wraz z przedłużeniem czasu przesycania twardość maleje (tabl. 10).

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

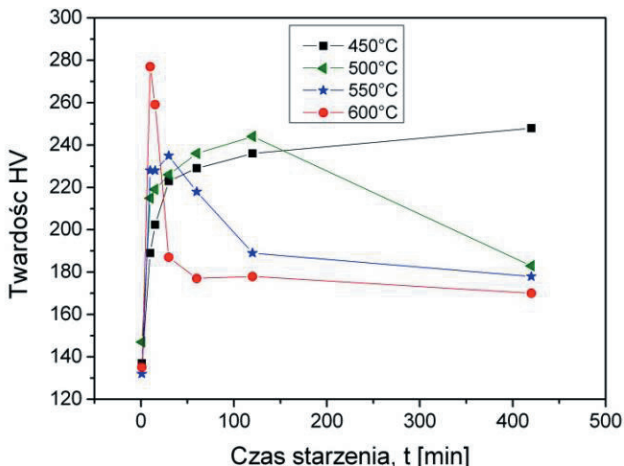
Stop	Temperatura homogenizacji [°C]	Czas homogenizacji [min]					
		1	5	15	30	60	120
CuTi4	900	119	110	115	120	118	104

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

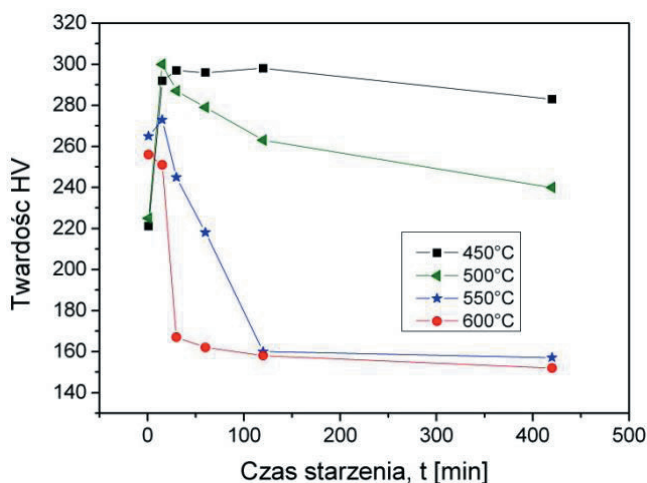
Starzenie stopu CuTi4 powyżej 120 minut w zakresie temperatury 450°C skutkuje zmniejszeniem twardości. Dla stopu nieodkształconego zanotowano ciągły wzrost twardości w badanym zakresie (rys. 51).

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

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



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

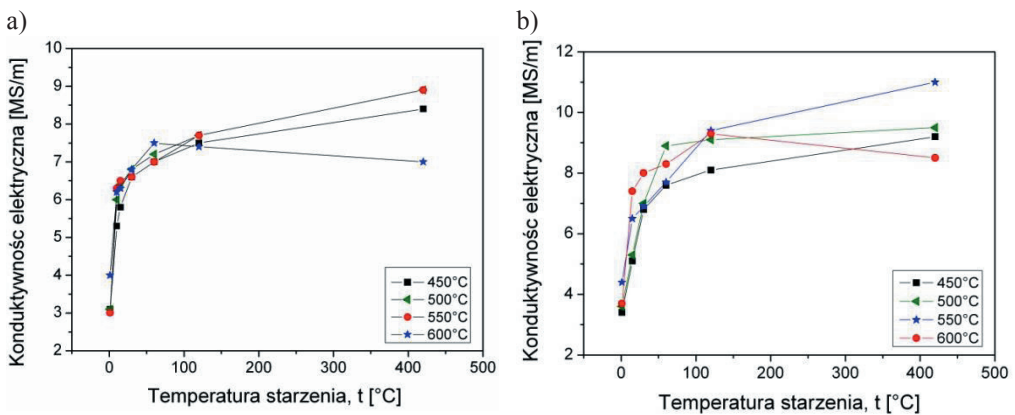


Rysunek 52. Zmiany twardości przesyconego 900°C/1 godz./woda i odkształconego (50%) stopu CuTi4 w zależności od temperatury i czasu starzenia [50, 88]

6.6. Badania konduktywności elektrycznej oraz kinetyki wydzielenia i rekrytalizacji miedzi tytanowej

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

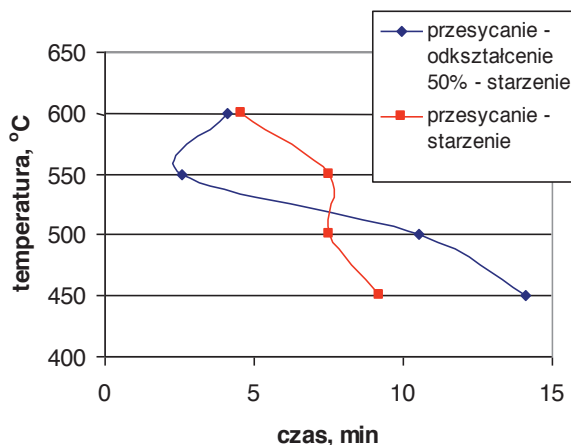
spowodowane tym, że w czasie starzenia wydzielają się zarówno cząstki fazy β' -Cu₄Ti oraz β -Cu₃Ti. Podczas tworzenia tych cząstek tytan rozpuszczony w osnowie dyfunduje z pozycji różnowęzłowych sieci krystalicznej przesyconego roztworu stałego do sieci krystalicznej tworzących się wydzieliń. Tym samym uwolnione zostają elektrony przewodnictwa co skutkuje wzrostem konduktywności elektrycznej. Jednak podczas starzenia w temperaturze 600°C po 100 minutach w miarę przedłużania starzenia konduktywność elektryczna spada (rys. 53).



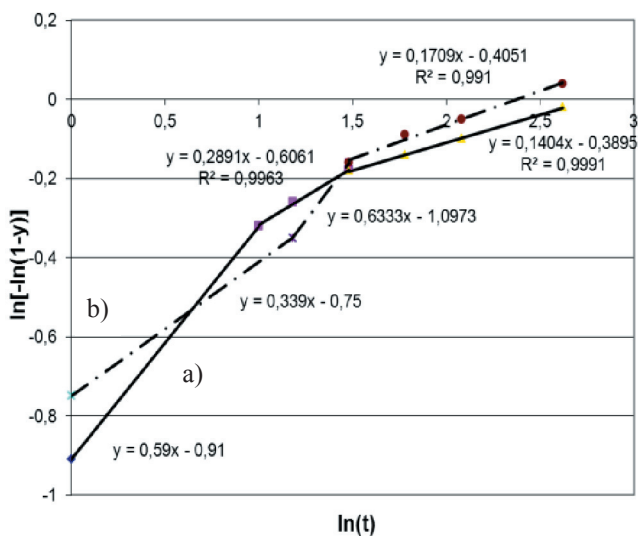
Rysunek 53. Zmiany konduktywności elektrycznej stopu CuTi4 a) przesyconego i b) przesyconego i walcowanego na zimno, w zależności od temperatury i czasu starzenia [88]

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

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



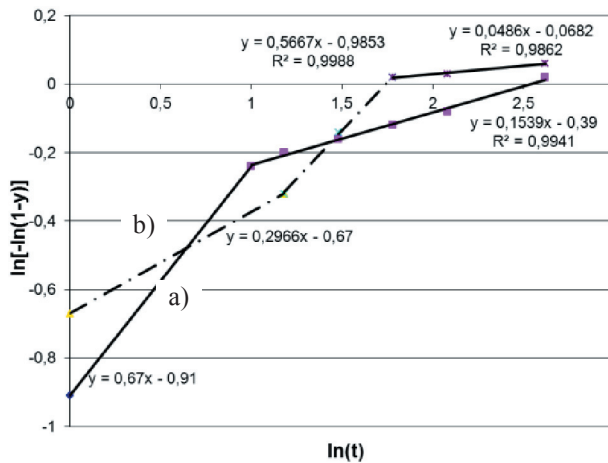
Rysunek 54. Diagram CTP opisujący kinetykę przemiany stopu CuTi4 dla stopnia przemiany $y=0,6321$ [88]



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

Energia aktywacji [kJ/mol] Q_1 - nukleacji, Q_2 - wydzielenia i Q_3 - rozrostu ziarn	
Dla $Z=0\%$	Dla $Z=50\%$
$Q_{1Ti}=87,4$	$Q_{1Ti}=103,0$
$Q_{2Ti}=103,9$	$Q_{2Ti}=89,4$
$Q_{3Ti}=131,7$	$Q_{3Ti}=119,7$

Porównując wykresy charakteryzujące proces rekrytalizacji i wydzielania dla obu wariantów obróbki na wykresie widać wyraźnie, różnicę nachylenia odpowiadających odcinków. Świadczy to o różnicy szybkości wydzielania i rekrytalizacji stopów odkształconych i nieodkształconych (rys. 55-58). W tablicach podano wartość energii aktywacji kolejnych etapów przemiany w mikrostrukturze: nukleacji Q_1 , wydzielania Q_2 i rozrostu Q_3 ziarn. Otrzymane wyniki są wartościami przybliżonymi co wynika z warunków aproksymacji a także korelacji prostych z wynikami i zbliżone są do [138, 139]. Wartości energii aktywacji są najprawdopodobniej zależne od fazy, której nukleacja, wydzielanie lub rozrost w danym czasie ma miejsce [138, 139].

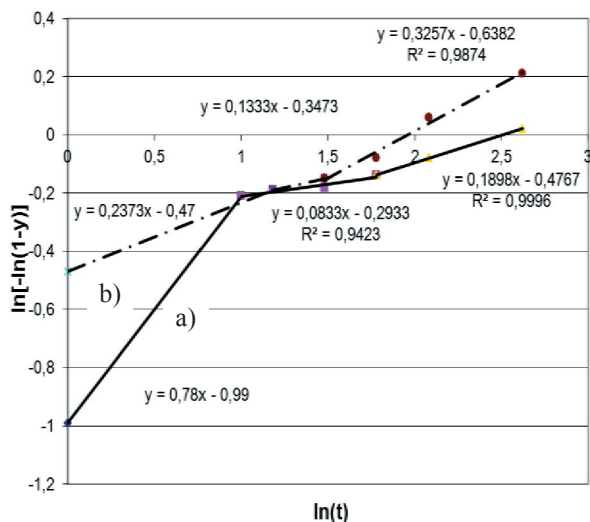


Rysunek 56. Wykresy funkcji $\ln[-\ln(1-y)]$ od $\ln t$ dla stopu CuTi4 starzonego w temp. 500°C a) po przesycaniu, b) po przesycaniu a następnie walcowaniu na zimno ze zgniotem $Z=50\%$

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

Na podstawie wyników badań konduktywności elektrycznej stwierdzono zatem, że stop CuTi4 obrobiony wg wariantu II charakteryzuje się wyższą konduktywnością elektryczną ($\gamma=11$ MS/m) niż wg wariantu I ($\gamma=9$ MS/m). W obu wariantach obróbki najwyższą

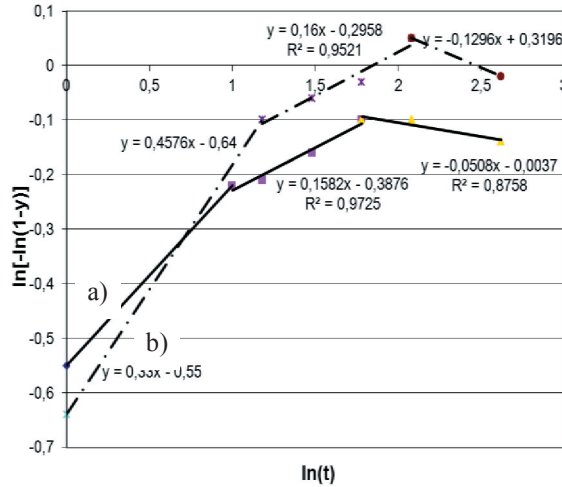
konduktywność zapewnia końcowe starzenie w temperaturze 550°C przez 420 minut, co spowodowane jest procesem wydzielania drugiej fazy i pobieraniem atomów domieszki z osnowy do wydzielonych cząstek.



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

Energia aktywacji [kJ/mol] Q ₁ - nukleacji, Q ₂ - wydzielania i Q ₃ - rozrostu ziarn	
Dla Z=0%	Dla Z=50%
Q _{1Ti} =92,8	Q _{1Ti} =120,8
Q _{2Ti} =189,5	Q _{2Ti} =149,4
Q _{3Ti} =135,4	Q _{3Ti} =113,9

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



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

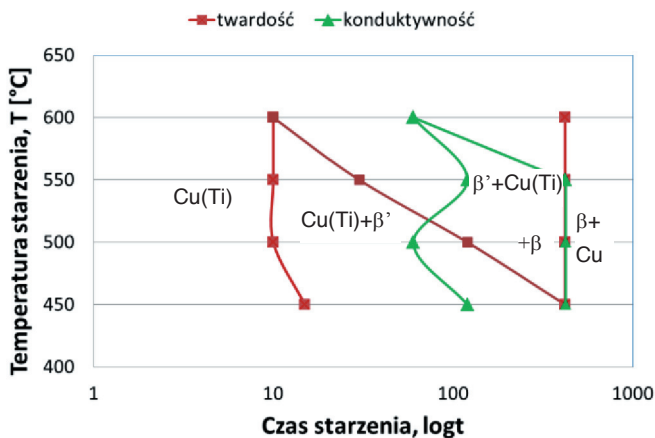
Energia aktywacji [kJ/mol] Q_1 - nukleacji, Q_2 - wydzielania i Q_3 - rozrostu ziarn	
Dla $Z=0\%$	Dla $Z=50\%$
$Q_{1Ti}=115,7$	$Q_{1Ti}=106,1$
$Q_{2Ti}=148,7$	$Q_{2Ti}=138,2$
$Q_{3Ti}=189,9$	$Q_{3Ti}=157,4$

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

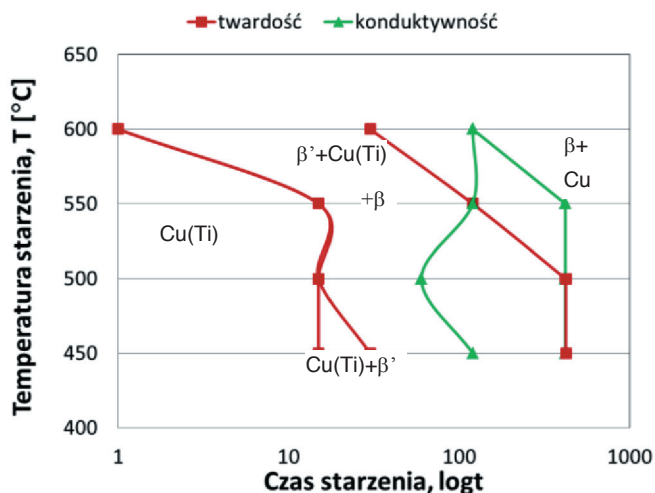
Na podstawie pomiaru twardości oraz konduktywności elektrycznej stopów po obróbce wg wariantów I oraz II opracowano wykresy CTP. Porównując wykresy (rys. 59 i 60) widać różnice w kinetyce wydzielania w zależności od wariantu obróbki.

Na wykresach zaznaczono obszary wydzielenia metastabilnych cząstek β' -Cu₄Ti oraz równoważnej fazy β -Cu₃Ti. Obszary występowania faz Cu, Cu(Ti), β' , β zaznaczone na podstawie pomiarów twardości oraz konduktywności elektrycznej różnią się od siebie. Przyczyną tego stanu jest fakt, że pomiar twardości jest miarą lokalnego stanu mikrostruktury, który przekłada się na twardość. Pomiar konduktywności zaś jest miarą stanu mikrostruktury z większego obszaru i niejednorodności w wyniku pomiaru ulegają uśrednieniu.

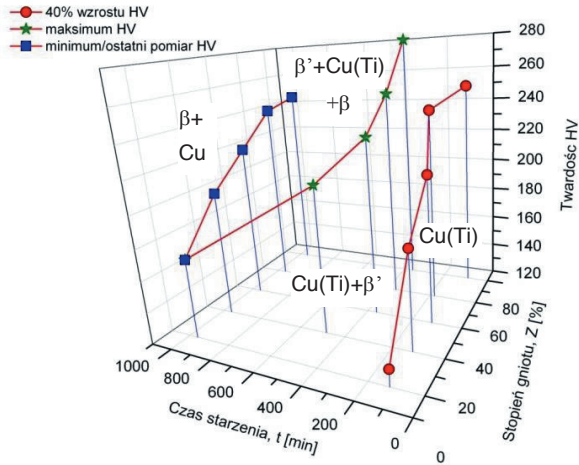
W przedstawionych wykresów wynika, że zastosowanie walcowania na zimno po przesycaniu powoduje w wyższej temperaturze starzenia (550 i 600°C) wydzielenie metastabilnej fazy β' -Cu₄Ti niezwłocznie po rozpoczęciu starzenia. Czas ten zawiera to około 5 minut (600°C) lub nieco ponad 10 minut (550°C).



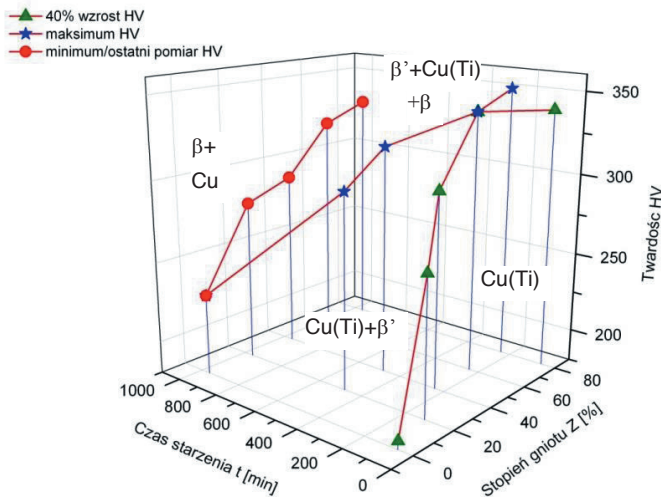
Rysunek 59. Wykres CTP dla stopu CuTi₄ przesyczonego z temperatury 900°C a następnie starzonego



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



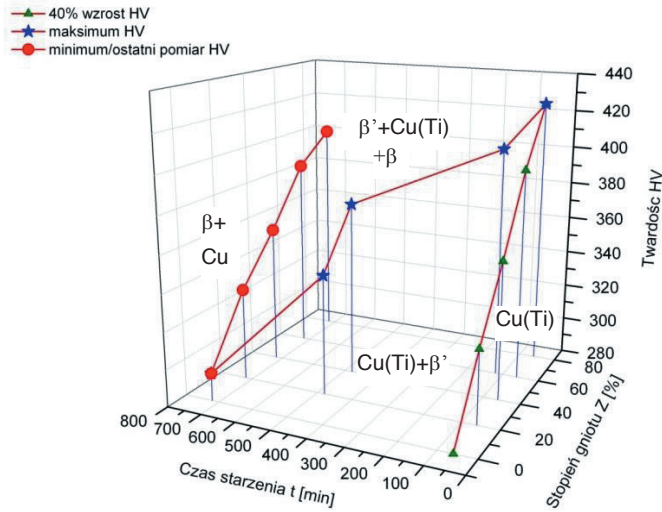
Rysunek 61. Wykres COP dla stopu CuTi_{1,5} przesyconego z temperatury 900°C a następnie starzonego w temperaturze 400 °C; na podstawie [69, 76]



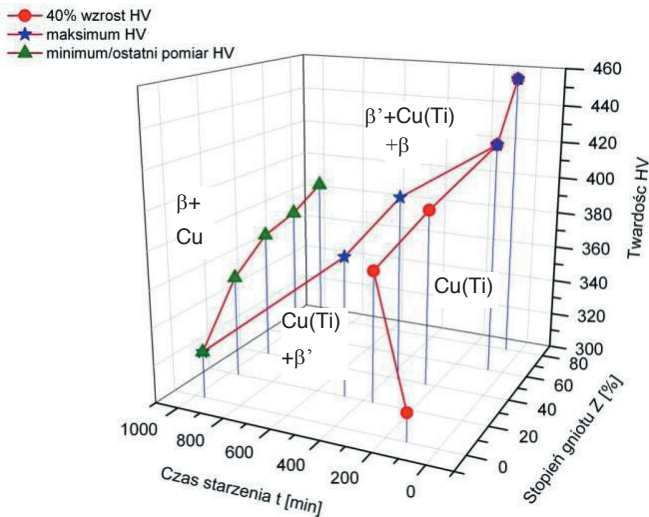
Rysunek 62. Wykres COP dla stopu CuTi_{2,7} przesyconego z temperatury 900°C a następnie starzonego w temperaturze 400 °C; na podstawie [69, 76]

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

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



Rysunek 63. Wykres COP dla stopu CuTi_{4,5} przesyconego z temperatury 900°C a następnie starzonego w temperaturze 400°C; na podstawie [69, 76]



Rysunek 64. Wykres COP dla stopu CuTi_{5,4} przesyconego z temperatury 900°C a następnie starzonego w temperaturze 400°C; na podstawie [69, 76]

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

6.8. Wpływ temperatury starzenia na dyfuzję w stopie CuTi

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

$$L = \sqrt{Dt} \quad (12)$$

gdzie:

D - współczynnik dyfuzji tytanu w miedzi,

t - czas starzenia.

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

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

$$\text{dla } 450^{\circ}\text{C} \quad L = 0,3745x^{0,5}$$

$$\text{dla } 500^{\circ}\text{C} \quad L = 1,2769x^{0,5}$$

$$\text{dla } 550^{\circ}\text{C} \quad L = 3,7512x^{0,5}$$

$$\text{dla } 600^{\circ}\text{C} \quad L = 9,7399x^{0,5}$$

gdzie:

L - droga dyfuzji [nm],

x - czas starzenia.

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

$$L = \sqrt{\frac{\delta D g^2 \sqrt{\pi t}}{2\sqrt{D}}} \quad (13)$$

gdzie:

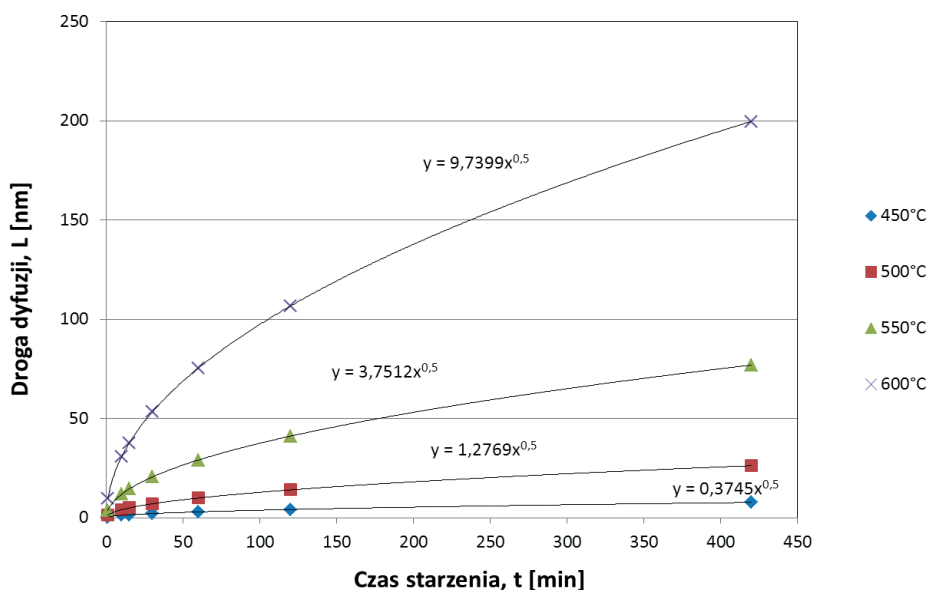
δ - szerokość granicy ziarn (zwykle przyjmuje się wartość $5 \cdot 10^{-10}$ m),

D^{gz} - współczynnik dyfuzji po granicy ziarna,

t - czas.

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

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



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

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

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

Aproksymowane krzywe określone są równaniami:

$$\text{dla } 450^{\circ}\text{C} \quad L_{gr} = 61,897x^{0,25}$$

$$\text{dla } 500^{\circ}\text{C} \quad L_{gr} = 114,3x^{0,25}$$

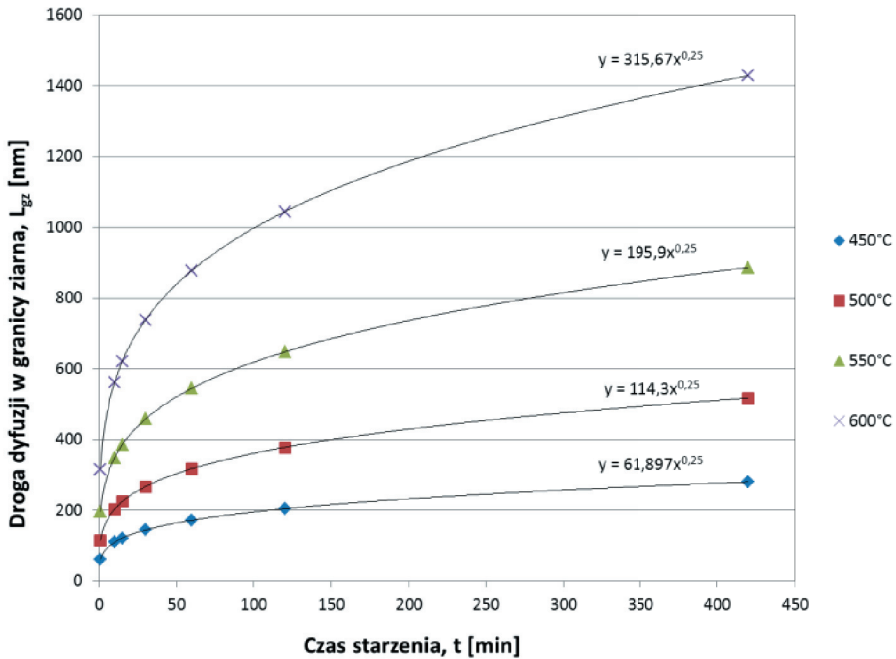
$$\text{dla } 550^{\circ}\text{C} \quad L_{gr} = 195,9x^{0,25}$$

$$\text{dla } 600^{\circ}\text{C} \quad L_{gr} = 315,67x^{0,25}$$

gdzie:

L_{gr} - droga dyfuzji [nm],

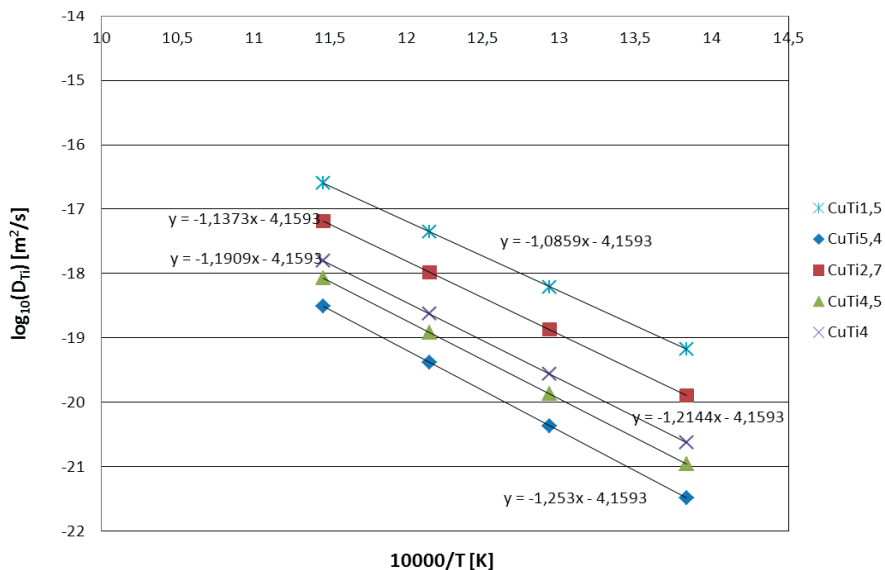
x - czas starzenia.



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

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

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



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

6.9. Naprężenia własne w stopie CuTi4

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

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

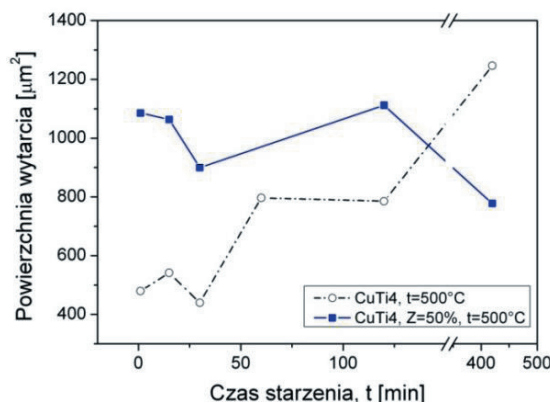
Naprężenia w stopie CuTi4 są większe w przypadku obróbki wg wariantu II w czasie 1 i 15 minut. W miarę przedłużania czasu starzenia po 60 minutach naprężenia w stopie obrobionym wg wariantu II obniżają się i są zbliżone go stanu naprężeń w stopie obrobionym wg wariantu II.

Tablica 11. Naprężenia wewnętrzne w stopie CuTi4 po przesycaaniu z temperatury 900°C/1h, następnie walcowanego na zimno ze zgniotem 50% i finalnym starzeniu w temperaturze 550°C po różnych czasach starzenia

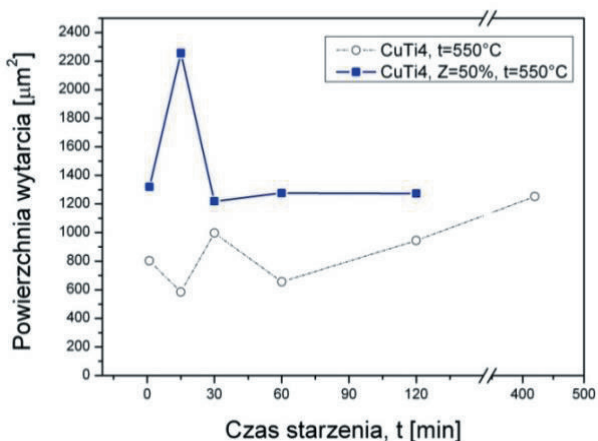
Czas starzenia	1 minuta		15 minut		60 minut	
	Z=0	Z=50%	Z=0	Z=50%	Z=0	Z=50%
Kierunek pomiaru	Naprężenia $\sin^2\psi$ [MPa]					
90°	-125,6	-138,1	-163,8	-331,1	-229,1	-231,9
odch. stand.	46,0	21,9	13,8	18,1	23,5	21,4
0°	-83,6	-231,1	-220,3	-262,7	-161,4	-153,3
odch. stand.	20,2	15,2	23,1	18,9	23,1	14,4

6.10. Wpływ walcowania stopu CuTi4 na jego własności trybologiczne

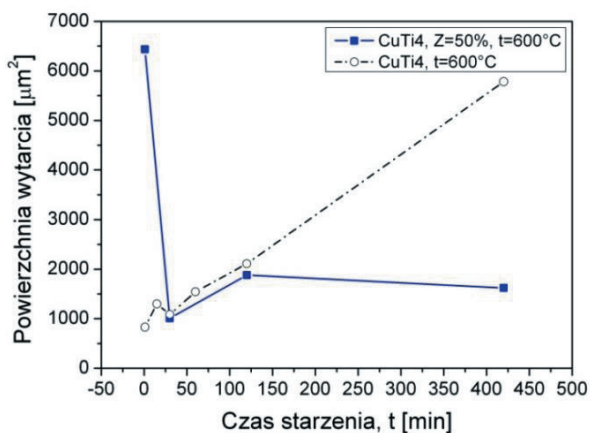
Na podstawie rezultatów badań trybologicznych stwierdzono, że stop przesycony, walcowany i starzony (wariant I) charakteryzuje się obniżoną odpornością na zużycie cierne w porównaniu do stopu obrobionego wg wariantu II. Jest ona wynikiem odmiennej kinetyki rekrytalizacji i wydzielania, niż w stopie poddanym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



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



Rysunek 69. Wpływ czasu starzenia w temperaturze 550 °C i walcowania na zimno na zużycie cierne stopu CuTi4 przesyconego z temperatury 900 °C



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

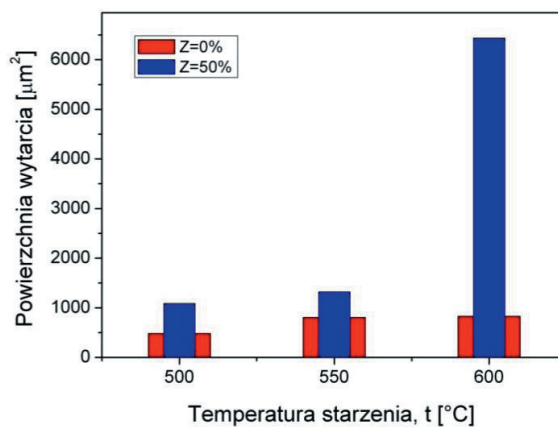
Wyniki badań odporności na zużycie cierne przedstawiono w tabl. 12.

Na rysunkach 71-73 przedstawiono porównanie odporności na zużycie trybologiczne stopu CuTi4 przesyconego i starzonego (wariant I) oraz przesyconego, walcowanego na zimno i starzonego (wariant II) przez 5 (rys. 71), 15 (rys. 72) i 120 (rys. 73) minut. Wraz ze wzrostem czasu starzenia odporność trybologiczna stopu obrabionego wg wariantu II wykazuje tendencje do obniżania się natomiast zużycie cierne stopu obrabionego wg wariantu I zwiększa się wraz ze zwrotem czasu starzenia. W wariantcie II obróbki zwiększone zużycie cierne jest

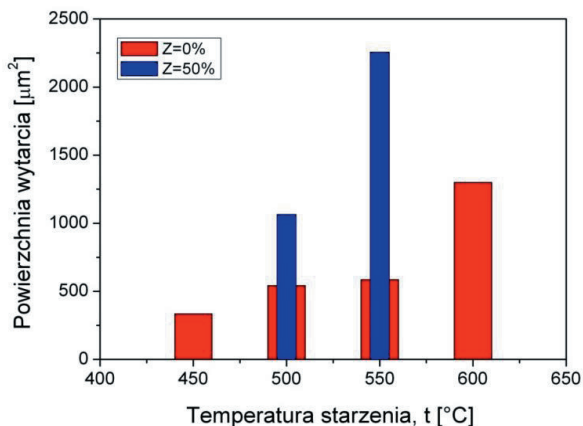
konsekwencją występowania stref wolnych od odkształceń. Właśnie w tych miejscach stop szczególnie narażony jest na zużycie cierne ponieważ jest on lokalnie bardziej miękkiej od odkształconej osnowy. Z kolei rosnące zużycie cierne stopów nieodkształconych tłumaczy się wzrostem rozmiarów wydzielen (faz), które umacniają stop. Wraz ze wzrostem wydzielen osnowa pozbawiana jest sukcesywnie rozpuszczonego składnika. Początkowo małe wydzielenia rosną, zwiększa się rozmiar wydzielen lecz automatycznie zmniejsza się ich liczba (na skutek pochłaniania, przyłączania jednych przez drugie) i zwiększa się odległość pomiędzy wydzielenymi cząstkami. Przy dostatecznie długim czasie starzenia rosnące cząstki drugiej fazy tracą koherencje z osnową. Skutkuje to zmniejszeniem odporności na ścieranie wraz z wydłużeniem czasu starzenia.

Tablica 12. Wyniki badań trybologicznych stopu CuTi4; powierzchnia wytarcia [μm^2]

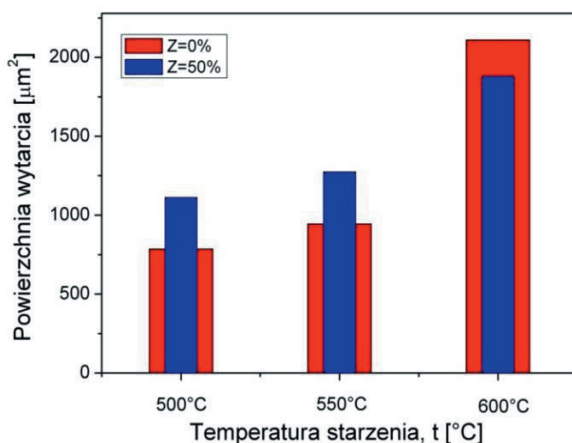
Czas starzenia [min]	Temperatura starzenia [°C]						
	450°C	500°C		550°C		600°C	
	Z=0	Z=0	Z=50%	Z=0	Z=50%	Z=0	Z=50%
1	–	479,7	1085,1	803,2	1319,7	828,8	6433,7
15	334,7	541,6	1063,3	584,6	2255,4	1299,7	-
30	560,2	439,7	899,3	-	1218,6	1084,8	1010,5
60	-	796,7	-	656,4	1276,9	1543	-
120	694,8	785,2	1111,4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



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



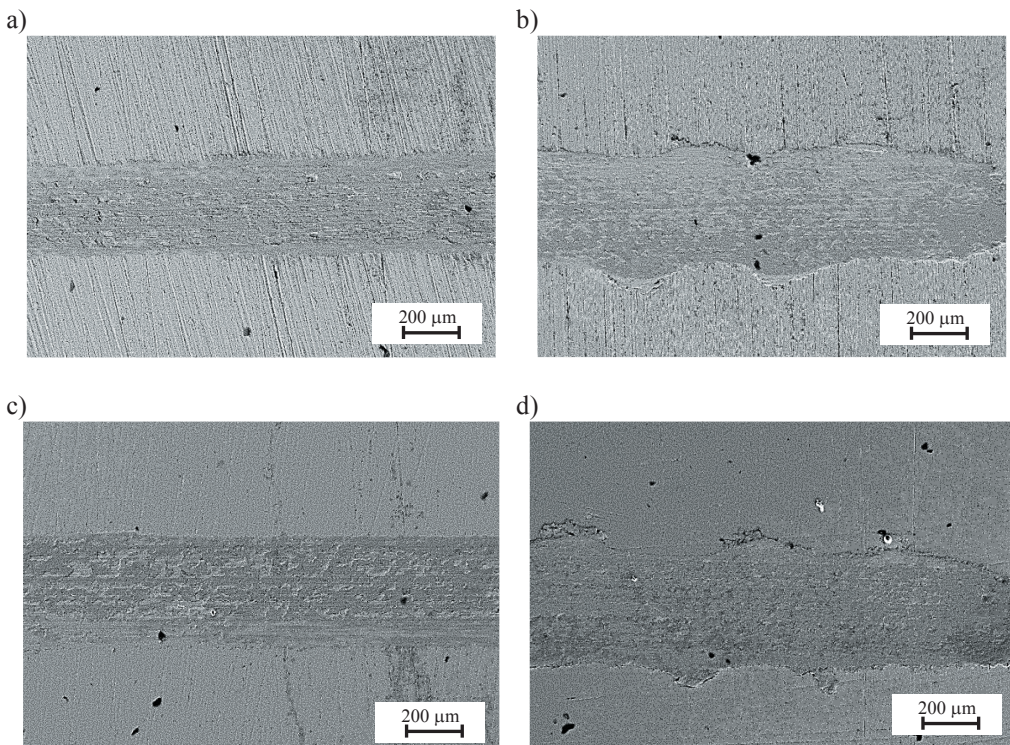
Rysunek 73. Porównanie odporności na zużycie trybologiczne stopu CuTi4 przesyconego i starzonego przez 15 minut oraz przesyconego-walcowanego na zimno i starzonego przez 15 minut



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

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

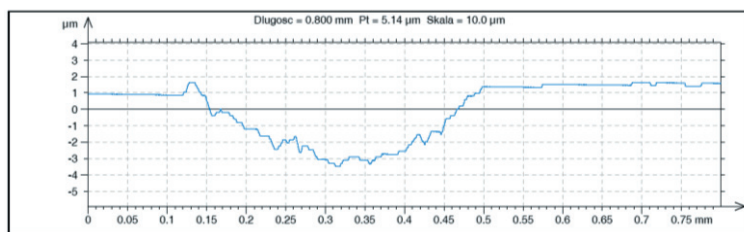
o mniejszej jednorodności struktury niż stopu nieodkształconego. Starzenie w bardzo krótkim czasie (5 minut) powoduje podwyższenie odporności na zużycie cierne (tabl. 13). Jednakże wraz z przedłużeniem czasu starzenia odporność ta obniża się. Ma to związek z wydzielaniem się w początkowym okresie starzenia metastabilnych, koherentnych z osnową cząstek fazy β' -Cu₄Ti, które odpowiadają za efekt umocnienia stopu. Natomiast w późniejszej fazie starzenia cząstki β' -Cu₄Ti rozpuszczają się a wydziela się stabilna, równowagowa faza β -Cu₃Ti, która w miarę przedłużania czasu starzenia traci koherencję z osnową. To właśnie utrata koherencji powoduje spadek odporności na zużycie cierne stopu CuTi4.



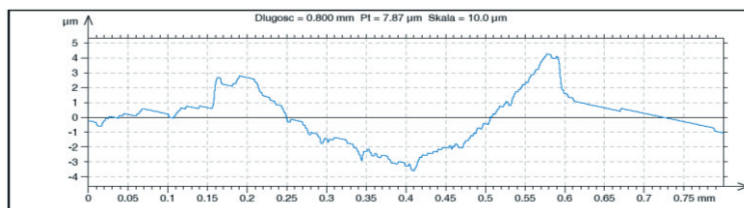
Rysunek 75. Ślad zarysowania powierzchni stopu CuTi4 węgelnikiem z Al₂O₃ przesyconego i starzonego w temperaturze 500°C przez a) 5 i c) 120 minut; przesyconego, walcowanego na zimno i strzonego w temperaturze 500°C przez b) 5 i d) 120 minut

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

a)

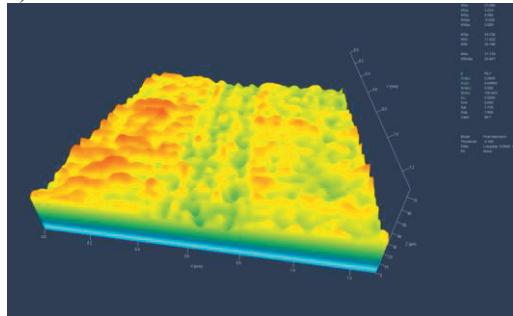


b)

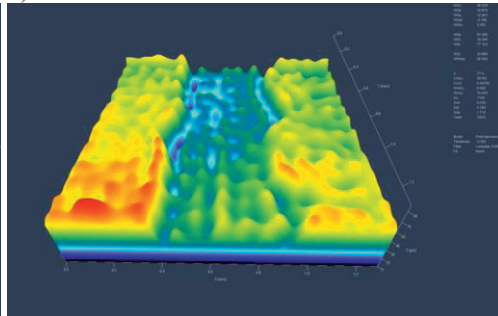


Rysunek 76. Przekrój poprzeczny profilu wytarcia stopu CuTi4 węglńnikiem z Al_2O_3
 a) stop przesycony a następnie starzony w temperaturze $500^\circ C$ przez 120 minut,
 b) stop przesycony, walcowany na zimno ($Z=50\%$) a następnie starzony w temperaturze $500^\circ C$ przez 120 minut

a)



b)



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

Tablica 13. Szerokość śladu wytarcia powierzchni stopu CuTi4 po starzeniu w temperaturze $500^\circ C$ węglńnikiem z Al_2O_3 obliczona na podstawie obserwacji SEM

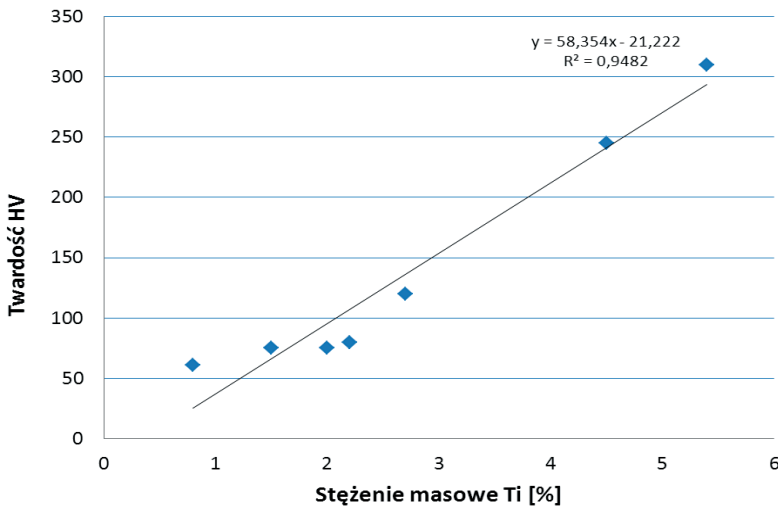
Czas starzenia	-		5		120	
	Z=0	Z=0%	Z=50%	Z=0	Z=50%	
gniot	Z=0	Z=0%	Z=50%	Z=0	Z=50%	
wartość średnia [μm]	400,0	287,9	469,6	335,5	444,0	
odchylenie	15,2	12,2	38,8	5,8	24,8	

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

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

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

$$y = 58,354x - 21,222 \quad (15)$$



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

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

średnią średnicę ziarna (rys. 79). Wraz ze wzrostem temperatury przesycania zwiększa się wprost proporcjonalnie wielkość ziarna. Wykonane przez autora niniejszej monografii aproksymacje wskazują jednoznacznie, że jest to zależność liniowa, którą dla stopu CuTi_{2,7} opisuje równanie:

$$y = 0,674x - 472; R^2 = 0,97 \quad (16)$$

dla stopu CuTi_{4,5}:

$$y = 0,944x - 736,8; R^2 = 0,96 \quad (17)$$

dla stopu CuTi_{5,4}:

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

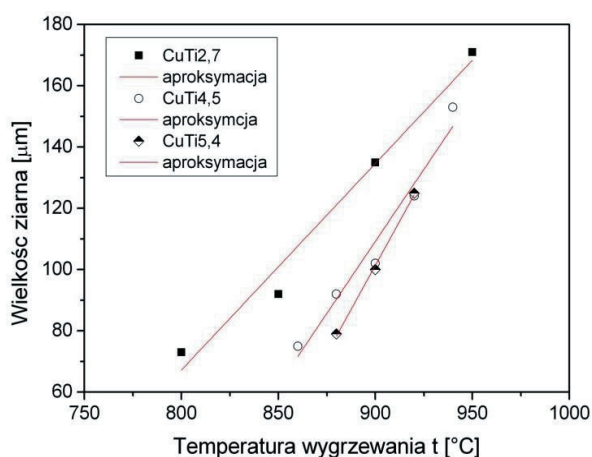
Korzystając z zależności

$$a = \operatorname{tg} \alpha \quad (19)$$

gdzie:

α - kąt nachylenia prostej do osi X,

obliczono, że kąt nachylenia zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia tytanu w stopie. Dla stopu CuTi_{2,7} wynosi 34°, dla stopu CuTi_{4,5} – 43,5° a dla stopu CuTi_{5,4} – 49°. Przy czym współczynnik Pearsona r określający poziom zależności danych z wartościami obliczonymi na podstawie regresji liniowej zawiera się w przedziale 0,977÷0,997 a więc zgodność jest bardzo duża. Z wykonanych aproksymacji wynika, że wraz ze wzrostem stężenia tytanu zwiększa się kąt pochylenia aproksymowanej prostej w odniesieniu do osi X (osi temperatury).



Rysunek 79. Wpływ temperatury wygrzewania przez 2 godziny na wielkość ziarna po przesycaniu stopów CuTi_{2,7}; CuTi_{4,5} oraz CuTi_{5,4}; na podstawie [17]

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

Tablica. 14. Zakres stężeń atomowych pierwiastków analizowanych stopów

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

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

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

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

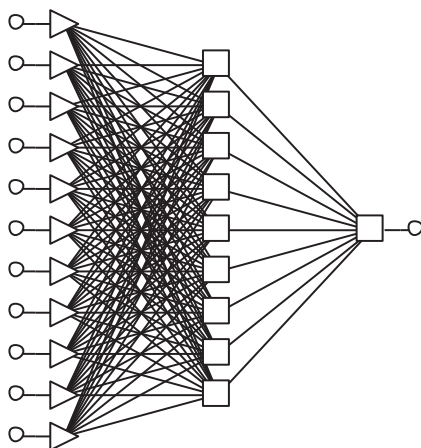
dokonano w sposób losowy, mając na uwadze średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe dla każdego ze zbiorów.

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

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

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

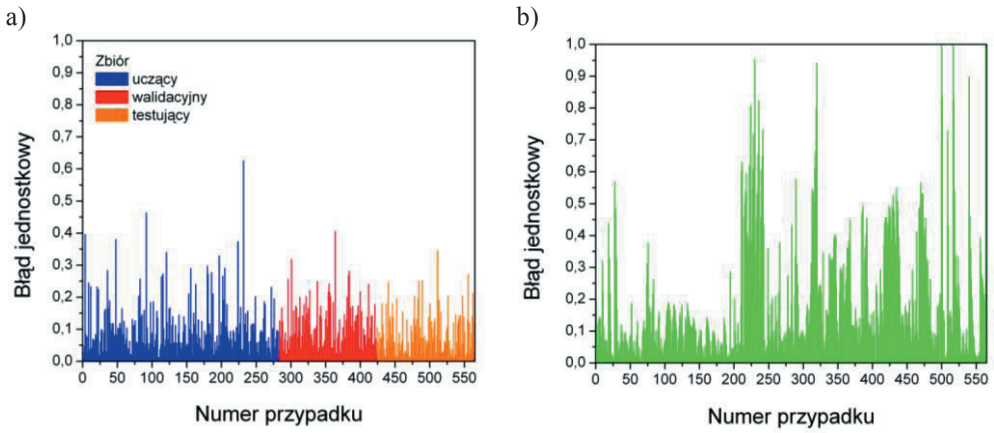
Wskaźnik oceny	Uczący	Walidacyjny	Testujący
Średni błąd bezwzględny	16,95	16,83	17,68
Iloraz odchylenia	0,23	0,22	0,24
Korelacja	0,97	0,97	0,97



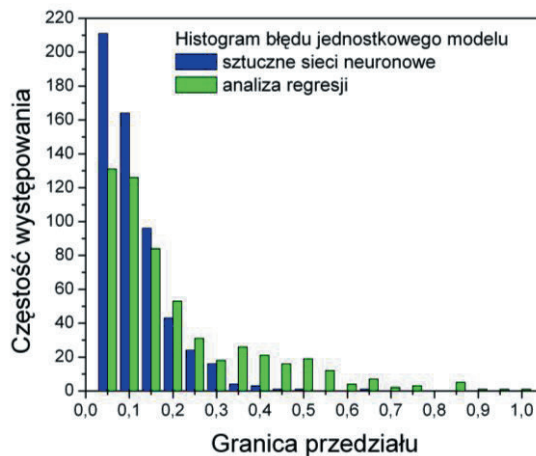
Rysunek 80. Schemat sieci MLP 11-9-1

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

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



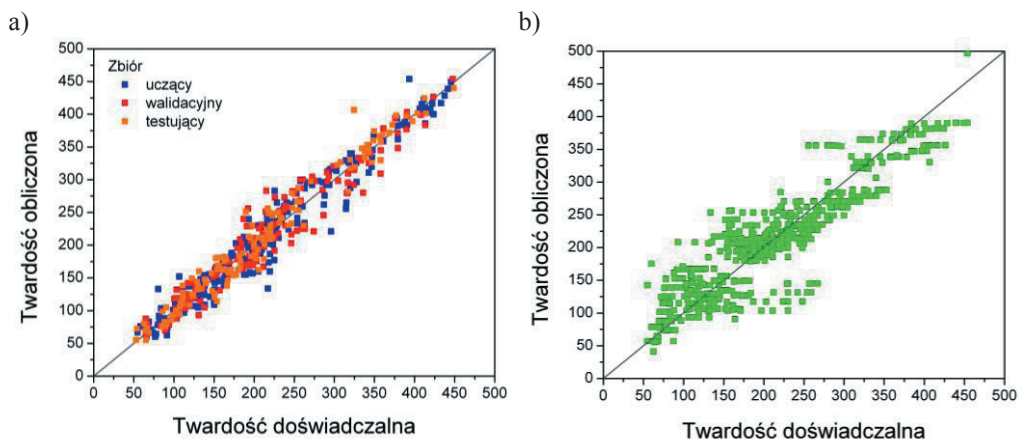
Rysunek 81. a) Analiza struktury błędów jednostkowych sieci MLP 11-9-1 za pomocą: histogramu, wartości błędów jednostkowych; b) histogram błędu jednostkowego dla analizy regresji [50]



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

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

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



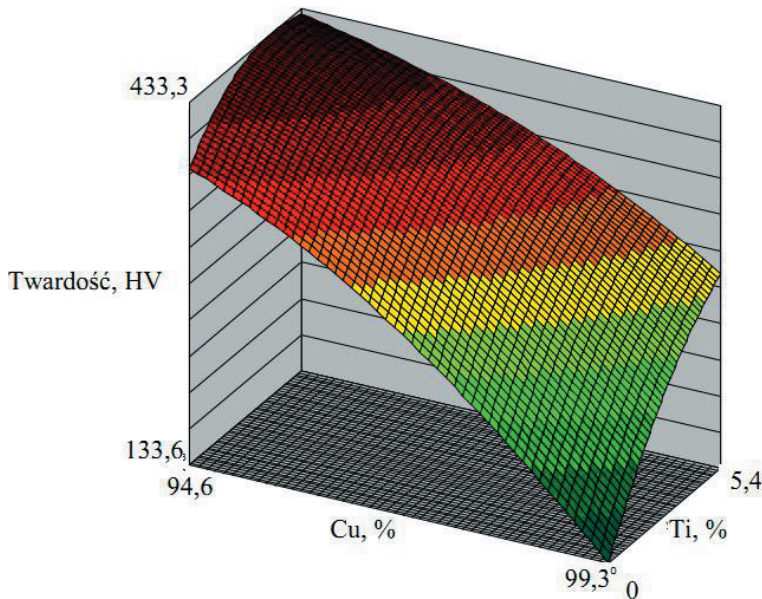
Rysunek 83. a) Porównanie wartości doświadczalnej i obliczeniowej twardości dla zbioru sieci MLP 11-5-1 uczącego, walidacyjnego i testowego; b) porównanie wartości eksperymentalnej i obliczeniowej dla regresji [42]

Tablica 17. Porównanie twardości obliczonej za pomocą sztucznych sieci neuronowych z twardością zmierzoną stopu CuTi4 obrabionego wg wariantu II dla temperatury starzenia 450 i 500 °C

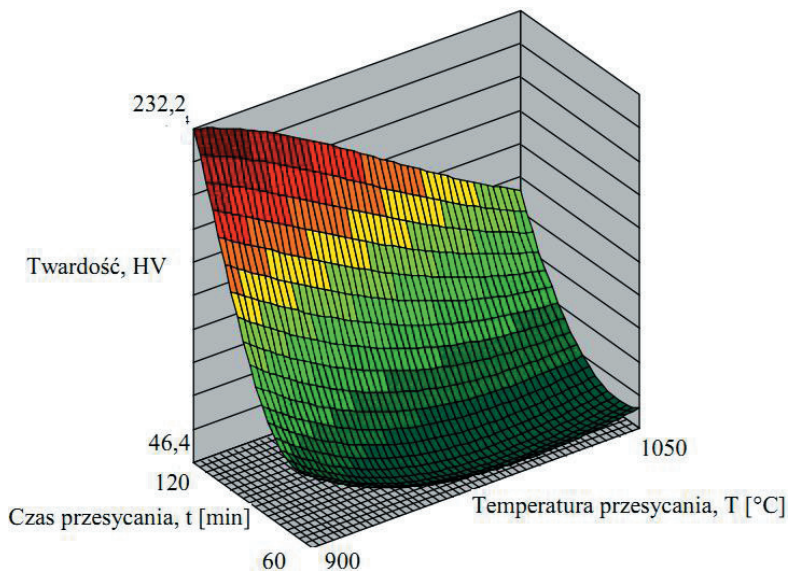
450°C						
Czas starzenia [min]	1	15	30	60	120	420
Twardość HV obliczona	302	301,8	301	299	296	279
Twardość HV zmierzona	221	292	297	296	298	283
Różnica [%] *	36,65	3,36	1,35	1,01	0,67	1,41
500°C						
Czas starzenia [min]	1	15	30	60	120	420
Twardość HV obliczona	270,0	269,9	269,0	267,2	263,7	246,0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

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

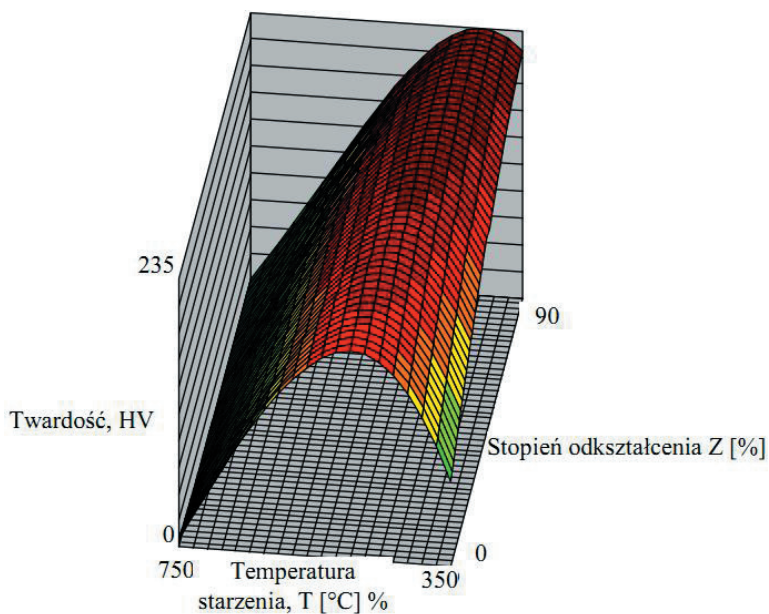
Na rysunkach 84-87 przedstawiono symulację wpływu wybranych czynników na twardość finalnego produktu. Na podstawie zaprezentowanych symulacji można przewidzieć wpływ parametrów obróbki oraz składu chemicznego na twardość miedzi tytanowej, chromowej, żelazowej i niklowej.



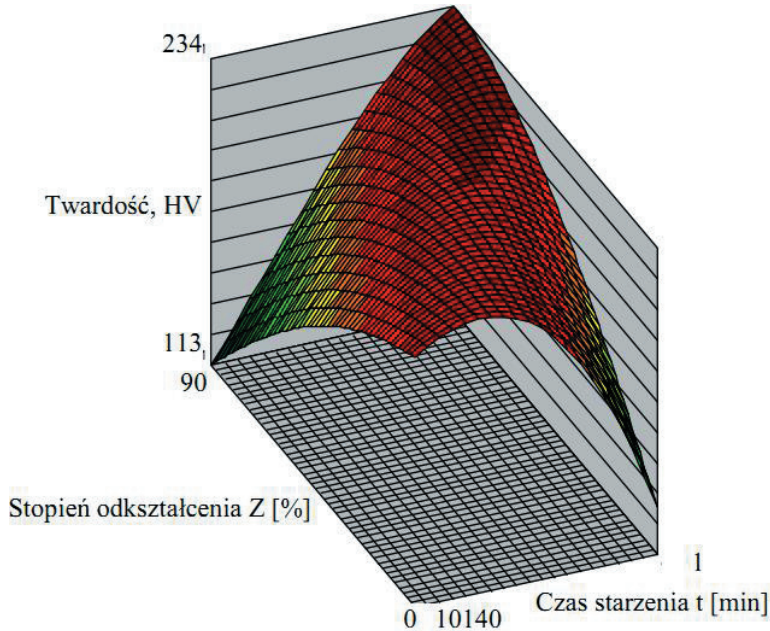
Rysunek 84. Symulacja wpływu stężenia miedzi i tytanu na twardość blachy ze stopu CuTi4 obrobionego wg wariantu II



Rysunek 85. Symulacja wpływu czasu i temperatury przesycaenia na twardość blachy ze stopu CuTi4 obrabionego wg wariantu II



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



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

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