dr hab. inż. Ignacy Wierszyłłowski¹⁾, mgr inż. Sebastian Wieczorek²⁾ mgr inż. Andrzej Stankowiak³⁾, dr inż. Jarosław Samolczyk¹⁾

¹⁾Instytut Obróbki Plastycznej, Poznań, ²⁾ Politechnika Poznańska, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Poznań, ³⁾ Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Leszno

KINETYKA PRZEMIAN PODCZAS PRZESYCANIA I STARZENIA STOPU AI-4,7% Cu

Streszczenie

Badano przemiany zachodzące podczas przesycania stopu Al-4,7% Cu metodami metalografii ilościowej i metodą dylatometryczną. Energia aktywacji rozrostu ziarna wynosiła ok. 95 kJ/mol, a wykładnik potęgowy *n* ok. 0,4. Rozpuszczanie wydzieleń i rozrostu ziarna spowodowało skurcz próbek. Przebiegał on szybciej na początku procesu (energia aktywacji ok. 95 kJ/mol, n = 0,8) a potem wolniej (energia aktywacji ok. 63 kJ/mol, n = 0,4). Kinetykę przemian fazowych podczas starzenia stopu badano metodą dylatometryczną i analizy termoróżnicowej (DTA). Energie aktywacji procesów wydzielania w zakresie temperatur 50-320 °C wynosiły od 50-100 kJ/mol i były zbliżone do uzyskiwanych wcześniej. Energie aktywacji procesów wydzieleniowych w zakresie temperatur 320-462 °C wynosiły ok. 226-300 kJ/mol i były zbliżone do wartości podawanych w literaturze.

Słowa kluczowe: kinetyka przemiany, wielkość ziarna, przesycanie, starzenie , stop Al-4,7%Cu

1. Wstęp

Procesy wydzieleniowe zachodzace podczas starzenia stopów Al-Cu są znane [1,2,3,4]. Po przesycaniu, składającym się z wygrzewania w temperaturze ok. 520 °C, szybkiego chłodzenia i starzenia, pierwsze pojawiają się strefy G-P (Guiniera-Prestona), a następnie wydzielenia θ" zarodkujące na najbardziej stabilnych strefach G-P. Pozostałe strefy G-P rozpuszczają się, a atomy Cu dyfundują z nich do rosnących zarodków 0". Kiedy, podczas dalszego starzenia, temperatura wzrasta, 0" rozpuszczają się, a wydzielenia θ' zarodkują na defektach roztworu stałego α. Atomy Cu dyfunduja poprzez roztwór stały z θ " do θ '. Gdy temperatura starzenia dalej wzrasta, na granicach roztworu stałego zarodkuje równowagowe wydzielenie Al₂Cu.

Proces nasycania poprzedza starzenie; składa się on z rozpuszczania nadmiaru wydzieleń, wzbogacenia roztworu stałego w atomy Cu wskutek rozpuszczania się wydzieleń, rozrostu ziarna roztworu stałego i szybkiego chłodzenia do temperatury otoczenia. Zawartość atomów Cu w roztworze stałym wpływa na ilość wydzieleń podczas starzenia i określa właściwości stopu uzyskiwane po starzeniu. Granice ziaren roztworu stałego są miejscami łatwego zarodkowania wydzieleń, tak więc wielkość ziarna może wpływać na kinetykę wydzielania. Drobnoziarnista struktura przyspiesza wydzielanie, gdyż zwieksza liczbe dróg łatwej dyfuzji; obecność wydzieleń utrudnia przemieszczanie się granic ziaren i ich rozrost. Zjawiska te są znane ale ich kinetyka nie była jeszcze dokładnie opisana. Objętość właściwa roztworu stałego stopów Al-Cu maleje, gdy zawartość Cu w roztworze rośnie [5], proces rozpuszczania wydzieleń może więc być analizowany przy pomocy dylatometru. Kinetykę rozrostu ziarna można określić metodami metalografii ilościowej.

Podczas starzenia procesy wydzielania i rozpuszczania nakładają się wzajemnie, dlatego też często trudno je rozdzielić podczas analizy kinetyki zachodzących wtedy przemian. Kinetykę przemian można analizować podczas eksperymentów izotermicznych i izochronicznych. Termiczna analiza różnicowa (DTA) i skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) są stosowane podczas izochronicznego grzania, gdyż wtedy wyraźnie widoczne są efekty egzotermiczne spowodowane wydzielaniem i endotermiczne towarzyszące rozpuszczaniu.

Wydzielanie w stopie Al-Cu powoduje zmniejszenie zawartości Cu w roztworze stałym i wydłużenie próbki; rozpuszczaniu towarzyszy skurcz próbki [1,5]. Zmiany te są wyraźnie widoczne podczas badań dylatometrycznych, dlatego też metoda ta może być użyta do analizy kinetyki przemian podczas starzenia izotermicznego. Do analizy kinetyki przemian izotermicznych najczęściej stosowane jest równanie Johnsona-Mehla-Avramiego (JMA) [3,5]. Poza określeniem energii aktywacji przemiany z równania można wyznaczyć współczynnik potęgowy czasu n określający mechanizm zarodkowania i wzrostu w wybranym przedziale temperatur. Wartości wydłużenia lub skurczu mogą być źródłem informacji o zawartości wydzieleń.

2. Eksperymenty

Do badań użyto wykonanego w tym celu stopu aluminium o zawartości 4,7% Cu. Stop w % masowych zawierał: 94,85% Al, 4,69% Cu, 0,2% Fe, 0,08% Si oraz 0,15% innych pierwiastków. Badania zmian objętości właściwej roztworu stałego podczas jego nasycania atomami Cu były przeprowadzone metodami dylatometrycznymi a kinetyka rozrostu ziarna metodami metalografii ilościowej. Obecność Al₂Cu nie rozpuszczonego podczas nasycania badano metodami rentgenowskimi.

Do badań kinetyki starzenia zastosodwie metody: dylatometryczna wano (w badaniach izotermicznych) oraz DTA (do badań izochronicznych). Badania dylatometryczne wykonano na dylatometrze LK 02 Adamel–Lhomargy. Próbki o kształcie cienkich walców o średnicy 2 mm i długości 13 mm były nasycane w temperaturze 505 °C przez 10 godzin w radiacyjnym piecu próżniowym, a potem chłodzone do temperatury otoczenia strumieniem sprężonego helu. Badania izotermicznego starzenia wykonano również na dylatometrze LK02 w zakresie temperatur 120-350 °C

przez czas konieczny do uzyskania braku zmian wydłużenia. Badania DTA wykonano przy pomocy Mini DTA M5 Setaram. Zastosowano próbki o kształcie stożków długich 4 mm i o średnicach 2 i 3 mm. Wzorcem była próbka z elektrolitycznego Al. Próbki DTA były nasycane w piecu oporowym o temperaturze 520 °C przez 6 godzin i chłodzone w wodzie.

3. Badania kinetyki: podstawy teoretyczne

3.1. Badania rozrostu ziarna

Struktura badanego stopu przed nasycaniem składała się z ziaren roztworu stałego i wydzieleń Al₂Cu. Ilość ziaren Al₂Cu (8%) i ich wielkość w porównaniu z ilością ziaren roztworu stałego i ich wielkością były małe. Dlatego też rozrost ziarna w temperaturach od 500 do 540 °C mógł być traktowany jako jednofazowy rozrost ziarna wyrażony przez [2,3]:

$$d = k(T) \cdot t^n \tag{1}$$

gdzie:

- d średnia średnica ziarna,
- t czas,
- *n* wykładnik potęgowy czasu, stały dla określonego mechanizmu przemiany,
- k(T) stała rozrostu ziarna;

$$k(T) = A \cdot \frac{-Q}{R \cdot T} \tag{2}$$

gdzie:

- \tilde{A} stała,
- Q energia aktywacji analizowanej przemiany,
- *R* stała gazowa,
- T temperatura w K.

3.2. Badania starzenia

Do badań kinetyki przemian izotermicznych zastosowano równanie JMA [2,3,5,6] w postaci:

$$x = 1 - \exp\left(-k \cdot t^{n}\right) \tag{3}$$

gdzie:

- x stopień przemiany po czasie t,
- k stała szybkość przemiany w badanej temperaturze,
- n wykładnik potęgowy czasu, stały dla określonego mechanizmu przemiany.

Energię aktywacji Q można wyznaczyć z równania (2).

Do badań izochronicznych kinetyki przemiany zastosowano równanie Kissingera [6,8-10], z którego określa się energię aktywacji przemiany Q.

$$Q = -R\left(\frac{dC}{d(1/T_m)}\right),\tag{4}$$

gdzie:

$$C = \ln\left(\frac{V}{T_m^2}\right),\tag{5}$$

gdzie :

V- stała szybkość grzania, $T_{\rm m}-$ temperatura piku krzywej ΔT .

4. Wyniki

Przykłady struktur próbek po wyżarzaniu w temperaturach 510 i 540 °C i chłodzeniu w wodzie pokazano na rys. 1 i 2 (510 °C) oraz 3 i 4 (540 °C). Przykład dylatogramu podczas nasycania podano na rys. 5 (520 °C). Zmiany średniej wielkości ziarna próbek wyżarzonych w temperaturach 510, 525 i 540 °C podano na rys. 6. Zestaw przekształconych (w układzie In [In(1/(1-x))]-Ink) krzywych dylatometrycznych nasycania w temperaturach od 480 do 540 °C, przedstawiono na rys. 7. Przykłady dylatogramów izotermicznego starzenia w temperaturach od 125 do 305 °C zaraz po przesycaniu, przedstawiono na rys. 8. Wykresy DTA izochronicznego starzenia zaraz po przesycaniu pokazano na rys. 9. Energię aktywacji przemian, w danym zakresie temperatur, można obliczyć wtedy, gdy mechanizm przemiany jest taki sam lub prawie taki sam. Oznacza to ten sam lub prawie ten sam współczynnik n. Średnia wartość n dla tego samego mechanizmu przemiany zmieniała się od 1,4

do 1,47 i tylko dla takich temperatur określano energię aktywacji. Dla temperatur 250 i 275 °C nie określano energii aktywacji, gdyż wartości *n* wynosiły 1,74 i 2,08 i wyraźnie różniły się od zakresu wartości 1,4-1,47. Wyniki analizy kinetyki przemian podczas izotermicznego wyżarzania (wielkości ziarna i badania dylatometryczne) podano w tablicy 1. Wyniki analizy kinetyki przemian podczas izotermicznego i izochronicznego starzenia podano w tablicy 2.



Rys. 1. Struktura po wygrzewaniu 5 h w 510 °C. Pow. 100x



Rys. 2. Struktura po wygrzewaniu 24 h w 510 °C. Pow. 100x



Rys. 3. Struktura po wygrzewaniu 5 h w 540 °C. Pow. 100x



Rys. 4. Struktura po wygrzewaniu 24 h w 540 °C. Pow. 100x



Rys. 5. Przykład wykresu dylatometrycznego podczas wygrzewania w 520 ℃



Rys. 6. Zmiany średniej średnicy ziarna roztworu stałego α podczas wygrzewania w 510, 525 i 540 °C



Rys. 7. Krzywe dylatometryczne wygrzewania w zakresie temperatur 480–540 ℃ przedstawione w układzie ln [ln(1/(1-x))]-lnk



Rys. 8. Zmiany długości próbek podczas izotermicznego starzenia po przesycaniu stopu AI-4.7% Cu



Rys. 9. Wykresy DTA izochronicznego starzenia przesyconego stopu AI-4.7% Cu

Tablica 1

Wyniki analizy kinetyki przemian podczas wygrzewania. Badania izotermiczne

Kinetyka rozrostu ziarna					
Zakres temperatury w °C	Wartości <i>n</i>	Energie aktywacji kJ/mol			
510-540	0.4–0.43	94,432			
Kinetyka skurczu - analiza JMA (badania dylatometryczne)					
Zakres temperatury w °C	Wartości n	Energie aktywacji kJ/mole			
480-540	0.7-0.8	90,010			
480-540	0.4-0.45	65,854			

Tablica 2

Wyniki analizy kinetycznej przemian podczas starzenia. Badania izotermiczne i izochroniczne

Zakres temperatury [°C]	Rodzaj eksperymentu	Wartość n	Rodzaj przemiany	Wartość kJ/mol
124-175	izotermiczny	1.4	Wydzielanie G-P	60,700
200-235	izotermiczny	1.47	Wydzielanie @"	100, 767
250 (523K)	izotermiczny	1.74	Nakładanie się przemian	
275 (548K)	izotermiczny	2.08	Nakładanie się przemian	
290-320	izotermiczny	1.42	Wydzielanie O'/ Al ₂ Cu	300, 200
51-101	izochroniczny	-	Wydzielanie G-P	47, 536
168-202	izochroniczny	-	Nakładanie się przemian G-P	106, 120
205-240	izochroniczny	-	Wydzielanię Θ"	106, 120
251-316	izochroniczny	-	Przemiana @"./@'	67, 830
395-429	izochroniczny	-	Nakładanie się przemian Θ'	226, 218
427-462	izochroniczny	-	Wydzielanie Al ₂ Cu	303, 864

5. Analiza i dyskusja wyników

Średnia wielkość ziarna roztworu stałego rośnie ze wzrostem czasu i temperatury wyżarzania (rys. 6). Im wyższa temperatura wyżarzania tym ziarno rośnie szybciej. Wartość wykładnika *n* równania kinetycznego jest prawie taka sama dla każdej z temperatur wyżarzania. Oznacza to zbliżony mechanizm wzrostu. Energia aktywacji wzrostu wynosiła ok. 95 kJ/mol i jest bliska uzyskiwanej dla dyfuzji Cu w aluminium [9,11]. Podczas wyżarzania w dylatometrze próbki kurczyły się (rys. 5), gdyż zawartość Cu w roztworze stałym wzrastała [2,5]. Na rys. 7 widać większe nachylenie dylatogramu na początku wyżarzania (*n* ok. 0,8), niż w następnym etapie (*n* ok. 4), co wskazuje na szybszy skurcz na początku procesu. Jest to zrozumiałe, gdyż wtedy różnica zawartości Cu pomiędzy wydzieleniem a roztworem stałym jest największa. Wraz ze wzrostem czasu wyżarzania maleje liczba dróg łatwej dyfuzji, co również spowalnia dyfuzję Cu z wydzieleń do roztworu stałego. Wartość energii aktywacji na początku przemiany jest podobna do uzyskiwanej podczas rozrostu ziarna. W następnym etapie przemiany wartość energii aktywacji maleje, ale jest wciąż bliska wartościom uzyskiwanym dla dyfuzji Cu w aluminium. Oznacza to, że rozrost ziarna oraz skurcz próbek w temperaturach 480–540 °C, ograniczony jest rozpuszczaniem cząstek Al₂Cu i skupisk Cu występujących w roztworze stałym, pomimo tego, że zawartość ich stopniowo maleje wraz z postępem przemiany.

Na wykresie dylatometrycznym starzenia w 125 °C (rys. 8), zaraz po przesycaniu widoczny jest niewielki wzrost długości próbki spowodowany pojawieniem się wydzieleń o niewielkiej objętości właściwej i mniejsza zawartościa Cu w strefach G-P. Po około 40 000 s pojawia się niewielki spadek objętości właściwej wynikający z rozpuszczenia się wydzieleń i chwilowego wzbogacenia osnowy w atomy Cu. Na wykresie starzenia w 200 °C (rys. 8) widoczny jest niewielki wzrost długości próbki spowodowany wydzielaniem. Po nim pojawia się plateau w wyniku nakładania się wzrostu długości wskutek wydzielania i skurczu - wskutek rozpuszczania się wydzieleń. Końcowy wzrost długości próbki spowodowany jest wydzielaniem fazy innej niż poprzednie. Następny wykres to dylatogram starzenia w 225 °C(rys. 8). Widoczny jest ciągły wzrost długości próbki, który ustala się po czasie około 50 000 s. Na dylatogramach izotermicznego starzenia w 275 i 305 °C widoczny jest ciągły wzrost długości próbek spowodowany wydzielaniem. Plateau (albo niewielki skurcz) pojawił się w temperaturze 275 °C po ok. 1000 s; po starzeniu w temperaturze 305 °C skurcz był widoczny po 1000 s. Największy wzrost długości próbki pojawia się podczas starzenia w 200 i 225 °C.

Zbiór wykresów DTA dotyczących izochronicznego starzenia z różnymi szybkościami grzania pokazano na rys. 9. Na wykresie grzania z szybkością 0,66 C/s dobrze widoczne są wszystkie etapy starzenia. Poniżej 100 °C wydzielają się strefy G-P, a w temperaturach pomiędzy 100–150 °C widoczne jest ich rozpuszczanie. W zakresie temperatur od ok. 150 do ok. 225 °C zachodzi przemiana stref G-P w θ". W temperaturze nieco wyższej od 225 °C zaczynają się rozpuszczać wydzielenia θ " i pojawiają się wydzielenia θ ', co uwidacznia się największym pikiem DTA. Rozpuszczanie θ' rozpoczyna się w temperaturze ok. 300 °C i kończy w temperaturze ok. 400 °C. Wydzielanie Al₂Cu zaczyna się w temperaturze ok. 450 °C; w wyższych temperaturach wydzielenia te rozpuszczają się. Podobne temperatury pików DTA dla wydzielania przedstawiono w pracy [8]. Nie ma rozbieżności pomiędzy wynikami badań dylatometrycznych i DTA. Największy wzrost długości i największy efekt cieplny występują w tym samym zakresie temperatur (230-250 °C); jest on spowodowany wydzielaniem θ '. Niewielkie zmiany długości i małe efekty cieplne pojawiaja sie w temperaturach wydzielania stref G-P, przemiany G-P w θ " i wydzielania Al₂Cu. Najmniejsze wartości energii aktywacji (47-60 kJ/mol) uzyskano metodą DTA dla wydzielania stref G-P; odpowiadają one wynikom uzyskanym w pracach [9] i [11] (61-73 kJ/mol). Najwieksze wartości energii aktywacji (ok. 300 kJ/mol) uzyskano metoda DTA dla wydzielania Al₂Cu; podczas starzenia izotermicznego wydzielenia te pojawiają się w niższych temperaturach. Energie aktywacji rozpuszczania stref G-P wyznaczone na podstawie badań DTA (przemiana w θ ") wynoszą ok. 100 kJ/mol. Energie aktywacji wydzielania θ " określone obu metodami wynoszą ok. 100 kJ/mol. Są one nieco niższe od podawanych w literaturze [9,11] i zawartych w granicach 93-131 kJ/mol. Energie aktywacji wydzielania θ ' określone metodą dylatometryczną wynoszą około 100 kJ/mol i są nieco wyższe od uzyskanych metodą DTA (ok. 68 kJ/mol). Wartość energii aktywacji dyfuzji Cu w Al, bez uwzględnienia czynników przyspieszających ten proces wynosi 135,43 kJ/mol [1,6,10]. Energia aktywacji dyfuzji może być obniżona przez obecność powstałych w czasie chłodzenia wakansów i dyslokacji [2,4]. Dlatego też obniżenia wartości energii aktywacji należy oczekiwać w niskich temperaturach procesu, kiedy pojawiaja się strefy G-P. Większe przechłodzenie również może obniżać wartość energii aktywacji [2]. Pewna ilość wakansów i dyslokacji może powstawać podczas rozpuszczania się wydzieleń i obniżyć energie aktywacji wydzielania po rozpuszczaniu.

Energie aktywacji wydzielania Al₂Cu trzykrotnie wyższe od uzyskanych podczas tworzenia się stref G-P stwierdzono w pracy Thomsona [8]. Wzrost energii aktywacji procesów zachodzących powyżej 300 °C stwierdzono obu metodami; powodem może być niewielkie przechłodzenie podwyższające wartość uzyskiwanej energii aktywacji [2].Wartości współczynnika n równania JMA są bliskie 1,5 i wskazują, że w każdym z analizowanych procesów zarodkowanie zachodzi na istniejacych miejscach zarodkowania. Miejscami tymi są: powstałe w czasie chłodzenia wakanse w przypadku stref G-P, stabilne strefy G-P, na których zarodkuje 0", defekty roztworu stałego, na których zarodkuje θ ' i granice ziaren roztworu stałego α, na których zarodkuje Al₂Cu. Zarodkowanie Al₂Cu na granicach ziaren roztworu stałego może oznaczać brak dyslokacji umożliwiających zarodkowanie lub bardzo małą liczbę tych dyslokacji.

6. Wnioski

- Metody dylatometryczne i metalografii ilościowej mogą być stosowane do analizy rozrostu ziarna roztworu stałego i rozpuszczania się wydzieleń podczas wyżarzania nasycającego roztwór stały stopu Al-4,7% Cu. Wtedy oba zjawiska nakładają się wzajemnie.
- Metodami metalografii ilościowej i dylatometrycznymi określono wartości energii aktywacji rozrostu ziarna i rozpuszczania się wydzieleń w stopie Al-4,7% Cu. Wartości energii aktywacji wskazują, że oba procesy zależą od dyfuzji atomów Cu w roztworze stałym. Różnice pomiędzy wartościami uzyskanymi każdą z tych metod są małe i do przyjęcia.
- Metody dylatometryczne i DTA mogą być stosowane do analizy procesów wydzielania i rozpuszczania podczas starzenia przesyconego stopu AI-4,7% Cu.
- Obliczone dwoma metodami wartości energii aktywacji procesów wydzielania stref G-P i θ" wskazują, że zależą one od dyfuzji atomów Cu do istniejących w roztworze stałym miejsc zarodkowania.
- Energie aktywacji procesów wydzielania Al₂Cu są wyższe niż wartości energii aktywacji dyfuzji Cu w roztworze stałym α.

Literatura

- 1) D. Altenpohl: Aluminium und Aluminiumlgirungen. Berlin Sprinter Verlag 1965, 120-165.
- D. A. Porter, K. E. Easterling: Phase transformations in metals and alloys. Van Nostrand Reinhold Company 1981 New York, 191-316.
- J. Christian: The theory of transformations in metals and alloys. 2-nd. Ed. London, Pergamon Press 1975, 729-759.
- L. Lochte, A. Gitt, G. Gottstein, I. Hurtado: Simulation of the evolution of G-P zones in Al–Cu alloys: extended Cahn-Hillard approach. Acta Materialia 48 (2000), 2969-2984.
- P. Nowak: Badania procesów starzenia stopów Al-5%Cu. Próba symulacji komputerowej. Praca dyplomowa. Politechnika Poznańska WBMiZ. 2002 10-31.
- E. J. Mittemeijer: Analysis of the kinetics of phase transformations. Annual Report, Delft University of Technology 1999, 6-10.
- 7) I. A. Wierszyłłowski: The effect of the thermal path to reach isothermal temperature on transformation kinetics. Metallurgical Transactions 22A (1991), 993-999.
- D. S. Thomson: The calorimetric observation of solid state reactions in aluminium alloys (in Thermal Analysis ASM 1970) 1147-1170.
- G.W. Smith: Precipitation in air cooled aluminium alloy: A comparison of scanning and isothermal calorimetry. Thermochimica Acta 313 (1999), 27-36.
- W. N. Wendland: Thermal methods of analysis. A. Willey – Interscience Publications, John Willey & Sons New York 1974, 145-209.
- 11) G. W. Smith: Precipitation kinetics in solutionized aluminium alloy: Determination by scanning and isothermal calorimetry. Thermochimica Acta 317 (1998), 7-23.

KINETICS OF TRANSFORMATION DURING SUPERSATURATION AND AGEING OF THE AI 4,7%Cu ALLOY

Abstract

The processes taking place during supersaturation of the Al-4.7% Cu alloy have been studied by the methods of quantitative metallography and dilatometry. The grain growth activation energy was about 95 kJ/mol, the exponent of time, n, was close to 0.4. Dissolution of precipitates has caused two – stage shrinkage of the sample which had activation energies of 90 kJ/mole (first stage, n = 0.8) and 63 kJ/mole (second stage, n = 0.4). The kinetics of the phase transformation during ageing of the Al-4.7% Cu alloy has been studied by the dilatometry and DTA (Differential Thermal Analysis). The activation energy of the precipitation processes within the range of 50-320 °C varied between 50 and 100 kJ/mole and confirmed the results obtained previously. For the precipitation processes within the range of 320-462 °C, the activation energy varied from 226-300 kJ/mole. The results obtained have been compared to literature data with good agreement.

Key words: transformation kinetics, grain size, supersaturation, ageing, Al-4.7% Cu alloy