

BADANIA KRYSTALIZACJI STOPU AK11 METODĄ JEDNOCZESNEJ REJESTRACJI KRZYWEJ ATD I DTA

BINCZYK Franciszek, GIEREK Adam, MENDAŁA Jacek

Katedra Technologii Stopów Metali i Kompozytów

Politechnika Śląska

ul. Krasińskiego 8

40-019 KATOWICE, POLSKA

STRESZCZENIE

W badaniach procesów cieplnych związanych z wydzielaniem względnie pochłanianiem ciepła stosowane są metody analizy różnicowej DTA i różniczkowej ATD. Obie metody obok niezaprzeczalnych zalet cechują pewne wady, zwłaszcza gdy chodzi o wyznaczenie przebiegu tzw. linii bazowej, w oparciu o którą wyznacza się między innymi ciepło przemiany. W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań nad możliwością analizy procesów cieplnych z jednoczesnym zapisem krzywej DTA i krzywych różniczkowych badanej próbki i substancji wzorcowej.

ABSTRACT

In the thermal effects of phase transformation studies usually the DTA and ATD methods are applied. But both methods having undeniable advantages indicate some imperfections as well. Namely the transformation heat value is rather uncertain with respect of the method and insufficient precision in determination of so called base line. In this paper some results of introductory researches on the simultaneous DTA and ATD analysis of thermal processes have been presented.

1. WSTĘP

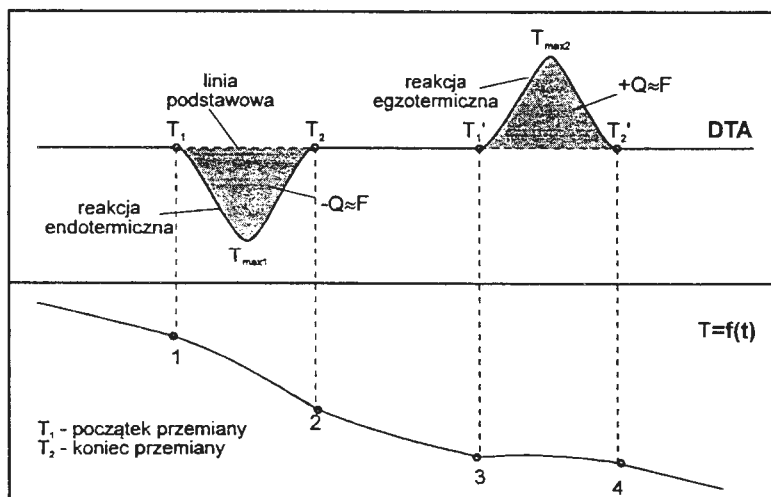
W ostatnich latach nastąpił renesans analizy termicznej procesów krzepnięcia stopów żelaza i metali nieżelaznych oraz innego typu przemian w różnych materiałach, przebiegających z wydzielaniem, względnie pochłanianiem ciepła. Metodę pomiarową, dzięki rozwojowi elektroniki rozszerzono o rejestrację pochodnych krzywych stygnięcia. Ogólnie dla nowej metodyki badań przyjęto nazwę "różniczkowa analiza termiczna" lub "analiza deriwacyjna". Również od lat w badaniach przemian fazowych stosowana jest, tzw. różnicowa analiza termiczna DTA. Wymienione wyżej metody badawcze obok niezliczonych zalet cechują również pewne wady, zawężające zakres ich stosowania. Wykorzystując zalety obu metod w przypadku jednoczesnej rejestracji krzywej ATD i DTA można będzie rozszerzyć możliwości w interpretacji procesów przebiegających podczas krystalizacji stopów metali.

2. PROBLEM BADAWCZY

Idea metody DTA polega na równoczesnej rejestracji temperatury w badanej próbce i wzorcu, w którym w badanym zakresie temperatury nie zachodzą żadne przemiany związane z wydzielaniem względnie pochłanianiem ciepła [1-4].

Różnica temperatury między próbką badaną i wzorcową mierzona w metodzie DTA wywołana jest głównie ciepłem reakcji. Mają na nią też istotny wpływ własności fizyczne obu próbek, jak również charakter przepływu ciepła od jego źródła, którym są ściany pieca, do próbek. Mierzona wartość różnicy temperatury ΔT zależy również od sposobu umieszczenia czujników termometrycznych, którymi zwykle są termopary, a także od ich wymiarów i własności.

Metodą DTA wyznaczyć można temperatury i zakres danej przemiany fazowej. Z wartości pola powierzchni pomiędzy tzw. linią podstawową, a wykresem DTA, można określić przybliżoną wartość wydzielonego względnie pochłoniętego ciepła, podczas tej przemiany. Sposób postępowania przedstawiono na rys. 1.

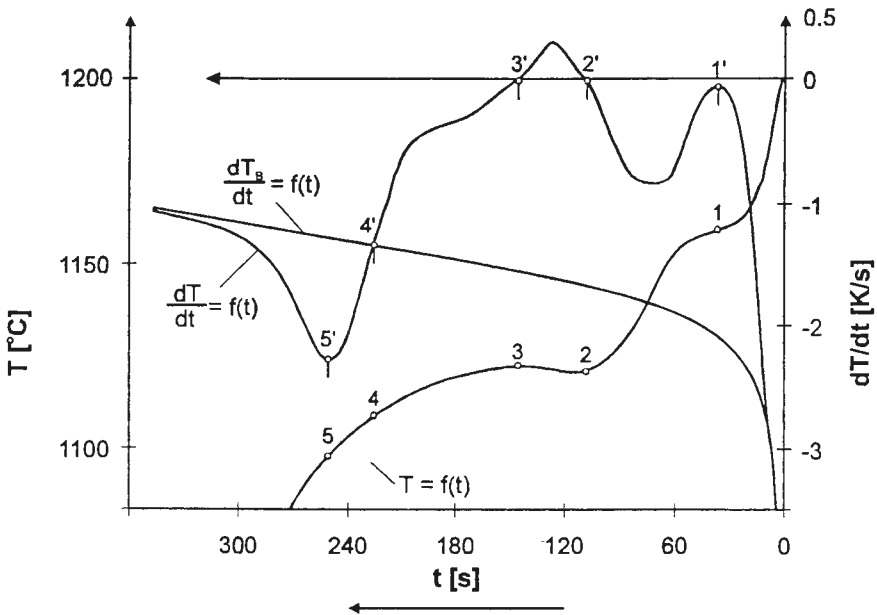


Rys. 1 Sposób wyznaczania temperatury i ciepła przemiany z krzywych DTA i TA.

Fig. 1 The method estimation of the temperature and change heat from DTA and TA curves.

Bardzo istotnym zagadnieniem w metodzie DTA jest wybór substancji wzorcowej, gdyż w przypadku kiedy ma ona odmienne niż próbka własności cieplne, rejestruje się różnicę temperatury pomimo braku efektów cieplnych w próbce. Spełnienie tych warunków jest praktycznie niemożliwe, przeto już od początku grzania temperatura próbki różni się od temperatury materiału odniesienia, co w literaturze nosi nazwę tzw. efektu dryftu [2].

Analiza różniczkowa (deriwacyjna) procesu krzepnięcia znalazła szerokie zastosowanie zarówno w badaniach naukowych jak również w aplikacjach przemysłowych dla szybkiej oceny jakości stopów. Szerokie rozpowszechnienie uzyskała analiza jednopunktowa. Przykład takiej analizy dla żeliwa podeutektycznego przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2 Wykres analizy termicznej i różniczkowej dla żeliwa szarego.
Fig. 2 The TA and DTA curves for the cast iron.

Na podstawie zarejestrowanych przebiegów krzywej stygnięcia oraz jej pierwszej pochodnej dT/dt można z dużym prawdopodobieństwem określić następujące wielkości charakteryzujące dane żeliwo [5-9]:

- temperatury charakterystyczne (1 - T_{liq} , 2 - T_{Emin} , 3 - T_{Emax} , 5 - T_{sol}),
- stopień nasycenia eutektycznego S_c (zawartość C i Si),
- ciepło krzepnięcia poszczególnych faz, a w związku z tym przewidywany skład strukturalny i właściwości mechaniczne.

Analizując różne etapy przebiegu tych krzywych można wnioskować o szeregu zjawiskach zachodzących w stopie podczas krzepnięcia, np.:

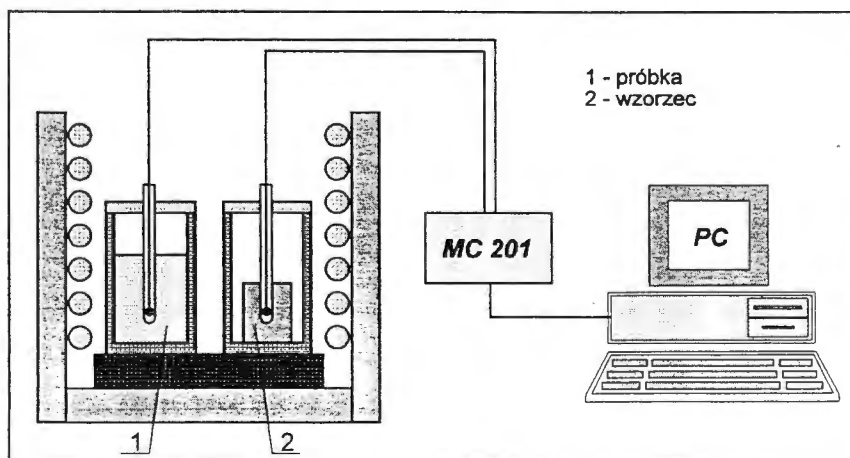
- początek krzywej dT/dt będzie podstawą analizy (oceny) procesu zarodkowania stopu. Może być tym samym etapem interpretacji zabiegu modyfikacji stopu,
- koniec krzywej dT/dt , będzie źródłem informacji na temat "czystości" stopu. Obecność w stopie gazów i zanieczyszczeń prowadzi zwykle do utworzenia niskotopliwych eutektyk, co znacznie wydłuża końcowy etap krzepnięcia i obniża wartość prędkości spadku temperatury. Zmienia się również nachylenie stycznej do przebiegu pochodnej, w zależności od stopnia zanieczyszczenia, i tak: gdy α wzrasta to % zanieczyszczeń spada,
- zakres "środkowy" krzywej dT/dt stanowi podstawę do analizy ilościowej ciepła krzepnięcia, co daje możliwość wyznaczenia składu strukturalnego (dendryty austenitu, eutektyka grafitowa lub cementytowa). To z kolei umożliwia prognozę własności mechanicznych analizowanego żeliwa lub innego stopu [10].

Obie omówione metody badawcze pozwalają na wyznaczenie z mniejszą lub większą dokładnością wartości temperatury określonej przemiany fazowej.

W punktach charakterystycznych na przebiegu DTA i ATD występują widoczne załamania i przegięcia związane z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła. Rozwój teorii analizy różnicowej i różniczkowej zmierza ku możliwości wyznaczania ciepła wydzielonego podczas badanej przemiany, względnie obliczenia takich wielkości fizycznych, jak: ciepło właściwe, współczynnik przewodzenia ciepła itp. Podstawą do obliczenia wartości ciepła przemiany jest wyznaczenie przebiegu tzw. krzywej bazowej, nazywanej też krzywą zerową lub krzywą kalorymetryczną. Nie ma żadnych wątpliwości co do przebiegu tej krzywej przed i po przemianie fazowej. W tych etapach krzywa ta pokrywa się z rejestrowaną krzywą różniczkową. W przypadku analizy różnicowej linia ta pokrywa się z przebiegiem krzywej DTA przed i po przemianie fazowej. Rabus proponuje krzywą zerową wyznaczać w oparciu o przepływ strumienia ciepła ze środka próbki (centrum) do ścianek formy [5]. Longa w swoich opracowaniach dochodzi do końcowych rozwiązań przebiegu krzywej zerowej, którą proponuje nazwać krzywą gradientową szybkości zmiany temperatury [6,7]. Natomiast Jura krzywą zerową nazywa krzywą kalorymetryczną i proponuje jej przebieg wyznaczyć w oparciu o metodę entalpową i aproksymacji [8,9].

3. METODYKA I PRZEBIEG BADAŃ

Badania porównawcze obu metod prowadzono dla stopu AK11. W celu określenia wpływu masy próbek i intensywności stygnięcia na dokładność uzyskiwanych wyników, badania prowadzono w komorze deriwatografu (Derivatograph - typ 3427 produkcji węgierskiej) na próbkach o masie 1.21 g i 2.42 g oraz w komorze pieca silitowego (masa próbki ~195 g). Schemat układu badawczego w tym drugim przypadku przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3 Schemat układu do topienia oraz badania krystalizacji stopów.

Fig. 3 The scheme of the stand melting and solidification process of metal alloys.

Sygnaly z termoelementów PtRh10-Pt (próbka 1 i 2) oraz NiCr-Ni (próbka 3) podano na rejestrator temperatury MC201. Urządzenie zawiera szybki 12 bitowy przetwornik A/C programowany wzmacniacz pomiarowy, 8 częściowy programowany multiplexer analogowy oraz programowany generator częstotliwości próbkowania. Przyrząd komunikuje się z komputerem za pomocą interfejsu RS232. Umożliwia to szybkie podłączenie rejestratora do każdego typu komputera PC oraz zdecydowanie ułatwia programowanie.

Substancją wzorcową był proszek wolframu (deriwatograf) oraz odpowiednio przygotowana lita próbka wolframowa o masie 195 g z otworem do pomiaru temperatury. Po roztopieniu próbki i wyłączeniu systemu ogrzewania, rejestrowano spadek temperatury krystalizującej próbki i stygnącego wzorca. Zapisane sygnały elektryczne poddano obróbce programem opracowanym w Katedrze Technologii Stopów Metali i Kompozytów. Wyniki przedstawiono na rys. 4, 5 i 6.

Na poszczególnych rysunkach zapisano kolejno:

- wykres TA i ATD badanej próbki,
- wykres DTA,
- wykres TA i ATD substancji wzorcowej.

4. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Analizę wyników badań przeprowadzono udzielając odpowiedzi na następujące pytania:

1. *Czy krzywe ATD i DTA pozwalają wyznaczyć z wystarczającą dokładnością charakterystyczne temperatury przemiany ?*

W momencie zapoczątkowania krystalizacji stopu AK11 pojawia się wpływ tzw. funkcji źródła, co wiąże się z wydzielaniem ciepła. Spadek temperatury w próbce zostaje zahamowany - na krzywej ATD i DTA występuje załamanie (raptowne obniżenie ujemnej wartości pochodnej). Na wykresie DTA moment ten zostaje zarejestrowany z pewnym opóźnieniem. Okres krystalizacji eutektyki poprzedzony jest krystalizacją dendrytów roztworu stałego - co jest szczególnie widoczne na krzywej ATD. Chwilowa wartość pochodnej jest źródłem informacji o intensywności wydzielonego lub pochłanianego ciepła. Pochodna przyjmuje wartość zerową dla stałej intensywności wydzielanego ciepła. Następuje moment krystalizacji eutektyki w temperaturze $\sim 570^{\circ}\text{C}$. Warto zauważyć, że charakterystyczne temperatury krystalizacji dla próbki o masie 195 g są wyższe o około 10°C w stosunku do wartości dla próbek o masie 1.21 i 2.42 g. Mogło to być spowodowane mniejszą ilością ciepła i jego intensywnym odprowadzaniem do otoczenia. Nie można też wykluczyć błędu spowodowanego zastosowaniem różnych termoelementów. W miarę obniżania intensywności wydzielania ciepła krystalizacji (maleje udział fazy ciekłej), ujemna wartość pochodnej ponownie rośnie. W pewnej chwili na krzywej ATD występuje ekstremum. Odpowiada to temperaturze $\sim 550^{\circ}\text{C}$ (próbka 3) i $\sim 535^{\circ}\text{C}$ (próbki 1 i 2). Rodzi się dodatkowe pytanie. Czy to jest faktyczna temperatura końca krystalizacji badanego stopu ?

Na krzywej DTA koniec krystalizacji badanych próbek ma miejsce w temperaturze nieco wyższej $\sim 565^{\circ}\text{C}$ (próbka 3) i $\sim 540^{\circ}\text{C}$ (próbka 1 i 2). Jak wynika z badań Rabusa [5] gwałtowny spadek krzywej ATD pod koniec krzepnięcia spowodowany jest intensywnym oddawaniem do otoczenia malejącego ciepła krzepnięcia ostatnich

porcji ciekłego stopu. Istnieje zatem pewna średnia temperatura krzepnięcia - wyższa od temperatury wyznaczonej punktem 5 (rys.2). Wartość tej temperatury może być prawdopodobnie wyznaczona punktem przecięcia linii bazowej (zerowej) i krzywej ATD - punkt 4 (rys. 2). Na rys. 6 zestawiono przebiegi ATD dla badanej próbki i wzorca wolframowego. Punkt przecięcia obu krzywych pokrywa się praktycznie z punktem wyznaczającym koniec krystalizacji na krzywej DTA. Udzielając odpowiedzi na postawione pytanie należy stwierdzić, że połączenie analizy krzywej ATD i DTA pozwala dokładniej wyznaczyć temperatury początku i końca krystalizacji stopów.

2. *Kiedy kończy się proces krystalizacji na krzywej DTA ? Czy analiza różnicowa DTA pozwala na jednoznaczne wyznaczenie efektów cieplnych ?*

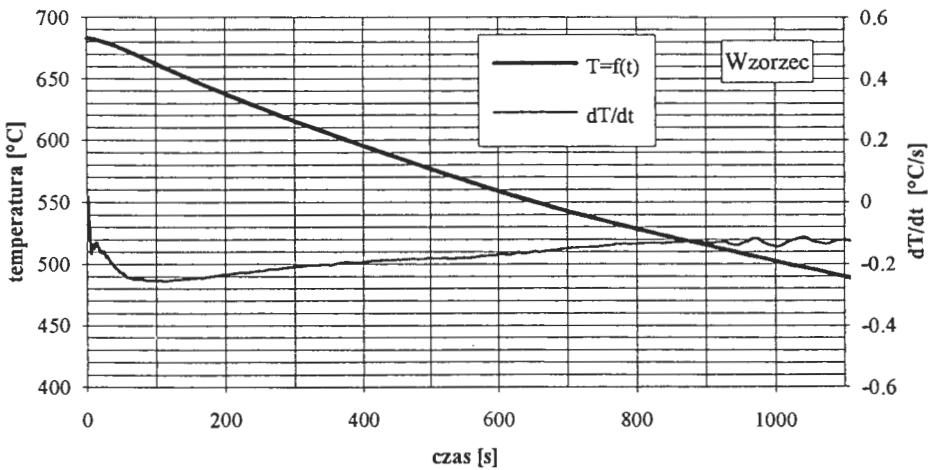
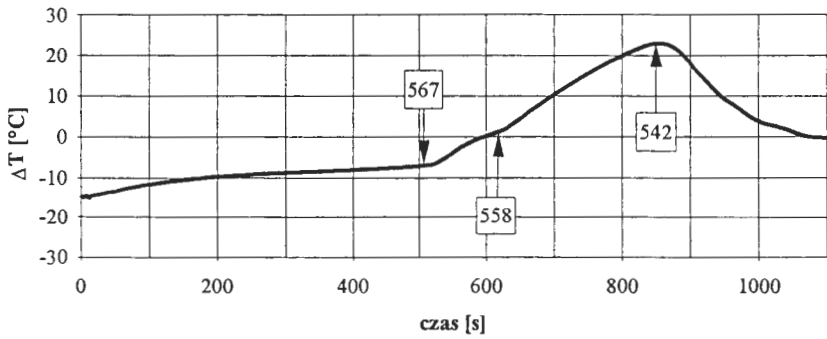
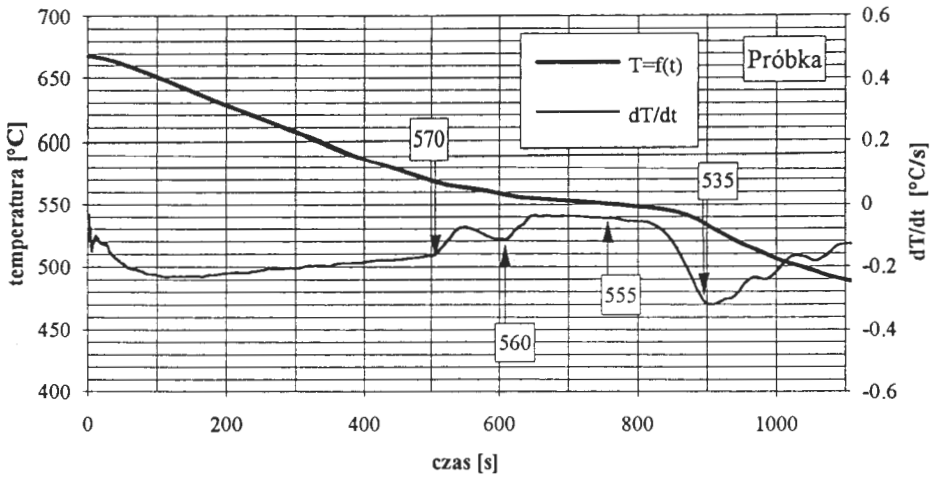
Z wykresów na rys. 4, 5 i 6 wynika, że maksymalny punkt na krzywej DTA wyprzedza nieznacznie moment zakończenia krystalizacji wyznaczony zmianą kierunku pochodnej na krzywej ATD. Powrót krzywej DTA do przebiegu linii podstawowej związany jest głównie z wyrównywaniem bilansu cieplnego pomiędzy substancją wzorcową, a badaną próbką. Okres wyrównywania temperatury (kął nachylenia stycznej do wykresu DTA) zależy przede wszystkim od różnicy wartości ciepła właściwego i współczynnika przewodzenia ciepła próbki i wzorca. Dodatkowym efektem jest ewentualna zmiana właściwości cieplnych próbki po przemianie fazowej. Dotychczas za koniec przemiany wyznaczony krzywą DTA uważano punkt 3 (rys. 1), to jest momentu powrotu krzywej do charakteru początkowego. W ten sposób obliczano pole powierzchni, a następnie wyznaczano ciepło określonej przemiany fazowej. Wobec wyżej stwierdzonego faktu, że koniec krystalizacji na krzywej DTA wyznaczony jest punktem 2 (rys. 1), takie postępowanie jest niewłaściwe.

Powstaje problem wyznaczenia linii bazowej, która faktycznie ogranicza pole wyznaczające ciepła przemiany. Przebieg linii zerowej jest praktycznie nieznanym po przekroczeniu maksymalnego piku na krzywej DTA.

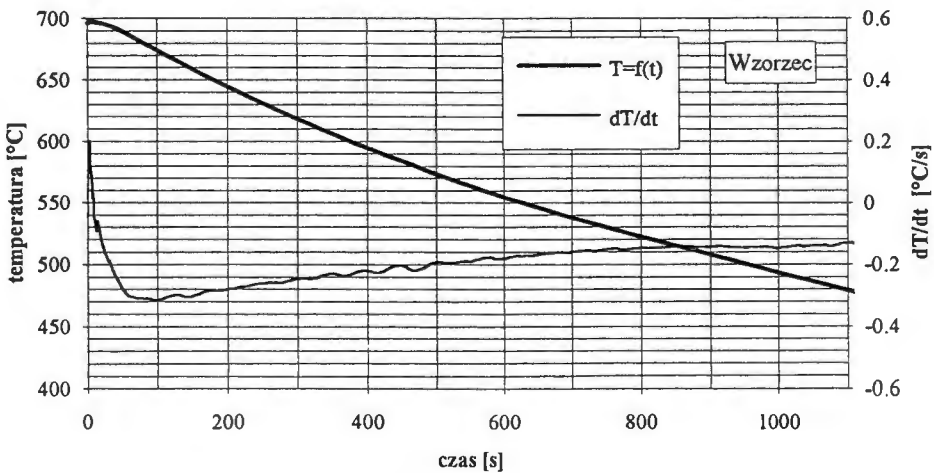
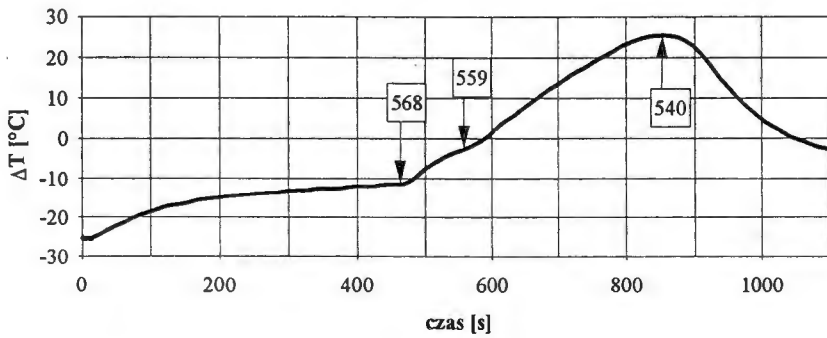
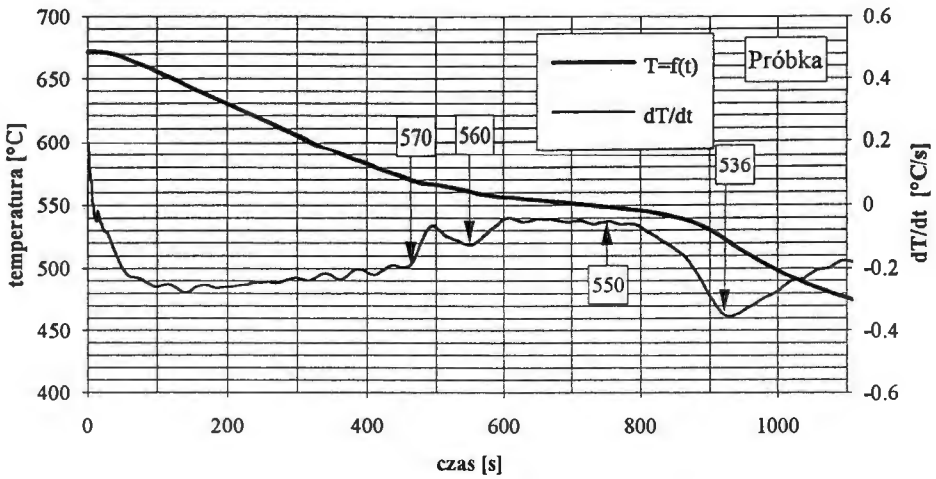
3. *Czy możliwe jest traktowanie krzywej DTA wzorca jako krzywej bazowej?*

Na rys. 7 przedstawiono obraz po nałożeniu przebiegów ATD próbki i wzorca. Z definicji krzywej zerowej podanej przez Rabusa wynika, że: "Jest to krzywa prędkości zmiany temperatury, gdy w próbce nie zachodzą żadne przemiany". Jak się okazuje, krzywa taka zbliżona do paraboli jest wypadkową krzywych bazowych proponowanych przez Longę i Jurę.

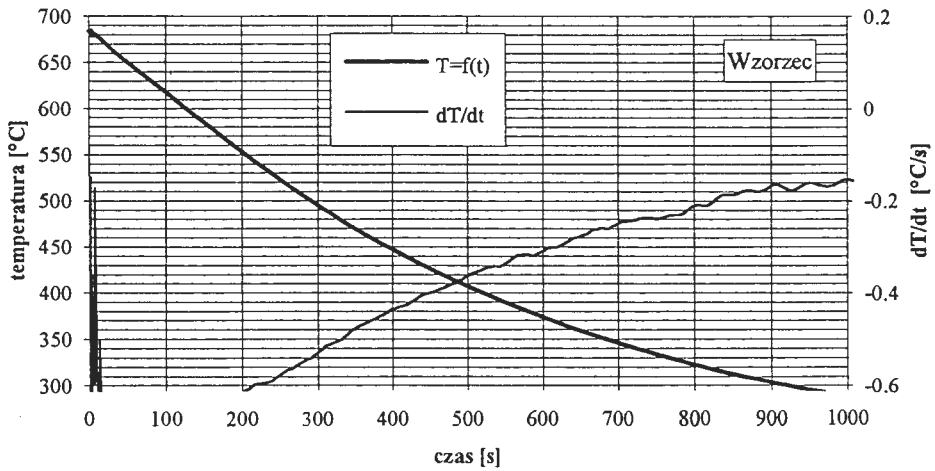
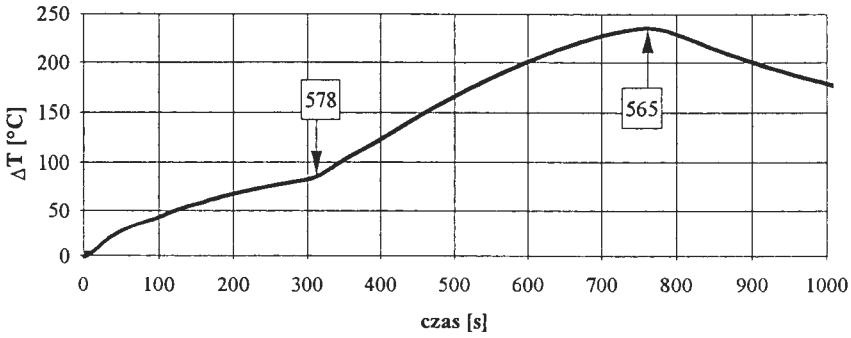
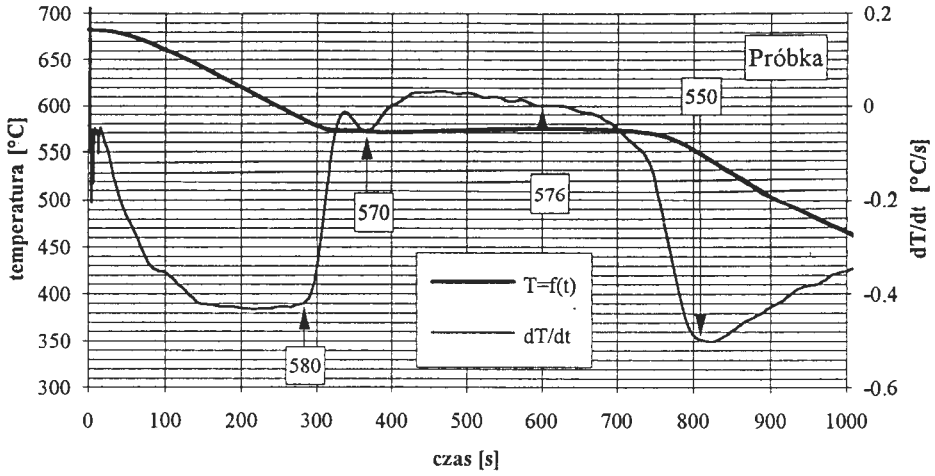
Z rys. 7 wynika dość duża zgodność przebiegów tych krzywych, potwierdzająca pogląd wysunięty przez Rabusa. Należy przypuszczać, że w przypadku identycznej lub zbliżonej wartości ciepła właściwego i współczynnika przewodzenia ciepła próbki i wzorca, pochodna temperatury wzorca mogłaby odpowiadać przybliżonej krzywej bazowej. Dodatkowym czynnikiem przemawiającym za poprawnym przebiegiem linii bazowej w badanym przypadku jest punkt przecięcia tych krzywych. Wyznacza on temperaturę końca krzepnięcia stopu o identycznej wartości jak temperatura wynikająca z położenia punktu maksymalnej różnicy temperatury na krzywej DTA tj. $\sim 540^{\circ}\text{C}$ (próbka 2). W tym kierunku autorzy pracy prowadzą aktualnie badania.



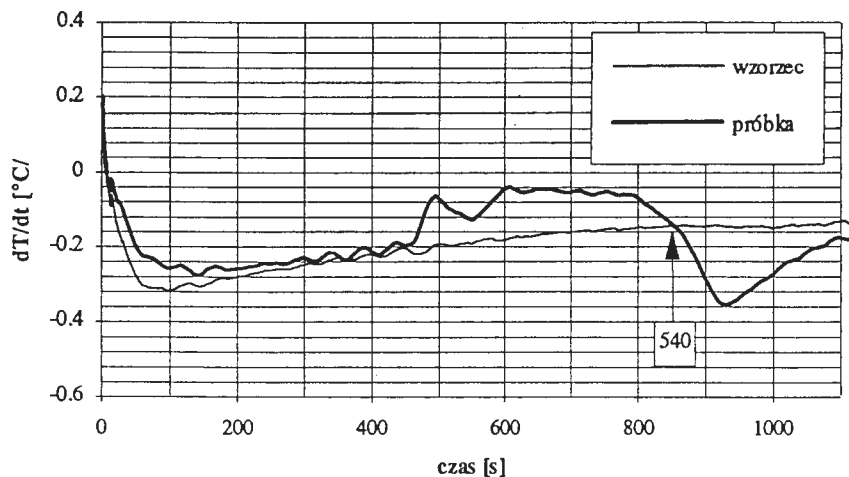
Rys.4 Wykresy analizy ATD i DTA dla próbki nr 1
Fig.4 The ATD and DTA curves for specimen 1.



Rys.5 Wykresy analizy ATD i DTA dla próbki nr 2.
Fig.5 The ATD and DTA curves for specimen 2.



Rys.6 Wykresy analizy ATD i DTA dla próbki nr 3.
Fig.6 The ATD and DTA curves for specimen 3.



Rys. 7 Porównanie krzywych ATD_p i ATD_w dla próbki 2.

Fig. 7 The comparison of ATD_p and ATD_w curves for specimen 2.

LITERATURA

1. Schultze D.: Termiczna analiza różnicowa, PWN, W-wa, 1974.
2. Tomeczek J.: Zgazowanie węgla, Pol. Śl., Skr. uczelniany nr 15516, Gliwice, 1991.
3. Sakwa J.: Zastosowanie metody ATD i DTA dla quasi-ilościowej analizy procesu krystalizacji stopów AlSi7Mg, Krzepn. Metali i Stopów, nr 14, PAN-Katowice, 1990.
4. Namysło A.: Różnicowa analiza termiczna DTA w badaniach krystalizacji stopów, Krzepnięcie Metali i Stopów, nr 16, PAN-Katowice, Komisja Odlewnicza, 1992.
5. Rabus D., Wutzl K.: Quantitative Berechnung der Gesamtwärme von Schmelzen beim Erstarren und daraus folgende Überlegungen zur Entstehung von Chunky-Graphit, Giesserei-Rundschau, nr 6, 1975.
6. Longa W.: Elementarna teoria analizy różniczkowej krzywych stygnięcia odlewów, Metalurgia i Odlewnictwo, t. 10, 1984.
7. Longa W.: Zagadnienie przebiegu gradientowej szybkości zmiany temperatury, XI Sympozjum Naukowe, AGH Kraków, 1985.
8. Jura St.: Krzywa kalorymetryczna w analizie termicznej i deriwacyjnej procesu krystalizacji metali i stopów, Krzepnięcie Metali i Stopów, t. 14, PAN-Katowice, Komisja Odlewnicza, 1992.
9. Jura St., Jura Zb.: Krzywa kalorymetryczna i źródło ciepła w analizie termicznej i deriwacyjnej procesu krzepnięcia żeliwa, Krzepnięcie metali i Stopów, t. 16, PAN-Katowice, Komisja Odlewnicza, 1992.
10. Binczyk F., Krzemień E.: Zastosowanie różniczkowych krzywych krzepnięcia w badaniach krystalizacji żeliwa, Mat. Konferencyjne "Krzepnięcie Metali i Stopów", PAN, Mechanika 23, Gliwice, 1980.