5/22

Archives of Foundry, Year 2006, Volume 6, № 22 Archiwum Odlewnictwa, Rok 2006, Rocznik 6, Nr 22 PAN – Katowice PL ISSN 1642-5308

OKREŚLENIE METODĄ KALORYMETRII SKANINGOWEJ ENTALPII PRZEMIAN FAZOWYCH W ŻELIWIE SZARYM

F. BINCZYK¹, J. BZYMEK², R. PRZELIORZ³ Katedra Technologii Stopów Metali i Kompozytów, Politechnika Śląska, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów i obliczeń entalpii topnienia i krzepnięcia oraz przemian fazowych w stanie stałym przebiegających w żeliwie szarym o zmiennej zawartości węgla, krzemu , manganu i fosforu., Badania prowadzono w wysokotemperaturowym kalorymetrze różnicowym Multi HTC firmy Setaram. Dla wszystkich badanych stopów stwierdzono różnice w wartości ciepła topnienia i ciepła krzepnięcia oraz ciepła przemian fazowych w stanie stałym.

Key words: grey cast iron, enthalpy, melting, solidification, phase change

1.WSTĘP

Proces krzepnięcia oraz innych przemian fazowych w stanie stałym zachodzi z wydzielaniem, względnie pochłanianiem ciepła. Efekty te badane są metodami analizy termicznej. Jedną z nich jest metoda DSC (differential scanning calorimetry), czyli różnicowa kalorymetria skaningowa. Metodą DSC można określić efekty cieplne przebiegające w stopach odlewniczych, a zwłaszcza poszukiwać związków pomiędzy składem chemicznym, entalpią przemian fazowych (przemiana eutektyczna i eutektoidalna) oraz mikrostrukturą i właściwościami mechanicznymi. Wyniki rejestrowane są w postaci zmian przepływu ciepła w jednostce czasu w zależności od temperatury. Mikroanalityczną metodą DSC można badać próbki o masie rzędu miligramów, różnych substancji organicznych i nieorganicznych[1, 2].

¹ prof. dr hab. inż., franciszek.binczyk@polsl.pl

² mgr inż., doktorant

³ dr inż., roman.przeliorz@polsl.pl

2. METODYKA BADAŃ

Schemat kalorymetru różnicowego Multi HTC S60 przedstawia rys.1.



Rys.1. Schemat kalorymetru różnicowego Multi HTC. Fig. 1. The scheme of Multi HTC calorimeter.

Kalorymetr wyposażony jest w oporowy piec grafitowy (1) umożliwiający bezpieczną pracę do 1500°C oraz powtarzalność warunków doświadczalnych. Wewnątrz izolowanego termicznie pieca znajduje się komora badawcza (2), do której opuszcza się głowicę pomiarową HFDSC (3) z próbką materiału badanego. Obudowa głowicy ma kształt wydrążonego walca. Wewnątrz niej umieszczono pionowo obok siebie dwa tygle z bezpośrednio do nich przylegającym układem termoelementów PtRh6%/PtRh30% (4). W pierwszym tyglu (5) umieszcza się próbkę badanego materiału, w drugim (6) - próbkę wzorcową, w której w badanym zakresie temperatury nie zachodzą żadne przemiany fazowe (proszek Al_2O_3). Wszystkie elementy aparatu wykonane są z nieaktywnej chemicznie w wysokiej temperaturze ceramiki alundowej (Al_2O_3). Objętość tygli wynosi 0,45 cm³. Do badań wykorzystano żeliwo szare, którego skład chemiczny i wartość współczynnika S_c przedstawia tabela 1.

Table 1. Chemical composition of the grey cast non							
	Zawartość, % mas.						
Próbka	С	Si	Mn	Cr	Р	S	Sc
1	3,12	1,62	0,53	0,16	0,467	0,093	0,873
2	3,07	2,48	1,00	0,23	0,286	0,038	0,911
3	3,32	1,62	0,96	0,22	0,546	0,063	0,936
4	3,94	0,26	0,30	0,08	0,069	0,031	0,955
5	3,60	1,36	0,38	0,08	0,191	0,050	0,961

Tabela 1. Skład chemiczny żeliwa szarego Table 1. Chemical composition of the grey cast iron





Rys. 2. Wykres DSC nagrzewania (a) i chłodzenia (b) próbki żeliwa nr 2. Fig. 2. The diagram DSC of heating (a) and cooling (b) of sample of grey cast iron number 2.



Rys. 3 Wykres DSC nagrzewania (a) i chłodzenia (b) próbki żeliwa nr 4. Fig. 3. The diagram DSC of heating (a) and cooling (b) of sample of grey cast iron number 4.

3. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie uzyskanych wykresów DSC odczytano charakterystyczne wartości temperatury oraz entalpii przemian fazowych , które zamieszczono w tabeli 2 (nagrzewanie) i tabeli 3 (chłodzenie).

Tabela 2. Temperatura i entalpia przemian fazowych podczas nagrzewania Table 2. Temperature and enthalpy of phases change during heating

Nr	Wartość	Przemiana	Rozpad	Topnienie		
		eutektoidalna	cementytu	Eutektyka P	Eutektyka	Austenit
	T _p ,°C	722	790	957	1128	Brak
1	T _k , °C	740	807	961	1152	danych
	E, J/g	+2,97	+22,28	+2,44	+113,74	-
	T _p ,°C	720	785	957	1138	Brak
2	T _k , °C	733	810	961	1160	danych
	E, J/g	+2,97	+33,89	+2,44	+138,77	
	T _p ,°C	718	797	954	1119	1233
3	T _k , °C	728	819	959	1150	1244
	E, J/g	+1,13	+12,75	+5,13	+149,26	+4,19
	T _p ,°C	728	765		1127	1181
4	T _k , ^o C	752	782	brak	1165	1201
	E, J/g	+1,78	+2,00		+154,22	+3,74
	T _p ,°C	732	770		1141	1190
5	T _k , °C	750	797	brak	1167	1201
	E, J/g	+2,37	+36,47		+221,35	+1,10

Tabela 3. Temperatura i entalpia przemian fazowych podczas chłodzenia Table 3. Temperature and enthalpy of phases change during cooling

Nr	Wartość		Krzepnięcie			
		Austenit	Eutektyka	Eutektyks P	eutektoidalna	
1	T _p , ^o C	1244	1135	914	731	
	T _k , ⁰C	1234	1121	911	716	
	E, J/g	-17,15	-96,18	-6,05	-73,60	
2	T _p , ^o C	1226	1142	907	729	
	T _k , ⁰C	1216	1128	904	714	
	E, J/g	-22,04	-118,25	-2,99	-67,67	
3	T _p , ^o C	1249	1128	933	723	
	T _k , °C	1241	1113	931	706	
	E, J/g	-15,98	-86,09	-7,87	-74,35	
4	T _p , ^o C	1195	1142		704	
	T _k , ⁰C	1187	1124	brak	689	
	E, J/g	-10,31	-179,37		-88,32	
5	T _p ,°C	1198	1145	908	722	
	T _k , ⁰C	1188	1130	905	706	
	E, J/g	-9,42	-151,57	-1,40	-78,25	

Wykresy kalorymetryczne prezentują w sposób ciągły przemiany fazowe w badanych żeliwach. Podczas nagrzewania na krzywych DSC obserwuje się efekt cieplny spowodowany rozkładem cementytu eutektycznego (próbki pobrano z odlewów do analizy spektrometrycznej). Należy zwrócić uwagę na bardzo niewielką wartość

ciepła przemiany eutektoidalnej podczas nagrzewania, co może świadczyć o małej zawartości perlitu w stanie wyjściowym. Na uwagę zasługuje jednak bardzo wyraźna różnica w wartości entalpii tej przemiany. Podczas chłodzenia wartość ta jest prawie kilkanaście razy większa. Jaka jest zatem przyczyna tak istotnej różnicy? W stanie wyjściowym w badanych próbkach stwierdzono (mimo poprzedzającego wyżarzania zmiękczającego) obecność cementytu eutektycznego, a więc fazy metastabilnej. Podczas nagrzewania próbki w zakresie temperatury od 760 do 810°C (w zależności od stopnia nasycenia Sc) dochodzi do jego rozpadu. Jest to proces endotermiczny, wymagający poboru energii, stąd dodatnia wartość od 12,75 do 36,47J/g. Dla próbki żeliwa nr 4, zawierającego najwięcej- bo 3,96% C, wartość entalpii rozpadu cementytu jest najmniejsza i wynosi 2J/g. Potwierdzeniem tego są nie zamieszczone w pracy pomiary twardości. W obszarach cementytu wskutek jego rozpadu powstaje austenit, zaś wegiel dyfunduje do istniejących już wydzieleń grafitu. Dla próbek o podwyższonej zawartości fosforu, w zakresie temperatury od 954 do 961oC,na wykresach DSC występuja efekty endotermiczne od topnienia eutektyki fosforowej. Efektu tego nie stwierdzono dla próbki nr 4 zawierającej około 0,07% P. Następnie w zakresie temperatury od 1120 do 1160°C zachodzi proces topnienia eutektyki. Dla pierwszych dwóch próbek nie stwierdzono efektu endotermicznego od topnienia dendrytów austenitu, co było wynikiem zbyt szybkiego przerwania pomiarów. Efekty cieplne potwierdzające obecność austenitu są widoczne na wykresach DSC podczas chłodzenia próbek, po ich roztopieniu. Występuje tutaj ogólnie znana prawidłowość. Im mniejsza wartość współczynnika nasycenia eutektycznego Sc, tym temperatura krzepnięcia żeliwa jest wyższa.

LITERATURA

- [1] Multi HTC User Manual. Setaram Materiały Informacyjne. Caluire 2001.
- [2] Smoliński A., Tatarek A., Przeliorz R.: Zastosowanie kalorymetrii wysokotemperaturowej w badaniach materiałów, Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Katowice 2003

THE DEFINITION OF SCANNING CALORYMETRY METHOD THE ENTHALPY OF THE PHASE CHANGE IN AI-GREY CAST IRON

SUMMARY

In this work the results of measurements and calculations of enthalpy of melting and solidification was and phase change in solid state running in grey cast iron, about variable of content of carbon, silicon, manganese and phosphorus were introduced. It the Investigations were led was in high-temperature scanning calorimeter Multi the HTC of firm Setaram. It the differences for all studied alloys were affirmed was in value of heat melting and the heat of solidification as well as heat of phase change in solid state.

Recenzował Prof. Edward Fraś