

OKREŚLENIE METODĄ KALORYMETRII SKANINGOWEJ ENTALPII PRZEMIAN FAZOWYCH W ŻELIWIE SFEROIDALNYM

F. BINCZYK¹, R. PRZELIORZ², J. BZYMEK³, J. KULASA⁴
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 sferoidalnym (stan wyjściowy). Badania prowadzono w wysokotemperaturowym kalorymetrze różnicowym Multi HTC firmy Setaram. Stwierdzono różnice w wartościach temperatury oraz ciepła topnienia i ciepła krzepnięcia i ciepła przemian fazowych w stanie stałym, podczas nagrzewania i chłodzenia próbek.

Key words: phase changes, enthalpy, melting, solidification, nodular cast iron

1. WSTĘP

Przemiany fazowe w metalach i stopach odlewniczych wpływają na kształtowanie mikrostruktury i właściwości fizykomechanicznych. Proces krzepnięcia oraz innych przemian fazowych w stanie stałym zachodzi z wydzielaniem, względnie pochłanianiem ciepła. Efekty te badane są metodami analizy termicznej [1-3]. Jedną z nich jest metoda DSC (differential scanning calorimetry), czyli różnicowa kalorymetria skaningowa. Metodą DSC można określić efekty cieplne reakcji chemicznych, przemian fazowych oraz procesów rozpuszczania i ogrzewania substancji czystych. Metoda jest stosowana przez bezpośredni pomiar przepływu ciepła lub jako kompensacyjna. Wyniki rejestrowane są w postaci zmian przepływu ciepła w jednostce czasu

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

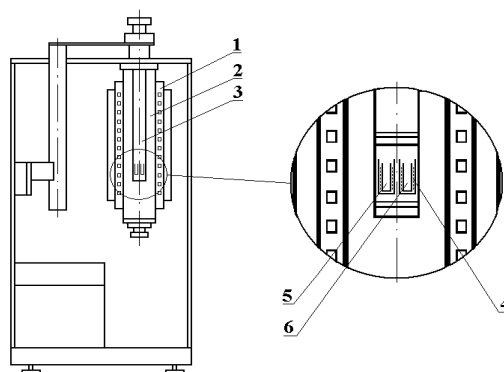
² dr inż., adiunkt

^{3,4} mgr inż., doktorant

w zależności od temperatury. Rezultaty tej metody przedstawia się za pomocą krzywych obrazujących zależność mierzonych własności od temperatury. Uzyskane krzywe określają szybkość zmiany zadanego parametru oraz ułatwiają one rozróżnienie efektów termicznych i precyzyjne wyznaczenie temperatury punktów przejść fazowych. Mikroanalityczną metodą DSC można badać próbki o masie rzędu miligramów, różnych substancji organicznych i nieorganicznych [4, 5].

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 tygły z bezpośrednio do nich przylegającym układem termoelementów PtRh6%/PtRh30% (4). Rozmieszczenie czujników i ich charakterystyka pozwalają na analizę zmiany temperatury w zakresie od 300 do 1600°C. 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.

3. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

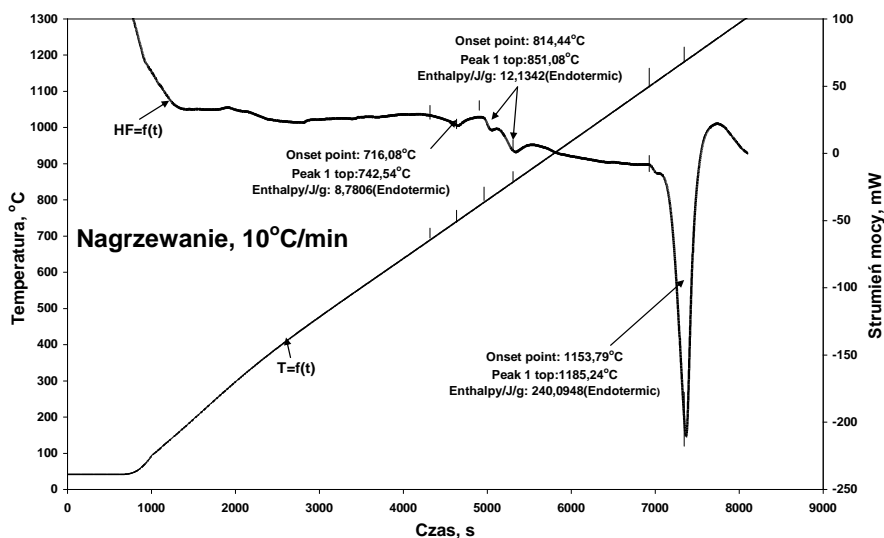
Do badań wykorzystano żeliwo sferoidalne z gatunku EN-GJS-500-05 o składzie chemicznym: 3,55% C, 1,75% Si, 0,65% Mn, 0,007% P, 0,002% S i 0,032%. Masa próbki użytej do badań wynosiła 180mg. Badania wykonano w osłonie argonu, przy szybkości grzania i chłodzenia 10°C/min. Wykresy DSC dla badanych próbek przedstawiono na rys. 2 i rys. 3.

Wyniki wartości temperatury oraz entalpii przemian fazowych podczas nagrzewania i chłodzenia przedstawia tabela 1.

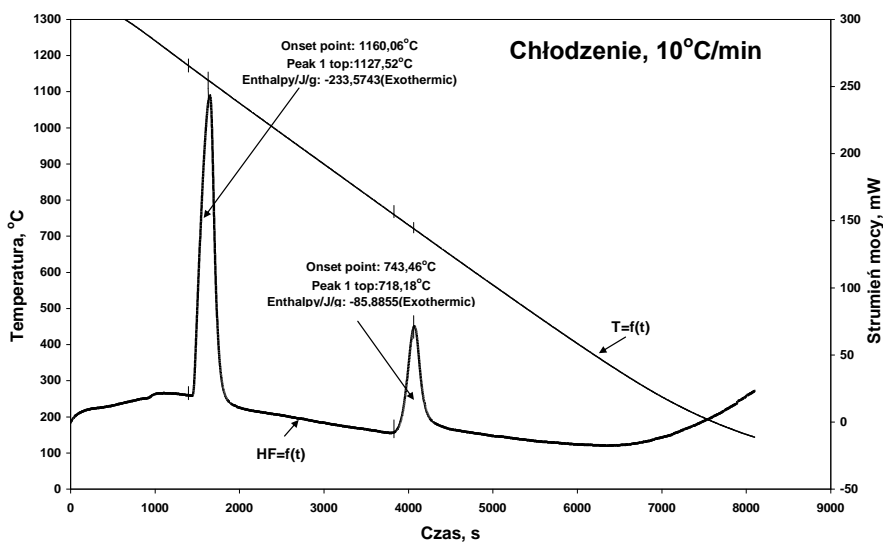
Tabela 1. Temperatura i entalpia przemian fazowych przy nagrzewaniu i chłodzeniu
Table 1. Temperature and enthalpy of phases change during heating and cooling

Etap badawczy	Parametr	eutektoidalna	Rozpad cementytu	Topnienie, krzepnięcie (eutektyka + austenit)
Nagrzewanie	T _p , °C	716	814	1154
	T _k , °C	743	851	1185
	E, J/g	+8,78	+12,13	+240,09
Chłodzenie	T _p , °C	743	brak	1160
	T _k , °C	718	brak	1128
	E, J/g	-85,89	brak	-233,57

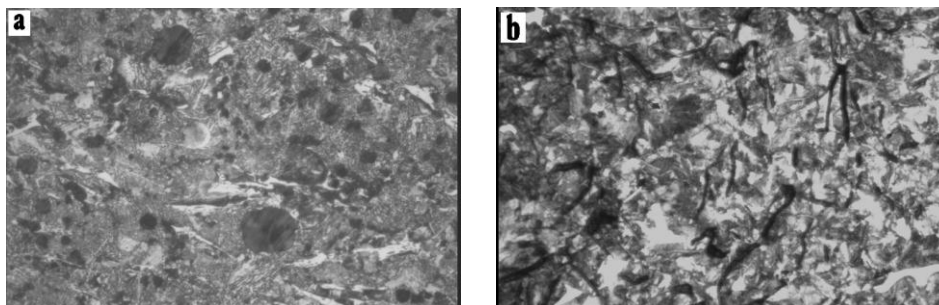
Wykresy kalorymetryczne prezentują w sposób ciągły przemiany fazowe zachodzące w badanym żeliwie. Jak wynika z wykresu DSC przemiana eutektoidalna zachodzi podczas nagrzewania i chłodzenia prawie w tym samym zakresie temperatury od 718 do 743°C. Na uwagę zasługuje jednak bardzo wyraźna różnica w wartości entalpii tej przemiany. Podczas chłodzenia wartość ta jest prawie dziesięć razy większa. Jaka jest zatem przyczyna tak istotnej różnicy? Mikrostruktura próbki przed i po procesie przedstawiona została na rys. 4. W stanie wyjściowym w próbce stwierdzono obecność cementytu eutektycznego, a więc fazy metastabilnej. Podczas nagrzewania próbki w zakresie temperatury od 814 do 851°C dochodzi do jego rozpadu. Jest to proces endotermiczny, wymagający poboru energii, stąd dodatnia wartość 12,13J/g. W obszarach cementytu wskutek rozpadu rośnie zatem udział austenitu, zaś węgiel dyfunduje do istniejących już wydzielań grafitu sferoidalnego. Następnie w zakresie temperatury od 1154 do 1185°C zachodzi proces topnienia eutektyki i dendrytów austenitu. Procesy te przebiegają praktycznie jednocześnie, chociaż na wykresie DSC można zaobserwować pewne przegięcie, jednak jest ono zbyt małe dla potwierdzenia oddzielnego topnienia eutektyki i austenitu. Tak więc temperaturę 1185°C można traktować jako koniec topnienia austenitu. Potwierdzeniem takiej temperatury może być wartość stopnia nasycenia eutektycznego badanego żeliwa, wynoszącego 0,96. Początek krzepnięcia występuje przy znacznie niższej temperaturze, co wynika z koniecznego przechłodzenia. Tym samym obniża się również koniec krzepnięcia żeliwa. Entalpia tej przemiany (sumaryczne ciepło krzepnięcia austenitu i eutektyki) jest bardzo zbliżone do wartości ciepła topnienia.



Rys. 2. Wykres DSC podczas nagrzewania próbki żeliwa sferoidalnego
 Fig. 2. DSC diagram of the heating for sample of the nodular cast iron



Rys. 3. Wykres DSC podczas chłodzenia próbki żeliwa sferoidalnego
 Fig. 3. DSC diagram of the cooling for sample of the nodular cast iron



Rys. 4. Mikrostruktura żeliwa sferoidalnego: a) stan wyjściowy, b) po badaniach DSC
 Fig. 4. Microstructure of nodular cast iron: a) initial state, b) after DSC investigation

Różnica spowodowana jest prawdopodobnie większym udziałem dendrytów austenitu, składnika żeliwa o mniejszej wartości ciepła krzepnięcia. Ze względu na silny wpływ intensywności stygnięcia na początek krzepnięcia stopów, do analizy zachodzących przemian fazowych bardziej wiarygodna jest analiza procesu topnienia.. Do analizy krzywych przepływu ciepła zaproponowanych zostało kilka sposobów. Ogólnie jako temperaturę topnienia przyjmuje się punkt przecięcia siecznej wykresu DSC z linią bazową. Konstrukcja prostych wyznaczana jest automatycznie za pomocą programu Setsys, a punkt wspólny siecznej i krzywej DSC jest jednocześnie punktem przecięcia „na pik” wykresu [4].

4. PODSUMOWANIE

Analiza termiczna metodą kalorymetrii skaningowej DSC udziela wartościowych informacji ilościowych i jakościowych, które są trudne lub niemożliwe do uzyskania innymi metodami badawczymi. Z drugiej jednak strony nie należy przypuszczać, że wynik badań kalorymetrycznych dostarczy wszystkich informacji na temat przemian fazowych przebiegających w stopach metali, a tym samym wyciąganie daleko idących wniosków o kształtowaniu ich mikrostruktury. Rozsądne wydaje się więc stosowanie DSC jako metody uzupełniającej inne, tradycyjne metody badawcze. Połączenie kalorymetrii DSC z badaniami mechanicznymi i fizycznymi może ułatwić projektowanie stopów, zabiegów ich obróbki cieplnej lub cieplno-mechanicznej jak też umożliwić lepszą ocenę stanu materiału.

LITERATURA

- [1] Binczyk F., Piątkowski J.: *The alloying effect on the mechanical properties of AlSi17 alloy*. Acta Metallurgica Slovaca nr 2, 2001. str.225.
- [2] Binczyk F., Piątkowski J., Smoliński A.: *Porównawcza metoda krystalizacji i modyfikacji siluminu nadeutektycznego z dodatkiem W, Mo, Cr, Co*. Krzepnięcie Metali i Stopów nr 43. PAN Katowice 2000 s. 29.
- [3] Pietrowski S.: *Siluminy*, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2001.
- [4] *Multi HTC User Manual*. Setaram – Materiały Informacyjne. Caluire 2001.
- [5] 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 Al-Si ALLOYS

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 nodular cast iron 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. zw. dr hab. inż. Adam Gierek