XV. FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2010. március 25-26.

AZ ÚJRAKRISTÁLYOSODÁS KINETIKÁJÁNAK LEÍRÁSA A FOLYAMAT HŐEFFEKTUSA ALAPJÁN

MUCSI András, dr. BARKÓCZY Péter

Abstract

The paper deals with describing the kinetics of recrystallization. It gives an overview of the traditional applicable methods and introduces a new approaching way to determine the parameters of isothermal process equations.

Keywords:

recrystallisation, DSC, activation energy

Összefoglalás

A cikk az újrakristályosodás kinetikájának leírásával foglalkozik. Az eddigi számítási módszerek mellett bemutat egy új eljárást az izotermikus egyenletek meghatározására.

Kulcsszavak:

újrakristályosodás, DSC, aktiválási energia

1. Bevezetés

Az újrakristályosító hőkezelés (hasonlóan a megeresztéshez, vagy egyes szövetszerkezeti átalakulásokhoz) termikusan aktivált folyamat. Ha elfogadjuk azt az igen jó közelítést, hogy az átalakulás sebessége a hőmérsékletnek és az átalakult hányadnak egyszerű hatványfüggvénye, akkor az átalakult hányadot (X) a következő összefüggésekkel (Avrami-(1) és Arrhenius egyenlet) írhatjuk le izotermikus esetben:

$$x = 1 - e^{-k \cdot t^n} \quad (1)$$

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

Q a folyamat aktiválási energiája, A az Arrhenius egyenlet preexponenciális tényezője, R az univerzális gázállandó, n az Avrami kitevő, T a hőmérséklet, t az idő. Amennyiben a folyamat előrehaladtával a hőmérséklet változik, az átalakult hányad integrálással számítható:

$$x(t) = 1 - \exp \left\{ \left[\int_0^t k[T(t')] dt' \right]^n \right\} \quad (3)$$

Az hevítési függvény különböző formái szerint különböző elméletek születtek a kinetika leírására. Ezeket vesszük nagytípusú alá a továbbiakban.

2. Folyamat vizsgálati módszerek

Az újrakristályosodás folyamatát igen sokféle módon lehet követni. Jelen cikkben a folyamat során felszabaduló reakcióhő alapján történő modellezésekkel foglalkozunk. A felszabaduló reakcióhő igen kismértékű, annak mérése speciális berendezést igényel. Ilyen berendezés a teljesítmény kompenzációs dsc „power compensated dsc” illetve a hőfluxusos „heat flow dsc” elven működő dsc. A berendezések igen pontos hőmérsékletmérő és szabályozó rendszer segítségével (jelen cikkben nem részletezett módon) állapítják meg a folyamat reakcióhőjét, melynek időbeli lefutásából az átalakult hányad értékét becsülhetjük. Ezek a berendezések állandó hevítési sebességgel dolgoznak, tehát a $T(t)$ függvényt is igen pontosan ismerjük a folyamat során. Egy ilyen berendezés által felvett diagramot láthatunk az 1. ábrán. A 200-300°C között jelentkező völgy (csúcs) az újrakristályosodás jelenségére utal.

1. ábra DSC görbe (80% alakított OFHC réz, 15K/min hevítési sebesség)

3. Az újrakristályosodás kinetikájának leírása

A következőkben az újrakristályosodás során felszabaduló reakcióhő alapján felállított modelleket tekintjük át. Az egyik legelterjedtebb modell, melyet Kissinger (1957) [2] alkotott meg a következőképp írható:

$$\ln\left(\frac{v}{T_{\max}^2}\right) = -\frac{Q}{R \cdot T_{\max}} + \ln\left(\frac{A \cdot R}{Q}\right) \quad (4)$$

ahol v a hevítési sebesség, T_{max} a hőeffektus maximum hőmérséklete, Az Avrami kitevő a Kissinger elmélete szerint:

$$n = \frac{2.5 \cdot T_{max}^2 \cdot R}{\Delta T_{1/2} \cdot Q} \quad (5)$$

ahol $\Delta T_{1/2}$ a hőmérsékletcsúcs félérték szélessége. A következőkben megnézzük Flynn-Wall-Ozawa módszerét. Az alapösszefüggés a következőképp írható:

$$\ln(v) = -1.05 \cdot \frac{Q}{R \cdot T} - 5.33 + \ln\left(\frac{A \cdot Q}{R}\right) - \ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)^{\frac{1}{n}}\right] \quad (6)$$

melyet gyakran alkalmaznak egyszerűsített formájában:

$$\ln\left(\frac{v}{T - T_i}\right) = \ln\left(\frac{v}{(T - T_i) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R}\right)}\right) - \frac{Q}{R \cdot T} \quad (7)$$

ahol T az adott átalakult hányad értékhez tartozó hőmérséklet, T_i a fűtés kezdőhőmérséklete. A következő kiértékelési módszer alkalmazható, ha a felfűtés T_{max} hőmérsékletnél sokkal alacsonyabb hőmérsékletre kezdődik (Augis-Benett):

$$\ln\left(\frac{v}{T_{max}}\right) = -\frac{Q}{R \cdot T_{max}} + \ln A \quad (8)$$

A következő összefüggés alkalmazható, ha $\frac{Q}{R \cdot T_{max}} \gg 1$. Takhor szerint tehát:

$$\ln\left(\frac{v}{T_{max} - T_i}\right) = -\frac{Q}{R \cdot T_{max}} + \ln A \quad (9)$$

Az itt felsorolt módszerek dsc mérések kiértékelésekor használhatók (ha a felfűtési sebesség állandó). Az eddigi mérési eredmények azt mutatják, hogy az aktiválási energia az alakítás mértékétől függ és a folyamat során változik. Az iparban végzett újrakristályosító izzításoknál használt folyamatkövető célprocesszorok korlátozott teljesítőképessége miatt azonban célszerű olyan módszert választani, melynek során aktiválási energia gyanánt az egész folyamatra állandó értéket veszünk.

4. DSC mérések kiértékelésének egy újabb lehetősége

A dsc mérések során állandó felfűtési sebesség mellett vizsgáljuk a próba és etalon hőmérsékletváltozását. A 3. pontban felsorolt módszerek ezen mérések kiértékelésére használhatók. Felmerül a kérdés hogy tetszőleges felfűtési program szerint felvett dsc görbék milyen módszerrel értékelhetők ki.

A mérésből számolt átalakult hányad értékeket a hőeffektus által okozott hőmérsékletváltozás alapján határozhatjuk meg. A görbe alatti terület az átalakult hányaddal van arányban. Az átalakult hányad értéke a hőmérséklet (és így az idő függvényében is) igen pontosan meghatározható, ha figyelembe vesszük a folyamat utáni hőkiegyenlítődésből adódó hőmérsékletkülönbséget is.

A számításaink során a cél az, hogy a változó (esetleg tetszőlegesen változó) hőmérsékletű dsc mérések segítségével megkeressük az (1) és (2) egyenlet n , Q és A változóit (melyek izotermikus folyamatra vonatkoznak). Mielőtt erre rátérnénk nézzük meg, hogyan lehet a termikusan aktivált folyamatokat izotermáról változó hőmérsékletre átszámítani.

A folyamatok modellezése változó hőmérsékletű hőkezelések esetén a 2. ábra szerinti módszerrel válik lehetővé [1].

2. ábra Átalakulási folyamat modellezés változó hőmérséklet esetén

Tegyük fel, hogy egy tetszőlegesen kis intervallumon belül a változó hőmérsékletet konstansnak tekintjük, ekkor a T_1 hőmérséklethez tartozó görbén 0-tól t_1 ideig az (1) egyenlet segítségével kiszámíthatjuk az átalakult hányadot (x_1). Ezután a következő rövid intervallumon megint állandónak tekintjük az előzőhöz képest megváltozott hőmérsékletet (T_2), és kiszámítjuk, hogy ezen a hőmérsékleten mennyi (fiktív) időnek kellett volna eltelnie ahhoz (t_2), hogy éppen x_1 legyen az átalakult hányad. A T_2 hőmérséklethez tartozó görbén megint Δt ideig haladva az $x_2 - x_1$ átalakult hányadot a következőképpen számíthatjuk:

$$x_{2-1} = e^{-k_2 \cdot t_2^n} - e^{-k_2 \cdot (t_2 + \Delta t)^n} \quad (10)$$

Ennek segítségével felírhatjuk a T_2 hőmérsékleten az átalakult hányadot:

$$x_2 = x_1 + x_{2-1} \quad (11)$$

Az így kiszámolt x_2 átalakult hányad segítségével ismét kiszámíthatjuk a T_3 hőmérséklethez tartozó k_3 sebességi állandót és t_3 időt. A ciklus az eddig leírtak szerint ismétlődik tovább.

Ha ismernénk a (2) és (3) összefüggések n , A és Q értékeit, a 2. ábra szerinti módszerrel is kiszámíthatnánk az átalakult hányadot, most viszont az egészet módszert visszafele kell alkalmaznunk. A feladat tehát az, hogy keressük n , A és Q azon értékeit, melyekre igaz, hogy

$$\min \left[\sum (x_{\text{mért}} - x(n, A, Q)_{\text{számított}})^2 \right], \quad (12)$$

azaz keressük azokat az n , A és Q értékeket, melyekkel számolva a mért és a számított értékek a legkevésbé térnek el egymástól.

5. A mérési eredmények feldolgozása

A mérésből származó átalakult hányad értékeket a Miskolci Egyetemen kifejlesztett C dsc szoftverrel végeztem. A 3. ábra erre mutat egy példát.

3. ábra DSC mérés görbéi

Az átalakult hányad értékeket a hőmérséklet függvényében TXT fájllokba mentettem, melyeket egy saját fejlesztésű szoftverrel dolgoztam fel. Az átalakult hányad értékek közül kiválasztunk tetszőleges számút, majd a 4. pontban leírt algoritmust futtatva például a következő eredményre juthatunk (4. ábra) (a felső diagram korellációs, az alsó hiba diagram).

Irodalom

- [1] Gergely Márton, *Az austenit izotermás és folyamatos lehűlés közben végbemenő átalakulásai közötti összefüggések*, Bányászati és Kohászati Lapok Kohászat, 104. évf., 1971. 7. sz., (309-313)
- [2] Dr. Tranta Ferenc, *Hőfluxusos DSC (DTA) mérések kiértékelése*, Oktatási segédlet, Miskolc, 2009., (1-13)

4. ábra DSC mérések újfajta kiértékelése

- [3] P. N. Kalu - D. R. Waryboa, *A JMAK-Microhardness Model for Quantifying the Kinetics of Restoration Mechanisms in Inhomogeneous Microstructure*, Acta Materialia, 30 November 2005. (68-75)
- [4] Ömböli Norbert, *Újrakristályosodás kinetikai kiértékelő módszereinek összehasonlítása*, TDK dolgozat, Miskolc, 2007., (26-39)
- [5] H. Bensouyad, D. Hamana, *Analysis Methods for the Determination of Energies Activation and the Study of the Precipitation Reactions in Al-4,5% Weight Cu Alloys*, Journal of Engineering and Applied Sciences 3 (7), 2008., (583-586)

Mucsi András, egyetemi hallgató
BME-GÉK
E-mail: mucsi.andras@freemail.hu

Dr. Barkóczy Péter, egyetemi tanár
Miskolci Egyetem
E-mail: peter.barkoczy@gmail.com