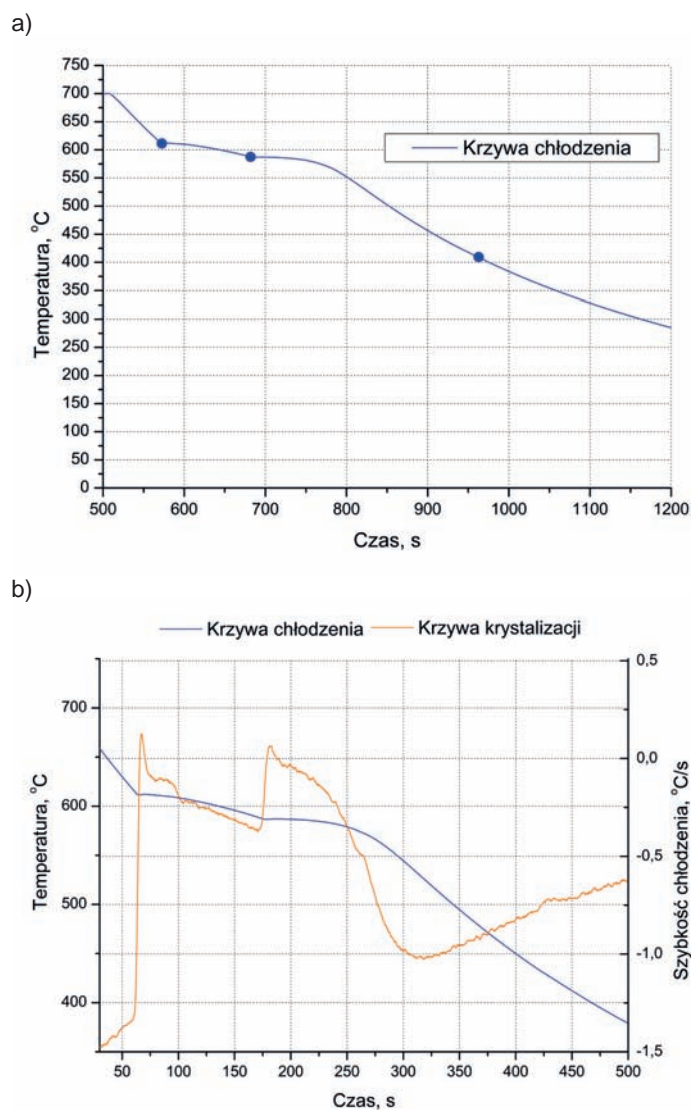


Zastosowanie badań termicznych na przykładzie analizy termiczno-derywacyjnej wybranych stopów odlewniczych magnezu i aluminium

Mariusz Król, Tomasz Tański, Przemysław Snopiński*

Badania termiczne to metody badań zmian własności fizycznych materiałów pod wpływem działania temperatury. Metody analizy termicznej stosowane są do badania reakcji chemicznych i przemian fazowych zachodzących w czasie nagrzewania lub chłodzenia różnego rodzaju materiałów. Wybrane z nich pozwalają wyznaczyć parametry termodynamiczne i kinetyczne reakcji.

Jedną z metod analiz termicznych umożliwiających poznanie kinetyki krystalizacji metali i stopów jest metoda analizy termiczno-derywacyjnej (ATD). Analiza termiczno-derywacyjna jest zmodernizowaną i rozszerzoną formą znanej powszechnie analizy termicznej. Technika ta polega na rejestracji krzywej chłodzenia metalu (stopu) (rys. 1a) oraz wyznaczaniu na jej podstawie pierwszej pochodnej (rys. 1b), która przedstawia zmiany stanu skupienia oraz przemiany w stanie ciekłym jak i stałym badanej próbki.



Rys. 1. Etapy wyznaczania charakterystycznych punktów krystalizacji na przykładzie stopu aluminium AlMg9

Krzywa w układzie: temperatura-czas, rejestrowana w czasie krzepnięcia i stygnięcia, zwana krzywą chłodzenia (stygnięcia), w postaci bezpośredniej lub przekształconej, pozwala na ocenę jakości ciekłego metalu oraz skutków jego rafinacji lub modyfikacji. Przebieg tej krzywej ma charakterystyczny kształt, przystanki i punkty przegięcia pozwalają na odnotowanie zmiany stanu skupienia, przemian w stanie stałym i wnioskowanie o możliwości występowania wad. Metoda analizy termiczno-derywacyjnej może udzielić wartościowych informacji ilościowych i jakościowych, które są trudne lub niemożliwe do uzyskania innymi metodami. Pozwala to na lepsze projektowanie stopów, ich obróbki cieplej oraz umożliwia dokładniejszą ich ocenę. Analiza termiczno-derywacyjna (ATD), zastosowana początkowo do oceny stopów żeliwa, została wykorzystana również w odniesieniu do stopów Cu (Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Al), Al (Al-Si-Cu, Al-Si-Fe, Al-Si-Mg,

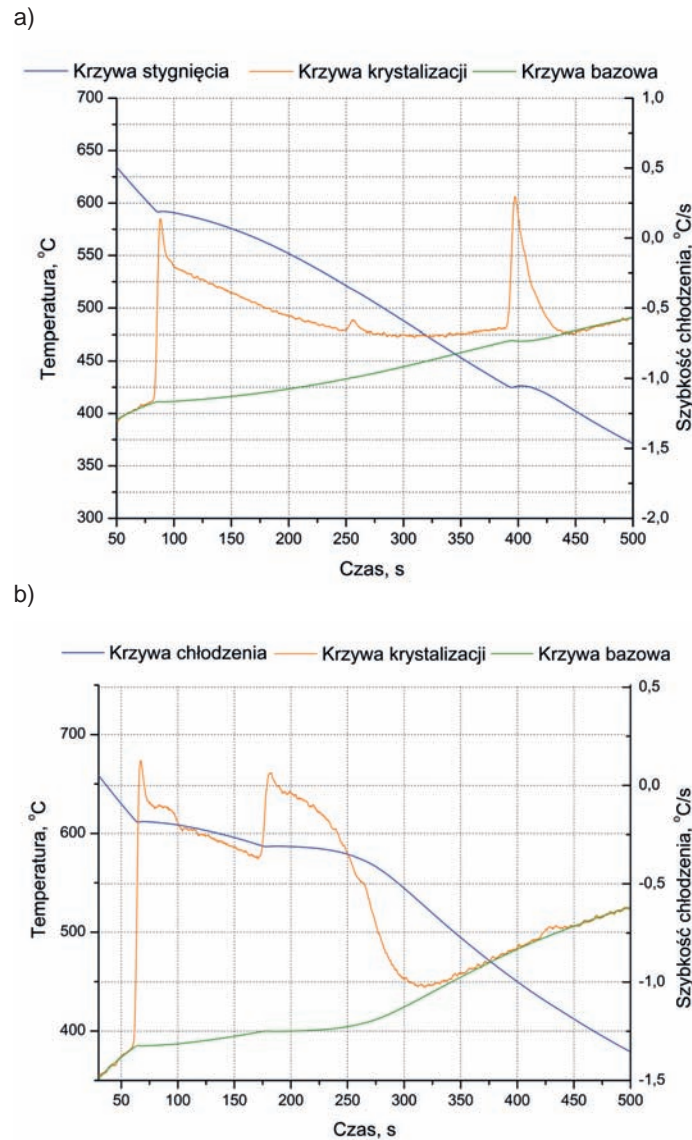


Al-Si-Cu-Zn), Mg (Mg-Al-Zn, Mg-Li-Al) oraz cynku i innych metali nieżelaznych (rys. 2).

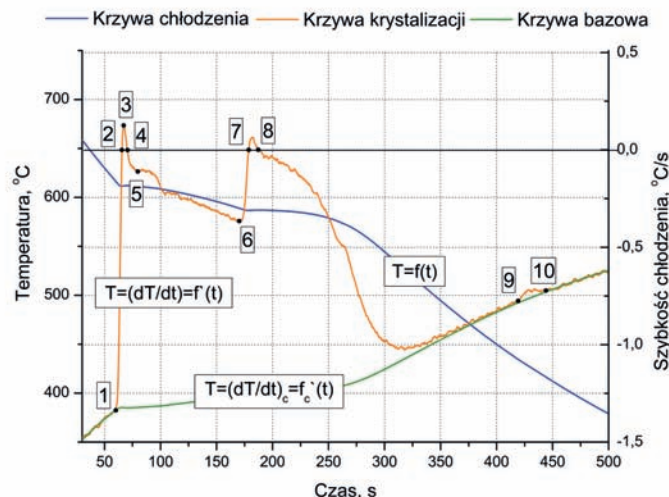
Szczególną zaletą metody ATD jest nie tylko możliwość oceny stopu pod względem składu chemicznego, ale również możliwość oceny, w tym samym procesie pomiarowym wielu szczegółów kinetyki procesu krystalizacji pierwotnej lub też wtórnej m.in. początku reakcji termicznych, wielkości generowanego ciepła krystalizacji, stopnia ochłodzenia cieczy, temperatury koherencji dendrytów i stopnia modyfikacji badanego stopu. Uzyskanie tak wielu informacji o stopach w relatywnie krótkim czasie (2-5 minut) pozwala na szybką reakcję i decyzję w celu poprawy jakości wsadu lub też mobilizuje do większej dyscypliny technicznej procesu w przyszłości. Jest to, więc prosta i łatwa droga do podniesienia jakości produkcji odlewniczej i metalurgicznej decydującej o stopniu niezawodności maszyn i urządzeń.

Określenie szczegółowych funkcji opisujących proces krystalizacji ma istotne znaczenie przemysłowe i naukowe zarówno ze względów technologicznych jak również rozwojowych dla samej metody analizy termiczno-derywacyjnej procesu krzepnięcia. Metoda ta znalazła uznanie na całym świecie i rozwijana jest w wielu ośrodkach badawczych, a jej rozwój dotyczy głównie:

- określenia kinetyki procesów krystalizacji i związanych z tymi procesami możliwości określenia stężenia niektórych pierwiastków, własności



Rys. 2. Przykłady analizy termiczno-derywacyjnej stopu a) Mg-Al-Zn, b) AlMg9



Rys. 3. Analiza termiczno-derywacyjnej stopu AlMg9

stopu i struktury – chodzi tutaj głównie o precyzję oceny składu chemicznego i własności,

- określenia charakterystyki procesów stygnięcia i wymiany ciepła z uwzględnieniem wewnętrznych źródeł.

Wykres analizy termiczno-derywacyjnej dla przykładowego stopu AlMg9 (rys. 3) przedstawia trzy krzywe:

- krzywą chłodzenia:

$$T = f(t) \quad (1)$$

- krzywą krystalizacji:

$$T = \left(\frac{dT}{dt}\right) = f'(t) \quad (2)$$

- krzywą bazową (kalorymetryczną):

$$T = \left(\frac{dT}{dt}\right)_c = f'_c(t) \quad (3)$$

Krzywa chłodzenia stanowi odzwierciedlenie kinetyki krystalizacji stopu, która zmienia swój kształt podczas ciągłego chłodzenia. Chwilowy spadek szybkości chłodzenia świadczy o generowaniu się ciepła krystalizacji fazy lub eutektyki, które oddawane jest do otoczenia, a jego gwałtowny wzrost dowodzi o końcu procesu. Charakterystyczne miejsca na krzywej chłodzenia informują o temperaturze przemian fazowych badanego materiału. Natomiast krzywa krystalizacji daje szczególny obraz zmian temperatury w czasie krzepnięcia stopów. Zmiany te są wywołane wewnętrznymi źródłami ciepła, gdzie wielkość pola pomiędzy krzywą krystalizacji i krzywą bazową jest równa ilości ciepła wydzielanego przez poszczególne składniki strukturalne. Istotny wpływ na

przebieg tej krzywej ma również pojemność cieplna właściwa badanego materiału. Na podstawie wykresu możliwe jest określenie charakterystycznych punktów (przykładowe punkty 1÷10, rys. 3) które w powiązaniu z krzywą chłodzenia wyznaczają temperatury poszczególnych etapów krystalizacji.

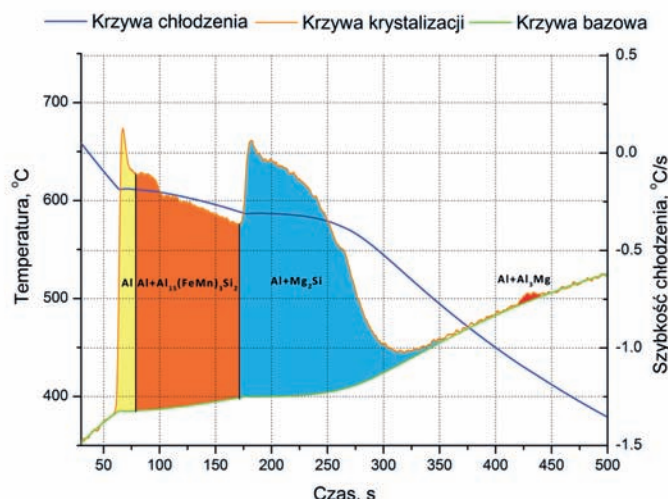
Istniejące na krzywej stygnięcia „przystanki” temperaturowe są wynikiem działania źródeł ciepła. Związane jest to ze zjawiskiem ciągłego oddawania ciepła do otoczenia przez badaną próbkę. Zatrzymanie temperatury na stałym poziomie wskazuje, że wewnątrz próbki wydziela się ciepło, które momentami może wydzielać się bardzo intensywnie. Wszystkie te zdarzenia świadczą o tym, że wydziela się ciepło krystalizacji, a krzywa odzwierciedla kinetykę tych procesów.

Analizę kalorymetryczną procesu krystalizacji przedstawiono na rysunku 3. Wykres ATD umożliwia wyznaczenie krzywej kalorymetrycznej na podstawie zależności:

$$T'_c = \left(\frac{dT}{dt}\right)_c = f'(t)_c \quad (4)$$

w taki sposób, że wielkość pola zawartego pomiędzy krzywymi T' i T'_c wyznacza sumaryczne ciepło krystalizacji, umożliwiając na tej podstawie obserwację kinetyki wydzielania ciepła, a więc kinetykę krystalizacji stopu.

W momencie, gdy w badanym stopie nie wydziela się ciepło krystalizacji, krzywa krystalizacji pokrywa się z krzywą bazową, natomiast gdy ciepło krystalizacji się wydziela, na



Rys. 4. Graficzna interpretacja całkowitego ciepła krystalizacji stopu AlMg9

krzywej krystalizacji można zaobserwować charakterystyczne przegięcia i załamania. Każde takie przegięcie opisuje chwilowy efekt cieplny analizowanego procesu krystalizacji. Graficzny obraz tej zależności przedstawiono na rysunku 4. Bazując na wykresach analizy termiczno-derywacyjnej można w każdej chwili, dla badanego składnika określić bilans cieplny. W dowolnie wybranej chwili, można wyznaczyć obszary odpowiadające krystalizacji poszczególnych składników, tj. np.: faz czy eutektyk wieloskładnikowych.

Jednym z urządzeń umożliwiających wykonanie analizy termiczno-derywacyjnej jest opatentowany przez M. Kasprzak, J.H. Sokołowski, W.T. Kierkus i W. Kasprzak Uniwersalny Symulator Procesów Metalurgicznych UMISA¹⁾ (ang.

¹⁾ "Method and Apparatus for Universal Metallurgical Simulation and Analysis" – United States Patent, Patent No.: US 7,354,491 B2, Canadian Patent, Patent No.: CA 2 470 127

Universal Metallurgical Simulator and Analyzer), znajdujący się na wyposażeniu laboratorium Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydziału Mechanicznego Technologicznego, Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Symulator opracowano w współpracy z naukowcami z University of Windsor (Kanada) oraz zainstalowano w kilku wiodących laboratoriach badawczych R&D z zakresu stopów metali lekkich. Reprezentatywne próbki do badań mogą być pobrane z gotowych komponentów bądź półproduktów takich jak wlewki bądź gąski itp. W badaniach tych można wykorzystać próbki o masie do ok. 250 g i kształcie walcowym lub cylindrycznym, o zmiennej grubości ścianki, zapewniając tym samym ich późniejszą analizę, tj. opis struktury oraz badania własności mechanicznych i użytkowych (badania twardości, mikrotwardości, statyczna próba rozciągania i ściskania, próba zginania, pomiar udar-

ności, własności trybologiczne i inne) jak również optymalizację warunków obróbki wytopu, w tym zbadanie procesu segregacji. Schematyczny układ do badań przedstawiono na rys. 5.

Warto nadmienić, że zastosowanie symulacji w warunkach laboratoryjnych, bardzo często eliminuje kosztowne testy przemysłowe. Symulacji i analizie może być podana szeroka gama materiałów, w tym analizowane w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych stopy na osnowie Mg, Al, Cu i Zn, stosowanych głównie w przemyśle samochodowym i lotniczym.

Urządzenie UMISA umożliwia wykonanie badania w atmosferze obojętnej lub aktywnej z wykorzystaniem takich gazów jak argon, azot czy hel itp. bądź pod obniżonym ciśnieniem, co zabezpiecza badany materiał przed utlenianiem powierzchni próbki oraz wpływem warunków zewnętrznych, a także gwarantuje użytkownikowi pełną ochronę przed wszelkiego rodzaju oparami.

System wyposażony jest w dwutorowy układ chłodzenia gazowego, który może służyć do symulacji nierównowagowych procesów krzepnięcia z uwzględnieniem krzepnięcia kierunkowego. Komputerowo sterowany układ chłodzenia pozwala na elastyczną kontrolę szybkości chłodzenia, co umożliwia precyzyjną symulację szerokiej gamy procesów obróbki cieplej. Urządzenie wykorzystuje również komputerowo sterowany układ grzania indukcyjnego, co zapewnia dokładną kontrolę szybkości



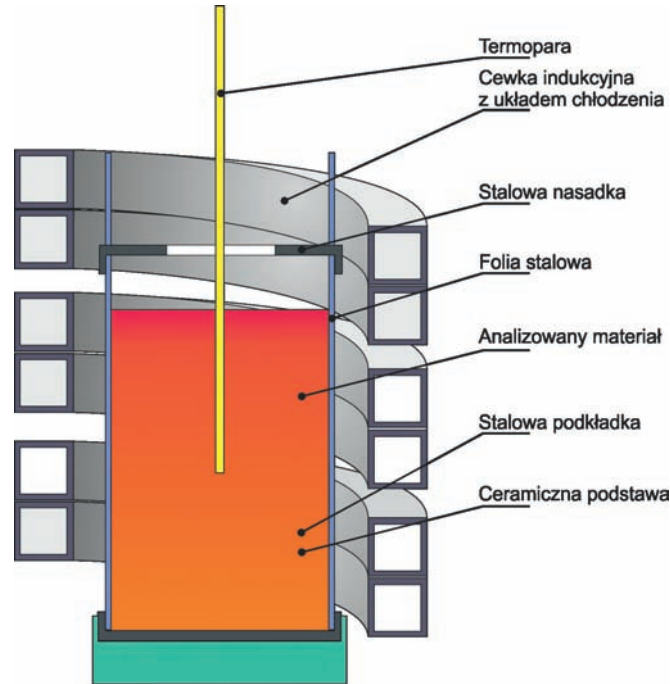
nagrzewania przy jednoczesnej niskiej inercji cieplnej układu próbki.

System UMSA jest wyposażony w dedykowany program komputerowy do kontroli procesu symulacji oraz moduł interpretacji wyników co pozwala użytkownikowi w elastyczny sposób programować przebieg symulacji cieplnej z uwzględnieniem szybkości nagrzewania, chłodzenia, czasów wytrzymania izotermicznego, jak również analizę temperatur charakterystycznych przemian fazowych zachodzących w czasie procesów topienia bądź krzepnięcia metali.

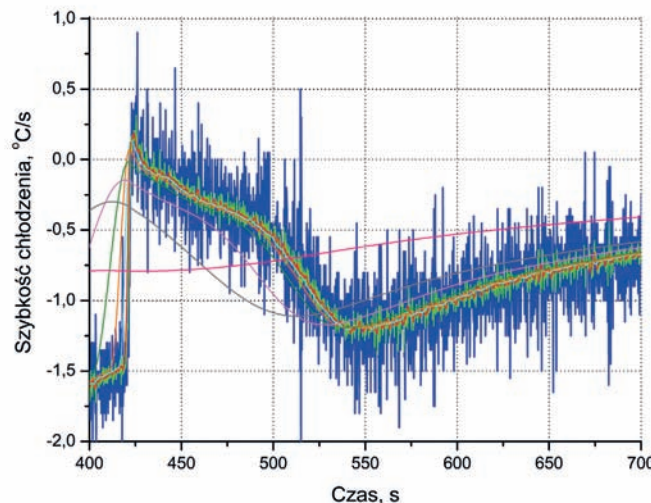
W urządzeniu zastosowano indukcyjny system nagrzewania próbek prądem wysokiej częstotliwości, który umożliwia uzyskanie bardzo dużych szybkości nagrzewania. System sprzężenia zwrotnego powoduje, że próbka dokładnie nagrzewana jest do temperatury, którą założył użytkownik. Zastosowanie takich symulacji krystalizacji ciekłego stopu umożliwia określenie procesu krzepnięcia np. odlewów o różnicowanej grubości ścianki, gdzie brak jest np. możliwości pomiaru temperatury a tym samym określenie procesu krystalizacji.

Symulator UMSA wraz z dedykowanym oprogramowaniem umożliwia nie tylko symulację fizyczną procesów metalurgicznych ale również:

- analizę jakościową stopów metali (Quality Control), weryfikację modeli numerycznych,
- wspomaganie projektowania procesów recyklingu odpadów metalowych,
- wspomaganie produkcji wlewków i modyfikatorów,



Rys. 5. Schematyczny układ pomiarowy urządzenia UMSA



Rys. 6. Wpływ filtra Savitzky-Golay na dokładność krzywej krystalizacji

- ocenę porowatości odlewów,
- symulację procesów odlewania ciśnieniowego.

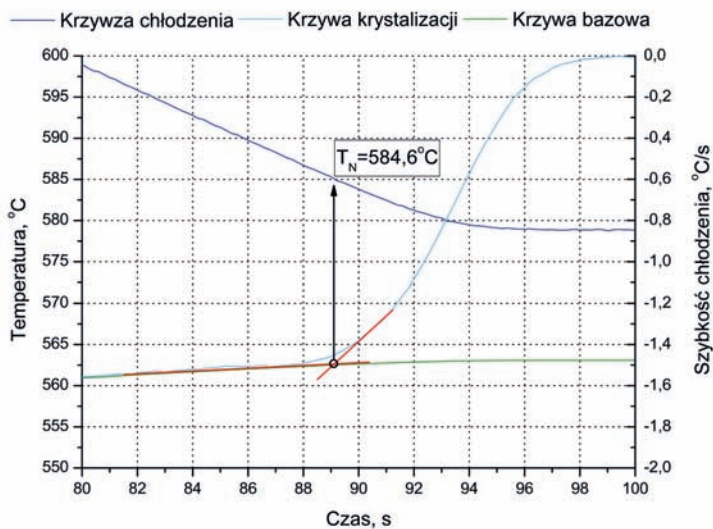
W 2007 roku, Michael Vaughan, znany dziennikarz motoryzacyjny kanadyjskiego dziennika **Globe and Mail** (2-gi największy nakład w Kanadzie) napisał o symulato-

rze UMSA (tłum): *UMSA to jak przemysłowa linia odlewania i obróbki cieplnej w wersji desktop, platforma technologiczna która fizycznie symuluje procesy metalurgiczne, minimalizuje potrzebę kosztownych testów przemysłowych, pozwala na zaoszczędzenie fortuny w przemyśle odlewniczym.*

Analiza termiczno-derywacyjna polega na nagraniu próbki metalu do temperatury ok 50-100°C powyżej likwidus i jej studzenie z jednoczesnym pomiarem temperatury nagrzanego metalu. W celu pomiaru temperatury stosuje się niskoinercyjne termopary typu K. Po zakończonym procesie, otrzymany pomiar temperatury należy poddać różniczkowaniu w celu otrzymania krzywej krystalizacji lub zwanej inaczej krzywą kalorymetryczną. Kolejnym etapem analizy jest wygładzenie krzywej krystalizacji, gdyż po badaniu krzywa ta jest sygnałem dość zaszumionym.

W celu wygładzenia sygnału stosuje się filtr Savitzky-Golay, który wygładza krzywą krystalizacji, jednak należy zwrócić szczególną uwagę na dobór filtra, gdyż zbyt mocne wygładzenie krzywej krystalizacji może spowodować zanik efektów egzo i endotermicznych na krzywej, co w rezultacie utrudnia lub nawet uniemożliwia określenie procesu krystalizacji stopu (rys. 6).

W celu ułatwienia interpretacji wyników, tworzy się 2 krzywe na jednym wykresie. Każdy efekt egzo- lub endotermiczny oznacza chwilową zmianę szybkości chłodzenia na wykresie. Dokładny punkt w którym dana reakcja zachodzi to miejsce przecięcia się dwóch prostych które aproksymuje się wielomianem pierwszego stopnia do odcinków krzywej krystalizacji w pobliżu reakcji. Punkt ten następnie rzutuje się na krzywą chłodzenia z której odczytuje się wartość temperatury. Sposób wyznacza-



Rys. 7. Sposób wyznaczania reakcji, na przykładzie stopu Mg-Li-Al

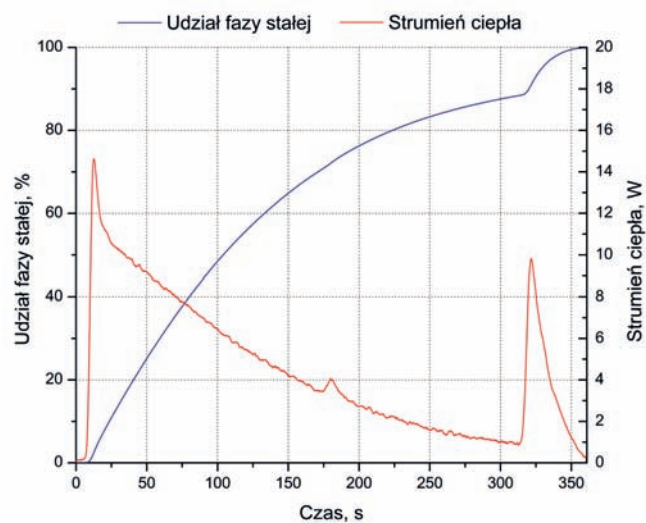
nia reakcji przedstawiono na rysunku 7.

Istnieją dwie metody wyznaczania krzywej bazowej tj. metoda Newtonowska i Fouriera. Metoda Fouriera jest bardziej skomplikowana od Newtonowskiej i dlatego ta pierwsza jest częściej używana do wyznaczania krzywej bazowej. Metoda ta polega na dopasowaniu krzywej bazowej do krzywej krystalizacji poniżej temperatury solidus i powyżej likwidus.

Wielu inżynierów w celu określenia krzywej bazowej stosuje opis matematyczny lub

sposób dopasowania na podstawie wielomianu 3 stopnia, który czasem okazuje się być niewystarczający. Przydatny w tym momencie okazuje się wielomian 6 stopnia $T'_C = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 + a_5T^5 + a_6T^6$, dzięki któremu można otrzymać współczynnik korelacji rzędu $R = 0,99$.

Dodatkowym atutem analizy termiczno-derywacyjnej, na podstawie wiedzy o ciepłe właściwym stopu w stanie stałym i ciekłym oraz wagi próbki, jest możliwość uzyskania informacji o zmianie udziału frakcji stałej oraz strumienia

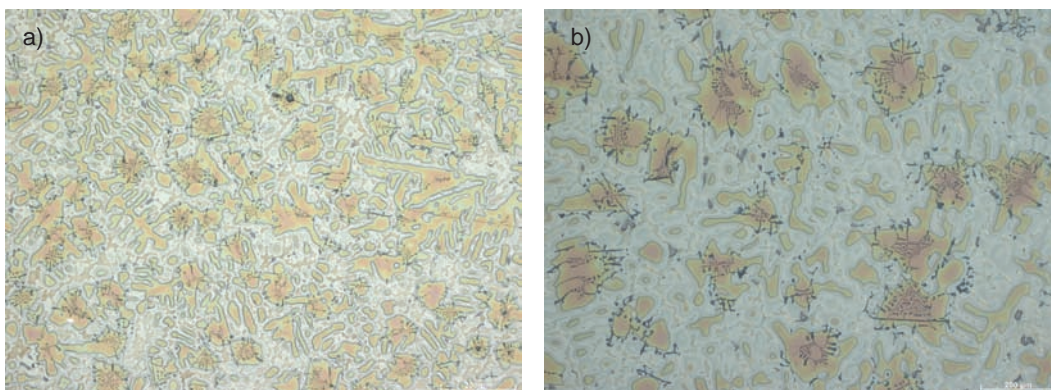


Rys. 8. Zmiany udziału frakcji stałej i strumienia ciepła w czasie na przykładzie stopu Mg-Al-Zn

ciepła podczas krystalizacji badanego stopu (rys. 8).

O strukturze stopów, czyli o udziale, rodzaju i rozmieszczeniu faz krystalicznych oraz ich rozmiarze i morfologii, decyduje kinetyka krystalizacji. Ponieważ uzyskana struktura odlewu wpływa bezpośrednio na właściwości wytwarzanych produktów, dlatego bardzo ważnym czynnikiem jest odpowiednie wykorzystanie wiedzy na temat wpływu pierwiastków stopowych jak i szybkości chłodzenia na właściwości mechaniczne i strukturę analizowanych stopów.

Przykładowe zdjęcia mikrostruktury stopu AlMg9, chłodzonego z różną szybkością chłodzenia uzyskane podczas analizy termiczno-derywacyjnej z wykorzystaniem symulatora UMSA przedstawiono na rys. 9. W strukturze stopu można zaobserwować drobne wydzielenia fazy Mg_2Si krystalizujące w formie tzw. „chińskiego pisma”, których rozmiar ulega rozdrobnieniu wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia (rys. 9b). Ponadto, można również zaobserwować, że wzrost szybkości chłodzenia spowodował zmniejszenie odległości pomiędzy gałęziami dendrytów zarówno pierwszego jak i drugiego rzędu.



Rys. 10. Mikrostruktura stopu AlMg9 chłodzonego z szybkością: a) 0,5°C/s; b) 2,1°C/s

* Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Techniki Komputerowych w Materiałoznawstwie, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach