

## **ANALIZA TERMICZNA W METALOZNAWSTWIE – MOŻLIWOŚCI I ZASTOSOWANIA**

### **CZ. 1. SKANINGOWA KALORYMETRIA RÓŻNICOWA**

#### 1. WSTĘP

ANALIZA TERMICZNA oznacza analizę zmian właściwości badanej próbki związanych z narzuconym próbkę reżimem temperaturowym.

Do metod termoanalitycznych zaliczamy m. in. różnicową analizę termiczną (DTA), analizę DSC, analizę termogravimetryczną (TGA) i termomechaniczną (TMA) [1].

KALORYMETRIA oznacza pomiar ciepła.

RÓŻNICOWA KALORYMETRIA SKANINGOWA (DSC) jest techniką w której mierzy się moc cieplną, a dokładniej zmiany różnicy strumienia cieplnego powstającego między próbką badaną i referencyjną w trakcie programu temperaturowego. Pierwotnym sygnałem pomiarowym jest różnica temperatur powstająca między próbką badaną a próbką odniesienia w trakcie zmian temperatury otoczenia obu próbek. DSC stosowana jest w analizie fazowej, pomiarze ciepła przemian fazowych i reakcji chemicznych, wyznaczaniu ciepła właściwego substancji, oznaczaniu składu chemicznego i czystości, wyznaczaniu parametrów kinetycznych reakcji i innych zagadnieniach [2]. Wraz z udoskonalaniem rozwiązań technicznych rośnie użyteczność analizy termicznej, co wiąże się ze stosowaniem jej do rozwiązywania problemów w nowych dziedzinach badań. Dominującym obszarem zastosowań kalorymetrii różnicowej był do tej pory przemysł chemiczny, farmaceutyczny i spożywczy oraz badania z zakresu chemii nieorganicznej, głównie polimerów i ceramiki. Znajduje to odbicie w ilości publikowanych prac i tematyce konferencji z zakresu analizy termicznej. Stosowanie kalorymetrii różnicowej i innych technik analizy termicznej w metaloznawstwie może stanowić cenne uzupełnienie dotychczas wykorzystywanych narzędzi badawczych i przynieść znaczące korzyści, co autor postara się wykazać.

Zagadnieniami dotyczącymi standaryzacją i nomenklaturą w analizie termicznej zajmuje się *International Confederation for Thermal analysis and Calorimetry* (ICTAC).

## 2. TYPY KALORYMETRÓW DSC

Z licznej grupy rozwiązań konstrukcyjnych kalorymetrów DSC mogących mieć zastosowanie do badań stopów metali najczęściej stosuje się skaningowe kalorymetry różnicowe z kompensacją mocy (*power compensated DSC*) lub typu przepływ ciepła (*heat flux DSC*) ewentualnie kalorymetry *Calveta*. Różnice konstrukcyjne mają wpływ na osiąganą czułość, stałą czasową, dopuszczalną masę badanych próbek, a więc decydują o najlepszym przeznaczeniu danego typu kalorymetru. Kalorymetr zarejestruje efekt energetyczny tylko wtedy, gdy układ (stop, metal) pochłonie lub wydzieli ciepło (w wyniku przemiany lub zmiany ciepła właściwego), a wartość pochłoniętego lub wydzielonego ciepła jest wyższa niż czułość aparatu.

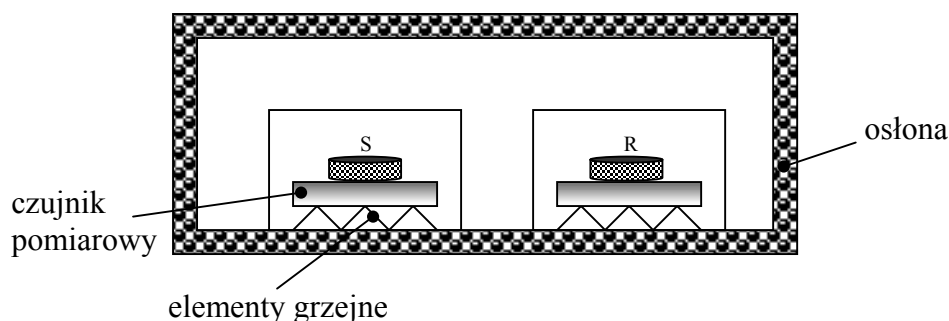
Do podstawowych parametrów opisujących jakość i przydatność kalorymetrów należy zaliczyć:

- czułość, czyli minimalną, mierzalną wielkość efektu energetycznego, określającą poziom detekcji aparatu,
- stałą czasową, im krótsza stała czasowa, tym szybciej zarejestrowana zostanie różnica temperatur pojawiającą się między próbką badaną a referencyjną,
- poziom szumów,
- zakres wielkości mierzalnych efektów energetycznych,
- zakresy szybkości grzania i chłodzenia,
- zakres temperatury badań.

Oferowane przez producentów aparaty znacznie różnią się pod względem wymienionych parametrów, w związku z tym różna jest ich przydatności do określonych badań.

Dokładność pomiaru wielkości efektu energetycznego jest wypadkową wielu elementów, a mianowicie możliwości aparatury, umiejętności prowadzenia pomiarów i poziomu kontroli czynników wpływających na wyniki. Przeciętnej klasy aparaty osiągają dokładność pomiaru wielkości efektu energetycznego od kilku do 15%, zaś kalorymetry Calveta nawet ok. 1%.

Schemat komory pomiarowej kalorymetru z kompensacją mocy przedstawia rys. 1.

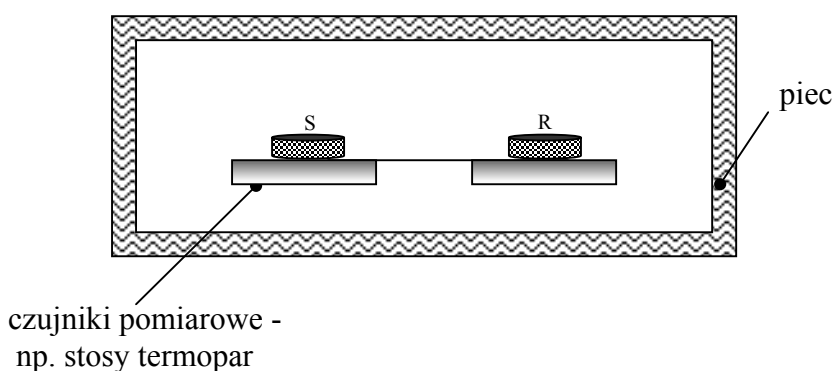


Rys. 1. Zasadnicze elementy komory pomiarowej DSC z kompensacją mocy. S – próbka badana, R – próbka odniesienia.

Próbka badana i próbka odniesienia znajdują się w identycznych, ale oddzielnych piecykach. Piecyki te są niezależnie sterowane, tak by temperatura próbek S i R utrzymywała się na stałym poziomie w trakcie realizacji założonego programu temperaturowego. Wielkością mierzona jest moc dostarczana do elementów grzejnych umieszczonych pod próbką badaną lub referencyjną mająca zrównoważyć różnicę temperatur między próbkami. Różnica ta powstaje jeżeli badana próbka pochłania lub wydziela więcej ciepła niż próbka referencyjna. Czulość najlepszych aparatów działających na zasadzie kompensacji mocy sięga ułamka mikrowata. Poza bardzo wysoką czułością dobre aparaty tego typu charakteryzują się krótką stałą czasową, co predysponuje je do bardzo precyzyjnych pomiarów.

W kalorymetrach typu przeływ ciepła, schematycznie przedstawionych na rys. 2, stosuje się jedno z dwu rozwiązań konstrukcyjnych czujnika pomiarowego: stosy termopar na których umieszcza się próbki lub tzw. *plate detector*.

W obu przypadkach wielkością mierzoną jest różnica temperatur między próbką badaną a próbką referencyjną. Różnica ta jest przeliczana na moc, poprzez określenie strumienia przepływu ciepła wywołanego różnicą temperatur. Czułość tych aparatów jest zwykle na poziomie ułamka miliwata, a stała czasowa jest nieco dłuższa niż w kalorymetrach z kompensacją mocy. Dokładność pomiarów zależy m.in. od zakresu temperatur pracy kalorymetru. Im szerszy zakres pomiarowy, tym mniejsza czułość. Wiąże się to m.in. z typem termoelementów stosowanych do pomiarów. Kalorymetry należące do tej grupy mogą pracować od temperatur azotowych do kilkuset stopni Celsjusza, ale spotyka się także aparaty działające do 1600°C. W porównaniu z kalorymetrami z kompensacją mocy aparaty DSC typu heat flux charakteryzują się znacznie większym piecem, w którym umieszcza się próbki. Z różnic konstrukcyjnych wynikają znaczne różnice użytkowe.

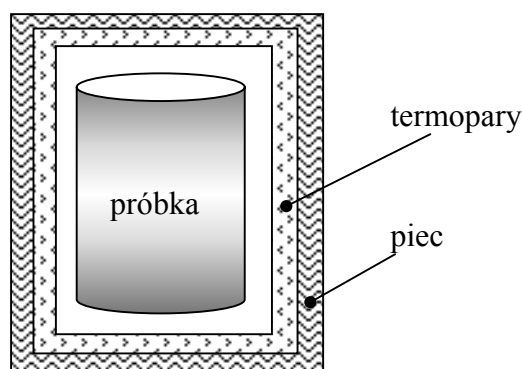


Rys. 2. Zasadnicze elementy komory pomiarowej kalorymetru typu *heat flux*.

Kalorymetry Calveta działają na zasadzie pomiaru przepływu ciepła pomiędzy próbką badaną a blokiem referencyjnym. Badana próbka, której objętość może sięgać nawet 100 cm<sup>3</sup>, otoczona jest przestrzennym układem setek termopar, co pozwala na pomiar całkowitego

przepływu ciepła (rys. 3). Kalorymetry te mogą działać od temperatury ciekłego helu do 1000°C. Kalibruje się je w oparciu o efekt Joula. Charakteryzują się bardzo wysoką czułością, ale pracują przy mniejszych szybkościach nagrzewania niż kalorymetry DSC.

Każdy z wymienionych typów kalorymetrów ma możliwość prowadzenia pomiarów w powietrzu, atmosferze gazów obojętnych lub reakcyjnych ewentualnie w próżni. Istnieją aparaty działające w warunkach podwyższonego ciśnienia.



Rys. 3. Zasadnicze elementy komory pomiarowej kalorymetru Calveta.

Najczęściej stosowanymi w badaniach DSC warunkami temperaturowymi są nagrzewanie lub chłodzenie ze stałą szybkością. Do specjalnych celów stosuje się programy kroków izotermicznych lub modulacje temperatury.

Substancje badane mogą być ciekłe lub stałe (lite, proszkowe). W zależności od stanu i formy substancji badanej stosuje się różne naczynka pomiarowe, w których umieszcza się próbki.

Mogą one być metalowe, szklane, ceramiczne, grafitowe, ceramiczno-grafitowe i inne.

Pomiary można prowadzić w naczynkach otwartych, pod przykryciem, lub szczelnie zamkniętych.

### 3. CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA WYNIK POMIARU W KALORYMETRACH DSC

Czynniki, które wpływają na przebieg i dokładność pomiaru można podzielić na dwie grupy: zależne od aparatu i sposobu prowadzenia badań oraz zależne od sposobu przygotowania i właściwości materiału badanego lub charakterystyki przemian w nim występujących.

Najistotniejsze czynniki wynikające z charakterystyki aparatu i przebiegu pomiaru to:

- symetryczność układu. Możemy mieć do czynienia z niesymetrycznym umieszczeniem stolika pomiarowego względem pieca lub niesymetrycznym ułożeniem próbek,
- czystość komory pomiarowej. Zanieczyszczenia mogą wywoływać dodatkowe efekty energetyczne lub wpływać m.in. na jakość kontaktu próbki z podłożem,
- stabilność wszystkich parametrów istotnych w trakcie pomiaru (temperatura otoczenia aparatu, ciśnienie gazu). Zmiany tych parametrów wpływają na zakłócenia krzywej kalorymetrycznej,
- szybkość grzania lub chłodzenia. Istotność tego parametru zależy od rodzaju badanych przemian,
- rodzaj i stan naczynka w którym prowadzi się pomiar. Naczynka nie powinny dawać żadnych efektów energetycznych (wynikających np. z ich utleniania lub rekrytalizacji) oraz nie mogą reagować z próbkami, ponadto ich zachowanie powinno być powtarzalne,
- poprawne wykonanie krzywej kalorymetrycznej bez badanej próbki (krzywa *blank*), które umożliwia odjęcie od krzywej pomiarowej wszystkich efektów wywoływanych przez układ, a nie przez próbkę. Poprawne wykonanie krzywej *blank* eliminuje wpływ dryftu układu na wynik pomiaru, co jest bardzo istotne zwłaszcza przy dużych zakresach temperaturowych pomiaru lub wolnym grzaniu,

- brak wstrząsów, które mogłyby wpływać na jakość kontaktu próbka – stolik pomiarowy i powodować przesuwanie się próbki.

Dodatkowo na jakość otrzymywanych wyników, niezależnie od wymienionych czynników może wpływać oprogramowanie sterujące pracą aparatu i gromadzące wyniki. Z istotnych czynników należących do tej grupy należy wymienić częstotliwość próbkowania i odpowiednią kalibracja. Wpływ sposobu i warunków kalibracji na jakość pomiaru wymaga szerszego omówienia. Kalibracja powinna być przeprowadzona w warunkach maksymalnie zbliżonych do warunków pomiarowych.

Celem kalibracji jest takie przygotowanie aparatu do pracy, aby wielkości mierzone i podawane przez aparaturę były jak najbardziej zbliżone do rzeczywistych. W trakcie kalibracji otrzymujemy informację o odchyleniach wartości pomierzonych w stosunku do rzeczywistych. Jeżeli różnice przekraczają dopuszczalne wielkości przeprowadza się korektę parametrów na których opiera swe pomiary aparatura (*adjustment*). Kalibrację przeprowadza się na substancjach wzorcowych o ściśle zdefiniowanych właściwościach. Kalibracji poddawane są:

- dynamiczna charakterystyka układu (*tau lag calibration*). Korekta *tau lag* jest wymagana, jeżeli układ podaje różne wartości wielkości mierzonej (np. temperatury topnienia substancji wzorcowej) przy różnych szybkościach nagrzewania,
- temperatura, najczęściej jest to temperatura pieca,
- czujnik pomiarowy (termometry oporowe lub stopy termopar).

W zależności od rodzaju substancji i typu przemian, które mają być badane, prowadząc kalibrację należy stosować tą samą szybkość grzania lub chłodzenia i ten sam gaz ochronny, to samo otoczenie próbki. Ponadto substancja wzorcowa powinna być możliwie tak dobrana

aby dawała podobny do badanego efekt energetyczny (tzn. endo- lub exotermiczny, w stałej temperaturze, lub w zakresie temperatur).

Z czynników związanych z badanym materiałem, wpływających na jakość i wynik pomiaru należy wymienić:

- masę, kształt, wymiary próbki. Przy wykonywaniu serii pomiarów w różnych stanach próbek lub przy różnych parametrach pomiarów ważne jest, aby próbki były takie same. Zwiększając masę próbki zwiększa się bezwzględny efekt energetyczny, jednak istnieje niebezpieczeństwo, że przy dużych próbkach pojawi się duży gradient temperatury w próbce w trakcie nagrzewania, co pogorszy jakość wyników.
- gładkość powierzchni badanej próbki. Z nią związana jest jakość kontaktu próbka-czujnik pomiarowy,
- przewodnictwo cieplne próbki. Im mniejsze tym większy gradient temperatury w próbce. Prowadzi to do rozmywania się pików na krzywej kalorymetrycznej.

Równie istotny jest odpowiedni dobór próbki referencyjnej, której dotyczą wszystkie zastrzeżenia, podobnie jak próbek badanych.

#### **4. WYNIK POMIARU**

Każdy pomiar kalorymetryczny dostarcza informacji ilościowej i jakościowej. Do najistotniejszych danych jakościowych zaliczyć należy:

- ilość efektów energetycznych, która nie musi odpowiadać ilości przemian zachodzących w materiale w badanym zakresie temperatur,
- znak efektu energetycznego, czyli informacja czy dominującym zjawiskiem w danym zakresie temperatur jest pochłanianie czy wydzielanie energii,



- kształt linii bazowej. Przy odpowiednim dobraniu materiału próbki referencyjnej linia bazowa powinna być pozioma w zakresie temperatur, w którym nie występują żadne efekty energetyczne,
- kształt pików wskazującego zachodzenie przemiany, który może świadczyć o tym, że przemiana zachodzi w stałej temperaturze (pik jest wtedy ostry) lub w pewnym zakresie temperatur (pik rozmyty),
- ewentualne nakładanie się na siebie efektów energetycznych,
- zachowanie się pików w wyniku zmiany warunków pomiaru lub stanu początkowego materiału,
- informację o tym, czy dana przemiana zachodzi z przechłodzeniem lub przegrzaniem.

Możliwości opracowania ilościowego krzywych kalorymetrycznych zależą przede wszystkim od cech przemiany wywołującej efekty energetyczne i od oprogramowania dostarczanego wraz z aparaturą. Większość firm – producentów kalorymetrów, oprogramowanie sterująco-obliczeniowe sprzedaje w takiej postaci, że uniemożliwia ono uzyskanie wyniku pomiaru nadającego się do obróbki innymi programami obliczeniowymi.

Ilościowemu opracowaniu można poddawać jedynie te efekty energetyczne, dla których można jednoznacznie wyznaczyć początek, maksimum i koniec oraz położenie linii bazowej. W przeciwnym wypadku (np. gdy efekty nakładają się na siebie) można jedynie określić sumaryczny efekt energetyczny. Istnieją co prawda metody matematyczne umożliwiające separację pików, ale dają one co najmniej dyskusyjne wyniki.

Z najistotniejszych ilościowych danych możliwych do uzyskania z krzywej kalorymetrycznej należy wymienić:

- początek pików określający temperaturę lub czas w którym materiał rozpoczyna wydzielanie lub chłonięcie energii, czyli początek przemiany,

- koniec piksu może oznaczać koniec przemiany, ale w niektórych przypadkach nie ma wyraźnego sensu fizycznego, gdyż jego położenie związane jest z powrotem układu próbki – referencja do stanu równowagi. Szybkość tego powrotu zależy z kolei od wielkości efektu i szybkości grzania,
- maksimum piksu określa temperaturę, w której szybkość przemiany jest największa, czyli temperaturę, w której materiał pochłania lub wydziela najwięcej ciepła w jednostce czasu,
- powierzchnię piksu określającą całkowity efekt energetyczny,
- symetria piksu, pozwala określić jaki procent energii wydziela się przed a jaki po osiągnięciu maksimum piksu,
- kąty nachylenia ramion piksu, wskazujące szybkość przemian na poszczególnych jej etapach.

Sposoby i dokładność wyznaczenia tych wielkości są ściśle związane ze sposobem kalibracji i rodzajem substancji użytej do kalibracji,

Wynik ilościowy pomiaru kalorymetrycznego uzyskanego w trakcie nagrzewania lub chłodzenia, stanowi obraz zmian całkowitej pojemności cieplnej ( $C_p$ ) badanej substancji. Zmiany te wynikają ze zmian ciepła właściwego substancji ( $c_p$ ) z temperaturą oraz są wynikiem pojawiania się w układzie ciepła przemian lub reakcji - ( $dH_r$ ). Krzywą kalorymetryczną można opisać równaniem [3]:

$$C_p(T) = c_p(T) \cdot m + \int \frac{dH_r}{dt} dt \quad (1)$$

gdzie  $m$  – masa próbki;

Rozwinięciem możliwości standardowych kalorymetrów są aparaty umożliwiające prowadzenie pomiarów w warunkach zmiennego programu temperatury (zęby piły lub sinusoida). Metody te określane jako TMDSC (*temperature modulated DSC*) lub ADSC

(*alternative DSC*) umożliwiają m.in. prowadzenie precyzyjnych pomiarów ciepła właściwego oraz rozdzielenie odwracalnych i nieodwracalnych efektów energetycznych wpływających na kształt krzywej kalorymetrycznej.

## 5. POMIARY CIEPŁA WŁAŚCIWEGO

Stosuje się cztery metody pomiaru ciepła właściwego [4]:

- a) metoda bezpośrednia, oparta jest na dynamicznej definicji ciepła właściwego, które oblicza się ze wzoru:

$$c_p = HF/m_o \cdot \beta \quad (2)$$

gdzie HF – przepływ ciepła,  $\beta$  - szybkość nagrzewania.

Dokładność tej metody ocenia się na  $\pm 5\%$  i zdeterminowana jest ona głównie poprawnością krzywej *blank*, poprawnością wykonania kalibracji i dokładnością ważenia próbek.

b) metoda *steady state ADSC*, w której próbka jest poddawana przemiennej działaniu temperatury (grzanie i chłodzenie). Pomiar prowadzi się przy prędkościach 2 K/min. do 10 K/min., a długość segmentów grzania i chłodzenia powinna być na tyle długa, aby w czasie ich trwania próbka zdążyła osiągnąć stan równowagi dynamicznej. Wymóg ten wprowadza znaczne ograniczenia możliwości stosowania tej metody do pomiarów materiałów, w których zachodzą powolne przemiany dyfuzyjne. Obliczenia  $c_p$  prowadzi się identycznie jak w metodzie bezpośredniej, uwzględniając HF dla końców każdego segmentu. Ocenia się, że jest to metoda nieco dokładniejsza od bezpośredniej, z błędem ok.  $\pm 4\%$ .

c) porównanie z szafirem, w tej metodzie ciepło właściwe próbki badanej określa się przez porównanie z wzorcem o znanych właściwościach. Program temperaturowy składa się z segmentów izotermicznych i dynamicznych. Ciepło właściwe oblicza się z wzoru:

$$c_p = c_{p\_szaf} \cdot (HF \cdot m_{szaf} / m \cdot HF_{szaf}) \quad (3)$$

Dokładność metody wynosi ok.  $\pm 2\%$ .

d) ADSC z sinusoidalnym przebiegiem temperatury, obliczenia opierają się na analizie Fouriera amplitud trzech przebiegów sinusoidalnych: krzywej blank, materiału wzorcowego i próbki badanej. Pomiary tą metodą zajmują najwięcej czasu. Dla próbek o dobrym przewodnictwie cieplnym dokładność tej metody wynosi  $\pm 3\%$ .

## **PODSUMOWANIE**

Wynik pomiaru kalorymetrycznego jest zależny od wielu czynników, jednak opanowanie techniki pomiarowej i uzyskiwanie wiarygodnych wyników nie jest trudne. Metody kalorymetryczne dają szansę osiągnięcia korzystnego kompromisu między ceną aparatury i kosztem pomiarów a wartością wyników których dostarczają. Pomiar kalorymetryczny daje unikalną możliwość uzyskania z całej objętości badanego materiału informacji na temat zmian energetycznych występujących przy okazji zjawisk fizycznych. Jest to metoda, która równocześnie dostarcza informacji na temat samego zjawiska, jak i skutków przez zjawisko wywoływanych. Wszechstronna przydatność metod kalorymetrycznych zostanie potwierdzona przykładami opisanymi w drugiej części pracy.

Literatura do cz.1.

[1] Balcerowiak W.: Różnicowa kalorymetria skaningowa, Mat. Konf. Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane 2002, s. 33.

[2] Zielenkiewicz W.: Pomiary efektów cieplnych metody i zastosowania, CUN PAN 2000.

[3] Balcerowiak W.: DSC – Charakteryzowanie przemian fazowych, Mat. Konf. Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane 2002, s. 49.

[4] Opr. zbior.: Measuring specific heat capacity, Magazyn User Com, 7, June 1998

## ANALIZA TERMICZNA W METALoznawstwie – MOŻLIWOŚCI I ZASTOSOWANIA

### Cz. 2. ZASTOSOWANIA DSC

#### 1. WSTĘP

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) jest jedną z technik badawczych analizy termicznej. Badania kalorymetryczne polegają na pomiarze strumienia ciepłego powstającego między próbką badaną i referencyjną w trakcie programu temperaturowego jakiemu jest poddawana badana substancja. Mają więc one zastosowanie do tych przemian, którym towarzyszy efekt energetyczny.

DSC było do tej pory wykorzystywane w metaloznawstwie w niewielkim stopniu. Najczęściej technikę tę stosuje się do wyznaczania temperatur *likvidus* i *solidus*, na podstawie których konstruuje się układy równowagi. Przegląd zastosowań DSC można znaleźć w pracach Zielenkiewicza [1] i Fergusona [2] i in. Do analizy przemian w stanie stałym w metalach i stopach omawiana technika wykorzystywana jest sporadycznie. Stosowano ją m.in. do analizy procesów wydzielania w stopach aluminium [3], do badania uporządkowania w fazach międzymetalicznych [4] oraz do interpretacji zjawiska pamięci kształtu [5]. W bardzo niewielkim stopniu DSC wykorzystuje się w polskich laboratoriach badawczych.

Możliwości współczesnej aparatury do badań kalorymetrycznych są na tyle duże, że zasługuje ona na pewno na większą niż dotychczas uwagę. Może bowiem stanowić bardzo cenne uzupełnienie tradycyjnych metod badawczych, jak też być dla nich tańszą, szybszą i doskonalszą alternatywą. Autor niniejszą pracą pragnie upowszechnić w środowisku metaloznawców wiedzę na temat możliwości kalorymetrii różnicowej i zilustrować ją przykładami wykorzystania do analizy przemiana w metalach nieżelaznych i ich stopach.

## 2. MATERIAŁY I METODA BADAŃ

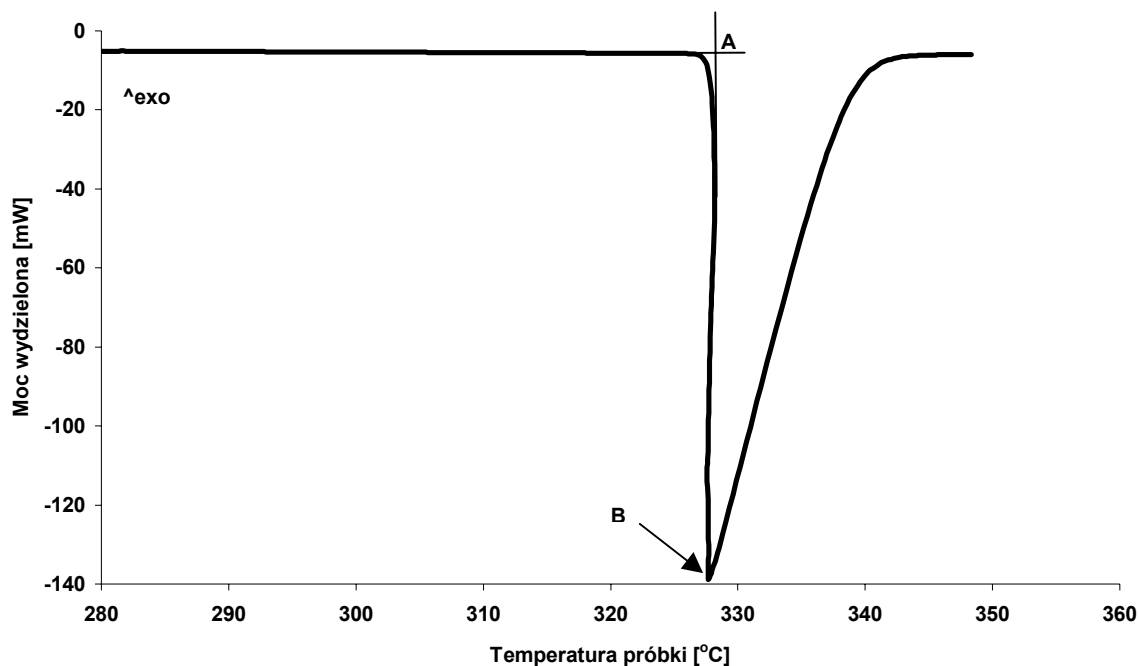
Badania prowadzono na technicznej czystości metalach: Pb, Co, Ni, Cu, na przemysłowych stopach CuZn, CuZnPb, PbSn, NiCrAl, AlMgSi oraz na stopie CuAl wykonanym w warunkach laboratoryjnych.

Zaprezentowane wyniki uzyskano w trakcie badań na skaningowym kalorymetrze różnicowym DSC 821<sup>o</sup> firmy Mettler Toledo. Badania prowadzono przy stałej szybkości nagrzewania lub chłodzenia w zakresie od 0°C do 700°C, w atmosferze argonu, bez próbek odniesienia. Dokładne warunki pomiarów i sposoby przygotowania stopów podano w rozdziale 3.

## 3. ANALIZA I DYSKUSJA WYNIKÓW

### 3.1. Przemiany z udziałem fazy ciekłej

Poniższe wyniki ilustrują możliwości śledzenia i wpływania na procesy topienia i krystalizacji jakie daje DSC. Najistotniejsze informacje jakich dostarcza skaningowa kalorymetria różnicowa to: temperatura topnienia (krystalizacji), wielkość przegrzania (przechłodzenia) i zależność tych wielkości od warunków nagrzewania lub chłodzenia materiału. W przypadku topienia czystych pierwiastków istnieje możliwość jednoznacznego wyznaczenia początku i końca tego procesu, podczas eksperymentu polegającego na grzaniu metalu ze stałą szybkością. Materiał zaczyna się topić w momencie gwałtownego załamania krzywej kalorymetrycznej (punkt A na rys 1). Topienie w omawianym przypadku rozpoczyna się po niewielkim przegrzaniu w temperaturze 328,2°C i trwa do momentu osiągnięcia przez krzywą kalorymetryczną punktu B (327,7°C). Krzywa DSC w trakcie topnienia gwałtownie opada, ze względu na zwiększającą się różnicę między temperaturą próbki (która - pomijając przegrzanie - jest stała), a temperaturą otoczenia (pieca), która cały czas rośnie ze stałą szybkością, określoną w programie temperaturowym eksperymentu.

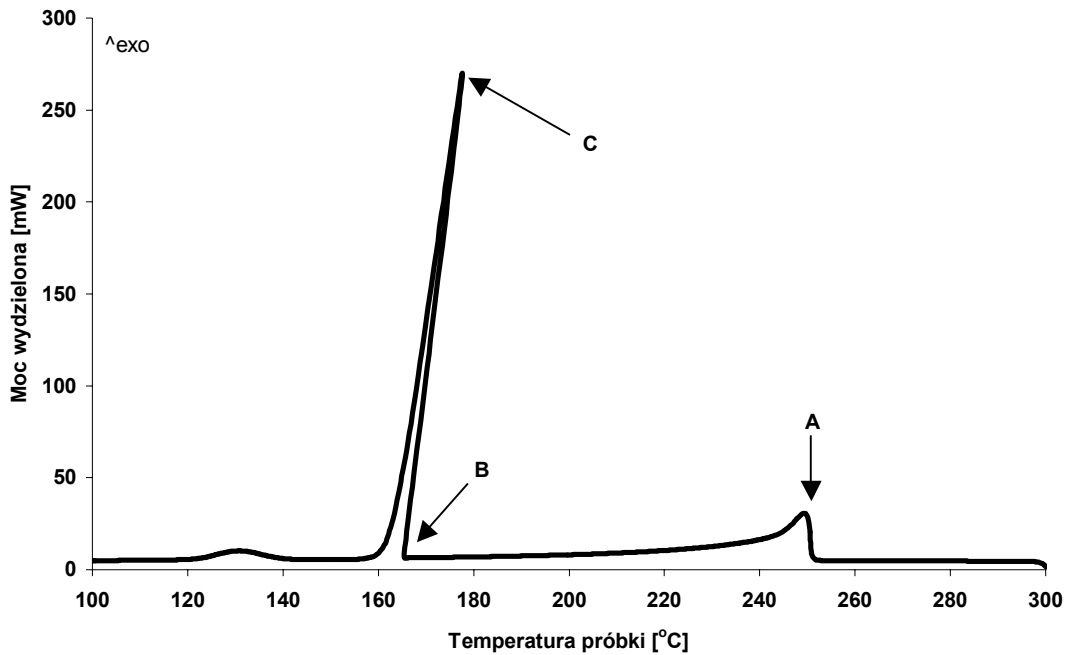


Rys. 1. Krzywa kalorymetryczna nagrzewania ołowiu. Szybkość nagrzewania 15 stopni na minutę. Bez próbki odniesienia.

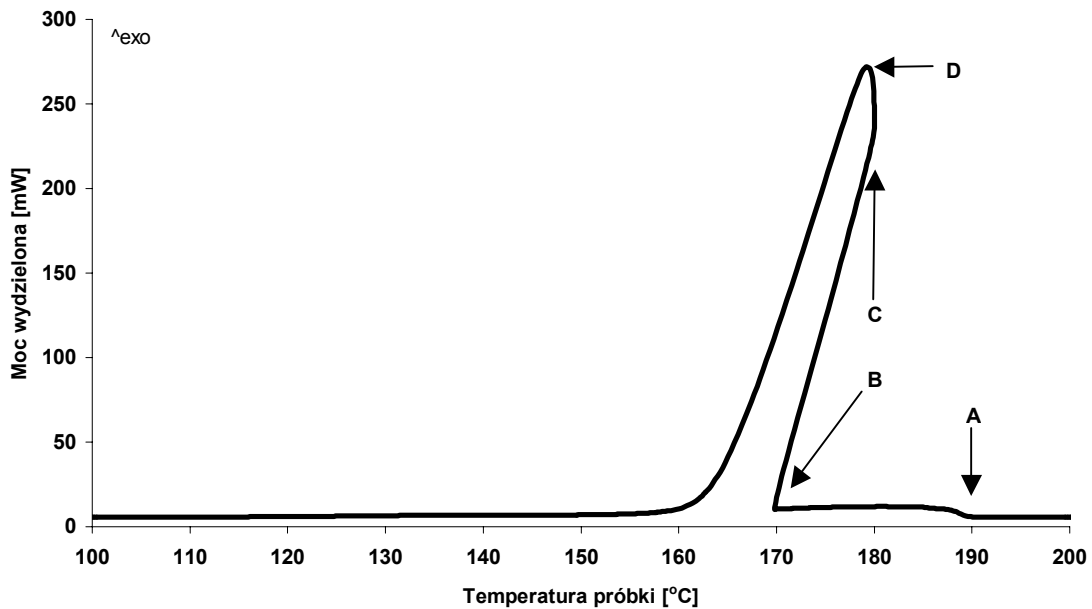
Po stopieniu całości próbki, jej temperatura może się podnieść i krzywa kalorymetryczna powraca do poziomu określonego przez pojemność cieplną ciekłego ołowiu. Powierzchnia piku jest proporcjonalna do masy i ilościowo odpowiada ciepłu topnienia badanej próbki.

Rysunki 2 i 3 przedstawiają krzywe kalorymetryczne uzyskane w trakcie studzenia stopów PbSn30 (LC30) i PbSn60 (LC60). Każdy punkt na dowolnej krzywej kalorymetrycznej obrazuje wielkość ciepła pochłoniętego lub wydzielonego przez próbkę w danej temperaturze. Krzywe DSC obydwu stopów mają podobny charakter. Po osiągnięciu temperatury *likvidus* (punkty A na rys. 2 i 3) materiał wydziela pewną ilość ciepła, która następnie zmniejsza się systematycznie w miarę przybywania fazy stałej w układzie. Po osiągnięciu temperatur określonych punktem B, w obu stopach obserwuje się wzrost temperatury, pomimo, że otoczenie próbek chłodzi się ze stałą szybkością. Wzrost

temperatury stopów wynika z dążności do zniwelowania skutków przechłodzenia i osiągnięcia równowagowej temperatury eutektycznej.



Rys. 2. Krzywa kalorymetryczna chłodzenia stopu PbSn30 (LC30). Szybkość chłodzenia 15 stopni na minutę. Bez próbki odniesienia.



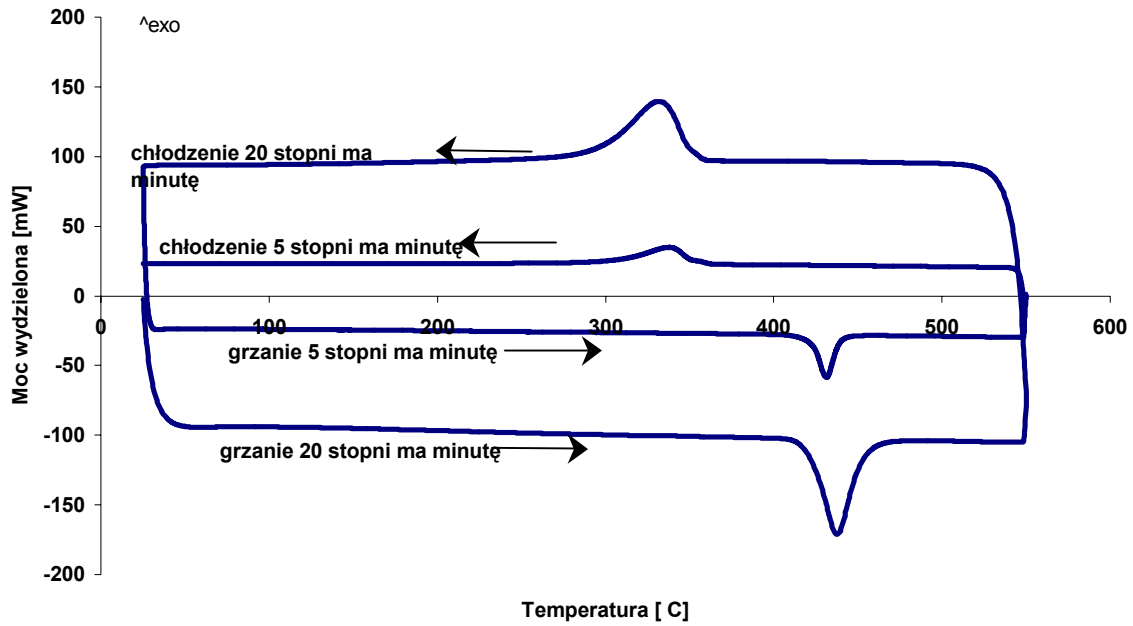
Rys. 3. Krzywa kalorymetryczna chłodzenia stopu PbSn60 (LC60). Szybkość chłodzenia 15 stopni na minutę. Bez próbki odniesienia.



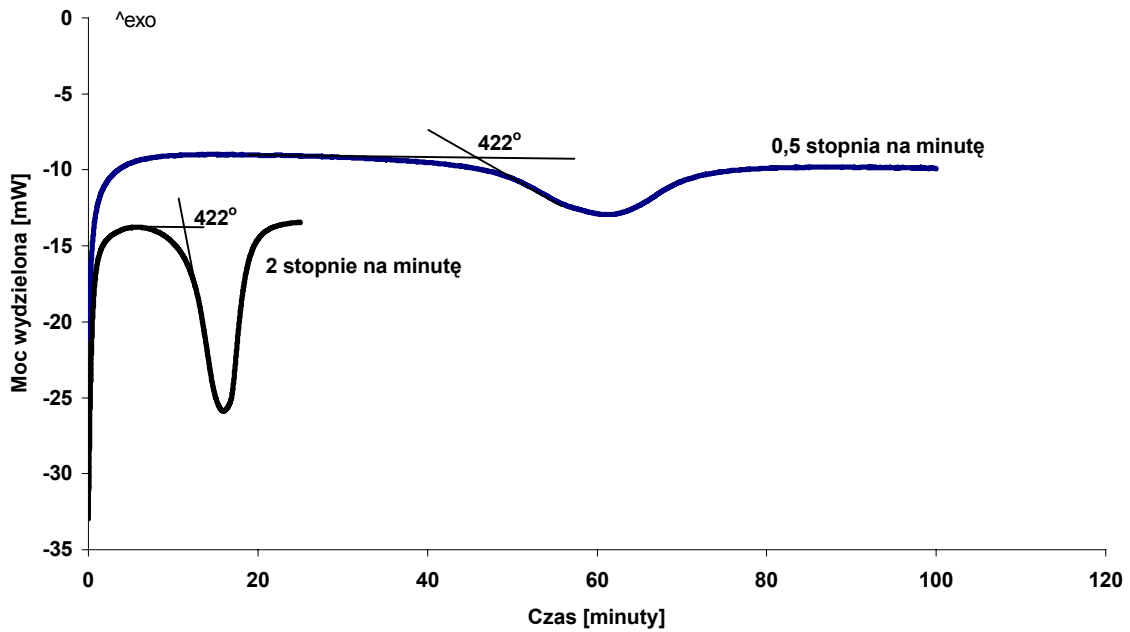
Efekt ten jest wyraźniejszy w stopie LC60 (rys. 3). Po dojściu do wartości określonej punktem C, temperatura stabilizuje się, do czasu całkowitego skryształizowania eutektyki. Punkt D oznacza zakończenie przemiany eutektycznej. Zmieniając szybkość chłodzenia ciekłego stopu w kalorymetrze, można bardzo łatwo określić zależność wielkości przechłodzenia od szybkości ochładzania materiału. W przypadku krzywej z rys. 3 wielkość przechłodzenia wynosi tyle, ile różnica między temperaturą punktu B i C. Poza wyznaczeniem temperatury *likvidus*, eutektycznej i wielkości przechłodzenia można również oszacować ilość eutektoidu w stopie, poprzez obliczenie wielkości efektu energetycznego związanego z przemianą i znormalizowanie go względem masy próbki.

### 3.2. Przemiany w stanie stałym, zachodzące w stałej temperaturze

Przykładem takiej przemiany jest przemiana alotropowa. Występuje ona w wielu materiałach. W badanym przez autora kobalcie, charakteryzuje się ona znaczną histerezą. Histereza wynika z tendencji do przechładzania. Faza trwała powyżej 422°C ma dużą skłonność do przechłodzenia, stąd czysty kobalt można hartować. Krzywe kalorymetryczne kobaltu, pokazane na rys. 4 i 5 sugerują, że w badanym materiale zachodzi przemiana rozciągająca się na pewien zakres temperatur. Kształt piku związany jest z kinetyką przemiany. Przemiany w stałej temperaturze przebiegające wolno będą dawały rozmyte piki bez względu na szybkość nagrzewania (rys. 5). Tak właśnie dzieje się w kobalcie. Należy ponadto mieć na uwadze, że pomiar kalorymetryczny jest pomiarem dynamicznym, prowadzonym zwykle przy szybkościach nagrzewania lub chłodzenia uniemożliwiających określenie temperatur równowagowych niektórych przemian. W trakcie nagrzewania kobaltu z różnymi prędkościami przemiana alotropowa zaczyna się praktycznie w tej samej temperaturze, tj. ok. 422°C. Natomiast w trakcie chłodzenia stopu obserwuje się znaczne przechłodzenie, którego wielkość zależy od szybkości obniżania temperatury (rys. 4).

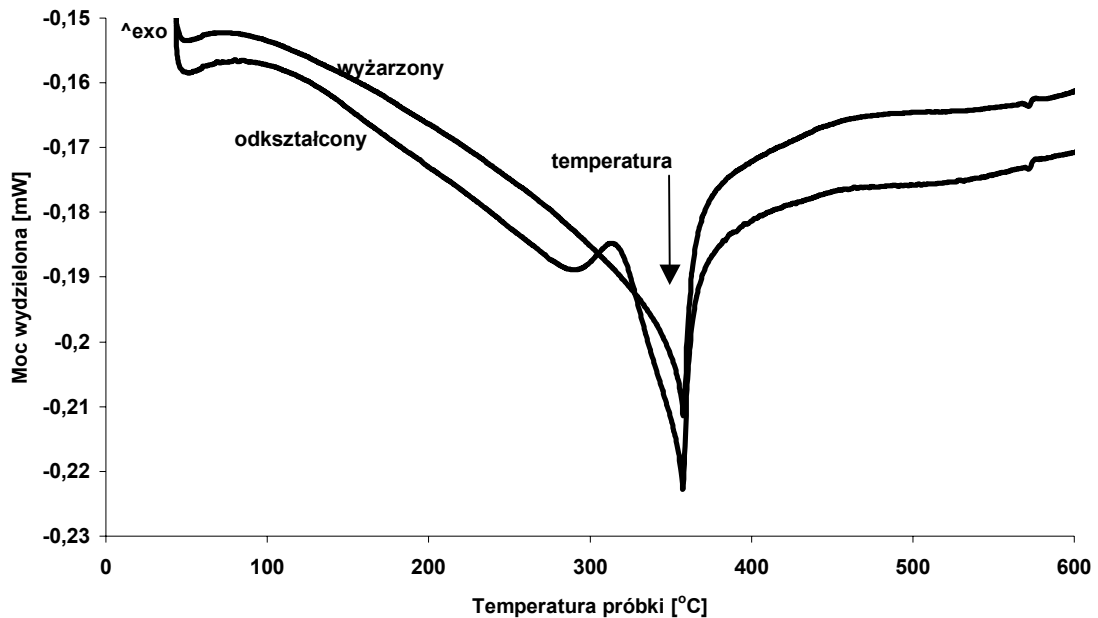


Rys. 4. Krzywa kalorymetryczna nagrzewania i chłodzenia kobaltu. Szybkość nagrzewania i chłodzenia 5 i 20 stopni na minutę. Bez próbki odniesienia.



Rys. 5. Krzywe kalorymetryczne nagrzewania kobaltu. Szybkość nagrzewania 0,5 i 2 stopnie na minutę. Bez próbki odniesienia.

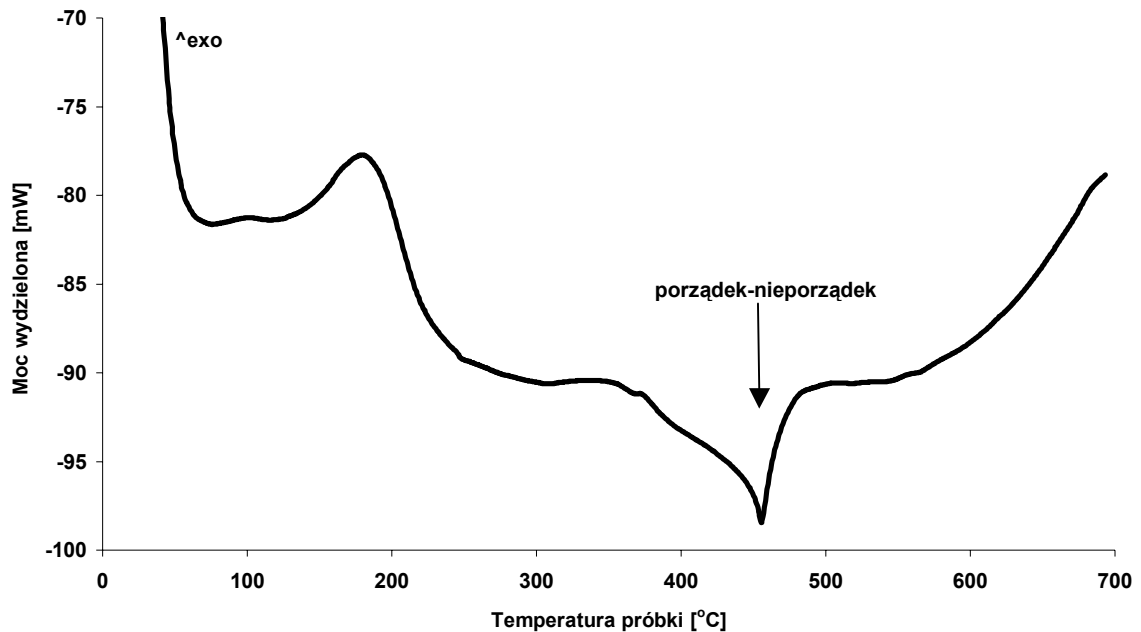
Przemiana magnetyczna jest również zaliczana do grupy przemian zachodzących w stałej temperaturze. Rys. 6 pokazuje krzywe kalorymetryczne czystego niklu grzanego w kalorymetrze w stanie wyżarzonym oraz odkształconym plastycznie na zimno. W przypadku tej przemiany wyznaczenie temperatury przemiany przeprowadza się inaczej. Z uwagi na znany mechanizm przemiany magnetycznej, nie można za temperaturę Curie przyjąć początku piku endotermicznego, lecz jego minimum. Rysunek 6 udowadnia również, że odkształcenie nie wpływa na zmianę temperatury Curie. Ze względu na dużą szybkość zachodzenia tej przemiany, temperaturę Curie można z dużą dokładnością wyznaczyć nawet na podstawie dynamicznego pomiaru kalorymetrycznego.



Rys. 6. Krzywe kalorymetryczne nagrzewania niklu w stanie wyżarzonym i odkształconym. Szybkość nagrzewania 20 stopni na minutę. Bez próbki odniesienia.

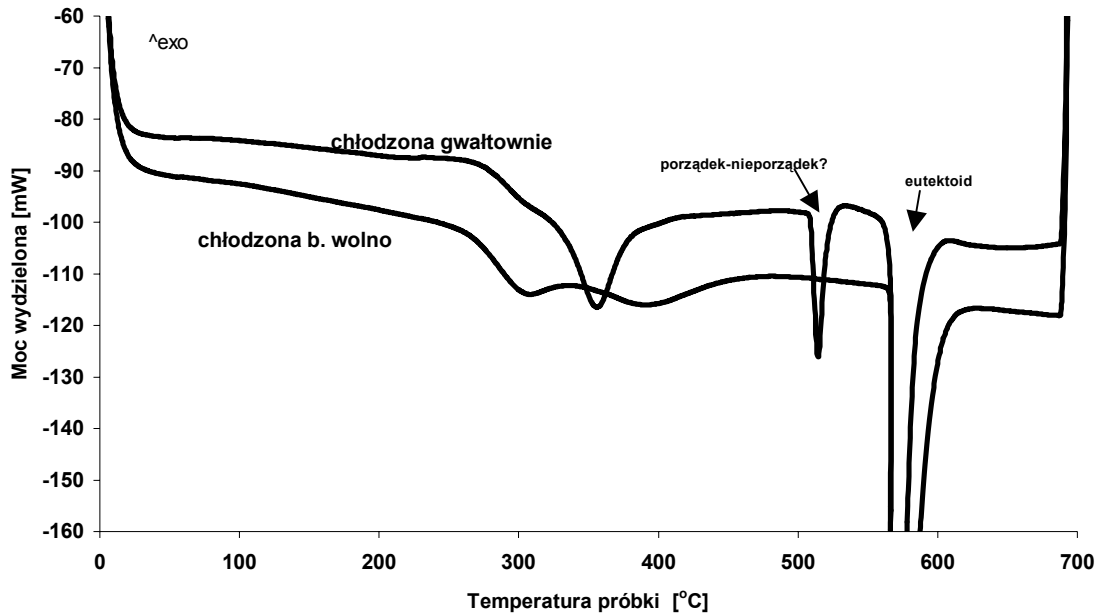
Przemiana porządek-nieporządek występuje w m. in. mosiądzach przejściowych. Rysunek 7 przedstawia krzywą kalorymetryczną mosiądzu CuZn37 grzanego ze stałą szybkością. Stop przed badaniem został gwałtownie ochłodzony z wysokiej temperatury. Krzywa kalorymetryczna uzyskana w trakcie grzania, podobnie jak w przypadku przemiany

magnetycznej, nie pozwala na wyznaczenie początku przemiany. Należy zatem minimum krzywej przyjmować za temperaturę przejścia w stan nieuporządkowany.



Rys. 7. Krzywa kalorymetryczna nagrzewania stopu CuZn37. Szybkość nagrzewania 20 stopni na minutę. Bez próbki odniesienia.

Przemiana eutektoidalna (perytektoidalna) jest przemianą odwracalną. Występuje m. in. w stopach miedzi zawierających około 11% wag. Al. W badanym w pracy stopie CuAl11 zachodzi ona w trakcie wolnego chłodzenia lub nagrzewania materiału, bez względu na jego stan przed badaniem (rys. 8). Poza przemianą eutektoidalną (perytektoidalną) w badanym stopie, w zależności od warunków wstępnej obróbki cieplnej występują inne przemiany, które nie zakłócają jednak jej przebiegu. Wstępna obróbka polegająca na zahartowaniu stopu CuAl11 z 1000°C prowadzi m. in. bezdyfuzyjnej przemiany martenzytycznej i uporządkowania. Od warunków wstępnej obróbki i parametrów pomiaru kalorymetrycznego zależy przebieg przemian w temperaturach niższych od eutektoidalnej. Ze względu na znaczną złożoność zjawisk fizycznych zachodzących w trakcie nagrzewania stopów Cu-Al poświęcone im zostanie osobne opracowanie [6].

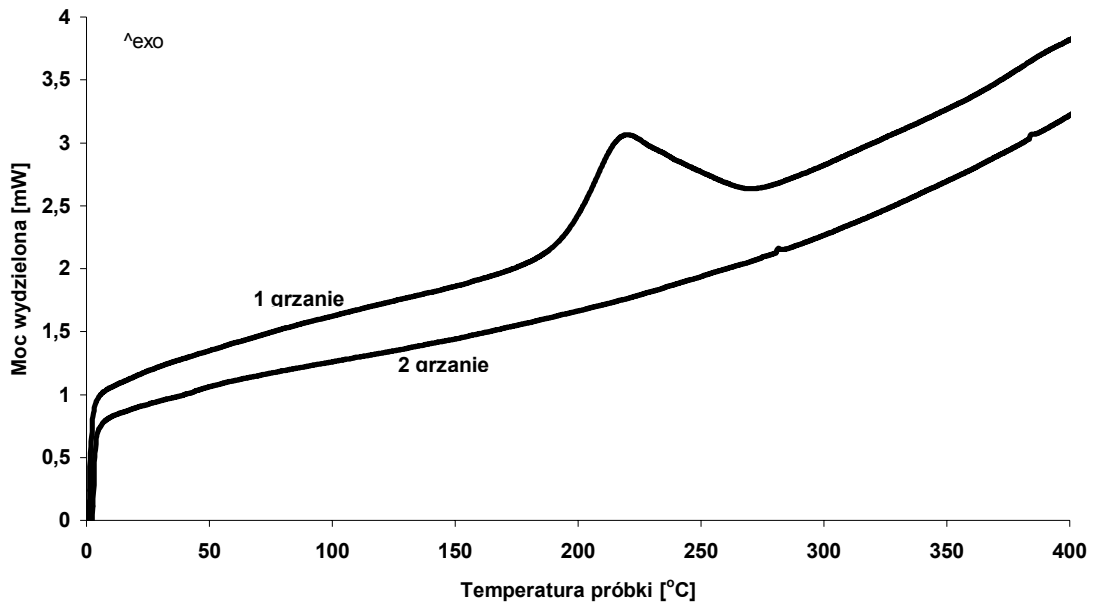


Rys. 8. Krzywe kalorymetryczne nagrzewania stopu CuAl11 po gwałtownym oraz bardzo wolnym chłodzeniu z temperatury 1000°C. Szybkość nagrzewania 20 stopni na minutę. Bez próbki odniesienia.

### 3.3. Procesy rekrytalizacji i wydzielania

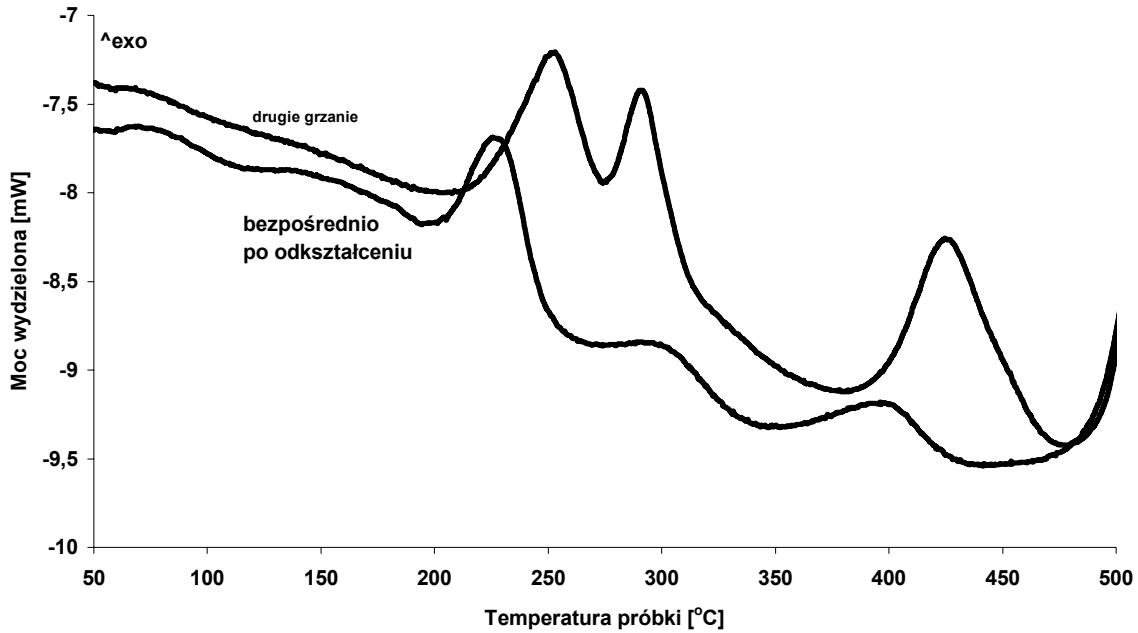
Rekrytalizacja, jako zabieg międzyoperacyjny jest bardzo często stosowana w praktyce przemysłowej i stanowi sporą część kosztów wytworzenia materiałów. Dlatego szczególnie ważny jest dobór temperatury i czasu zdrowienia i rekrytalizacji, by w jak najbardziej ekonomiczny sposób zapewnić odpowiednie własności przerabianego materiału. Znaczną przydatność w ocenie podatności materiału do zdrowienia i rekrytalizacji daje badanie kalorymetryczne. Na rys. 9 przedstawiono krzywe nagrzewania monokryształu czystej miedzi odkształconej na zimno oraz tej samej próbki nagrzewanej ponownie po rekrytalizacji. Temperatura początku wydzielania energii zmagazynowanej odkształcenia wyznaczona kalorymetrycznie, może być przydatna do określenia minimalnej temperatury, która zapoczątkuje procesy odbudowy struktury materiału odkształconego. Dokładne badania kalorymetryczne czystych materiałów odkształconych pozwalają określić ilość energii

zmagazynowanej, oraz ustalić zakresy największej intensywności zdrowienia i minimalnej temperatury rekrytalizacji.



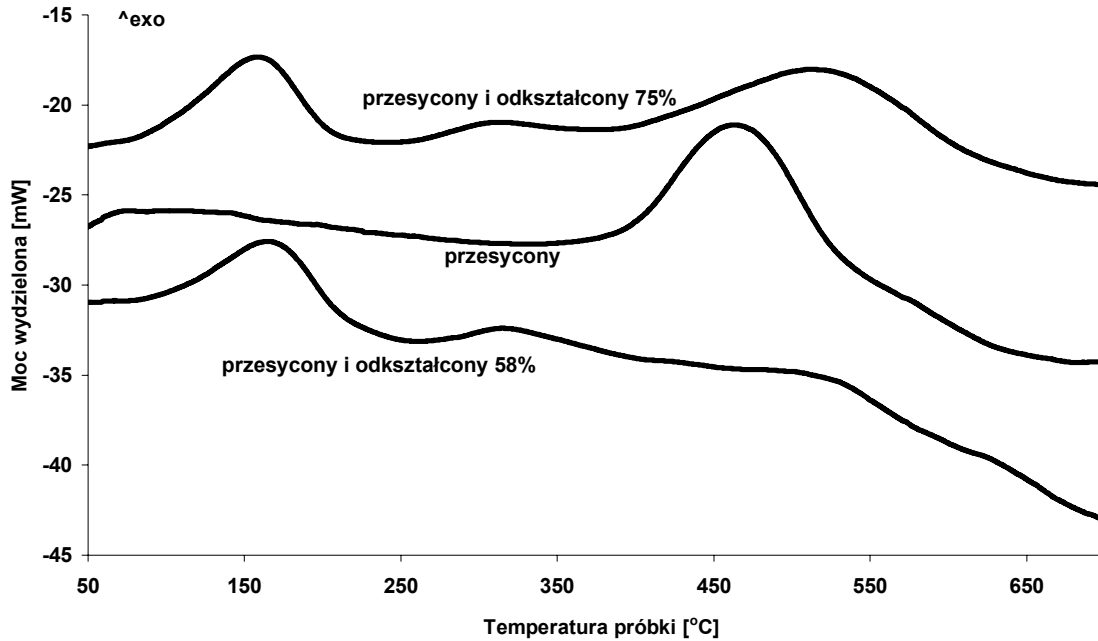
Rys. 9. Krzywe kalorymetryczne nagrzewania monokryształu miedzi po odkształceniu plastycznym na zimno (1 grzanie) oraz po rekrytalizacji (2 grzanie). Szybkość nagrzewania 10 stopni na minutę. Próbka odniesienia z miedzi zrekrystalizowanej.

Kalorymetria różnicowa nadaje się bardzo dobrze jako narzędzie wstępnej analizy procesów wydzielania z przesyconych roztworów stałych oraz projektowania umacniania wydzieleniowego. Rysunek 10 przedstawia krzywe kalorymetryczne stopu AlMgSi nagrzewanego po przesyconiu i odkształceniu plastycznym na zimno oraz po ponownym przesyconiu. Odkształcenie po przesyconiu prowadzi do współdziaływania wydzielania z procesami zdrowienia i rekrytalizacji w trakcie starzenia. Krzywa kalorymetryczna materiału przesyconego świadczy o wieloetapowości procesu wydzielania. Można na jej podstawie dobrać warunki obróbki cieplnej, a zmieniając warunki nagrzewania analizować kinetykę poszczególnych etapów wydzielania. Zmieniając wielkość lub sposób odkształcenia po przesyconiu można badać wpływ deformacji na przebieg i skutki wydzielania.



Rys. 10. Krzywe kalorymetryczne nagrzewania stopu AlMgSi (EN AW 6201) po przesyleniu z 540°C w wodzie i odkształceniu (ciągnięcie ze średnicy 9 mm na 3 mm) oraz po ponownym przesyleniu z 540°C. Szybkość nagrzewania 5 stopni na minutę. Bez próbki odniesienia.

Inaczej wygląda proces wydzielania w stopie NiCrAl, gdzie w trakcie nagrzewania po przesyleniu powstają od razu wydzielania fazy równowagowej (bez stref i faz pośrednich). Badania DSC udowodniły że w przypadku tego materiału, w trakcie starzenia po przesyleniu powstaje tylko jedna faza (rys. 11). Ponadto na podstawie krzywych DSC można wyznaczyć zakres temperatury, w którym proces wydzielania przebiega najintensywniej. Ma to duże znaczenie przy projektowaniu obróbki cieplnej tego stopu. Odkształcenie przesyconego stopu NiCrAl w inny sposób wpływa na procesy zachodzące w trakcie obróbki cieplnej, niż w przypadku stopów AlMgSi. Z krzywych kalorymetrycznych przedstawionych na rysunku 11 wynika, że zdrowienie lub rekrytalizacja prawdopodobnie poprzedzają proces wydzielania, a ponadto zmieniają zakres temperatury, w którym najintensywniej zachodzi wydzielanie. Na podstawie takich informacji można odpowiednio dobierać wielkość odkształcenia i warunki starzenia, aby zapewnić optymalny efekt obróbki cieplno-mechanicznej.



Rys. 11. Krzywe kalorymetryczne nagrzewania stopu NiCr10Al5 w stanie przesyconym oraz po odkształceniu plastycznym na zimno 58% i 75%. Szybkość nagrzewania 10 stopni na minutę. Bez próbki odniesienia.

#### PODSUMOWANIE

Przedstawiona analiza nie wyczerpuje wszystkich problemów związanych z omawianymi przemianami. Jej głównym celem było zaprezentowanie przykładów możliwości jakie daje stosowanie skaningowej kalorymetrii różnicowej.

Wyniki badań kalorymetrycznych mogą znaleźć rozsądne zastosowanie w wielu zagadnieniach podstawowych i inżynierskich z zakresu przemian w metalach i stopach. DSC może być wykorzystane w analizie wszystkich podstawowych przemian będących w kręgu zainteresowań metaloznawców. 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. Rozsądne wydaje się więc stosowanie



DSC jako metody uzupełniającej inne, tradycyjne metody badawcze. Połączenie 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 DO CZ.2

- [1] Zielenkiewicz W.: Pomiary efektów cieplnych metody i zastosowania, CUN PAN 2000
- [2] Ferguson H. F. i in.: A review of analytical application of calorimetry, *Thermochimica Acta*, 363 (2000) 1-21
- [3] Gupta A.K. i in.: Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si, *Mat. Sci. Eng. A316* (2001) 11-17
- [4] Hisatsume K. I in.: Three stages of ordering in CuAu, *Intermetallics*, 3 (1995) 335-339
- [5] Dutkiewicz J.: Charaterisation of rapidly quenched copper based and NiTi SM alloys, Inco Copernicus Project, Kraków 1999
- [6] Sobota J., Włoch G., Sierpiński Z.: Przemiany w stopie CuAlFeMn, w przygotowaniu.

## **ANALIZA TERMICZNA W METALOZNAWSTWIE – MOŻLIWOŚCI I ZASTOSOWANIA**

### **CZ. 3. ANALIZA TERMOMECHANICZNA TMA**

#### 1. WSTĘP

Do analizy termomechanicznej zalicza się trzy podstawowe techniki badawcze : dylatometrię (DIL), analizę termomechaniczną (TMA) i dynamiczną analizę termomechaniczną (DLTMA lub DMA).

Dylatometria test techniką, polegającą na pomiarze zmian długości próbki (L) w funkcji zmiany temperatury (T), jakim jest poddawany badany materiał. Wynikiem pomiaru dylatometrycznego jest krzywa dylatometryczna  $\Delta L = f(\Delta T)$ . Na jej podstawie wyznacza się

wartość współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej  $\alpha$  w pewnym przedziale temperatury  $\Delta T$  :

$$\alpha = 1/L_0 * \Delta L/\Delta T \quad (1)$$

gdzie  $L_0$  jest początkową długością próbki,

lub lokalną wartość współczynnika

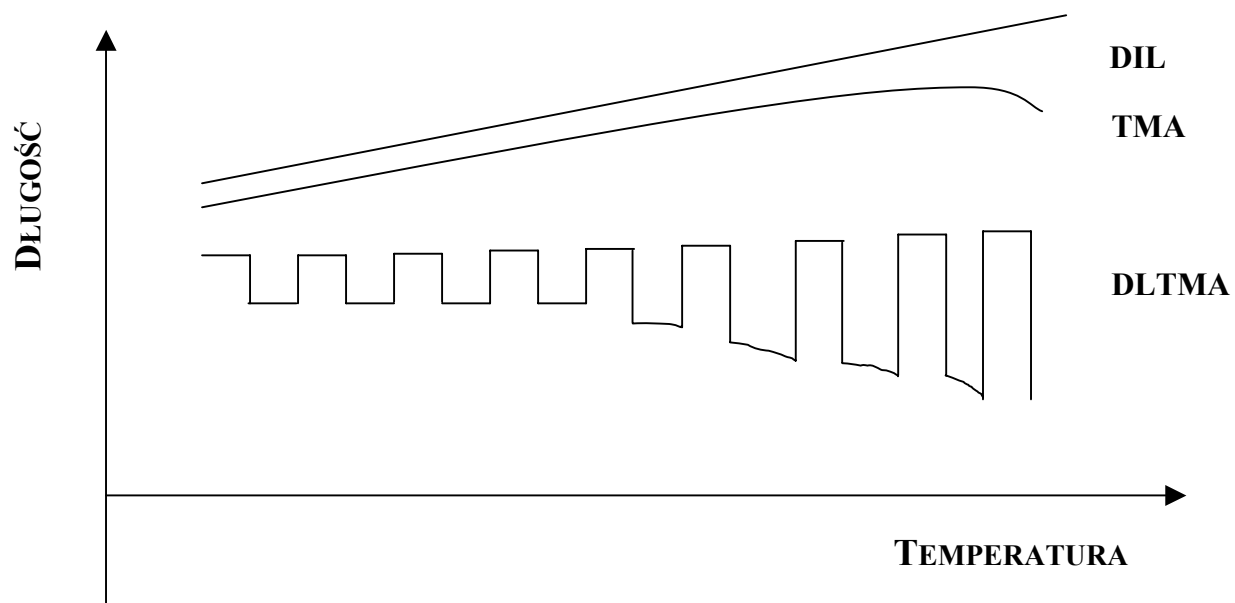
$$\alpha = 1/L_0 * dL/dT \quad (2)$$

W trakcie pomiaru dylatometrycznego na próbkę nie jest wywierana siła, lub jest ona minimalna i nie wpływa na zachowanie się materiału.

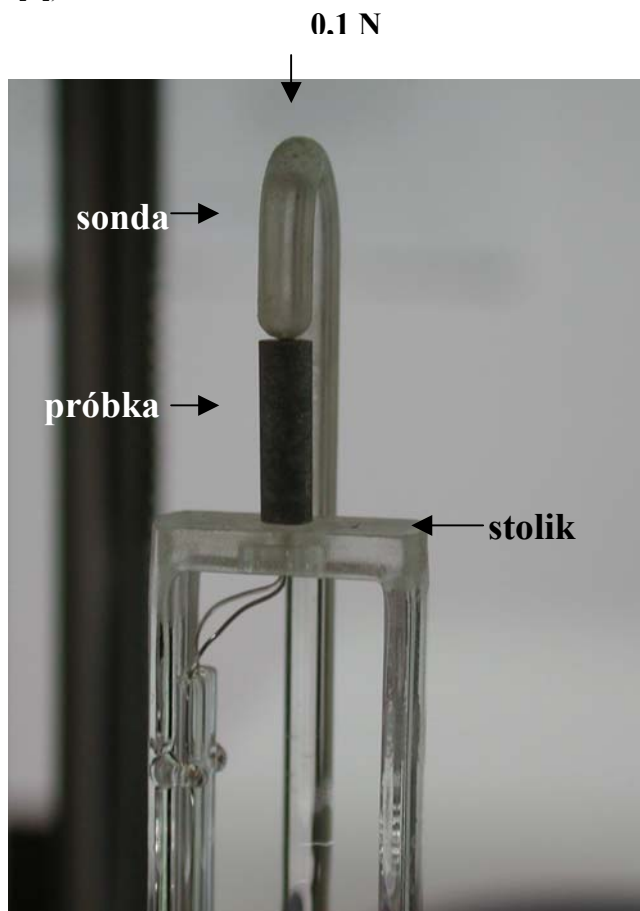
Rozwiązań konstrukcyjnych dylatometrów jest wiele. Do najistotniejszych grup należą dylatometry różnicowe (pomiar polega na porównaniu zmian długości badanej próbki z wzorcem o znanym współczynniku rozszerzalności cieplnej) oraz bezpośrednie (nie stosuje się dla nich wzorca). Istotną cechą konstrukcyjną jest też to, czy badana próbka jest ustawiana poziomo, czy pionowo.

Istnieje też odmiana dylatometrii objętościowej, która polega na pomiarze zmian objętości materiałów w funkcji temperatury lub czasu. Ma ona głównie zastosowanie do analizy materiałów proszkowych.

Analiza termomechaniczna prowadzona jest w podobny sposób jak dylatometria, jednak podczas pomiaru na próbkę wywierany jest nacisk stały w czasie. Wielkość siły nacisku jest na tyle duża, że wpływa ona na zmiany wymiarów próbki, przynajmniej w pewnym zakresie temperatur. W trakcie pomiaru TMA próbka może być rozciągana, ściskana, zginana lub ścinana. Istotny jest kształt elementu aparatu wywierającego nacisk na próbkę. W większości przypadków jest to jednocześnie sonda pomiarowa, określająca zmiany długości próbki. Może być ona płaska, półkolistą lub zastrzoną – wtedy umożliwia pomiary penetracyjne, np. mięknięcia cienkich warstw zewnętrznych.



Rys. 1. Schematyczny przebieg zmian wymiarów materiału w funkcji temperatury w zależności od techniki badań (na podstawie [1]).



Rys. 2. Układ pomiarowy analizatora TMA z próbką.

Dynamiczna analiza termomechaniczna polega na pomiarze reakcji próbki na zmieniającą się periodycznie siłę. Również w tym przypadku, w trakcie pomiaru próbka może być periodycznie ściskana, rozciągana, ścinana lub zginana. Wynikiem pomiarów DLTMA jest m.in. zależność modułu Younga od temperatury. Zmiany modułu Younga określa się na podstawie analizy obwiedni wykresu zmian wymiarów próbki w funkcji temperatury, uzyskanego w trakcie cyklicznego obciążania próbki.

Schematyczny przebieg zmian wymiarów materiału w funkcji temperatury w zależności od techniki badań przedstawia rys. 1.

Współczesne aparaty do analizy termomechanicznej są bardzo czułe. Producenci deklarują rozdzielczość na poziomie nawet kilku nanometrów. Pozwala to śledzić nie tylko przemiany, które związane są z trwałą zmianą objętości (np. martenzytyczną czy uporządkowanie) ale również wszystkie te, którym w wyniku wydzielania lub pochłaniania ciepła towarzyszy chwilowa zmiana objętości. Szczególnie ważnym czynnikiem zewnętrznym przy tak dokładnych pomiarach jest dążenie do eliminacji drgań układu pomiarowego.

W pracy przedstawiono analizę zmian współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej  $\alpha$  w funkcji temperatury, dla różnych materiałów, w których zachodzą różne procesy strukturalne.

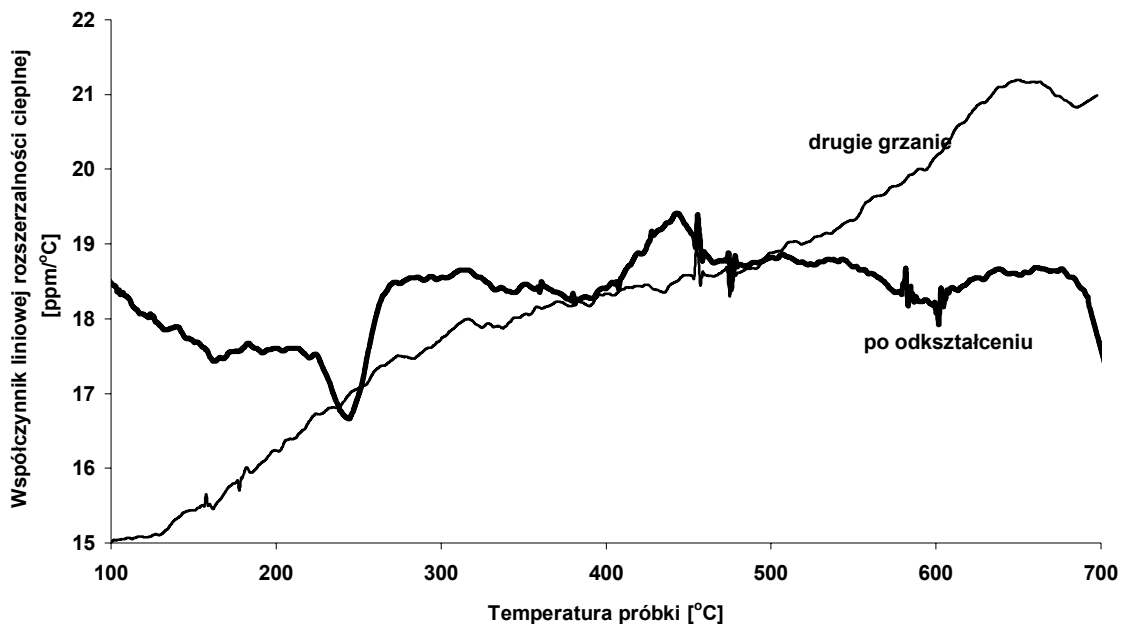
### 3. MATERIAŁY I METODA BADAŃ

Badania prowadzono na technicznej czystości metalach: Cu, Al. i na przemysłowych stopach CuZnPb, CuNiAl, AlMgSi i CuAlFeMn. Warunki przygotowania (wstępnej obróbki cieplnej lub plastycznej) podano w rozdziale 3.

Do badań zastosowano analizator termomechaniczny TMA/SDTA 840 firmy Mettler Toledo, umożliwiający pomiary z siłą docisku w zakresie  $0 \div 1,5$  N o wartości stałej lub zmiennej w czasie. We wszystkich pomiarach stały nacisk o wartości 0,1 N wywierany był przez sondę pomiarową wykonaną ze szkła kwarcowego. Końcówka sondy miała kształt części czaszy kulistej o średnicy 3 mm. Próbka o średnicy ok. 3 mm i długości ok. 10 mm, w trakcie pomiaru stała pionowo na stoliku pomiarowym, również kwarcowym. Badania prowadzono przy stałej szybkości nagrzewania lub chłodzenia w zakresie od  $30^{\circ}\text{C}$  do  $1100^{\circ}\text{C}$ , w atmosferze argonu. Rysunek 2 przedstawia komorę pomiarową aparatu TMA/SDTA 840 z próbką.

#### 4. ANALIZA I Dyskusja Wyników

Wykresy 3 do 6 przedstawiają przykłady analizy termomechanicznej próbek z miedzi i aluminium odkształconych plastycznie na zimno.

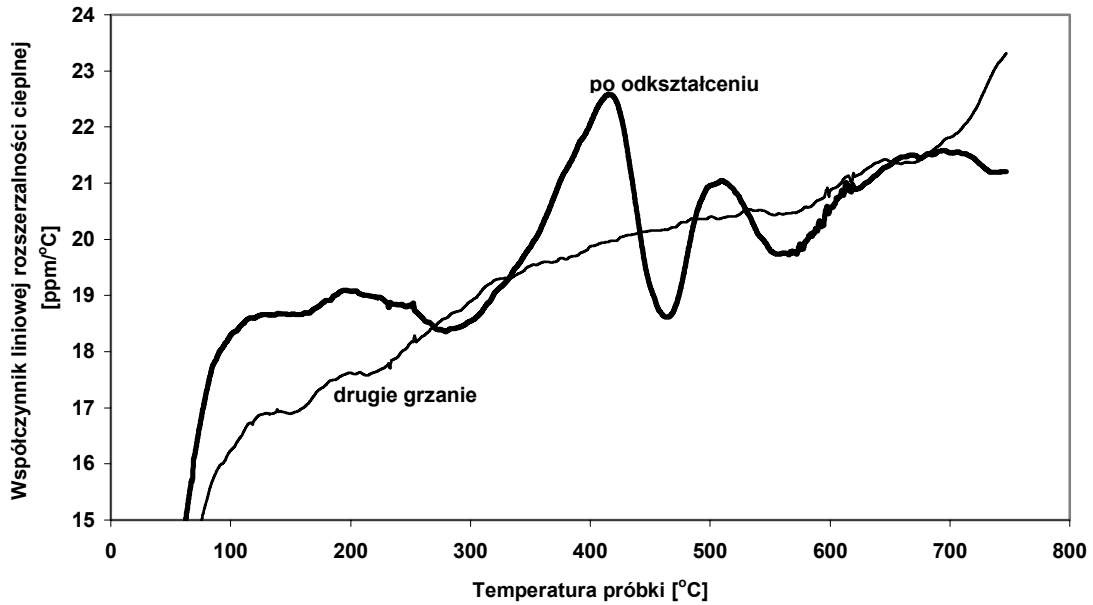


Rys. 3. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej polikrystalicznej miedzi nagrzewanej z szybkością 12 stopni na minutę po ciągnięciu ze średnicy 8mm na 2mm oraz po rekrytalizacji

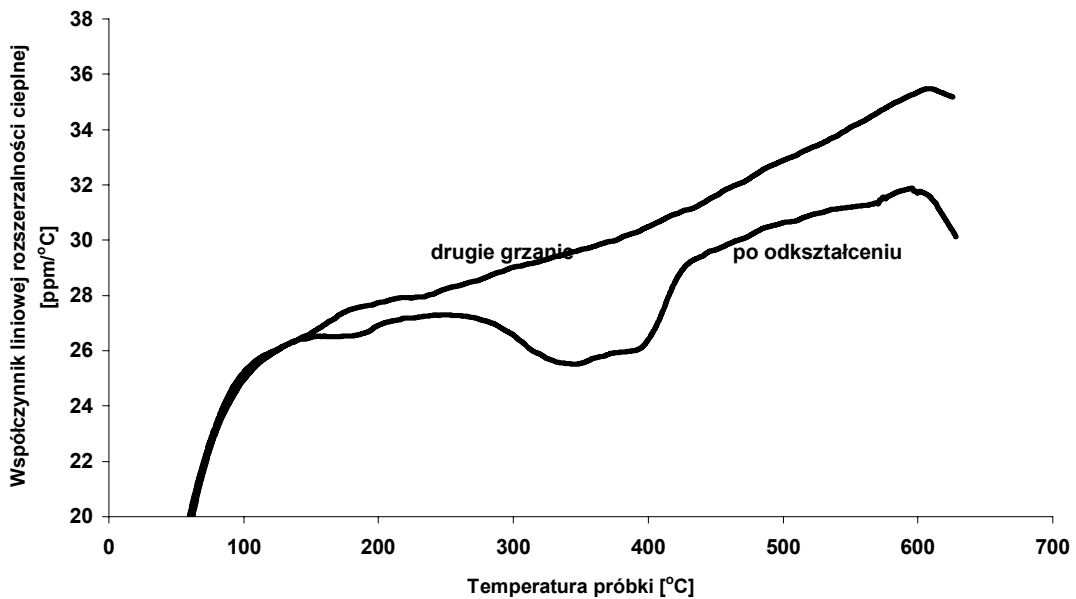
Rysunek 3 pokazuje porównanie zachowania się materiału odkształconego plastycznie (drut miedziany po ciągnięciu ze średnicy 8mm na 2mm) i zrekrystalizowanego, w trakcie nagrzewania z szybkością 12 stopni na minutę. W materiale odkształconym w zakresie do 250°C obserwuje się dwuetapowy spadek współczynnika rozszerzalności cieplnej  $\alpha$ . W zakresie od 250°C do 400°C współczynnik jest stały, po czym rozpoczyna się jego wzrost, a następnie spadek. Wartość współczynnika jest dodatnia, waha się w zakresie 16,5 do 19,5 ppm/°C. Natomiast w trakcie drugiego nagrzewania (czyli po rekrystalizacji) występuje ciągły wzrost współczynnika, od 15 ppm/°C w 100°C do 21,5 ppm/°C w 650°C. Spadek współczynnika w pewnym zakresie temperatury oznacza okresowe, wolniejsze rozszerzanie się próbki. Natomiast wzrost współczynnika świadczy o przyspieszeniu rozszerzania się próbki ze wzrostem temperatury. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej w funkcji temperatury pokazują więc zmiany tempa rozszerzania się próbek.

Proces odbudowy struktury materiału odkształconego jest wieloetapowy, składa się z kilku procesów elementarnych. Jak wynika z rysunku 3 procesy te w różny sposób wpływają na wymiary próbki, co predysponuje TMA nie tylko do analizy skutków, ale i precyzyjnego śledzenia przebiegu zdrowienia i rekrystalizacji.

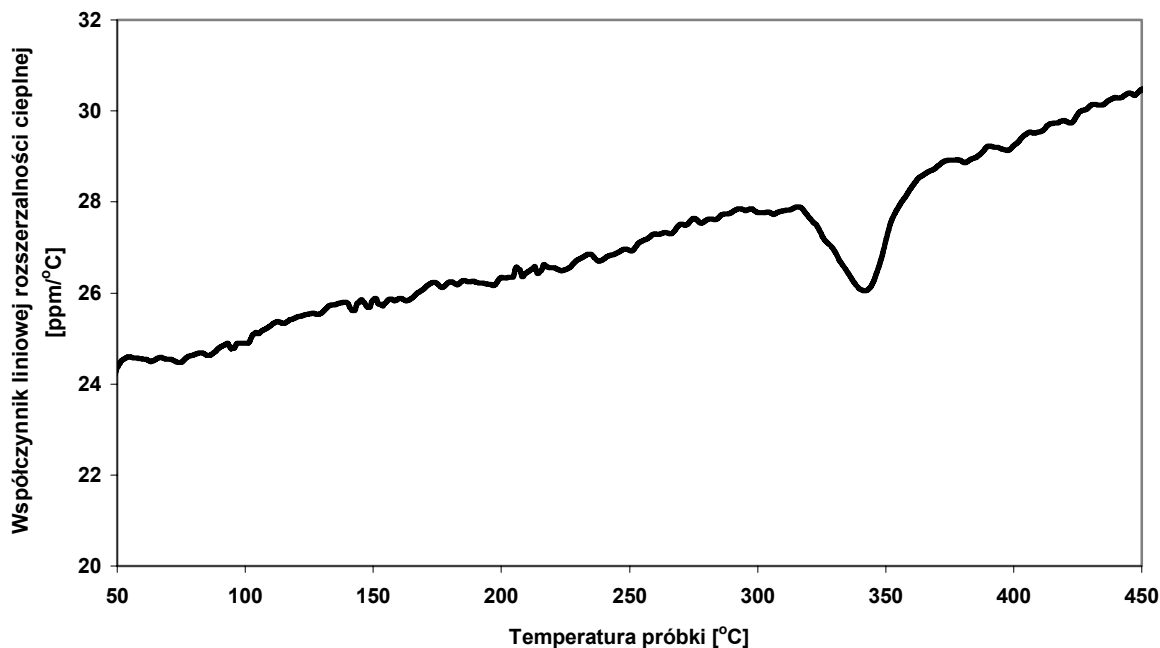
Rysunek 4 przedstawia zmiany współczynnika  $\alpha$  monokryształu miedzi odkształconego na zimno 30%. Występują wyraźne różnice w przebiegu i wartościach współczynnika  $\alpha$ , w porównaniu z materiałem polikrystalicznym. Zagadnienie rekrystalizacji monokryształów, ze względu na zależność od wielu czynników, nie będzie tutaj rozwijane.



Rys. 4. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej monokrystalicznej miedzi nagrzewanej z szybkością 5 stopni na minutę po odkształceniu 30% oraz po rekrytalizacji.



Rys. 5. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej polikrystalicznego aluminium nagrzewanego z szybkością 15 stopni na minutę po odkształceniu 68% oraz po rekrytalizacji.



Rys. 6. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej polikrystalicznego aluminium nagrzewanego z szybkością 5 stopni na minutę po ciągnięciu ze średnicy 9mm na 3mm.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono analizę procesu rekrytalizacji aluminium polikrystalicznego, grzanego po walcowaniu gniotem 68% (rys. 5) oraz po ciągnięciu ze średnicy 9 mm na 3 mm (rys. 6). Próby przeprowadzono przy prędkościach grzania odpowiednio 15 i 5 stopni na minutę. Przebieg zmian współczynnika  $\alpha$  jest inny niż w przypadku miedzi. Przede wszystkim nie obserwuje się gwałtownego wzrostu współczynnika na żadnym etapie odnowy struktury. Krzywe TMA umożliwiają jednoznacznie wyznaczenie temperatury początku i końca procesów strukturalnych. Do identyfikacji tych procesów należy stosować inne metody badawcze.

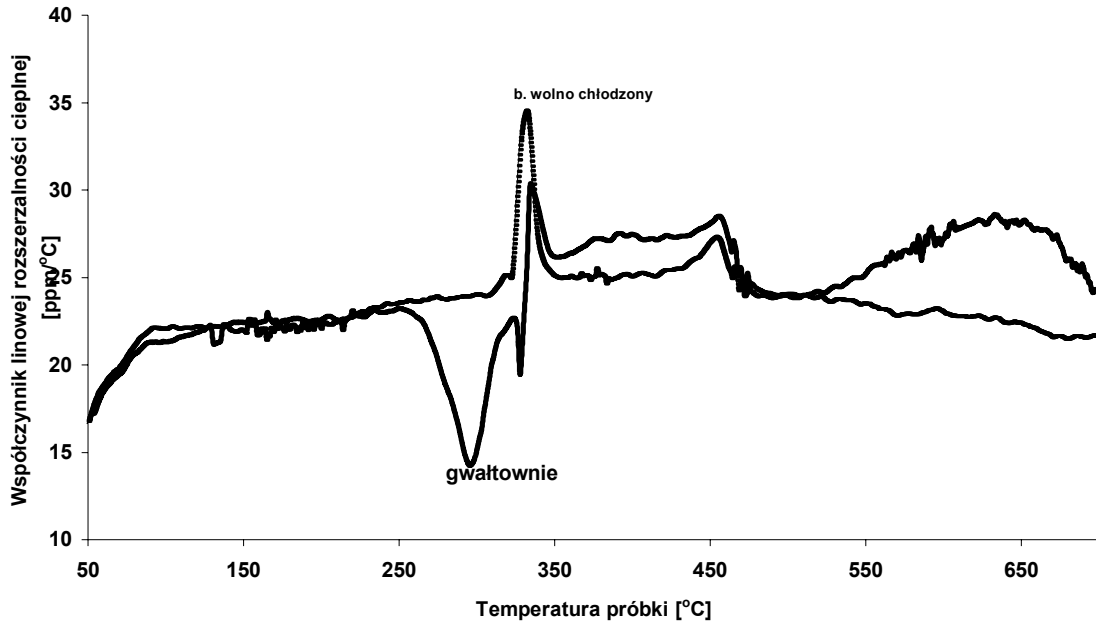
Procesy zdrowienia i rekrytalizacji zależą od bardzo wielu czynników: rodzaju i czystości materiału, wielkości ziarna, sposobu i wielkości odkształcenia, warunków rekrytalizacji. Analizując zdrowienie i rekrytalizację na podstawie krzywych TMA należy brać pod uwagę stosowaną szybkość nagrzewania. Ze względu na dyfuzyjny charakter



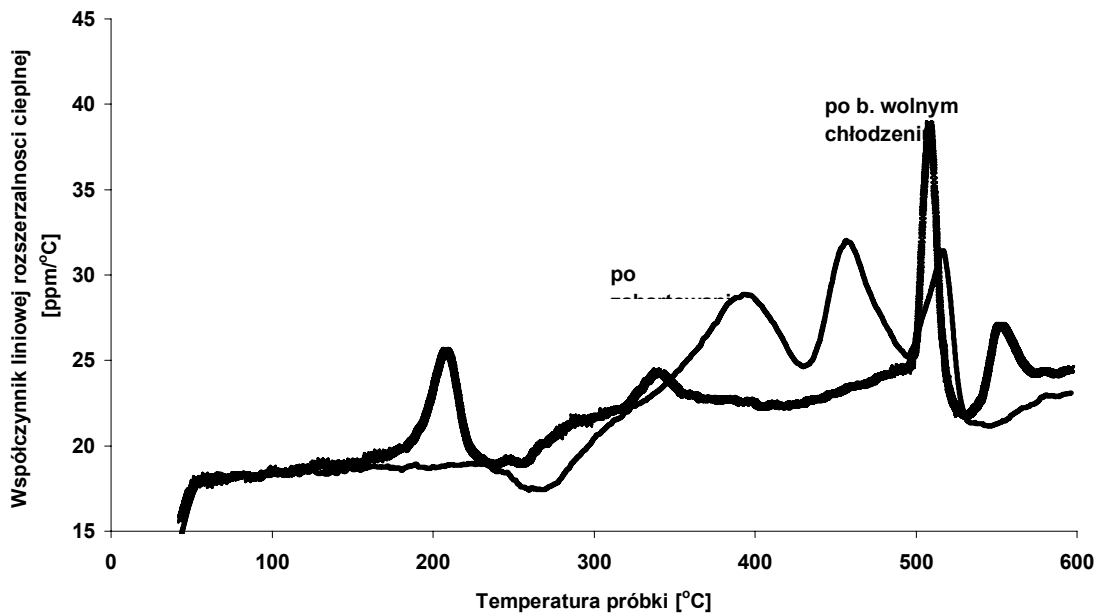
wszystkich elementarnych procesów zachodzących w trakcie zdrowienia i rekrytalizacji są one zależne od temperatury, ale i od czasu. Krzywe zmian współczynnika rozszerzalności pozwalają określić zakresy temperatur występowania poszczególnych zjawisk fizycznych, ich zależność od warunków materiałowych i warunków prowadzenia rekrytalizacji. Dostarczają ponadto informacji na temat ważnej użytkowo cechy materiałowej jaką jest zmiana wymiarów próbki. Może to mieć bardzo duże znaczenie np. przy projektowaniu ciągów technologicznych zawierających etapy międzyoperacyjnego wyżarzania.

Przykład zastosowania TMA do analizy innych przemian prezentuje rys . 7. Mosiądz ołowiowy wygrzewany był w temperaturze 800°C i następnie gwałtownie oraz bardzo wolno chłodzony do temperatury otoczenia. Po takiej obróbce próbki nagrzewano w analizatorze termomechanicznym z prędkością 10 stopni na minutę. W próbce wstępnie wolno studzonej, w trakcie nagrzewania, w temperaturze ok. 327°C występuje pik współczynnika rozszerzalności spowodowany topieniem się ołowiu występującego w postaci nierozpuszczonej w strukturze mosiądzu. Na krzywej materiału szybko chłodzonego pik ten jest maskowany przez inny efekt, wywołany przez przemianę prowadzącą do gwałtownego, chwilowego spadku współczynnika  $\alpha$ . Analizując przemiany z zastosowaniem TMA, należy mieć na uwadze, że zmiany  $\alpha$  w funkcji temperatury mogą być wypadkową wielu procesów strukturalnych zachodzących równocześnie.

Potwierdza to rysunek 8, przedstawiający wyniki analizy stopu CuAl10Fe3Mn2, obrobionego wstępnie podobnie jak opisywany wcześniej mosiądz. Ze względu na ogromne skomplikowanie krzywych, bez znajomości budowy strukturalnej i możliwych przemian zachodzących w takich stopach jak CuAlFeMn, nie jest możliwa analiza zmian współczynnika  $\alpha$ . Jeżeli ma się do czynienia z materiałem nieznanym, niezbędne jest zastosowanie innych technik badawczych, które pomogły by w analizie przemian w trakcie nagrzewania.



Rys. 7. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej mosiądzu ołowiowego nagrzewanego z szybkością 15 stopni na minutę po gwałtownym oraz bardzo wolnym ostudzeniu z 800°C.



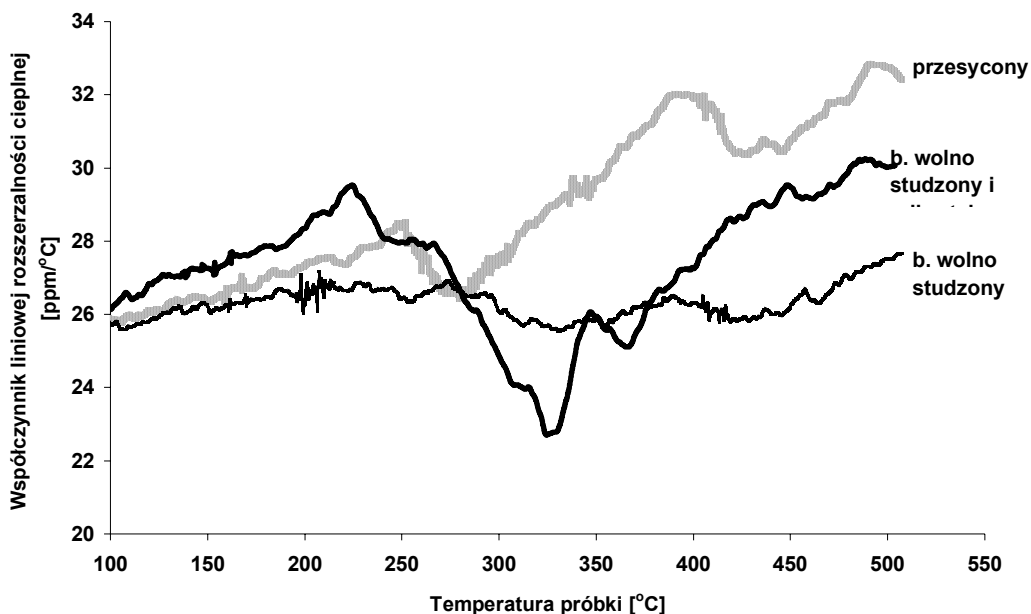
Rys. 8. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej brązu aluminiowego nagrzewanego z szybkością 15 stopni na minutę po gwałtownym oraz bardzo wolnym ostudzeniu z 1000°C.

Dla podobnych przypadków jak brązy aluminiowe rozsądne wydaje się równoległe prowadzenie badań strukturalnych i rentgenowskiej analizy fazowej po każdym etapie przemian, wyznaczonym na podstawie analizy termomechanicznej.

Jest oczywiste, że wartość współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej w pewnym zakresie temperatur zależy od stanu materiału. W przypadku stopów umacnianych wydzieleniowo, wartość współczynnika będzie inna dla stanu przesyconego, a inna dla stanu starzonego czy przestarzonego. Wartość współczynnika zmienia się również w trakcie procesu starzenia i jego zmiany mogą służyć do śledzenia przebiegu procesu wydzielenia faz umacniających. Przykłady zastosowania TMA do analizy procesów wydzielenia w stopach miedzi przedstawiają rys. 9 i 10, a w stopach aluminium – rys. 11.

Rys. 9. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej stopu CuNi14Al3 nagrzewanego z szybkością 10 stopni na minutę po przesyconiu z 950°C.

Rys. 10. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej stopu CuNi10Al3 chłodzonego z szybkością 10 stopni na minutę.



Rys. 11. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej stopu AlMg0.5Si0.5 nagrzewanego z szybkością 5 stopni na minutę po przesyleniu z 540°C, po wolnym studzeniu z 540°C oraz po wolnym studzeniu i odkształceniu plastycznym na zimno.

Stop CuNi14Al3 umacnia się intensywnie dzięki powstawaniu w trakcie starzenia wydzieleni fazy umacniającej Ni<sub>3</sub>Al [2]. Zakresowi intensywnego wydzielenia tej fazy towarzyszy spadek współczynnika rozszerzalności (rys. 9). Wzrost temperatury powyżej 500°C powoduje rozrost i koagulację wydzieleni. Temu etapowi przemian towarzyszy znaczny wzrost współczynnika. Powyżej 800°C obserwuje się gwałtowny spadek  $\alpha$ , co jest związane z rozpuszczeniem się wydzieleni – materiał przechodzi do struktury jednofazowej. Minimalną temperaturę stabilności roztworu stałego granicznego można również określić poprzez studzenie materiału od zakresu, gdzie roztwór jest w równowadze. Na rys. 10 przedstawiono zmiany współczynnika  $\alpha$  w trakcie studzenia stopu CuNi10Al3 od 1000°C. Gwałtowny wzrost współczynnika w temperaturze ok. 780°C odpowiada początkowi wydzielenia faz, czyli oznacza temperaturę linii *solvus*. Z dotychczas przeprowadzonych badań wynika, że w różnych materiałach w różny sposób zmienia się współczynnik  $\alpha$  w wyniku procesu wydzielenia. To jak zachowa się współczynnik zależy m.in. od sposobu wydzielenia, od różnicy parametrów sieciowych osnowy i wydzieleni, od kształtu, ilości i wielkości powstających cząstek.

Przebieg wydzielenia w stopach AlMgSi jest wieloetapowy. Silnie zależy też od stanu początkowego materiału. Rysunek 11 przedstawia wyniki analizy TMA stopu EN AW 6101 w różnym stanie początkowym. Badane stopy różniły się budową fazową i wielkością odkształcenia. W przypadku każdego materiału przebieg zmian współczynnika  $\alpha$  z temperaturą jest inny. Największe różnice w przebiegu i wielkościach współczynnika występują w temperaturze powyżej 250°C, to jest na etapie rozrostu wydzieleni lub

rekrytalizacji. Przedstawione wyniki sugerują przydatność TMA do analizy stanu materiału. Materiały ze stabilną budową fazową (starzone, lub przestarzone) charakteryzują się mniejszymi zmianami współczynnika rozszerzalności z temperaturą.

#### PODSUMOWANIE

Zastosowania analizy termomechanicznej są różnorodne. Przedstawiona w tej części opracowania analiza zmian współczynnika rozszerzalności cieplnej nie wyczerpuje wszystkich możliwości tej techniki. Do tej pory stosowano często analizę dylatometryczną do badania przemian fazowych w stalach. Postęp techniczny, wprowadzanie nowych rozwiązań aparaturowych poprawiających czułość, otwiera przed analizą termomechaniczną pola nowych zastosowań i czyni ją coraz bardziej użyteczną.

Zaprezentowane przykłady zostały tak dobrane, aby podkreślić wszechstronne zastosowanie TMA w analizie różnych materiałów i różnych przemian. TMA może być wykorzystywana zarówno w praktyce przemysłowej, jak i laboratoryjnej. Dostarcza informacji użytkowych (wartość współczynnika rozszerzalności w określonych warunkach, lub jego zmiany z temperaturą). Jest ponadto bardzo czułym narzędziem umożliwiającym precyzyjną analizę przemian w metalach i stopach. Umożliwia symulowanie w laboratorium przebiegów temperaturowych, jakim jest poddawany materiał w warunkach przemysłowych.

Analiza TMA uzupełnia się znakomicie z badaniami kalorymetrycznymi. Badany materiał można poddać w DSC i TMA takim samym zabiegom cieplnym, a uzyskane wyniki stanowią zestaw danych opisujących różne cechy materiału lub przemian w min występujących.

#### LITERATURA DO CZ. 3.

[1] Widmann G.: Interpreting TMA curves, User Com, 2, 2001

[2] Sierpiński Z.: Praca Doktorska, AGH Kraków 1998