

# Könyöksajtolt réz átalakulási kinetikájának vizsgálata

## Recrystallization transformation kinetics of ECAP processed copper

Fejes Gergő Richárd, Gonda Viktor

Óbudai Egyetem, Bánki Donát Gépész és Biztonságtechnikai Mérnöki Kar  
1081 Budapest, Népszínház utca 8.

[fejesgergorichard@gmail.com](mailto:fejesgergorichard@gmail.com), [gonda.viktor@bgk.uni-obuda.hu](mailto:gonda.viktor@bgk.uni-obuda.hu)

**Összefoglalás** — Könyöksajtolással nagy mértékű alakváltozás vihető a fémes anyagokba, ezáltal jelentősen javítva azok szilárdsági tulajdonságait. A jelentős képlékeny alakítás hatására az újrakristályosodási hőmérséklet alacsony, tiszta fémek esetében az átalakulás akár szobahőmérsékleten is megkezdődhet. A könyöksajtoló anyagok termikus viselkedése kaloriméteres mérésekkel vizsgálható, pl. differenciális pásztázó kaloriméterrel (DSC). Az újrakristályosodás kinetikájának jellemzésére az egyik leggyakrabban használt modell az Avrami egyenlet. Ez a modell alkalmazható állandó hőmérsékleten végbemenő átalakulások jellemzésére, azonban kiterjeszhető lineáris hevítés esetére is. Egy korábbi tanulmányban megvizsgáltuk a DSC mérési adatok feldolgozását. Kifejlesztésre került egy MATLAB rutin, ami bővíthető oly módon, hogy képes legyen kinyerni az újrakristályosodás kinetikáját a DSC mérések adataiból.

Jelen tanulmányban szobahőmérsékleten könyöksajtoló réz próbatestek átalakulási kinetikafüggvényét vizsgáljuk. A próbatestek egyszerű könyöksajtoláson estek át 110°-os csatornaszögű szerszámban. A könyöksajtoló munkadarabokat DSC mérésnek vetettük alá és kinyertük az átalakulási kinetikára vonatkozó adatokat. Bemutatásra kerülnek a Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami egyenlet illesztésének eredményei és a paraméterek meghatározása.

**Kulcsszavak:** könyöksajtolás, újrakristályosodás, kinetika, réz, DSC

**Abstract** — By equal channel angular pressing (ECAP), large deformation can be applied to the metallic materials, hence large strengthening can be achieved. Due to the severe plastic deformation, the recrystallization temperature is low, therefore especially for pure metals, the transformation might be initiated at room temperature. The thermal behavior during recrystallization of the ECAP processed materials can be examined by calorimetric measurements, eg. differential scanning calorimetry (DSC). Avrami's model is one of the most commonly used models for describing the recrystallization kinetics. This model can be used to describe isothermal transformations, and can further be extended for linear and arbitrary heating. In a former study, the processing of DSC measurement data were examined. A MATLAB routine was developed which can be updated in a way that it will be able to extract the data of the

transformation kinetics for recrystallization from the DSC measurements.

In this study, the transformation kinetics equation was analyzed for copper samples processed by ECAP at room temperature. The angle of the extrusion channel was 110° and the samples were pressed once. We executed DSC measurements on the processed samples and gathered the transformation kinetics data. Results are shown for the fitting of the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami equation and the determination of its parameters.

**Keywords:** ECAP, recrystallization, kinetics, copper, DSC

### 1 BEVEZETÉS

Könyöksajtolással nagymértékű alakváltozás hozható létre, melynek következménye a jelentős mértékű szilárdságnövekedés. Ugyanakkor az intenzív képlékeny alakítás hatására az újrakristályosodási hőmérséklet lecsökken, nagy tisztaságú fémekben a tárolt energia hatására az átalakulás akár szobahőmérsékleten is megkezdődik. A könyöksajtoló anyag termikus viselkedése, újrakristályosodása több módszerrel, (pl. keménységméréssel, kaloriméteres vizsgálattal vagy éppen a vezetőképesség mérésével) vizsgálható. Az újrakristályosodás kinetikájának leírására az egyik leggyakrabban alkalmazott modell az Avrami-egyenlet. Ez a modell használható állandó hőmérsékleten végbemenő átalakulások jellemzésére, valamint kiterjeszhető változó hőmérsékletű hőkezelésre is.

Egy korábbi dolgozatban bemutattuk a DSC mérések adatsorainak kiértékelési módjait [1]. Készült egy MATLAB-ban írt saját kiértékelő rutin, amely kiegészíthető oly módon, hogy az átalakulási kinetikáját kinyerhessük a DSC mérések során kapott adatsorból.

Jelen munka során egyszerűen könyöksajtoló réz próbatestek átalakulási kinetikafüggvényét vizsgáljuk. A könyöksajtolást szobahőmérsékleten végeztük el 110°-os csatornaszögű szerszámban. A könyöksajtoló próbatesteken DSC méréseket végeztünk, amelyből többek közt meghatároztuk az átalakult hányad görbéket a hőmérséklet (ill. idő) függvényében. Az így kapott adatsorokra pedig elvégeztük a Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami egyenlet illesztését, ezáltal meghatározva a modell paramétereit.

A célkitűzések ismertetése után röviden bemutatásra kerül az újrakristályosodás anyagszerkezeti háttere, valamint az újrakristályosodás kinetikáját leíró modellek izotermás esetre, illetve lineáris hevítés esetére. Ezután bemutatásra kerülnek az elvégzett alakítási, könyöksajtolási kísérletek, majd az újrakristályosító hőkezelés a DSC berendezésben. Az alakítást minden esetben két próbatesten végeztük el, melyekből négy-négy mintát vettünk ki a hőkezeléshez a különböző hevítési sebességekhez; ezekből a felvett adatsorok ellenőrzését követően összesen 8 sikeres átalakulási hányad görbét határoztunk meg. Ezekre a görbékre elvégeztük az Avrami egyenlet nem-lineáris függvényillesztését, ezáltal meghatározva annak paramétereit.

## 2 CÉLKITŰZÉSEK

A munkánk célja a szobahőmérsékleten egyszer könyöksajtoló réz próbatestek termikus viselkedésének feltárása, a könyöksajtolás újrakristályosodására gyakorolt hatásának, az újrakristályosodás kinetikájának meghatározása. Ehhez a következő feladatokat határoztuk meg:

1. Lágyított állapotú elektrolitréz egyszeri könyöksajtolása 110°-os szerszámban szobahőmérsékleten.
2. A könyöksajtoló darabokból céltudatosan kimunkált próbatesteken kaloriméteres mérések elvégzése 5, 10, 20 és 50°C/min állandó hevítési sebesség mellett az újrakristályosodási hőmérséklet fölé fűtve valamennyi próbatestre.
3. A kiértékelt mérési adatokból az újrakristályosodási csúcshőmérséklet, a tárolt energiák, valamint az átalakulást megindító aktivációs energiák meghatározása Kissinger-módszerrel.
4. A korábban készített, saját MATLAB kiértékelő rutin kiegészítése oly módon, hogy az átalakulás kinetikáját is vizsgálni tudjuk a mért adatsorokkal.
5. Az újrakristályosodott térfogathányad idő- és hőmérsékletfüggését leíró Avrami-egyenlet paramétereinek meghatározása függvényillesztéssel valamennyi rendelkezésre álló adatsorra.
6. Az illesztéssel kapott adatok elemzése, kiértékelése.

## 3 AZ ÚJRAKRISTÁLYOSODÁS KINETIKÁJA

### 3.1 Az újrakristályosodás mechanizmusa

A polikristályos fémekben az alakítás hatására a két dimenziós kristályhibák (diszlokációk) száma megnő, ún. diszlokációsűrűség növekedés jön létre [2]. Bizonyos mennyiségű energia eltárolódik ezekben a kristályhibákban [3]. Felmerül a kérdés, hogy miért képesek a fémek ebben az állapotukban megmaradni, és hogy az egyensúlyra törekvés miért nem téríti vissza azokat a kisebb energiájú, lágy állapotba. Ezen kérdés megválaszolásához számításba kell vennünk az atomok kölcsönös helyzete és energiája közti összefüggést. Valamennyi fémkristály atomjainak, akkor a legkisebb az energiája, ha pontosan a rácsszerkezet által megkívánt távolságra vannak egymástól. Ha az atomok távolsága ettől eltérő, azaz pl. kristályhibát tartalmaz egy kristallit, akkor energiatöbbletről beszélhetünk. Az atomok energiája akkor a legnagyobb, ha ez a távolság, a rácsszerkezet által előírt távolságnak a töredéke. Ha egy kristályrácsba tartozó atom a helyét megváltoztatja, akkor át kell jutnia a legnagyobb energiájú

„energiahegyen”, amit energiaközléssel (hevítéssel) segíthetünk elő. Azt az energiamennyiséget, amely a kristályok rácsában az atomok, illetve kristályhibák helyváltoztatásának, helycseréjének és általában azok vándorlásának (diffundálásának) megindításához szükségesek, aktiválási energiának nevezzük.

Alakított fémekben az ilyen folyamatok legalább mintegy 0,4 homológ hőmérsékleten mennek végbe számottevő sebességgel. Ez azt jelenti, hogy a keményedés következményei csak a kb. 400°C-nál alacsonyabb olvadáspontú fémekben tűnhetnek el szobahőmérsékleten. Az ennél magasabb olvadáspontúak esetében, már csupán izzítással idézhetjük elő a diffúziós jelenségeket.

Amint a hőmérséklet eléri azt a határt, amelyen túl már az atomok helyváltoztatása lehetséges lesz, sorban a következő jelenségek játszódnak le az alakított fémekben [4]:

1. megújulás,
2. poligonizálódás és szubkristályok képződése,
3. újrakristályosodás,
4. szemcsedurulás (esetleg szekunder újrakristályosodás).

Hevítés hatására a korábbi alakítás során keletkezett üres rácshelyek túlnyomó része megsemmisül, számuk lecsökken. A diszlokációk így már mozgásképesek lesznek, az ellentétes előjelűek (Burgers-vektor) kioltják egymást, ezáltal számuk szintén csökken [5]. Az azonos előjelű diszlokációk sorokba rendeződnek, így a szemcsén belül szubhálókat hoznak létre. Ezen folyamatok azt eredményezik, hogy kis mértékben csökken a szilárdság, és javul az alakváltozóképeség, vezetőképesség, de az alakítás előtti egyensúlyi állapotot még nem éri el az anyag.

Az izzítás hőmérsékletének emelésével a szubszemcsékből új szemcsék fejlődnek. Az új kristálycsírák addig növekednek, míg a szomszédos kristályok egymással nem érintkeznek. Ezen folyamat során teljesen új kristallitok keletkeznek [6]. Az újrakristályosodás és a vele járó mechanikai lágyulás a maradó alakváltozás következményeit a deformált fémekben teljesen megsemmisíti, ezáltal az alakítás előtti, egyensúlyi állapotot eredményezve.

Ha a fémeket az újrakristályosodás befejeztével továbbra is hűn tartjuk, vagy tovább hevítjük, szekunder újrakristályosodás következhet be, melynek során az új szemcsék magukba olvasztják szomszédjaikat, ezáltal szemcsedurulást eredményezve.

### 3.2 Az Avrami-egyenlet

A fázisátalakulások az anyagtudomány egyik legfontosabb témái közé tartoznak. A folyékony halmazállapotú anyagok megszilárdulása és a szilárd halmazállapotú anyagok átalakulása általában csírák képződésével és azok növekedésével jár. Az újrakristályosodás kinetikájának leírására az egyik leggyakrabban alkalmazott modell az Avrami-egyenlet. Ez a modell használható állandó hőmérsékleten végbemenő átalakulások jellemzésére, valamint kiterjeszhető lineáris hevítésre is. Az alapegyenletet ismerhetjük még Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) egyenletként is [7–9]. Ezt az egyenletet Melvin Avrami publikálta 1939 és 1941 között a *Journal of Chemical Physics* folyóiratban.

A KJMA modell állandó hőmérsékleti körülmények között megoldható, ha azt feltételezzük, hogy a

csíráképződési és növekedési sebességek az időtől függenek:

$$\alpha = 1 - \exp[-(kt)^{m+1}] \quad (1)$$

ahol  $\alpha$  az átalakult hányad,  $k$  az általános sebességállandó, amely a hőmérséklettől függ,  $m + 1$  az Avrami kitevő és  $t$  az idő. Az (1) egyenlet nem más, mint a Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami összefüggés. Az (1) egyenlet deriválása a közismert JMA sebesség egyenlethez vezet:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (m + 1)k(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{m}{m+1}} \quad (2)$$

Habár ez az egyenlet az állandó hőmérsékleten végbemenő átalakulások jellemzésének megoldásából – vö. (1) egyenlet – származik, alapjául szolgál a változó hőmérsékletű kísérletek elemzéséhez is. Ennek az az oka, hogy az átalakulás sebessége látszólag csak a hőmérséklet és az átalakult hányad függvénye. Több szerző is kiemelte, hogy a KJMA sebességegyenlet helyességétől függetlenül, számos analitikai megoldás alapjául szolgált. A széles körben elterjedt Kissinger-módszer bármely KJMA sebességegyenlet által leírt átalakulás esetén alkalmazható [10]. Az a tapasztalat, hogy más, pontos módszerekkel összevetve, nagyon közeli eredményeket kaphatunk a KJMA sebességegyenlet használatkor. Az általam bemutatott megoldással tehát jó közelítésű megoldást kaphatunk az egyenlethez.

### 3.3 Izotermikus eseteket leíró KJMA sebesség egyenlet

Avrami a következő összefüggést írta fel azon átalakulások jellemzésére, amelyek csíráképződéssel és növekedéssel járnak, feltételezve, hogy az új fázis csírái a térben véletlenszerűen helyezkednek el:

$$\alpha = 1 - \exp[-\alpha_{ex}] \quad (3)$$

ahol  $\alpha_{ex}$  a kiterjesztett átalakult hányad, vagyis az az átalakult hányad, amely akkor lesz jelen, ha a csírák fedésben vannak egymással kölcsönös beavatkozás nélkül.

$$\alpha_{ex}(t) = \int_0^t N(\tau)v(\tau, t)d\tau \quad (4)$$

ahol  $N$  a csíráképződési sebessége és  $v(\tau, t)$  a  $\tau$  időpontban keletkezett csíra által  $t$  időpontot elérve átalakult hányad térfogata, mely az alábbi alakban írható fel:

$$v(\tau, t) = \sigma \left( \int_{\tau}^t G(z)dz \right)^m \quad (5)$$

ahol  $\sigma$  egy alaktényező,  $G$  a növekedés sebessége és  $m$  a növekedés mechanizmusától függ (háromdimenziós növekedés esetén  $m = 3$ ).

A (3-5) egyenletek alapján felírható a KJMA összefüggés általános sebességállandója:

$$k = \left( \frac{\sigma N G^m}{m+1} \right)^{\frac{1}{m+1}} \quad (6)$$

A legtöbb gyakorlati esetben feltételezhető  $N$  és  $G$  Arrhenius-i sebességfüggése [11–12]

$$N = N_0 \exp\left(\frac{-E_N}{K_B T}\right) \text{ és } G = G_0 \exp\left(\frac{-E_G}{K_B T}\right) \quad (7)$$

ahol  $E_N$  és  $E_G$  rendre a csíráképződés és a növekedés aktivációs energiái,  $K_B$  pedig a Boltzmann-állandó. A (7) egyenlet (6)-ba való beillesztésével a következő összefüggést kapjuk [13]:

$$k_0 = \left( \frac{\sigma N_0 G_0^m}{m+1} \right)^{\frac{1}{m+1}} \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) \quad (8)$$

ahol  $E$  az összesített aktivációs energia:

$$E = \frac{E_N + m E_G}{m+1} \quad (9)$$

### 3.4 A KJMA egyenlet megoldása nem izotermikus esetben

Ugyan a nem izotermikus kísérletek bármely tetszőleges hőmérséklettörténetet felhasználhatnak, a termikus elemzések céljából végzett kísérletek nagy többsége – az általam végzett méréseket is beleértve – állandó hevítési sebességen megy végbe.

Esetünkben általános esetről beszélhetünk, amely azt jelenti, hogy a csíráképződés és a csírák növekedéséhez szükséges aktivációs energia nem egyenlő nagyságú. Ebben az esetben az átalakult hányadot leíró egyenlet a következőképp alakul:

$$\alpha = 1 - \exp\left\{-\left[k_0 C \frac{E}{\beta K_B} p\left(\frac{E}{K_B T}\right)\right]^{m+1}\right\} \quad (10)$$

ahol  $C$  egy konstans, amely az  $m$ ,  $E_N$  és  $E_G$  függvénye. A KJMA egyenlet megoldásának lépéseit J. Farjas tanulmányában kifejtve végig követhetjük [10]. Ebben az egyenletben a  $p(x)$  függvény gyakran alkalmazott közelítő alakja:

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad (11)$$

Az általam végzett illesztések során a (10) egyenlet egy egyszerűsített alakját használtam (11) kibontásával. Az illesztőfüggvény a következő:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\left[\frac{c \exp\left(\frac{-E}{K_B T}\right)}{\beta \left(\frac{E}{K_B T}\right)^2}\right]^n\right) \quad (12)$$

ahol:

$\alpha$ : az átalakult hányad

$c$ : konstans

$\beta$ : hevítési sebesség (°C/s)

$E$ : aktivációs energia (eV)

$T$ : hőmérséklet (K)

$n = m + 1$

$K_B$ : Boltzmann-állandó ( $K_B = 8,61733 \times 10^{-5}$  eV/K)

Az illesztés során a (12) egyenlet ismeretlen paramétereit ( $c$ ,  $E$ ,  $n$ ) szeretnénk meghatározni könyöksajtolt réz próbatestek újrakristályosodási kinetikájának a jellemzéséhez.

#### 4 ELVÉGZETT KÍSÉRLETEK

##### 4.1 Könycsajtolás

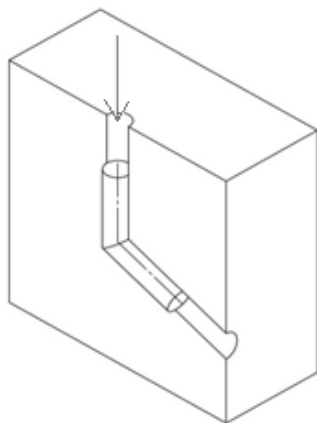
Intenzív képlékeny alakítással olyan mértékben deformálhatjuk az anyagot, amelynek eredményeként a diszlokációs falak nagyszögű szemcsehatárokká alakulnak. Ezekkel a módszerekkel nem merítjük ki az anyag képlékeny tartalékait, ugyanis közel hidrosztatikus nyomó feszültségállapot jön létre, amelynek következtében rendkívül nagy alakváltozás jöhet létre az anyag károsodása nélkül. Ezen eljárások rövidítése az SPD (Severe Plastic Deformation). Számos SPD eljárás közül a könycsajtolás az egyik legnépszerűbb megoldás ultrafinom szemcséjű tömbi anyagok létrehozására. Könycsajtolás során a munkadarab keresztirányú mérete nem változik meg, azonban a feszültségek és az alakváltozás eloszlása közel egyenletes a test teljes térfogatában. Ezért a könycsajtolás nem igazán mondható félterméket késztermékké alakító eljárásnak, sokkal inkább anyagtulajdonságot módosító művelet. Vázlatát az 1. ábrán láthatjuk.

Az ábrán látható, hogy a munkadarabot két, egymással szöglet (esetünkben  $110^\circ$ -ot) bezáró csatornán sajtoljuk keresztül. Ezek keresztmetszete állandó. A darabot egy alakítóbélyeg segítségével sajtoljuk át a matricán. A két csatorna találkozásánál alakul ki a deformációs zóna, a fő nyírási sík közelében, amelyet a 2. ábrán látható végeleemes modell képe is szemléltet. Ebben a síkban az alakváltozás tisztán nyíró jellegű.

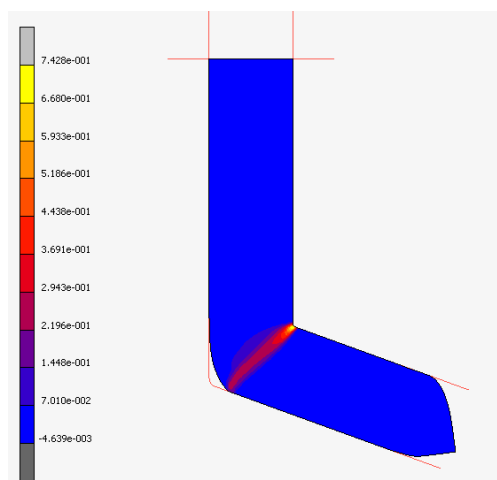
Az alakváltozás mértékét és a kialakult szemcse szerkezetet a folyamat technológiai paramétereivel befolyásolhatjuk (súrlódás, alakítás sebessége, alakítási hőmérséklet, könycsajtoló, csatornaszög, átsajtolások útvonala és száma).

Ehhez a kereskedelmi forgalomban kapható tisztaságú elektrolit réz rúdból 10 mm átmérőjű 60 mm hosszú próbatesteket forgácsoltunk ki, majd ezeket 1 órán át  $450^\circ\text{C}$ -on lágítottuk. A könycsajtolást szobahőmérsékleten végeztük el két próbatest egyszeri átsajtolása mellett.

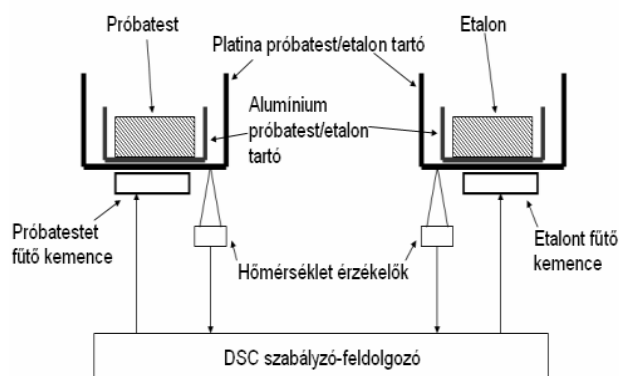
Az általunk használt könycsajtoló szerszám hengeres csatornája  $110^\circ$ -os csatornaszöggel rendelkezik. A folyamat közben fellépő súrlódás csökkentésére Molykote nevű  $-30^\circ\text{C}$ – $1100^\circ\text{C}$  hőmérséklettartományban alkalmazható kenőpasztát alkalmaztunk. Az alkalmazott előtolási sebesség 8 mm/perc volt. Az alakítási kísérletek után minden alakított darabból legalább négy  $\varnothing 5,9 \times 2,5$  mm vagy  $\varnothing 5,9 \times 1$  mm méretű érme alakú próbatest készült a DSC mérésekhez.



1. ábra: Könycsajtolás elvi vázlata  $110^\circ$ -os éles csatornával



2. ábra: Végeleemes modell az alakváltozási sebesség eloszlásának szemléltetésére [3]



3. ábra: Teljesítménykompenzációs DSC készülék elvi felépítése [14]

##### 4.2 Termikus vizsgálat

A könycsajtolással bevitt energia egy része tárolódik az anyagban és a benne lezajló termikus folyamatok (például az újrakristályosodás) hajtóerejévé válik. Ezen tárolt energia meghatározására alkalmas a DSC (Differential Scanning Calorimetry = Differenciális Pásztázó Kaloriméter) mérés.

A vizsgálat során az újrakristályosodási folyamat alatt hőként felszabaduló tárolt energia, a csúshőmérséklet, valamint az aktivációs energia is meghatározható. Ezen kísérlettel akár egyetlen minta segítségével követhető a teljes fémteni folyamat. Az általunk használt DSC berendezés egy Perkin-Elmer DSC-8000 típusú teljesítménykompenzációs készülék, melynek felépítése a 3. ábrán látható.

A mérési elv lényege, hogy a tartókba helyezett próbatestet és az etalont egy kétkamrás fűtőkemencével igen pontos szabályzás mellett hevítjük úgy, hogy azoknak a hőmérséklete közel azonos legyen és az idő függvényében lineárisan változzon. Az etalon anyagát ajánlatos termikusan semlegesnek választani, hogy hevítés közben ne játszódjon le benne semmiféle hőkapacitását változtató exo- vagy endoterm folyamat és a védőgázzal se lépjen reakcióba. Az etalon termikus tulajdonságainak nem szabad hirtelen megváltozniuk az idő függvényében. A tömegeket úgy érdemes megválasztani, hogy az etalon és a

próbatest hőkapacitása közel azonos legyen. A mérés során tehát pontosan akkora teljesítménnyel fűtjük a testeket, hogy azok hőmérséklete lineárisan változzon. Ha a próbatestünkben valamilyen hőelnyeléssel vagy hőtermeléssel járó folyamat zajlik le, akkor a lineáris fűtéshez szükséges teljesítmény megváltozik. A mérési eredmények végül a próbatest és az etalon fűtéséhez szükséges teljesítménykülönbség az idő, valamint a hőmérséklet függvényében [14].

A kísérleteket elvégeztük a könyöksajtolt próbatestbőkből kimunkált darabokon. A mérések során négyféle hevítési sebességet alkalmaztunk, ezek: 5, 10, 20 és 50°C/perc voltak. Minden mintát először szobahőmérsékletről 400°C-ig hevítettünk fel, az alacsonyabb hevítési sebességeknél a korábbi eredményekre alapozva már csak 350°C-ig végeztünk mérést. A rögzítő programot úgy állítottuk be, hogy minden méréshez kb. tízezer mérési pont tartozzék. A készülék minden minta méréséről a 4. ábrán láthatókhöz hasonló adatsort rögzített számunkra, amelyet több módon is feldolgoztunk.

Az adatsorok ábrázolása úgy célszerű, ha a hőáramot ábrázoljuk a hőmérséklet, vagy az idő függvényében.

Megfigyelhetjük, hogy a függőleges tengely fentről lefelé növekszik, tehát a csúcsok helyén hevítéshez szükséges teljesítményben csökkenés mutatkozott, amely valamilyen felszabaduló energiára utal. Ez az általunk keresett újrakristályosodás során felszabaduló, képlékeny alakítással a fémbe vitt tárolt energia.

## 5 AZ AVRAMI EGYENLET PARAMÉTEREINEK MEGHATÁROZÁSA

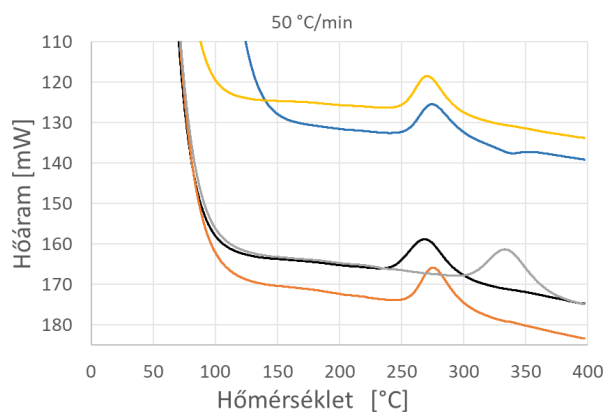
### 5.1 Az átalakulási kinetika meghatározása

A korábban készített MATLAB rutin kiegészítésével sikerült elérni, hogy a DSC mérések adataiból olyan adatsort generáljon a program, amelynek segítségével lehetőségünk nyílik az átalakulás kinetikájának elemzésére.

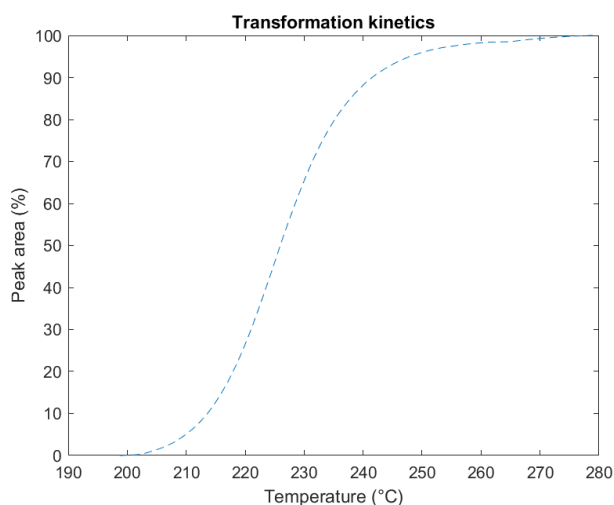
A rutin részletes működése és annak forráskódja ismertetésre került egy korábbi dolgozatban [1]. A program korábbi verziójába ellenőrzési okokból már bekerült egy olyan funkció, amely az átalakulás kinetikáját ábrázolja. Az 5. ábrán láthatjuk a program által generált diagramot, amely a hőmérséklet (idő) függvényében az átalakult hányad (vagyis az exoterm görbe alatti területének hányada) alakulását mutatja. Itt is, mint minden termoanalitikával foglalkozó kinetikai elemzés során feltételeztük, hogy a hőfelszabadulás mértéke lineáris kapcsolatban van az átalakult hányaddal, továbbá azt, hogy a DSC mérések során a teljes átalakulást érzékelhető volt [15-17].

A rutin kiegészítése során az volt a feladat, hogy az ábrán látható adatsort feldolgozható, numerikus formában is le tudjuk generálni a lehető leghatékonyabb, leggyorsabb módon. Ehhez a kinetikát ábrázoló script fájl került kiegészítésre oly módon, hogy szöveges fájlba, tabulátoros tagolással exportálja az adatpontokat.

Ezáltal elértük, hogy a kiértékelő rutin alkalmas hozzáadott felhasználói interakció nélkül olyan adatsort generálni, amelynek segítségével megvizsgálhatjuk az átalakulás kinetikáját függvényillesztéssel is.



4. ábra: DSC készülék által rögzített adatsorok



5. ábra: MATLAB rutin által generált átalakulási kinetikát ábrázoló diagram

### 5.2 A függvényillesztés megvalósítása

Az Avrami egyenlet illesztésének elvégzésére az Origin nevű programot választottam, amely alkalmas robusztus nem-lineáris függvényillesztés elvégzésére [18].

Az elemzés során az egyes minták paramétereinek meghatározása a cél. Ez 2 sajtolt minta és az azokhoz tartozó 8 db mérési adatsor kezelését tette átláthatóvá és egyszerűvé. Az adatok beillesztése egyszerűen elvégezhető a MATLAB rutin által generált adatsorok bemásolásával.

Miután beillesztettük az adatokat, megadhatjuk, hogy mely értékek tartoznak az X és melyek az Y tengelyhez. Így egy diagramon belül több adatsort is könnyedén kezelhetünk a későbbiek során.

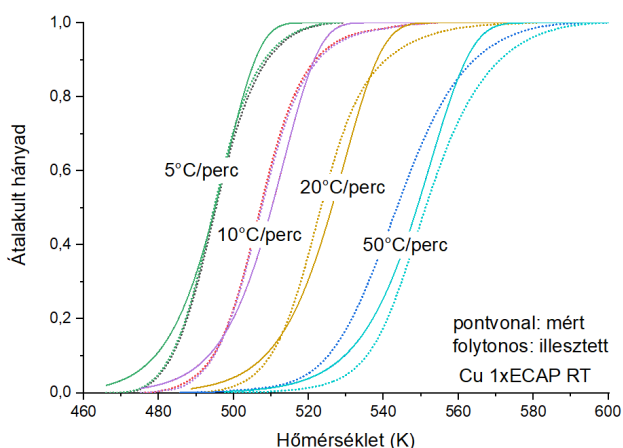
Miután ábrázoltuk az illesztési kívánt adatsorokat, létre kell hoznunk a programon belül egy saját illesztőfüggvényt. Ehhez a programon belül a *Fitting Function Organizer* modul kell meghívunk (*Tools/Fitting Function Organizer* vagy F9 billentyű megnyomásával). A modulon belül lehetőségünk van saját illesztőfüggvény létrehozására. A (12) egyenlet illesztéséhez független változóként a hőmérséklet ( $T$ ) szerepel, függő változóként pedig az átalakult hányad ( $\alpha$ ). Paraméterként szerepel a  $c$  konstans, a hevítési sebesség ( $\beta$ ), az aktivációs energia ( $E$ ), a Boltzmann-állandó ( $K_B$ ) és az átalakulás mechanikáját jellemző  $n$  változó.



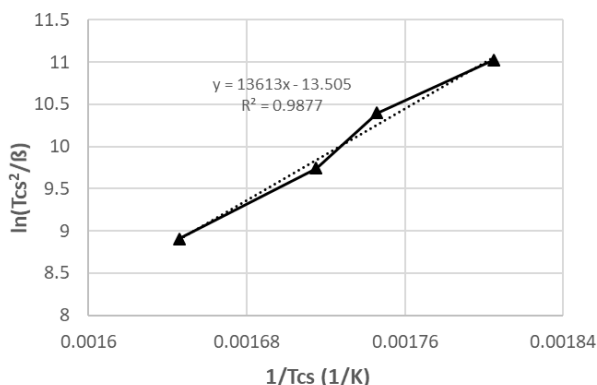
Lehetőség van már a függvény meghatározásakor az egyes paraméterekhez kiinduló értéket rendelni, azonban az illesztések során az derült ki, hogy a kiinduló értékekre nagyon érzékeny a függvény, ezért ezt ebben az esetben mellőztük. Miután beállítottuk az illesztőfüggvényt, annak mentése után bezárhatjuk az ablakot.

Ezt követően a nemlineáris görbeillesztés modul elindítására van szükség. A modulon belül kiválaszthatjuk az általunk korábban létrehozott felhasználói függvényt, a *Data Selection* részen belül, pedig megadhatjuk, hogy az aktív diagramon belül mely adatsorok illesztését kívánjuk elvégezni.

Miután a *Dataset Browser* ablakban kiválasztottuk az illeszteni kívánt adatsorokat, ki kell választani, hogy milyen módon szeretnénk a több adatsor egyszerre történő illesztését elvégezni. Jelen esetben ehhez a *Multi-Data Fit Mode* legördülő menüjében a *Global Fit* opciót választottam, mivel ezzel a móddal lehetőségünk nyílik paraméterek megosztására. A paramétermegosztásra azért van szükség, mert nem az egyes adatsorokra külön-külön, hanem az átsajtolásra együttesen szeretnénk meghatározni az egyenlet paramétereit, amely az összes adatsor együttes illesztését jelenti. Fontos azonban, hogy a hevítési sebességet az adatsorokhoz külön paraméterként tudjuk rögzíteni.



6. ábra: Szobahőmérsékleten egyszer könöksajtolt réz átalakulási görbéi 5, 10, 20 és 50°C/perces hevítési sebesség mellett, mért és illesztett görbék



7. ábra: A Kissinger-egyenlet alapján transzformált koordináta-rendszerbe felvitt értékek

A nem-lineáris illesztés a jelen illesztőfüggvénnyel kifejezetten érzékeny a kezdeti paraméterek megválasztására. Amennyiben megfelelő kiinduló értékeket adunk meg, az illesztés sikeres lesz, elfogadható illesztett paramétereket szolgáltat, ezt mindig ellenőriznünk kell. A 6. ábrán láthatjuk egy illesztés végeredményét. A program generál egy illesztést összefoglaló táblázatot, amelyben minden adatsorhoz megjelenik az illesztett paraméter, valamint az illesztés helyességét jelző  $R^2$  értéke is.  $R^2$  értéke esetünkben 0,98–0,99 között alakult minden egyes adatsor esetén.

### 5.3 Aktivációs energia meghatározása Kissinger-módszerrel

Az újrakristályosodási folyamat megindításához szükséges aktivációs energia meghatározására számos módszer létezik (Kissinger, Osawa, Boswell, Takhor stb.) [19–20]. A csúcshőmérséklet hevítési sebességtől való függését kihasználva meghatározható az újrakristályosodás mérhető aktiválási energiája a Kissinger-elmélet alapján a következő módon:

$$\ln\left(\frac{T_{cs}^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_{cs}} + C \quad (13)$$

ahol

$T_{cs}$  – csúcshőmérséklet (K)

$\beta$  – hevítési sebesség (K min<sup>-1</sup>)

$E_a$  – aktiválási energia (J mol<sup>-1</sup>)

$R$  – egyetemes gázállandó (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

$C$  – konstans

A (13) egyenlet alapján felvehető egy transzformált koordináta-rendszer (Arrhenius-diagram), amelynek pontjaira illesztett egyenes iránytangenséből kiszámolhatjuk a vizsgált folyamat aktiválási energiáját (7. ábra) [19].

Az illesztett egyenes a koordináta rendszer transzformálása miatt egyszerű  $f(x) = ax + b$  alakú egyenlettel meghatározható, ahol  $a = \frac{E_a}{R}$ .

Így a meredekség és az egyetemes gázállandó szorzata az általunk keresett aktiválási energiát adja eredményül. A Kissinger-módszer szerint 50% átalakult hányad esetén a legnagyobb az átalakulás sebessége. Az esetek döntő többségében ez nem így történik, ezért a módszer nem ad igazán pontos eredményt [21].

## 6 EREDMÉNYEK

A könöksajtolás kinetikafüggvényének ((12) egyenlet) illesztése során kapott eredmények és az azok alapján megállapított összefüggések a következőkben kerülnek ismertetésre. Az általunk alkalmazott egyenletben  $c$  konstans befolyásoló tényezője  $E_N$  és  $E_G$ , amelyek a csíráképződés és a csíranövekedés aktivációs energiái. Az átalakulás mechanizmusától függő  $m$  érték és a  $k$  általános sebességállandó. A vizsgált esetben  $c$  értéke  $6,02 \times 10^{10}$  értéket vett föl.

Az átalakulás mechanizmusának „térbeliségét” jellemző  $n$  érték ( $m + 1$ ) megmutatja az újrakristályosodás rendezettségi fokát. Esetünkben  $n$  értéke 2,42 értéket vett fel.

Az aktivációs energia meghatározását elvégeztük az Avrami egyenlet illesztésével és a Kissinger-módszerrel is. Más kutatások eredményeivel [19–20] összevetve mindkét megoldás jó eredményeket szolgáltat. A két módszer eredményei közt nem tapasztalható nagy eltérés (~2-3%). Az Avrami egyenlet illesztésével a kapott aktivációs energia értéke 87,81 kJ/mol, a Kissinger-módszerrel pedig ez az érték 85,93 kJ/mol.

#### 7 KÖVETKEZTETÉSEK

1. A kaloriméteres mérés során alkalmazott hevítési sebesség hatása vizsgálható az Arrhenius diagramon, ahol a regressziós együttható segítségével meghatározhatjuk az aktivációs energiát.
2. A saját MATLAB rutin kiegészítésével plusz lépés és időráfordítás nélkül is olyan adatsorokat generál a program, amelyek az átalakulási kinetika elemzését lehetővé teszik.
3. A függvényillesztéssel kapott eredmények az aktivációs energiára vonatkozóan jól illeszkednek a Kissinger-módszerrel meghatározott értékekre.

#### KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Emberi Erőforrások Minisztériuma ÚNKP-18-1-I-OE-18, valamint az EFOP-3.6.1-16-2016-00010 pályázati támogatásának.

#### IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Fejes Gergő Richárd (2017). Könyöksajtolt réz próbatestek DSC vizsgálata, TDK dolgozat. Óbudai Egyetem, Budapest.
- [2] Fejes Gergő Richárd (2016). Buborékmodell a fémkristályok modellezéséhez, TDK dolgozat. Óbudai Egyetem, Budapest.
- [3] Fejes Gergő Richárd (2017). Emelt hőmérsékletű könyöksajtoltas termikus vizsgálata és mechanikai modellezése, TDK dolgozat. Óbudai Egyetem, Budapest.
- [4] Verő József, Káldor Mihály (1977). Fémtan, Tankönyvkiadó, Budapest.
- [5] Dr. Márki-Zay János (2016). Kristálymodell, szemcsemodell és az amorf anyagok modellezése. 92. o. Hódmezővásárhely, Harmónia sorozat.
- [6] Újrakristályosodás (BGK AAT Anyagtudomány Jegyzet). Óbudai Egyetem, Budapest
- [7] Avrami, M (1939). "Kinetics of Phase Change. I. General Theory". *Journal of Chemical Physics*. 7 (12): 1103–1112.
- [8] Avrami, M (1940). "Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei". *Journal of Chemical Physics*. 8 (2): 212–224.
- [9] Avrami, M (1941). "Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure". *Journal of Chemical Physics*. 9 (2): 177–184.
- [10] Farjas, J., Roura, P. (2008). Modification of the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution, In proc. GRMT
- [11] Christian, J.W. (2002). *The Theory of transformation in metals and alloys*, part I. Oxford: Elsevier Science Ltd.
- [12] Riberio-Frade J. (1998). *J Am Ceram Soc* 81:2654.
- [13] Réti, T., Gergely, M., Tardy, P. (1987). Mathematical treatment of non-isothermal transformations. 367. o. *Materials Science and Technology*, The Institute of Metals, Budapest.
- [14] Mucsi, A. (2011). DSC mérési eredmények feldolgozása. XVI. Fiatal műszakiak tudományos ülészaka: 209-210. o. EME, Kolozsvár.
- [15] Mucsi, András, Varga, Péter (2016). Evaluation of differences in the estimated recrystallized volume using different methods based on EBSD data. In: László, Nádai; József, Padányi (szerk.) *Critical Infrastructure Protection Research: Results of the First Critical Infrastructure Protection Research Project in Hungary* Zürich, Svájc Springer International Publishing, p. 101.
- [16] Mucsi András, Borossay Béla, Horváth, László, Varga, Péter (2010). Termikusan aktivált folyamatok modellezésének új lehetőségei, *GÉP* 61:8 pp. 16-19.
- [17] Mucsi András (2013). Recrystallization of Pure Copper Investigated by Calorimetry and EBSD, *MATERIALS SCIENCE FORUM* 729 pp. 455-459.
- [18] OriginLab Corporation: Origin 9.1 User guide (2013)
- [19] Árki, P.; Pázmán, J.; Verő, B. (2014). Könyöksajtolt rézminták újrakristályosítása. *Kohászati Lapok*, 11-14. o. Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület, Budapest.
- [20] Benchabane, G., Boumerzoug, Z., Tibon, I., Gloriant, T. (2008) Recrystallization of pure copper investigated by calorimetry and microhardness. Elsevier.
- [21] Mucsi András (2010) Termikusan aktivált folyamatok modellezése, TDK dolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest.