

Analiza termiczna - badania krystalizacji metali i stopów

1. **Cel i zakres ćwiczenia**
2. **Wprowadzenie**
3. **Krzepnięcie metali i stopów**
4. **Układ równowagi Pb-Sn**
5. **Analiza termiczna**
6. **Wykonanie ćwiczenia**

Literatura:

1. Kaczorowski M.: „Materiały konstrukcyjne. Cz.1. Metale i ich stopy”, Warszawa 1997;
2. Kaczorowski M.: „Własności materiałów. Laboratorium”, Warszawa 1999
3. Dobrzański L.: „Metaloznawstwo”, Warszawa 1998

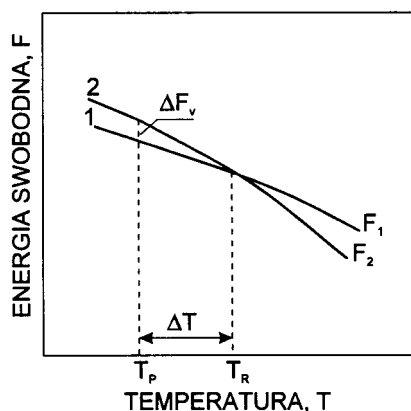
1. Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest przybliżenie studentom problematyki przemian zachodzących podczas krzepnięcia metali i stopów. Zadaniem studentów będzie wyznaczenie za pomocą analizy termicznej przebiegu krzywych krzepnięcia stopów z układu Pb-Sn oraz dokładna ich analiza.

2. Wprowadzenie

Aby możliwa była ocena zjawisk w strukturze stopów jakie mają miejsce podczas ich ogrzewania lub chłodzenia niezbędna jest wizualna interpretacja takich przemian. Taką interpretację umożliwiają nam wykresy układów równowagi fazowej. Sporządzane są one we współrzędnych: skład chemiczny stopu - temperatura. Jak wynika z nazwy, wykresy te są geometryczną ilustracją równowagi faz w danej temperaturze, które powstają przy założeniu nieskończonej zmiany temperatury. Umożliwiają one przede wszystkim kierowanie procesem w taki sposób, by świadomie uzyskać żadaną mikrostrukturę. Ponadto pozwalają na przewidywanie kierunku przemian fazowych jakie będą zachodzić, gdy tylko zaistnieją warunki umożliwiające ich przebieg.

Na podstawie takich wykresów możemy wnioskować czy w materiale badanym nastąpi efekt cieplny: endo- lub egzotermiczny, towarzyszący zazwyczaj przemianom (jakimi mogą być np.: topienie, krzepnięcie, procesy wydzielania, przemiany alotropowe, itp.).



Rys.1. Schemat zmian energii swobodnej dwóch faz w funkcji temperatury

Jeżeli spojrzymy na takie zjawiska pod względem energetycznym zauważymy, iż dowolny układ dąży do stanu osiągnięcia minimum energii swobodnej w danych warunkach, np. temperatury i ciśnienia. Dlatego też analiza energii swobodnej różnych faz układu stwarza możliwość określenia struktury stopu czyli faz pozostających

w równowadze w danej temperaturze. W każdym przypadku bardziej stabilna będzie faza o mniejszej energii swobodnej - rys. 1. W temperaturze niższej od temperatury równowagi T_R , gdy energia swobodna fazy 1 jest mniejsza od energii swobodnej fazy 2 ($F_1 < F_2$), bardziej stabilna jest faza 1. W temperaturze wyższej od T_R bardziej stabilna będzie faza 2.

Podsumowaniem interpretacji układu równowagi są krzywe studzenia, ukazujące przebieg temperatury w czasie wraz z opisem przemian zachodzących w poszczególnych zakresach temperatury. W zależności od rodzaju przemian na krzywych zmiany temperatury w funkcji czasu obserwuje się charakterystyczne załamania lub przystanki izotermiczne, powodowane wydzielaniem utajonego ciepła krzepnięcia lub pochłanianiem ciepła topnienia. Czyste metale, fazy międzymetaliczne, mieszaniny eutektyczne i perytektyczne krzepną w stałej temperaturze. Natomiast roztwory stałe krzepną w pewnym zakresie temperatury.

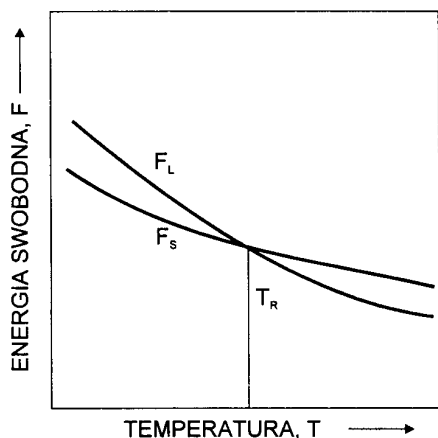
3. Krzepnięcie metali i stopów

Metale i ich stopy są często użytkowane przez człowieka w postaci odlewów, które otrzymane zostały w wyniku krzepnięcia cieczy metalicznej w stosownie do tego przygotowanych formach (np. piaskowych, metalowych, itp.). W tym szczególnym przypadku krzepnięcia, jaki nazywamy krystalizacją, mamy do czynienia z procesem,

w którym ciecz metaliczna ulega przemianie w stan stały o budowie krystalicznej. W takim przypadku układ zaczyna dążyć do osiągnięcia równowagi termodynamicznej i zmniejszenia jego energii swobodnej. Przy stałym ciśnieniu równowaga termodynamiczna zachodzi w temperaturze równowagi T_R energii swobodnej faz stałej F_s i ciekłej F_L - rys. 2.

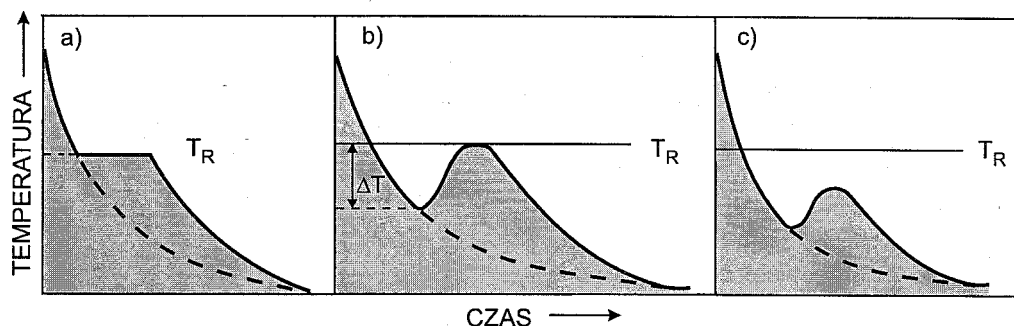
W temperaturze niższej od T_R następuje krystalizacja.

W przypadku nieskończenie wolnego chłodzenia cieczy metalicznej w temperaturze krzepnięcia, odpowiadającej temperaturze równowagi T_R , występuje przystanek izotermiczny. Taka sytuacja jest powodowana wydzielaniem się utajonego ciepła krzepnięcia, które zasilając układ w dodatkową energię cieplną uniemożliwia dalsze obniżanie się temperatury - rys. 3a.



Rys.2. Zależność energii swobodnej faz stałej i ciekłej od temperatury

Dalszy spadek temperatury następuje dopiero po całkowitym zakrzepnięciu metalu. W rzeczywistych warunkach, przy dość znacznej szybkości chłodzenia możemy mieć do czynienia z pewną odchyłką od wartości rzeczywistej temperatury przemiany. Zazwyczaj następuje tzw. przechłodzenie, kiedy to krzepnięcie metalu rozpoczyna się w temperaturze o ΔT niższej od temperatury równowagi T_R (rys. 3b i 3c). Przy chłodzeniu z niezbyt dużą szybkością, utajone ciepło krzepnięcia - wydzielając się - podnosi temperaturę krzepnięcia metalu do temperatury równowagi T_R , w której następuje przystanek izotermiczny (rys. 3b). Przy dużym przechłodzeniu, odpowiadającym znacznej prędkości chłodzenia, przystanek izotermiczny występuje w temperaturze poniżej temperatury równowagi T_R (rys. 3c).



Rys.3. Krzywe chłodzenia a) teoretyczna, b) i c) rzeczywiste

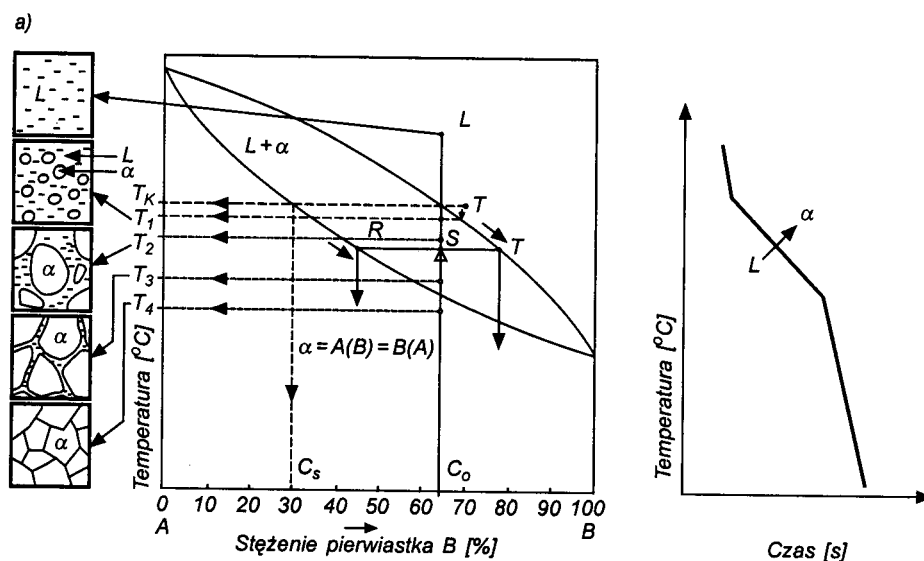
Przedstawione powyżej przemiany są charakterystyczne dla krzepnięcia czystych metali. W przypadku stopów sytuacja staje się nieco bardziej skomplikowana, dlatego też w dalszej części zostaną dokładnie omówione jedne z najprostszych układów równowagi fazowej - układy dwuskładnikowe z nieograniczoną rozpuszczalnością i o ograniczonej rozpuszczalności z eutektyką.

Dwuskładnikowe układy równowagi fazowej

Wykresy równowagi faz dla stopów dwuskładnikowych sporządza się we współrzędnych prostokątnych, zaznaczając na osi odciętych stężenie składników zaś na osi odciętych temperaturę, zwykle w °C. O ile krystalizacja czystych metali przebiega w stałej temperaturze, o tyle stopy krzepną zwykle w zakresie temperatury. Stąd też na wykresach naniesione są dwie linie nazwane odpowiednio likwidus i solidus. Pierwsza z nich jest miejscem geometrycznym punktów odpowiadających temperaturze początku krzepnięcia stopów w danym układzie, druga zaś - miejscem geometrycznym punktów reprezentujących temperaturę końca krzepnięcia tychże stopów. Między tymi liniami występuje obszar współistnienia fazy ciekłej i stałej.

- dwuskładnikowe układy równowagi fazowej o nieograniczonej rozpuszczalności składników w stanie ciekłym i stałym

Aby ukazać zasadę krzepnięcia w zakresie temperatury rozważymy stop o składzie c_0 w najprostszym układzie A - B, charakteryzującym się nieograniczoną rozpuszczalnością składników tak w stanie ciekłym jak i stałym (rys. 4).

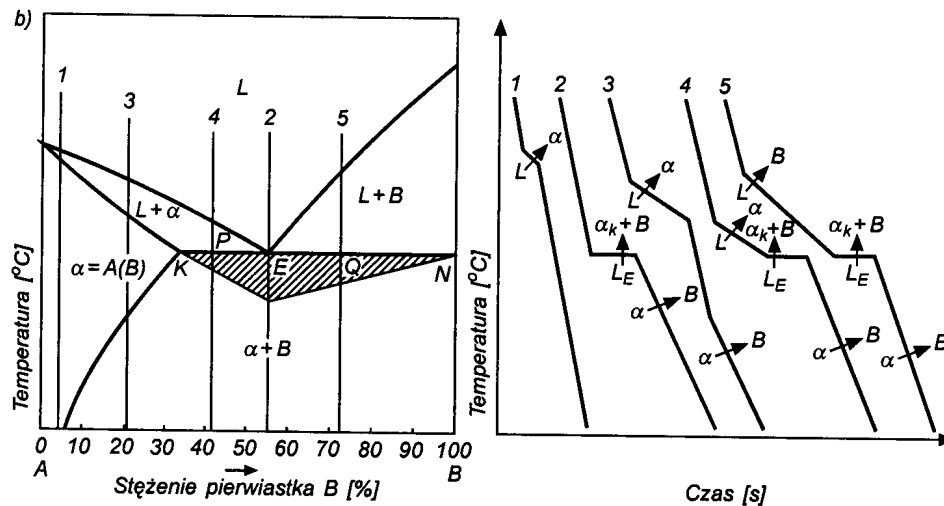


Rys.4. Krzywe studzenia oraz mikrostruktura w układzie z nieograniczoną rozpuszczalnością

Jeśli stop o składzie c_0 chłodzimy z nieskończenie małą prędkością, jego krzepnięcie rozpocznie się w temperaturze T_K , wyznaczonej przez punkt przecięcia linii pionowej reprezentującej skład stopu z linią likwidus. W punkcie tym istnieje równowaga między fazą ciekłą o składzie $c_l = c_0$, a fazą stałą o składzie c_s , wyznaczonym przez punkt przecięcia izotermy T_K z linią solidus. Skutkiem zamiany pewnej objętości cieczy o składzie $c_l = c_0$ w fazę stałą o składzie c_s , w tym wypadku uboższą w składnik B, jest pozostawienie nadmiaru składnika B w cieczy. Oznacza to

wzbogacenie jej w składnik B, a więc przesunięcie składu stopu w kierunku na prawo - punkt T na rys. 4. Ciekły stop o „nowym” składzie może krzepnąć dopiero po obniżeniu temperatury do punktu wyznaczonego, podobnie jak poprzednio, przez przecięcie linii pionowej określającej skład „nowego” ciekłego stopu z linią likwidus. Tym samym kolejna objętość cieczy zakrzepnie w postaci fazy stałej ale już o nieco innym składzie chemicznym niż poprzednio, w tym wypadku - cs_1 . Jeśli potraktować krzepnięcie rozważanego stopu jako proces krokowy i dążyć z wielkością tego kroku do zera, to łatwo zauważyć, iż skład chemiczny ciekłego stopu będzie zmieniał się wzdłuż linii likwidus, podczas gdy skład powstającej fazy stałej wzdłuż linii solidus. Krzepnięcie stopu zakończy się z chwilą przecięcia linii pionowej - składu stopu - z linią solidus oznaczającą wartości temperatury, poniżej których stopy w całym zakresie stężeń występują w stanie stałym.

- dwuskładnikowe układy równowagi fazowej o ograniczonej rozpuszczalności składników w stanie stałym z eutektyką



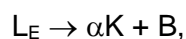
Rys.5. Krzywe studzenia w układzie z przemianą eutektyczną

Stop 1

Stop 1 krzepnie w zakresie temperatury, wyznaczonym przez punkty przecięcia prostej wyznaczającej skład stopu z linią likwidus (początek krzepnięcia) i solidus (koniec krzepnięcia). Struktura stopu będzie jednofazowa i składająca się z kryształów roztworu stałego B w A oznaczonego $\alpha = A(B)$.

Stop 2

Krzepnięcie stopu 4 rozpoczyna się w temperaturze wyznaczonej przez punkt E. W tej temperaturze istnieją w równowadze trzy fazy: faza ciekła o składzie punktu E, roztwór stały $\alpha = A(B)$ o składzie punktu K oraz czysty składnik B. Przemiana w takim punkcie przebiega w stałej temperaturze bez zmiany stężenia faz aż do wyczerpania się fazy ciekłej. Przemianę tę nazywamy przemianą eutektyczną i zapisujemy następująco:



Efektem krzepnięcia cieczy o składzie eutektycznym, które przebiega w stałej temperaturze, jest mieszanina dwóch faz zwana mieszaniną eutektyczną. Po zakończeniu przemiany i zniknięciu fazy ciekłej, dalszy proces zachodzi przy stałej malejącej temperaturze. Z wykresu wynika, iż w miarę obniżania temperatury rozpuszczalność składnika B w A maleje, a zatem z roztworu stałego α musi wydzielać się nadmiar składnika B. Reakcję wydzielania oznaczymy $\alpha \rightarrow B$. Określenie udziału eutektyki umożliwia zakreskowanie pola w postaci trójkąta, którego wierzchołek odpowiada 100% udziałowi fazy eutektycznej.

Stop 3

Krzepnięcie stopu 3 przebiega identycznie jak stopu 1, tj. w zakresie temperatury. Po zakrzepnięciu stop posiada budowę jednofazową roztworu stałego $\alpha = A(B)$. W miarę chłodzenia stop osiąga temperaturę, w której następuje przecięcie prostej reprezentującej jego skład chemiczny z linią graniczną rozpuszczalności składnika B w A. Począwszy od tej temperatury, wraz z jej obniżaniem, będzie zachodzić wydzielanie nadmiaru składnika B na granicach ziaren roztworu stałego α .

Stop 4

Krzepnięcie stopu 2 rozpoczyna się po osiągnięciu linii likwidus, w której wydzielają się kryształy pierwotne fazy α . Krzepnięcie przebiega w zakresie temperatury, a procesowi towarzyszy stopniowa zmiana składu fazy ciekłej wzdłuż linii likwidus aż do punktu eutektycznego E. Równocześnie skład kryształów roztworu stałego A(B) zmienia się wzdłuż linii solidus aż do punktu K. Z chwilą osiągnięcia temperatury eutektycznej, układ składa się z fazy ciekłej o składzie eutektycznym w ilości reprezentowanej przez odcinek KP oraz fazy stałej o składzie punktu K w ilości odpowiadającej długości odcinka PE. Ciecz o składzie eutektycznym będzie krzepnąć w stałej temperaturze, identycznie jak stop 2. Po zakończeniu przemiany struktura stopu będzie zawierać kryształy pierwotne roztworu stałego A(B) na tle eutektyki $\alpha + B$. Dalsze chłodzenie stopu spowoduje wydzielanie nadmiaru składnika B z roztworu stałego α .

Stop 5

Krzepnięcie stopu 5 przebiega początkowo w zakresie temperatury, od punktu przecięcia z linią likwidus do temperatury przemiany eutektycznej. W zakresie tym z ciekłego stopu wydzielają się kryształy pierwotne czystego składnika B. Proces ten powoduje ubożenie ciekłego stopu w składnik B, a więc systematyczne przesuwanie się składu cieczy wzdłuż linii likwidus, w kierunku punktu eutektycznego - E. Przed rozpoczęciem przemiany eutektycznej stop składa się z cieczy o składzie punktu E, której ilość reprezentuje odcinek QN oraz „pływających” w niej kryształów pierwotnych B w ilości odpowiadającej odcinkowi EQ. Po zakończeniu przemiany eutektycznej, zapisanej jako $L \rightarrow \alpha + B$, stop osiąga strukturę złożoną z kryształów pierwotnych B na tle eutektyki. Dalsze chłodzenie prowadzi do stopniowego wydzielania z kryształów α , wchodzących w skład mieszaniny eutektycznej nadmiaru składnika B. Podobnie jak w przypadku poprzednich stopów wydzielania składnika B będą lokować się głównie na granicach międzyfazowych.

4. Analiza termiczna

Metody analizy termicznej polegają na rejestrowaniu zmian temperatury stopu w funkcji czasu chłodzenia ze stanu ciekłego do temperatury pokojowej lub nawet niższej (gdy zastosowano wymrażanie). Zmiany temperatury można rejestrować również podczas nagrzewania.

W zależności od rodzaju przemian na krzywych zmiany temperatury w funkcji czasu obserwuje się charakterystyczne załamania lub przystanki izotermiczne, powodowane wydzielaniem utajonego ciepła krzepnięcia lub pochłanianiem ciepła topnienia. Czyste metale, fazy międzymetaliczne, mieszaniny eutektyczne i perytektyczne krzepną w stałej temperaturze. Natomiast roztwory stałe krzepną w pewnym zakresie temperatury.

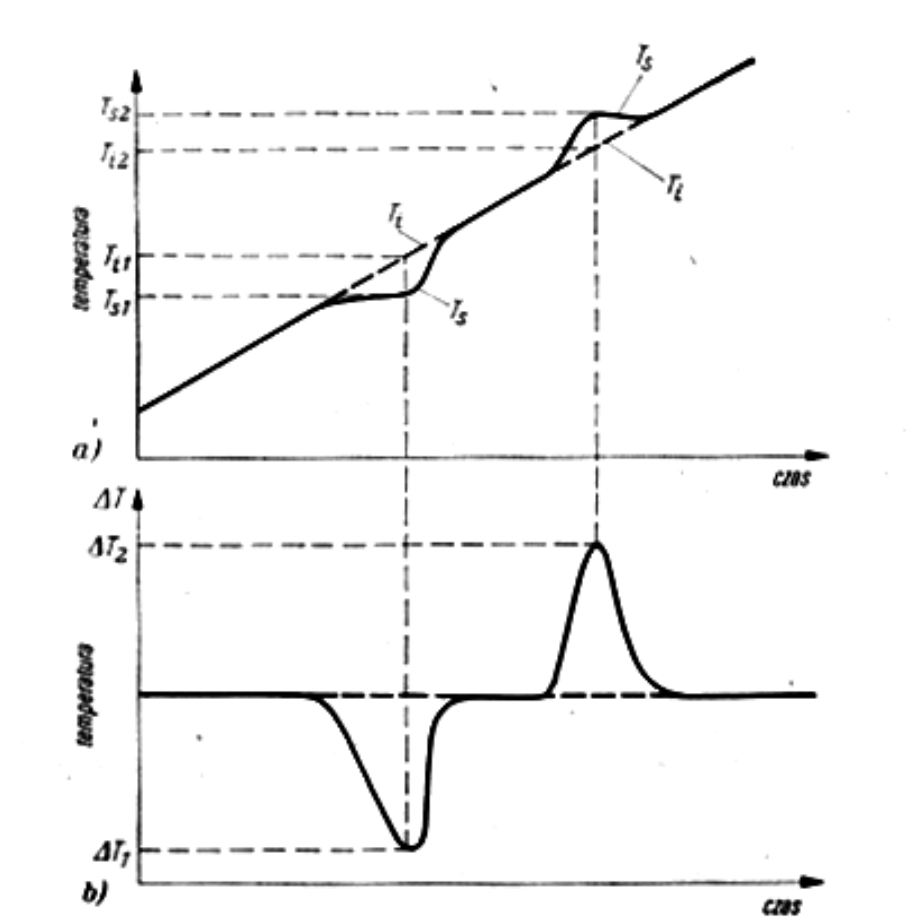
4.1. Analiza termiczna różnicowa

Jedną z metod rejestrujących zmiany temperatury w funkcji czasu, która zdobyła największe znaczenie, jest metoda analizy termicznej różnicowej DTA (ang. Differential Thermal Analysis).

Termiczna analiza różnicowa umożliwia wykrywanie efektów cieplnych towarzyszących przemianom fizycznym lub chemicznym. Zasada tej metody przedstawia się następująco (rys. 6): badaną próbkę i substancję wzorcową, w której nie zachodzą żadne przemiany termiczne, ogrzewa się w piecu jednocześnie i w jednakowych warunkach. W próbce i w substancji obojętnej (wzorzec) umieszczone są termoelementy. Termoelementy te połączone są z resztą układu w sposób umożliwiający mierzenie różnicy napięć, a tym samym różnicy temperatur ΔT próbki i substancji obojętnej.

Dopóki w próbce nie zachodzą żadne reakcje, które przebiegałyby z pochłanianiem lub wydzielaniem ciepła, temperatury próbki i substancji obojętnej są sobie równe $T_p = T_w$, a przyrząd pomiarowy nie wykazuje różnicy potencjałów, gdyż $\Delta T = T_p - T_w = 0$ (rys. 6). Jeżeli w próbce zachodzić będzie reakcja endotermiczna, to temperatura próbki T_{s1} będzie utrzymywała się na niższym poziomie niż temperatura substancji obojętnej T_{w1} , $T_{p1} < T_{w1}$, a przyrząd pomiarowy wskaże napięcie odpowiadające różnicy temperatur $\Delta T_w = T_{p1} - T_{w1}$. W przypadku reakcji egzotermicznej temperatura próbki T_{p2} jest wyższa od temperatury substancji obojętnej T_{w2} , a przyrząd pomiarowy wskazuje napięcie odpowiadające różnicy temperatur $\Delta T_2 = T_{p2} - T_{w2}$; napięcie to ma w tym przypadku znak przeciwny (wygięcie krzywej w przeciwnym kierunku). W najprostszych słowach: gdy występuje różnica temperatury pomiędzy próbką badaną a próbką wzorcową w badanej próbce zachodzi przemiana związana z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła (rys. 6). Na krzywej DTA różnicy temperatury próbek badanej i wzorcowej, zarejestrowanej w funkcji czasu badania, występują wtedy charakterystyczne piki, odpowiadające przemianom fazowym. Jednocześnie z krzywą DTA - w funkcji czasu - są rejestrowane zmiany temperatury próbki wzorcowej. Umożliwia to określenie temperatury poszczególnych przemian fazowych, zarejestrowanych na krzywej DTA.

Krzywe DTA wykorzystuje się do uzyskania wykresów równowagi fazowej, wtedy należy zarejestrować odpowiednio dużo krzywych chłodzenia lub nagrzewania dla stopów danego układu, różniących się stężeniami poszczególnych pierwiastków. Punkty odpowiadające temperaturze charakterystycznej początku i końca przemiany odczytane z krzywej chłodzenia nanosi się na układ współrzędnych: temperatura - stężenie składników. W wyniku połączenia tych punktów uzyskuje się wykres równowagi.

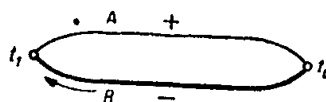


Rys.6. Schemat powstawania krzywej DTA: a) krzywa zmian temperatury próbki; b) krzywa DTA; T_p i T_w - temperatury próbki oraz wzorca w funkcji czasu, indeksy 1 i 2 odpowiadają odpowiednio przemianie endo- i egzotermicznej

4.2. Klasyczna analiza termiczna

Najlepiej znaną i najprostszą metodą pomiaru temperatury w funkcji czasu jest klasyczna analiza termiczna. W metodzie tej stosowane są zazwyczaj: pirometry termoelektryczne (termopary) i urządzenia rejestrujące (np. rejestratory analogowe XY).

- Pirometry termoelektryczne - termopary



Rys.7. Schemat termoelementu

Jeżeli miejsce złączenia dwóch różnych przewodników metalicznych lub półprzewodników A i B (rys. 7) znajduje się w innej temperaturze - t_1 - niż pozostałe ich wolne końce, to wtedy na wolnych końcach występuje siła elektromotoryczna, zwana siłą termoelektryczną (STE) E_t , będąca funkcją różnicy temperatur t_1 i t_0 :

$$E_t = f(t_1 - t_0)$$

Znając powyższą funkcję i temperaturę t_0 , która zwykle jest stała (np. 0 lub 20°C), możemy wyznaczyć temperaturę t_1 spoiny mierniczej (zwanej również spojeniem gorącym - gorący koniec), mierząc siłę termoelektryczną E_t utworzonego w ten sposób termoelementu.

Termoelementy dzielą się na trzy grupy:

- Grupa I – zakres temperatur od -200 do +1200°C. Brak metali szlachetnych.
- Grupa II – zakres temperatur od 0 do +1600°C. Platynowo-rodowe.
- Grupa III – zakres temperatur od 0 do +2200°C. Wolframowo-renowe.

5. Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie jest wykonywane na stanowisku do klasycznej analizy termicznej składającego się z następujących elementów:

- 1) piec elektryczny
- 2) termopara nikielchrom-nikiel
- 3) program rejestrujący zmiany temperatury w funkcji czasu
- 4) zdjęcia mikrostruktury wybranych stopów

Przebieg ćwiczenia:

- 1) topienie metalu (wybranego stopu cyny z ołowiem) w piecu elektrycznym;
- 2) omówienie stanowiska pomiarowego;
- 3) pomiar temperatury nagrzewanego i chłodzonego metalu;
- 4) rejestracja krzywych zmian temperatury metalu w funkcji czasu
- 5) analiza wykreślonych krzywych i porównanie z krzywą teoretyczną;
- 6) określenie mikrostruktury stopu.

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

- jasno przedstawiony cel i zakres ćwiczenia,
- zwięzłe wprowadzenie do tematu,
- szczegółowy opis przebiegu ćwiczenia,
- przedstawienie wykreślonych krzywych wraz z ich dokładnym opisem,
- porównanie wykreślonych krzywych z wykresami idealnymi dla wybranego składu stopu,
- podsumowanie, w którym powinna zawierać się analiza przemian jakie zachodzą podczas krzepnięcia badanych metali ze szkicem mikrostruktury.