



Analiza termiczna w metaloznawstwie

Analiza termomechaniczna TMA

Zdzisław Sierpiński*

Praca omawia podstawy teoretyczne i zasady prowadzenia pomiarów termomechanicznych. Przedstawiono wyniki badań termomechanicznych wybranych metali nieżelaznych i ich stopów. Dokonano określenia zmian objętości próbek i wyznaczenia współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej w funkcji temperatury. Analizowano przebieg przemian fazowych i ich skutki.

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 α w pewnym przedziale temperatury ΔT :

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

gdzie L_0 jest początkową długością próbki lub lokalną wartość współczynnika

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

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.

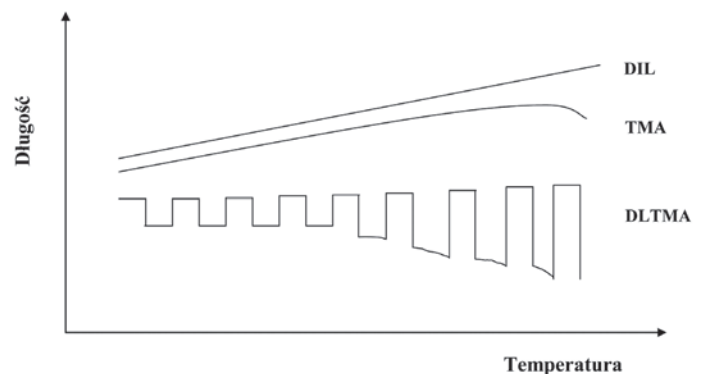
Analiza termomechaniczna prowadzona jest w podobny sposób jak dylatometria, jednak podczas pomiaru na próbkę wywierany jest nacisk stały w czasie. Wielkość siły nacisku jest na tyle duża, że wpływa ona na zmiany wymiarów próbki, przynajmniej

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 zaokrąglona – wtedy umożliwia pomiary penetracyjne, np. mięknięcia cienkich warstw zewnętrznych.

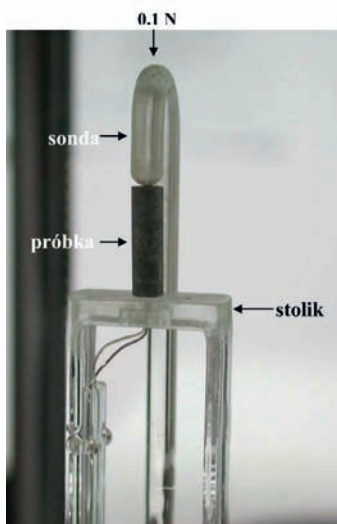
Dynamiczna analiza termomechaniczna polega na pomiarze reakcji próbki na zmieniającą się periodycznie

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.



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

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 α w funkcji temperatury, dla różnych materiałów, w których zachodzą różne procesy strukturalne.

Materiały i metoda badań

Badania prowadzono na technicznej czystości metalach: Cu, Al i na przemysłowych stopach CuZnPb, CuNiAl, AlMgSi i CuAlFeMn. Warunki przygotowania (wstępnej ob-

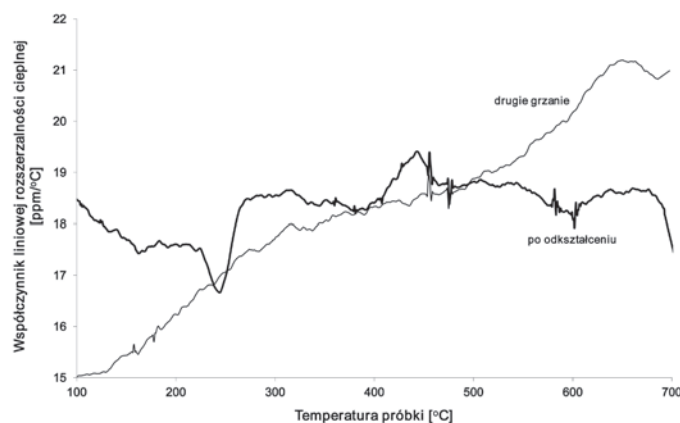
róbki cieplnej lub plastycznej) podano w rozdziale Analiza i dyskusja wyników.

Do badań zastosowano analizator termomechaniczny TMA/SDTA 840, 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 cząstki kulistej o średnicy 3 mm. Próbkę 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°C do 1100°C, w atmosferze argonu. Rysunek 2 przedstawia komorę pomiarową aparatu TMA/SDTA 840 z próbką.

Analiza i dyskusja wyników

Wykresy 3 do 6 przedstawiają przykłady analizy termomechanicznej próbek z miedzi i aluminium odkształconych

plastycznie na zimno. Rysunek 3 pokazuje porównanie zachowania się materiału odkształconego plastycznie (druć miedziany po ciągnięciu ze średnicy 8 mm na 2 mm) 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 α . 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 rekrytalizacji) 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 lini-



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

wej 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 rekrytalizacji.

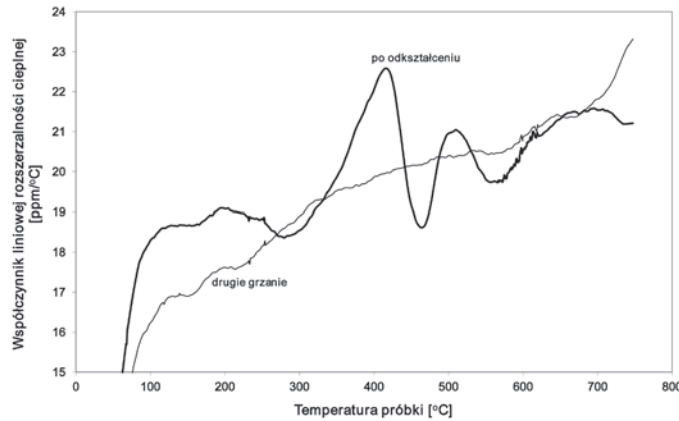
Rysunek 4 przedstawia zmiany współczynnika α monokryształu miedzi odkształconego na zimno 30%. Występują wyraźne różnice w przebiegu i wartościach współczynnika α , w porównaniu z materiałem polikrystalicznym. Zagadnienie rekrytalizacji monokryształów, ze względu na zależność od wielu czynników, nie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

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 α 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.

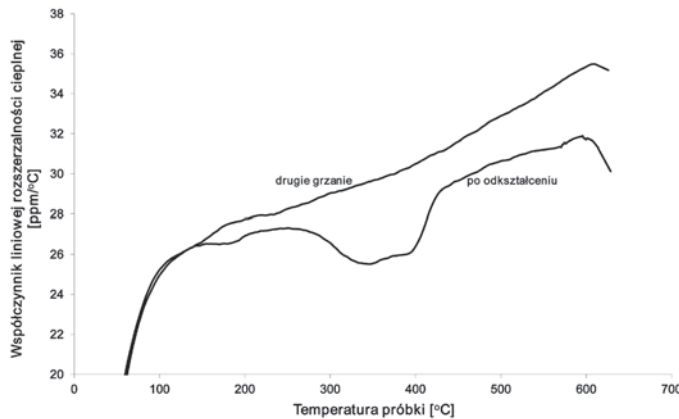


Procesy zdrowienia i rekrytalizacji zależą od bardzo wielu czynników: rodzaju i czystości materiału, wielkości ziarna, sposobu i wielkości odkształcenia, warunków rekrytalizacji. Analizując zdrowienie i rekrytalizację na podstawie krzywych TMA należy brać pod uwagę stosowaną szybkość nagrzewania. Ze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

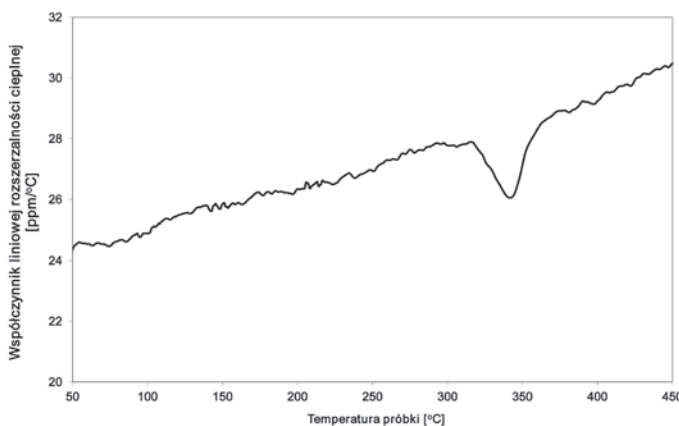
Przykład zastosowania TMA do analizy innych przemian prezentuje rys. 7. Mosiądz ołowiowy wygrzewany był w temperaturze 800°C i następnie gwałtownie lub bardzo wolno chłodzony do temperatury otoczenia. Po takiej obróbce próbki nagrzewano w analizatorze termomechanicznym z prędkością 10 stopni na minutę. W próbce wstępnie wolno studzonej, w trakcie nagrzewania, w temperaturze ok. 327°C występuje pik współczynnika rozszerzalności spowodowany topieniem się ołowiu



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

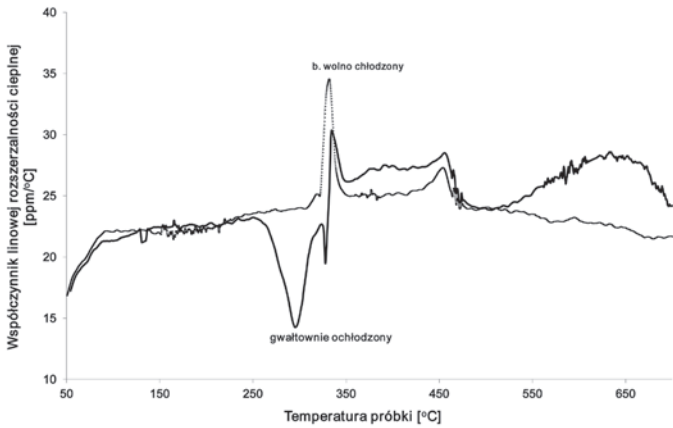


Rys. 5. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej polikrystalicznego aluminium nagrzewanego z szybkością 15 stopni na minutę po odkształceniu 68% oraz po rekrytalizacji

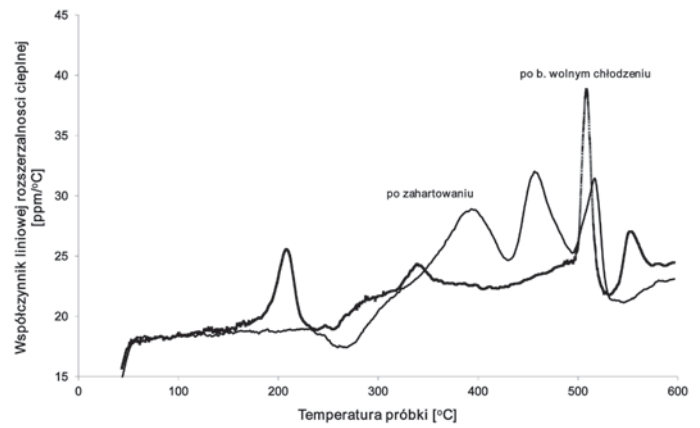


Rys. 6. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej polikrystalicznego aluminium nagrzewanego z szybkością 5 stopni na minutę po ciągnięciu ze średnicy 9 mm na 3 mm

wiu 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 α . Analizując przemiany z zastosowaniem TMA, należy mieć na uwadze, że zmiany α w funkcji temperatury mogą być wypadkową wielu procesów strukturalnych zachodzących równocześnie. Potwierdza to rysunek 8, przedstawiający wyniki analizy stopu CuAl10Fe3Mn2, obrabionego 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 α . Jeżeli ma się do czynienia z materiałem nieznanym, niezbędne jest zastosowanie innych technik badawczych, które pomogły by w analizie przemian w trakcie nagrzewania. 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,



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

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 wydzielania faz umacniających. Przykład zastosowania TMA do analizy procesów wydzielania w stopach aluminium przedstawia – rys. 9.

Przebieg wydzielania w stopach AlMgSi jest wieloetapowy. Silnie zależy też od stanu początkowego materiału. Rysunek 9 przedstawia wyni-

ki 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 α z temperaturą jest inny. Największe różnice w przebiegu i wielkościach współczynnika występują w temperaturze powyżej 250°C, to jest na etapie rozrostu wydzielen 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.

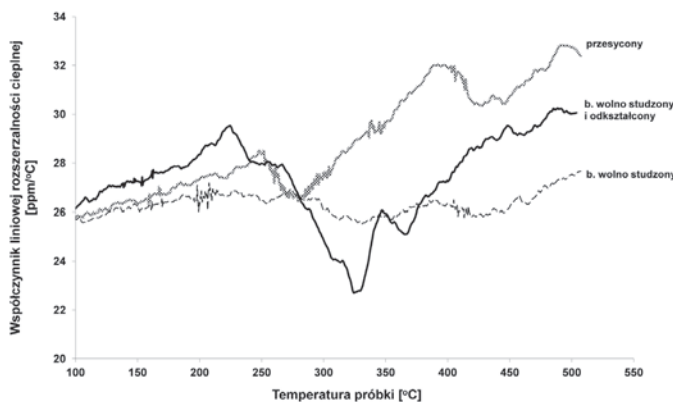
Analiza TMA uzupełnia się znakomicie z badaniami kalorymetrycznymi. Badany materiał można poddać w DSC i TMA takim samym zabiegom cieplnym, a uzyskane wyniki stanowią zestaw danych opisujących różne cechy materiału lub przemian w min występujących.

Literatura

- [1] Widmann G.: Interpreting TMA curves, User Com, 2, 2001
- [2] Sierpiński Z.: Praca Doktorska, AGH Kraków 1998

Publikacja powstała w trakcie realizacji zadania statutowego 11.11.180.129

* Dr inż. Zdzisław Sierpiński



Rys. 9. Zmiany współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej stopu AlMg0.5Si0.5 nagrzewanego z szybkością 5 stopni na minutę po przesyconiu z 540°C, po wolnym studzeniu z 540°C oraz po wolnym studzeniu i odkształceniu plastycznym na zimno