



Tudományos Diákköri dolgozat
Könyöksajtoló réz minták újrakristályosodási folyamatainak
összehasonlítása

Készítette:

Árki Péter

Konzulens:

Dr. Pázmán Judit

Tartalom

Célkitűzés	4
Bevezető	5
1. Intenzív képlékeny alakítás	6
1.1 Intenzív képlékeny alakítás célja	6
1.2 Könyöksajtolás (ECAP)	6
2. Újrakristályosodás	9
2.1 Újrakristályosodás elmélete	9
2.2 Tiszta réz újrakristályosodása	14
3. Különbbségi pásztázó kalorimetria mérés technikai elve	19
4. Mikrokeménység mérés	22
5. Minták előállítása	23
5.1 Vizsgált anyag	23
5.2. Könyöksajtolás	23
5.3. Minta előkészítés	24
6. DSC kalibrációja	26
7. DSC mérések paraméterei	27
8. Eredmények kiértékelésének módja	28
9. Mérések	29
9.1 Mérések eredménye	29
9.2 Mérési eredmények összefoglalása	31
9.3 Keménységmérési eredmények	32
10. Kinetikai kiértékelés	34
11. Összefoglalás	36
12. Jövőbeli tervek	37
Irodalomjegyzék	38

Célkitűzés

TDK dolgozatom célja, hogy meghatározzam a különböző geometriájú könyöksajtoló szerszámok segítségével képlékenyen alakított réz minták újrakristályosodási folyamatai közti különbséget. Továbbá, hogy ez, hogyan hat a kinetikai paraméterekre. Elektorit rézen végzem vizsgálatimat, mivel ez a kereskedelmi tisztaságú, és gyakorlatban széles körben elterjedt anyagminőség.

Bevezető

Az anyagtudomány célja a mindenkori vevői, ipari igényeknek megfelelő, azokat kielégítő anyagok előállítása. A fémek felhasználása ugyan az utóbbi időben csökken, ennek ellenére azok kiváltására nem került sor. Napjainkban a szerkezeti anyagnak szánt fémekkel kapcsolatos elvárások egyre magasabbak. A növekvő szilárdság mellett a szívósság megőrzése is fontos szempont. Továbbá elvárás, hogy ezek az anyagok jól hegeszthetők legyenek. A kutatások napjainkban abba az irányba mutatnak, hogy ez a tulajdonság együttes a fémek szemcseméretének csökkentésével érhető el, ezt mutatja a Hall-Petch összefüggés is. A szemcseméret ugyan csökkenthető képlékeny alakító eljárások segítségével, de a konvencionális eljárások során a szemcseméret a mikronos tartományban marad jellemzően. A szemcseméret további csökkentése céljából fejlesztették ki az intenzív képlékeny alakító eljárásokat. Ezen eljárások során az anyag jelentősen nagyobb nyíró igénybevételnek van kitéve, mint a hagyományos képlékeny alakító eljárások során. Ennek hatására elérhető az úgynevezett nano- vagy ultrafinom szemcsés szerkezet. Ezzel a szemcseszerkezettel biztosítható az anyag szilárdságának növelése a szívóssági tulajdonságok megtartása mellett, és az anyag hegeszthetősége sem romlik. Diákköri dolgozatomban elsősorban a könyöksajtoló minták vizsgálatát, újrakristályosító izzítását tárgyalom. A könyöksajtolás 40 éves múlttal rendelkezik Belorussziában találták fel. A folyamat nagy előnye, hogy a minta keresztmetszete a képlékeny alakítás során nem csökken, így a képlékeny alakítás mértékét nem a keresztmetszet csökkenése szabja meg, hanem az anyag alakváltozó képessége. Vizsgálataimat elektrolit rézen végeztem, ennek oka elsősorban a könnyű vizsgálhatóság, metallográfiai előkészítés jellemzően nem okoz problémát ezen anyag esetében. Az újrakristályosítás különbségi pásztázó kaloriméterrel (DSC berendezéssel) történt. A DSC vizsgálótechnika egyik óriási előnye miszerint nem szükséges több mintát izzítani és különböző időközönként a kemencéből kivenni, majd keménységméréssel, vagy szövetképek segítségével az újrakristályosodott hányadot megállapítani. Az újrakristályosodási folyamat egyetlen mintán is végigkövethető, mintában lejátszódó hőeffektusoknak köszönhetően.

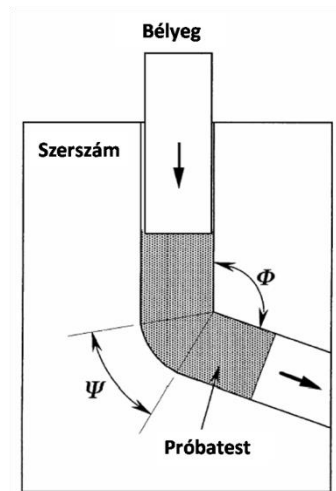
1. Intenzív képlékeny alakítás

1.1 Intenzív képlékeny alakítás célja

Az anyagtudományi fejlesztések az utóbbi évtizedekben az ipar azon igényeit törekednek kielégíteni, miszerint egyre finomabb szemcseszerkezetű, de a felhasználás szempontjából megfelelő mechanika tulajdonságú anyagokat állítsanak elő. A korábban használt képlékeny alakító eljárások például hengerlés, kovácsolás, sajtolás során a diszlokációs-sűrűség folyamatos növelésével szilárdságbeli javulás érhető el, azonban a szívóssági jellemzők drasztikus csökkenése mellett. Intenzív képlékeny alakításnak nevezzük azt a folyamatot, amely során az anyag olyan mértékű nyíró igénybevételnek van kitéve, melynek hatására a szemcsék széttöredeznek, s egyre finomabbá válik a szemcseszerkezet. A szemcseszerkezet finomodás a mechanika tulajdonságok drasztikus javulását eredményezi. A jól ismert Hall-Petch összefüggés alapján belátható, hogy a szemcseméret csökkenésével nő a folyáshatár. Az intenzív képlékeny alakító eljárások során a paradox és egyben igen kedvező jelenség, hogy a szilárdság növekedése mellett a szívósság nem csökken drasztikusan, vagy akár kis mértékben növekedheti is. Az ultrafinom szemcsés anyagok tulajdonságainak ismerete nem új keletű, hiszen ismert példa erre, hogy a zongorahúrnak is a dróthúzás során kitett képlékeny alakítás hatására jönnek létre kedvező tulajdonságai, ultrafinom szemcseszerkezete, és ezáltal a nagy szilárdsága. Az intenzív képlékeny alakító eljárások között találhatók szakaszosak, és folyamatos technológiák. Szakaszos, például a nagynyomású csavarás, könyöksajtolás és a többtengelyű kovácsolás. Folyamatos intenzív képlékeny alakító eljárások pedig a növekményes könyöksajtolás, kaliber hengerlés vagy a többretegű kötés hengerléssel.

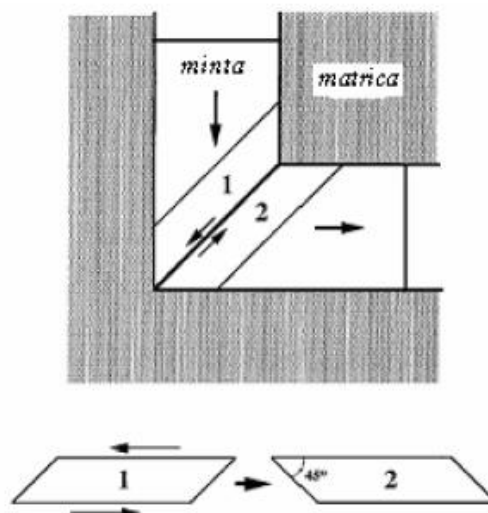
1.2 Könyöksajtolás (ECAP)

Az egyik legismertebb intenzív képlékeny alakítási módszer a könyöksajtolás, amelyet az angolszász szakirodalom Equal Channel Angular Pressing-nek (ECAP) nevez. Ennek elvi vázlatát látható az 1. ábrán.



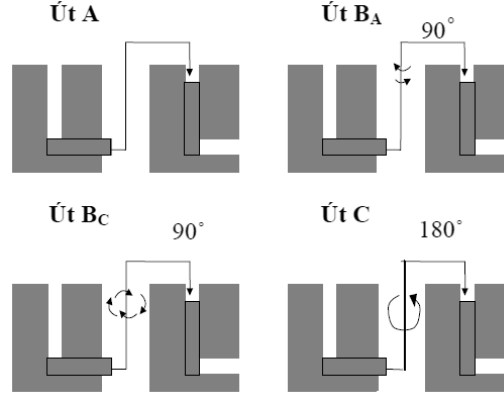
1. ábra ECAP elvi ábra (átvéve [5] 5. ábra)

Az olyan hagyományos eljárásokkal, mint a hengerlés, sajtolás, húzás, amelyekkel szintén nagy alakváltozást, ill. szemcsefinomodást lehet elérni. Azokkal szembeni előnye abban mutatkozik meg, hogy a munkadarabok keresztirányú mérete nem fog megváltozni, ill. a feszültségek eloszlása valamint, az alakváltozás is közel egyenletes lesz a munkadarab teljes térfogatában. Könyöksajtolás során fontos paraméter a csatornák metszésének szöge. Ez az egyes ábrán a ϕ és ψ szögek. Továbbá az is fontos, hogy az 1. ábrán látható módon a külső szög lekerekített, vagy mint a 2. ábra esetében lehet az is éles szögű, mint a belső. A csatornák találkozásánál a munkadarab keresztmetszetének vékony rétegében az anyag egyszerű nyírást szenved.



2. ábra. Elnyíródás elvei ábrája (átvéve [5] 4. ábra)

A szemcseszerkezet nem csak finomodik a nyírás hatására, hanem a kisszögű szemcsehatárok nagyszögűvé alakulnak. A könyöksajtolás kedvező hatásai leginkább a többszöri átsajtolás során jelentkeznek. A többszöri átsajtolás lehetővé teszi a nyírási síkok változtatását, ezzel a kialakuló szövetszerkezet változtatását. A 3. ábrán láthatóak a különböző sajtolási utak.



3. ábra lehetséges sajtolási utak. (átvéve [5] 4. ábra)

Az egyenértékű alakváltozást a következő egyenlettel (1) lehet kifejezni.

$$\bar{\varepsilon} = \left[\frac{2[\varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2 + \varepsilon_z^2] + \frac{\gamma_{xy}^2 + \gamma_{yz}^2 + \gamma_{zx}^2}{2}}{3} \right]^{1/2} \quad (1)$$

Abban az esetben, ha a modellt leegyszerűsítjük, tehát a súrlódás hatásától eltekintünk, azaz homogén alakváltozásbeli eloszlást feltételezünk az alakított minta esetén. Ez legyen például az xy síkban lejátszódó nyíró igénybevétel. Így a (2) egyenlet segítségével kiszámítható az egyszeri átsajtolás következtében kialakuló egyenértékű alakváltozás.

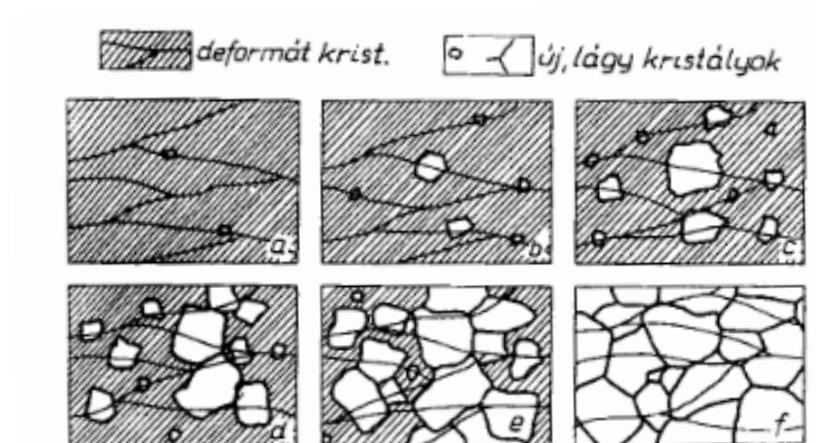
$$\bar{\varepsilon} = \left[\frac{2 \cdot ctg\left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2}\right) + \psi \cdot cosec\left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2}\right)}{\sqrt{3}} \right] \quad (2)$$

Az ismételt könyöksajtolás esetén az egyenértékű alakváltozás külön-külön megegyezik, azaz többszöri átsajtolás esetén az egyenértékű alakváltozás átsajtolási számmal vett többszöröse lesz, az egy átsajtoláshoz tartozó egyenértékű alakváltozásnak.

2. Újrakristályosodás

2.1 Újrakristályosodás elmélete

Fémek szövetszerkezete képlékeny alakítás során jelentősen megváltozik. A szemcsék torzulnak, és a szemcséken belül a diszlokációsűrűség megnő. Ezek a diszlokációk a krisztallitok szabad entalpiáját növelik, aminek hatására a képlékeny alakítással bevitt energia egy része eltárolódik az anyagban. Újrakristályosodáson azt a folyamatot értjük, amely során az alakított fém deformált krisztallitjainak anyagából csírák képződése és fokozatos növekedése útján olyan új krisztallitok jönnek létre, amelyek a deformáció következményeitől, elsősorban a keményedéstől már mentesek. Az újrakristályosodás primer szakaszában, az új krisztallitok képződése és növekedése a deformált krisztallitok anyagának elfogyásáig végbemegy, az új már lágy állapotú krisztallitok a szövetben együtt találhatók a deformált, még a felkeményedett állapotban lévő kristályrészekkel. A fejlődőben lévő új kristályok a szövetben jól felismerhetők, állapotukat pedig mikrokeménységük árulja el. Az új krisztallitok lágyabbak, mint a még deformált állapotban lévők. Tehát az újrakristályosodás és a mechanikai lágyulás összetartozó jelenségek. Az újrakristályosodás során a szemcsék addig növekednek, amíg egy szomszédos kristállyal nem érintkeznek. A kialakuló szemnagyság szorosan összefügg a kristálycsírák számával, azok növekedésének sebességével. A 4. ábrán látható a folyamat elvi vázlata.



4. ábra, újrakristályosodás folyamata. (átvéve [4])

Az újrakristályosodás során létrejött szemcsék azonban nem állandóak, azok tovább növekedhetnek, ha a folyamat befejeződése után a mintadarab további hőtartásnak van

kitéve, vagy magasabb hőmérsékletre hevül. Ennek hatására a krisztallitok a szomszédjaikat magukba olvasztják és ez a mikroszkópos szövet fokozatos durvulását eredményezi. Élesen ez a primer újrakristályosodástól nem különíthető el, ezt a szakaszt fokozatos szemcsedurvulásnak nevezzük.

Bizonyos esetekben a folyamat szélsőséges alakban jelentkezik, egyes szemcsék rendkívül gyorsan növekednek még azok környezetében apróbb szemcsék jelennek meg. Ezek az apró szemcsék mindaddig ilyen kisméretűek maradnak, amíg egy nagy szemcsébe bele nem olvadnak. Ezt a folyamatot meg szokás különböztetni a normális újrakristályosodástól ezért szekunder újrakristályosodásnak nevezik.

A szemcsék durvulása már nem okoz mechanikai lágyulást, a mechanikai tulajdonságok ugyan változnak, azonban ez a szemcseméret növekedésével függ össze, másrészt az ötvözők oldódásával.

Az újrakristályosodás primer szakasza, a normális rácsszerkezetű és mechanikailag lágy állapotú krisztallitok képződése a deformált krisztallitok anyagából, azokat a törvényszerűségeket követi, amelyek a csírák képződésének kezdődő és azoknak a diffúzió irányította sebességű növekedésével végbemenő folyamatokra általában érvényes. Ennek megfelelően a meghatározott mértékben deformált, adott fémbe állandó hőmérsékleten az új kristályok x relatív mennyisége a i idővel a következő egyenletnek megfelelő szigmoid görbe szerint nő. Az p értéke a kristálynövekedés dimenzionalitásától függ.

$$x = 1 - \exp(-K \cdot i^p) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{i}{\tau}\right)^p\right] \quad (3)$$

A Ki^p tényezője az egyenletnek a következő képen adható meg.

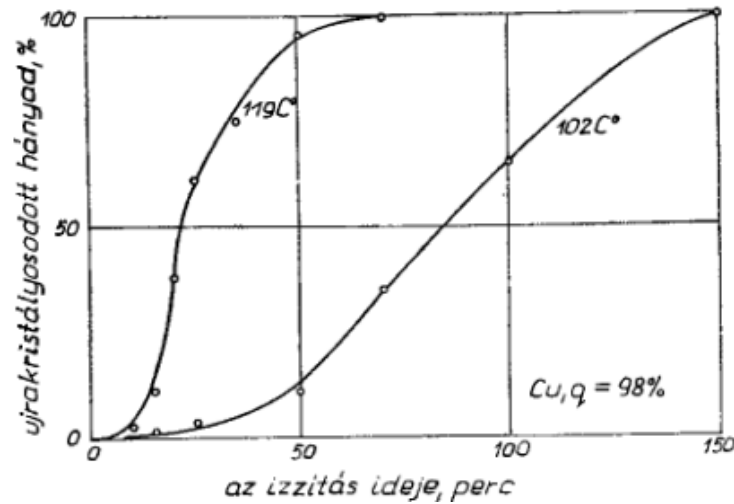
$$K \cdot i^p = f d^2 G \dot{N} \frac{i^2}{2} \quad (4)$$

Ahol f a fejlődő új kristályok alakjától függő érték, G a kristályok növekedésének sebessége mms^{-1} -ben, d az anyag vastagsága mm-ben, $\dot{N}$ a térfogategységen az időegység alatt képződő csírák száma. Ha ugyan annak a fémnek különböző hőmérsékleten végbemenő újrakristályosodását akarjuk képletbe foglalni, akkor figyelembe kell venni a (3)-as és (4)-es képletet.

$$G = G_0 \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\dot{N} = \dot{N}_0 \exp\left(\frac{Q_N}{RT}\right) \quad (6)$$

A 5. ábrán látható, hogy az újrakristályosodás szigmoid görbékkel írható le. Az ábrán izotermás izzítás eredményei láthatóak megegyező mértékű alakítás mellett.



5. ábra, Hidegen hengerel réz újrakristályosodásának időbeli lefolyása.
(átvéve [4])

Ahol G_0 és $\dot{N}$ a fém természetétől és az alakítás mértékétől függő tényezők, Q_0 a csírák képződésének, Q_n pedig az új kristályok növekedését szabályozó aktiválási energia, az aktiválási energia az alakítás mértékével csökken. Az újrakristályosodás egységes folyamatnak is tekinthető, anélkül, hogy felbontanánk a csírák képződésére és azok fokozatos növekedésére. Ekkor az újrakristályosodás v sebessége, a deformált kristályok az időegységben újrakristályosodó relatív hányad, vagy ami ugyanaz, a meghatározott mértékű újrakristályosodás t időszükségletének reciproka a diffúzióval járó átalakulási folyamatokra általánosan érvényes az (5) egyenlet.

$$v = \frac{1}{t} = c \exp\left(-\frac{Q_R}{RT}\right) \quad (7)$$

Ahol T a hőmérséklet, c az adott mértékben alakított, meghatározott fémre vonatkozó állandó, Q_R az újrakristályosodást szabályozó diffúzió aktiválási energiája.

Az újrakristályosodás részfolyamatait az annak egészét szabályozó Q_G , Q_N , Q_R aktiválási energiák egymástól természetesen nem függetlenek. Az újrakristályosodás, mint egységes folyamatnak sebességét kifejező egyenletből a meghatározott mértékű, például a fém 50%-ában végbemenő újrakristályosodás i időszükséglete.

$$i = \frac{1}{c} \exp\left(\frac{Q_R}{RT}\right) \quad (8)$$

ebből következik

$$\ln(ci) = \ln(i) + \ln(c) = \frac{Q_R}{RT} = \ln(i) + a \quad (9)$$

és

$$T(\ln(i) + a) = \frac{Q_R}{R} \quad (8)$$

A (8) egyenlet jobb oldala adott fém próbatest esetén állandó. Az adott mértékű újrakristályosodás időszükséglete logaritmus, megszorozva a K -ben mért hőmérséklet, szintén állandó. Ezt az összefüggést arra használhatjuk fel, hogy valami adott mértékben alakított fém újrakristályosodásának és egyben lágyulásának lefolyását a hőmérséklet és az idő hatását egyaránt magába foglaló paramétert függvényképpen ábrázoljuk.

A már teljesen újrakristályosodott szövet szemcséi állandó hőmérsékleten a (9) összefüggés szerint növekednek.

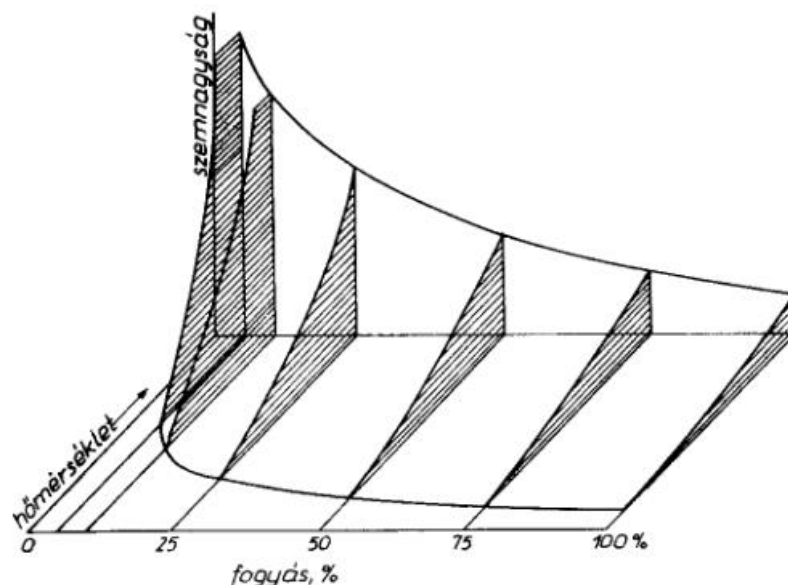
$$D^{1/n} - D_0^{1/n} = Ci \quad (10)$$

A D_0 a szemcsék átlagos mérete az i ideig tartó izzítás kezdetén, D pedig a hevítés végén mértetű szemcseméret, C pedig kísérleti úton meghatározható állandó. Az n kitevő mindig egynél kisebb érték. A kristályok növekedésének sebessége a (10) egyenlettel fejezhető ki.

$$\frac{dD}{di} = nCD^{1-1/n} \quad (11)$$

A D -nek az egyenlet jobb oldalán mindig valamilyen negatív kitevőjű hatványa szerepel szorzóként, vagyis a növekedés sebessége annál kisebb, minél nagyobbra nőttek a kristallitok. Az újrakristályosodást a primer szakaszban a rácsszerkezetben felhalmozódott energia tartja mozgásban, a szemcsedurvulást pedig a kristályhatárok többletenergiája. A szemcsék növekedése közben a fém energiája csökken, stabilabb állapotba kerül. Ahhoz, hogy ez a folyamat végbe mehessen, szükség van a fémbe sok olyan kristályhatárra, amely többletenergiával rendelkezik. A kristályhatárok energiája attól függ, hogy mekkora az orientációbeli különbség az érintkező kristallitok között. A nagyobb orientációbeli eltérés nagyobb többletenergiát jelent, és nagyobb mozgékonytságot. A duplex szövetszerkezet kialakulás azzal magyarázható, hogy egyes kristályhatárok mozgékonytsága kisebb, mert azt gátolja kristályhatáron elhelyezkedő ötvöző, szegregátum, másik fázis.

Gyakorlatban a kialakuló szövet és mechanikai tulajdonságok előre jelzésére az újrakristályosodási diagram használható. Ez látható a 6. ábrán. Az újrakristályosodási diagramból metszetek készíthetők, például egy adott alakítás mértékéről, ekkor a metszetről már könnyedén leolvasható a hőmérséklet függvényében a várható szemcseméret.



6. ábra, Újrakristályosodási diagram (átvéve [4])

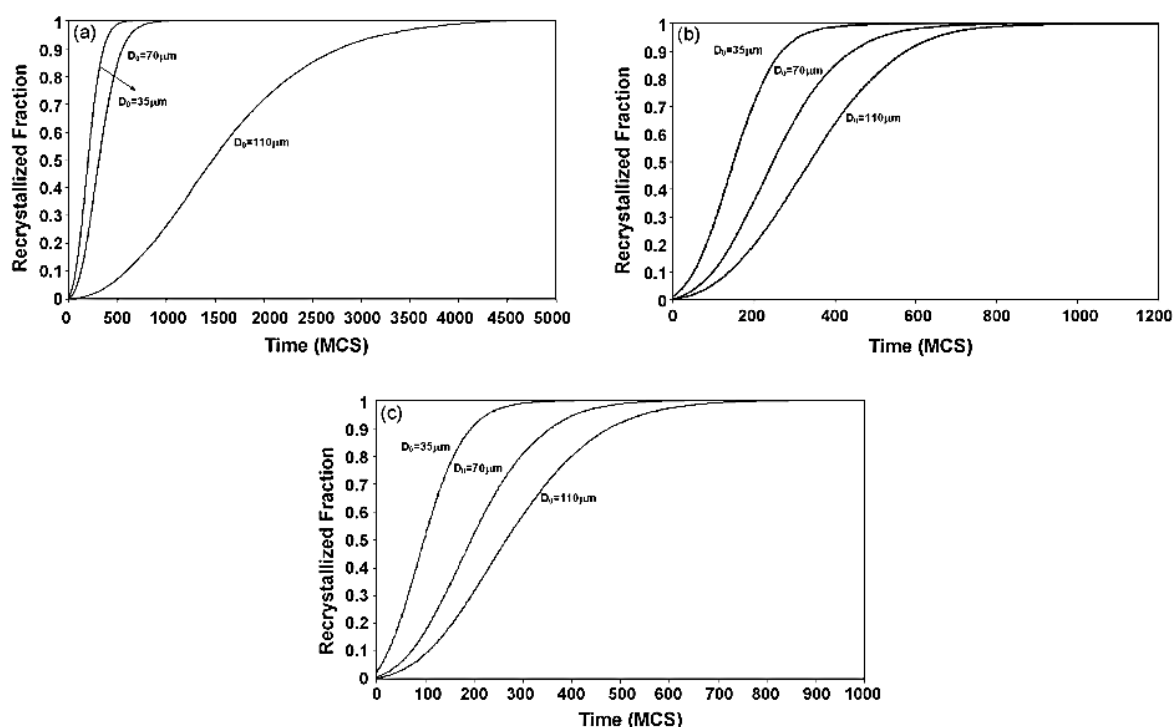
Két lényeges összefüggés állapítható meg a diagramból, az egyik hogy a szövetszerkezet annál finomabb lesz minél nagyobb volt az alakítás, és minél kisebb az újrakristályosítási hőmérséklet. Nem alakított fémekben újrakristályosodás nem várható, továbbá minél nagyobb az alakítás mértéke annál alacsonyabb hőmérsékleten fog az újrakristályosodás bekövetkezni.

Az újrakristályosodási diagram azonban nem vesz figyelembe számos fontos paramétert, amely jelentős hatással van az újrakristályosodás folyamatára. Ezek az izzítás ideje, időtartama, hevítési sebesség, alakítás módja, kiinduló szemnagyság. Emiatt egy fémhez sok hasonló alakú, de különböző adatokat feltüntető újrakristályosodási diagram létezik, készíthető.

Újrakristályosodásnál beszélhetünk statikus és dinamikus újrakristályosodásról egyaránt. A korábban tárgyalt folyamatot nevezzük statikus újrakristályosodásnak, amely során hevítés hatására indul be az alakított szövetben a csírák megjelenése és azok diffúziós úton való növekedése. Dinamikus újrakristályosodás tipikusan melegalakítás során történik, erről akkor beszélünk, ha az alakítás a kelvinben mért újrakristályosodási hőmérsékletnél ($\approx 0,4T_{olv.}$), vagy annál magasabb hőmérsékleten zajlik. Azonban amennyiben a képlékeny alakító eljárással elegendően nagy alakváltozást tudunk elérni, akkor az újrakristályosodás küszöbhőmérséklete olyan alacsony értéket vehet fel, hogy az hidegalakítás során is lezajlik, legalábbis részleges újrakristályosodás következik be.

2.2 Tiszta réz újrakristályosodása

Kazeminezhad [10] kutatómunkája során azt vizsgálta milyen hatása van a statikus újrakristályosodásra a kiinduló szemcseméretnek. Vizsgálataihoz képlékenyen alakított 99,99% tisztaságú réz mintákat használt. Kutatómunkájának célja az volt, hogy meghatározza, hogy a kinetikai paraméterekre milyen hatással van a kiinduló szemcseméret változtatása. A felhasznált minták kiinduló szemcsemérete 35 μm , 70 μm és 110 μm volt. A képlékeny alakítást szakítógéppel végezte, 0,18; 0,25; 0,38-as valódi nyúlással. Az újrakristályosító hőkezelés 405°C-on hajtotta végre, az újrakristályosodott hányadot mikrokeménység méréssel állapította meg.



7. ábra, újrakristályosodás az idő függvényében 0,18; (b) 0,25; (c) 0,38-as valódi nyúlással alakított minták esetén. (átvéve [10] 1. ábra)

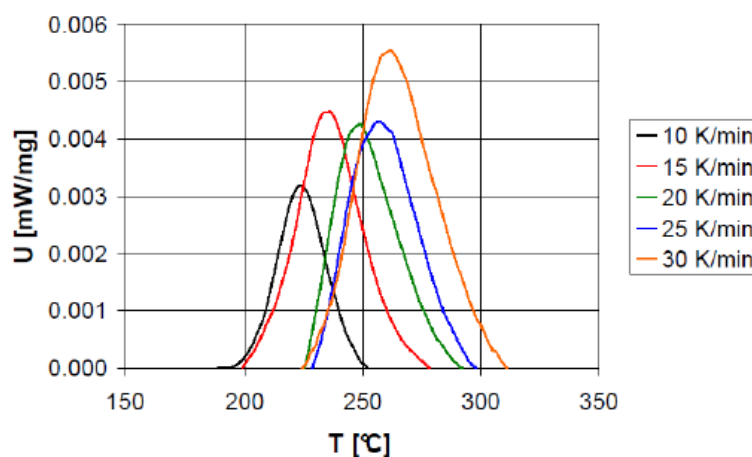
Jó látható, hogy a kiinduló szemcseméret jelentősen felgyorsítja az újrakristályosodás folyamatát, a szigmoid meredeksége jelentősen megnő. A kisebb szemcseméret több tárolt energiát jelent és ez a folyamat hajtóerejeként szolgál.

Barkóczy és társai [3] oxigénmentes réz mintákon végeztek újrakristályosító hőkezelést. A hőkezelést különbségi pásztázó kaloriméterrel (DSC) végezték, ennek oka, hogy az újrakristályosodás során felszabadult hőmennyiség arányos az átalakult hányaddal. Ez a hőmennyiség a képlékeny alakítással bevitt energiából származik. A méréseik során

lineáris hevítéssel történt a vizsgált próbatestek hőkezelése. A próbatesteket hideghengerléssel munkálták meg 90, 80, 70, 60, 50%-os fogyással alakították. Az adatok kiértékeléséhez az Avrami modellt alkalmazták.

$$F = 1 - \exp\left(-\left(\int_{t_{kez}}^{t_{vég}} B_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT(t)}\right) dt\right)^n\right) \quad (12)$$

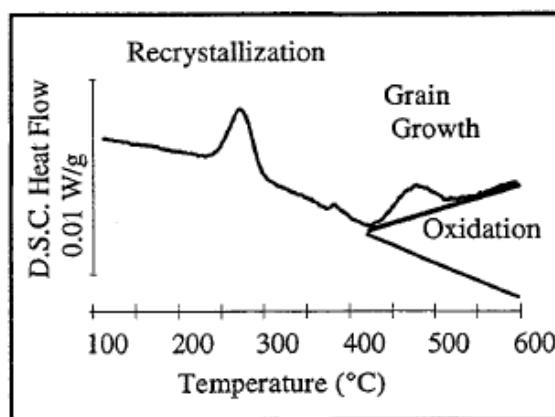
Ennek az egyenletnek különböző peremfeltételeket feltételezve több megoldása is létezik, később ezeket vetették össze. Leggyakrabban használt a Kissinger módszer, de elvégezték a számításokat a Takhori, Augsi-Benetti, Matusaita, Flynn-Wall-Ozawa módszerrel is. A DSC mérések során az újrakristályosodás egy exoterm csúcsként érzékelhető, ezeket a DSC görbékről leválasztották annak paramétereinek meghatározására. Ez látható a 8. ábrán.



8. ábra, 50%-os fogyással hengerelt réz minta újrakristályosodáshoz tartozó hőeffektusok. (átvéve [3] 2. ábra)

Számításaik alapján a Flynn–Wall–Ozawa módszer adta a legjobb eredményt. Az Avrami kitevő értékét is meghatározták, erre a csúcsok félérték szélességéből számított érték volt a legmegfelelőbb.

Schamp és társai [9] elektrolit rezet vizsgáltak, és annak újrakristályosodási folyamatát. A képlékeny alakítás dróthúzással történt. Az alakított mintákon különböző vizsgálatokat végeztek DSC-vel és elektromos ellenállás mérésével. A vizsgálat célja a nagytisztaságú réz újrakristályosodási folyamatainak megfigyelése, mivel a korábban elterjed kereskedelmi forgalomba kapható réz olyan anyagokkal volt szennyezve, ami az újrakristályosodásra jelentős hatással lehet. A DSC méréseik során azt tapasztalták, hogy 200 és 300 °C között jelentkezett az első exoterm csúcs, majd egy újabb exoterm csúcs volt megfigyelhető 400 °C felett ez az oxidációnak tudható be. A DSC görbe a 9. ábrán látható.

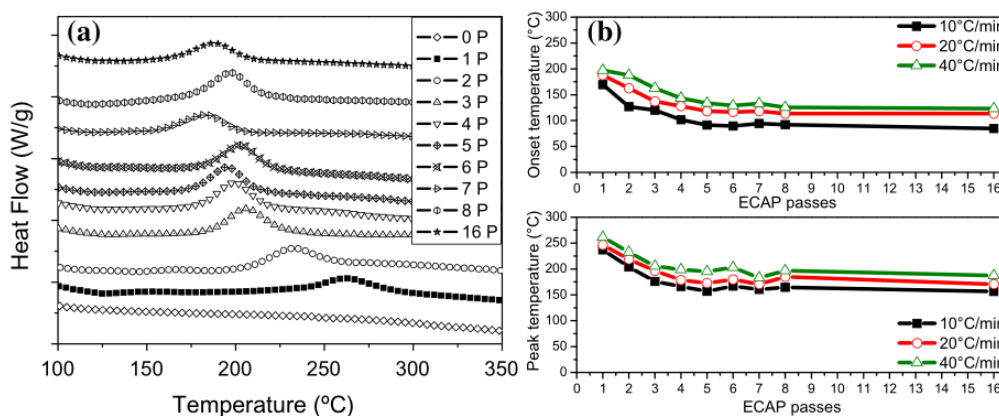


9. ábra, DSC görbe az újrakristályosodás és az oxidációs hőeffektussal.

(átvéve [9] 2. ábra)

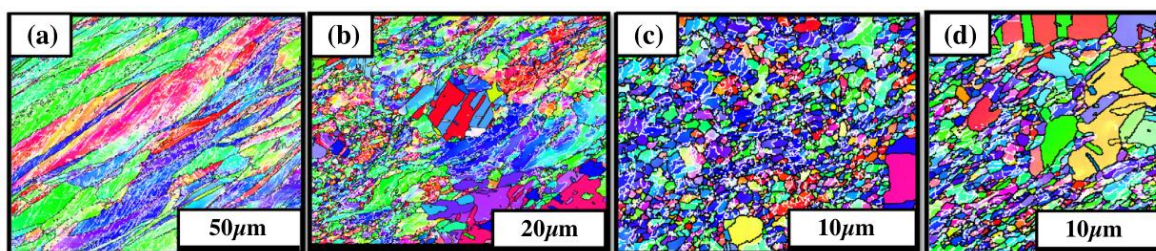
Az anyag elektromos ellenállását is vizsgálták, mivel az újrakristályosodott szövetben kevesebb rácshiba található, mint a képlékenyen alakítottban. A rácshibák az elektromos ellenállását rontják az anyagnak ezért jól megfigyelhető az újrakristályosodás annak változásával. Az elektromos ellenállás vizsgálata során kimutatták, hogy ezen rézminőségénél a kristályhibák már nagyobb befolyással vannak az elektromos ellenállásra, mint a szennyezők jelenléte.

Higuera-Cobos és társai [14] könyöksajtolt elektorit réz (E-Cu) minták esetén az újrakristályosodási hőmérséklettartományt vizsgálták. Egytől tizenhat átsajtolási számig alakítottak réz próbatesteket. Az így kapott réz mintákon az újrakristályosodás kezdő (T_{onset}) és véghőmérsékletének (T_{offset}) vándorlását vizsgálták az átsajtolási szám függvényében. Megfigyeléseik szerint a T_{onset} és T_{offset} egyaránt a kisebb hőmérsékletek felé tolódik el, melyet DSC vizsgálati eredményekre alapoztak. A 10. diagramon láthatóak az eredményeik.



10. ábra, A csúcs és onset hőmérsékletek eltolódása az átsajtolási szám növekedésével. (átvéve [14] 3. ábra)

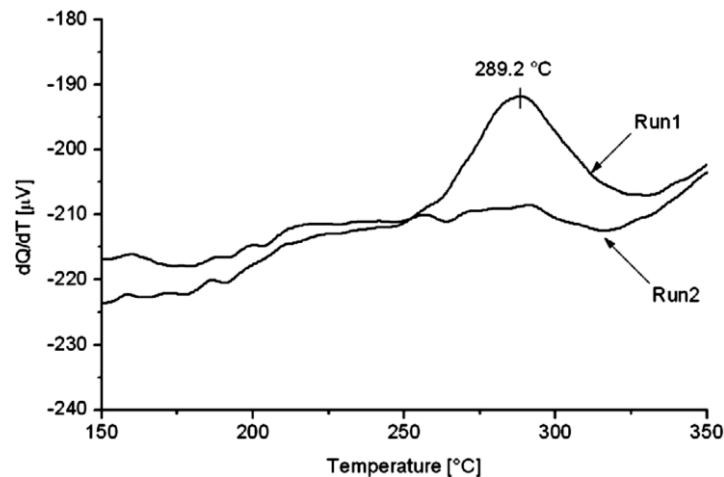
A hat és nyolcszor átsajtolt minta esetén az újrakristályosodási hőmérséklettartomány növekedését a heterogén szövetszerkezet kialakulásával magyarázzák, azaz egyszerre van jelen nagy és kisméretű szemcse, a nagyméretű szemcsék jelenléte miatt pedig az újrakristályosodás magasabb hőmérsékleten játszódik csak le. Ugyan ezen kutatócsoport visszaszórt elektron diffrakciós technikával (EBSD) is készített felvételeket a könyöksajtolt mintákról.



11. ábra, Könyöksajtolt minták EBSD felvétele egyszer, (b) négyszer, (c) nyolcszor, (d) tizenhatszor átsajtolt minta (átvéve [15] 1. ábra)

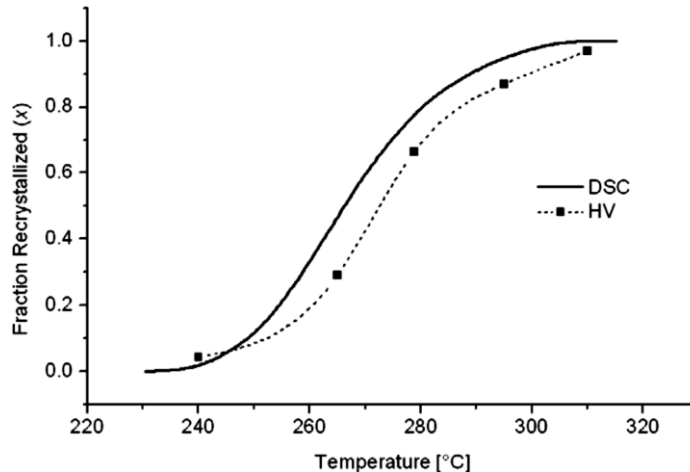
Az EBSD felvételeken jól látható a szemcsefinomodás az átsajtolás hatására. Továbbá az is megfigyelhető, hogy az átsajtolás hatására dinamikus újrakristályosodás is történik, ez magyarázza az apró szemcsék mellett a nagyok megjelenését.

G. Benchabane és társai [6] hidegen hengerelt réz újrakristályosodásának folyamatát vizsgálták mikrokeménység méréssel és különbségi pásztázó kalorimetriával (DSC). Vizsgálataik célja a kalorimetriai eljárás és a keménységméréssel történő vizsgálat összehasonlítása volt. Vizsgálataikhoz 99,999% tisztaságú rezet használtak. A képlékeny alakítás során a fogyás 70% volt. A DSC berendezés egy Setaram DSC 111 amely ugyan azon gyártó terméke, mint amilyen DSC-vel (Setaram EVO 131) a Dunaújvárosi Főiskola is rendelkezik. Annak ellenőrzése érdekében, hogy az exoterm hőeffektus valóban az újrakristályosodás során felszabaduló tárolt energiától származik, a mintán második hevítést is végeztek, mivel ez esetben annak a hőeffektusnak nem szabad megjelennie a görbén. Ez látható a 12. ábrán.



12. ábra, A grafikonon látható, hogy második hőkezelés esetén a hőeffektus nincs jelen. (átvéve [6] 2. ábra)

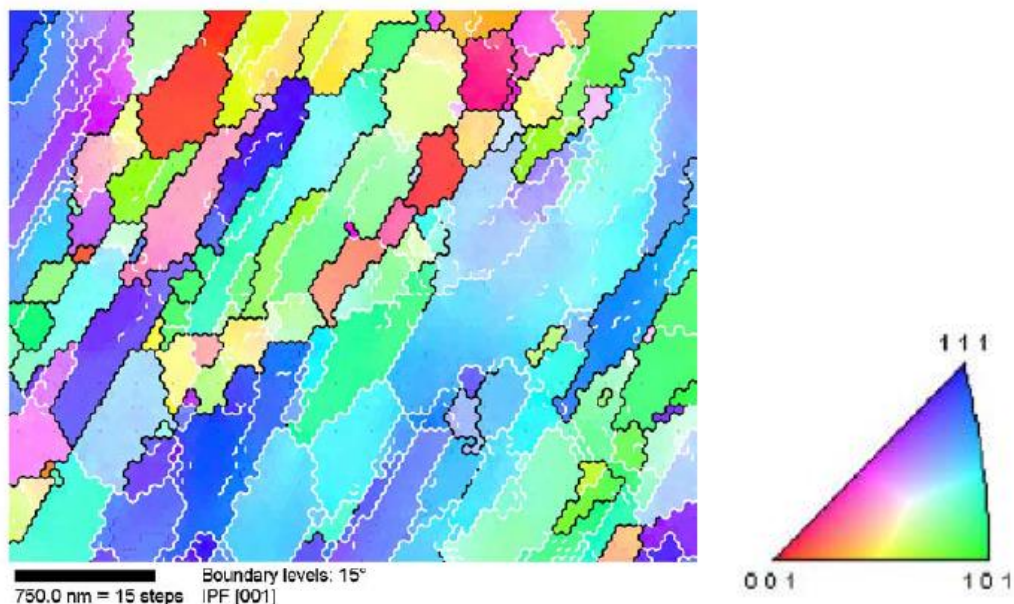
Később összehasonlították a keménységméréssel és a DSC segítségével meghatározott újrakristályosodott hányadot. Azt tapasztalták, hogy a DSC segítségével történt megfigyelés során az újrakristályosodás ugyan alacsonyabb hőmérsékleten indul be és hamarabb be is fejeződik, de a szigmoid görbék jelentősen nem térnek el. Ez látható a 13. ábrán.



13. ábra, Mikrokeménység és a DSC által meghatározott újrakristályosodott hányad az idő függvényében. (átvéve [6] 6. ábra)

A kutatócsoport az aktiválási energiák meghatározását is elvégezte a mérések alapján. Erre a Kissinger, Boswell, és Ozawa egyenletet használták fel. Ezek segítségével lineáris hevítés esetén az 50%-os átkristályosodott hányadnál mérhető mintahőmérsékletből meg lehet határozni az aktiválási energiát. Ezek DSC mérésből 58 kJ/mol-ra adódtak keménységmérés alapján pedig 52 kJ/mol értéket határoztak meg.

Etter és társai [1] könyöksajtolással alakított elektrolit rezet vizsgáltak, hogy valóban ultrafinom szemcseszerkezet érhető-e el ezzel a képlékeny alakító eljárással. A vizsgálataikhoz transzmissziós elektronmikroszkópot (TEM), pásztázó elektronmikroszkópot (SEM) és visszaszórt elektron diffrakciót (EBSD) használtak. Elsősorban arra keresték a választ, hogy milyen arányban vannak jelen a kisszögű és nagyszögű szemcsehatárok. Ennek a jelentősége, hogy a kisszögű szemcsehatárok nem akadályozzák a szemcsedurvulást újrakristályosodás során. Azonban ha a kialakuló szemcsehatárok nagyszögűek, akkor a lágyítás során nem kell jelentős szemcsedurvulással számolni. Könyöksajtolás során a B_c utat alkalmazták. A 14. képen látható egy általuk készített EBSD felvétel.



14. ábra, EBSD felvétel, fekete színnel vannak ábrázolva a nagyszögű szemcsehatárok, fehérrel a kisszögűek. (átvéve [1] 4. ábra)

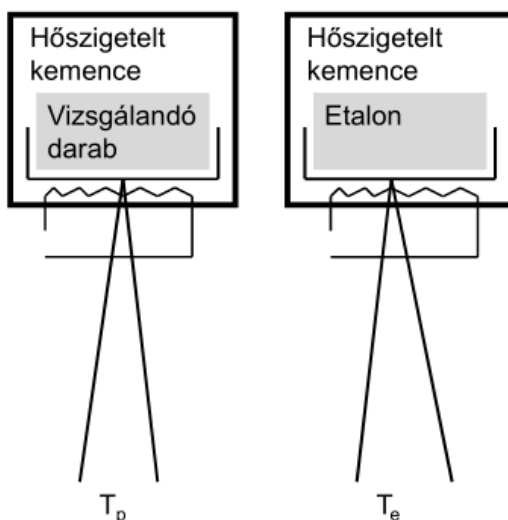
Eredmények alapján a vizsgált rézminőség nem tekinthető valódi nanoszemcsés szerkezetű anyagnak mivel a szemcsehatárok 60%-a kisszögű és ez újrakristályosítás során 2 μm -es szemcséket eredményezett.

3. Különbbségi pásztázó kalorimetria mérés technikai elve

DSC (differential scanning calorimetry) magyarul különbségi pásztázó kalorimetria. Ez egy olyan kalorimetrikus mérési eljárás, amely során a vizsgált mintában elnyelődő, vagy felszabaduló hőmennyiséget mérjük, miközben a minta hőmérséklete egy előre megadott

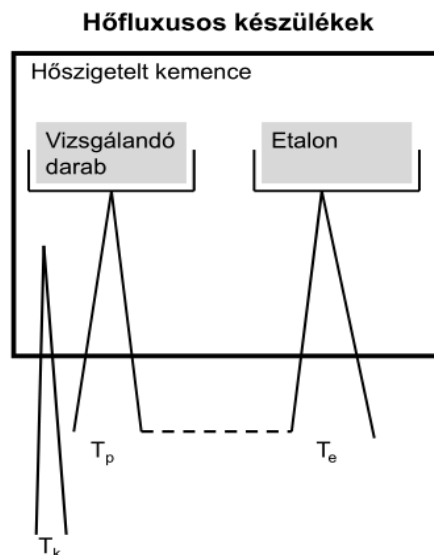
program szerint változik. Minden esetben mérés során a mintával együtt történik egy referencia anyag hőkezelése is. A referencia anyagnak mindig olyan anyagnak kell lennie, ami a vizsgált hőmérséklet tartományon belül stabil, nem bomlik. Továbbá allotróp átalakulás sem játszódhat le a referencia anyagban. Tehát semmilyen exoterm vagy endoterm folyamatot ne produkáljon. Ez lehet egy üres mintatartó tégely, vagy egyéb inert anyag például korund (Al_2O_3). Mérés során a referencia és a minta közötti hőmérsékletkülönbséget méri az eszköz és ebből határozza meg az elnyelődött vagy felszabadult hőmennyiséget.

DSC berendezéseket két fő csoportra lehet osztani. Az egyik csoport a teljesítmény kompenzációs eszközöket foglalja magába. Ebbe az esetben két külön hőszigetelt kemencébe történik az etalon és a minta elhelyezése. Itt külön méri a berendezés a minta és az etalon hőmérsékletét. A 15. ábra szemlélteti az elvi felépítést.



15. ábra, Teljesítménykompenzációs berendezés elvi felépítése (átvéve [12])

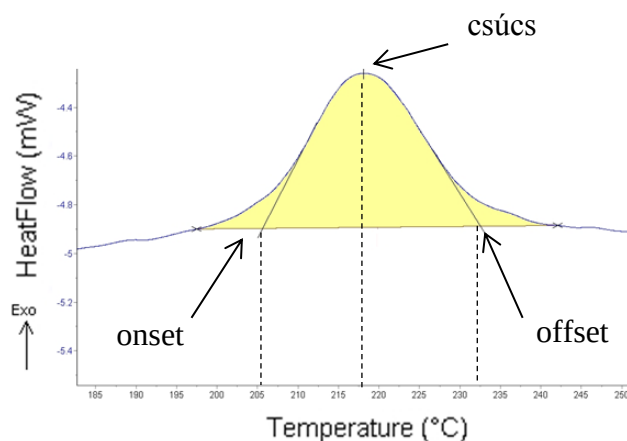
Másik nagy csoport a hőfluxusos DSC berendezés. Erre a típusra az jellemző, hogy a minta és az etalon egy kemencetérbe helyezkedik el. Itt a kemence hőmérsékletének mérése közben történik a minta és az etalon hőmérsékletének mérése. Így a hőmérséklet különbségekből lehet következtetni az elnyelődött vagy felszabadult hőmennyiségre.



16. ábra, Hőfluxusos berendezés elvi felépítése. (átvéve [12])

A hőfluxusos berendezés a DTA egy továbbfejlesztett változata, ennek kialakulását az elektronika gyors fejlődése tette lehetővé, mivel egészen kicsi termofeszültségek is pontosan mérhetőek.

Újrakristályosító hőkezelések esetén a DSC segítségével a folyamat során felszabaduló hőmennyiség mérhető. A hőeffektus jellemzően egy haranggörbe szerű alakzat. Ennek a paramétereit fontos meghatározni. Ilyen az úgynevezett onset, csúcs, offset értékek. Ezek láthatóak a 17. ábrán.



17. ábra, Az ábrán látható a hőeffektus nevezetes pontjain valamint sárgával jelölve a görbe alatti terület.

A DSC méréstechnika egy fontos része az alapvonal felvétele, ennek a célja, hogy meghatározzuk azt a görbét, amely akkor mérhető, ha nincs minta a berendezésben. Az alapvonal függ a hőkezelés paramétereitől például a hevítési sebesség. Továbbá függ a mintatartó tégléktől is, mivel ezek tömege soha nem egyforma, ezért hevítés során

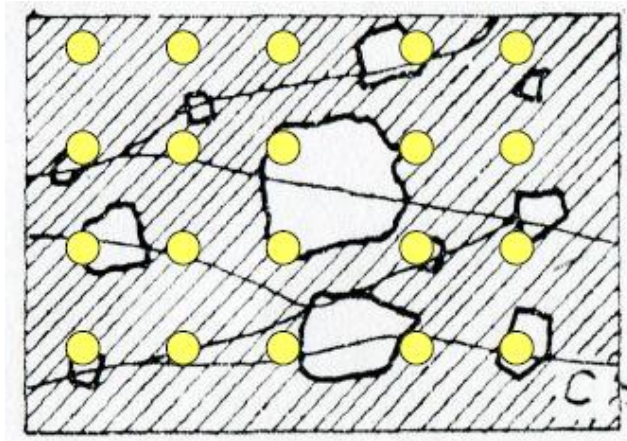
A méréseimet egy Setaram Instrumentation DSC 131 EVO berendezéssel végeztem ez egy hőfluxosos DSC. Névlegesen 700 °C-ig hevíthető fel a kemencetér, azonban a mérés -170 °C-ról is indítható megfelelő hűtőközeget alkalmazva. Programozható felfűtés/lehűtés, sebesség: 0,01-100°C/min között mozog. Alkalmazható tégelyek űrtartalma: 30 µl, 100 µl. Ez lehet alumínium vagy nyomástartó acél tégely. A mérések argon védőgáz jelenlétében történtek.



18. ábra. Setaram Instrumentation DSC 131 EVO

4. Mikrokeménység mérés

Keményység fogalma alatt az anyag ellenállását értjük a belehatoló nálánál keményebb testtel (szúrószerszám) szemben. A mikrokeménység mérésnek nevezzük az olyan keménységmérési eljárást, amely során a terhelés mértéke 10-1000 g közé esik. A mikrokeménység mérés célja, hogy az anyag mikroszerkezetéről szolgáltatson információt. Továbbá vékony rétegek keménységét is lehet mérni ezzel az eljárással. Többfázisú rendszer esetén külön-külön mérhető az egyes fázisok keménysége. A mikrokeménység mérésnek diákköri dolgozatomból az a jelentősége, hogy az újrakristályosodott hányad is meghatározható, mivel a már újrakristályosodott részek keménysége jelentősen lecsökken az alakítás hatását még magukon viselő szemcsékhez képest. A 18. ábrán látható erre egy példa.



18. ábra Újrakristályosodott hányad vizsgálata keménységmérés segítségével. (átvéve [18])

Az újrakristályosodott hányad meghatározható a (13) képlettel is.

$$x = \frac{HV_{max} - HV_t}{HV_{max} - HV_{min}} \quad (13)$$

ahol: HV_{max} : képlékeny alakítás hatására kialakult keménység,
 HV_{min} : teljesen újrakristályosodott állapothoz tartozó keménység,
 HV_t : vizsgált hőmérsékletre felhevített minta keménysége,
 x : átalakult hányad.

5. Minták előállítása

5.1 Vizsgált anyag

Kísérleteimet nagytisztaságú ETP elektrolit réz mintákon végeztem el, melynek kémiai összetétele: 99,9% Cu, 0,0005% Bi, 0,005% Pb, 0,04 O₂ és 0,03%-ban egyéb elemek. A képlékeny alakítás előtt a kimunkált (60 mm hosszú, 10 mm átmérőjű) réz mintákat kilágyítottam. A lágyító hőkezelést 450°C-on 3 h hőntartás mellett valósítottam meg.

5.2. Könyöksajtolás

Könyöksajtoló minták elkészítéséhez két különböző szerszámot használtam, Az egyik könyöksajtoló szerszám esetén a csatornák 90°-os szögben metszik egymást és a csatornák találkozásánál lekerekített kialakításúak, mint ahogy az 1. ábrán is látható. A másik könyöksajtoló szerszám 110°-os csatornaszögű, és a csatornák találkozásánál egy éles töréssel történik az irányváltás. Hasonló a kialakítása, mint a 2. ábrán látható. Mind a kettő szerszám esetén az „A” utas sajtolást használtam. A megfelelő kenés érdekében Molykote

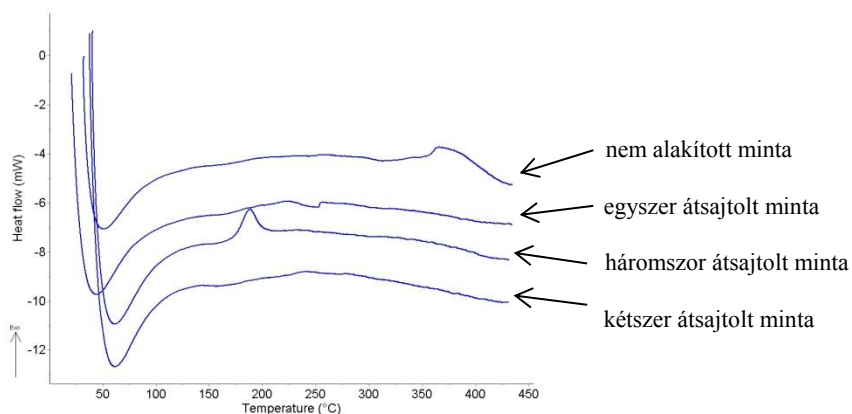
HSC Plus márkanévű, -30°C - 1100°C hőmérséklet-tartományban működő rézbázisú kenőpasztát alkalmaztam.

A 110° -os csatornaszögű sajtoló szerszámmal egyszer kétszer és háromszor átsajtoló mintákat készítettem. Azonban a 90° -os csatornaszögű szerszám esetében a háromszori átsajtolás nem volt megvalósítható mivel az anyag alakváltozó képessége kimerült. Ez valószínűleg annak tudható be, hogy a kisebb csatornaszög nagyobb alakítást eredményez.

5.3. Minta előkészítés

A DSC vizsgálatokhoz a minták előkészítése és kimunkálása komoly körültekintést igényel. Ugyanis a könyöksajtolás során ismert mértékű képlékeny alakításnak tesszük ki az anyagot. Emiatt a minták kivágása során nem jöhetnek szóba azok az eljárások, amely során további jelentős képlékeny alakításnak van kitéve az anyag. A másik fontos szempont, hogy a minták nem hevülhetnek fel a kimunkálás során túlságosan. Ebből adódóan a hűtés nélküli forgácsoló eljárások sem jöhetnek szóba. Ezek meggondolása ellenére azonban, kipróbáltam több módszert is a minták kimunkálására, amelyek a korábban említett problémákat vethetik fel.

Ez első és egyben legegyszerűbb módszer a minta kimunkálására a könyöksajtoló darabból egy korong levágása hűtés mellett. Az így készített korong átmérője 10 mm, amely túlságosan nagy. A mintának el kell férnie az 5 mm átmérőjű mintatartó tégelybe. A legegyszerűbben ez egy csípőfogóval történő méretre vágással oldható meg. Ez azonban felveti egyből azt a problémát, hogy mekkora extra képlékeny alakításnak van így kitéve a minta. Az ilyen módon kimunkált minták esetében a DSC mérések során ismeretlen okból hőeffektus nem volt tapasztalható. Vagy a képlékenyen nem alakított minta esetén volt mérhető hőeffektus.



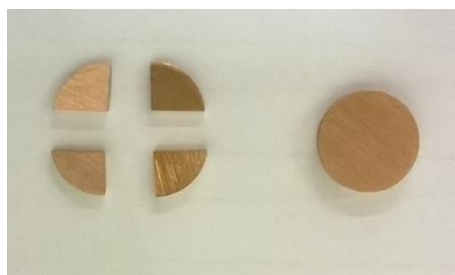
19. ábra, A csípőfogóval kimunkált minták DSC görbéi

Másik kézenfekvő megoldásnak tűnt a minta átmérőjének csökkentése forgácsolással, majd ezután a korongok levágása hűtés mellett. Ez több szempontból is jobb megoldás, nincs jelent a plusz ismeretlen mértékű képlékeny alakítás, és a minta formája szabályos, a tömegét csak a minta vastagságának változtatásával lehet befolyásolni. Ebben az esetben a minták nagy része megfelelő volt. Azonban így is azt tapasztaltuk, hogy bizonyos minták esetén nem volt mérhető hőeffektus a hevítés során. Ez valószínűleg annak tudható be, hogy a minta forgácsolás során túlhevült.



20. ábra, Forgácsolással majd hűtés közbeni vágással kimunkált 5 mm átmérőjű minta.

A megoldás ezek után született, hogy a minta teljes kimunkálását a hűthető korongvágóval végeztem el. Itt a minta kimunkálás közben egy vízből és olajból álló emulzióval történik a hűtés. A minta kimunkálása ez esetben úgy történik, hogy egy 10 mm-es korongot vágok a könyöksajtoló darabból, majd ezt a korongot négy 90°-os körcikkre vágom ugyan ezzel a berendezéssel. Az így kivágott darabokkal nem volt a kimunkálásra visszavezethető probléma. Az így készített minták tömege 100-150 mg.



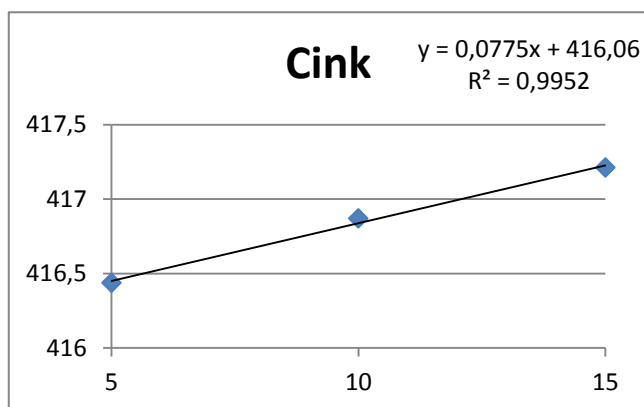
21. ábra, Csak és kizárólag hűtés mellett vágással kimunkált minták.

DSC vizsgálatok során fontos, hogy a vizsgált darab szennyeződéstől mentes legyen, továbbá a minta egy lapja legyen karcoktól mentes, a hővezetés miatt. Így a vágás után a felületek fémtisztára csiszolás következik 1200-as csiszolópapíron, és a minta egy lapjának karcmentessé tétele. Ezek után a mintát 96%-os etanollal mostam le, a szennyeződések eltávolítása céljából. Az alkoholos mosás után a minták megfogása már csak csipesszel

történik. A DSC vizsgálat elvégzése előtt szükséges még a minta tömegének mérése egy négy tizedes pontossággal mérő analitikai mérlegen.

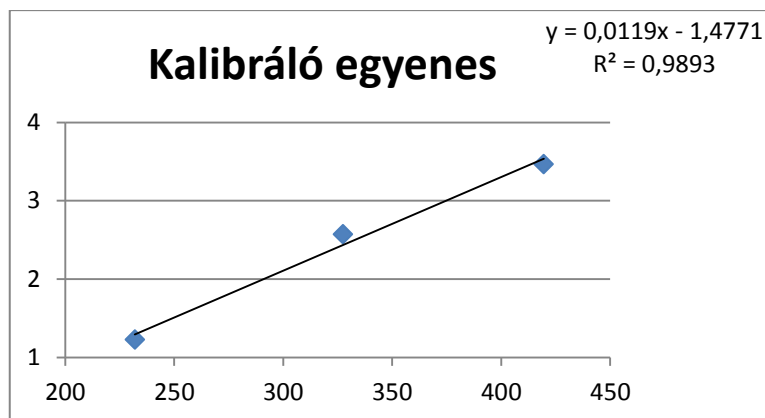
6. DSC kalibrációja

A DSC berendezést mérések megkezdése előtt kalibrálni szükséges, mivel a mért hőmérséklet értékek eltérhetnek a valós hőmérséklettől. Ez a kalibráció úgy zajlik, hogy nagytisztaságú színfémek olvadáspontját kell kimérni, majd azt összevetni a már korábban nagy pontossággal meghatározott szakirodalmi értékekkel. Én erre a célra ónt, amely olvadáspontja 231,93 °C, ólmot olvadáspontja 327,46 °C, és cinket olvadáspontja 419,53 °C használtam. Ezekből a színfémekből 50 mg-os mintákat készítettem. Ezek után a mintákat rendre 5-10-15 °C-es hevítési sebességekkel olvadáspont fölé hevítettem. A DSC görbéken a minta fázisátalakulása egy jelentős endoterm hőeffektusként érzékelhető. A hevítési sebesség, mint jól ismert befolyásolja az olvadáspontot, minél nagyobb a hevítés sebessége az olvadáspont annál magasabb hőmérsékletre fog tevődni az egyensúlyi értékhez képest. Természetesen mivel nem lehetséges végtelen lassú felfűtéssel végezni a hőkezelést, ezért a három különböző hevítési sebesség által kapott olvadáspontra. A 22. ábrán látható a cink megolvasztása során kimért olvadási pontok a hevítési sebesség függvényében.



22. ábra, Cink olvadáspontja a felfűtési sebesség függvényében.

A pontokra illesztett egyes tengelymetszete megadja, hogy egyensúlyi állapotban mekkora lett volna a mért olvadáspont. Mind a három színfém esetén, ha ismerjük ezt az értéket fel tudok venni egy függvényt aminek segítségével a továbbiakban a mérési eredményeket korrigálni tudjuk. A 23. ábrán látható a kalibrálás során felvett egyenes.

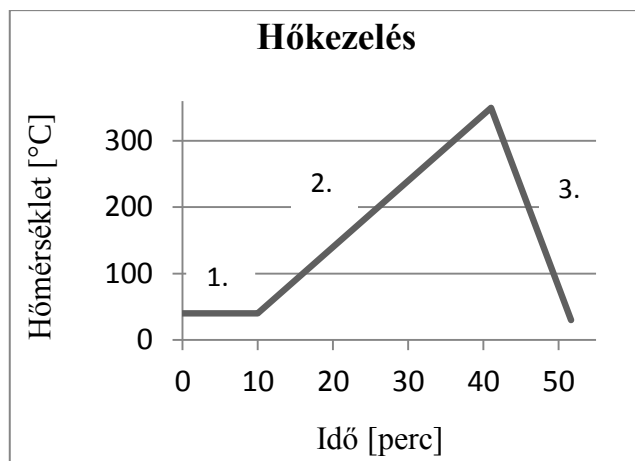


23. ábra, Kalibráló egyenes, a tengelymetszetekből adódó egyensúlyi olvadáspont a szakirodalmi olvadásponttól való eltérés függvényében ábrázolva.

A továbbiakban az ábra bal felső sarkában látható egyenletet használtam a hőmérséklet értékek korrekciójára. Sajnos mivel kisebb olvadáspontú színfém nem állt rendelkezésre ezért, az ön olvadáspontjánál kisebb hőmérséklet tartományon belül is erre az egyenletre hagytam. Mivel azonban a függvény lineáris jelleget mutat, továbbá az illeszkedése is jó a mért pontokra, ezért vélhetően ezzel nagy hibát nem véték.

7. DSC mérések paraméterei

A DSC mérések fő célja az volt, hogy meghatározzam a könyöksajtoló mintáim milyen hőmérséklet tartományon belül kristályosodnak újra. Ehhez a mérések során lineáris hevítést alkalmaztam. A kezdeti mérések során alkalmaztam 1 °C/perc-es hevítés sebességet, ezen mérések esetén azonban problémát jelentett, hogy a kis mértékű képlékeny alakítást elszenvedett mintákból kis mennyiségű tárolt energia szabadul fel hő formájában ráadásul a lassú hevítésből adódóan ez hosszú idő alatt történik meg, ez pedig a hőeffektus paramétereinek meghatározását nehezíti. Az ilyen kis hőeffektusok alig emelkednek ki az alapvonalból, behatárolásuk és pontos paraméterek leolvasása nehézkes. A későbbiekben ennél csak nagyobb hevítési sebességgel végeztem méréseket. A legkisebb hevítési sebesség, amit alkalmaztam ezek után az 5 °C/perc volt. A 24. ábrán az újrakristályosodási hőmérséklettartomány meghatározáshoz használt hőkezelések hőmérséklet-idő diagramja látható.



24. ábra, Újrakristályosító hőkezelés hőmérséklet-idő diagramja.

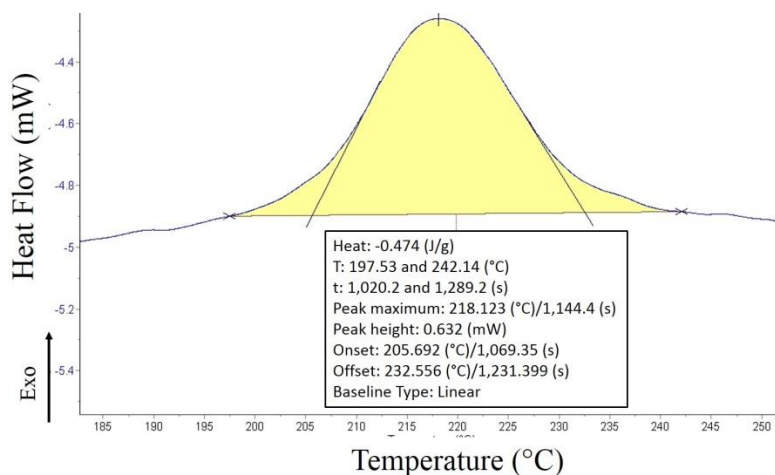
Az 1. szakasz a hőkezelés során az úgynevezett startup zone, amely célja, hogy minden hőkezelés ugyan arról a hőmérsékletről induljon, továbbá hogy a kemencetérben a mérés kezdete előtt hőmérséklet értékek kiegyenlítődjenek. A startup zone egy lassú hevítésből áll, majd egy 10 percre tartó hőtartásból. A méréseimet így 40 °C-ról indítottam, ennek oka, hogy a kemencetér hőmérséklete nem csökkenthető speciális hűtőközeg alkalmazása nélkül szobahőmérséklet alá. Bizonyos esetekben pedig a laborban lévő hőmérséklet meghaladta a 35 °C-ot, így csak egy ennél magasabb hőmérséklet megválasztásával biztosítható, hogy a mérések mindig ugyan arról a hőmérsékletről induljanak. Későbbiekben végeztem a korábban említett annyiban eltérő méréseket, hogy a korábban meghatározott exoterm hőeffektuson belül jellemzően az onset, csúcs, és offset értékekig történt csak a hevítés, onnan pedig egy gyors hűtés következett. Ezeknek a méréseknek a célja az volt, hogy keménységméréssel ellenőrizni tudjam a DSC görbéken látható hőeffektus valóban az újrakristályosodás során felszabaduló hőmennyiség okozza.

Méréseim során a készülékhez rendelkezésre álló 30 µl-es alumínium tégelyeket használtam.

8. Eredmények kiértékelésének módja

A kiértékelésnél a DSC-hez tartozó CALISTO- Thermal Analysis Software-t használtam, mely segítségével a felvett adatsorok alapvonallal korrigálhatók. Továbbá a kinetikai kiértékeléshez szükséges exoterm effektus „heatflow” maximális értékéhez tartozó csúcshőmérsékletek könnyen kinyerhetők. A kapott hőmérsékleti értékeket a kalibráció során felvett függvényel módosítottam. A későbbi kinetikai kiértékelés Origin program

vagy Excel segítségével történt. Az 25. ábrán látható a kiértékelő szoftverből kimentett kép.



25. ábra, Kiértékelő szoftver segítségével feldolgozott exoterm hőeffektus.

A továbbiakban a felhasznált adatokat ezen módon nyertem ki a kiértékelő szoftverből. A szakirodalmakból kiindulva a következő négy egyenletet használtam fel a kinetikai paraméterek meghatározása érdekében.

$$\text{Kissinger:} \quad \ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_{max}} + C \quad (14)$$

$$\text{Matusita:} \quad \ln(\beta) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_{max}} + C \quad (15)$$

$$\text{Augis-Benett:} \quad \ln\left(\frac{\beta}{T_{max}}\right) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_{max}} + \ln(B_0) \quad (16)$$

$$\text{Takhor:} \quad \ln\left(\frac{\beta}{T_{max}-T_i}\right) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_{max}} + \ln(B_0) \quad (17)$$

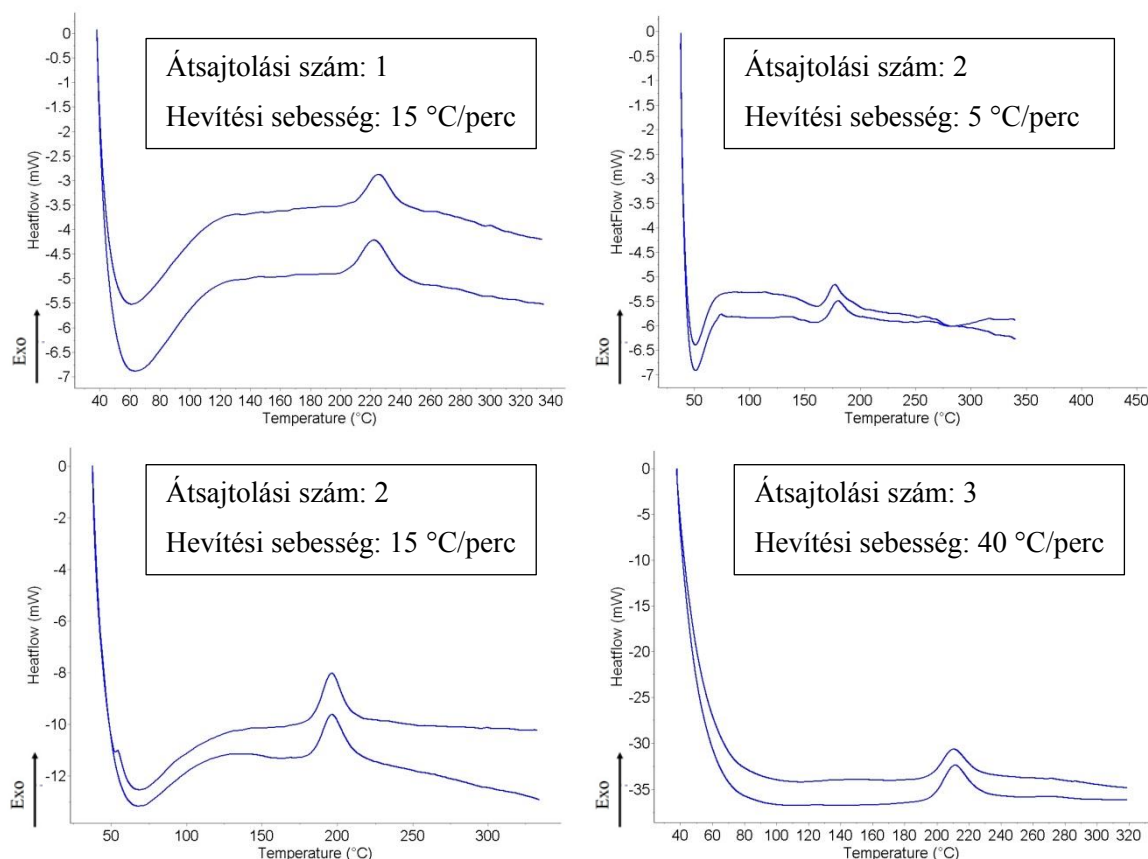
Az egyenletek megnevezését illetően egyes forrásokban bizonyos egyenletek más-más néven szerepeltek. A egyenletekben β jelöli a hevítési sebességet, E_a az aktiválási energiát, T_{max} az exoterm hőeffektus maximumához tartó mintahőmérséklet, R pedig az egyetemes gázállandó.

9. Mérések

9.1 Mérések eredménye

A DSC méréseim során a mintákat eleinte 450°C-ra hevítettem fel lineáris felfűtéssel. Későbbiekben azonban tisztázódott, hogy erre nincs minden esetben szükség. A 26. ábrán

bemutatók néhány felvett DSC görbét, olyan mintákról, amelyek a 110°-os csatornaszögű könyöksajtoló szerszámmal készültek.

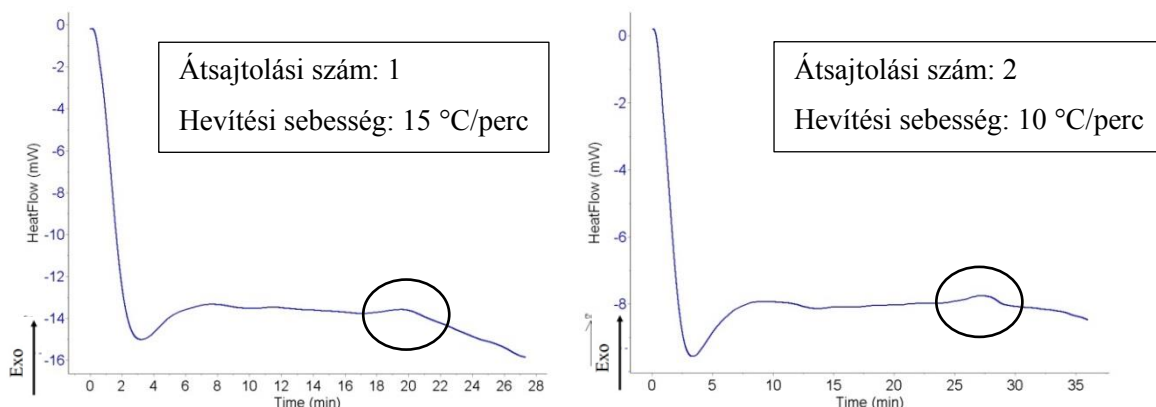


26. ábra, DSC mérések során felvett görbék jól kivehető exoterm hőeffektussal.

A mérések első szakaszában látható heatflow érték csökkenését az okozza, hogy az izoterm hőtartás szakaszából egy lineáris hevítésre való áttérés esetén a minta és kemencetér hőkapacitása megakadályozza, hogy a hőmérséklet a program szerint lineárisan növekedjen. A 100°C-ot elérve azonban a hevítés már a program szerint zajlik, itt stabilizálódik a jel. A grafikonokon az is megfigyelhető, hogy a mérések reprodukálhatósága jó. A hőmérséklet tartományok csupán néhány fokot térnek el mérésenként egymástól. Kinetikai kiértékelés szempontjából a legfontosabb az exoterm hőeffektus heatflow értékének csúcsához tartozó mintahőmérséklet. Ezen érték esetében a legnagyobb eltérés 3°C volt a méréseim során. A heatflow értékek fel-le történő lineáris elcsúszását a minták tömege közti különbség eredményezi.

Sajnos a 90°-os csatornaszöggel rendelkező könyöksajtoló szerszámmal készített minták estén az exoterm hőeffektus jelentősen kisebb, továbbá az újrakristályosodás folyamata is

lassabban játszódik le. Ennek következtében sajnos a csúcs értékének meghatározása bizonytalanabb. Az 27. ábrán látható néhány mérés eredménye.



27. ábra, 90°os csatornaszögű szerszámmal készített mintákon végzett mérés. Az exoterm hőeffektust bejelöltem, mivel azok nehezen kivehetők.

A felszabaduló hőmennyiség kis mennyisége és intenzitása kiértékelés során láttatta is a hatását azáltal, hogy az illesztett függvény R^2 rosszabb, mint azon adatokat felhasználva, ahol a hőeffektus haranggörbe jelleget mutat.

9.2 Mérési eredmények összefoglalása

Táblázatos formában összefoglaltam a hőeffektusok nevezetes pontjait. Ezek alapján jól látható milyen hőmérséklet tartományokba esik az újrakristályosodás. A 1. táblázatban láthatóak az onset, csúcs és offset értékek.

hevítési sebesség	átsajtolási szám: 1			átsajtolási szám: 2			átsajtolási szám: 3		
[°C/perc]	onset [°C]	csúcs [°C]	offset [°C]	onset [°C]	csúcs [°C]	offset [°C]	onset [°C]	csúcs [°C]	offset [°C]
5	193,6	205,1	218,2	166,3	177,8	190,7	162,0	172,7	182,1
10	203,4	217,4	231,2	176,6	187,8	201,3	173,6	186,7	195,7
15	206,2	222,8	240,4	182,9	195,5	209,9	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	195,8	209,9	226,1

1. táblázat, onset csúcs és offset értékek a 110°-os csatornaszögű szerszámmal előállított mintákon történt mérések alapján.

A táblázatban nem a mérésekről konkrétan leolvasható hőmérséklet értékek láthatóak, hanem több mérés alapján átlagolt értékek, továbbá ezek az értékek a kalibrálás során felvett egyenes segítségével korrigálva lettek. A háromszor átsajtolt minta esetében 15

°C/perc-es hevítés esetén egyelőre tisztázatlan okokból a mérések szórása túlságosan nagy volt. Szakirodalmi forrásra alapozva történt a 40 °C-os hevítési sebesség megválasztása a 15 °C/perces kiváltására. Az aktiválási energia meghatározásához tetszőleges legalább három különböző felfűtési sebességre van szükség, ezért ez nem okoz problémát azon a téren.

2. táblázatban összefoglalom a 90°-os csatornaszögű könyöksajtoló szerszámmal kimért újrakristályosodási hőmérséklettartományokat.

hevítési sebesség	átsajtolási szám: 1			átsajtolási szám: 2		
[°C/min]	onset [°C]	csúcs [°C]	offset [°C]	onset [°C]	csúcs [°C]	offset [°C]
5	267,4	288,2	303,6	233,0	259,2	281,9
10	275,8	306,0	320,5	275,6	296,7	313,6
15	283,4	315,3	336,2	-	-	-
20	-	-	-	276,6	306,3	329,8

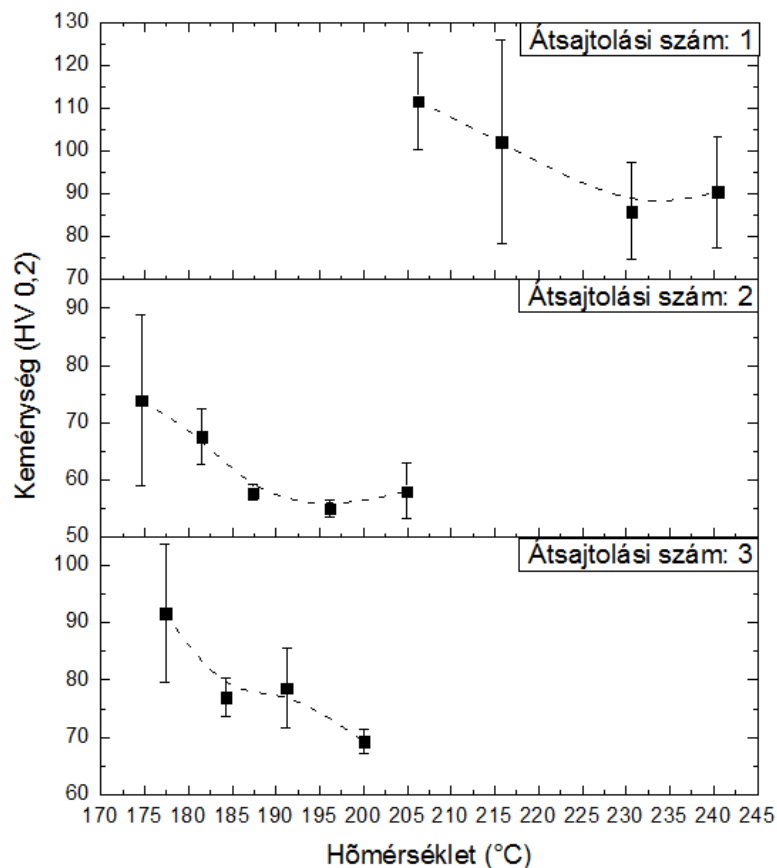
2. táblázat 90°-os csatornaszögű szermámmal alakított minták DSC

mérési eredményei.

Ebben a táblázatban is a kalibráló egyenessel korrigált hőmérsékleti értékek vannak feltüntetve. Látható, hogy a 90°-os csatornaszögű szerszámmal előállított minták jelentősen magasabb hőmérsékleten kristályosodtak újra, ez az újrakristályosodás ismereteimre alapozva azt jelenti, hogy a képlékeny alakítás mértéke kisebb, mint a másik szerszámmal készített minták esetén.

9.3 Keménységmérési eredmények

Miután az újrakristályosodási hőmérséklettartományokat kimértem, újabb hőkezeléseket végeztem. Ekkor onset, és offset hőmérséklet között megválasztottam néhány hőmérséklet értéket, ezekre az onset, csúcs és offset hőmérsékletek voltak továbbá egy vagy kettő további a kimért tartományon belüli hőmérséklet. Ezekre a hőmérsékletekre 10°C/perces hevítés történt majd egy gyors hűtés. Ennek a célja az volt, hogy megbizonyosodjak róla az exoterm hőeffektust valóban az újrakristályosodás okozza. A hőkezelés után a minták hidegbeágyazóval kerültek beágyazásra. Csiszolás majd polírozás után pedig mikrokeménységméréssel lett megállapítva a keménységének csökkenése. Az egyszer átsajtoló minta esetében a keménységmérési eredmények szórása jelentős egyelőre tisztázatlan okokból, betudható akár a minta-előkészítésnek is.



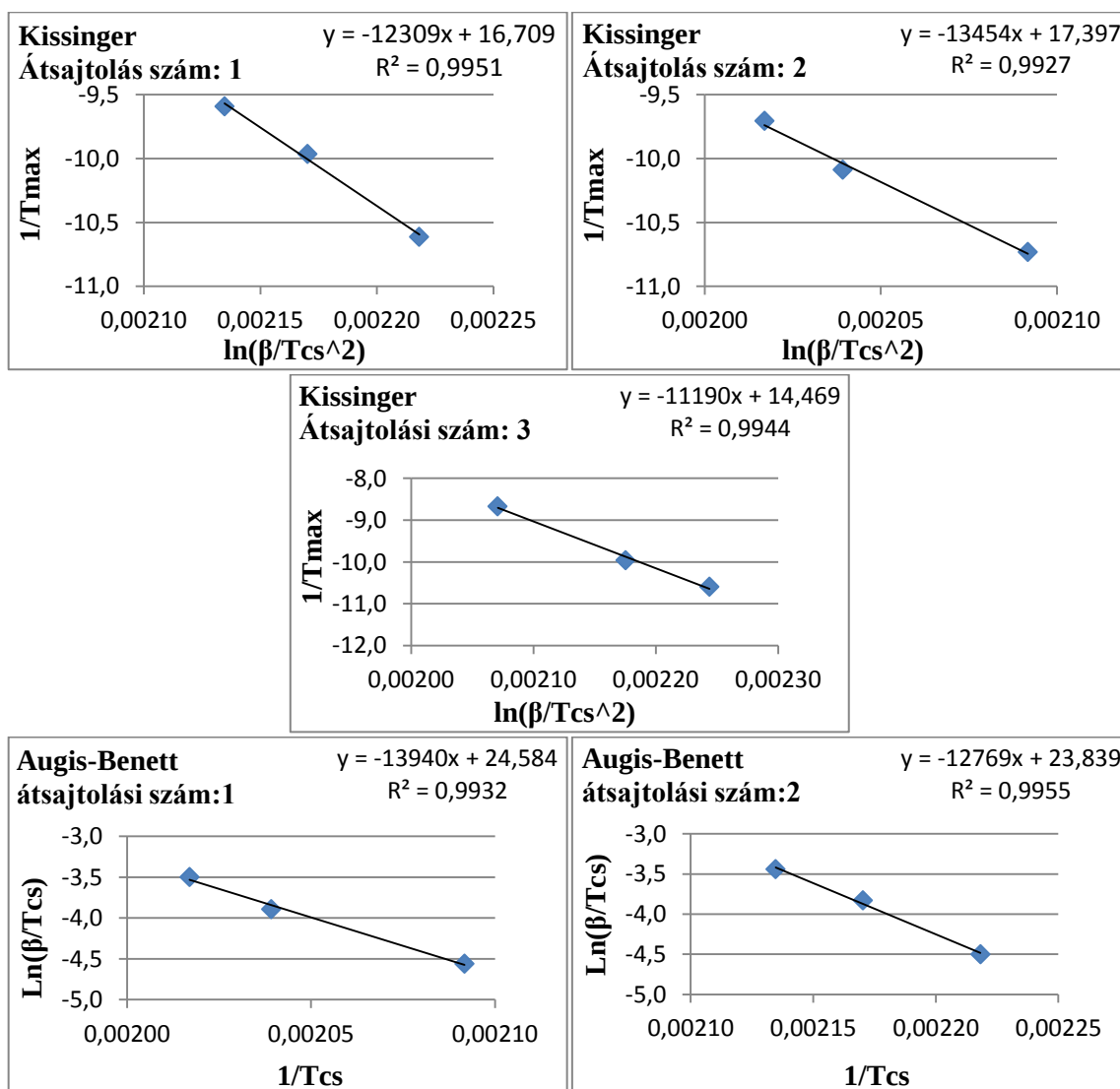
28. ábra, keménység értékek csökkenése a hőmérséklet függvényében.

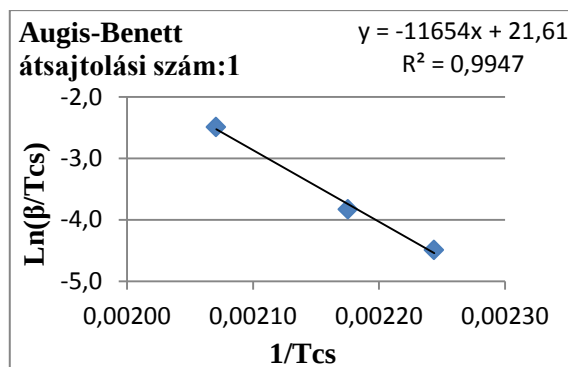
A hőmérséklet értékek nem egyeznek meg pontosan a hőeffektus nevezetes pontjaival, mivel a DSC berendezés kemencehőmérsékletre szabályoz, a minta attól pedig természetesen lineáris hevítés esetén mindig valamelyest elmarad. Ez oknál fogva a kemence kismértékű túlhevítésére van szükség a korábban meghatározott hőmérsékleteknél. Továbbá az is problémát jelent ezen hőkezelések pontos elvégzésénél, hogy a minta tömege is befolyásolja azt, hogy mekkora hevítés során a minta és kemence hőmérséklete közti különbség.

A mérések jól láthatóan csökkenő keménységi értékeket mutatnak, amit az újrakristályosodás folyamatát támasztja alá. A legkisebb hőmérsékleten a mérések nagy szórására kézenfekvő magyarázat, hogy ott a szövetben egyszerre vannak jelen a már teljesen újrakristályosodott szövetrészek a még alakítás hatását magukon viselő keményebb szemcsékkel.

10. Kinetikai kiértékelés

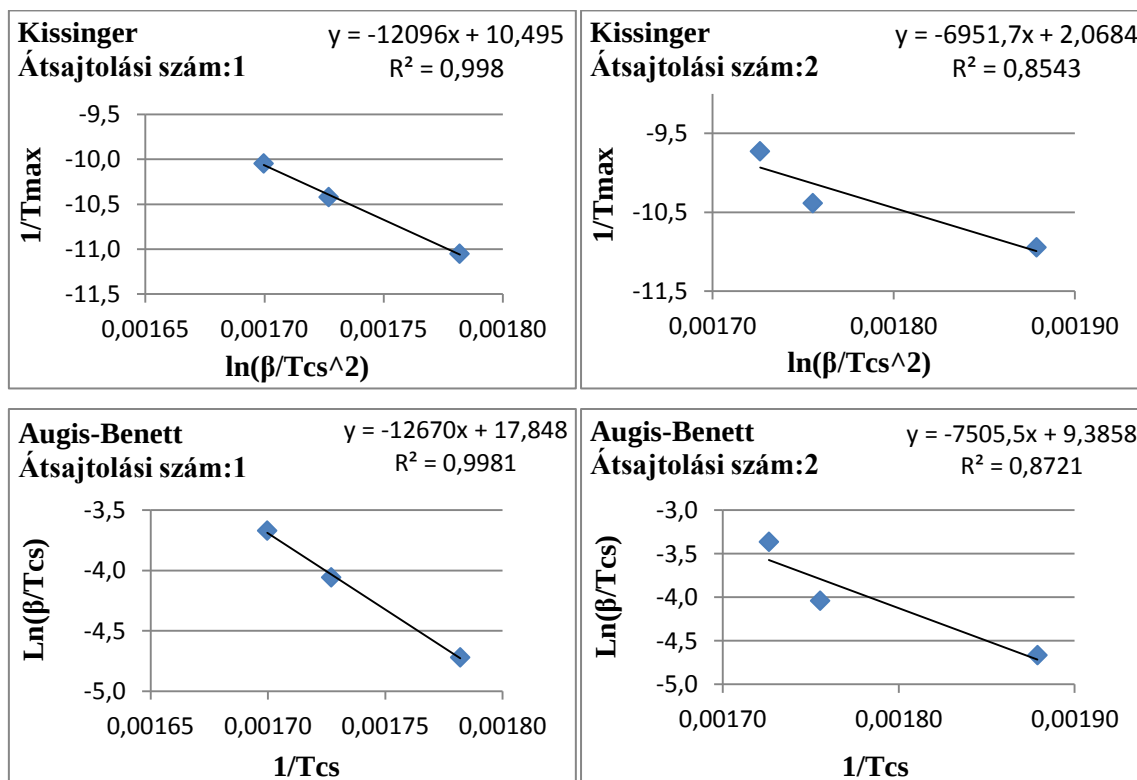
Kinetikai kiértékeléshez a már korábban feltüntetett Kissinger, Matusita, Augis-Benett, Takhor egyenletet használtam. Mind a négy egyenlet esetében az aktiválási energia meghatározásához a hevítési sebesség és a heatflow érték csúcsához tartozó mintahőmérsékletre van szükség. A következőkben feltüntettem grafikonjaim közül néhányat, amelyek segítségével az aktiválási energiákat határoztam meg.





30. ábra, aktiválási energiák meghatározására szolgáló diagramok, 110°os csatornaszögű szerszámban készített mintákra.

A diagramok jobb felső sarkában látható az egyenesek egyenlete, az R^2 érték minden esetben meghaladja a 0,99-et. Ez azt jelenti a mérésből származó eredmények koherensek. Az egyenesek tengelymetszetéből számítható ki az aktiválási energia, ez úgy történik, hogy azt meg kell szorozni az egyetemes gázállandó mínusz egyszeresével. Sajnos a 90°-os szerszámmal végzett mérések esetén az egyenesek illeszkedés nem ilyen jó. Ezekből feltüntetek néhányat a 31. ábrán.



31. ábra, aktiválási energiák meghatározására szolgáló diagramok, 90°os csatornaszögű szerszámban készített mintákra.

A kétszer átsajtolt minták esetén sajnos az egyenes illeszkedés elég gyenge az eredmények tisztázása végett a közeljövőben további méréseket fogok folytatni. Az egyszer átsajtolt mintáknál ebben az esetben is nagyon jó 0,99 feletti R^2 adódott. Táblázatban összefoglaltam az összes meghatározott aktiválási energiát.

	Aktiválási energia [kJ/mol]				
	110° csatornaszögű szerszám			90° csatornaszögű szerszám	
	1x	2x	3x	1x	2x
Kissinger	111,86	102,34	93,03	100,57	57,80
Matusita	119,95	109,98	100,76	110,10	67,00
Augis-Benett	115,90	106,16	96,89	105,34	62,40
Takhor	108,60	97,98	88,88	99,61	56,41
szórás	4,9	5,1	5,1	4,8	4,8
átlag	114,07	104,11	94,89	103,90	60,90
szakirodalmi	110,8	95,4	81,9	-	-

3. ábra Aktiválási energiák egyszer kétszer és háromszor átsajtolt minták esetén.

A szakirodalmi adatok teljesen ugyan nem egyeznek, de könyöksajtoló szerszám kialakítása is más, továbbá számos egyéb ismeretlen tényező is hatással van a folyamatra például a súrlódás mértéke. Az azonos szerszámmal képlékenyen alakított minták esetén megfigyelhető, hogy az alakítás mértékének növekedésével, azaz az átsajtolási szám növelésével az aktiválási energia csökken. Ez magyarázható azzal, hogy a kialakult nanoszemcsés szövetszerkezet kevésbé stabil, kisebb az az energiáját, amit át kell lépni, hogy a folyamat beindulhasson. A 90°-os csatornaszögű szerszám esetén az aktiválási energia drasztikus csökkenése látható, ami további vizsgálatokat igényel, hogy ezt az egyenes rossz illeszkedése eredményezte, vagy valóban ilyen mértékű az aktiválási energia csökkenése.

11. Összefoglalás

Mivel a Főiskolán a DSC berendezés korábban nem használták fémek vizsgálatára, ezért a munkát egészen a minta kimunkálás kidolgozásától kellett kezdeni. Néhány próbálkozás,

és szakirodalmi kutatás után azonban ez letisztázódott. A jelenlegi módszerrel kimunkált mintáknál a mérés során a kimunkálásra visszavezethető problémát nem tapasztaltam.

A könyöksajtolás során a 110° -os csatornaszögű szerszámmal problémamentesen lehetett mintákat készíteni, sajnos a 90° -os szerszám esetében a háromszori átsajtolás nem megvalósítható.

Mérések során az újrakristályosodás jól mérhető exoterm hőeffektusként jelentkezett, és a keménységmérési eredmények alátámasztották, hogy az valóban az újrakristályosodás során felszabaduló tárolt energia.

Az alakítás mértékének növelése, mint ahogy várható is volt az újrakristályosodás hőmérséklettartományát alacsonyabb hőmérséklet felé tolta el. Az aktiválási energiákon is hasonló tendencia volt megfigyelhet, az nagyobb mértékű alakítás kisebb aktiválási energiát eredményezett. Az aktiválási energiák a szakirodalmi adatoktól jelentősen nem térnek, de teljes egyezés nem is várható mivel a könyöksajtolás számos paraméter befolyással van arra.

12. Jövőbeli tervek

Terveim között szerepel, hogy megvizsgáljam milyen hatással van az újrakristályosodási folyamatokra, ha oxigénmentes réz (OF-Cu) könyöksajtolása esetén. Továbbá a folyamatok modellezése. Esetlegesen izoterm átalakulási diagram elkészítése a kétféle szerszámmal megmunkált darabok hőkezelését követően. Valamint számos mérés vár még tisztázásra, pontosításra.

Irodalomjegyzék

- [1] A.L. Etter, T. B. (2006). Microstructural and textural characterization of copper processed by ECAE. *Materials Characterization*, old.: 19–25.
- [2] Afify, N. (2008). A new method to study the crystallization or chemical reaction kinetics using thermal analysis technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1691–1697.
- [3] BARKÓCZY PÉTER, Ö. N. (2011). OFHC RÉZ ÚJRAKRISTÁLYOSODÁSI KINETIKÁJÁNAK VIZSGÁLATA. *Anyagmérnöki Tudományok*, 103–112.
- [4] Dr. Verő, J. (1973). *Fémtan*. Budapest: Tankönyvkiadó.
- [5] Fodor, Á. (2008. november). AlMgSi1 ötvözet intenzív képlékenyalakítása.
- [6] G. Benchabanea, Z. B. (2008). Recrystallization of pure copper investigated by calorimetry and microhardness. *Materials Characterization*, 1425-1428.
- [7] G. MOHAMED, B. B. (2000). ROLE OF STORED ENERGY IN STATIC RECRYSTALLIZATION OF COLD ROLLED COPPER SINGLE AND MULTICRYSTALS. *Acta material*, 3295-3302.
- [8] G. Wang, S. W. (2003). Microstructure, texture, grain boundaries in recrystallization regions in pure Cu ECAE samples. *Materials Science and Engineering*, old.: 83-90.
- [9] J. Schamp, B. V. (1995). Primary Recrystallization and Grain Growth of Tough Pitch Copper Wire. *JOURNAL DE PHYSIQUE IV*.
- [10] Kazeminezhad, M. (2008). On the modeling of the static recrystallization considering the initial grain size effects. *Materials Science and Engineering*, 202-207.
- [11] Mucsi, A. (2009). Átalakulási folyamatok modellezése új módszerrel. *Bányászati és kohászati lapok: Kohászat*, 1-4.
- [12] Mucsi, A. (2013. 11 28). *Differenciális (különbségi) pásztázó kalorimetria (Differential scanning calorimetry)*. Mucsi andrás, Budapest.
- [13] O.F. Higuera-Cobos, J. (2013). Mechanical, microstructural and electrical evolution of commercially pure copper processed by equal channel angular extrusion. *Materials Science & Engineering*, old.: 103–114.

- [14] Oscar F. Higuera, J. M. (2013). Microstructure influencing physical and mechanical properties of electrolytic tough pitch copper produced by equal channel angular pressing. *Mechanics of Materials* , old.: 9-14.
- [15] Oscar F. Higuera, J. M. (2013). Microstructure influencing physical and mechanical properties of electrolytic tough pitch copper produced by equal channel angular pressing. *Mechanics of Materials*.
- [16] Ömböli, N. (2007). Újrakristályosodási kinetikai kiértékelő módszereinek összehasonlítása.
- [17] R.J. Contieria, M. Z. (2010). Recrystallization and grain growth in highly cold worked CP-Titanium. *Materials Science and Engineering*, 3994 – 4000.
- [18] Verő Balázs, S. P. (2013. február 19). *Új lehetőségek a primer újrakristályosodás folyamatának vizsgálatára*. Dunaújváros.