

Sejtautomata szimuláció alkalmazása kalorimetriás mérések kinetikai kiértékelésében

Application of cellular automata simulation in kinetic evaluation of calorimetric measurements

Bubonyi Tamás^{1*}, Dr. Barkóczy Péter¹, Gyöngyösi Szilvia²

Bevezetés

Képlékenyalakítás során a fémek diszlokációsűrűsége megnő [1], ami megemeli az alakított fém energiáját [2]. Ezt az energiatöbbletet tárolt energiának nevezzük, és a lágyulási folyamatban felszabadul [3]. Amennyiben kis rétegződési hibaenergiájú fém lágyulását vizsgáljuk, akkor a lágyulás újrakristályosodással történik [4]. Újrakristályosodás során a tárolt energia felszabadulása elég intenzív ahhoz, hogy kalorimetriával mérhető legyen [5]. Mivel újrakristályosodás során a vizsgált térfogat a nagy és a kis diszlokációsűrűségű térfogatelemek keveréke, az időegység alatt felszabaduló tárolt energia arányos az újrakristályosodott térfogat növekményével [6]. Ezáltal kis rétegződési hibaenergiájú fémekben a kaloriméteres mérések alapján az újrakristályosodott hányad idő és hőmérséklet függése, azaz a folyamat kinetikája egyértelműen meghatározható [7]. A termokinetikai kiértékelési eljárások természetesen feltételezik, hogy az újrakristályosodás kinetikája a JMAK összefüggéssel leírható [8].

A szakirodalom számos közelítést használ az JMAK egyenlet közelítő megoldására, ami miatt több kiértékelési módszert javasol a szakirodalom a kalorimetriás mérések elemzésére [9]. Ebből a legismertebb és legszélesebb körben alkalmazott a Kissinger féle eljárás, amit felhasználva a JMAK egyenlet összes állandója (aktiválási energia, kinetikai állandó, Avrami kitevő) számítható. A másik széles körben elterjedt módszert Ozawa javasolta [10]. A módszer alapegyenleteinek célszerű átrendezéséből ugyancsak minden említett állandó számítható. A többi eljárással csak részleges információt kapunk, többnyire az aktiválási energia és a kinetikai állandón keresztül.

OFHC minőségű, hidegen hengerelt rézlemezekből kimunkált minták mérési eredményein keresztül végeztük el a szakirodalmi módszerek kritikai összehasonlító elemzését. Megállapítottuk, hogy az aktiválási energia meghatározására robosztus eljárást adnak. A kinetikai állandó meghatározása már jóval nagyobb hibával terhelt. Az Avrami kitevő meghatározására adott javaslatok azonban könnyen számolnak a fizikai korlátoknak nem megfelelő értéket.

A sejt automata az újrakristályosodás mikroszerkezeti szimulációjának kedvelt eljárása egyszerűsége és emellett komplex viselkedése miatt [11]. A sejt automata szimulációkat vizsgálva felismertük, hogy egy-dimenziós sejt automatával is szimulálhatók az újrakristályosodás során végbemenő mikroszerkezeti folyamatok [12]. Bemutattuk, hogy kinetikai mérési eredményeket használva, optimum kereső algoritmusokkal az automaták skálázhatók újrakristályosodás szimuláció esetén is [13]. Több mérési módszert alkalmazva, OFHC rézlemezek kalorimetriás méréseivel is elvégeztük a skálázást [14].

A skálázás után a szimuláció paramétereit és a kalorimetriás mérések kinetikai kiértékelésének eredményeit összevetve észleltük, hogy a szimuláció paramétereit és a kinetikai állandók között kapcsolat található, amivel az Avrami kitevő értékének meghatározása robosztussá tehető. Tanulmányunkban a kinetikai kiértékelések egy célszerű kiegészítését mutatjuk be, amivel a kinetikai állandók meghatározása robosztusabban elvégezhető.

Anyag és vizsgálati módszerek

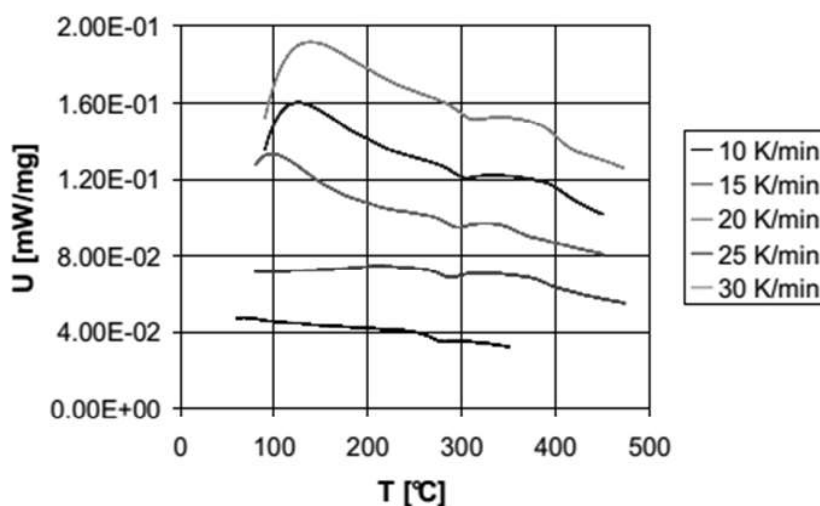
OFHC minőségű folyamatosan öntött 10mm-es brammát 400°C-on 1 órán keresztül izzítottuk öntöttvasforgács alatt. A hőkezelt tömböt kísérleti hengerállványon több szúrásban 10 mm-ről 1mm vastagságúra hengereltük. Mintát vettünk 6, 5, 4, 3, 2, 1 mm vastagságokban. Az alakítottság mértékét a lemez vastagságának százalékos

¹ Miskolci Egyetem, Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet

² Debreceni Egyetem, Szilárdtestfizikai Intézet

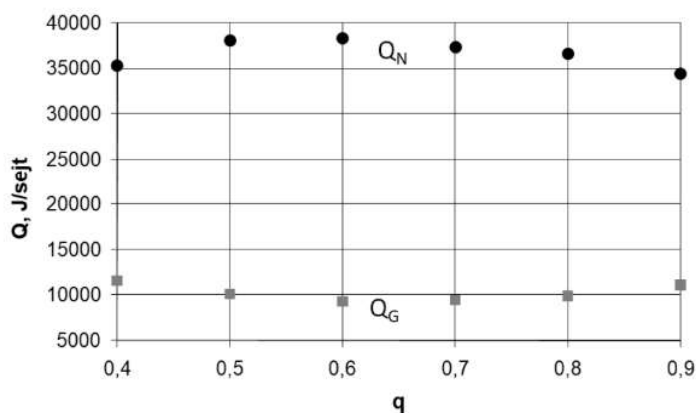
*fembubo@uni-miskolc.hu

csökkenésében adjuk meg. A lemezekből DSC vizsgálatra mintákat munkáltunk ki. A DSC vizsgálatot Netsch DSC 404 berendezésen, nitrogén védőgázban végeztük el saválló acél etalont használva. Az alkalmazott felfűtési sebességek 10, 15, 20, 25 és 30 K/min voltak. A mérési eredményeket a [6] dokumentálja, egy példa DSC görbét az 1. ábra mutat.



1. ábra: OFHC réz DSC mérésének eredményei. Az alakítás mértéke 50%.

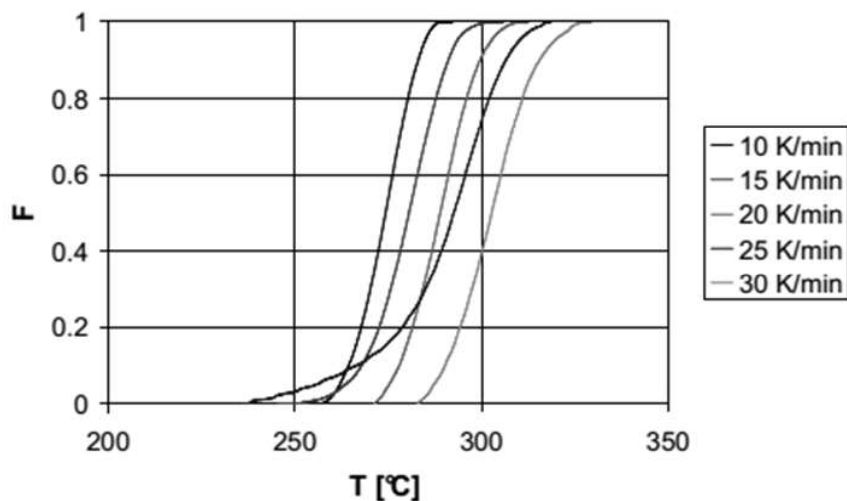
Az [11] tanulmányban bemutatott egy-dimenziós sejt-automatát illesztettünk a mérési eredményekre a [13] tanulmányban bemutatott módon. Az illesztés eredményeül a csíráképződés és csíranövekedés aktiválási energiáját kapjuk meg az alakítás mértékének függvényében. Az eredményeket a 2. ábra mutatja.



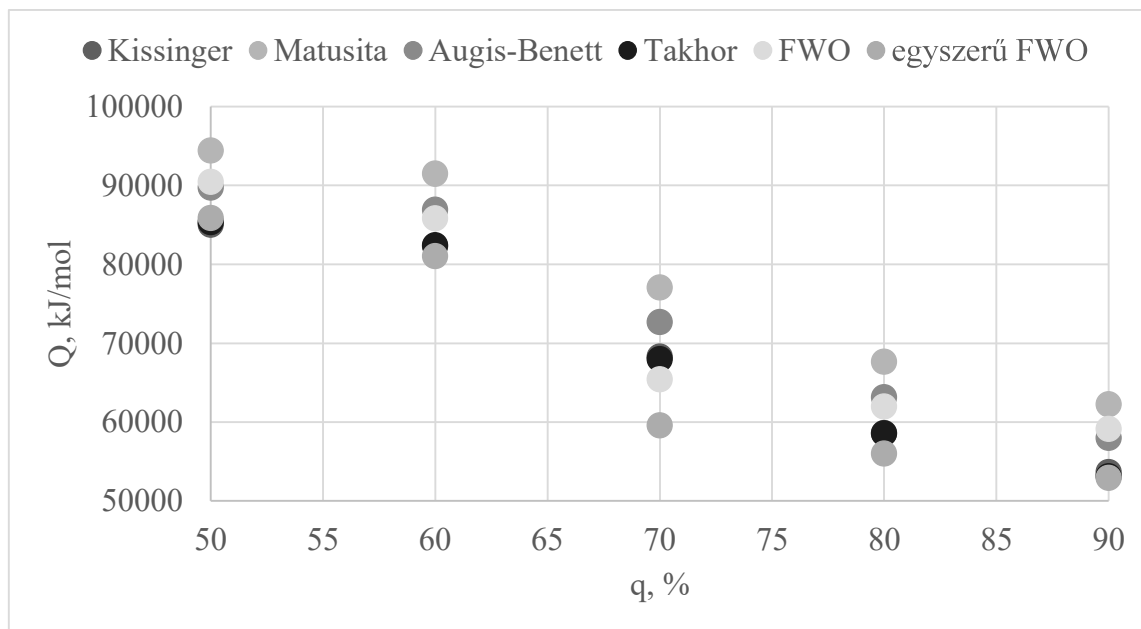
2. ábra: OFHC réz DSC mérésének sejt automata szimulációval történt illesztéssel kapott csíráképződés (Q_N) és csíranövekedés (Q_G) aktiválási energiája.

Eredmények

Az 1. ábrán látható mérési eredmények kiértékelésénél, a tárolt energia felszabadulásának hőmérséklettartományában lineáris alapvonalat feltételezve a hőhatás okozta csúcs a mérési görbéről leválasztható, aminek integrálja arányos az újrakristályosodott térfogathányad változásával (3. ábra). Ennek termokinetikai kiértékelését végeztük el Kissinger, Takhor és Ozawa által javasolt eljárás szerint. A kapott kinetikai paramétereket az 1. táblázat foglalja össze, amíg az aktiválási energia alakítás mérték függését a 4. ábra mutatja.



3. ábra: A háttértől leválasztott csúcsok integrálásával kapott újrakristályosodott hányad görbék.



4. ábra: Újrakristályosodás aktiválási energiájának meghatározása az alakítottság mértékétől függően.

1. táblázat: A JMAK egyenlet DSC mérések feldolgozásával kapott paraméterei: Q az aktiválási energia, K_0 a kinetikai állandó és n az Avrami kitevő

q, %	Kissinger			Takhor		Flynn-Wall-Ozawa	
	Q, J/mol	K_0 , 1/s	n	Q, J/mol	K_0 , 1/s	Q, J/mol	n
50	85001,6	673197,6	3,4	85319,4	77050,7	90426,3	2,2
60	82270,6	540816,4	3,8	82392,4	61316,9	85804,1	4,3
70	68279,6	50962,9	4,4	67954,5	6304,2	65388,0	-
80	58589,3	3183,9	3,5	58523,1	486,6	61976,2	-
90	53661,9	1932,5	3,5	53111,5	288,8	59108,4	2,7

Szakirodalomban elfogadottan a meghatározott aktiválási energia és a csíráképződés és növekedés aktiválási energiája között az Avrami kitevő teremt kapcsolatot a következő összefüggés alapján:

$$Q = \frac{Q_N + (n-1)Q_G}{n} \quad (1)$$

A folyamat aktiválási energiája a kiértékelésből ismert, amíg a csíráképződés és növekedés aktiválási energiája az illesztett sejt automata szimuláció alapján ismert. Ami ismeretlen, az az Avrami kitevő.

Tekintve az aktiválási energia értékeket, látható, hogy az Avrami kitevő értéke az (1) összefüggés alapján az alakítási mértéktől függő érték lesz. Ez az újrakristályosodó térfogat alakjának megváltozása miatt bekövetkező növekedési szabadsági fok csökkenés miatt a JMAK elmélettel összhangban van.

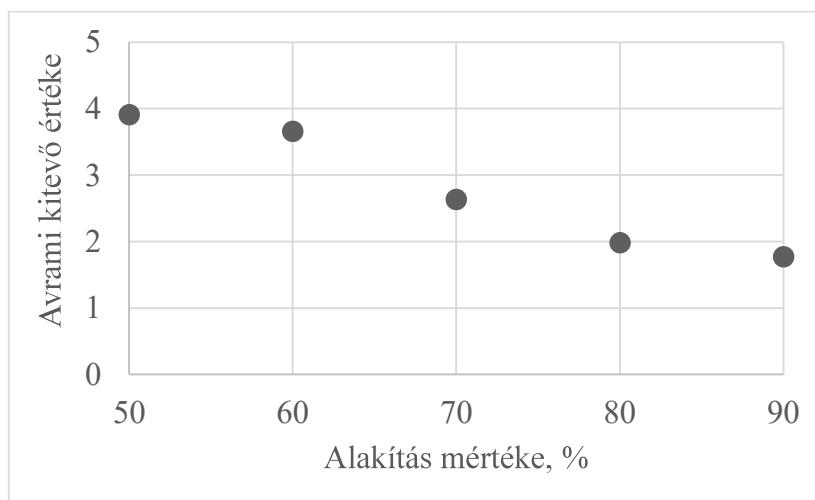
Az összevetés problémája, hogy a szimuláció megválasztott tárolt energiával működik és nem a kalorimetriás mérésből számított értékkel. Természetesen ez az eljárás nem elvégezhető az így kapott skálázás túlhatározottsága miatt. A Kissinger módszer értékes értékeit tekintve egy skálatényezőt kellett bevezetnünk. Például a Takhor módszer aktiválási energia értékeit és az adott szimulációs paramétereket tekintve egy 0,8 skálafaktort bevezetve a kinetikai kiértékelés és az illesztett szimuláció paraméterei alapján az Avrami kitevő a következő összefüggéssel számítható:

$$0,8Q = \frac{Q_N + (n-1)Q_G}{n} \quad (2)$$

A kapott értékeket a 2. táblázat és az 5. ábra mutatja. Látható, hogy a lemez vastagságának növekedésével folyamatosan csökken az Avrami kitevő értéke. A vékony lemezek esetén telítésbe menő jellege a réz keményedésének jellegével függ össze a keményedési kitevőjének megfelelően.

2. táblázat: A DSC görbék Takhor féle kiértékelése és a DSC eredmények illesztése alapján meghatározott Avrami kitevő értékek.

q, %	50	60	70	80	90
n	3,9	3,7	2,6	2,0	1,8



5. ábra: Avrami kitevő számítása a Takhor módszer segítségével meghatározott aktiválási energia értékek és 0,8-as skálafaktor alkalmazásával.

Összegezve a két módszer, a termokinetikai kiértékelés és sejt automata szimuláció skálázása, együttes alkalmazásával a JMAK egyenlet minden állandója robosztusan meghatározható. Emellett képet kapunk a csíráképződés és növekedés viszonyáról. Akár a JMAK egyenlet, akár az egy-dimenziós automata alkalmazható a folyamat sebességének számítására adott idő-hőmérséklet függvény esetén.

Összegzés

Hidegen hengerelt OFHC rézlemezek újrakristályosodási kinetikáját mértük DSC berendezéssel. A mérések teljes kinetikai kiértékelését elvégeztük. Ez után egy egy-dimenziós újrakristályosodás szimulációt skáláztunk a mért eredményekkel. A szimuláció kapott paraméterei és kinetikai állandók között kapcsolatot találtunk. Egy skálatényezőt alkalmazva a folyamat aktiválási energiája és a csíranövekedés és képződés aktiválási energiája

alapján az Avrami kitevő értékét meghatároztuk az alakítás mértékének függvényében. A bemutatott mérési eredmények és szimulációs számítások esetén ez a skálatényező 0,8. Alkalmazásának oka, hogy a szimulációban nem a megfelelő mért tárolt energia értéket használtuk. Azonban ezzel a skálatényezővel a klasszikus kinetikai kiértékeléseket kiegészítve a sejt automata szimuláció illesztéséből származó paramétereivel a folyamat egy teljesebb kinetikai leírása végezhető el.

Köszönetnyilvánítás

Az Emberi Erőforrások Minisztériuma ÚNKP-18-2. kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának támogatásával készült.

A kutatás az NKFI119566K azonosítójú program keretében valósult meg.

A kutatás eredményeinek konferencián történő bemutatását az NTP-HHTDK-18 azonosítójú pályázat támogatta.

Irodalomjegyzék

- [1.] Verő J. – Káldor M.: *Fémtan: Nemzeti Tankönyvkiadó, 1996.*
- [2.] John D. Verhoeven: *Fundamentals of Physical Metallurgy, Willey & Sons, 1975*
- [3.] Barkóczy P, Somogyi I, Roósz A, Tranta F: Újrakristályosodás vizsgálata DSC-méréssel pp. 53-57., In: Tóth (szerk.) XIX. Hőkezelő és Anyagtudomány a Gépgyártásban Országos Konferencia Dunaújváros, Magyarország : Dunaújvárosi Főiskola (DF), (2000)
- [4.] P. Cotterill, P. R. Mould: *Recrystallization and Grain Growth in Metals, Surrey University Press, 1982*
- [5.] D. Mandal, I. Baker, *Scripta Metall, Vol. 33, No. 4, pp. 645-650, 1995*
- [6.] Barkóczy Péter, Ömböli Norbert, Hegyes Tibor: OFHC réz újrakristályosodási kinetikájának vizsgálata, MISKOLCI EGYETEM KÖZLEMÉNYEI. 2. SOROZAT ANYAGMÉRNÖKI TUDOMÁNYOK 36 : 1 pp. 103-112. , 10 p. (2011)
- [7.] Mucsi, András ; Barkóczy, Péter: AZ ÚJRAKRISTÁLYOSODÁS KINETIKÁJÁNAK LEÍRÁSA A FOLYAMAT HŐEFFEKTUSA ALAPJÁN pp. 233-238., In: Bitay, Enikő (szerk.) Fiaatal Műszakiak Tudományos Ülésszaka XV. : Nemzetközi Tudományos Konferencia Kolozsvár, Románia : Erdélyi Múzeum-Egyesület (EME), (2010) p. 384
- [8.] J. A. Augis, J. E. Benett, *J. Thermal Anal., Vol. 13, pp. 283-292, 1977*
- [9.] E. J. Mittmeijer, A. Van Gent, P. J. Van Der Schaaf, *Metallurgical Transactions, Vol. 17A, pp. 1441-1445, 1986*
- [10.] F. Baitalow, G. Wolf, H. G. Cshmidt, *J. Thermal Anal., Vol 52, pp. 5-16, 1998*
- [11.] Gyöngyösi Szilvia, Barkóczy Péter, Tóth Anita: Rövidtávú diffúziós folyamatok szimulációja sejtautomata módszerrel, MISKOLCI EGYETEM KÖZLEMÉNYEI - 2. SOROZAT ANYAG- ÉS KOHÓMÉRNÖKI TUDOMÁNYOK 1 : 35 pp. 17-26. (2010)
- [12.] Szilvia, Gyöngyösi ; Péter, Barkóczy: Simulation of grain coarsening using one-dimensional cellular automaton, MATERIALS SCIENCE FORUM 752 pp. 217-222. , 6 p. (2013)
- [13.] Szilvia, Gyöngyösi ; Péter, Barkóczy: Scaling cellular automaton simulations of short-range diffusion processes, MATERIALS SCIENCE FORUM 729 pp. 150-155. (2013)
- [14.] Demkó, Gábor ; Barkóczy, Péter ; Gyöngyösi, Szilvia: Újrakristályosodás egydimenziós sztochasztikus sejtautomata skálázása DSC mérési eredményekkel, MISKOLCI EGYETEM KÖZLEMÉNYEI: ANYAGMÉRNÖKI TUDOMÁNYOK 37 : 1 pp. 55-64. (2012)