

Sejt automata szimulációval segített kalorimetriás kinetika-kiértékelés

Calorimetric kinetic evaluation assisted by cellular automaton

Bubonyi Tamás¹, Barkóczy Péter¹, Gyöngyösi Szilvia²

1 Miskolci Egyetem, 3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros

2 Debreceni Egyetem, Debrecen Egyetem tér 1

fembubo@uni-miskolc.hu

Absztrakt

Több módszer is létezik az újrakristályosodás kinetikájának tanulmányozására. Ezek közül az egyik talán leghatékonyabb módszer a differenciális pásztázó kalorimetria. Egy másik módszer a folyamat tanulmányozására a sejtautomata szimuláció. Mindkét módszer kinetikai konstansokat használ a folyamatok leírása során. Jelen tanulmány célja, hogy kapcsolatot találjon az egyes módszerek kinetikai konstansai között. Továbbá egy kiértékelő módszert is bemutat a tanulmány, amely DSC méréseken alapul, és a sejtautomata szimuláció segítségével egy részletesebb kinetikai leírás készülhet az újrakristályosodás folyamatáról.

Abstract

There are several methods to study the kinetics of the recrystallization process. DSC measurement is one of the most effective measurement methods. Cellular automata simulations are frequently used in computational studies. Both methods use kinetic constants. The kinetic constants of the recrystallization of the copper sheets were compared to the results of the simulation. Additionally a hybrid evaluation method is developed and introduced based on the DSC evaluation and cellular automaton which can compute a more detailed kinetic description of recrystallization.

1. Bevezetés

Újrakristályosodás szimulációja során a kinetikai analízis a legfontosabb lépés [1]. Több különböző módszer is létezik, hogy az újrakristályosodott hányadot mérni lehessen [2]. Az optikai mikroszkópos vizsgálat egy részletes képet adhat az újrakristályosodásról, azonban azoknál a fémeknél, ahol a megújulás is jelentős szerepet játszik a lágyítás során, nem kapunk elégséges információt a folyamatokról. Bizonyos metallográfiai vizsgálatok segítségével és a csíráképződés, valamint csíranövekedési kinetika ismeretének függvényében az újrakristályosodás vizsgálhatóvá válik [3]. Mechanikai anyagvizsgálat, vagy villamos ellenállásmérés szintén megadhatja az átalakult hányadot, ezen felül pedig a megújulás hatásai is kimutathatóvá válnak [4]. Bizonyos esetekben a kalorimetria, jellemzően differenciális pásztázó kalorimetria (Differential Scanning Calorimetry, DSC) a módszer, amely segítségével az átalakult hányadot meg lehet határozni az idő és a hőmérséklet függvényében [5]. A DSC mérési módszer mára a szakirodalomban egy elfogadott módszer az

újrakristályosodás vizsgálatára. Az egyetlen hátránya a módszernek, hogy a szövetszerkezetről és a megújulásról nem ad semmilyen információt. De legtöbb esetben a kinetikai állandók, amelyek a DSC mérésből meghatározhatók, alkalmasak arra, hogy a fémek tulajdonságainak változását szimulálhassuk a segítségükkel.

A sejtautomata közel az egyik legidősebb nem konvencionális számítógépi szimulációs módszer a fázisátalulási folyamatok szimulálására [6]. A módszert sikeresen alkalmazzák az újrakristályosodás szimulációjára is [7,8]. A sejtautomata egy kedvelt szimulációs technika az újrakristályosodásra, ugyanis könnyedén szimulálható vele a csíráképződés és növekedés sztochasztikus jellege [9]. Az egyetlen jelentős probléma a módszerrel, hogy a kész szimulációt skálázni kell, ugyanis az automata saját mértékegységeket használ, azonban a valósággal összeegyeztethető mértékegységekre van szükségünk a szimuláció végén. Megoldás lehet, hogyha az automata dimenzióit csökkentjük, amíg el nem érjük az egydimenziós automatát [10]. Az előnye ennek a technikának, hogy a kinetikai konstansok száma így a legkevesebb, de a szimuláció így is minden szükséges tényező kiszámol az újrakristályosodáshoz [11]. A kapott eredmény természetesen nem lesz olyan árnyalt, mint a 2 [12], vagy 3 dimenziós automaták esetén [13,14], de a szimuláció rendkívül gyors, kis erőforrásigény mellett.

Az 1D automaták is szintén a csíráképződés valamint a növekedés kinetikai konstansait használják. Ezen értékeknek köszönhetően az automata skálázása egy egyszerű optimalizálási feladattá válik [15]. Az egyedi mértékegységek miatt ezen mértékegységek megértése kiemelt fontosságú. Egyik oldalról ezek az értékek lehetnek a szimuláció saját paraméterei, ami csak az adott szimuláción belül érvényes. Másik oldalról a skálázás valamilyen fizikai jelentést rendel ezekhez az egyedi értékekhez. Ennél fogva a felhasznált kinetikai konstansok segítségével meg lehet teremteni a kapcsolatot a szimulált és a DSC mérés eredményei között. A tanulmány célja, hogy ezt a kapcsolatot megvizsgálja és feltárja.

A mérésekhez tiszta vörösréz használtunk (OFHC Cu), hogy a megújulás zavaró effektusait kiszűrjük. Ezek után megtörtént a DSC mérés, valamint a szimuláció, végül pedig a kinetikai konstansokat összehasonlítottuk.

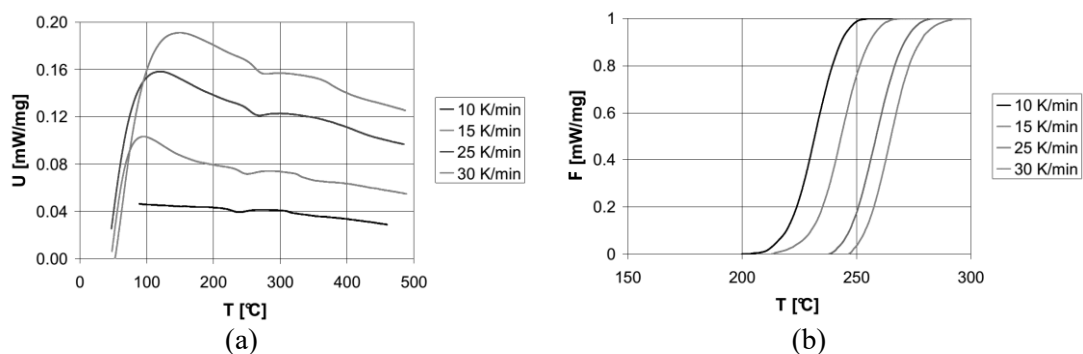
2. Anyagok és módszerek

Egy 10mm vastag folyamatosan öntött tiszta réz tuskó volt a kiinduló anyag, melyet utána 400°C-on 1 órán át hőkezeltünk, majd szobahőmérsékleten egy Von-Roll kísérleti hengerállvány segítségével több lépésben 2mm vastagságig hengereltük. A kimunkált mintadarabokat egy Netsch DSC 204 berendezés segítségével 10, 15, 20 és 30K/perc fűtési sebességgel hevítettük. Ezek után egy saját szoftverrel elemeztük a kapott görbéket, és a csúcsok segítségével meghatároztuk az átalakult hányadot [15]. A görbéket kiértékeltek Kissinger [16] és Takhor [17] szerint is. A Takhor-féle módszer megadja az aktivációs energiákat, és az újrakristályosodás sebességi együtthatóját is. Az Ozawa módszer segítségével az Avrami kitevőt határoztuk meg. A használt egydimenziós automatát már korábban publikáltuk [10], valamint a használt skálázási módszert is [15]. A skálázásnál az átalakulás sebességéből meghatározott időegységet használtuk az automatánál az idő mérésére. Jelen tanulmányban a szemcseméretet nem vettük figyelembe. A skálázásnak

köszönhetően a szimulációból is meghatározhatjuk az csíráképződés és növekedés aktivációs energiáit.

3. Eredmények

Az 1. ábrán láthatók a DSC mérés eredményei, valamint az újrakristályosodott térfogathányadok az idő függvényében hidegen hengerelt OFHC réz esetén. A görbéken egyértelműen látszik, hogy az újrakristályosodás 200°C felett kezdődik, és 300°C alatt be is fejeződik a fűtési sebességtől függetlenül. Ahogy a fűtési sebesség növekedik, a kezdeti és végpont, valamint az átalakulás csúcshőmérséklete is nagyobb hőmérséklet felé tolódik el. A csúcsok közelében megállapítható egy lineáris alapvonal, amely segítségével már meghatározható a csúcs magassága. Ezt a csúcsot integrálva meghatározható az átalakult térfogathányad.



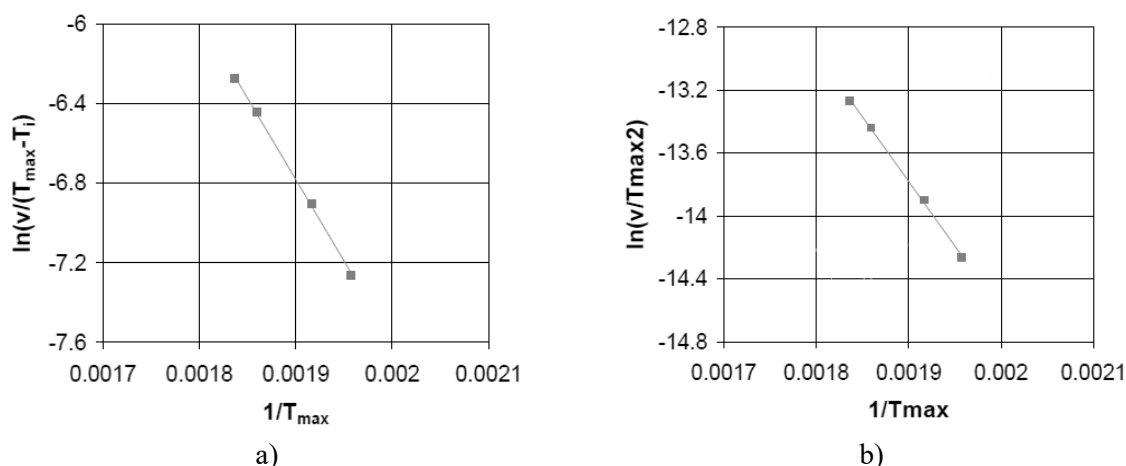
1. ábra. DSC görbék (a) és az átalakult hányad (b) az idő és a különböző fűtési sebességek függvényében.

Több termokinetikai módszer létezik a DSC görbék kiértékelésére. Mind a Kissinger és a Takhor módszerek az átalakulás csúcshőmérsékletének eltolódásán alapulnak ($T_{csúcs}$). A két módszer alapegyenleteit az 1-es és 2-es egyenletek mutatják be.

$$\ln\left(\frac{v}{T_{csúcs}^2}\right) = -\frac{Q_{újkrakrist.}}{R} \frac{1}{T_{csúcs}} + \ln\left(\frac{B_0 újkrakrist. R}{Q_{újkrakrist.}}\right) \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{v}{T_{csúcs} - T_{kezd.}}\right) = -\frac{Q_{újkrakrist.}}{R} \frac{1}{T_{csúcs}} + \ln(B_0 újkrakrist.) \quad (2)$$

Az R és $T_{kezd.}$ az egyetemes gázállandó, valamint a kezdeti hőmérséklet, a fenti egyenletekben. A 2. ábra az 1. és 2. egyenletek bal oldalát ábrázolja a reciprokhőmérséklet függvényében. A pontokra illeszthető egy egyenes, amelynek függvénye a $-Q_{újkrakrist.}/T_{csúcs}$. A sebességet a vonalak metszéspontjából lehet kiszámolni.



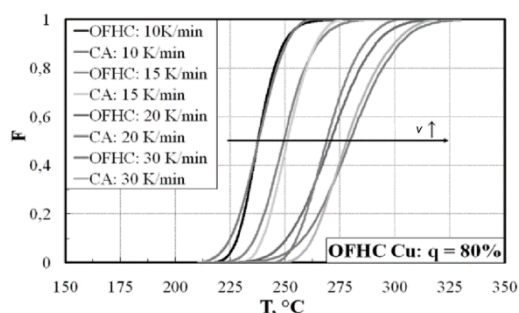
2. ábra. A kinetikai állandók meghatározása 80%-os alakítottság esetén az 1 és 2. egyenletek alapján. a): Takhor módszer, b) Kissinger módszer.

Az analízis eredményeként 58589J/mol, valamint 58523J/mol újrakristályosodási aktiválási energiát sikerült meghatározni a Kissinger és Takhor elméletek szerint. Bár az energiák közötti eltérés kicsinek tűnik, ez a kis eltérés annál nagyobb eltérést tud okozni a sebesség kiszámításánál. Ezek 3183,9 1/s, valamint 486,6 1/s eredményt adnak Kissinger és Takhor szerint. Megvizsgálva a JMAK egyenletet, látható, hogy mindkét paraméter ugyanazt a folyamatot írja le.

Mindkét esetben hiányzik azonban az Avrami kitevő, sem a Kissinger sem a Takhor módszer nem adja meg az értékét, bár Kissinger ad egy közelítést az Avrami kitevő meghatározására. Szerinte a csúcsok félértékszélessége arányos a kitevő értékével, a kiszámítás módját pedig a 3. egyenlet mutatja be. Az Avrami kitevő kiszámításához szükséges ismerni az aktivációs energia értékét. A kitevő kiszámításához a Kissinger által meghatározott aktiválási energiákat használtuk. Mindegyik csúcsra elvégeztük a számolást, a kapott eredményeket átlagoltuk, és megállapítottuk, hogy az Avrami kitevő értéke az analízis alapján 3,26.

$$n = \frac{2.5T_{\text{csúcs}}^2}{\Delta T_{1/2} \frac{Q_{\text{újra krist.}}}{R}} \quad (3)$$

A görbék részletes kinetikai analízise után [18] a sejtautomata szimulációt skáláztuk [15] az átalakult hányadok görbéi segítségével. A skálázás során a görbék között eltérést tapasztaltunk, emiatt a csíráképződés és csíranövekedés aktivációs energiáit egy simplex eljárás segítségével módosítottuk. A skálázás eredményeit a 3. ábra mutatja be.



3. ábra. Újrakristályosodott térfogathányadok az idő függvényében. A sötétebb vonalak a DSC mérés a világosabb a sejtautomata szimuláció eredményei.

A szimulációval meghatározott aktivációs energiák a csíráképződés esetén (Q_n) 36627,3J/mol, míg csíranövekedés esetén (Q_g) 9890,5J/mol. A kapcsolatot közöttük a jól smert 4. egyenlet teremti meg.

$$Q_{újrakrist.} = Q_n + (n - 1)Q_g \quad (4)$$

Felhasználva a skálázás eredményeit, és a fentebbi módszerekkel meghatározott Avrami kitevőt, a számolt aktiválási energia 58980J/mol, amely egy kicsivel magasabb a Kissinger vagy Takhor módszerekkel kapott aktiválási energiától. A kapott eredmény azonban alkalmas arra, hogy akár mérések és metallográfiai vizsgálatok nélkül is szimulálhassuk a vizsgált anyagunkat.

4. Összefoglalás

Hidegen hengerelt OFHC réz újrakristályosodását vizsgáltuk DSC analízis segítségével. A DSC görbéket ezek után Kissinger és Takhor szerint kiértékeltek, és meghatároztuk az újrakristályosodási aktiválási energiát, valamint az Avrami kitevő értékét a DSC csúcsok félértékszélességének segítségével. Kiegészítésként egy újrakristályosodást szimuláló 1D sejtautomatát skáláztunk a DSC görbék segítségével. A skálázás során a csíráképződés és csíranövekedés aktivációs energiáit változtattuk, hogy megtaláljuk a legjobb illeszkedést a mért és a szimulált átalakult térfogathányad-görbék között. Az Avrami kitevőnek köszönhetően a mért és szimulált újrakristályosodási aktivációs energiák összehasonlíthatók. Kiegészítve a DSC mérést, egy még részletesebb kinetikai leírást kapunk a folyamatokról, anélkül, hogy ehhez a szövetszerkezetet ismernénk. Természetesen a szemcseméretéről a bemutatott módszer nem ad információt, így, ha arra is szükség van akkor továbbra is meg kell vizsgálni a szövetszerkezetet.

5. Köszönetnyilvánítás

A kutatás az NKFI119566K azonosítójú program keretében valósult meg.

A cikkben ismertetett kutató munka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló

intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg

Hivatkozások

- [1] Dierk Raabe, (1998) Computational materials science: the simulation of materials microstructures and properties, Wiley-VCH
- [2] Cotterill, P., Mould, P.R. (1982). Recrystallization and Grain Growth in Metals, Surrey Uni-versity Press, London.
- [3] H Chen, Y Yao, J A Warner, J Qu, F Yun, Z Ye, S P Ringere, R Zheng, (2017), Grain size quantification by optical microscopy, electron backscatter diffraction, and magnetic force microscopy, Micron, p. 41–47
- [4] Mittmeijer, E. J., Van Gent, A., Van Der Schaaf, P.J. (1986). Metallurgical Transactions. Vol. 17A, p. 1441-1445.
- [5] Mandal D., Baker I. Determination of the stored energy and recrystallization temperature as a function of depth after rolling of polycrystalline copper. Scripta Metallurgica Et Materiala. 33: 645-650
- [6] Chopard, B., D roz, M. (1998). Cellular automata modeling of physical systems. University of Geneva.
- [7] Midownik, M. A. (2002). Journal of Light Metals, Vol. 2, p. 125-135.
- [8] P Barkóczy, A Roósz, J Geiger (2005), Simulation of Dynamic and Meta-dynamic Recrystallization by Celular Automaton, EUROMAT 2005, European Congress on Advanced Materials and Processes
- [9] T Bubonyi, P Barkóczy, (2018) Kristálytani változások szimulációja egydimenziós sejtautomata segítségével, Bányászati és Kohászati Lapok 151. Évf, 3. szám
- [10] Sz Gyöngyösi, P Barkóczy, (2013) Simulation of grain coarsening using one-dimensional cellular automaton Materials Science Forum 752 pp. 217-222.
- [11] T Bubonyi, P Barkóczy (2018) Simulation of crystallographic changes during recrystallization by one-dimensional cellular automaton, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 426
- [12] C Zheng, D Raabe, D Li (2012), Prediction of post-dynamic austenite-to-ferrite transformation and reverse transformation in a low-carbon steel by cellular automaton modeling, Acta Materialia Vol. 60, Issue 12
- [13] B Radhakrishnan, G B Sarma, T.Zacharia, (1998), Modeling the kinetics and microstructural evolution during static recrystallization—Monte Carlo simulation of recrystallization
- [14] T Bubonyi, Zs Bánóczy, P Barkóczy, G Buza (2019) Local Annealing of Cold Rolled Aluminum Sheets by LASER Treatment, International Journal of Engineering and Management Sciences
- [15] P Barkóczy, Sz Gyöngyösi, (2013) Scaling cellular automaton simulations of short-range diffusion processes, Materials Science Forum Vol. 729 pp 150-155
- [16] F Liu, X N Liu, Q.Wang (2008), Examination of Kissinger's equation for solid-state transformation Journal of Alloys and Compounds Vol. 473, p 152-156
- [17] R.L. Takhor, Advances in nucleation and crystallization of glasses, Am. Ceram. Soc., Columbus, 1972, p. 166.
- [18] M Benke, F Tranta, P Barkóczy, V Mertinger, L Daróczy (2008) Effects of heat flux features

on the differential scanning calorimetry curve of a thermoelastic martensitic transformation, Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing 481 pp. 522-525.