

## KÖNYÖKSAJTOLT RÉZ PRÓBATESTEK DSC VIZSGÁLATA

### DSC ANALYSIS OF ECAP PROCESSED COPPER SAMPLES

Fejes Gergő Richárd<sup>1</sup>, Gonda Viktor<sup>2</sup>

*Óbudai Egyetem Bánki Donát Gépész és Biztonságtechnikai Mérnöki Kar, Anyag- és Gyártástudományi Intézet, H-1081, Magyarország, Budapest, Népszínház utca 8.*

<sup>1</sup>*fejesgergorichard@gmail.com*

<sup>2</sup>*gonda.viktor@bgk.uni-obuda.hu*

#### Abstract

Severe plastic deformation (SPD) is now a well-established methodology for the processing of bulk ultrafine grained materials. Among various methods, equal channel angular pressing (ECAP) is the most popular way of creating ultrafine grained materials. The stored energy after ECAP in these substances highly influences the microstructural processes: recovery, recrystallisation, and the thermal stability of the processed materials. We analyzed the recrystallisation kinetics of ECAP processed copper samples using differential scanning calorimetry (DSC).

**Keywords:** ECAP, DSC, copper, recrystallisation, stored energy

#### Összefoglalás

Az intenzív képlékeny alakító eljárásokkal ultrafinom szemcséjű tömbi anyagokat állíthatunk elő. Számos technológia közül a könyöksajtolás az egyik legnépszerűbb módja ezen anyagok létrehozásának. Az ily módon alakított anyagokban tárolt energia nagyban befolyásolja a mikroszerkezetben végbemenő átalakulási folyamatokat: a megújulást, az újrakristályosodást és a felhasznált anyag termikus stabilitását. Könyöksajtolt réz próbatestek újrakristályosodási folyamatának kinetikáját elemeztük differenciális pászttázó kaloriméter segítségével.

**Kulcsszavak:** könyöksajtolás, DSC, réz, újrakristályosodás, tárolt energia

#### 1. Bevezetés

A könyöksajtolás olyan intenzív képlékeny alakító eljárás, amellyel szemcsefinomodás érhető el hidegalakítás során, segítségével ultrafinom szemcséjű tömbi anyagokat állíthatunk elő. A könyöksajtolás során végbemenő nagymértékű képlékeny alakváltozás következtében szövetszerkezeti változások mennek végbe. A szemcsék alakban torzulnak és bennük a diszlokációsűrűség megnő. Miután a diszlokációk feltorlódnak, szemcsefinomodás megy végbe és nagyszögű szem-

csehatárok is létrejönnek. A diszlokációk megnövelik a fémekben található krisztallitok szabad entalpiáját, tehát az alakítással bevitt energia egy része tárolódik az anyagban és újrakristályosodás során felszabadul, hajtóerejévé válik az újrakristályosodási folyamatnak [1]. A tárolt energia nagyban befolyásolja a mikroszerkezetben végbemenő összes átalakulási folyamatot, valamint meghatározza a felhasznált anyag termikus stabilitását. Esetünkben elektrolit rézből készült próbatesteket szobahőmérsékleten könyöksajtolásnak vetettünk alá, majd az

alakított darabok termikus viselkedését vizsgáltuk DSC méréssel.

Elemzésünk során az újrakristályosodási folyamat kinetikáját vizsgáltuk. A DSC méréssel meghatározható exotermikus csúcs, amely az újrakristályosodás során felszabaduló tárolt energiával hozható kapcsolatba, pontosan meghatározható és az átalakulás hője mérhető.

## 2. Kísérletek

### 2.1. Könyöksajtolás (ECAP)

A könyöksajtoláshoz a kereskedelmi forgalomban kapható tisztaságú elektrolit rezet használtunk fel. A húzott rúd állapotú anyagból 10 mm átmérőjű, 60 mm hosszú próbatesteket fogácsoltunk ki, amiket lágyítottunk 450°C-on 1 órán át.

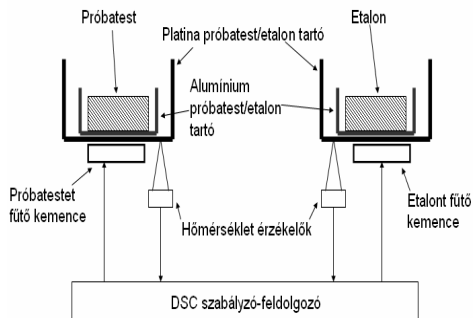
Az átsajtolást szobahőmérsékleten végeztük el, 8 mm/perc előtolási sebesség mellett egy 110°-os csatornászögű szerzőmban. A darabokon egyszeri átsajtolást végeztünk. A sajtoláshoz szükséges erő maximuma 30 kN körül alakult.

A súrlódás csökkentésére Molykote nevű -30°C–1100°C hőmérséklet-tartományban alkalmazható kenőpasztát használtunk.

### 2.2. DSC mérés

A DSC méréshez igazodó próbatestek kimunkálására volt szükségünk, ugyanis jól megalapozott az az állítás, hogy a könyöksajtolt anyagokban heterogén feszültségeloszlás alakul ki a csatorna falával való érintkezés közben fellépő súrlódás ingadozásának következtében [2]. Éppen ezért, csak a darabok középső részei kerülnek elemzésre. Így Ø5,9x2,5 mm méretű korong alakú próbatestek készültek az alakítást követő vizsgálathoz (ezen kívül, a mérőeszköz kemencéjének tartója is határt szab a próbatestek méretének). Ezeket a darabokat finomra csiszoltuk, így minimalizáltuk azon felületi deformációkat, amelyeket az esztergálás okozhatott a próbatestekben, majd denaturált szesszel tisztítottuk.

Az alakított minták újrakristályosodását DSC-mérések alkalmazásával tanulmányozhatjuk. A vizsgálat során az újrakristályosodási folyamat alatt hőként felszabaduló tárolt energia meghatározható. Ezen kísérlettel akár egyetlen minta segítségével követhető a teljes fémteni folyamat. Az általunk használt DSC készülék egy Perkin-Elmer DSC-8000 típusú teljesítmény kompenzációs készülék, melynek felépítése az 1. ábrán látható [3].



1. ábra. Teljesítmény kompenzációs DSC készülék elvi felépítése [3]

A mérési elv lényege, hogy a tartókba helyezett etalont és a próbatestet pontos szabályzás mellett hevítjük oly módon, hogy azok hőmérséklete közel azonos legyen és az idő függvényében lineárisan változzon. Az etalon anyagát úgy kell megválasztani, hogy az termikusan semleges tulajdonságú legyen, ne menjen benne végbe allotróp átalakulás, újrakristályosodás, vagy bármilyen folyamat, amely a hőkapacitást változtatná.

A próbatestet és az etalont is pontosan akkora teljesítménnyel fűtjük, hogy azok hőmérséklete lehetőleg lineárisan változzon. Ha a próbatestben valamilyen hőelnyeléssel vagy hőtermeléssel járó folyamat játszódik le, akkor a fűtéshez szükséges teljesítmény változik. A mérési eredményünk a próbatest és az etalon fűtéséhez szükséges teljesítménykülönbség lesz.

A kísérleteket a könyöksajtolt próbatetekben végeztük el 5, 10, 20 és 50 °C/perc hevítési sebesség mellett. Minden vizsgálathoz két külön könyöksajtolt próbatestből vettük ki a mintákat. A mintákat a nagyobb hevítési sebességeknél 400 °C-ig hevítettük fel, kisebb sebességnél már csak 350 °C-ig végeztünk mérést. A készülék által rögzített adatsor kinetikai elemzését Excel és Origin programok segítségével végeztük el.

Mivel a berendezés által felvett adatsor abszolút értékeket ábrázol, minden értéket fajlagosítottunk a próbatetek tömegének 1 grammjára, majd a fajlagos hőáram-idő diagram alapvonalaként minden adatsorra egy-egy harmadfokú polinomot illesztettünk és ezek különbségét képeztük. Így a görbék alatti terület kiszámításával meghatározható a képlékeny alakítás után megmaradó (és az újrakristályosodás során felszabaduló) tárolt energia, valamint kinyerhető az exotermikus csúcsok helye is (3. ábra).

Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze, összevetve a DSC berendezéshez tartozó Perkin Elmer – Pyris-szoftver által adott eredményekkel. A szoftver által végzett elemzésre a 4. ábrán láthatunk egy példát. A szoftver a teljes hőáramot ábrázolja, a fajlagos értékhez ezt el kell osztani a próbatest tömegével. Megfigyelhetjük, hogy a szoftver által illesztett alapvonal egyszerű lineáris illesztés, tehát az általunk alkalmazott polinom feltehetően pontosabb eredményeket tesz elérhetővé, ez lehet az oka a két módszerrel meghatározott tárolt energia eltérésének. Az ábrán szaggatott vonallal láthatjuk még az átalakult hányadot a hőmérséklet függvényében, amely segítségül szolgál a kinetika vizsgálatában.

### 2.3. Aktivációs energia meghatározás

A csúcshőmérséklet hevítési sebességtől való függését kihasználva meghatározható

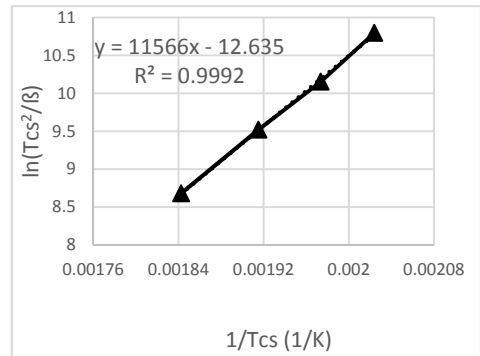
az újrakristályosodás mérhető aktiválási energiája a Kissinger-elmélet alapján:

$$\ln\left(\frac{T_{cs}^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T_{cs}} + C \quad (1)$$

ahol

- $T_{cs}$  – csúcshőmérséklet (K)
- $\beta$  – hevítési sebesség (K min<sup>-1</sup>)
- $E_a$  – aktiválási energia (J mol<sup>-1</sup>)
- $R$  – egyetemes gázállandó (J mol<sup>-1</sup> K)
- $C$  – konstans

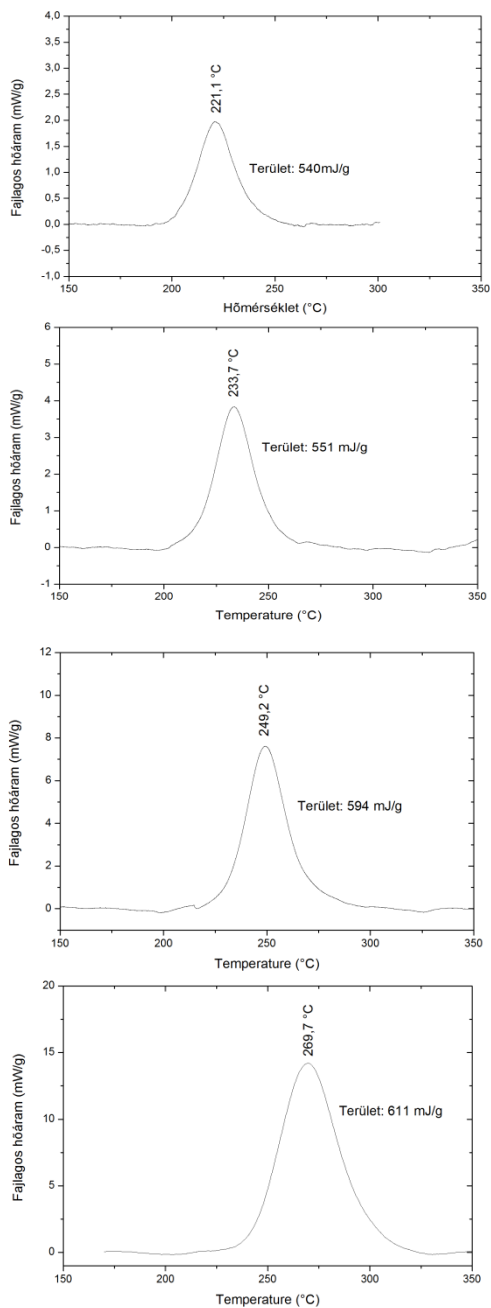
Az egyenlet alapján felvehető egy transzformált koordináta-rendszer (2. ábra), amelynek pontjaira illesztett egyenes iránytangenséből kiszámolhatjuk a vizsgált folyamat aktiválási energiáját.



2. ábra. A Kissinger-egyenlet alapján transzformált koordináta-rendszerbe felvitt értékek

### 3. Következtetések

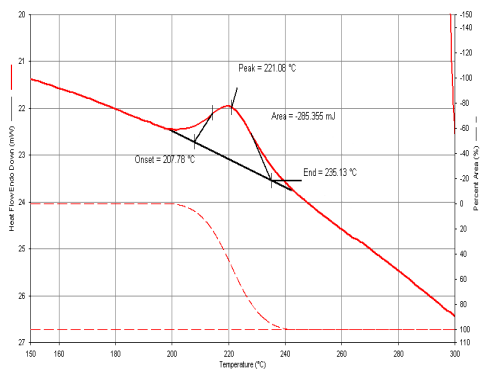
A mérések során megfigyelhető, hogy az újrakristályosodási folyamat, magasabb hevítési sebesség mellett, magasabb hőmérsékletre tevődik. Ez azzal magyarázható, hogy a nagyobb sebességű hevítés hatására egy adott dT hőmérsékleten kevesebb időt tölt az anyag, így az inkubációs idő rövidül, azonban a minta magasabb hőmérsékletet ér el ezalatt.



3. ábra. Exoterm effektus görbéje 5, 10, 20 és 50 °C/perc hevítési sebességnél (felülről lefelé)

1. táblázat. DSC mérési eredmények összefoglaló táblázata

Hevítési sebesség (β) (K min <sup>-1</sup> )	Saját számolt értékek		Pyris software értékei		Aktivációs energia Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )
	Peak (°C)	Tárolt energia (J g <sup>-1</sup> )	Peak (°C)	Tárolt energia (J g <sup>-1</sup> )	
5	221,11	0,540	221,08	0,482	96,157
10	233,72	0,551	233,72	0,646	
20	249,18	0,594	249,18	0,571	
50	269,74	0,611	269,71	0,607	



4. ábra. Pyris szoftver által végzett elemzés és az átalakulási hányad a hőmérséklet függvényében.

### Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Árki, P., Pázmán, J., Verő, B.: *Kohászat: Könyvsajtolt rézminták újrakristályosítása*. Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület, Budapest, 2014, 11-14.
- [2] A. Sarkar, S. Suwas, D. Goran, J.-J. Fundenberger, L.S. Toth, T. Grosdidier: *Equal channel angular pressing processing routes and associated structure modification: a differential scanning calorimetry and X-ray line profile analysis*, Powder Diffraction, Vol. 27/03, 2012, pp 194-199.
- [3] Mucsi, A.: *DSC mérési eredmények feldolgozása*. In: XVI. Fiatal műszakiak tudományos ülésszaka, EME, Kolozsvár, 2011, 209-210.