

MENDE TAMÁS – ROÓSZ ANDRÁS

Egyensúlyi fázisdiagramok nonvariáns pontjainak nagy pontosságú számítása ESTPHAD módszerrel

Az egyensúlyi fázisdiagramokban bizonyos fázisátalakulások egy adott hőmérsékleten mennek végbe, azok hőmérsékletértéke nagy pontossággal mérhető, így ezek nagy pontosságú számítása alapvető feladat. Az ún. nonvariáns pontok számítására új paramétereket vezettünk be az ESTPHAD egyenletbe. Az ESTPHAD módszerrel a számításokhoz felhasznált adatokhoz viszonyítjuk a számítások pontosságát, így természetesen a nonvariáns pontok hőmérsékletének nagy pontosságú számítását is a felhasznált adatokhoz viszonyítva értjük.

Bevezetés

Az anyagtudomány kezében az egyik legrégebbi, de a mai napig az egyik leghasznosabb eszköz az ún. egyensúlyi fázisdiagram, hiszen a felhasználandó anyagok szerkezetében a hőmérséklet- és a koncentrációváltozás hatására bekövetkező átalakulások ismerete elengedhetetlen a tervezés-fejlesztés folyamatában. Egyensúlyi fázisdiagramok a korai időkben főként grafikus formában álltak az ipar és a kutatók rendelkezésére, azonban az 1970-es évektől kezdődően – a számítástechnika fejlődésével párhuzamosan – megjelentek, majd rohamosan fejlődni kezdtek a termodinamikai alapokkal rendelkező fázisdiagram-számítási módszerek. A fázisdiagram-számító algoritmusok és szoftverek szerepe nagyon hangsúlyos mind az ipari, mind a kutatás-fejlesztési alkalmazásoknál,

mert ezeket a szoftvereket, vagy az általuk előállított kellően részletes és pontos adatbázisokat akár a szimulációs programokba, akár a mindennapi termelésbe (folyamat-szabályozás, ellenőrzés) beépítve, jelentős előnyökre lehet szert tenni.

Termodinamikai alapok [1][2][3]

Az ESTPHAD módszer termodinamikai alapjait a BKL Kohászat 2008/5. számában részletesebben bemutattuk. Termodinamikai alapegyenletekből levezetve a likvidusz hőmérséklet (T_L) a következő egyenlettel számítható:

$$T_L(X_B^l) = \frac{T_0}{1 + \sum_{i=1}^{\infty} A_L(i)(X_B^l)^i} = \frac{T_0}{1 + F(X_B^l)} \quad (1)$$

ahol T_0 a színelem olvadáspontja, $A_L(i)$ regressziós analízissel megha-

tározott állandók, X_B^l pedig az olvadék összetétele móltörtben. Általában a fázisdiagramoknál az összetelt tömegszázalékban adják meg. A tömegszázalék és a móltört azonban egy nem lineáris egyenlettel kifejezhetőek egymásból, tehát a móltört függvényében felírt polinom helyett használható a tömegszázalékok azonos típusú polinomja is.

Nonvariáns pontok számítása ESTPHAD módszerrel

Az ESTPHAD módszerrel eredeti formájában az (1) egyenletben szereplő $F(X_B^l)$, illetve $F(c_B^l)$ függvények felépítésének köszönhetően a tiszta alkotó olvadáspontját számítási hiba nélkül lehet kiszámítani. Tiszta alkotó esetében ugyanis $X_B^l = 0$, azaz

$$F(X_B^l = 0) = \sum_{i=1}^{\infty} A_L(i)(X_B^l = 0)^i = 0$$

ekkor pedig az (1) egyenlet szerint a számított likvidusz hőmérséklet azonosan egyenlő a tiszta alkotó olvadáspontjával.

Amennyiben olvadék és szilárd állapotban is korlátlan az oldhatóság, a likvidusz görbe a tiszta „A” alkotó olvadáspontjától a tiszta „B” komponens olvadáspontjáig tart. A likvidusz görbe számítása során tehát két tiszta alkotó olvadáspontját is ki kell tudni számítani az ESTPHAD módszerrel. Az „A” alkotó olvadáspontját számítási hiba nélkül lehet kiszámítani, a tiszta „B” alkotó olvadáspontját viszont az $F(X_B^l)$, illetve $F(c_B^l)$ függvények számított $A(i)$ paramétereinek a segítségével lehet közelíteni. A „B” alkotó számított olva-

Dr. Mende Tamás 2005-ben végzett öntész szakirányos okleveles kohómérnöként a ME Műszaki Anyagtudományi Karon. Az Anyagtudományi Intézetben 2002 óta végez kutatómunkát a fázisdiagram-számítás területén. Eredményeit számos hazai és külföldi konferencián mutatta be. Hallgatóként – többek között – Országos TDK 1. helyezést ért el, 2005-

ben Pro Scientia Aranyérem kitüntetésben részesült. 2010-ben PhD doktori fokozatot szerzett. Jelenleg tudományos munkatársként dolgozik az MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoportban.

Dr. Roósz András szakmai életrajzát lapunk 2008. évi 5. számában közzeltük. Roósz András 2010-ben az MTA rendes tagja lett.

dáspontját tehát csak valamikor „közelítési” hibával lehet leírni. Ugyanez a probléma merül fel azon likvidusz görbék esetén is, amelyek eutektikus, peritektikus vagy (szétválási görbe esetén) monotektikus hőmérsékleten végződnek, illetve amelyek peritektikus, vagy monotektikus hőmérsékleten kezdődnek. Az eutektikus, peritektikus, monotektikus hőmérsékletek azonban a tiszta alkotók olvadáspontjához hasonlóan nagy pontossággal ismert, jól kimérhető értékek, így fontos, hogy az ESTPHAD módszerrel ezen hőmérsékleteket a tiszta „A” alkotó olvadáspontjához hasonlóan szintén nagy pontossággal lehessen számítani.

Új paraméterek bevezetése a nonvariáns pontok számítására

Az ESTPHAD alapegyenletben a likvidusz és a szétválási görbe leírását lényegében 2-5 paraméter – $A(i)$ – határozza meg. Ahhoz, hogy a tiszta alkotó olvadáspontján kívül valamely pontot (másik alkotó olvadáspontja, eutektikus, peritektikus vagy monotektikus hőmérséklet) a számításban fixen rögzítsünk, ahhoz egy új paramétert kell bevezetnünk, vagy ezen 2-5 paraméter közül kell „feláldoznunk” egyet, amelynek a feladata csak és kizárólag ezen pont helyben tartása lesz.

A kidolgozott módszerben meghagyjuk ezen 2-5 paraméter eredeti funkciójuk ellátására, és egy új típusú koefficiens, illetve módosított ESTPHAD egyenletet vezetünk be, amelyben a likvidusz és a szétválási görbék mindkét végpontja nagy pontossággal számítható. A módosított egyenlet megalkotása előtt a következő peremfeltételeket definiáltuk:

- A likvidusz, ill. szétválási görbe végpontjának hőmérséklete az eredeti (számításhoz felhasznált) adatbázishoz képest 0,0 K eltéréssel (tehát egy tizedesjegy pontossággal) számolható legyen.
- Az új paraméter a görbék végpontjánál, illetve annak szűk környezetében éreztessen – pozitív – hatását.
- A módosított egyenlet minden pontban legyen értelmezhető, folytonos függvény legyen.
- A módosított egyenlet kezelhetősége, a számított eredmények felhasználása az alapegyenlethez ha-

sonlóan egyszerű és gyors legyen.

Ezen alapelveket elfogadva, bevezettük a B_1 paramétert, és hozzárendeltük az $M_1(X_B^1)$ szorzót. A számításnak az a jelentősége, hogy amennyiben több pontot szeretnénk rögzíteni (például minimummal rendelkező likvidusz görbe minimum pontja), akkor az is megtehető, $B_2, M_2(X_B^2)$ paraméterekkel.

A B_1 paraméter meghatározása

Az új paraméter meghatározható egy egyszerű, célirányosan megválasztott egyenlet megoldásával. Első lépésben az ESTPHAD alapegyenlettel (1) elvégezzük a számítást, illetve meghatározzuk a likvidusz hőmérsékletet legkevesebb paraméterrel, de megfelelő pontossággal leíró polinom fokszámát ($A(i)$ együtthatók kiszámítása). Ezt követően az előállított $A(i)$ együtthatók ismeretében az ESTPHAD alapegyenletet kiegészítjük a B_1 paraméterrel a következő módon:

$$T_L(X_B^1) = \frac{T_0}{1 + F(X_B^1) + B_1} = \frac{T_0}{1 + A(1) \cdot X_B^1 + A(2) \cdot (X_B^1)^2 + A(3) \cdot (X_B^1)^3 + \dots + B_1} \quad (2)$$

A végpontot úgy tudjuk fixálni, ha a fenti egyenletben a $T_L(X_B^1)$ helyére a végpont hőmérsékletét (pl. „B” alkotó olvadáspontja esetén T_B), az X_B^1 értékek helyére pedig az összetételét írjuk be (ez esetben X_B). Ekkor az egyenletben az egyedüli ismeretlen a B_1 paraméter, amelyet könnyen ki lehet fejezni a (2) egyenletből:

$$B_1 = \frac{T_0}{T_B} - 1 - [A(1) \cdot X_B + A(2) \cdot (X_B)^2 + A(3) \cdot (X_B)^3 + \dots] \quad (3)$$

Az így kiszámítható B_1 paraméter a végpontban (a példánál maradva a „B” alkotónál) biztosítja a megfelelő pontosságot. Azonban ez a B_1 paraméter minden összetételnél „elviszi” valamennyire a számított értékeket, hiszen az illesztett görbét minden pontban ugyanúgy tolja el. Annak érdekében, hogy ezt kiküszöböljük, bevezettünk egy M_1 szorzót a B_1 paraméter mellé, amely szorzónak az a szerepe, hogy ez a korrekciós együttható ne az egész görbét „mozgassa”, hanem csak a rögzíteni kívánt pont környezetében – ahol arra valóban szükség van – fejtse ki hatását.

Az M_1 szorzót [(4) egyenlet] úgy

építettük fel, hogy matematikailag az egész fázisdiagram-tartományban értelmezhető legyen, a rögzítendő (vég)ponthoz értéke 1, viszont a rögzített pont környezete kivételével az értéke mindenhol lényegében 0-nak tekinthető. (Ez esetben 0-nak tekintjük azt, amely a számított hőmérséklet értékekben csak a második, vagy a még hátrább álló tizedesjegyen okoz változást.) A szorzóban azért szerepel abszolút értékben a rögzítendő ponthoz tartozó és az aktuális pontbeli móltört különbsége, mert az M_1 nevezőjének minden esetben 1-nek, vagy 1-nél nagyobbobbnak kell lennie, hiszen ezzel teljesíthető, hogy vagy a B_1 értékével, vagy – ahol annak hatására nincs szükség – annál jóval kisebb értékkel korrigáljuk a számított függvényt. Az abszolút érték szerepe például a minimum ponttal rendelkező likvidusz görbék esetén, a minimum pont rögzítésekor kiemelten fontos. A rögzítendő ponttól távolodva a rögzített pont és az adott pontbeli összetétel között egyre

nagyobb a különbség, így az osztó egyre nő, tehát az M_1 értéke, ezáltal pedig az $M_1 \cdot B_1$ értéke is csökken, a korrekciós tényező hatása gyengül. (Amennyiben az összetétel tömegszázalékban van megadva, akkor az összetétel-különbség abszolút értéke a rögzítendő ponttól távolodva jelentősen növeli az addig 1, vagy 1-hez

közeli nevező értékét, azonban a móltörtök esetén ez nem igaz, hiszen az összetétel-különbségek ekkor két nagyságrenddel kisebbek. Ezért szerepel egy 100-as szorzó a (4) egyenletben.) A korrekciós tényező csökkenő hatását lehet még jobban erősíteni azzal, hogy az összetétel-különbség abszolút értékét i -edik ($i > 1$) hatványra emeljük. A minimum pont környezetének „szélességét”, ahol a B_1 paraméter még érezteti hatását, az M_1 szorzóban található i kitevővel lehet szabályozni. Értelemszerűen, a nagyobb kitevő (pl. $i = 4 \dots 6$) nagyobb nevező értéket, így 0-hoz hamarabb közeledő szorzót eredményez. A

nagyobb kitevő szűk tartományokban, a kisebb kitevő (pl. $i = 1, 1...2$) szélesebb összetétel-mezőkben engedi hatni a B_i korrekciós tényezőt.

$$M_1(X_B^I) = \frac{1}{1 + (100 \cdot |X_{B,V}^I - X_B^I|)} \quad (4)$$

ahol $X_{B,V}^I$ a likviduszgörbe végpontjának összetétele, X_B^I az adott pontbeli összetétel, i fokszám, mely 1-nél nagyobb, javaslatunk szerint $i=1, 1 \dots 6$, attól függően, hogy az adott pont milyen széles környezetben akarjuk a hatást érzékelni.

Tömeg%-ban adott összetétel esetén az M_1 szorzó a következőképpen fejezhető ki:

$$M_1(c_B^I) = \frac{1}{1 + |c_{B,V}^I - c_B^I|} \quad (4a)$$

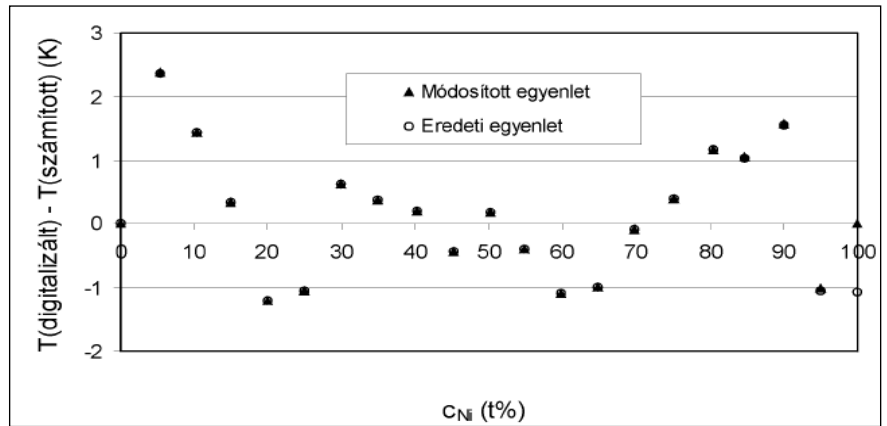
Az egyensúlyi fázisdiagramokban szereplő likvidusz görbék számítására a továbbiakban az (5) módosított ESTPHAD egyenletet használjuk.

$$T_L(X_B^I) = \frac{T_0}{1 + F(X_B^I) + M_1(X_B^I) \cdot B_1} \quad (5)$$

Az alábbiakban néhány példát mutatunk be a módosított egyenlet alkalmazására. A különböző típusú likvidusz görbék új paraméterek segítségével nagy pontossággal számított nonvariáns pontjai a következők: tiszta „B” alkotó olvadáspontja (1. és 2. ábra), eutektikus hőmérséklet vagy peritektikus hőmérséklet.

A B_2 paraméter meghatározása, több nonvariáns pont esetén

Vannak olyan likvidusz görbék, amelyek minimum (vagy maximum) pont-



■ 1. ábra. A digitalizált és az eredeti, illetve a módosított egyenlettel számított likvidusz-hőmérséklet eltérése a nikkellkoncentráció függvényében, Cu-Ni rendszer

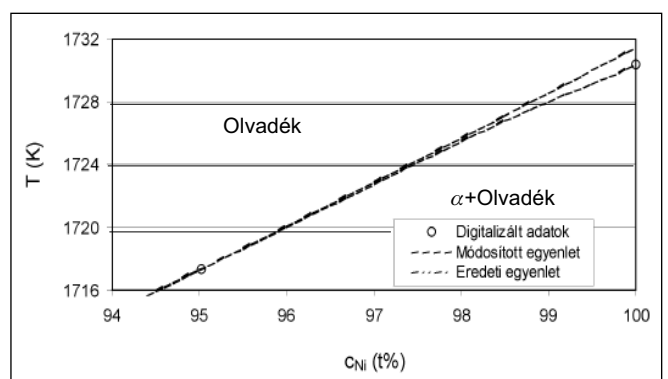
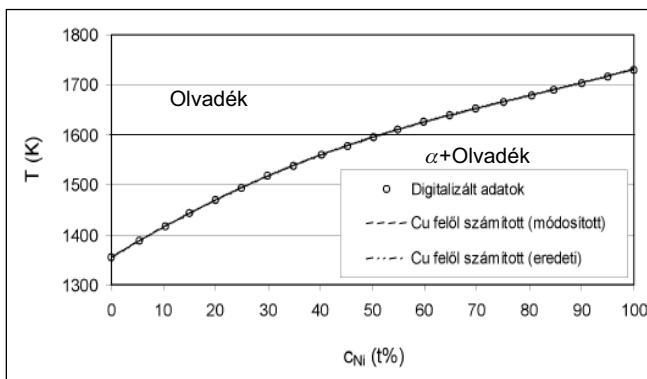
tal rendelkeznek. Ezen nevezetes hőmérsékleten nem csak megindul, hanem a tiszta alkotók összetételéhez hasonlóan be is fejeződik a kristályosodás. Ezen a hőmérsékleten és összetételnél a likvidusz és szoliduszgörbék találkoznak. Ezen pontot(ka)t ugyanúgy kezeljük, mint a tiszta alkotók olvadáspontját, vagy az eutektikus, illetve peritektikus hőmérsékletet, az ESTPHAD módszerrel a likvidusz görbe minimum pontját is 0 K eltéréssel kell tudni számítani. Ennek érdekében a likvidusz görbe végpontjához (olvadáspont, eutektikus, peritektikus hőmérséklet) hasonlóan a minimum pontot is az előbbieken bemutatott módon, B_2 paraméterrel és a hozzá rendelt M_2 szorzóval rögzítjük. A B_1 és B_2 paramétereket egymástól függetlenül, külön határozzuk meg. Az (5) egyenlet a minimum ponttal rendelkező likvidusz görbék esetén a következőképpen módosul:

$$T_L(X_B^I) = \frac{T_0}{1 + F(X_B^I) + M_1(X_B^I) \cdot B_1 + M_2(X_B^I) \cdot B_2} \quad (6)$$

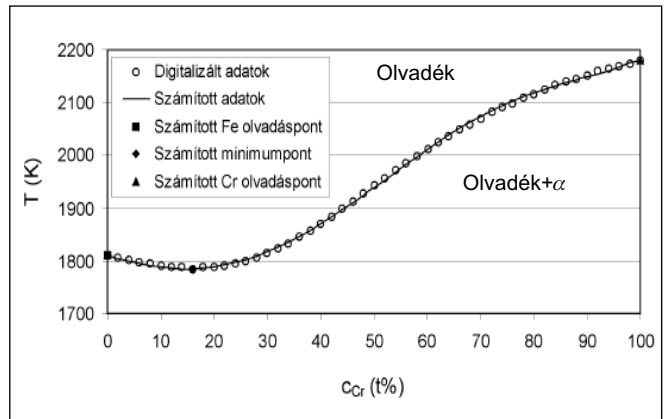
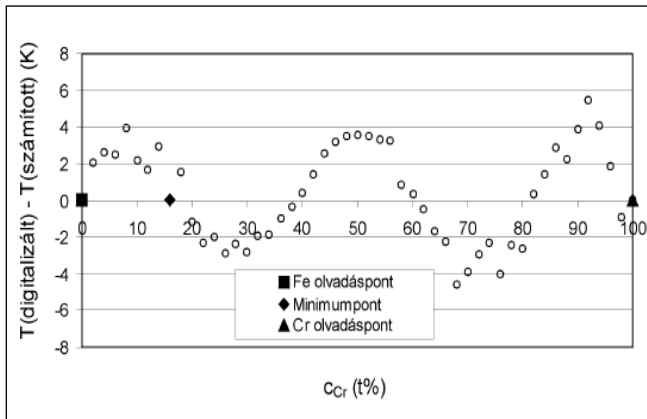
A likvidusz görbe minimum pontjához (3. ábra) hasonlóan, ugyanezen B_2 paraméterrel és M_2 szorzóval lehet biztosítani: a likvidusz görbe végén található eutektikus hőmérséklet (T_0 ekkor a vegyület olvadáspontja), a likvidusz görbe két végén található peritektikus és eutektikus hőmérséklet (T_0 ekkor a tiszta „A” alkotó allotróp módosulatának metastabil olvadáspontja – 4. ábra), a szétválási görbe két végpontján található mono-eutektikus hőmérséklet (T_0 ekkor az ún. kritikus hőmérséklet) nagy pontosságú számítását is.

Összefoglalás

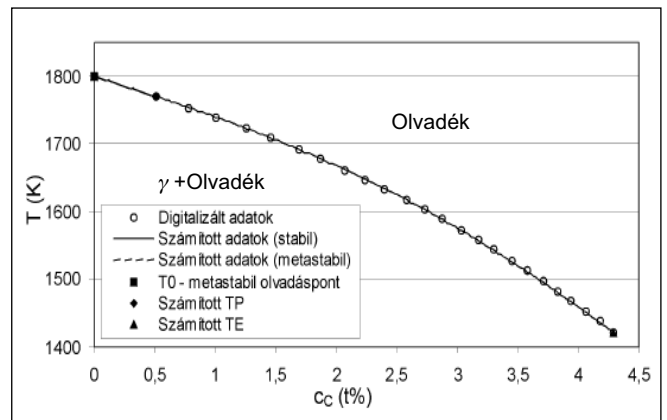
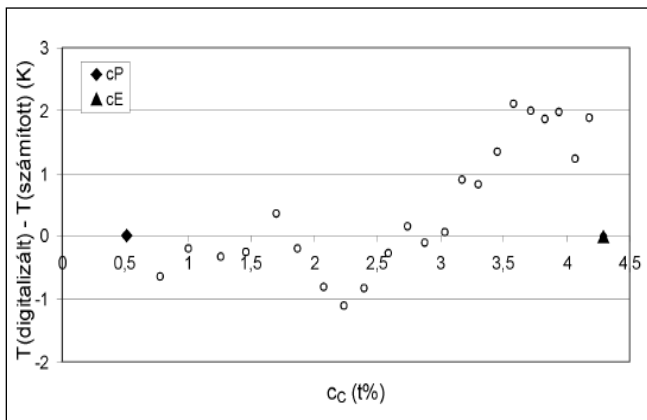
A fentiek alapján megállapítottuk, hogy az ESTPHAD egyenlet eredeti formájában nem alkalmas a likvidusz görbék nonvariáns pontjainak nagy pontosságú számítására. Ennek érdekében bevezettük a B_1, B_2 paramétereket, valamint hozzájuk rendeltük



■ 2. ábra. Az α szilárdoldat kristályosodásának eredeti, illetve módosított egyenlettel számított likviduszgörcbéje, (b) részén a nikkell olvadáspontjához közeli tartományban. (Felhasznált adatok: [4])



■ 3. ábra. A digitalizált és a módosított egyenlettel számított likvidusz-hőmérséklet eltérése a krómtartalom függvényében, illetve a számított likviduszgörbe, Fe-Cr rendszer (Felhasznált adatok: [7])



■ 4. ábra. A digitalizált és a módosított egyenlettel számított likvidusz-hőmérséklet eltérése a karbontartalom függvényében, illetve a számított likviduszgörbe, Fe-C rendszer (Felhasznált adatok: [9])

az $M_1(X_B^I)$, $M_2(X_B^I)$ szorzókat, és az így módosított ESTPHAD egyenlettel 0 K eltéréssel számítható a nonvariáns pontok hőmérséklete. A módosított ESTPHAD egyenlet alkalmazását különböző típusú likvidusz (és szétválási) görbék feldolgozásával igazoltuk.

A munkát a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010 projekt támogatásával végeztük.

Irodalom

- [1] Roósz, A. – Barkóczy, P. – Farkas, J.: The ESTPHAD: a Simple Tool for the Simulation of Solidification of Multicomponent Alloys, SP'07 Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing, Sheffield, July 2007, pp. 365-368
- [2] Roósz, A. – Kaptay, G. – Farkas, J.: Thermodynamics-Based Semi Empirical Description of Liquidus Surface and Partition Coefficients in Ternary Al-Mg-Si Alloy, Materials Science Forum, 414-415 (2003) pp. 323-328
- [3] Mende, T. – Roósz, A.: Calculation of the immiscibility gap by ESTPHAD method, Materials Science Forum, 659 (2010) pp. 423-428
- [4] Miettinen, J.: Thermodynamic description of the Cu–Ni–Zn system above 600 °C, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 27 (2003) 263–274
- [5] Bo, H. – Jin, S. – Zhang, L. G. – Chen, X. M. – Chen, H. M. – Liu, L. B. – Zheng, F. – Jin, Z. P.: Thermodynamic assessment of Al–Ce–Cu system, Journal of Alloys and Compounds 484 (2009) 286–295
- [6] American Society for Metals: Metals Handbook, 8th Edition, Metallography, Structures and Phase Diagrams (1973)
- [7] www.calphad.com
- [8] Levin, E. M. – Robins, C. R. – McMurdie, H. F.: Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, 1964
- [9] Massalski, T. B. – Murray, J. L. – Bennett, L. H. – Baker, H.: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1, American Society for Metals, 1987
- [10] Kaptay, G.: A Calphad-compatible method to calculate liquid/liquid interfacial energies in immiscible metallic systems, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 32 (2008) 338–352