FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2003. március 21-22.

A Fe-Cr KÉTALKOTÓS EGYENSÚLYI FÁZISDIAGRAM SZÁMÍTÁSA ESTPHAD MÓDSZERREL

Kövér Zsuzsanna Ilona, Roósz András

Abstract

It is very important to know numerically the curves of the equilibrium phase diagrams (EPhD) in the materials science. The EPhDs were generally determined by time-consuming and complicated measuring methods (DTA, resistance measuring, X-ray diffraction, structure analysis, etc). Used the data of the EPhDs a simple and short approximate calculation method has been developed in the interest of easier useful, which has been called ESTPHAD (Estimation of Phase Diagrams). The developed algorithm has been adopted for the Fe-Cr alloy systems. Curves of the measured and calculated EPhDs have been compared in order to check the useable of the method.

Az egyensúlyi fázisdiagramok (EPhD-k) számszerű ismerete nagyon fontos az anyagtudomány számára, melyek meghatározása főleg időigényes és bonyolult mérésekkel (DTA, ellenállás-mérés, röntgenes vizsgálat, szövet vizsgálat stb.) történik. A mért diagramok adatait felhasználva egy egyszerű, rövid közelítő számítási módszert fejlesztettünk ki a könnyebb felhasználhatóság érdekében, melyet ESTPHADnak (Estimation of Phase Diagrams) nevezünk el. Az általunk kifejlesztett módszert alkalmaztuk a Fe-Cr ötvözetrendszerre. Az eljárás használhatóságának ellenőrzése érdekében összehasonlítottuk a mért és a számított görbéket.

Bevezetés

A kohászati- és anyagtudományokban mind az elméleti, mind a gyakorlati problémáknál nagyon fontos az anyag belsejében hőmérséklet-változás hatására bekövetkező változások pontos ismerete. Az egyensúlyi fázisdiagramok ebben nyújtanak hathatós segítséget. Empirikus úton (termikus analízis segítségével) meghatározott egyensúlyi fázisdiagramok grafikus alakban már régóta léteznek, de ezen diagramok inkább csak az átalakulások szemléltetésére, mintsem a folyamatok pontos hőmérséklet és koncentráció értékeinek a leolvasására alkalmasak. Ismertek továbbá termodinamikai függvényeken alapuló számítási eljárások (pl. CALPHAD) is. Ezek azonban túl azon, hogy komplikáltak, a számítás elvégzése igen hosszú ideig tart és ezek is feltételezik a méréssel meghatározott EPhD-k ismeretét.

A gyakorlati életben nagy jelentősége van egy könnyen alkalmazható, a felhasználáshoz szükséges pontosságú fázisdiagram számítási módszernek. Ennek érdekében a mért diagramok adatait felhasználva egy egyszerű közelítő számítási módszert fejlesztettünk ki (ESTPHAD - Estimation of Phase Diagrams).

Ezzel a módszerrel az ötvözet koncentrációjának ismeretében a likvidusz és a szolidusz hőmérsékletek, valamint a megoszlási hányadosok határozhatók meg.

A módszer

Az általunk kifejlesztett módszer az alábbi lépésekből áll:

1. A grafikus fázisdiagram elektronikus képpé alakítása (szkennelés)

A mért adatokból készített egyensúlyi fázisdiagramok általában könyvekben, ritkábban számítógépes adatbázisokban találhatók meg. Az előbbieket elektronikus képpé kell transzformálni ahhoz, hogy fel lehessen dolgozni őket.

2. Digitalizálás

Az előbb ismertetett módon számítógépes feldolgozásra alkalmassá tett egyensúlyi fázisdiagramokat számadatokká kell alakítani. Ennek érdekében a diagramok vonalait egyenként digitalizáljuk egy digitalizáló program segítségével (pl. Windig), úgy hogy 5°C-onként konódákat húzunk be és azok két végpontjánál leolvassuk az összetartozó hőmérséklet-koncentráció értékpárokat.

3. Számítás

A módszer lényege, hogy a likvidusz, illetve a szolidusz görbéket az alábbi egyenletekkel közelítjük [1]:

$$T_L = \frac{T_0}{1 + F(c_L)} \tag{1.a} \qquad \text{illetve} \qquad T_S = \frac{T_0}{1 + F(c_S)} \tag{1.b}$$

Az olvadék és a szilárd fázis koncentrációját pedig a megoszlási hányados segítségével a

$$c_S = k(c_L) \cdot c_L \tag{2.a} \qquad \text{illetve} \qquad c_L = \frac{c_S}{k(c_S)} \tag{2.b}$$

egyenlet alapján számoljuk ki,

ahol: T_L, T_S	a likvidusz és a szolidusz hőmérséklet
c_L, c_S	az olvadék és a szilárd fázis koncentráció
T_0	a tiszta fázis olvadáspontja (jelen esetben a tiszta Cr és Fe)
c_0	a tiszta fázis koncentrációja
$F(c_L), F(c_S)$	az alkalmazott közelítő függvény:

$$F(c_L) = A(1) \cdot (c_L - c_0) + A(2) \cdot (c_L - c_0)^2 + A(3) \cdot (c_L - c_0)^3 + A(4) \cdot (c_L - c_0)^4 + A(5) \cdot (c_L - c_0)^5 \tag{3.a}$$

$$F(c_S) = C(1) \cdot (c_S - c_0) + C(2) \cdot (c_S - c_0)^2 + C(3) \cdot (c_S - c_0)^3 + C(4) \cdot (c_S - c_0)^4 + C(5) \cdot (c_S - c_0)^5 \tag{3.b}$$

$k(c_L), k(c_S)$ a megoszlási hányados az olvadék illetve a szilárd fázis koncentrációjának függvényében:

$$\ln k(c_L) = B(0) + B(1) \cdot (c_L - c_0) + B(2) \cdot (c_L - c_0)^2 + B(3) \cdot (c_L - c_0)^3 + B(4) \cdot (c_L - c_0)^4 + B(5) \cdot (c_L - c_0)^5 \tag{4.a}$$

$$\begin{aligned} \ln k(c_S) &= D(0) + D(1) \cdot (c_S - c_0) + D(2) \cdot (c_S - c_0)^2 + D(3) \cdot (c_S - c_0)^3 + D(4) \cdot (c_S - c_0)^4 + D(5) \cdot (c_S - c_0)^5 \\ \ln k(c_S) &= D(0) + D(1) \cdot (c_S - c_0) + D(2) \cdot (c_S - c_0)^2 + D(3) \cdot (c_S - c_0)^3 + D(4) \cdot (c_S - c_0)^4 + D(5) \cdot (c_S - c_0)^5 \end{aligned} \tag{4.b}$$

Az (1.a) és a (1.b) egyenleteket átrendezve a következő egyenletekhez jutunk:

$$F(c_L) = \frac{T_0}{T_L} - 1 \tag{5.a}$$

illetve

$$F(c_S) = \frac{T_0}{T_S} - 1 \tag{5.b}$$

A (5.a) és a (5.b) egyenletek együtthatóit a mérési adatokból regresszióval határoztuk meg. Ahhoz hogy az olvadék és a szilárd fázis koncentrációkat is ismerjük, meg kell határozni a megoszlási hányadosokat, mely a (4.a) és a (4.b) egyenletek segítségével történik. Ezen egyenletek együtthatóit is regresszióval határozzuk meg. A kapott eredményeket a megoszlási hányados megfelelően átrendezett alakjaiba, a (2.a) és a (2.b) egyenletekbe visszahelyettesítve a az olvadék és a szilárd fázis koncentrációk meghatározhatók.

Eredmények

A fent bemutatott ESTPHAD módszert alkalmaztuk a Fe-Cr ötvözetrendszerre és így az 1.-2. ábrákon látható EPhD-ket kaptam. A görbék együtthatóit az 1.-2. táblázatok tartalmazzák.

Lábra: A Fe-Cr kétkotós egyensúlyi fázisdiagram, amikor a közelítő függvény az olvadék fázis koncentrációjának függvénye

2.ábra: A Fe-Cr kétkotós egyensúlyi fázisdiagram, amikor a közelítő függvény a szilárd fázis koncentrációjának függvénye

Tartomány	T _L együtthatók		lnk(c _L) együtthatók	
0-79 atom%			B(0)	-6,01138E-01
olv. → Cr	A(1)	2,62626E-03	B(1)	4,97795E-02
	A(2)	6,29595E-05	B(2)	-2,54548E-03
	A(3)	-1,77709E-06	B(3)	6,68394E-05
	A(4)	1,99415E-08	B(4)	-8,26665E-07
	A(5)	-9,98155E-11	B(5)	3,83467E-09
T ₀ =2136K				
c ₀ =0 atom%	R ²	0,99982	R ²	0,99244
79-100 atom%			B(0)	7,3488E-05
olv. → α	A(1)	-9,6741E-04	B(1)	-1,8994E-03
	A(2)	3,634E-06	B(2)	-3,158E-05
	A(3)	2,4335E-06	B(3)	7,8767E-06
	A(4)	1,3565E-07	B(4)	9,3568E-07
	A(5)	2,823E-09	B(5)	3,4652E-08
T ₀ =1811K				
c ₀ =100 atom%	R ²	0,99999	R ²	0,99733

1.táblázat: A Fe-Cr kétkotós egyensúlyi fázisdiagram együtthatói, amikor a közelítő függvény az olvadék fázis koncentrációjának függvénye

Tartomány	T _S együtthatók		lnk(c _S) együtthatók	
0-79 atom%			D(0)	-5,34303E-01
olv. → Cr	C(1)	4,15728E-03	D(1)	4,54417E-02
	C(2)	9,6837E-06	D(2)	-2,40342E-03
	C(3)	-9,19359E-07	D(3)	6,49508E-05
	C(4)	1,16483E-08	D(4)	-8,23438E-07
	C(5)	-6,32783E-11	D(5)	3,90145E-09
T ₀ =2136K				
c ₀ =0 atom%	R ²	0,99991	R ²	0,99245
79-100 atom%			D(0)	6,3316E-05
olv. → α	C(1)	-1,2222E-03	D(1)	-2,4782E-03
	C(2)	-2,289E-05	D(2)	-1,6794E-04
	C(3)	8,864E-07	D(3)	-1,1571E-05
	C(4)	7,6500E-08	D(4)	-4,3958E-07
	C(5)	2,059E-09	D(5)	1,854E-09
T ₀ =1811K				
c ₀ =100 atom%	R ²	0,99999	R ²	0,99730

2.táblázat: A Fe-Cr kétkotós egyensúlyi fázisdiagram együtthatói, amikor a közelítő függvény a szilárd fázis koncentrációjának függvénye

Ábrázoltuk továbbá a mért (digitalizált) és a számított likvidusz és szolidusz hőmérséklet-különbségeket, valamint az olvadék és a szilárd fázis koncentráció-különbségeket a vas koncentráció függvényében (3.-6. ábrák), azért hogy a módszer hibáját vizsgálni tudjuk. A diagramokon megfigyelhető, hogy az eltérés maximum $\pm 5\text{K}$ illetve $\pm 1\text{atom\%}$, vagyis a módszer jól alkalmazható az EPbD-k közelítésére.

3.ábra: A mért (digitalizált) és a számított likvidusz hőmérséklet-különbségek a vas koncentráció függvényében, amikor a közelítő függvény az olvadék fázis koncentrációjának függvénye

4.ábra: A mért (digitalizált) és a számított szolidusz hőmérséklet-különbségek a vas koncentráció függvényében, amikor a közelítő függvény a szilárd fázis koncentrációjának függvénye

5.ábra: A mért (digitalizált) és a számított szilárd fázis koncentráció-különbségek a vas koncentráció függvényében, amikor a közelítő függvény az olvadék fázis koncentrációjának függvénye

6.ábra: A mért (digitalizált) és a számított olvadék fázis koncentráció-különbségek a vas koncentráció függvényében, amikor a közelítő függvény a szilárd fázis koncentrációjának függvénye

Összefoglalás

Ezen cikkben a kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramok ESTPHAD módszerrel történő közelítő számítását mutattuk be a Fe-Cr diagram feldolgozásán keresztül. A bemutatott diagramokon jól látható, hogy ez a módszer jó közelítést ad a fázisdiagramok likvidusz és szolidusz görbéire, mégpedig úgy, hogy az eltérés maximum $\pm 5\text{K}$ illetve $\pm 1\text{atom\%}$.

Irodalom

[1] A. Roósz, G. Kaptay: The ESTPHAD Concept, Z. Metalkunde (közlés alatt)

Kövér Zsuzsanna Ilona¹, Dr Roósz András²/doktorandusz¹, egyetemi tanár²

MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoport¹, Miskolci Egyetem², Anyagtudományi Intézet², Fémtani Tanszék²/
H-3515. Miskolc, Egyetemváros

Tel: (36-46) 565-111/15-38 Fax: (36-46) 365-924 E-mail: kover.zsuzsanna@freemail.hu