X. FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2005. március 18-19.

AZ ESTPHAD FÁZISDIAGRAM SZÁMÍTÁSI MÓDSZER ALKALMAZÁSA A $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ RENDSZER ESETÉN

Mende Tamás, Roósz András

Abstract:

Using of the ESTPHAD (Estimation of Phase Diagrams) method simple function of liquidus, solidus curves or surfaces of the equilibrium phase diagrams can be created –based on thermodynamic equations and regression analysis. By these determined equations the temperature as a function of concentrations can be calculated with required precision. The advantages of the ESTPHAD method are that the parameters of the functions can be calculated simply, it gives a precise result and the calculation time is short.

The paper shows the using of ESTPHAD method in case of the MgO rich corner of the phase diagrams of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ system.

Az általunk kidolgozott ESTPHAD módszerrel az egyensúlyi fázisdiagramok likvidusz ill. szolidusz görbéi, felületei -termodinamikailag levezetett egyenletekre alapozva, regressziós analízis segítségével- jól kezelhető függvényekké alakíthatóak. Az így meghatározott nagyon egyszerű egyenletekkel a hőmérséklet és koncentráció értékek a gyakorlatnak megfelelő pontossággal számíthatóak. Az ESTPHAD módszer előnye más fázisdiagram számítási eljárásokkal szemben az, hogy a függvények állandói egyszerűen meghatározhatóak, elegendően pontos eredményt ad és a számítási idő rövid.

A cikk a $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ oxid rendszer egyensúlyi fázisdiagramjainak MgO-ban dús sarkának feldolgozását mutatja be az említett ESTPHAD módszerrel.

1. Bevezetés

A kohászati- és anyagtudományokban nagy jelentősége van egy könnyen elvégezhető, mégis a felhasználáshoz szükséges pontosságú egyensúlyi fázisdiagram-számítási módszernek. Megalkottunk, és különböző ötvözetrendszerekre alkalmazunk egy, az előbb említett kritériumoknak megfelelő eljárást (ESTPHAD, *Estimation of Phase Diagrams*). A következőkben a $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ egyensúlyi fázisdiagram ily módon történő feldolgozását mutatjuk be.

2. Termodinamikai alapok [1.] [2.]

Az ESTPHAD számítás termodinamikai levezetésének alapja az, hogy egyensúlyi állapotban az egymással egyensúlyt tartó fázisok parciális moláris szabadentalpiája egyenlő.

Hosszabb levezetés, sorba fejtés után a fázisátalakulások kezdő hőmérsékletének számítására egy polinomiális egyenletet kapunk:

$$T_K = \frac{T_0}{1 + F(c_B^I)} \quad (1)$$

Ahol:

T_K	az átalakulás kezdő (likvidusz vagy major) hőmérséklete
T_0	a tiszta fázis átalakulásának hőmérséklete
I, II	az átalakuló, illetve a keletkezett fázis
$F(c_B^I)$	regressziós analízissel meghatározott polinom

$$F(c_B^I) = A(1) * c_B^I + A(2) * (c_B^I)^2 + A(3) * (c_B^I)^3 + \dots = \sum_{i=1}^n A(i) * (c_B^I)^i \quad (2)$$

Ahol:

$A(i)$	a polinom együtthatói
c_B^I	az átalakuló fázis „B alkotó” koncentrációja, tömegszázalékban

Az ESTPHAD módszer hierarchikus felépítésének köszönhetően a számítás rendkívül egyszerűen kiterjeszthető három- és többalkotós rendszerek esetére is.

Háromalkotós rendszer esetén az átalakulások kezdő hőmérsékletének számítására alkalmazott egyenlet:

$$T_K = \frac{T_0}{1 + F(c_B^I) + F(c_C^I) + \Delta F(c_B^I; c_C^I)} \quad (3)$$

Ahol:

$F(c_B^I)$	az A-B binér rendszerben kiszámított függvény,
$F(c_C^I)$	az A-C binér rendszerben kiszámított függvény,
$\Delta F(c_B^I; c_C^I)$	az A-B-C ternér rendszerben kiszámított függvény

A ΔF „hibafüggvény” (melyet szintén regressziós analízissel határozzunk meg) a következő módon épül fel:

$$\begin{aligned} \Delta F(c_B^I; c_C^I) &= A(1;1) * c_B^I * c_C^I + A(2;1) * (c_B^I)^2 * c_C^I + A(1;2) * c_B^I * (c_C^I)^2 + \dots = \\ &= \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{q-i} A(i; j) * (c_B^I)^i * (c_C^I)^j \end{aligned} \quad (4)$$

3. Eredmények bemutatása, elemzése

Az **1., 2. ábrán** látható a MgO-Al₂O₃ és a MgO-CaO binér rendszerek Periclase fázisának digitalizált és számított likvidusz görbéi. A számított eredmények szórása ± 4 K eltérésen belül van. Az átlagos

eltérés (melyet az összes eltérés abszolút értékéből számítottunk) a MgO-Al₂O₃ rendszerben 1,65 K , a MgO-CaO esetén pedig 0,89 K.

A **3. ábra** a MgO-Al₂O₃-CaO ternér diagramban a MgO-ban dús rész likvidusz felületének digitalizált és számított izotermáit mutatja. Az izotermák 100 K-enként vannak feltüntetve, az első -legnagyobb hőmérsékletű- izoterma hőmérséklete 2973 K. A számított eredmények eltérése ±30 K-nél kisebb, az átlagos eltérés 7,21 K.

1. ábra A MgO-Al₂O₃ fázisdiagram Periclase fázisának számított és mért (digitalizált) likvidusz görbéje

2. ábra A MgO-CaO fázisdiagram Periclase fázisának számított és mért (digitalizált) likvidusz görbéje

3. ábra A ternér rendszerben a Periclase fázis likvidusz felületének számított és mért (digitalizált) izotermái

Az **1. táblázat**ban megtalálható a két binér, illetve a ternér rendszerben az ESTPHAD módszerrel előállított polinomok együtthatói. Az $A(i;0)$ együtthatók a MgO-Al₂O₃, az $A(0;j)$ együtthatók a MgO-CaO, az $A(i;j)$ koeficiensek pedig a ternér rendszerben lettek kiszámítva. Ezek felhasználásával nagyon egyszerűen kiszámítható az adott rendszer likvidusz hőmérséklete.

MgO -	$(c_{\text{CaO}}^{\text{L}})^0$		$(c_{\text{CaO}}^{\text{L}})^1$		$(c_{\text{CaO}}^{\text{L}})^2$		$(c_{\text{CaO}}^{\text{L}})^3$	
$(c_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{L}})^0$	$A(0;0)$		$A(0;1)$	0,0020091	$A(0;2)$	-1,06241E-05	$A(0;3)$	3,6807E-07
$(c_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{L}})^1$	$A(1;0)$	0,0030973	$A(1;1)$	0,000147554	$A(1;2)$	-5,51253E-06	$A(1;3)$	6,44683E-08
$(c_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{L}})^2$	$A(2;0)$	-3,3361E-05	$A(2;1)$	-4,12932E-06	$A(2;2)$	1,15951E-07		
$(c_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{L}})^3$	$A(3;0)$	1,5798E-06	$A(3;1)$	5,82849E-08				

1. táblázat A Periclase fázis likvidusz hőmérsékletének számítására (binér és ternér rendszerekben) előállított polinomok együtthatói

4. Összefoglalás

Összefoglalásként elmondható, hogy az ESTPHAD módszerrel előállított polinomok felhasználásával a kristályosodás kezdő hőmérsékletét gyorsan, egyszerűen, a gyakorlati életnek megfelelő pontossággal számolhatóak. A számítások pontossága a feldolgozott egyensúlyi fázisdiagram pontosságától erősen függ. A jelenlegi számításoknál pontosabb eredményeket kaphatnánk, amennyiben a számításokat közvetlenül mérési adatokkal tudnánk elvégezni, nem csak az irodalomban talált grafikus fázisdiagramokkal [3.].

5. Felhasznált irodalom

- [1.] Roósz A., Kaptay G.: An Advanced Tool for Modelling of Solidification, Z. Met., in press
- [2.] Roósz A., Kaptay G., Farkas J.: Thermodynamics-Based Semi Empirical Description of Liquidus Surface and Partition Coefficients in Ternary Al-Mg-Si Alloy, Mat. Sci. Fórum, 2002., p323.
- [3.] Muan, Arnulf, Osborn: Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking, Pergamon Pr., 1965..

Mende Tamás¹, Roósz András² / egyetemi hallgató¹, egyetemi tanár²

Miskolci Egyetem, Fémtechnológiai és Képlékenyalakítástani Tanszék

(+36-46)565-111/15-38

(+36-46)565-201

kohme@freemail.hu