

MENDE TAMÁS – ROÓSZ ANDRÁS

## A CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázisdiagram likvidusz görbéinek számítása ESTPHAD módszerrel

**A kidolgozott ESTPHAD (Estimation of Phase Diagrams) módszerrel az egyensúlyi fázisdiagramok likvidusz, szolidusz görbéi termodinamikailag levezetett egyenletekre alapozva, regressziós analízis segítségével jól kezelhető függvényekké alakíthatók. Az így meghatározott nagyon egyszerű egyenletekkel a hőmérséklet és koncentráció értékek a gyakorlatnak megfelelő pontossággal számíthatók. 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.**

**Az alábbiakban a CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázisdiagram (0-60 t% CaO tartalomig) mérési pontjait [1] felhasználva, a különböző fázisok likvidusz görbéinek ESTPHAD módszerrel történt kiszámítását mutatjuk be.**

Az anyagtudományokban nagy jelentősége van egy könnyen elvégezhető, mégis a szükséges pontosságú, termodinamikai alapokra épülő egyensúlyi fázisdiagram számítási módszernek. A Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán kifejlesztettünk, és különböző (két-, három- és négyalkotós) ötvözetrendszerek (fémek, oxidok) számítására évek óta alkalmazunk egy, az előbb említett kritériumoknak megfelelő eljárást. Az ESTPHAD algoritmussal [2;3] grafikus egyensúlyi fázisdiagramokat, a mérési adatokat és a fázisdiagram számítási algoritmusból (pl.: CALPHAD) származó eredményeket is fel lehet dolgozni, az input adatbázis pontosságával azonos eredménnyel.

**Mende Tamás** szakmai életrajzát lapunk 2008. évi 3. számában közzeltük.

**Roósz András** akadémikus kohómérnöki diplomáját 1968-ban szerezte az NME-n (ma: Miskolci Egyetem). A műszaki tudomány kandidátusa (1983), a műszaki tudomány doktora (1994), az MTA levelező tagja (2004). 1968-tól a ME dolgozója, 1994-től habilitált egyetemi tanár. 1999-től a Fémtani és Képlékeny-alakítástani Intézeti Tanszék vezetője, valamint az Anyag- és Kohómérnöki Kar tudományos dékánhelyettese. 1984–91-ig rendszeresen vendégkutató a stuttgarti Max Planck Intézetben, 1992–94-ig vendégprofesszor a Darmstadti Egyetemen. 2006-tól a Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola Doktori Tanácsának elnöke. Fő kutatási területei: fémek anyagok fázisátalakulásai, kristályosodás, modellezés, úranyag-technológia.

### Az ESTPHAD módszer alapjai

#### Termodinamikai alapok

Kétalkotós rendszerben az egymással egyensúlyt tartó fázisok szabadentalpiája az alábbiak szerint függ a koncentrációtól:

$$G^I = G_A^I X_A^I + G_B^I X_B^I + \Omega^I X_A^I X_B^I + RT(X_A^I \ln X_A^I + X_B^I \ln X_B^I) \quad (1)$$

és

$$G^{II} = G_A^{II} X_A^{II} + G_B^{II} X_B^{II} + \Omega^{II} X_A^{II} X_B^{II} + RT(X_A^{II} \ln X_A^{II} + X_B^{II} \ln X_B^{II}) \quad (2)$$

ahol: I olvadék fázis; II szilárd fázis; G szabadentalpia; X koncentráció; R gázállandó; T abszolút hőmérséklet;  $\Omega$  párkölcsönhatási energia

Az (1) és (2) egyenlet alapján a fázisok parciális moláris szabadentalpiája reguláris oldatokat feltételezve:

$$\mu_A^I = G_A^I + \Omega^I (X_B^I)^2 + RT \ln X_A^I \quad (3)$$

$$\mu_B^I = G_B^I + \Omega^I (X_A^I)^2 + RT \ln X_B^I \quad (4)$$

$$\mu_A^{II} = G_A^{II} + \Omega^{II} (X_B^{II})^2 + RT \ln X_A^{II} \quad (5)$$

$$\mu_B^{II} = G_B^{II} + \Omega^{II} (X_A^{II})^2 + RT \ln X_B^{II} \quad (6)$$

ahol:  $G_A^I, G_B^I$ , ill.  $G_B^{II}, G_A^{II}$  a tiszta alkotók szabadentalpiája az I. és a II. fázisban.

Gibbs szerint egyensúlyban a két fázis megfelelő parciális moláris szabadentalpiái egyenlőek:

$$\mu_A^I = \mu_A^{II} \quad (7)$$

$$\mu_B^I = \mu_B^{II} \quad (8)$$

A fenti egyenletekből, az egyenletek állandóinak ismeretében, adott hőmérsékletre kiszámítható az egymással egyensúlyt tartó fázisok összetétele ( $X_A^I, X_B^I$ ), a megoszlási hányados, valamint a likvidusz görbe meredeksége.

### A likvidusz-hőmérséklet számítása

A (7) egyenletből a (3) és (5) egyenlet alapján:

$$\Delta G_A^{I \rightarrow II} = RT \ln \left( \frac{X_A^I}{X_A^{II}} \right) + \Omega^I (X_B^I)^2 - \Omega^{II} (X_B^{II})^2 \quad (9)$$

Az „A” alkotó szabadentalpiájának változása az átalakulás során, a  $(T_0 - T) = \Delta T$  túlhűlés függvényében:

$$\Delta G_A^{I \rightarrow II} = \frac{L(T_0 - T)}{T_0} \quad (10)$$

ahol: L az átalakulás látens hője;  $T_0$  a tiszta alkotó olvadáspontja

A (9) és (10) egyenletből:

$$\frac{L(T_0 - T)}{T_0} = RT \ln \left( \frac{X_A^I}{X_A^{II}} \right) + (X_B^I)^2 [\Omega^I - \Omega^{II} (k_B)^2] \quad (11)$$

Átrendezés után, figyelembe véve, hogy  $X_B^0 = k_B X_B^1$  valamint  $X_B^1 = 1 - X_B^0$ ,  $X_B^0 = 1 - X_B^1$ , és az ln-es tagot a Taylor-sor felhasználásával hatványfüggvényre alakítva írható:

$$T = T_0 / \left\{ \left( \frac{RT_0}{L} \left( -\sum_{i=1}^n \frac{1}{i} (1 - k_B^i) (X_B^1)^i \right) + 1 \right) / \left( 1 - (X_B^1)^2 (\Omega^1 - \Omega^0 (k_B^2)^2) \right) \right\} = T_0 / \left\{ \left( \frac{RT_0}{L} f(X_B^1) + 1 \right) / (1 - f(\Omega_B)) \right\} \quad (12)$$

Reális oldatok esetén a (12) egyenletben szereplő két hatványfüggvény hányadosát (mivel mindkét függvényben csak az  $X_B^1$  változó) egyetlen hatványfüggvényre helyettesíthetjük:

$$\left( \frac{RT_0}{L} f(X_B^1) + 1 \right) / (1 - f(\Omega_B)) = 1 + A(1)X_B^1 + A(2)(X_B^1)^2 + A(3)(X_B^1)^3 + \dots = 1 + \sum_{i=1}^n A(i)(X_B^1)^i = 1 + F(X_B^1) \quad (13)$$

A (13) egyenletet a (12) egyenletbe behelyettesítve a likvidusz hőmérséklet a következőképpen számolható:

$$T_L = \frac{T_0}{1 + \sum_{i=1}^n A_L(i)(X_B^1)^i} = \frac{T_0}{1 + F(X_B^1)} \quad (14)$$

A nyílt maximummal kristályosodó  $A_x B_y$  vegyületek likvidusz hőmérsékletének számítása esetén a (14) egyenletben szereplő  $T_0$  a vegyület olvadáspontja, zárt maximum esetében pedig a peritektikus hőmérséklet. Az  $F(X_B^1)$  polinom mindkét esetben a következőképpen számítható:

$$F(X_B^1) = A(1)(X_{B,0}^1 - X_{B,1}^1) + A(2)(X_{B,0}^1 - X_{B,1}^1)^2 + A(3)(X_{B,0}^1 - X_{B,1}^1)^3 + \dots \quad (15)$$

ahol:  $X_{B,0}^1$  - ha nyílt maximum: az  $A_x B_y$  vegyület sztöchiometriai koncentrációja

$X_{B,1}^1$  - ha zárt maximum: a likvidusz görbe és a peritektikus vonal metszéspontja - adott pontbeli likvidusz koncentráció.

### A likvidusz-hőmérséklet számításának eredményei a CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rendszerben (0-60 t% CaO)

Munkánk során az input adatként szolgáló mérési adatok [1] felhasználásával a (15) egyenletben szereplő  $F(X_B^1)$  függvény együtthatóinak ( $A(1)$ ;  $A(2)$ ;  $A(3)$ ) meghatározását tűztük célul.

Az 1. táblázatban a számítások kiinduló adatai találhatóak. A számítás során, és az előállított függvények alkalmazásához is

szükséges a kezdeti értékek -  $T_0$  és  $X_{B0}$  - ismerete. A hőmérséklet és a koncentráció tartományok megadása azért fontos, mert a kiszámított függvények csak ezen tartományokon belül érvényesek.

A CaO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és a CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázisok likvidusz görbéinek számítása során (2. táblázat) az ESTPHAD módszertől megszokott pontosságnál [ $\pm 10$  K] nagyobb eltérések adódtak. Feltételezéseink szerint ezt az adatbázisokban szereplő, a megkívántnál nagyobb mérési hiba okozhatja. Ilyen jellegű mérési hibapontok kiszűrésére kidolgoztunk egy hibakereső algoritmust, amelynek segítségével kiszűrtük a CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3. sor) és CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázisok (4. sor) esetében a hibás adatokat. Az ezen adatpontokat nélkülöző, módosított számítások eredményei láthatóak a 3.\* és 4.\* sorokban. Ennek a lépésnek köszönhetően az illesztett görbék pontossága nagymértékben javult, elérve az ESTPHAD módszertől elvárt szintet. A CaO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázis (2. sor) számításának esetében a hibás adatpont eltávolítása nem lehetséges, hiszen eredetileg csak 4 adatpont volt, így nincs értelme az adatbázis nagyságát mesterségesen tovább csökkenteni.

Az ESTPHAD hibakereső algoritmusával (amely mindig más pontokat nélkülöző

adatbázisra illesztett függvények közül a legjobb R<sup>2</sup> értékkel rendelkezőt választja ki) a mérési hibák kiszűrhetőek.

Amint az a 2. táblázatban látható, az 1. sorban, a 3.\*. sorban, a 4.\*. sorban és az 5. sorban is az input adatként felhasznált adatok megadott mérési hibahatárán ( $\pm 10$  K) [1] belül vannak a mért és a számított adatok közötti eltérések. A 2. sorban azonban az adatbázisban szereplő kevés pont közül nem lehet megmondani melyik adat(ok) hibás(ak), így az általunk kiszámított polinom a  $\pm 10$  K-nél nagyobb mérési hibát is leírja.

A 3. táblázatban az ESTPHAD módszerrel előállított A(i) állandók láthatóak. Ezen állandók (és a megfelelő  $T_0$ ,  $X_{B0}$  kezdeti értékek) (14) egyenletbe való behelyettesítésével az adott fázisok kristályosodásának likvidusz hőmérséklete megfelelő pontossággal számítható bármely - tartományon belüli - összetételnél.

Az 1. ábrán a mért, és az ESTPHAD módszerrel előállított likvidusz görbék láthatóak. A 2. ábrán az eltérések figyelhetőek meg a CaO koncentrációjának függvényében, az adott fázisok esetében. A CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és a CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázisok tartományában látható az eredeti (teljes) adatbázis alapján, és a fent leírt - mérési hiba eltávolító - módosítások utáni számítások közötti eltérés is.

1. táblázat. Az ESTPHAD módszerrel számított kristályosodások paraméterei

	Kristályosodó fázis	Tiszta fázis hőmérséklete T <sub>0</sub> [K]	Tiszta fázis koncentrációja X <sub>10</sub> [t%]	Hőmérséklet tartomány [K]	Koncentráció tartomány [t%]
1.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2323,6	0	2323,6-2124,3	0-16,917
2.	CaO.6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2124,3	16,917	2124,3-2039,9	16,917-27,032
3.	CaO.2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2039,9	27,032	2039,9-1877,3	27,032-36,961
3.*					
4.	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1877,3	36,961	1877,3-1643,7	36,961-47,908
4.*					
5.	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1813,1	59,065	1644,5-1813,1	49,277-59,065

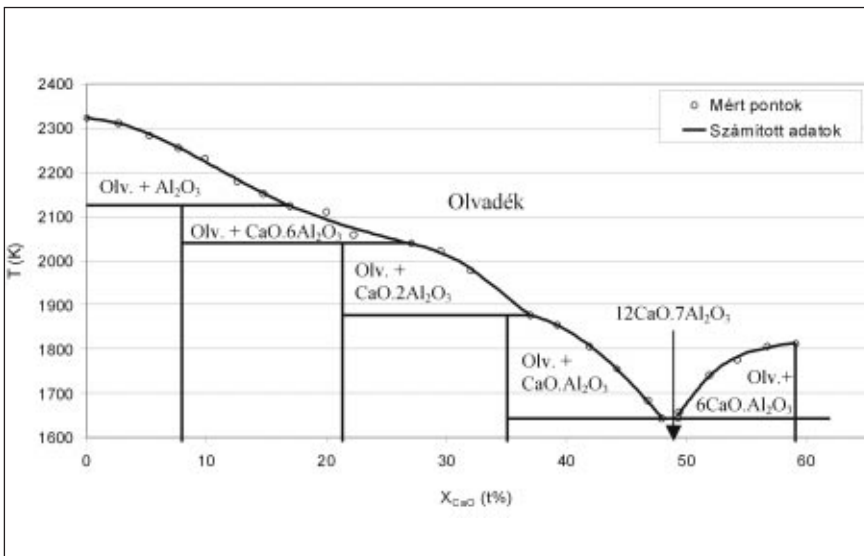
2. táblázat. A számítások eredményének kiértékelése

	Kristályosodó fázis	A mért [1] és a számított értékek közötti két legnagyobb eltérés $\Delta T$ [K]		Átlagos eltérés* $\Delta T_{\text{Átlagos}}$ [K]	R <sup>2</sup>
1.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5	-5,4	2,2	0,999068
2.	CaO.6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3	-14,1	8,4	0,956748
3.	CaO.2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-29,3	16,1	13,8	0,971221
3.*		5,0	-3,6	2,3	0,998852
4.	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4	-6,7	2,5	0,999140
4.*		2,7	-2,2	1,4	0,999822
5.	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-5,9	-5,6	4,0	0,9958133

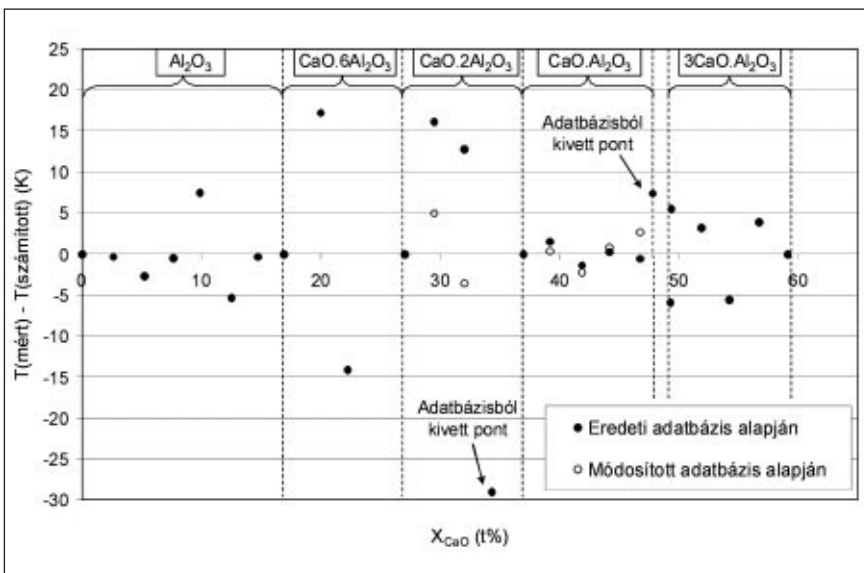
\*(Az adott kristályosodásnál a számításban szereplő összes adatpont eltérésének abszolút értékéből számítva)

3. táblázat. Az ESTPHAD módszerrel előállított együtthatók

Kristályosodó fázis	Az FAB függvény együtthatói		
	A(1)	A(2)	A(3)
1. $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,00076264	0,00051867	-0,000013837
2. $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	0,00512133	-0,000090238	-
3. $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	0,0058065	0,00036036	-
3.* $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	0,00297944	0,00058166	-
4. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,0038716	0,00079360	-
4.* $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,0034399	0,0008601	-
5. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-0,0023204	-0,000267	-0,0001082



1. ábra. A mért és az ESTPHAD módszerrel számított likvidusz görbék



2. ábra. A mért és az ESTPHAD módszerrel kiszámított likvidusz-hőmérséklet eltérése

A mért diagramban [1] nem látható (és ezért a számított diagramban sem) a  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  vegyület, mivel a szerzők – akik méréseit felhasználtuk – ezen tartományban megjelenő fázis adatait nem

tudták egyértelműen megállapítani [1].

Amennyiben ezen átalakulással kapcsolatban is lennének mérési adataink, akkor ennek számításait is el tudnánk végezni.

## Összefoglalás

Munkánk során az irodalomból vett mérési adatokra illesztettünk másod, harmadfokú polinomokat az általunk kidolgozott ESTPHAD módszerrel. A számítások pontossága – egy vegyület likvidusz görbéjét kivéve – a mérési hibahatáron [1] belül van. Két fázis kristályosodása esetén a kívánt pontosságot egy-egy – hibásnak vélt – mérési pont adatbázisból történő kivételével tudtuk elérni, hibakereső algoritmus segítségével. A  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  vegyület kristályosodásánál tapasztalható  $\pm 18$  K-es eltérés is valószínűleg mérési hibá(k)ra vezethető vissza, azonban a nagyon kevés (4 db) adatpont miatt pontok eltávolítása, és az újraszámolás sem vezetne komolyabb fizikai tartalommal bíró, valós eredményre, hiszen 3 mérési pontra illeszteniék másodfokú görbét.

Összességként megállapítható, hogy az általunk kifejlesztett ESTPHAD módszerrel az input adatként felhasznált adatbázis pontosságával azonos pontosságú számítások végezhetőek.

## Köszönetnyilvánítás

A cikkben bemutatott munka a T 46546 témaszámú OTKA pályázat keretében készült, a szerzők ezúton mondanak köszönetet a támogatásért.

## Irodalom

- [1] D. A. JEREBTSOV, G. G. MIKHAILOV: Phase diagram of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , Science Direct, Ceramics International 27 (2001) pp. 25-28
- [2] A. ROÓSZ, P. BARKÓCZY, J. FARKAS: The ESTPHAD: a simple tool for the simulation of solidification of multi-component alloys, Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing, (2007) pp. 365-368
- [3] A. ROÓSZ, GY. KAPTAY, J. FARKAS: Thermodynamics-Based Semi-Empirical Description of Liquidus Surface and Partition Coefficients in Ternary  $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Si}$  alloy; Materials Science Forum Vols. 414-415 (2003) pp. 323-328