

Al-Mg-Si háromalkotós egyensúlyi fázisdiagram közelítő számítása

Farkas János¹, Dr. Roósz András²

*¹doktorandusz, ²tanszékvezető egyetemi tanár
Miskolci Egyetem Anyag- és Kohómérnöki Kar
Fémteni Tanszék*

Bevezetés

A szilárdoldatok kristályosodási folyamatainak szimulációjánál az ötvözetrendszer egyensúlyi fázisdiagramjának számszerű ismerete szükséges, azaz ismerni kell adatszerűen a likvidusz és szolidusz hőmérsékleteket, valamint az úgynevezett megoszlási hányadosokat a koncentrációk függvényében.

Kétalkotós ötvözet esetében a likvidusz és szolidusz görbék ismerete elegendő, mert az egyensúlyi fázis diagramokból meghatározható az adott hőmérsékleten egymással egyensúlyt tartó olvadék és szilárd fázis összetétele, így a kettő hányadosaként ismert a k megoszlási hányados is. Három és többalkotós esetben az egyenél több szabadsági fokú folyamatok esetén a mért egyensúlyi fázis diagramokból nem határozható meg a megoszlási hányadosok (N alkotó esetén $N-1$ független megoszlási hányados van) pedig ezeknek az ismerete alapvető fontosságú a kristályosodási folyamatok szimulációjánál.

A számszerű adatok származhatnak valamely termodinamikai alapon működő szoftver számítási eredményéből vagy kísérletekkel meghatározott egyensúlyi fázis diagramokból. Meg kell jegyezni, hogy termodinamikai függvényekből is csak akkor számolható ki a fenti adatok, ha a rendszer úgynevezett illesztési (fit) paramétereit előzőleg a számolt és a mért egyensúlyi fázisdiagramok összehasonlításával meghatározták, azaz csak azon fázis diagrammok számíthatók termodinamikai függvényekkel, amelyeket előzőleg már mérésel meghatároztak. A termodinamikai számításoknak azonban jelentős előnye, hogy a megoszlási hányadosokat is szolgáltatja három vagy többalkotós ötvözetrendszerek esetén egyenél nagyobb szabadsági fokú folyamatok esetén is (pl. háromalkotós ötvözetek esetében szilárdoldat kristályosodása olvadékból). A termodinamikai számításoknak jelentős hátránya, hogy meglehetősen komplikáltak, a szoftverek és az adatmezők igen drágák, és a szoftverek futási ideje sokszor jelentősen (nagyságrenddel) meghaladják a kristályosodási folyamatokat szimuláló szoftverek futási idejét.

A mért többalkotós egyensúlyi fázis diagramokból a likvidusz és szolidusz hőmérsékletek csak igen komplikáltan, a megoszlási hányadosok pedig közvetlenül egyáltalán nem határozható meg. A megoszlási hányadosoknak a mért adatokból való becslésére az [1]-ben mutattunk be eljárást. Jelen cikkünkben a likvidusz és szolidusz felületek és a megoszlási hányadosok közelítésére szolgáló eljárást ismertetünk. Az eljárás részletei a [2]-ben találhatóak.

A likvidusz görbét és a megoszlási hányadost leíró Függvények állandóinak meghatározása a kétalkotós Al-Si és Al-Mg ötvözetrendszerek esetében

Likvidusz görbe

Az Al-Si és Al-Mg ötvözetrendszerek egyensúlyi fázisdiagramjainak likvidusz és szolidusz görbéit digitalizáltuk oly módon, hogy az alumínium olvadáspontjától (660.452 °C) az eutektikus hőmérsékletig (Al-Si: 577°C, Al-Mg: 450°C) 10 °C-os lépésekkelben meghatároztuk az összetartozó olvadék és szilárd fázis koncentrációkat. A megoszlási hányadost a szilárd és az olvadék fázisok koncentrációjának hányadosa adta. Kétalkotós esetben a TL likvidusz hőmérsékletet az alábbi egyszerű egyenlettel számíthatjuk:

$$T = T^A / (1 + F(X_B^L)) \quad (1)$$

ahol T^A az A szírfém olvadáspontja.
Átrendezve:

$$(T^A / T) - 1 = F(X_B^L) \quad (2)$$

Harmadfokú polinomot használva:

$$F(X_B^L) = A_1(X_B^L - X_{B0}) + A_2(X_B^L - X_{B0})^2 + A_3(X_B^L - X_{B0})^3 \quad (3)$$

ahol X_B^L a B elem koncentrációja az olvadékban,

X_{B0} a primer vagy szekunder szilárdoldat oldószerének (színelem vagy vegyület) koncentrációja,

A_1, A_2, A_3 állandók.

1. táblázat
A likvidusz hőmérséklet kiszámításának együtthatói

TL	-	$(X_{Si}^L)^1$	$(X_{Si}^L)^2$	$(X_{Si}^L)^3$	
-	-	0.009937843	0.000209623	-9.70691E-07	Binér Al-Si, R2=0.999981
$(X_{Mg}^L)^1$	0.006940265	-0.000235224	3.61988E-07		
$(X_{Mg}^L)^2$	0.000173276	-4.1972E-06			
$(X_{Mg}^L)^3$	3.89871E-07				
	Binér Al-Mg R2=0.999956				Ternér AlMgSi R2=0.9537

A harmadfokú polinom állandóit regresszióval határoztuk meg. Az állandók értékeit és R2 értékét az 1. táblázat tartalmazza. Mind az Al-Si ötvözet, mind az Al-Mg ötvözet esetében a primer Al alapú szilárd oldat ($X_{B0}=0$) likvidusz görbéjének egyenletét határoztuk meg.

Megoszlási hányados

A megoszlási hányados értékét az olvadék fázis ötvözőfém tartalmának a függvényében, a közelítéshez most is harmadfokú polinomot használva, az alábbi egyszerű egyenlet adja meg:

$$\ln k_B = B_0 + B_1(X_B^L - X_{B0}) + B_2(X_B^L - X_{B0})^2 + B_3(X_B^L - X_{B0})^3 \quad (4)$$

ahol B_0, B_1, B_2, B_3 állandók.

A polinom állandóit a binér AlMg, a binér AlSi és a ternér AlMgSi rendszerekre ez esetben is regresszióval határoztuk meg. Az állandókat és R2 értékét a 2. (kSi) és 3. (kMg) táblázatok tartalmazzák.

A számított és mért likvidusz görbéket, valamint a megoszlási hányadossal számított és mért szolidusz görbéket az 1. (Al-Si) és 2. (Al-Mg) ábrák mutatják. A számított és mért értékek mérési hibán belül egyeznek.

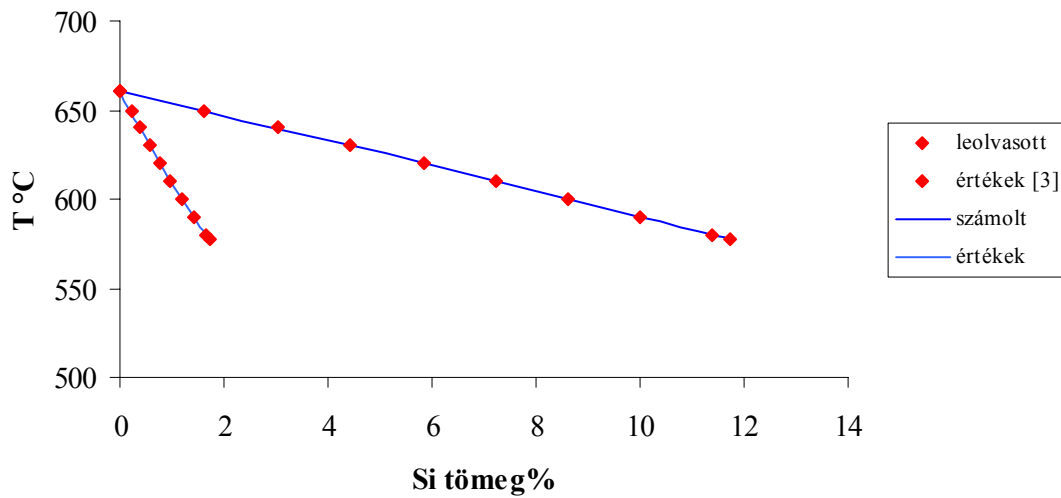
2. táblázat
K_{Si} együtthatói

K _{Si}	$(X_{Si}^L)^0$	$(X_{Si}^L)^1$	$(X_{Si}^L)^2$	$(X_{Si}^L)^3$	
$(X_{Mg}^L)^0$	-2.0346291	-0.0098097	0.0020507	-2.889E-05	Binér Al-Si, R2= 0.99207
$(X_{Mg}^L)^1$	-0.5373505	0.0775197	-0.0036888		
$(X_{Mg}^L)^2$	0.0468888	-0.0024541			ΔlnkSi Ternér AlMgSi R2=0.9936
$(X_{Mg}^L)^3$	-0.000464				

3. táblázat
K_{Mg} együtthatói

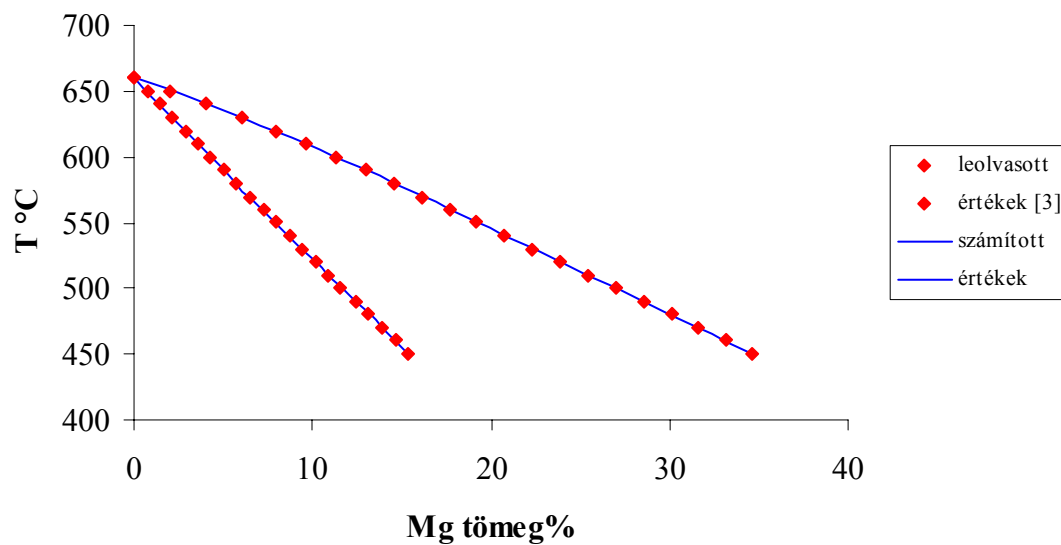
K _{Mg}	$(X_{Si}^L)^0$	$(X_{Si}^L)^1$	$(X_{Si}^L)^2$	$(X_{Si}^L)^3$	
$(X_{Mg}^L)^0$	-1.139699	0.3755553	-0.0514593	0.0011524	ΔlnkMg Ternér AlMgSi R2=0.9872
$(X_{Mg}^L)^1$	0.0190154	-0.0601421	0.0049948		
$(X_{Mg}^L)^2$	-0.0003281	-0.0009102			
$(X_{Mg}^L)^3$	1.36E-06				
	Binér Al-Mg R2=0.995236				

Al-Si egyensúlyi fázisdiagram likvidusz és szolidusz görbéje



1. ábra

Al-Mg egyensúlyi fázisdiagram likvidusz és szolidusz görbéje



2. ábra

A likvidusz felületet és a megoszlási hányadosokat leíró függvények állandóinak meghatározása a háromalkotós Al-Mg-Si ötvözetrendszer esetében

Likvidusz felület

Az ABC háromalkotós ötvözetrendszer egyensúlyi fázis diagramjának izotermákkal megadott likvidusz felületét digitalizáltuk, majd egyenletes eloszlásban 30 szelőt jelöltünk ki a felületen. A szelők keresztül mentek az A

színfémeket jelző sarokponton. Meghatároztuk a szelők, valamint az izotermák metszéspontjához tartozó koncentráció adatokat. Az (1.) egyenlet ekkor az alábbiak szerint írható fel:

$$T = T^A / (1 + F(X_B^L) + F(X_C^L) + \Delta F(X_B^L, X_C^L)) \quad (5)$$

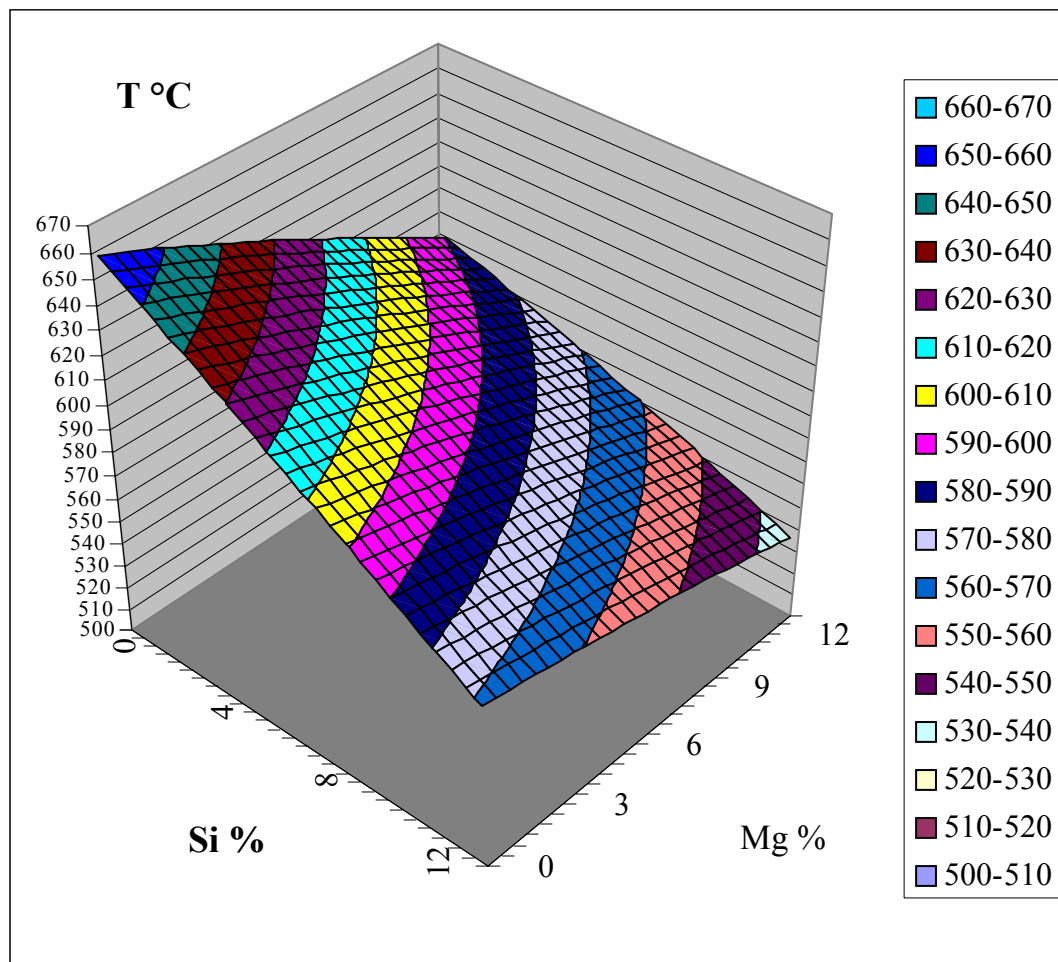
Átrendezés után:

$$\Delta F(X_B^L, X_C^L) = (T^A / T) - 1 - F(X_B^L) - F(X_C^L) \quad (6)$$

ahol

$$\Delta F(X_B^L, X_C^L) = A_{1,1}(X_B^L - X_{B0})(X_C^L - X_{C0}) + A_{2,1}(X_B^L - X_{B0})^2(X_C^L - X_{C0}) + A_{1,2}(X_B^L - X_{B0})(X_C^L - X_{C0})^2 \quad (7)$$

A 7. egyenlet állandóit regresszióval határoztuk meg. Az állandókat az 1. táblázat tartalmazza. X_{B0} értéke 0 (szín Al az oldószer). A mért és a számított likvidusz hőmérsékletek eltérése az esetek nagy részében kisebb, mint 1 K. A számított likvidusz felület a 3. ábrán látható.



3. ábra

AlMgSi ötvözetrendszer likvidusz felülete

Megoszlási hányadosok

A megoszlási hányadosokat az [1]-ben leírtak szerint számítottuk azzal a különbséggel, hogy a kétalkotós ötvözetekre vonatkozó $\ln k_B^{AB}(X_B^L)$ függvényeket a kétalkotós ötvözetekből határoztuk meg. A harmadik elem hatását tartalmazó $\Delta \ln k$ értékeket a háromalkotós ötvözet adataiból az alábbiak szerint kaptuk:

$$\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^L, X_C^L) = \ln k_B - \ln k_B^{AB}(X_B^L) \quad (8)$$

A függvényeket ismét harmadfokú polinommal közelítve:

$$\begin{aligned} \Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^L, X_C^L) = \\ B_{1,1}(X_B^L - X_{B0}^L)(X_C^L - X_{C0}^L) + B_{2,1}(X_B^L - X_{B0}^L)^2(X_C^L - X_{C0}^L) + B_{1,2}(X_B^L - X_{B0}^L)(X_C^L - X_{C0}^L)^2 \end{aligned} \quad (9)$$

A számításoknál az eutektikus vályú ismert összetartozó olvadék és szilárd fázis koncentrációit használtuk az [1]-ben leírtak szerint. A függvények állandóit valamint R2 értékét az Si esetében a 2. táblázat, az Mg esetében a 3. táblázat tartalmazza.

Összefoglalás, következtetések

A cikkben egy új módszert mutatunk be a sokalkotós egyensúlyi fázis diagramok matematikai leírására. A számítás alapjául szolgáló hőmérséklet és megoszlási hányados adatok származhatnak mérésből vagy mérésekkel ellenőrzött termodinamikai számításokból. Az eljárás használhatóságát Al-Si és Al-Mg binér valamint Al-Si-Mg ternér ötvözetek esetében mutattuk be. Az ismertetett eljárással kapott függvények alkalmasak arra, hogy a kristályosodási szimulációkat nagymértékben egyszerűsítsék.

Irodalomjegyzék

- [1] A. Roósz, J. Szóke and M. Rettenmayr : Z. Metallk. 91 (2000) 12, 1013-1018.
- [2] A. Roósz, G. Kaptay : The concept of the ESTimated PHase Diagram (ESTPHAD) system Z. Metallk. to be published
- [3] EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF ALUMINIUM ALLOY SYSTEMS; Published by The Aluminium Development Association, 1961., 24.