

Metoda CALPHAD – nowoczesna technika pozyskiwania danych termodynamicznych

M. Wróbel *, A. Burbelko

Katedra Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych, Wydział Odlewnictwa, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

*Kontakt korespondencyjny. e-mail: marek.wrobel@agh.edu.pl

Otrzymano 24.07.2014; zaakceptowano do druku 22.08.2014

Streszczenie

Pierwsze spotkanie z metodą CALPHAD zazwyczaj zaczyna się od pytania co właściwie można za jej pomocą obliczyć? Niniejsza praca przytacza kilka przykładów w jaki sposób można pozyskać interesujące nas rezultaty obliczeń oraz jak je interpretować, a także definiuje obszar, w którym to podejście jest pomocne. Pokazano wzory obliczeń pomocnych przy wyznaczaniu parametrów procesów technologicznych, takich jak temperatury zalewania oraz obróbki cieplnej. Przedstawiono również sposób wyznaczenia wpływu pierwiastków stopowych na przesunięcie punktów w układzie żelazo-węgiel. Podano ideę obliczeń równowagowych oraz nierównowagowych aby pomóc w zdaniu sobie sprawy, że same wyniki są tylko jednym z elementów potrzebnych do zrozumienia rozważanego układu oraz, że wymagana jest odpowiednia znajomość materiału, nad którym się pracuje, aby dojść do wiarygodnych wniosków. Zostało także zaznaczone, że metoda CALPHAD, dzięki możliwości obliczeń układów wyższych rzędów z uwzględnieniem wielu faz, jest niezmiernie pomocna w tematach związanych z modelowaniem przemian fazowych.

Słowa kluczowe: Komputerowe wspomaganie produkcji odlewniczej, CALPHAD, Wykres fazowy Fe-C

1. Wprowadzenie

Właściwości materiału zależą zarówno od jego składu fazowego, jak i od rozmieszczenia przestrzennego ziaren tych faz, czyli od mikrostruktury. Metoda CALPHAD (CALculations of PHase Diagrams) próbuje pomóc w znalezieniu relacji pomiędzy zawartością pierwiastków w układzie a ilością równowagową stabilnych faz w zadanej temperaturze, co jest pierwszym krokiem do możliwości obliczania właściwości rozważanego materiału. Wykorzystanie takiego podejścia, wraz z oprogramowaniem bazującym na jego zasadach, umożliwi wydobycie różnych danych termodynamicznych opisujących rozważany układ. Sama metoda została opisana po raz pierwszy przez Larry'ego Kaufman'a w [1]. Warto wspomnieć, że od 1977 roku ukazuje się czasopismo CALPHAD, w którym można znaleźć krytyczne analizy układów termodynamicznych, informacje o rozwoju

związanego z metodą oprogramowania, publikacje promujące termodynamikę obliczeniową (referencja do strony domowej czasopisma: [2]). Szeroki opis metody znajdzie czytelnik w [3].

Niniejsza publikacja ma na celu zapoznanie osoby zainteresowanej z metodą CALPHAD, gdyż jej popularność w polskiej literaturze nie jest wystarczająca: przykładami takich tekstów są publikacje [4-5] lub publikacje autorów polskich w literaturze zagranicznej [6-10]. Aby to osiągnąć, przedstawione zostaną podstawy obliczeń i interpretacji otrzymanych wyników dla układów różnych rzędów. Aby położyć nacisk na potrzebę szczególnej uwagi podczas analizowania wyników, uwydatniony zostanie sens obliczeń równowagowych. Przytoczony zostanie przykład wyznaczenia współczynnika rozdzielenia krzemu pomiędzy austenitem a fazą ciekłą w zakresie metastabilnym.

2. Wykorzystane w obliczeniach podejście oraz otrzymane rezultaty

Jak przedstawiono w [4-5], istnieje wiele programów komputerowych, które wykorzystują metodę CALPHAD. Rosnąca liczba użytkowników tego typu programów sprawia, że jest usprawiedliwione, tak naukowo jak i finansowo, rozwijanie termodynamicznych baz danych w celu umożliwienia obliczeń w szerszym zakresie składu chemicznego oraz dla większej liczby pierwiastków. Posiadanie aktualnych baz danych oznacza otrzymywanie bardziej wiarygodnych wyników, które bazują na najnowszych doświadczeniach. Niniejsza praca bazuje na obliczeniach wykonanych przy użyciu oprogramowania Thermo-Calc w wersji 4.0 z wykorzystaniem termodynamicznej bazy danych dla stopów żelaza TCFE7.

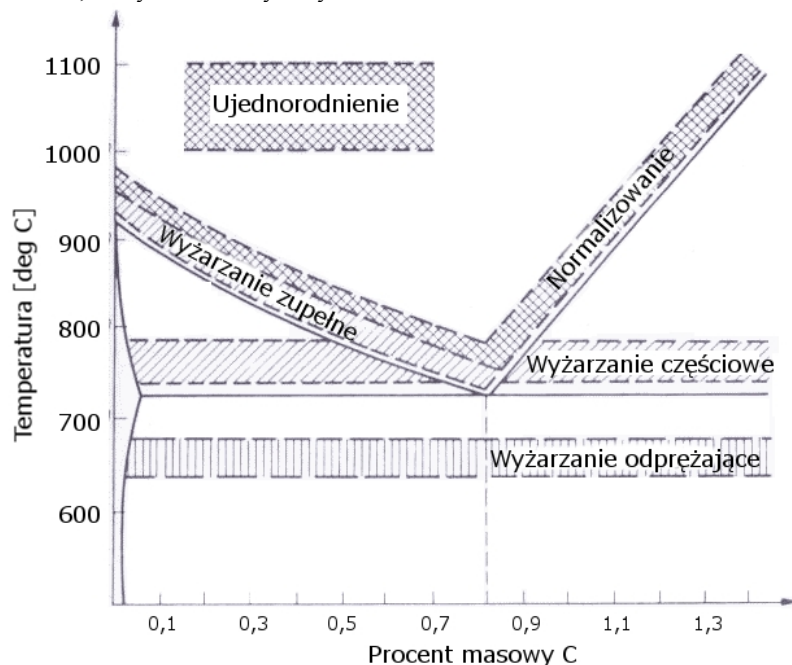
Wszystkie obliczenia przedstawione w niniejszej pracy wykonano dla wielkości układu $n = 1$ mol oraz dla ciśnienia $p = 10^5$ Pa.

2.1. Podstawowe obliczenia równowagowe

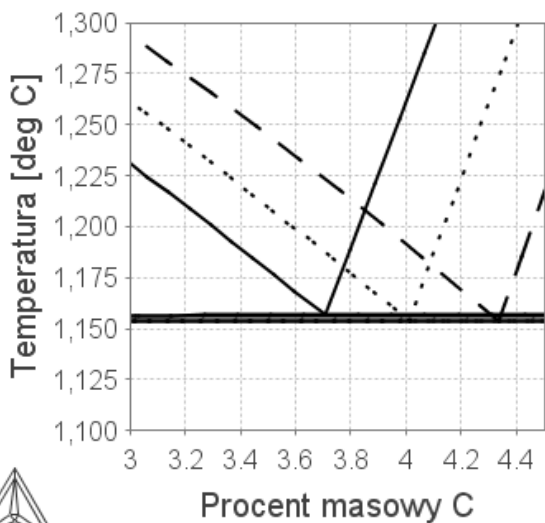
Dobrze znany wykres równowagi fazowej dla stopów Fe-C jest źródłem dużej ilości informacji. Można z niego odczytać, np.: temperaturę przemiany perytektycznej, eutektycznej, eutektoidalnej, stężenie węgla w punktach związanych z tymi przemianami, rozpuszczalność węgla w austenicie czy ferrycie, zakres temperatury dla różnych rodzajów obróbki cieplnej (rys. 1, [11]), równowagowe udziały faz (korzystając z reguły dźwigni). Wykres ten przez wiele lat był i nadal jest wykorzystywany jako główne narzędzie edukacyjne do wprowadzenia w zagadnienie diagramów fazowych. Jednakże, aby móc wykorzystać

informacje, które ten diagram dostarcza, w odlewni żeliwa czy staliwa należy wziąć pod uwagę odchylenia od tego układu podwójnego ujawniające się pod wpływem dodatku innych pierwiastków, w tym dodawanych specjalnie jako dodatki stopowe lub stałych domieszek spowodowanych składem stosowanych materiałów wsadowych. Otrzymane w sposób doświadczalny relacje dają wskazówkę, w którym kierunku zostanie przesunięty dany punkt charakterystyczny wykresu przy dodaniu pierwiastka stopowego., np. dodatek krzemu przesuną punkt eutektyczny w kierunku niższych stężeń węgla i nieznacznie wyższej temperatury (rys. 2). Nawet posiadając dokładne informacje co do cząstkowego wpływu poszczególnych pierwiastków na zmiany wspomnianego diagramu podwójnego, próba wskazania współrzędnych konkretnego, specyficznego punktu w układzie wieloskładnikowym musiałaby się skończyć popełnieniem znaczącego błędu, z powodu interakcji podwójnej i wielostronnej pierwiastków stopowych. Dlatego też potrzebne jest przeprowadzenie badań i ocena poszczególnych układów wieloskładnikowych oraz zestawienie wyników w swoistej bazie danych, aby móc określić te relacje w układach wyższego rzędu. Na rys. 3 zaprezentowano przykład przekroju politermicznego dla układu wieloskładnikowego. Czytelnik jest odsyłany do [12], gdzie może znaleźć zakres stężenia poszczególnych pierwiastków, ujętych we wspomnianej wyżej bazie TCFE7.

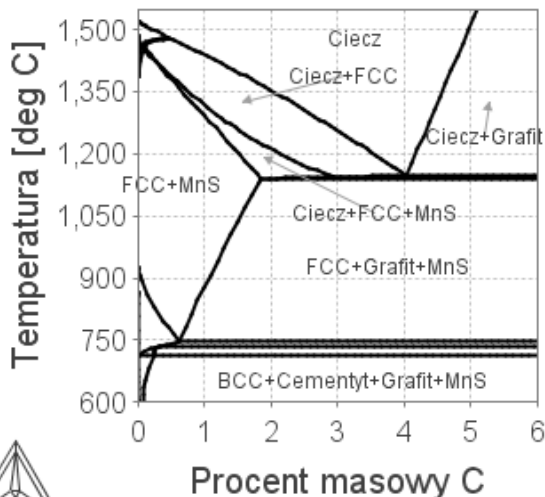
Jako że kompletny wykres równowagi fazowej stopów byłby tworem wielowymiarowym, przyjęte jest używanie wykresów równowagowego udziału fazowego w funkcji temperatury dla ustalonego składu każdego z pierwiastków, tak jak na rys. 4. Warto zauważyć, że oba typy wykresów z rys. 3 oraz rys. 4, mogą dostarczyć dokładnych informacji o temperaturze likwidus czy temperaturze przemian fazowych – co może prowadzić do lepszego doboru warunków procesów takich jak temperatura obróbki cieplnej czy temperatura zalewania.



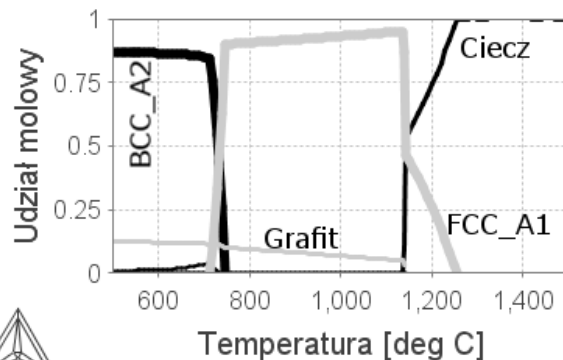
Rys. 1. Zakres temperatury dla różnych rodzajów wyżarzania stali [11]



Rys. 2. Fragment wykresu fazowego stopów podwójnych Fe-C (linia kreskowana) oraz przekroje politermiczne dla stopów potrójnych Fe-C-Si dla zawartości krzemu: 1% mas. – linia kropkowana, 2% mas. – linia ciągła



Rys. 3. Przekrój politermiczny układu wieloskładnikowego dla stopów Fe-C o zawartości dodatkowych składników, % mas.: Si = 1, Mn = 1, Cr = 0.25, Ni = 0.20, S = 0.02, P = 0,02



Rys. 4. Udział molowy stabilnych faz w funkcji temperatury w układzie wieloskładnikowym dla stopu o zawartości pierwiastków stopowych, % mas.: C = 3.5, Si = 1, Mn = 1, Cr = 0.25, Ni = 0.20, S = 0.02, P = 0,02, reszta – Fe

2.2. Wyznaczenie warunków równowagi metastabilnej

W stopach technicznych z powodu ograniczeń kinetyki przemian fazowych występować mogą okresowo lub długotrwałe fazy metastabilne. Najlepszym przykładem posłużyć tu mogą zabielenie odlewy żeliwne lub występowanie austenitu szczątkowego w mikrostrukturze hartowanych wyrobów z wysokowęglowej, niestopowej stali lub staliwa. Doświadczalne określenie warunków równowagi metastabilnej jest utrudnione ponieważ ogólnie wymaga długiego okresu wytrzymania próbek w zadanych warunkach. Niestety trudnym zadaniem jest wyeliminowanie w tym długim okresie możliwości wydzielania się faz stabilnych.

Określenie warunków równowagi metastabilnej za pomocą metody CALPHAD jest możliwe dzięki zastosowaniu ekstrapolacji parametrów termodynamicznych poszczególnych analizowanych faz w zakres metastabilny.

Prócz określenia warunków równowagi metastabilnej możliwe jest również wyznaczenie tzw. termodynamicznej siły pędnej (lub energii pędnej), która jest miarą odchylenia danej fazy od warunków równowagowych. Jest ona obliczana jako, podzielona przez $R \cdot T$, różnica pomiędzy energią swobodną Gibbsa fazy metastabilnej a energią swobodną Gibbsa układu o tym samym składzie chemicznym w stanie stabilnej równowagi. T oznacza tu absolutną temperaturę, a R stałą gazową.

Kiedy wartość ta jest niewielka, a wydzielanie się fazy stabilnej jest spowolnione, np. z powodu długiej drogi i niskiej szybkości dyfuzji, szansa na krystalizację nierównowagową i uzyskanie stanu metastabilnego rośnie.

W termodynamice geometrycznej wartość ta jest mierzona jako wysokość punktu wyznaczającego energię Gibbsa fazy metastabilnej nad wspólną styczną do krzywych tej energii dla faz stabilnych. Analogicznie wyznaczyć można energię pędnej przemiany fazowej w warunkach nierównowagowych. Na rys. 5 pokazano schematycznie przykład obliczenia energii pędnej krystalizacji ledeburytu z cieczy przechłodzonej do temperatury 950°C.

Będąc w posiadaniu takich danych można przeprowadzić obliczenia celem określenia, czy zmiana składu chemicznego lub temperatury (zmiana w technologii) spowodowałaby wzrost bezwzględnej wartości energii pędnej a zarazem zmniejszyłaby tendencję do powstawania rozważanej fazy. Tabela 1 prezentuje wartości energii pędnej w układzie Fe-C dla wskazanych wartości temperatury. Można zauważyć, że w temperaturze 1127°C (1400 K) cementyt ma bliską zeru wartość energii pędnej, to znaczy jest blisko stabilności.

Tabela 1.

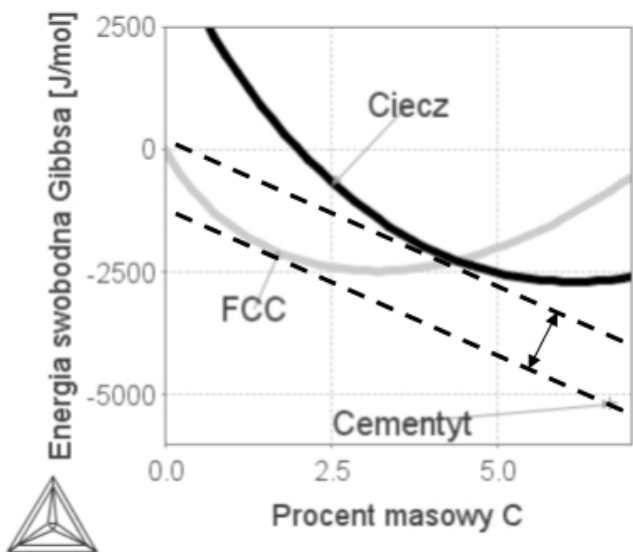
Energia pędna faz stabilnych oraz bliskich stabilności w układzie Fe-C dla zadanej temperatury

Faza	Energia pędna [J/mol]	Temperatura [°C] ([K])
Cementyt	$-5.65 \cdot 10^{-3}$	1127 (1400)
Ciecz	$-1.80 \cdot 10^{-2}$	
Cementyt	$-6.25 \cdot 10^{-3}$	1147 (1420)
Ciecz	$-4.39 \cdot 10^{-3}$	

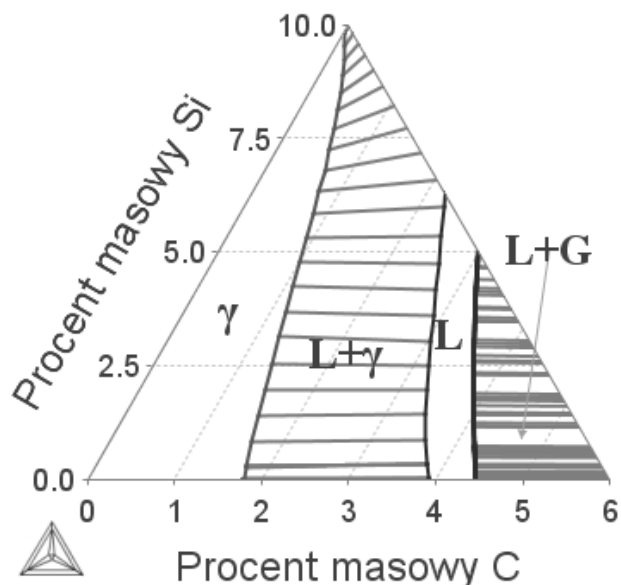
2.3. Obliczenia współczynnika rozdziału krzemu pomiędzy austenitem a fazą ciekłą

Poniższy przykład obrazuje metodę wyznaczenia współczynnika rozdziału krzemu pomiędzy austenitem a fazą ciekłą w układzie Fe-C-Si w zakresie stabilnym oraz metastabilnym, czyli w temperaturze poniżej równowagowej temperatury solidus odpowiedniego stopu. Podczas obliczeń stanu metastabilnego zakładane jest występowanie tylko dwu, wspomnianych wyżej faz, toteż dla wyższych zawartości węgla czy krzemu, kiedy to w równowadze powinien znajdować się również grafit, układ jest metastabilny.

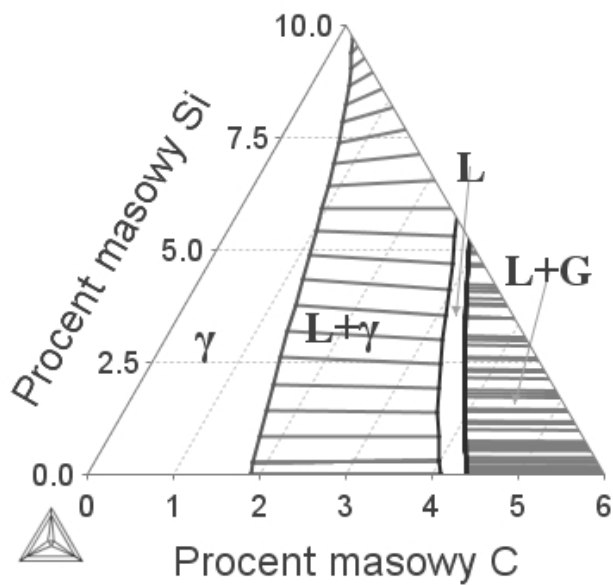
Na rys. 6-8 przedstawiono przekroje izotermiczne układu Fe-C-Si w zakresie temperatury 1120 ÷ 1200°C. Warunki równowagi stabilnej w temperaturze 1180 i 1200°C pokazano na rys. 6.



Rys. 5. Schemat obliczenia energii pędnej krystalizacji eutektyki „austenit-cementyt” z przechłodzonej cieczy w temperaturze 950°C

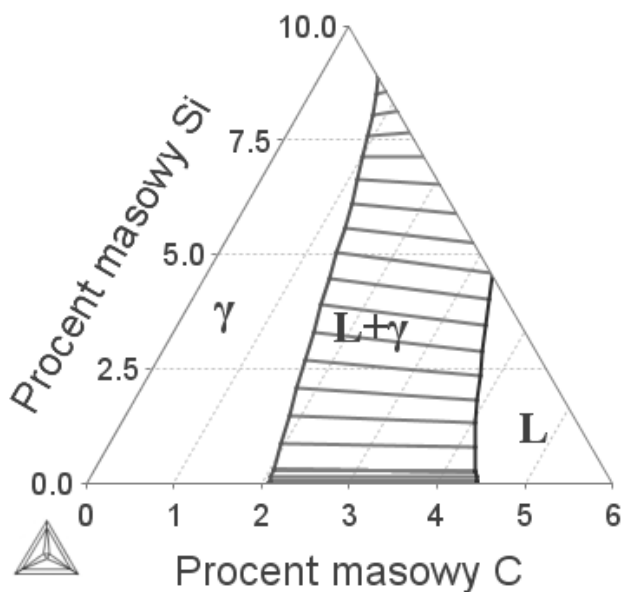


a) 1200°C

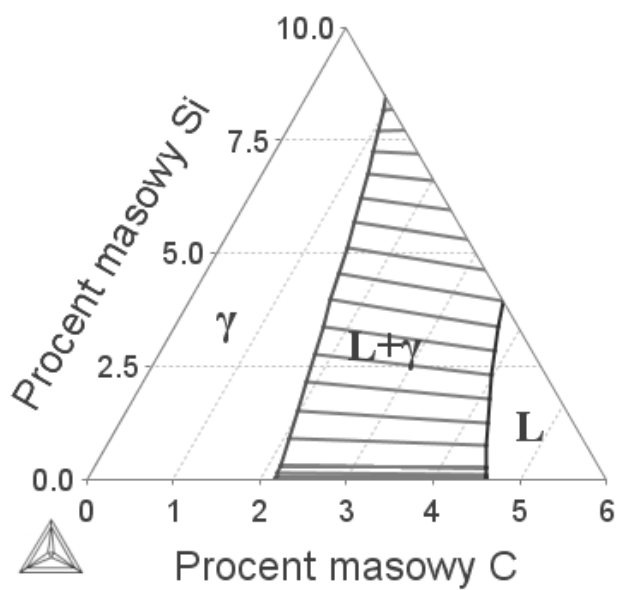


b) 1180°C

Rys. 6. Warunki równowagi stabilnej „faza ciekła (L) – austenit (γ)” w przekrojach izotermicznych układu Fe-C-Si; G - grafit

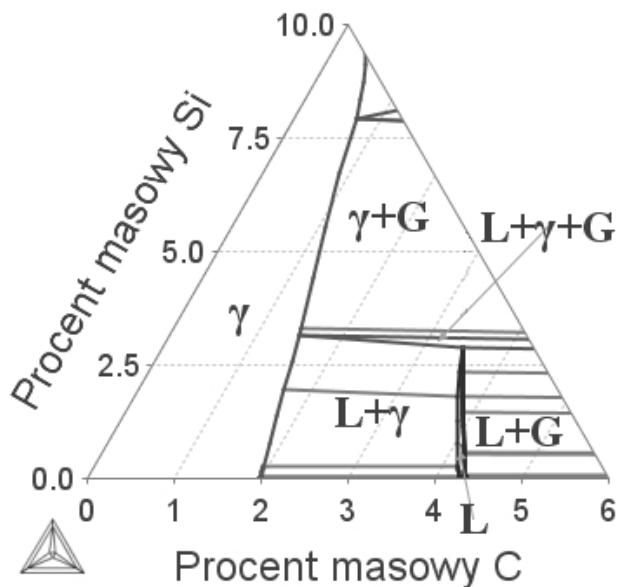


a) 1140°C

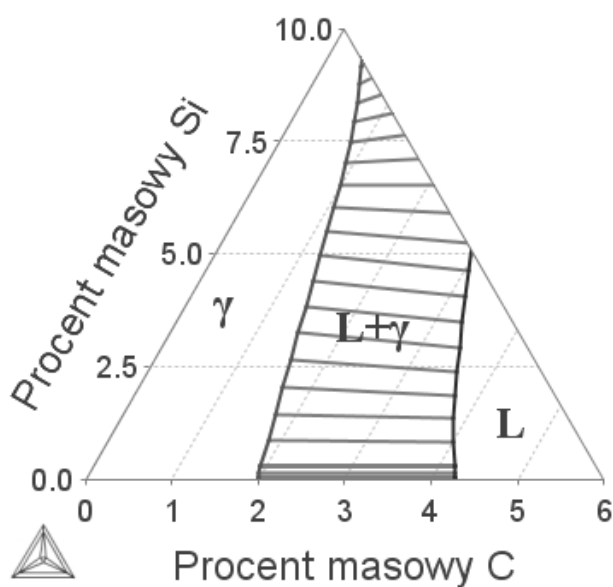


b) 1120°C

Rys. 7. Warunki równowagi metastabilnej „faza ciekła (L) – austenit (γ)” w przekrojach izotermicznych układu Fe-C-Si



a) równowaga stabilna



b) równowaga metastabilna

Rys. 8. Warunki równowagi stabilnej i metastabilnej pokazane w przekrojach izotermicznych układu Fe-C-Si dla temperatury 1160°C

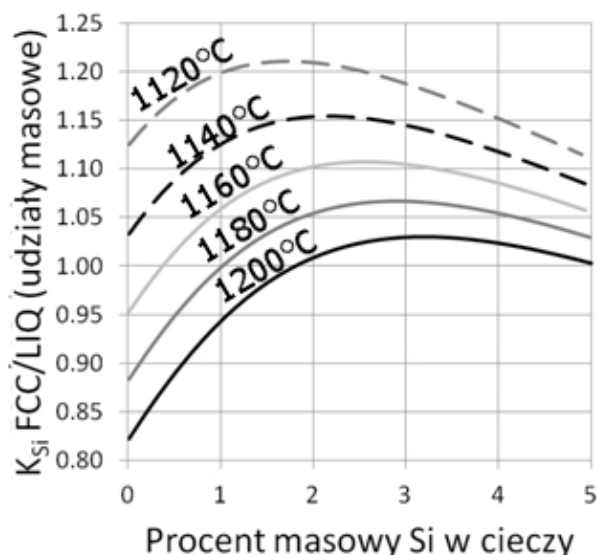
Konody w strefie dwufazowej łączą ze sobą punkty, wskazujące skład chemiczny fazy ciekłej (L) i austenitu (γ), które znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej. Warunki równowagi metastabilnej w temperaturze 1120 i 1140°C pokazano na rys. 7. Występowanie fazy ciekłej w żeliwie w stanie równowagowym w tym zakresie temperatury nie jest możliwe. Możliwe jest jednak nierównowagowe przechłodzenie fazy ciekłej poniżej równowagowej temperatury solidus stopu. W takiej sytuacji punkty końcowe konod w metastabilnej strefie dwufazowej wskazywały będą

składy chemiczne austenitu i cieczy, z której on krystalizuje, pomiędzy którymi istnieć może równowaga metastabilna.

Przekroje izotermiczne na rys. 8 wykonano dla temperatury 1160°C. Przekrój na rys. 8a zbudowano z uwzględnieniem występowania grafitu, natomiast w obliczeniach termodynamicznych przekroju na rys. 8b założono brak występowania tej fazy.

Na podstawie danych przedstawionych na rys. 6, 7 i 8b wyznaczony został współczynnik rozdziału krzemu pomiędzy austenitem i fazą ciekłą podczas krystalizacji. Kierunek poziomy konody oznacza, że wartość współczynnika rozdziału jest

równy 1. Wpływ zawartości krzemu w fazie ciekłej na zmianę współczynnika jego rozdziału w przeanalizowanym zakresie temperatury przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Wpływ zawartości krzemu w fazie ciekłej na współczynnik rozdziału tego pierwiastka pomiędzy austenitem i cieczą podczas krystalizacji żeliwa

Wartości współczynnika rozdziału krzemu pomiędzy austenitem a fazą ciekłą podczas krystalizacji stopów technicznych żelaza, wskazywane w literaturze, wahają się w dość szerokim zakresie. Zgodnie z pracą [13] zależnie od zawartości w stopie węgla wartość k_{Si} zmienia się od 0.8 do 1.6. W pracy przeglądowej [14] wartość ta zmierzona przez różnych autorów dla temperatury 1165-1200°C zmienia się w zakresie od 1.2 do 2.7, natomiast zgodnie z analizą literatury przytoczoną w pracy Boeri'ego [15] zakres ten wynosi od 0.87 do 1.60.

Nawet jeżeli wartości określone za pomocą metody CALPHAD nie są precyzyjne, spodziewać się należy, że wartości tak wyznaczone są zbliżone do rzeczywistych, a zaistniała, dość duża różnica, w stosunku do przytoczonych badań może być spowodowana brakiem osiągnięcia warunków równowagi w eksperymencie. W przypadku obszaru metastabilnego, metoda CALPHAD daje możliwość obliczenia wartości współczynnika rozdziału dla wybranego punktu z tego zakresu, natomiast uzyskanie danych doświadczalnych w obszarze równowagi metastabilnej jest utrudnione z powodu wydzielania się faz stabilnych.

3. Wnioski

Niniejsza praca powinna dać wskazówkę czytelnikowi, nie mającego wcześniej styczności z metodą CALPHAD i jej możliwościami, czego może oczekiwać po tego typu obliczeniach. Wykorzystując przykłady podstawowych obliczeń pokazano, że wyniki mogą zostać wykorzystane do określenia warunków procesu, np. temperatury zalewania czy obróbki cieplnej lub wyjaśnić występowanie niechcianych faz w układzie.

Zostało jednak zaznaczone, że w celu wyciągnięcia właściwych wniosków, na podstawie wyników obliczeń, konieczna jest znajomość branego pod uwagę materiału zarówno dla prawidłowego szacowania właściwości materiału jak i określenia możliwych do wystąpienia faz (znajomość kinetyki przemiany). Ujęcie podobnych informacji w normy czy też znajomość materiału, z którym się pracuje powodują, że użyteczność tego typu oprogramowania w odlewni jest ograniczona. Należy jednak podkreślić, że metoda CALPHAD może okazać się bardzo pomocną w inżynierii materiałowej a w obszarze modelowania komputerowego przemian fazowych jest wprost nieoceniona.

Podziękowania

Niniejsza praca została wykonana w ramach pracy statutowej AGH nr 15.11.170.483

Literatura

- [1] Kaufman, L., Bernstein, H. (1970). *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, New York
- [2] <http://www.journals.elsevier.com/calphad/>, access 25.06.2014
- [3] Lukas, H., Fries, S.G., Sundman, B. (2007). *Computational Thermodynamics: The CALPHAD Method*, Cambridge Univ. Press.
- [4] Zabdyr, L.A. (2005). *Strategia CALPHAD*. Kraków: Institute of Metallurgy and Material Science PAN.
- [5] Burbelko, A., Wróbel, M. (2013). *Wykorzystanie programów komputerowych do obliczeń termodynamicznych w procesach metalurgicznych. Metoda CALPHAD, Rozdział w monografii: Holtzer M. Procesy metalurgiczne i odlewnicze stopów żelaza, Podstawy fizykochemiczne*. Warszawa: PWN.
- [6] Onderka, B., Nowakowski, J. & Zadbyr, L.A. (2008). *Arch. Met & Mat.* 53, 683-688.
- [7] Wierzbicka, A., Czeppe, T. & Zabdyr, L.A. (2006). *Arch. Met & Mat.* 51, 377-388.
- [8] Romanowska, J., Onderka, B., Wnuk, G. & Wypartowicz, J. (2006). *Arch. Met & Mat.* 51, 587-592.
- [9] Rzyman, K., Moser, Z. & Gachon, J.C. (2004). *Arch. Met & Mat.* 49, 545-563.
- [10] Zabdyr, L.A. & Garzeł, G. (2003). *Arch. Met.* 48, 223-231.
- [11] Przybyłowicz, K. (2009). *Metaloznawstwo*, edition VIII, Warszawa: WTN.
- [12] http://www.thermocalc.com/media/10306/tcfe7_extended_info_2013-02-07.pdf, access 25.06.2014
- [13] Bunin, K.P., Malinoczka, J.N., Taran, Ju.N. (1969). *Osnovy metallografii czuguna*. Moskwa, Metallurgia.
- [14] Morita, Z. & Tanaka, T. (1983). Thermodynamics of solute distributions between solid and liquid phases in iron-base ternary alloys. *Transaction ISIJ*, V. 23(10), 824-833.
- [15] Boeri R.E. The solidification of ductile cast iron. Ph.D. Thesis. The University of British Columbia, 1989.