

The ESTPHAD Concept

(An Optimized Set of Simplified Equations

to Estimate the Equilibrium Liquidus, Solidus Temperatures and Partition Coefficients
for a Quick Access of Equilibrium Data in Solidification Softwares)

A.Roósz, G.Kaptay

University of Miskolc, Faculty of Materials and Metallurgical Engineering

*Physical Metallurgy Department

**Physical Chemistry Department

3515, Miskolc, Egyetemváros, Hungary

1. Introduction

In phase transformation simulations (i.e. solidification of solid solutions, precipitation, transformations in steels) usually the local equilibrium at the interface is supposed. Thus, during the simulation it is necessary to know the equilibrium transformation temperatures as a function of the concentration (i.e. liquidus and solidus curves or major and minor transformation curves in the equilibrium phase diagrams) or the equilibrium concentration of the phases at a given temperature and so the partition coefficient. This task can be solved by some different way. The simplest method is the straight line approaching of the curves of equilibrium phase diagrams which method were used by many authors to describe the different type of solidification and transformation processes []. Something more complicate method if the curves are divided some short straight lines []. Especially in the simulations of solidification of solid solution are used the polynomial [] or the more accurate spline approximation methods []..

This task can be also solved by calling a CALPHAD as a sub-routine to the simulation softwares. This is the most exact but the most complicate method. However, any CALPHAD software includes an iteration procedure, leading to relatively long calculation times of the local equilibrium, and thus the calculation time consumption of the CALPHAD sub-routine can become significantly higher than that of the rest of the simulation software. Hence, there is a need to a simplified version of the CALPHAD method, called by us ESTPHAD (Estimation of Phase Diagrams), which should have the following properties:

- i. for a given concentration of the parent phase it should provide a direct algorithm (without any iteration procedure) to calculate the equilibrium transformation temperature and the partition coefficient and so the equilibrium concentration of the developed phase,
- ii. for a given concentration range of the parent phase it should provide estimated results with accuracy, comparable to data determined experimentally or calculated/optimized by a CALPHAD software,
- iii. the ESTPHAD algorithm should be built in a hierarchical way to allow to extend binary diagrams to ternaries, and further to quaternaries, etc.

In an earlier paper [1 Roósz, Szőke, Rattenmayr] a simple formalism and method was suggested to determine the partition coefficient as a function of concentration of liquid phase in case of binary and ternary alloy system. It was suggested as a *tool* for the simulation of solidification processes. The goal of the present paper is to suggest the general formalism of

ESTPHAD (an *advanced tool* for the simulation), i.e. to derive/suggest an optimized version of the set of simplified, but thermodynamically supported equations for the transformation temperature and the partition coefficient(s) as a function of concentration of the parent phase to the different phases of a general A-B and A-B-C system. In case of binary A-B alloy the applicability of our equations will be shown for the primary α solid solution extend from pure component A to the first eutectic, monotectic or peritectic point. In case of ternary diagram the applicability of the equations will be shown also for the α solid solution extend from pure component A to the binary eutectic (or monotectic or peritectic) points on the A-B and A-C sides of the diagram, and to the corresponding binary valleys and ternary eutectic (monotectic, peritectic) point. In further papers this formalism will be extend to the complete binary and ternary phase diagrams.

2. The thermodynamic basis of the ESTPHAD formalism

2.1. The Gibbs condition

In a binary alloy system the free enthalpy of ideal liquid or solid solutions as a function of concentration can be calculated as follows :

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

The partial molar free enthalpies are:

$$\mu_A = G_A + RT \ln X_A \quad (2)$$

and

$$\mu_B = G_B + RT \ln X_B \quad (3)$$

Supposed that the binary system contents liquid (*l*) and solid (*s*) phases which are in equilibrium, according to Gibbs, the equilibrium condition can be written as:

$$\mu_A^l = \mu_A^s \quad (4)$$

and

$$\mu_B^l = \mu_B^s \quad (5)$$

From Eq. 2 and Eq. 3 –take into account the Gibbs condition- the equilibrium concentrations of the phases (X_B^l, X_B^s), the partition coefficient and the slope of liquidus can be calculated at a given temperature if the constants of the Eq. 2 and 3 are known.

3. Calculation of the liquidus temperature

1.3.1. Binary system

On the basis of the Eq. 4. it can be written:

$$\Delta G_A^{l \rightarrow s} = RT \ln(X_A^l / X_A^s) \quad (6)$$

Used that

$$\Delta G_A^{l \rightarrow s} = L_A(T_A - T_L) / T_A \quad (8)$$

and supposed that L_A does not depend on the temperature it can be written as follows:

$$L_A(T_A - T_L) / T_A = RT_L \ln(X_A^l / X_A^s) \quad (9)$$

Rearranged the Eq. 9. and take into consideration that

$$X_B^s = k_B X_B^l \quad (10)$$

and

$$X_A^l = 1 - X_B^l, \quad X_A^s = 1 - X_B^s \quad (11)$$

$$T_L = T_A / \left\{ \left[\frac{RT_A}{L_A} \ln((1 - X_B^l)/(1 - k_B X_B^l)) + 1 \right] \right\} \quad (12)$$

If k_B does not depend on the concentration the liquidus temperature can be calculated as a function of concentration if T_A and L_A are known.

If $X_B^l = 0$ (pure element) $T_L = T_A$

As the partition ratio usually depend on the concentration and L_A depend on the temperature a

simple method was developed to approximate the $\left\{ \frac{RT_A}{L_A} \ln((1 - X_B^l)/(1 - k_B X_B^l)) \right\}$ part of the Eq.

12.

Used the Taylor series expansions, the \ln part of the Eq. 12. can be transformed to a polynomial:

$$\ln((1 - X_B^l)/(1 - k_B X_B^l)) = \ln((1 - X_B^l)) - \ln(1 - k_B X_B^l) = - \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (1 - (k_B)^i) (X_B^l)^i = f_{AB}(X_B^l) \quad (15)$$

The Eq. 15. substitutes into the Eq. 12.:

$$T_L = T_A / \left\{ \left[\frac{RT_A}{L_A} f_{AB}(X_B^l) + 1 \right] \right\} \quad (16)$$

where

$$\begin{aligned} \left\{ \left[\frac{RT_A}{L_A} f_{AB}(X_B^l) + 1 \right] \right\} &= 1 + \sum_{i=0}^m Al_{AB}(i)(X_B^l)^i = \\ &= 1 + Al_{AB}(1)X_B^l + Al_{AB}(2)(X_B^l)^2 + Al_{AB}(3)(X_B^l)^3 + Al_{AB}(4)(X_B^l)^4 + \dots = 1 + Fl_{AB}(X_B^l) \end{aligned} \quad (17)$$

Substituting the Eq. 17. into the Eq. 16. the liquidus temperature is:

$$T_L = T_A / \left(1 + \sum_{i=0}^l Al_{AB}(i)(X_B^l)^i \right) = T_A / (1 + Fl_{AB}(X_B^l)) \quad (18)$$

In case of infinite solute solubility the liquidus temperature can be calculated on the basis of Eq.5. (to start from pure B element), and so:

$$T_L = T_B / \left\{ \left[\frac{RT_B}{L_B} f_{BA}(X_B^l) + 1 \right] \right\} = T_B / \left(1 + \sum_{i=0}^l Al_{BA}(i)(X_B^l)^i \right) = T_B / (1 + Fl_{BA}(X_B^l)) \quad (19)$$

In Eq. 18., Eq.19. and $Al(0)=0$.

In case of the real solid solution the result is same.

The $Al_{AB}(i)$ or $Al_{BA}(i)$ constants can be determined from the measured (real) or calculated (i.e. by CALPHAD) liquidus temperatures, or from the digitalized data of the drowned liquidus curve.

Between the Eqs. 19. and the generally used simple polynomial equation [i.e. Kurz] in the literature is an essential difference. It can be shown that if $T_L \approx T_A$ (it means that the different between the equilibrium transformation temperature of pure element and the equilibrium transformation

temperature of the alloy is small) the transformation temperature of the alloy can be calculated as follows:

$$T_L = T_A - \frac{R(T_A)^2}{L_A} \sum_{i=1}^l \frac{1}{i} (1 - k_B^i) (X_B^l)^i \quad (20)$$

and then:

$$T_L = T_A - \sum_{i=0}^l Al(i) (X_B^l)^i \quad (21)$$

Similarly to Eq. 19. $Al(0)=0$. Used only the first approximation ($i=1$) the Eq. 21. becomes to a very simple equation, generally used in the phase transformation models (it means that the liquidus curve is a straight line):

$$T_L = T_A - Al(1) X_B^l \quad (22)$$

where $Al(l)$ is the so called slope of liquidus curve. It must be note, that Egs. 20. is usable only in case of dilute alloy.

3.3. Extension for ternary system

The alloys used in the practice usually content more than two components. (I.e. the plain carbon steels content Fe, C, Si, Mn, S and P.) In these case it is very important to calculate the transformation temperature (liquidus, A_4 , A_3), because generally there is no equilibrium phase diagram for the multicomponent alloys. The calculation method can be extended easily for the multicomponent alloys. As an example the extension will be shown in case of ternary alloy system. Similarly to the binary system the free enthalpy of ternary liquid or solid solution is:

$$G = G_A X_A + G_B X_B + G_C X_C + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_C \ln X_C) \quad (23)$$

The partial molar free enthalpies are:

$$\mu_A = G_A + RT \ln X_A$$

$$\mu_B = G_B + RT \ln X_B$$

$$\mu_C = G_C + RT \ln X_C \quad (24)$$

In equilibrium

$$\mu_A^l = \mu_A^s \quad (25.a)$$

$$\mu_B^l = \mu_B^s \quad (25.b)$$

$$\mu_C^l = \mu_C^s \quad (25.c)$$

The liquidus temperature on the basis of Eq.25.a take into account that $X_A^l = 1 - X_B^l - X_C^l$ and $X_A^s = 1 - X_B^s - X_C^s$:

$$T_L = T^A / \left(\left[\frac{RT^A}{L^A} \right] \ln \left(\frac{1 - X_B^l - X_C^l}{1 - k_B X_B^l - k_C X_C^l} \right) \right) \quad (26)$$

Used again a Taylor series instead of the ln function:

$$\ln((1 - X_B^l - X_C^l)/(1 - k_B X_B^l - k_C X_C^l)) = \ln(1 - X_B^l - X_C^l) - \ln(1 - k_B X_B^l - k_C X_C^l) = \sum_{i=1}^m \left\{ \left[-\frac{1}{i} \sum_{j=B}^C X_j^l \right]^i - \left[\frac{1}{i} \sum_{j=B}^C (1 - k_j X_j^l) \right]^i \right\} \quad (27)$$

Substituting Eq. 32. into Eq. 31 it can be written:

$$T_L = T_A / \left(\left\{ \frac{RT^A}{L^A} \left[\sum_{i=1}^m \left\{ \left[-\frac{1}{i} \sum_{j=B}^C X_j^l \right]^i - \left[\frac{1}{i} \sum_{j=B}^C (1 - k_j X_j^l) \right]^i \right\} \right] + 1 \right\} \right) = T_A / (1 + Fl_{AB}(X_B^l) + Fl_{AC}(X_C^l) + \Delta Fl_{ABC}(X_B^l, X_C^l)) = T_A / (1 + Fl_{ABC}(X_B^l, X_C^l)) = T_A / \left(1 + \sum_{i=0}^l \sum_{j=0}^{l-i} Al_{ABC}(i, j) (X_B^l)^i (X_C^l)^j \right) \quad (28)$$

where $Al(0,0)=0$.

Supposed that the power of the used polynomial is $l=5$:

$$\Delta Fl_{ABC}(X_B^l, X_C^l) = Al_{ABC}(1,1)X_B X_C + Al_{ABC}(1,2)X_B X_C^2 + Al_{ABC}(1,3)X_B X_C^3 + Al_{ABC}(1,4)X_B X_C^4 + Al_{ABC}(2,1)X_B^2 X_C + Al_{ABC}(2,2)X_B^2 X_C^2 + Al_{ABC}(2,3)X_B^2 X_C^3 + Al_{ABC}(3,1)X_B^3 X_C + Al_{ABC}(3,2)X_B^3 X_C^2 + Al_{ABC}(4,1)X_B^4 X_C \quad (29)$$

where $Al_{ABC}(i,j)$ constants of ΔF_{ABC} functions are obtained from the ternary equilibrium phase diagram.

Again if $T \cong T_A$

$$T_L = T_A - \frac{R(T^A)^2}{L^A} \sum_{i=2}^l \left\{ \left[-\frac{1}{i} \sum_{j=B}^C X_j^l \right]^i - \left[\frac{1}{i} \sum_{j=B}^C (1 - k_j X_j^l) \right]^i \right\} \quad (30)$$

Substituting the two polynomials by one:

$$T_L = T_A - \sum_{i=0}^l \sum_{j=0}^{l-i} Al_{ABC}(i, j) (X_B^l)^i (X_C^l)^j \quad (31)$$

Used again only the first approximation

$$T_L = T_A - Al_{AB}(1,0)X_B^l - Al_{AC}(0,1)X_C^l \quad (32)$$

we can obtain the form usually used in the literature.

The Tables I. contents the constants in case of liquidus surface of A-B-C ternary systems. The first row and column shows the number of power of concentrations and the second row and column shows the constants of binary systems.

Table. I. The constants of liquidus surface of ternary A-B-C system in case of $l=5$

	$(X_C^L)^0$	$(X_C^L)^1$	$(X_C^L)^2$	$(X_C^L)^3$	$(X_C^L)^4$	$(X_C^L)^5$	
$(X_B^L)^0$	$Al_{ABC}(0,0)=0$	$Al_{AC}(0,1)$	$Al_{AC}(0,2)$	$Al_{AC}(0,3)$	$Al_{AC}(0,4)$	$Al_{AC}(0,5)$	Binary A-C
$(X_B^L)^1$	$Al_{AB}(1,0)$	$Al_{ABC}(1,1)$	$Al_{ABC}(1,2)$	$Al_{ABC}(1,3)$	$Al_{ABC}(1,4)$		
$(X_B^L)^2$	$Al_{AB}(2,0)$	$Al_{ABC}(2,1)$	$Al_{ABC}(2,2)$	$Al_{ABC}(2,3)$			
$(X_B^L)^3$	$Al_{AB}(3,0)$	$Al_{ABC}(3,1)$	$Al_{ABC}(3,2)$				
$(X_B^L)^4$	$Al_{AB}(4,0)$	$Al_{ABC}(4,1)$					
$(X_B^L)^5$	$Al_{AB}(5,0)$						
	Binary A-B						

Of course, similarly to the binary system, on the basis Eq.25.b. and 25.c. the liquidus temperature of the ternary system can be calculated started from the pure B or C element:

$$T_L = T_B / (1 + Fl_{BA}(X_A^L) + Fl_{BC}(X_C^L) + \Delta Fl_{BAC}(X_A^L, X_C^L)) = T_B / (1 + Fl_{BAC}(X_A^L, X_C^L)) =$$

$$T_B / (1 + \sum_{i=0}^l \sum_{j=0}^{l-i} Al_{BAC}(i, j)(X_A^L)^i (X_C^L)^j)$$

or

$$T_L = T_C / (1 + Fl_{CA}(X_A^L) + Fl_{CB}(X_B^L) + \Delta Fl_{CAB}(X_A^L, X_B^L)) = T_C / (1 + Fl_{CAB}(X_A^L, X_B^L)) =$$

$$T_C / (1 + \sum_{i=0}^l \sum_{j=0}^{l-i} Al_{CAB}(i, j)(X_A^L)^i (X_B^L)^j)$$

4. Calculation of the solidus temperature

1.4.1. Binary system

Similarly to the liquidus temperature the solidus temperature can be calculated on the basis of Eq. 1-5. In this case:

$$\Delta G_A^{l \rightarrow II} = L_A(T_A - T_s) / T_A \quad (38)$$

and thus

$$T_s = T_A / (1 + \sum_{i=0}^l As(i)(X_B^s)^i) = T_A / (1 + Fs_{AB}(X_B^s)) \quad (39)$$

4.2. Ternary system

$$T_s = T_A / (1 + Fs_{AB}(X_B^s) + Fs_{AC}(X_C^s) + \Delta Fs_{ABC}(X_B^s, X_C^s)) = T_A / (1 + Fs_{ABC}(X_B^s, X_C^s)) =$$

$$T_A / (1 + \sum_{i=0}^l \sum_{j=0}^{l-i} As(i, j)(X_B^s)^i (X_C^s)^j) \quad (40)$$

The Tables II. contents the constants in case of solidus surface of A-B-C ternary systems. The first row and column shows the number of power of concentrations and the second row and column shows the constants of binary systems.

Table. I. The constants of solidus surface of ternary A-B-C system in case of $l=5$

	$(X_C^L)^0$	$(X_C^L)^1$	$(X_C^L)^2$	$(X_C^L)^3$	$(X_C^L)^4$	$(X_C^L)^5$	
$(X_B^L)^0$	As(0,0)=0	As(0,1)	As(0,2)	As(0,3)	As(0,4)	As(0,5)	Binary A-C
$(X_B^L)^1$	As(1,0)	As(1,1)	As(1,2)	As(1,3)	As(1,4)		
$(X_B^L)^2$	As(2,0)	As(2,1)	As(2,2)	As(2,3)			
$(X_B^L)^3$	As(3,0)	As(3,1)	As(3,2)				
$(X_B^L)^4$	As(4,0)	As(4,1)					
$(X_B^L)^5$	As(5,0)						
	Binary A-B						

5. Partition ratio

5.1. Binary system

Substituting Eq. 3. to Eq. 5.:

$$T_L = T_A / (1 + \sum_{i=0}^l Al(i)(X_B^L)^i) = T_A / (1 + Fl_{AB}(X_B^L))$$

$$\Delta G_B^{l \rightarrow s} = RT \ln(X_B^l / X_B^s) + \Delta H_B^{l \rightarrow s}(X_B^l, X_B^s) - T \Delta S_B^{ex, l \rightarrow s}(X_B^l, X_B^s) \quad (36)$$

Rearranged Eq. 36. and used Eq. 10. and Eq. 19. the partition ratio can be calculate as a function of liquid phase concentration:

$$\ln kl_B^{AB} = \frac{(\Delta G_B^{l \rightarrow s} - \Delta H_B^{l \rightarrow s}(X_B^l))(1 + Fl_{AB}(X_B^l))}{RT_A} + \frac{\Delta S_B^{ex, l \rightarrow s}(X_B^l)}{R} \quad (37)$$

Substituting the product and the sum of the polynomials by one polynomial can be write:

$$\ln kl_B^{AB} = \sum_{i=0}^m Bl(i)(X_B^l)^i =$$

$$Bl(0) + Bl(1)X_B^l + Bl(2)(X_B^l)^2 + Bl(3)(X_B^l)^3 + Bl(4)(X_B^l)^4 + \dots \quad (38)$$

where $Bl(0) \neq 0$.

The concentration of the solid phase is:

$$X_B^s = kl_B^{AB} X_B^l$$

or the liquid phase:

$$X_B^l = X_B^s / ks_B \quad (39)$$

Rearranged again Eq. 36. and used Eq. 10. and Eq. 34. the partition ratio can be calculate as a function of solid phase concentration:

$$\ln ks_B^{AB} = \frac{(\Delta G_B^{l \rightarrow ls} - \Delta H_B^{l \rightarrow s}(X_B^s))(1 + Fs_{AB}(X_B^s))}{RT_A} + \frac{\Delta S_B^{ex, l \rightarrow s}(X_B^s)}{R}$$

and so

$$\ln ks_B^{AB} = \sum_{i=0}^m Bl(i)(X_B^s)^i = Bs(0) + Bs(1)X_B^s + Bs(2)(X_B^s)^2 + Bs(3)(X_B^s)^3 + Bs(4)(X_B^s)^4 + \dots$$

5.2. Ternary system

In case of three component system 2 independent partition ratio exist. Similarly to the binary system the partition ratio of the B and C component:

$$\ln kl_B^{ABC} = \frac{(\Delta G_B + \Delta H_B^{l \rightarrow s}(X_B^l, X_C^l))(1 + Fl_{ABC}(X_B^l, X_C^l))}{RT_A} + \frac{\Delta S_B^{ex, l \rightarrow s}(X_B^l, X_C^l)}{R} \quad (37)$$

and

$$\ln kl_C^{ABC} = \frac{(\Delta G_C + \Delta H_C^{l \rightarrow s}(X_B^l, X_C^l))(1 + Fl_{ABC}(X_B^l, X_C^l))}{RT_A} + \frac{\Delta S_C^{ex, l \rightarrow s}(X_B^l, X_C^l)}{R} \quad (38)$$

The product and the sum of the polynomials will be substituted by one polynomial again, and than:

$$\ln kl_B^{ABC} = \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^{m-i} Bl(i, j)(X_B^l)^i (X_C^l)^j = \ln kl_B^{AB} + \Delta \ln kl_B^{ABC} \quad (39) \text{and}$$

$$\ln kl_C^{ABC} = \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^{m-i} Cl(i, j)(X_C^l)^i (X_B^l)^j = \ln kl_C^{AC} + \Delta \ln kl_C^{ABC} \quad (40) \text{As in}$$

case of binary system, the partition ratio can be calculate as a function of solid phase concentration:

$$\ln ks_B^{ABC} = \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^{m-i} Bs(i, j)(X_B^s)^i (X_C^s)^j = \ln ks_B^{AB} + \Delta \ln ks_B^{ABC}$$

and

$$\ln ks_C^{ABC} = \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^{m-i} Cs(i, j)(X_C^s)^i (X_B^s)^j = \ln ks_C^{AC} + \Delta \ln ks_C^{ABC}$$

The constants of $\Delta \ln kl_B^{ABC}$, $\Delta \ln ks_B^{ABC}$, $\Delta \ln kl_C^{ABC}$ and $\Delta \ln ks_C^{ABC}$ are obtained from the ternary equilibrium phase diagram. In case of ABC ternary system the constants of kl_B and kl_C are in the Table IV. and Table V. The number of power of the polynomial is 5.

Table IV. The konstants of kl_B

k_B	$(X_C^L)^0$	$(X_C^L)^1$	$(X_C^L)^2$	$(X_C^L)^3$	$(X_C^L)^4$	$(X_C^L)^5$	
$(X_A^L)^0$	Bl(0,0)=0	Bl(0,1)	Bl(0,2)	Bl(0,3)	Bl(0,4)	Bl(0,5)	Binary B-C
$(X_A^L)^1$	Bl(1,0)	Bl(1,1)	Bl(1,2)	Bl(1,3)	Bl(1,4)		
$(X_A^L)^2$	Bl(2,0)	Bl(2,1)	Bl(2,2)	Bl(2,3)			
$(X_A^L)^3$	Bl(3,0)	Bl(3,1)	Bl(3,2)				
$(X_A^L)^4$	Bl(4,0)	Bl(4,1)					
$(X_A^L)^5$	Bl(5,0)						
	Binary B-A						

Table V. The konstants of kl_C

k_C	$(X_A^L)^0$	$(X_A^L)^1$	$(X_A^L)^2$	$(X_A^L)^3$	$(X_A^L)^4$	$(X_A^L)^5$	
$(X_B^L)^0$	Cl(0,0)	Cl(0,1)	Cl(0,2)	Cl(0,3)	Cl(0,4)	Cl(0,5)	Binary C-A
$(X_B^L)^1$	Cl(1,0)	Cl(1,1)	Cl(1,2)	Cl(1,3)	Cl(1,4)		
$(X_B^L)^2$	Cl(2,0)	Cl(2,1)	Cl(2,2)	Cl(2,3)			
$(X_B^L)^3$	Cl(3,0)	Cl(3,1)	Cl(3,2)				
$(X_B^L)^4$	Cl(4,0)	Cl(4,1)					
$(X_B^L)^5$	Cl(5,0)						
	Binary C-B						

Again the concentrations of the solid phase are:

$$X_B^s = kl_B X_B^l \quad \text{and} \quad X_C^s = kl_C X_C^l \quad (41)$$

or the concentration of the liquid phase:

$$X_B^l = X_B^s / ks_B \quad \text{and} \quad X_C^l = X_C^s / ks_C$$

6. Calculation of the slope of curves of equilibrium phase diagram

6.1. Binary system

Most of the solidification model contents the slope of the liquidus curve of the phase diagram. The slope can be calculate as the derivate of the $T(X_B^l)$ function:

$$m_B(X_B^l) = \frac{\partial T}{\partial X_B^l} = - \frac{T_A \frac{\partial(1 + Fl_{AB}(X_B^l))}{\partial X_B^l}}{(1 + Fl_{AB}(X_B^l))^2} \quad (40)$$

where

$$\frac{\partial(1 + Fl_{AB}(X_B^l))}{\partial X_B^l} = \sum_{i=1}^m Al(i)(X_B^l)^{i-1}$$

6.2. Ternary system

In case of ternary system two independent slopes are at a given concentration:

$$m_B(X_B^l, X_C^l) = \frac{\partial T}{\partial X_B^l} = - \frac{T_A \frac{\partial(1 + Fl_{ABC}(X_B^l, X_C^l))}{\partial X_B^l}}{(1 + Fl_{ABC}(X_B^l, X_C^l))^2} \quad (41)$$

where

$$\frac{\partial(1 + Fl_{ABC}(X_B^l, X_C^l))}{\partial X_B^l} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{m-i} Al(i, j)(X_B^l)^{i-1} (X_C^l)^j$$

and

$$m_C(X_B^l, X_C^l) = \frac{\partial T}{\partial X_C^l} = - \frac{T_A \frac{\partial(1 + Fl_{ABC}(X_B^l, X_C^l))}{\partial X_C^l}}{(1 + Fl_{ABC}(X_B^l, X_C^l))^2} \quad (42)$$

$$\frac{\partial(1 + Fl_{ABC}(X_B^l, X_C^l))}{\partial X_C^l} = \sum_{i=0}^m \sum_{j=1}^{m-i} Al(i, j)(X_B^l)^i (X_C^l)^{j-1}$$

6.3. Calculation of the eutectic temperature

6.3.1. Binary system

The eutectic reaction (liq \Rightarrow α + β) takes place on a constant T_E temperature at the C_E liquid phase concentration, which temperature and concentration could be calculate used Eq. 19. The liquidus temperature of α and β solid solutions:

$$T_\alpha = T_A / (1 + \sum_{i=0}^m Al_\alpha(i)(X_B^l)^i) = T_A / (1 + Fl_{AB}(X_B^l)) \quad 43.$$

$$T_\beta = T_B / (1 + \sum_{i=0}^m Al_\beta(i)(X_B^l)^i) = T_B / (1 + Fl_{BA}(X_B^l))$$

The eutectic temperature can be calculate as the intersection of the two liquidus curves, and so $T_\alpha = T_\beta$.

$$T_A(1 + F_{BA}(X_B)) - T_B(1 + F_{AB}(X_B)) = 0 \quad 45.$$

Eq. 45 could be solved by a simple iteration with given accuracy. The results will be the T_E eutectic temperature and the X_E eutectic concentration.

6.3.2. Ternary system

The binary eutectic valley on the liquidus and the solidus surface could be calculate similarly as the binary eutectic temperature in case of binary system:

$$T_A(1 + Fl_{BAC}(X_{BE}^l, X_{CE}^l)) - T_B(1 + Fl_{ABC}(X_{BE}^l, X_{CE}^l)) = 0 \quad 46.$$

Solved Eq. 46. by an iteration the results will be the X_{BE} and X_{CE} concentrations on the eutectic valley. Substituted these concentration to Eq.

The ternary eutectic point ($T_T(X_B, X_C)$) can be calculate as the intersection of two eutectic valleys.

Symbols

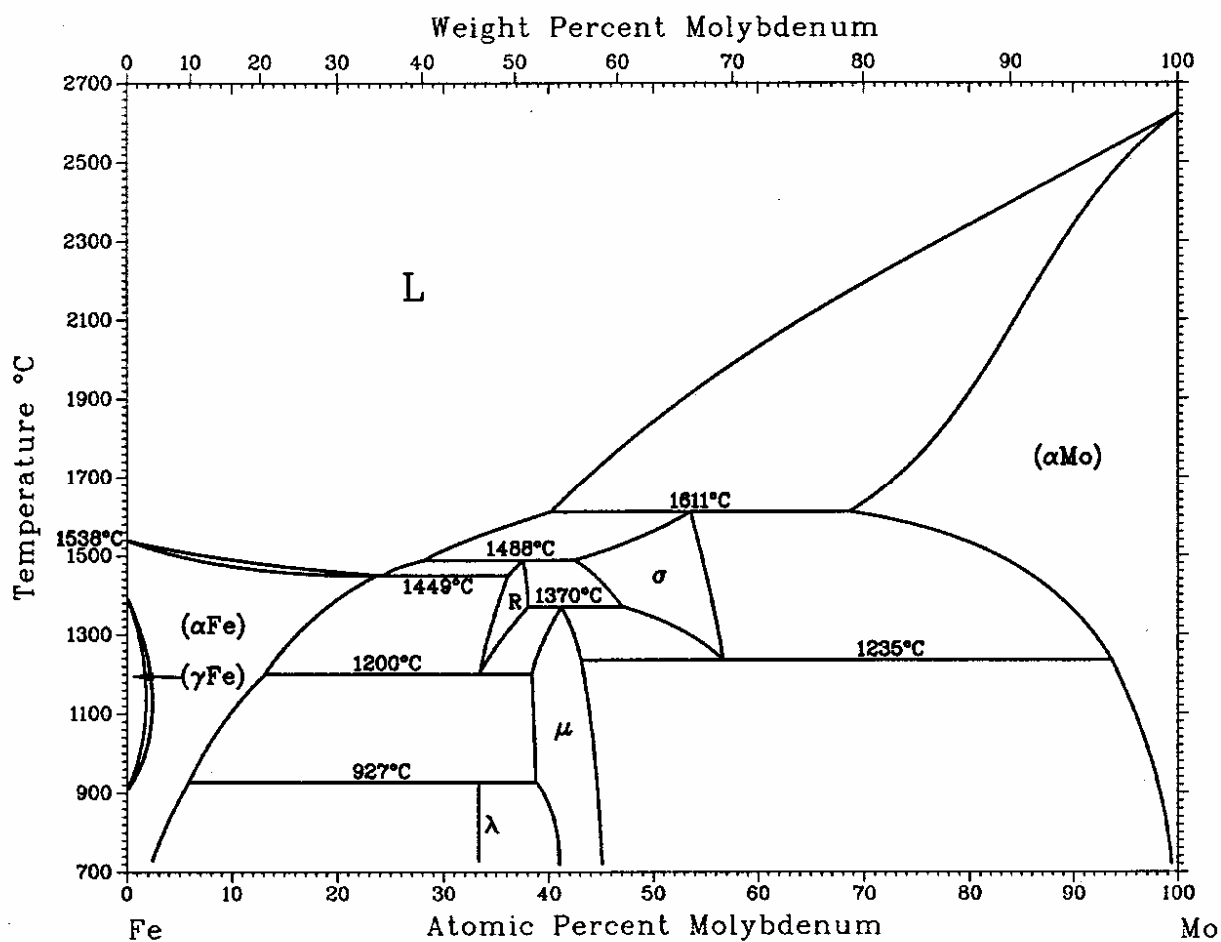
I, II	phases
X_B^i, X_C^i	concentration of the ith phase
G	free enthalpy
G_A, G_B	free enthalpy of pure A and B component
$\Delta G^{I \rightarrow II}$	Free enthalpy changing at the transformation of pure element
ΔH	enthalpy changing at the transformation of pure element
$\Delta H^{I \rightarrow II}$	
ΔS^{ex}	
$\Delta S^{ex, I \rightarrow II}$	
$\mu_A^i, \mu_B^i, \mu_C^i$	partial molar free enthalpies
L_A	latent heat of transformation of pure A element
T	temperature
T_A	melting temperature of pure A component
R	gas constant
k_B, k_C	partition ratios of B and C component
m_B, m_C	Liquidus slopes

Példák az ESTPHAD algoritmus alkalmazására

1. Az ESTPHAD módszer alkalmazása a Fe-Mo ötvözetrendszer esetében

A regresszió-analízis eredménye

A fent bemutatásra került ESTPHAD EPhD számítási módszert jelen esetben a Fe-Mo kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram számítására alkalmaztuk. Az eredeti fázisdiagram [4] az 1. ábrán látható. A diagram két szilárdoldatot és több vegyületfázist is tartalmaz. A görbék száma összesen 24, ami 12 fázist jelent. Ennek megfelelően az 1. táblázatban 12 tartomány található, amelyeknél a fázisdiagram görbéi ki lettek számítva.



1. ábra A Fe-Mo egyensúlyi fázisdiagram[4]

1. táblázat: A Fe-Mo fázisdiagram együtthatói

Tartomány	T _L együtthatók		lnk(c _L) együtthatók		Tartomány	T _S együtthatók		lnk(c _S) együtthatók	
	A(i)		B(i)			C(i)		D(i)	
53,6-93,8 atom% $\sigma \rightarrow (\alpha Mo)$ $T_0=1884 K$ $c_0=68,7 atom\%$	A(1)	3,2752594E-03	B(1)	-5,3027050E-02	53,6-93,8 atom% $\sigma \rightarrow (\alpha Mo)$ $T_0=1884 K$ $c_0=53,6 atom\%$	C(1)	3,2289686E-02	D(1)	-2,7026900E+02
	A(2)	-4,0711165E-04	B(2)	1,8911312E-03		C(2)	3,5295714E-02	D(2)	1,1005195E+01
	A(3)	7,4224382E-05	B(3)	-3,1620096E-05		C(3)	-1,8506307E-02	D(3)	-1,6677267E-01
	A(4)	-3,9459045E-06	B(4)	2,9083842E-07		C(4)	4,9417630E-03	D(4)	1,1129360E-03
	A(5)	8,1766115E-08	B(5)	-1,0898306E-09		C(5)	-3,6598747E-04	D(5)	-2,7537840E-06
38,0-47,4 atom% $R \rightarrow \sigma$ $T_0=1761 K$ $c_0=42,9 atom\%$	A(1)	1,2456684E-02	B(1)	-6,3583840E-01	38,0-47,4 atom% $R \rightarrow \sigma$ $T_0=1761 K$ $c_0=38,0 atom\%$	C(1)	6,2266959E-02	D(1)	2,9013902E+00
	A(2)	-2,8799519E-04	B(2)	3,7001008E-02		C(2)	5,4093443E-01	D(2)	-7,6285240E-01
	A(3)	5,3012580E-04	B(3)	-6,9353433E-04		C(3)	-3,1944639E+00	D(3)	1,7364177E-02
	A(4)	-8,8714444E-05	B(4)	5,3272684E-06		C(4)	7,1203588E+00	D(4)	-1,3738472E-04
	A(5)	5,0476864E-06	B(5)	-1,4581717E-08		C(5)	-5,0860256E+00	D(5)	3,6646745E-07
33,9-41,6 atom% $R \rightarrow \mu$ $T_0=1843 K$ $c_0=38,6 atom\%$	A(1)	-1,4820893E-02	B(1)	2,2422707E+00	33,9-41,6 atom% $R \rightarrow \mu$ $T_0=1843 K$ $c_0=41,6 atom\%$	C(1)	-8,8568039E-04	D(1)	1,1524885E+01
	A(2)	-1,7062729E-03	B(2)	-5,0335413E-02		C(2)	6,9367554E-02	D(2)	-1,2429675E-01
	A(3)	-3,2515397E-03	B(3)	3,4577786E-04		C(3)	5,6872796E-02	D(3)	-1,8062273E-03
	A(4)	-9,8758944E-04	B(4)	-4,6567843E-07		C(4)	2,2296428E-02	D(4)	2,9322002E-05
	A(5)	-9,8884508E-05	B(5)	-1,8135568E-09		C(5)	3,1794253E-03	D(5)	-1,0255980E-07
41,6-56,7 atom% $\mu \rightarrow \sigma$ $T_0=1643 K$ $c_0=47,4 atom\%$	A(1)	3,3942074E-03	B(1)	-2,1604024E+00	41,6-56,7 atom% $\mu \rightarrow \sigma$ $T_0=1643 K$ $c_0=41,6 atom\%$	C(1)	2,8088685E-02	D(1)	1,2009284E+01
	A(2)	1,3872637E-03	B(2)	8,7411143E-02		C(2)	4,5388784E-03	D(2)	-2,0887415E-01
	A(3)	-2,3271960E-04	B(3)	-1,3301148E-03		C(3)	3,1190067E-02	D(3)	1,8972310E-04
	A(4)	2,0377532E-05	B(4)	8,9954727E-06		C(4)	-3,1888750E-02	D(4)	1,2465750E-05
	A(5)	-4,0327065E-07	B(5)	-2,2771699E-08		C(5)	9,1186491E-03	D(5)	-5,4082025E-08

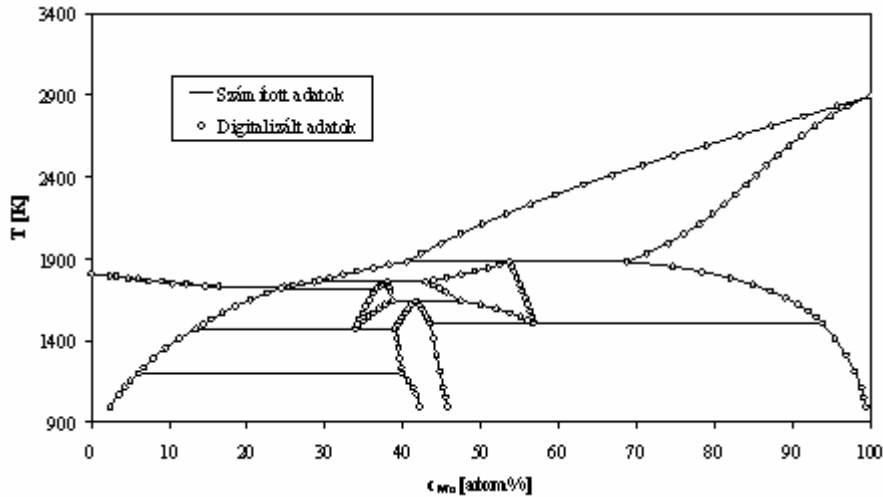
1. táblázat folytatás

Tartomány	T_L együtthatók		$\lnk(c_L)$ együtthatók		Tartomány	T_S együtthatók		$\lnk(c_S)$ együtthatók	
43,4-99,4 atom% $\mu \rightarrow (\alpha Mo)$ $T_0=1508 K$ $c_0=93,8 atom\%$	A(1)	4,3722811E-02	B(1)	-2,8369306E-01	43,4-99,4 atom% $\mu \rightarrow (\alpha Mo)$ $T_0=1508 K$ $c_0=43,4 atom\%$	C(1)	9,5257600E-01	D(1)	9,6411357E+00
	A(2)	3,1129172E-02	B(2)	3,5070995E-02		C(2)	1,1342250E+00	D(2)	-3,1195719E-01
	A(3)	-1,0267345E-01	B(3)	-1,4177984E-03		C(3)	1,3317160E+00	D(3)	3,8100155E-03
	A(4)	1,2307403E-01	B(4)	-2,7147454E-05		C(4)	1,5425640E+00	D(4)	-2,0905120E-05
	A(5)	-7,4403821E-02	B(5)	2,3920707E-06		C(5)	1,7715610E+00	D(5)	4,3650057E-08
	A(6)	2,5242917E-02							
	A(7)	-4,8531530E-03							
	A(8)	4,9284995E-04							
	A(9)	-2,0480945E-05							
28,6-53,6 atom% $L \rightarrow \sigma$ $T_0=1884 K$ $c_0=40,5 atom\%$	A(1)	-3,7819927E-03	B(1)	-1,6115949E+01	28,6-53,6 atom% $L \rightarrow \sigma$ $T_0=1884 K$ $c_0=53,6 atom\%$	C(1)	-9,9872770E-03	D(1)	-1,3359100E+01
	A(2)	4,3381329E-04	B(2)	5,1779437E-01		C(2)	-1,4316621E-03	D(2)	5,3990248E-01
	A(3)	7,0927934E-05	B(3)	-6,2411754E-03		C(3)	-2,8251353E-04	D(3)	-8,1894175E-03
	A(4)	6,8203392E-06	B(4)	3,3449316E-05		C(4)	-2,5634937E-05	D(4)	5,5265792E-05
	A(5)	2,2680018E-07	B(5)	-6,7247257E-08		C(5)	-8,3261088E-07	D(5)	-1,3998828E-07
24,4-38,0 atom% $L \rightarrow R$ $T_0=1761 K$ $c_0=28,6 atom\%$	A(1)	-5,5455678E-03	B(1)	7,9004338E+00	24,4-38,0 atom% $L \rightarrow R$ $T_0=1761 K$ $c_0=38 atom\%$	C(1)	-1,5305965E-02	D(1)	2,9643150E+02
	A(2)	-5,1904363E-03	B(2)	-1,1710278E-01		C(2)	-6,9121915E-03	D(2)	-3,6094616E+00
	A(3)	-4,1767907E-03	B(3)	1,7181978E-04		C(3)	-5,6981250E-03	D(3)	-2,7573697E-02
	A(4)	-1,2406197E-03	B(4)	3,9672280E-06		C(4)	5,4506925E-03	D(4)	5,2706706E-04
	A(5)	-1,2781519E-04	B(5)	-1,4987510E-08		C(5)	4,0710775E-03	D(5)	-1,8179463E-06
40,5-100,0 atom% $L \rightarrow (\alpha Mo)$ $T_0=2896 K$ $c_0=100,0 atom\%$	A(1)	-4,9981365E-03	B(1)	2,0060862E-03	40,5-100,0 atom% $L \rightarrow (\alpha Mo)$ $T_0=2896 K$ $c_0=100,0 atom\%$	C(1)	-8,1848054E-03	D(1)	6,0920712E-03
	A(2)	1,1789070E-05	B(2)	3,2878057E-04		C(2)	-3,3909716E-04	D(2)	-7,3997967E-04
	A(3)	-8,9618932E-07	B(3)	-1,0356217E-05		C(3)	-9,2671640E-05	D(3)	2,1417817E-04
	A(4)	-2,2396928E-08	B(4)	2,1691673E-07		C(4)	-3,6117146E-06	D(4)	-9,6476966E-06
	A(5)	-3,8672476E-10	B(5)	-1,7281342E-09		C(5)	-4,1163758E-08	D(5)	1,2507796E-07
0-24,4 atom% $L \rightarrow (\alpha Fe)$ $T_0=1811 K$ $c_0=0 atom\%$	A(1)	2,4067730E-03	B(1)	-3,8916067E+01	0-24,4 atom% $L \rightarrow (\alpha Fe)$ $T_0=1811 K$ $c_0=0 atom\%$	C(1)	3,5654926E-03	D(1)	-4,0664897E+01
	A(2)	1,3775318E-04	B(2)	8,3906099E-01		C(2)	4,2138542E-05	D(2)	8,7434259E-01
	A(3)	-1,2850219E-05	B(3)	-6,7792288E-03		C(3)	-8,8626847E-06	D(3)	-7,0452910E-03
	A(4)	4,5273766E-07	B(4)	2,4327764E-05		C(4)	2,7007900E-07	D(4)	2,5216410E-05
	A(5)	-7,2905464E-09	B(5)	-3,2719543E-08		C(5)	-3,1882389E-09	D(5)	-3,3828309E-08
13,4-36,6 atom% $(\alpha Fe) \rightarrow R$ $T_0=1722 K$ $c_0=24,4 atom\%$	A(1)	-9,1328945E-03	B(1)	4,0296376E+01	13,4-36,6 atom% $(\alpha Fe) \rightarrow R$ $T_0=1722 K$ $c_0=36,6 atom\%$	C(1)	-3,0580330E-02	D(1)	-2,8365574E+00
	A(2)	3,3612886E-04	B(2)	-1,0337569E+00		C(2)	3,5553327E-02	D(2)	2,1354051E-02
	A(3)	8,3401705E-06	B(3)	9,9453919E-03		C(3)	3,1063546E-02	D(3)	5,7583643E-04
	A(4)	5,4692908E-06	B(4)	-4,2533545E-05		C(4)	1,4172823E-02	D(4)	-7,5751461E-06
	A(5)	2,5562382E-07	B(5)	6,8245008E-08		C(5)	2,2223048E-03	D(5)	2,4436913E-08
6,0-39,8 atom% $(\alpha Fe) \rightarrow \mu$ $T_0=1473 K$ $c_0=13,4 atom\%$	A(1)	-1,9291110E-02	B(1)	-7,2728637E+00	6,0-39,8 atom% $(\alpha Fe) \rightarrow \mu$ $T_0=1473 K$ $c_0=39,0 atom\%$	C(1)	2,2919226E-01	D(1)	2,0001497E+01
	A(2)	-2,6364704E-04	B(2)	9,3707011E-02		C(2)	-2,1036628E-01	D(2)	-4,6905519E-01
	A(3)	-4,0480648E-04	B(3)	-1,7349395E-04		C(3)	1,0090960E+00	D(3)	4,0947902E-03
	A(4)	-4,8263992E-05	B(4)	-1,7786312E-06		C(4)	-1,4903526E+00	D(4)	-1,6118160E-05
	A(5)	-3,6721448E-06	B(5)	6,1059321E-09		C(5)	7,6349498E-01	D(5)	2,5067306E-08
2,5-42,1 atom% $(\alpha Fe) \rightarrow \mu$ $T_0=1200 K$ $c_0=6,0 atom\%$	A(1)	-5,4676660E-02	B(1)	-1,2290143E+02	2,5-42,1 atom% $(\alpha Fe) \rightarrow \mu$ $T_0=1200 K$ $c_0=39,8 atom\%$	C(1)	6,4534021E-02	D(1)	1,6956141E+03
	A(2)	-3,8038681E-02	B(2)	1,5859731E+00		C(2)	-9,4434866E-02	D(2)	-4,2325091E+01
	A(3)	-3,2758901E-02	B(3)	-4,4757473E-03		C(3)	1,2348633E-01	D(3)	3,5038439E-01
	A(4)	-1,0513238E-02	B(4)	-1,3041659E-05		C(4)	-6,1814738E-02	D(4)	-9,4681372E-04
	A(5)	-1,2327230E-03	B(5)	5,5713241E-08		C(5)	1,2052767E-02	D(5)	-1,2552057E-07

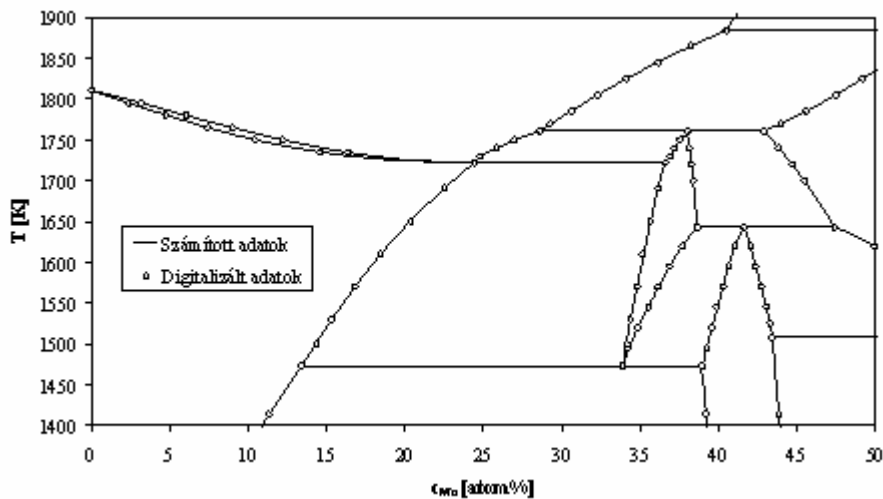
A digitalizált és a számított adatok összehasonlítása

A 2-5 ábrákon láthatók a digitalizált és a számított EPhD-k. Az ESTPHAD módszer pontosságának ellenőrzése érdekében összehasonlítottuk a digitalizált és a számított likvidusz ill. szolidusz (vagy major ill. minor) hőmérséklet különbségeket, valamint az olvadék ill. a szilárd fázis (vagy major ill. minor) koncentráció különbségeket a molibdén koncentrációjának függvényében (6-7. ábrák).

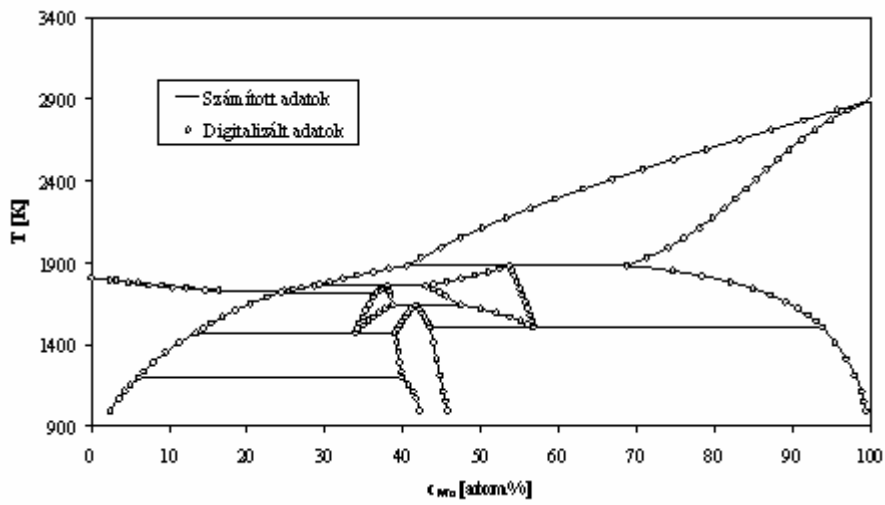
A diagramokon megfigyelhető, hogy az eltérés maximum ± 6 K illetve $\pm 0,6$ atom%. Ha figyelembe vesszük, hogy kb. 2000 K nagyságú tartományban dolgoztunk és azt is, hogy a hőmérsékletmérés hibája K-es nagyságrendű, akkor megállapítható, hogy a módszer jól alkalmazható a kétalkotós EPhD-k közelítésére.



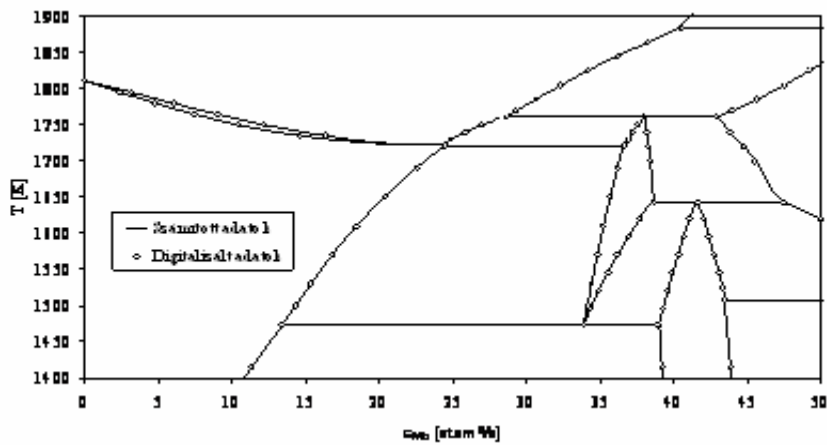
2. ábra A számított Fe-Mo egyensúlyi fázisdiagram, amikor a közelítő függvény az $F(c_L)$ volt



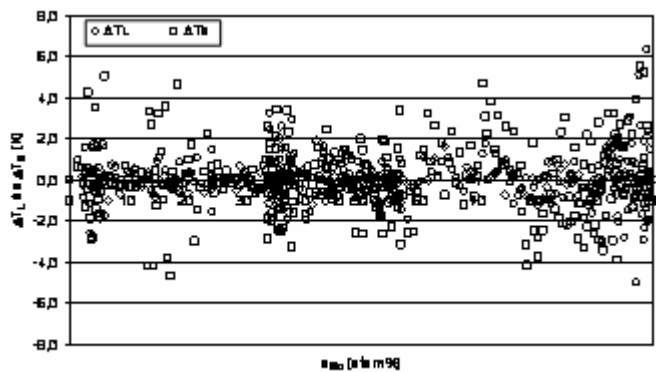
3. ábra A számított Fe-Mo egyensúlyi fázisdiagram részlete, amikor a közelítő függvény az $F(c_L)$ volt



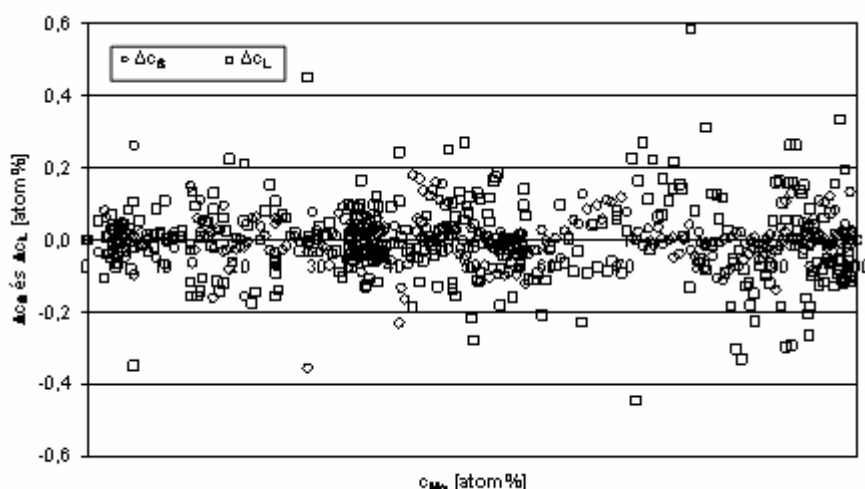
4. ábra A számított Fe-Mo egyensúlyi fázisdiagram, amikor a közelítő függvény az $F(c_s)$ volt



5. ábra A számított Fe-Mo egyensúlyi fázisdiagram részlete, amikor a közelítő függvény az $F(c_s)$ volt



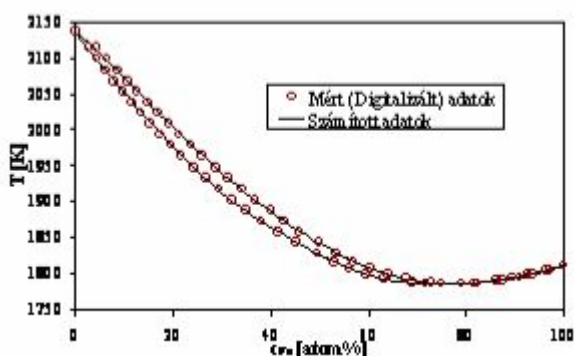
6. ábra A digitalizált és számított likvidusz (vagy major) illetve szolidusz (vagy minor) hőmérsékletek közötti különbségek a molibdén koncentráció függvényében



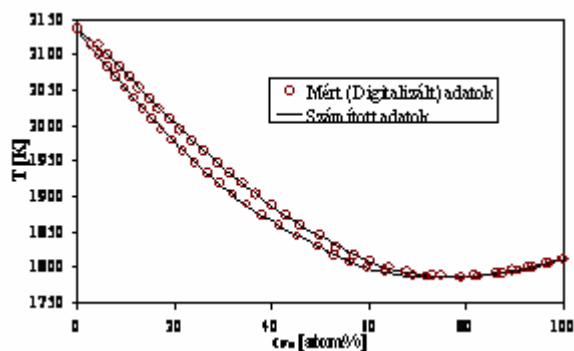
7. ábra A digitalizált és számított olvadék (vagy major) illetve szilárd (vagy minor) fázis koncentrációk közötti különbségek a molibdén koncentráció függvényében

2. Az ESTPHAD módszer alkalmazása a Fe-Cr ötvözetrendszerre

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.



1.ábra: A Fe-Cr kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram, amikor a közelítő függvény az olvadék fázis koncentrációjának függvénye

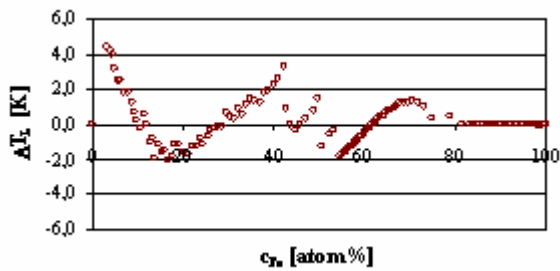


2.ábra: A Fe-Cr kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram, amikor a közelítő függvény a szilárd fázis koncentrációjának függvénye

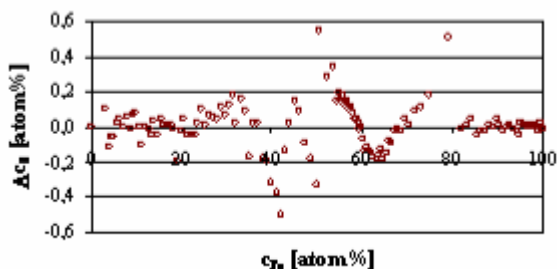
Ábrázoltuk továbbá a mért (digitalizált) és a számított likvidusz és szolidusz hőmérséklet-különbségeket, valamint az olvadék és a szilárd fázis koncentráció-különbségeket a vas koncentráció függvényében (3.-6. ábrák), azért hogy a módszer hibáját vizsgálni tudjuk. A Ábrázoltuk továbbá a mért (digitalizált)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

Tartomány	T_L együtthatók	$\ln(c_L)$ együtthatók
0-79 atom%		B(0) -6,01138E-01
olv. \rightarrow Cr $T_0=2136K$	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
$c_0=0$ atom%	R² 0,99982	R² 0,99244
79-100 atom%		B(0) 7,3488E-05
olv. \rightarrow α $T_0=1811K$	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
$c_0=100$ atom%	R² 0,99999	R² 0,99733

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



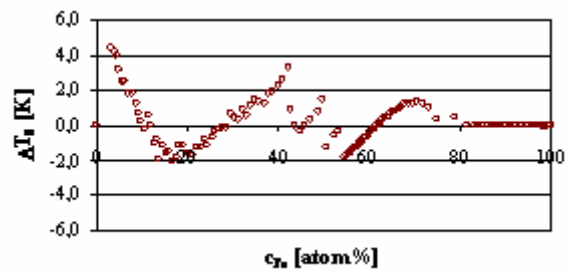
3.ábra: A mért (digitalizált) és a számított likvidusz hőmérséklet-különbségek a vas koncentráció függvényében, amikor a közelítő függvény az olvadék fázis koncentrációjának függvénye



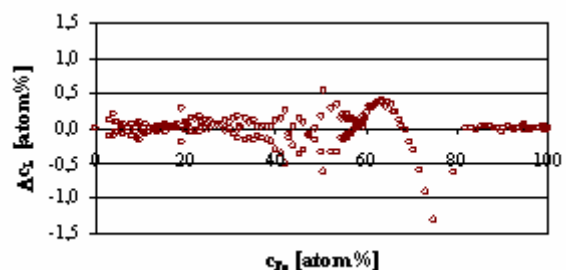
5.ábra: A mért (digitalizált) és a számított szilárd fázis koncentráció-különbségek a vas koncentráció függvényében, amikor a közelítő függvény az olvadék fázis koncentrációjának függvénye

Tartomány	T_S együtthatók	$\ln(c_S)$ együtthatók
0-79 atom%		D(0) -5,34303E-01
olv. \rightarrow Cr $T_0=2136K$	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
$c_0=0$ atom%	R² 0,99991	R² 0,99245
79-100 atom%		D(0) 6,3316E-05
olv. \rightarrow α $T_0=1811K$	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
$c_0=100$ atom%	R² 0,99999	R² 0,99730

2.táblázat: A Fe-Cr kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram együtthatói, amikor a közelítő függvény a szilárd 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



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

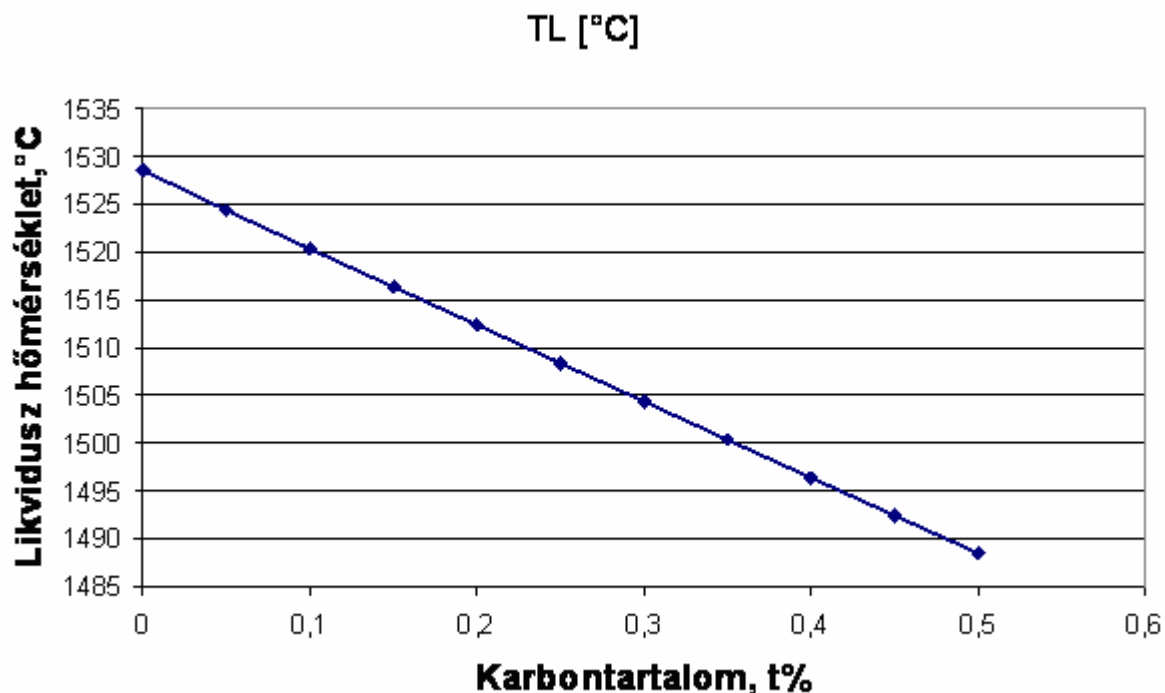
3. Lágyacél likvidushőmérséklete

A lágyacél likvidusz hőmérsékletét az Fe-C, Fe-Si, Fe-Mn, Fe-P és Fe-S egyensúlyi fázisdiagram függvényeiből számítjuk az alábbiak szerint:

$$T_L = T_{Fe} / (1 + F_{FeC} + F_{FeS} + F_{FeP} + F_{FeMn} + F_{FeSi}) \text{ [}^\circ\text{K]}$$

A számított értékeket a az alábbi táblázat és ábra tartalmazza a karbon tartalom függvényében:

C%	Cr%	Mn%	Mo%	Nb%	P%	S%	Si%	Ti%	V%	W%	Zr%	T_L [°C]
0,05		1,5			0,05	0,05	0,35				0	1519,315481
0,1		1,5			0,05	0,05	0,35					1515,312617
0,15		1,5			0,05	0,05	0,35					1511,356537
0,2		1,5			0,05	0,05	0,35					1507,39261
0,25		1,5			0,05	0,05	0,35					1503,40905
0,3		1,5			0,05	0,05	0,35					1499,419614
0,35		1,5			0,05	0,05	0,35					1495,44674
0,4		1,5			0,05	0,05	0,35					1491,505136
0,45		1,5			0,05	0,05	0,35					1487,585802
0,5		1,5			0,05	0,05	0,35					1483,640486



4. Al-Si-Mg háromalkotós egyensúlyi fázisdiagramjának feldolgozása ESTPHAD módszerrel az Al felőli sarokban

Adatbázis

Az ESTPHAD eljárás bemenő adatait, mint adatmezőt kaptuk Prof. Dr. J. Lacaze (ENTSCT, Toulouse) –tól. Ebben az adatmezőben az Al sarokból indulva a Mg és a Si koncentrációt is negyed%-onként léptetve kaptuk meg a hőmérséklet és a megoszlási hányados értékeket egészen a binér vályúig. Így összesen 2159 koncentrációpárhoz kaptuk meg a hozzá tartozó T_L , k_{Mg} és k_{Si} értékeket.

ESTPHAD paraméterek

A hierarhikus felépítésnek megfelelően a háromalkotós esetben a likvidusz hőmérsékletet a két kétalkotós egyenlet paraméterei, továbbá csak az Al-Mg-Si háromalkotós ötvözetrendszerre jellemző ΔF függvény adja. Az egyenletek paraméterei:

T_L	TAI	$(X_{Si}^L)^1$	$(X_{Si}^L)^2$	$(X_{Si}^L)^3$	Binary Al-Si
TAI	933.602	0.006346192	7.71653E-05	3.47658E-06	$R^2=0.999998$
$(X_{Mg}^L)^1$	0.005450705	-0.000152292	-3.64008E-07		
$(X_{Mg}^L)^2$	2.09964E-05	-5.87987E-06			
$(X_{Mg}^L)^3$	2.10542E-06				
	Binary Al-Mg $R^2=0.9926$				Ternary AlMgSi $R^2=0.9994$

Megoszlási hányadosok.

A Mg megoszlási hányadosát megadó ESTPHAD egyenlet paraméterei:

kMg		$(X_{Si}^L)^1$	$(X_{Si}^L)^2$	$(X_{Si}^L)^3$
		-5.03E-01	1.66E-02	-1.87E-04
$(X_{Mg}^L)^1$	1.24E-01	1.49E-02	-3.88E-04	2.07E-06
$(X_{Mg}^L)^2$	-5.63E-03	-1.84E-04	2.36E-06	
$(X_{Mg}^L)^3$	8.69E-05	8.09E-07		
$(X_{Mg}^L)^4$	-6.10E-07			
$(X_{Mg}^L)^5$	1.68E-09			
	Binary Al-Mg $R^2=0.999998$			$\Delta \ln k_{Mg}$ Ternary AlMgSi $R^2=0.99997$

A Si megoszlási hányadosát megadó ESTPHAD egyenlet paraméterei:

k_{Si}		$(X_{Si}^L)^1$	$(X_{Si}^L)^2$	$(X_{Si}^L)^3$	Binary Al-Si
		-7.57E-03	-4.18E-04	2.65E-06	$R^2=0.9999979$
$(X_{Mg}^L)^1$	-2.28E-01	3.45E-03	-1.90E-05		
$(X_{Mg}^L)^2$	6.02E-03	-7.55E-05			$\Delta \ln k_{Si}$ Ternary AlMgSi
$(X_{Mg}^L)^3$	-6.11E-05				$R^2=0.9999974$

A megoszlási hányadosokkal számoltunk izotermákat a szolidusz felületre, ezek a Fig. 4.-en láthatók.

Összehasonlító ábrák

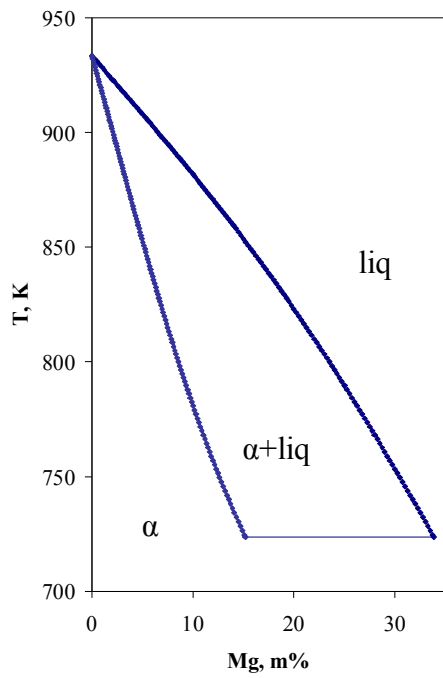


Fig 1.
az Al-Mg ötvözetrendszer likvidusz és szolidusz
görbéje

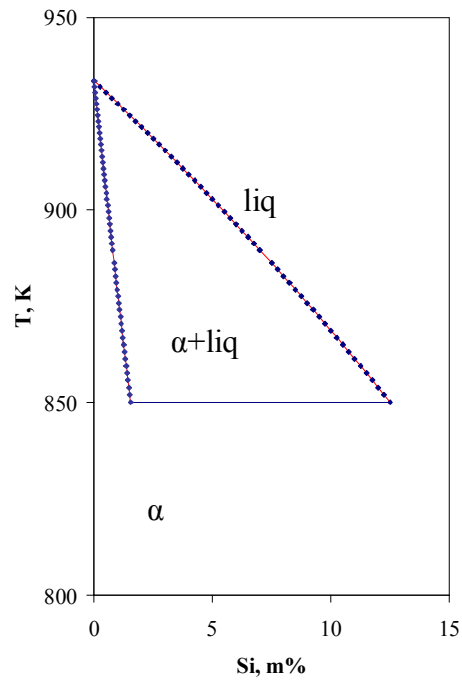


Fig 2.
az Al-Si ötvözetrendszer likvidusz és szolidusz
görbéje

A pontok az eredeti CALPHAD adatok, a görbék az ESTPHAD számítások.

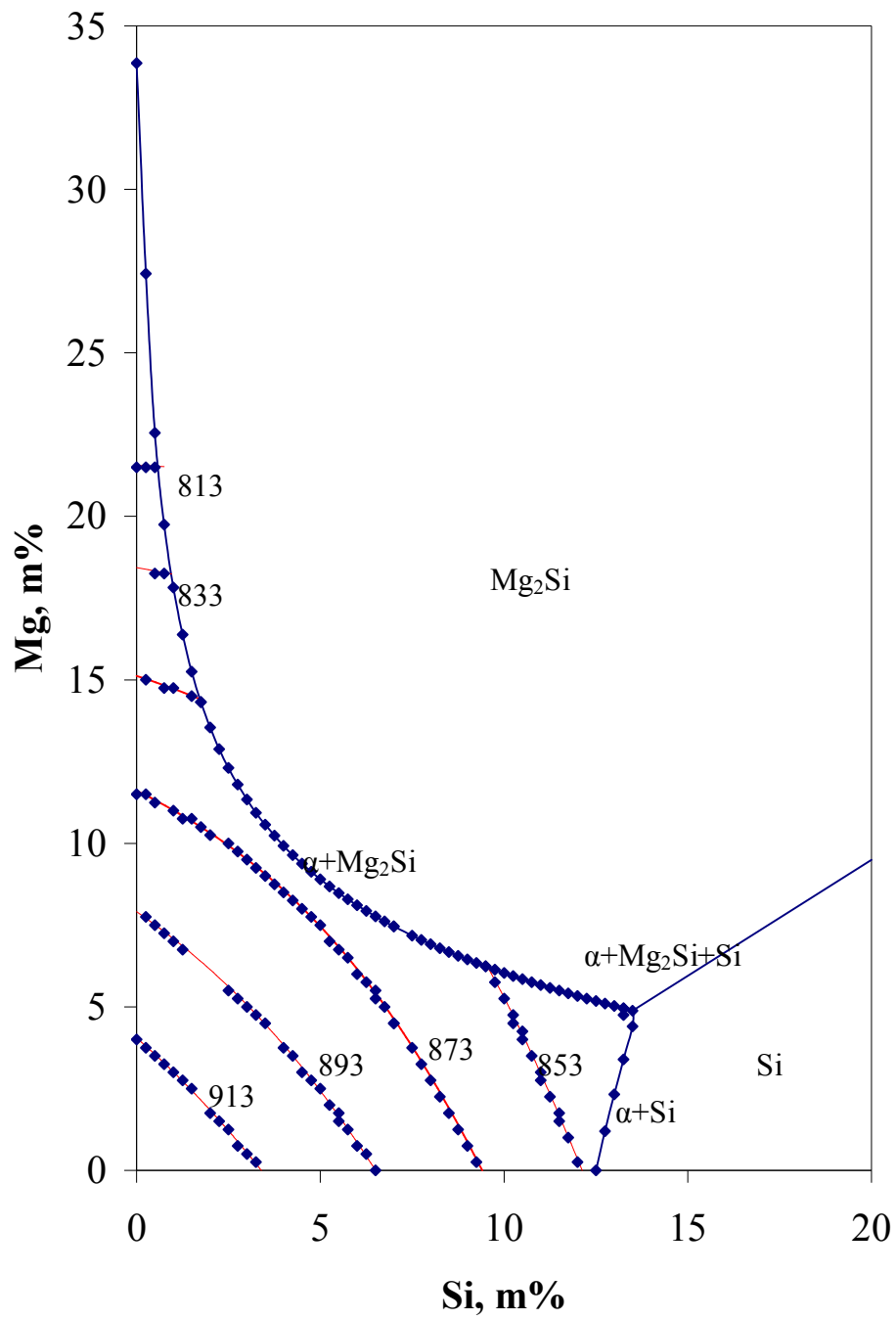


Fig 3. A likvidusz felület

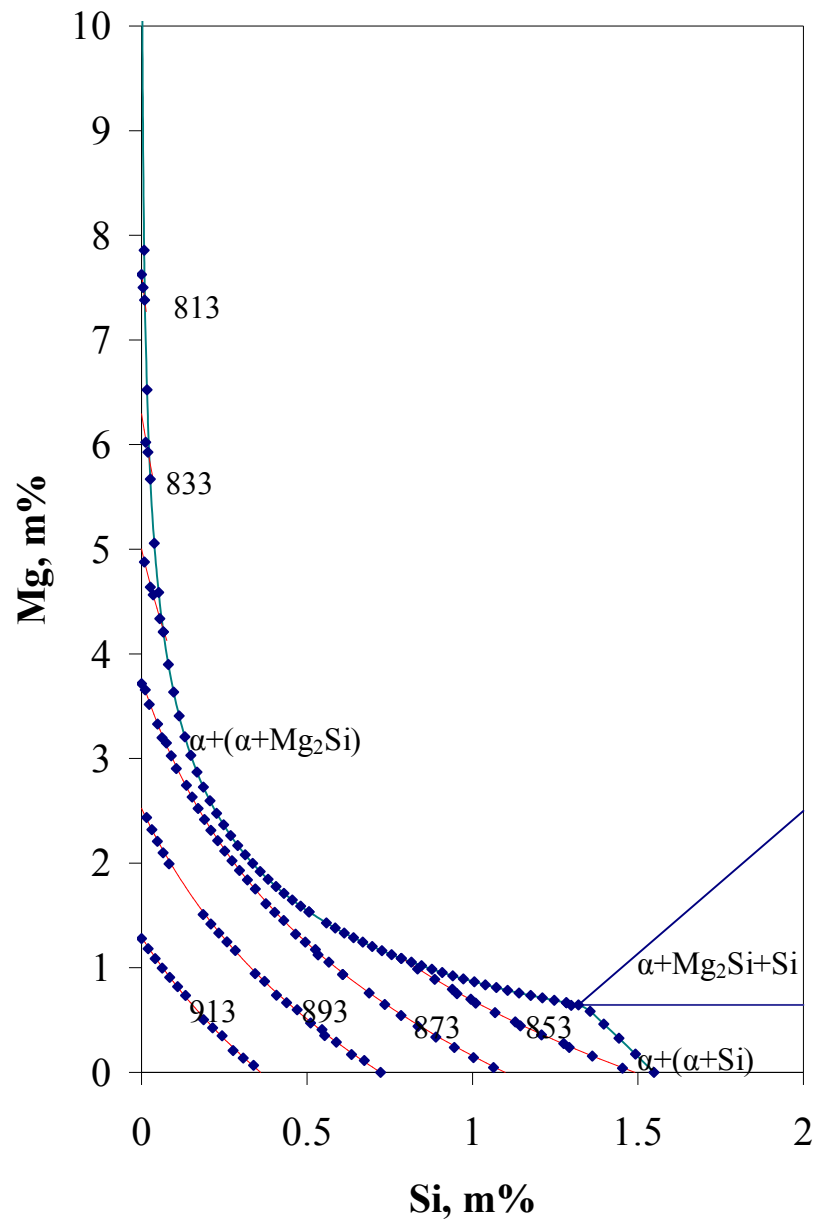


Fig 4. A szolidusz felület

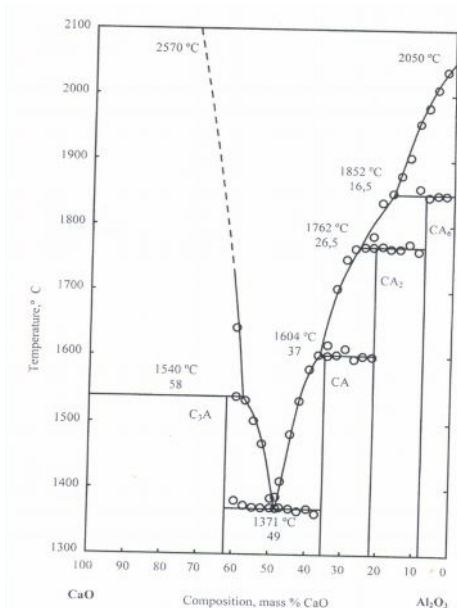
5. CaO – Al₂O₃ fázisdiagram számítása

A munka során *D.A. Jerebtsov, G.G. Mikhailov* „Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system” cikkében [7.] publikált CaO-Al₂O₃ fázisdiagramot dolgoztunk fel az ESTPHAD módszerrel [1.].

A Szerzők Differenciál Termikus Analízissel (DTA) vizsgálták az adott rendszert. A 0-tól 60% CaO tartalomig (2,5 %-os lépésekkel) terjedő mintákat kémiai tisztaságú kalcinált (1 óráig 1000 °C-on tartott) oxidból készítettek. Az olvasztótégelyt és a kemence fűtőberendezését is molibdénből készítettek, annak érdekében, hogy az összes minta tökéletes megolvasztását a 2150°C-os hőmérséklettel biztosítani lehessen. A DTA mintakamra 3 egyforma tégellyel volt felszerelve. A 3. tégely tartalmazta a tiszta alumínát, ami lehetővé tette a termotégely in situ kalibrációját, az Al₂O₃ és a másik két tégelyben történő azonos időben történő olvasztásnak köszönhetően. A Szerzők állítása szerint a hőmérséklet értékek meghatározását ±10 °C-os pontossággal tudták elvégezni.

A mintákat 5; 10; 20; 60 és 100 K/perc sebességgel hevítették fel a kívánt hőmérsékletre, azonban minden egyes hevítés előtt magas hőmérsékletű hőkezelést végeztek. Minden mintát 3-8 alkalommal hevítettek fel az átalakulások paramétereinek minél tökéletesebb statisztikai meghatározása érdekében.

A mért diagramban nem látható a 12CaO·7Al₂O₃, mivel száraz atmoszférában nem képződik ez a vegyület. Kevesebb, mint 1 % szilárd anyagba absorbeálódott nedvesség jelenlétében már képes a C₁₂A₇ képződni, azonban a víz eltávolítása után nem jelenik meg a vegyület. Az első olvasztás esetében még megfigyelték a C₁₂A₇-nek megfelelő eutektikus csúcsot 1403 ±5 °C-os hőmérsékleten, azonban a többi kísérletnél – a nedvesség eltávozása miatt- ez már nem jelent meg.



5. **Ábra** A feldolgozott CaO-Al₂O₃ egyensúlyi fázisdiagram a mért pontokkal [7.]

5.1. Al_2O_3 kristályosodása

Adatok:

Kezdeti hőmérséklet (T_0)	2050,6 °C	(2323,6 K)
Kezdeti likvidusz koncentráció (c_{L0})	0 t%	
Hőmérséklet tartomány	2050,6 – 1851,3 °C	(2323,6 – 2124,3 K)
Likvidusz koncentráció tartomány	0 – 16,917 t%	
Digitalizált adatok	8 db	

R^2 értéke	0,999068192838387
A három legnagyobb eltérés	7,47 K
	-5,36 K
	-2,68 K
Átlagos eltérés*	2,20 K

T_L oefficiensek	
A(1;0;0)	0,000762644
A(2;0;0)	0,00051867
A(3;0;0)	-0,000013837

*Az összes eltérés abszolút értékéből számítva.

5.2. $CaO.6Al_2O_3$ kristályosodása

Adatok:

Kezdeti hőmérséklet (T_0)	1851,3 °C	(2124,3 K)
Kezdeti likvidusz koncentráció (c_{L0})	16,917 t%	
Hőmérséklet tartomány	1851,3 – 1766,9 °C	(2124,3 – 2039,9 K)
Likvidusz koncentráció tartomány	16,917 – 27,032 t%	
Digitalizált adatok	4 db	

R^2 értéke	0,956748062742889
A három legnagyobb eltérés	17,26 K
	-14,09 K
	2,33 K
Átlagos eltérés*	8,42 K

T_L oefficiensek	
A(0;1;0)	0,00512133
A(0;2;0)	-0,00009023781

*Az összes eltérés abszolút értékéből számítva.

6. Táblázat. A számított függvény együtthatói

5.3. $CaO.2Al_2O_3$ kristályosodása

Adatok:

Kezdeti hőmérséklet (T_0)	1766,9 °C	(2039,9 K)
Kezdeti likvidusz koncentráció (c_{L0})	60,801 t%	
Hőmérséklet tartomány	1766,9 – 1604,3 °C	(2039,9 – 1877,3 K)
Likvidusz koncentráció tartomány	27,032 – 36,961 t%	
Digitalizált adatok	5 db	

R^2 értéke	0,971221779709744
A három legnagyobb eltérés	-29,29 K
	16,12 K
	12,81 K
Átlagos eltérés*	13,84 K

T_L oefficiensek	
A(0;0;1)	0,005806489
A(0;0;2)	0,00036036

*Az összes eltérés abszolút értékéből számítva.

8. Táblázat. Statisztikai adatok

5.4. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ kristályosodása

Adatok:

Kezdeti hőmérséklet (T_0)	1604,3 °C	(1877,3 K)
Kezdeti likvidusz koncentráció (c_{L0})	36,961 t%	
Hőmérséklet tartomány	1604,3 – 1370,7 °C	(1877,3 – 1643,7 K)
Likvidusz koncentráció tartomány	36,961 – 47,908 t%	
Digitalizált adatok	7 db	

R^2 értéke	0,999140036950047
A három legnagyobb eltérés	7,42 K
	-6,69 K
	1,55 K
Átlagos eltérés*	2,54 K

T_L oefficiensek	
A(1;0;0)	0,003871600
A(2;0;0)	0,000793604

*Az összes eltérés abszolút értékéből számítva.

5.5. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ kristályosodása

Adatok:

Kezdeti hőmérséklet (T_0)	1540,1 °C	(1813,1 K)
Kezdeti likvidusz koncentráció (c_{L0})	59,065 t%	
Hőmérséklet tartomány	1540,1 – 1371,5 °C	(1813,1 – 1644,5 K)
Likvidusz koncentráció tartomány	59,065 – 49,277 t%	
Digitalizált adatok	6 db	

R^2 értéke	0,995813333623002
A három legnagyobb eltérés	-5,93 K
	-5,56 K
	5,52 K
Átlagos eltérés*	4,01 K

T_L oefficiensek	
A(0;1;0)	-0,002320424
A(0;2;0)	-0,000267045
A(0;3;0)	-0,000108168

*Az összes eltérés abszolút értékéből számítva.

Az ESTPHAD programcsomag

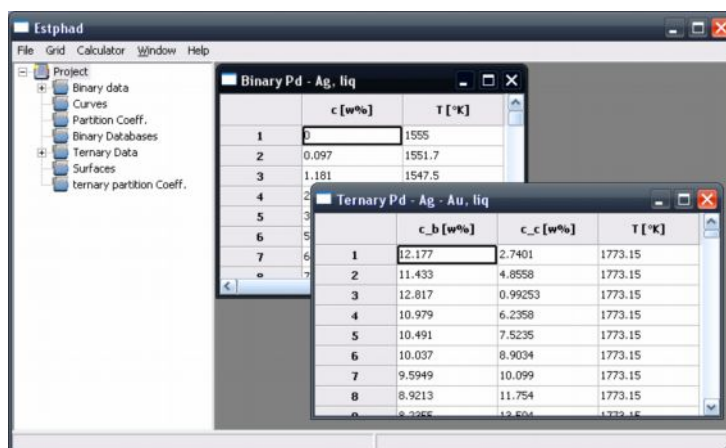
Az ESTPHAD programcsomag két fő részre különül el. Az ESTPHADfit programra, amellyel az ESTPHAD módszer függvényeiben szereplő együtthatók mérési, számolt, vagy grafikus adatokból meghatározhatók, és az ESTPHADlib programozói függvénykönyvtárra, amellyel saját szoftverekben hatékonyan alkalmazhatók az ESTPHAD függvények. A szoftvercsomag két és háromalkotós fázisdiagramok feldolgozására ad lehetőséget. A fejlesztésénél igyekeztünk platform független megoldásokat alkalmazni (jelenleg win32 környezetben teszteltük).

Az ESTPHADfit program egy grafikus kezelői felülettel ellátott önálló alkalmazás. Minimum követelményei: 400 MHz órajelű processzor, 128 MB RAM, 1024x768 grafikus felbontás. Telepítése (win32 környezet) után külön beállítást nem igényel, függőségei nincsenek, azonnal futtatható. Képességeit és használatát röviden a későbbiekben mutatjuk be.

Az ESTPHADlib programozói függvénykönyvtár egy önálló függvénykönyvtár, függőségeket nem igényel. Bármely modern C++ fordítóval készített programban felhasználható. Jelenleg gcc fordítóval teszteltük. A vele fordított programmal szemben minimum követelményeket nem támaszt.

ESTPHADfit

Az ESTPHADfit program az ESTPHAD módszer függvényeiben szereplő együtthatók meghatározására szolgál. Ehhez szükséges bemenő adatok a fázisdiagramok koncentráció(k) - hőmérséklet adathalmazza. Ezeket az adat párokat (binér rendszer), vagy adat hármásokat (ternér rendszer) vagy egy táblázat kezelőkhöz hasonló táblázatos felületen (1. ábra) adhatjuk meg, vagy egy tabulátorral elválasztott szövegfájlból olvashatjuk be. Módunk marad az adatok változtatására különböző képletek megadásával, adatok törlésére, beillesztésére stb.



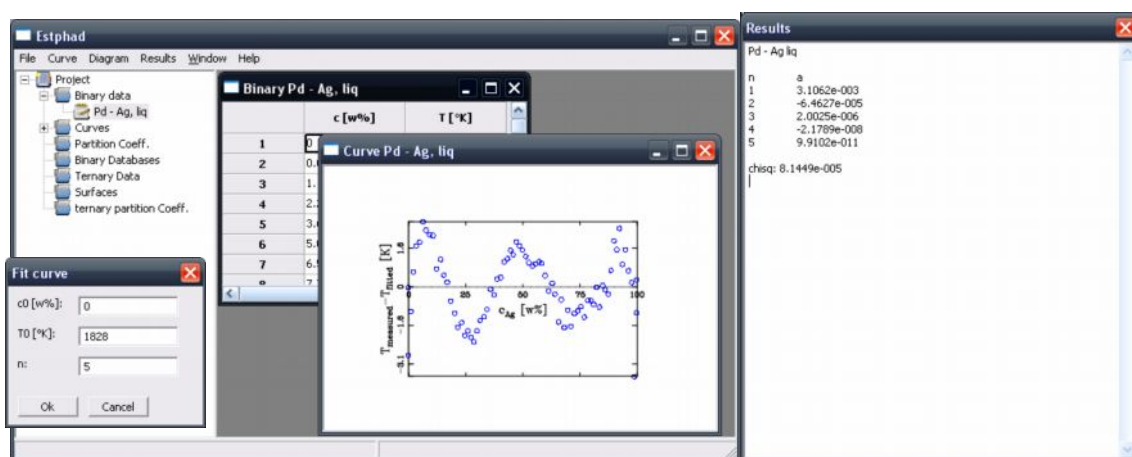
1. ábra. A fázisdiagramok koncentráció(k) hőmérséklet adatainak megadása.

Az előkészített koncentráció hőmérséklet adatokból kiindulva az ESTPHADfit program meghatározza a kétalkotós fázisdiagramok görbéit leíró függvények együtthatóit. Két összetartozó görbe-párból (pl. szolidusz-likvidusz) kiszámítja a megoszlási hányadost leíró függvény együtthatóit. A későbbi számítások megkönnyítése érdekében a megoszlási hányados koncentrációfüggését kiszámítja mind a két görbe értelmezési tartományára. A kétalkotós fázisdiagramok görbéinek ismeretében a ternér felületeket megadó adathalmazból meghatározza a felületeket leíró függvények együtthatóit. Természetesen, ha elegendő pontot tartalmaz a ternér adatbázis, akkor a kétalkotós görbék ismerete nélkül is meghatározza a felületet. Az ESTPHAD módszer függvényeit tekintve ebben az esetben is ki kell számítani a binér görbéhez tartozó együtthatókat. A szoftver ezekben az esetekben visszaállítja a binér görbét is a további számítások elvégzéséhez. Két összetartozó felület-pár és a binér megoszlási hányadosok alapján meghatározza

a ternér felület-párra vonatkozó megoszlási hányadosokat. Ezeket az eredményeket adatbázisba gyűjtve elmenthető egy olyan formában amelyet az ESTPHADlib függvényei kezelni tudnak.

Kétalkotós rendszerek görbéit leíró függvények együtthatóinak meghatározása

A kétalkotós rendszer adott görbét leíró összetartozó koncentráció – hőmérséklet adat-párokat begépelve vagy betöltve, hozzárendelhető egy *görbe* ablakhoz, amelyet a menüsorból készíthetünk el. A függvény adatpontokra történő illesztéséhez meg kell adnunk a görbe referencia pontjának koordinátáit (c_0 , T_0) és az ESTPHAD függvényben szereplő polinom fokszámát (n). Ezekkel az adatokkal elvégzi a program az illesztést. Az eredményeket grafikus és szöveges formában is megkapjuk, amelyek háttértárolóra menthetők, vagy vágólapra másolhatók. Fontos megjegyeznünk, hogy lehetőségünk van egyedi azonosítókkal (pl. vegyjel) ellátni az egyes rendszereket. Az adatbázisok egymásba fűzésénél a program ezeket az egyedi neveket ellenőrzi. Nem szükséges a neveket megadni, a számítást úgy is elvégzi a program, de a hibalehetőség minimálisra csökkenthető használatukkal.



2. ábra. Pd – Ag kétalkotós rendszer likvidusz görbéjének illesztése, a diagramon a beírt és a számított hőmérsékletek különbsége látható. Az állandók a jobb oldali ablakban olvashatók.

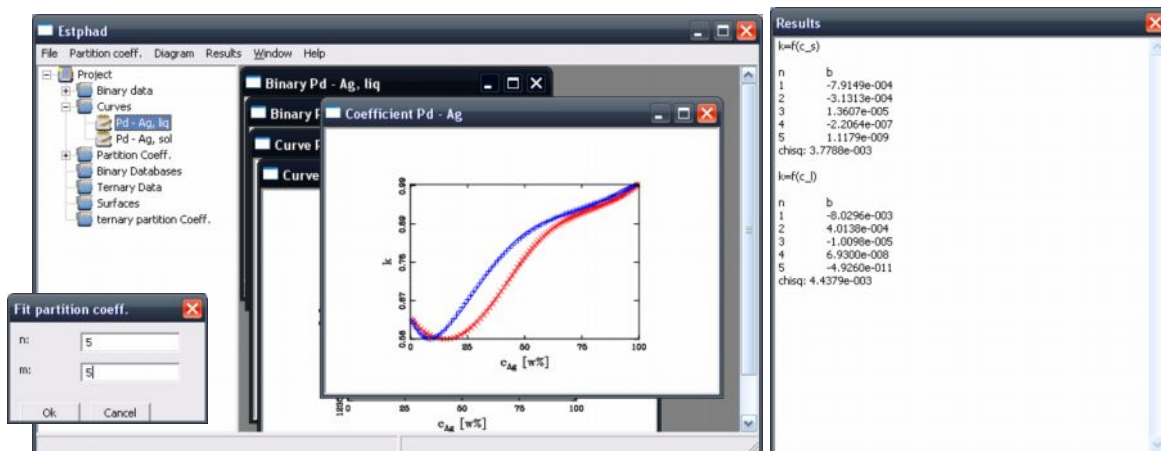
Kétalkotós rendszerek megoszlási hányadosát leíró függvények együtthatóinak meghatározása

Két fázis egyensúlyát leíró területben értelmezhető a megoszlási hányados, ami az adott hőmérsékleten a két egyensúlyt tartó fázis koncentrációjának hányadosaként számítható. A megoszlási hányados koncentráció függésére az ESTPHAD módszer ad egy függvényt. A megoszlási hányados koncentráció függése mind a minor, mind a major görbék értelmezési tartományában megadható. Egyes szimulációs feladatokban a két függvény egyidejű ismerete jelentősen meggyorsíthatja a számítás menetét, ezért az ESTPHADfit program mind a két függvény együtthatóit megadja.

Az ESTPHADfit nem előre megadott adatok feldolgozásával végzi a megoszlási hányadosok koncentrációfüggésének számítását, hanem az előző pontban leírt módon kiszámolt görbékől határozza meg az összetartozó koncentráció-párokat. Az így előállított adatbázist felhasználva számítja ki a megoszlási hányadosokat és határozza meg az ide tartozó ESTPHAD függvény együtthatóit. Ennek megfelelően a számítást végző ablakhoz két görbét kell hozzákapcsolni. A program nem vizsgálja, hogy ezek közül melyik a minor és melyik a major görbe, azok megadásáról a felhasználónak kell gondoskodnia.

Az együtthatók meghatározásánál a görbékől a megoszlási hányadosok polinom tagjának fokszámán kívül minden ismert. Ezeket külön megadhatjuk mind a két függvényre. Ezek ismeretében a program kiszámítja az együtthatókat. Ebben az esetben is az eredmények mind

grafikus, mind szöveges formában rendelkezésre állnak, amelyek háttértárolóra menthetők, vagy vágólappal másolhatók.



3. ábra. A Pd – Ag egyensúlyi rendszer olvadék – szilárd egyensúlyát leíró terület megoszlási hányadosai a likvidusz görbe értelmezési tartományában (piros) és a szolidusz görbe értelmezési tartományában (kék). Az együtthatók a jobb oldali ablakban olvashatók.

Kétalkotós rendszerek adatainak mentése, az ESTPHADlib függvénykönyvtár

A szimulációk készítésénél a fázisok egyensúlyi viszonyait leíró kiinduló adatbázisra van szükség. Ezért az ESTPHADfit program lehetőséget biztosít arra a fent leírt módon előállított egyenletek állandóit és egyéb szükséges adatait (referencia pont, nevek) egy adatbázisba szervezzük, és háttértárolóra mentjük. A kétalkotós rendszerek adatait tartalmazó adatbázis a programban ugyanúgy egy ablak formájában jelenik meg, mint a többi adatbázis. Ehhez kapcsolhatjuk hozzá a két görbét (minor, major) és a megoszlási hányadosokat leíró adatbázisokat. Ez a programrész számításokat nem végez az adatbázisokkal, ellenben az adatbázisok csoportosítva, grafikus és szöveges formában megtekinthetők és elmenthetők. Ezen felül az adatok elmenthetők egy olyan formátumban, amelyet az ESTPHADlib programozói függvénykönyvtár kezelni tud.

Az ESTPHADlib függvénykönyvtár egy C++ nyelven írt, előre elkészített függvénycsomag, amellyel az ESTPHADfit program által elmentett adatbázisokból a két- és háromalkotós fázisdiagramok egyensúlyi viszonyai egyszerűen számíthatók. Bármely C++ fordítóprogrammal készült szimulációba linkelhetők. A könyvtár függvényeinek leírásával és alkalmazásával terjedelmi korlát miatt itt nem foglalkozunk, az ESTPHAD módszer honlapjáról letölthető.

Háromalkotós fázisdiagramok felületeit leíró függvények illesztése

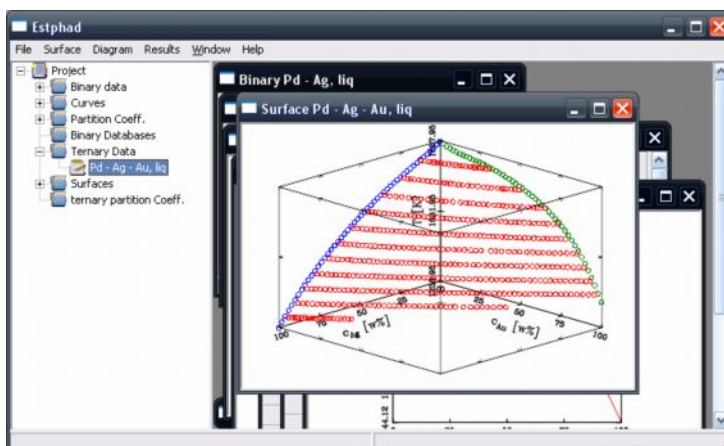
A kétalkotós rendszerek teljességre törekedő rövid leírása mellett a háromalkotós rendszerek egyenleteiből csak a felületeket leíró függvények együtthatói meghatározását mutatjuk be részletesen. Mind a kétalkotós rendszerek, mind a háromalkotós rendszerek függvényeinek kezeléséről bővebb leírást adunk az ESTPHAD módszer honlapján, ahonnan a programcsomaggal együtt letölthető.

Háromalkotós rendszerek esetén a felületet leíró pontokat két koncentráció és egy hőmérséklet ad meg. Ennek megfelelően a háromalkotós rendszerekhez tartozó adattáblázat eltér a kétalkotós diagramok esetén bemutatottól. Ebben az esetben is a táblázatba beírhatjuk az adatokat, vagy tabulátorral elválasztott szöveges fájlból betölthetjük. Ugyancsak képletek megadásával és különböző műveletekkel módosíthatók a táblázat, és a benne szereplő értékek egyaránt.

Az ESTPHAD egyenletrendszer hierarchikus felépítéséből következik, hogy a standard esetben ez az adatbázis nem elég, hogy a felületet leíró függvény együtthatóit meghatározzuk. A

számításhoz szükség van a felületet határoló két binér görbére is. Ezeket az előző fejezetekben leírt módon adathalmazukból elő kell állítani.

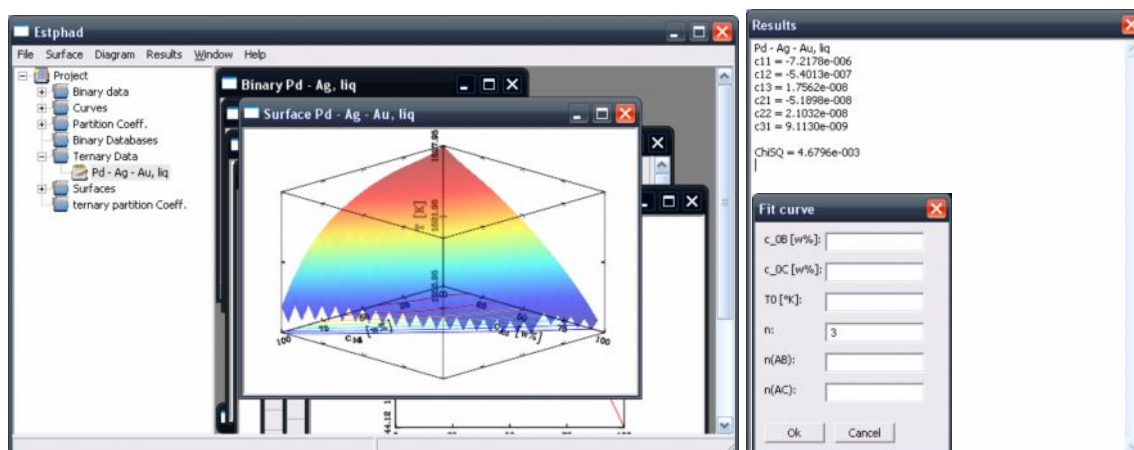
A felületet leíró függvény együtthatóinak meghatározását is egy külön ablakon keresztül végezhetjük el. Ehhez az ablakhoz hozzá kell kapcsolnunk a két binér görbét és az adatbázist is. Természetesen a program ebben az esetben is ellenőrzi, hogy az adatbázisok összetartoznak-e. Az adatbázist a program grafikusán megjeleníti ellenőrzés céljából.



4. ábra. A Pd – Ag – Au likvidusz felületét leíró ponthalmaz, kékkel a Pd – Ag kétalkotós rendszer likviduszát, zölddel a Pd – Au kétalkotós rendszer likviduszát, pirossal a felületet pontjait jelöli a program.

A 4. ábrán vázolt esetben a binér görbékből a szükséges adatok, a felület együtthatómátrixának rangját kivéve, ismertek. Ezt az adatot megadva a program elvégzi a szükséges számítást és visszaállítja a felületet az ESTPHAD függvény alapján. Az eredményeket a program grafikusán és szöveges formában is megjeleníti, amelyet elmenthetünk, vagy vágólapra másolhatunk.

Az így elkészült adatbázist a kétalkotós rendszerekhez hasonlóan olyan formában is lementhetjük, amelyet az ESTPHADlib függvénykönyvtár kezelni tud.



5. ábra. A Pd – Ag – Au ternér fázisdiagram likvidusz-felületét leíró függvény együtthatóinak meghatározása.

Előfordulhat, hogy a háromalkotós rendszerből rendelkezésünkre állnak mérési pontok, ellenben az egyik, vagy mindkettő határoló binér rendszer egyensúlyi viszonyai ismeretlenek. Ebben az esetben is meghatározhatók az ESTPHAD függvények együtthatói ternér esetben. Ekkor az ESTPHAD módszernek megfelelően az adatokra történő illesztésből visszakapjuk a hiányzó

binér rendszert, rendszereket. Az így képződött görbéket a programmal a továbbiakban, a feljebb leírt módon előállított görbékhez hasonlóan, kezelhetjük.

Ha a binér görbék valamelyike, vagy mindegyike hiányzik, akkor az illesztéshez elengedhetetlen adatok hiányoznak (referencia pont koordinátái, binér függvény(ek) polinom tagjainak fokszáma). Ezek az adatok ebben az esetben az 5. ábra párbeszédablakában megadhatók.

Az ESTPHAD programcsomag terjesztése

Az ESTPHAD programcsomag bárki által ingyenesen felhasználható és terjeszthető. A forráskódot a fejlesztés ebben a szakaszában még nem nyitjuk meg, a későbbiekben tervezzük ezt a lépést is. Bármilyen a programmal készített adatbázist ugyancsak szabadon felhasználhatóvá kell tennie a felhasználónak. Reményeink szerint ezek a megkötések a fázisdiagramok egy folyamatosan bővülő adattárházát biztosítják majd.

Az ESTPHADfit programhoz, ahogy a program is az, szabadon felhasználható C++ programozói függvénykönyvtárakat használtunk fel. A grafikus felhasználói felületet *wxWidgets* (www.wxwidgets.org) könyvtár segítségével készítettük, a függvények illesztését a *GNU Scientific Library* (www.gnu.org/software/gsl) felhasználásával oldottuk meg. A diagramokat a *MathGL* (mathgl.sourceforge.net) könyvtár függvényeivel rajzoltuk. A felhasználó által megadható egyenletek kiértékelését az *fparser* (warp.povusers.org/FunctionParser) könyvtár függvényei végezték.

Mind az ESTPHADfit program, mind az ESTPHADlib könyvtár az ESTPHAD módszer honlapjáról szabadon letölthető.