

**ANALIZA TERMODYNAMICZNA STOPÓW ODLEWNICZYCH  
PRZY UŻYCIU PROGRAMU THERMOCALC**

A. ZYSKA<sup>1</sup>, Z. KONOPKA<sup>2</sup>, M.ŁĄGIEWKA<sup>3</sup>,  
Katedra Odlewnictwa Politechniki Częstochowskiej,  
al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

**STRESZCZENIE**

Przedstawiono praktyczne wykorzystanie pakietu programów do obliczeń termodynamicznych ThermoCalc na przykładowych stopach odlewniczych. Wyniki i metodę wyznaczania równowagowego składu fazowego stopów wieloskładnikowych zaprezentowano na żeliwie sferoidalnym o składzie 3,2%C, 3%Si, 0,3%Mn, 0.1%P, 0,05%Mg. Możliwość wykonywania symulacji krzepnięcia nierównowagowego (model Scheil'a) zademonstrowano na przykładzie stopu aluminium AlSi6Cu4.

*Key words: thermodynamics, phase diagrams, simulation of solidification.*

**1. WPROWADZENIE**

Koncepcja tworzenia diagramów fazowych na podstawie metod obliczeniowych (Calphad) została sformułowana przez van Laara już w roku 1908, natomiast jej praktyczny rozwój przypada na lata 60. Obecnie metoda Calphad zastąpiła klasyczne sposoby konstruowania wykresów fazowych, ponieważ pozwala na precyzyjne wyznaczenie układów równowagi w różnego typu materiałach o złożonym składzie chemicznym. Obliczanie wykresów wymaga jednak bardzo dokładnych danych termodynamicznych. Gromadzeniem, przetwarzaniem i weryfikacją własności termodynamicznych oraz opracowywaniem wykresów równowagi stopów metali, żużli, materiałów ceramicznych, stopionych soli i roztworów wodnych zajmują się duże konsorcja zrzeszające czołowe ośrodki naukowe. Światowy standardem stosowanym w komercyjnych pro-

---

<sup>1</sup> dr inż., [zyska@mim.pcz.czyst.pl](mailto:zyska@mim.pcz.czyst.pl)

<sup>2</sup> dr hab. inż., [konopka@mim.pcz.czyst.pl](mailto:konopka@mim.pcz.czyst.pl)

<sup>3</sup> mgr inż., [cis@mim.pcz.czyst.pl](mailto:cis@mim.pcz.czyst.pl)

gramach do obliczeń termodynamicznych są bazy opracowane przez europejskie konsorcjum SGTE (Scientific Group Thermodata Europe).

Koncepcja Calphadu oparta jest na metodzie minimalizacji entalpii swobodnej układu. Całkowita entalpia swobodna układu jest sumą entalpii czystych składników skondensowanych oraz entalpii tworzenia roztworu [1]:

$$g = \sum_{i=1}^s n_i \mu_i^0 + \sum_{i=1}^k n_i \left[ \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \right) + RT \ln \gamma_i \right] \quad (1)$$

gdzie:  $R$  - stała gazowa,  $\gamma_i$  - współczynnik aktywności  $i$ -tego składnika roztworu  
indeksy:  $s$  - ilość składników skondensowanych,  $k$  - ilość składników w roztworze

W warunkach określonej temperatury i ciśnienia ( $T, p = \text{const}$ ), procesy zachodzące w danym układzie wieloskładnikowym samorzutnie dążą do osiągnięcia stanu równowagi, a więc do osiągnięcia minimum energii swobodnej. W celu określenia równowagowego składu roztworu należy zsumować energie swobodnej poszczególnych faz układu, wyznaczyć minimum tej sumy, a z niej obliczyć stężenie poszczególnych reagentów [3]. Matematyczna formuła rozwiązania tego problemu sprowadza się do znalezienia takiego zestawu liczb moli  $n_i$  reagentów, który minimalizuje funkcję celu, będącą formalnym zapisem entalpii swobodnej układu:

$$g = \sum n_i \mu_i = \min \quad (2)$$

przy nałożonych więzach na układ wynikających z bilansu masy układu:

$$\sum A_{ij} \cdot n_i = B_j \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (3)$$

i wyeliminowaniu ujemnych rozwiązań:

$$n_i \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4)$$

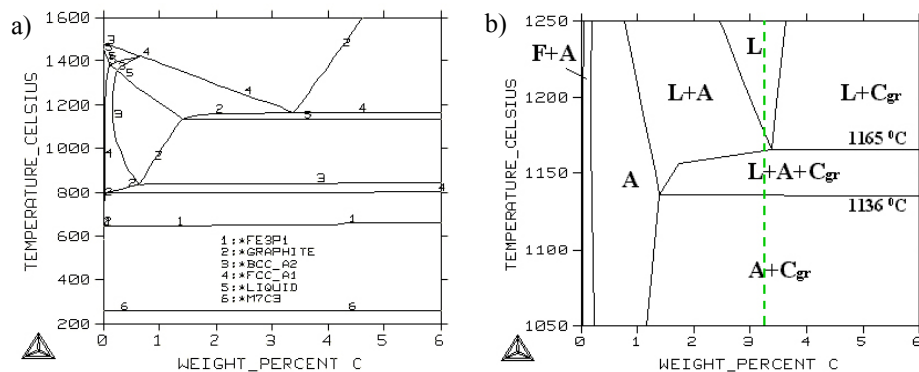
gdzie:  $A_{ij}$  - liczba atomów pierwiastka  $j$  w fazie  $i$ ,  $B_j$  - sumaryczna liczba moli pierwiastka  $j$ .

Graficzną prezentacją wyników obliczeń minimum energii swobodnej układu w szerokim zakresie temperatury i stężeń przy uwzględnieniu koordynat granic międzyfazowych jest wykres równowagi.

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie praktycznego wykorzystania pakietu programów do obliczeń termodynamicznych ThermoCalc [2] na przykładzie wybranych stopów odlewniczych.

## 1. OBLICZANIE RÓWNOWAGI W MODULE POLY\_3

Podstawowym programem pakietu ThermoCalc jest moduł obliczeniowy POL\_3 wykorzystujący, dla najpopularniejszych stopów metali, bazę danych termodynamicznych SSOL. Do opisu roztworów metalicznych stosowany jest model roztworów regularnych i subregularnych przy uwzględnieniu aproksymacji Redlicha-Kistera-Mugluena. W algorytmie obliczeń jako dane wejściowe należy wprowadzić: parametry procesu ( $T$ ,  $p$ ), początkowy skład chemiczny stopu oraz listę wszystkich faz mogących wystąpić w roztworze. W efekcie obliczeń wyznaczany jest skład fazowy stopu, udział wagowy poszczególnych faz oraz ich skład chemiczny. Przykładowe wyniki obliczeń dla żeliwa sferoidalnego ferrytycznego o składzie 3,2% C, 3% Si, 0,3% Mn, 0,1% P, 0,05% Mg przedstawiono na rys. 1 i 2 oraz w tabeli 1.



Rys. 1. Wykresy fazowe żeliwa sferoidalnego ferrytycznego o składzie 3,2%C, 3%Si, 0,3%Mn, 0,1%P, 0,05%Mg: a) w zakresie temperatur 200-1600 °C, b) w zakresie temperatur 1050-1250 °C

Fig. 1. Phase diagrams of nodular ferritic cast iron: 3.2%C, 3%Si, 0.3%Mn, 0.1%P, 0.05%Mg: a) over the temperature range 200-1600°C, b) over the temperature range 1050-1250°C

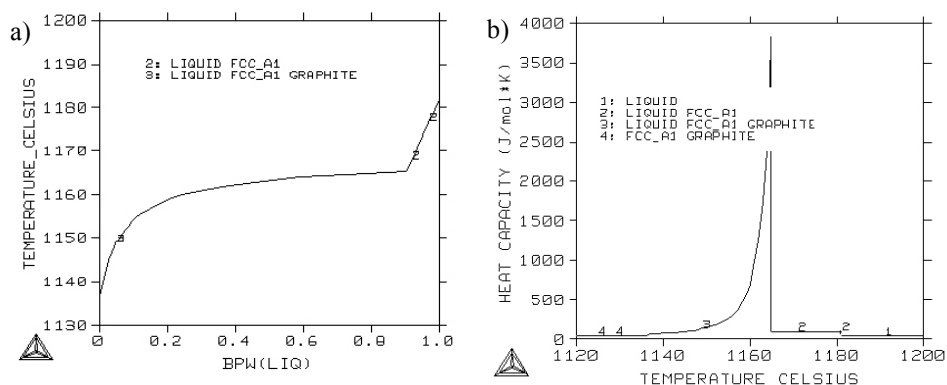
Tabela 1. Skład fazowy żeliwa 3,2% C, 3% Si, 0,3% Mn, 0,1% P, 0,05% Mg

Table 1. Phase composition of cast iron containing 3.2%C, 3%Si, 0.3%Mn, 0.1%P, 0.05%Mg

Faza	Skład chemiczny %						Udział wagowy %
	Fe	Si	C	Mn	P	Mg	
FCC_A1 – ferryt	96,8	3,1	-	-	-	0,6	95,85
Grafit	-	-	100	-	-	-	3,17
Fe3P1	84,4	-	-	-	15,6	-	0,64
M7C3 - węglik	1,8	-	8,6	89,6	-	-	0,34

Rysunek 1 przedstawia przekrój pionowy wykresu równowagi układu Fe-C-Si-Mn-P-Mg dla stałej zawartości Si, P, Mn oraz Mg. Oddziaływanie głównego pierwiastka stopowego Si, na układ Fe-C ujawnia się poprzez zmiany w położeniu charakterystycz-

nych linii przemian fazowych oraz linii określających rozpuszczalność węgla w austenicie i ferrycie.

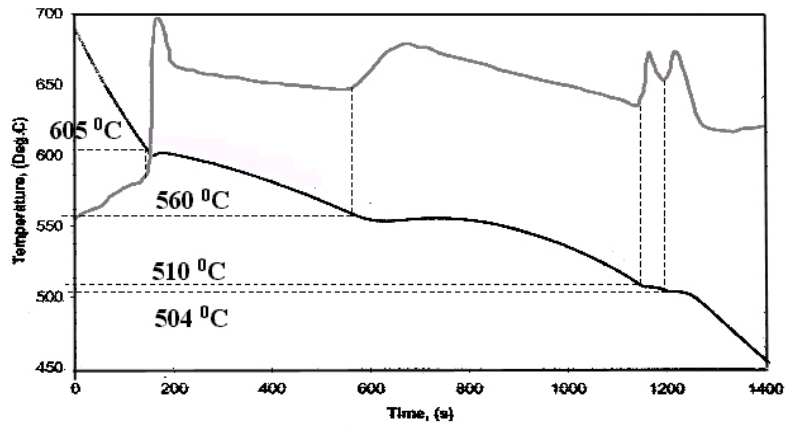


Rys. 2. Żeliwo sferoidalnego ferrytycznego (3,2% C, 3% Si, 0,3% Mn, 0,1% P, 0,05% Mg): a) równowagowa krzywa krzepnięcia, b) spektralne ciepło krzepnięcia  
 Fig. 2. Nodular ferritic cast iron (3.2%C, 3%Si, 0.3%Mn, 0.1%P, 0.05%Mg): a) equilibrium solidification curve, b) spectral heat of solidification

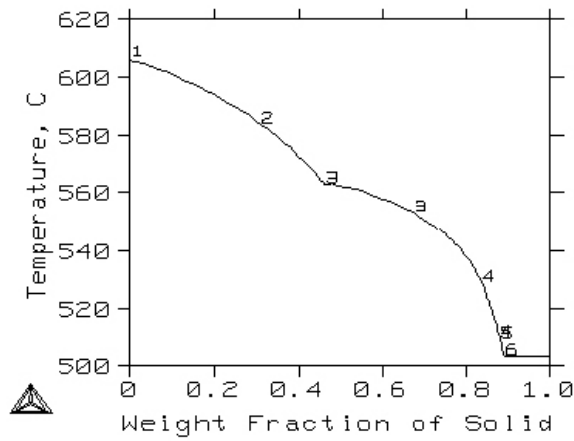
Dla odlewnika szczególnie istotne są informacje dotyczące procesu krzepnięcia żeliwa. Na podstawie obliczeń równowagowych można stwierdzić, że: temperatura początku krzepnięcia analizowanego żeliwa wynosi 1182°C, z fazy ciekłej jako pierwsze wydzielają się kryształy austenitu w ilości 11% wag., eutektyka grafitowa krzepnie w zakresie temperatur 1136-1165 °C, maksymalna rozpuszczalność węgla w austenicie osiąga wartość 1,46%. Równowagowy przebieg krzepnięcia zilustrowano na rys. 2a. ThermoCalc dostarcza również cennych danych termofizycznych szczególnie  $C_p$  i  $H$  (ciepło właściwe i entalpia), które mogą być wykorzystywane przy obliczaniu kinetyki krzepnięcia i stygnięcia odlewu. Przykładowy wykres 2b ilustruje zmianę pojemności cieplnej żeliwa w funkcji temperatury.

### 3. SYMULACJA KRZEPNIĘCIA NIERÓWNOWAGOWEGO

Drugim praktycznym programem pakietu ThermoCalc, z punktu odlewniczego, jest moduł do symulacji krzepnięcia nierównowagowego oparty na modelu Sheil'a. Symulacja wykonywana jest przy założeniach braku gradientu stężenia składnika w cieczy i braku dyfuzji w stanie stałym. Podczas krystalizacji nie zachodzi ujednorodnienie składu chemicznego, w wyniku czego otrzymuje się różne stężenie składnika w każdym punkcie fazy stałej. W rozwiązaniu modelowym przyjmuje się założenie, że ilość składnika odrzuconego przez fazę stałą jest równa zwiększeniu się ilości tego składnika w fazie ciekłej. Wyniki symulacji przeprowadzone w module SHEIL oraz dla porównania rzeczywistą krzywą stygnięcia i krzepnięcia (ATD) komercyjnego stopu aluminium AlSi6Cu4 (6.7% Si, 4.4% Cu, 0.3% Mg, 0.2% Fe) zaprezentowano na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Krzywa stygnięcia i krzepnięcia stopu AlSi6Cu4  
 Fig. 3. Cooling and solidification curve for AlSi6Cu4 alloy



Pkt	Temp. °C	Skład fazowy krzepnącego stopu
1	powyżej 607	ciecz
2	607	ciecz + $\alpha(\text{Al})$
3	563	ciecz + $\alpha(\text{Al})$ + Si
4	547	ciecz + $\alpha(\text{Al})$ + Si + $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$
5	509	ciecz + $\alpha(\text{Al})$ + Si + $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ + $\text{Mg}_2\text{Si}$
6	503	ciecz + $\alpha(\text{Al})$ + Si + $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ + $\text{Mg}_2\text{Si}$ + $\text{Al}_2\text{Cu}$

Rys. 4. Wyniki symulacji krzepnięcia nierównowagowego stopu AlSi6Cu4  
 Fig. 4. Results of simulation for the non-equilibrium solidification of AlSi6Cu4 alloy

Analizując rys. 3 i 4 należy stwierdzić bardzo dużą zgodność symulacji z wynikami eksperymentalnymi. Temperatury krystalizacji poszczególnych faz stopu na krzywej rzeczywistej są jedynie nieco niższe od otrzymanych w wyniku symulacji, ale jest to spowodowane tym, że model Scheil'a nie uwzględnia efektów przechłodzeniowych. W stopie tym występują podwójna eutektyka krzemowa, potrójna eutektyka z  $Mg_2Si$  oraz poczwórna z fazą  $Al_2Cu$ . Interpretacja poszczególnych przemian fazowych na krzywych ATD za pomocą układów równowagi jest dość trudna i często obciążona błędami, ponieważ nie uwzględnia segregacji składników stopowych, która występuje w rzeczywistych warunkach krzepnięcia. Natomiast, symulacja przeprowadzona w module Scheil'a pozwala na prognozowanie składu fazowego stopu w funkcji temperatury przy maksymalnym odchyleniu od stanu równowagi.

#### 4. PODSUMOWANIE

Zaprezentowane programy obliczeniowe pakietu ThermoCalc pozwalają na szybką i precyzyjną analizę procesu krystalizacji stopów o złożonym składzie chemicznym. Ilościowa i jakościowa ocena składu fazowego stopu może być wykonywana dla warunków równowagowych i nierównowagowych. Na podstawie metod Calphad można wyznaczyć temperatury przemian fazowych, skład fazowy stopu, udziału wagowy poszczególnych składników i ich skład chemiczny oraz szereg innych danych, które nie zostały opisane w niniejszym artykule. Pakiet programów do obliczeń termodynamicznych ThermoCalc jest cennym źródłem informacji zarówno dla celów praktycznych jak również prac badawczych.

#### LITERATURA

- [1] J. Szarawara, Termodynamika chemiczna stosowana, WNT, 1997.
- [2] ThermoCalc wersja M - licencja nr A – 991122
- [3] L. Zabdyr, Strategia Calphadu, Teoria i Inżynieria Procesów Metalurgicznych, Kraków 2003

#### THE THERMODYNAMIC ANALYSIS OF CAST ALLOYS BY MEANS OF THE THERMOCALC PROGRAM

##### SUMMARY

A practical application of the ThermoCalc program packet for thermodynamic calculations of cast alloys has been presented. The results and the method of determining the equilibrium phase composition of multi-component alloys has been presented for the exemplary type of nodular cast iron containing 3.2%C, 3%Si, 0.3%Mn, 0.1%P, 0.05%Mg. The possibility of performing the simulation of a non-equilibrium solidification (Scheil model) has been shown taking as an example the AlSi6Cu7 aluminium alloy.

Recenzował: Prof. Zygmunt Nitkiewicz