

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАХОЖДЕНИЯ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Mg-Zn

Аннотация. В статье рассмотрена методология расчета фазовых диаграмм и термодинамических свойств материалов CALPHAD. Моделирование осуществлялось на основе верифицированной базы данных COST 507. Для нахождения равновесного состава используется принцип максимума энергии Гиббса. Приведены расчетные формулы для вычисления однокомпонентных и двухкомпонентных веществ, в том числе энергии Гиббса идеального смешения и избыточной энергии Гиббса. В качестве эталона равновесного состава термодинамической системы Mg-Zn приведена фазовая диаграмма системы магний-цинк, полученная в программном обеспечении OpenCalphad. Расчеты данной системы выполнены в программе Microsoft Excel. Приведены расчетные формулы для целевой функции оптимизатора «Поиск решения» и заданы ограничения, учитывающие баланс сохранения массы. Проведена оценка модели путем сравнения результатов с результатами, полученными в программе OpenCalphad.

Ключевые слова: энергия Гиббса, равновесный состав, CALPHAD, термодинамика, моделирование.

Abstract. The article discusses the methodology for calculating phase diagrams and thermodynamic properties of CALPHAD materials. The simulation was carried out on the basis of the verified COST 507 database. To find the equilibrium composition, the principle of maximum Gibbs energy is used. Calculation formulas are given for calculating one-component and two-component substances, including the Gibbs energy of ideal mixing and excess Gibbs energy. As a standard for the equilibrium composition of the thermodynamic magnesium-zinc (Mg-Zn) system, the phase diagram of the magnesium-zinc system obtained in the OpenCalphad software is given. Calculations of this system were performed in Microsoft Excel. Calculation formulas for the objective function of the optimizer "Search for a solution" are given and restrictions are specified that take into account the balance of mass conservation. The model was evaluated by comparing the results with the results obtained in the OpenCalphad program.

Key words: Gibbs energy, equilibrium composition, CALPHAD, thermodynamics, modeling.

CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) – методология, используемая для расчета фазовых диаграмм и термодинамических свойств материалов. Эта методология основывается на принципах термодинамики и использует экспериментальные данные для описания взаимодействий между химическими элементами и фазами в материале, что позволяет предсказывать поведение материалов при различных температурах и составах, а также оптимизировать их свойства для конкретных применений.

Пользователь вводит температуру и состав химических веществ и получает для них равновесный состав продуктов реакции с помощью методологии CALPHAD. Варьируя входными параметрами, пользователь получает требуемый состав продуктов реакции.

Моделирование данных процессов позволяет получить состав продуктов реакции, сокращая тем самым количество физических экспериментов над веществами. Для расчета используется методология CALPHAD, в основе которой лежит принцип нахождения максимум изменения энергии Гиббса.

Энергия Гиббса, также известная как потенциал Гиббса, представляет собой величину, которая демонстрирует изменение энергии во время химической реакции. Это позволяет определить, может ли химическая реакция происходить в принципе.

Энергия Гиббса однокомпонентного вещества представлена в виде полиномиальной функции [1]:

$$G^{ref} = k_0 + k_1 \cdot T + k_{\ln(k)} \cdot T \cdot \ln(T) + k_2 \cdot T^2 + k_3 \cdot T^3 + k_{-1} \cdot T^{-1} + k_7 \cdot T^7 + k_{-9} \cdot T^{-9}, \quad (1)$$

где $k_0, k_1, k_{\ln(k)}, k_2, k_3, k_{-1}, k_7, k_{-9}$ – коэффициенты полинома; T – температура реакции, K .

Энергия Гиббса бинарной смеси, которая является смесью двух компонентов, может быть определена путем вычисления суммы энергии Гиббса чистых компонентов и изменения свободной энергии, вызванного смешиванием. Формула для вычисления энергии Гиббса для идеальных бинарных систем представлена в виде уравнения (2):

$$G_m = G^{ref} + G^{mix_{ideal}}, \quad (2)$$

$$G^{ref} = \sum_{i=1}^N x_i G_i^{ref} \quad (3)$$

$$G^{mix_{ideal}} = RT \cdot \left(x_1 \cdot \ln \frac{x_1}{x_1 + x_2} + x_2 \cdot \ln \frac{x_2}{x_1 + x_2} \right) = RT \cdot \left(\sum_{i=1}^2 x_i \cdot \ln \frac{x_i}{\sum_{i=1}^2 x_i} \right), \quad (4)$$

где G_i^{ref} – энергия Гиббса для i вещества, Дж;

x_i – количество моль i вещества;

$G^{mix_{ideal}}$ – энергия Гиббса для идеального смешения, Дж;

$R = 8,314462618$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная;

T – температура реакции, K .

Для определения значения изменения энергии Гиббса для двухкомпонентных неидеальных растворов используется следующая формула:

$$G_m = G^{ref} + G^{mix_{ideal}} + G^{mix_{excess}}, \quad (5)$$

где $G^{mix_{excess}}$ – энергия Гиббса попарного химическая взаимодействия, принимающий вид полинома Редли-Кистера:

$$G^{mix_{excess}} = x_1 \cdot x_2 \cdot (L_0 + L_1(x_1 - x_2) + L_2(x_1 - x_2)^2 + L_3(x_1 - x_2)^3 + \dots + L_N(x_1 - x_2)^N), \quad (6)$$

при условии $x_1 + x_2 = 1$.

Общий вид уравнения (6) представлен в виде уравнения (7):

$$G^{mix_{excess}} = \frac{x_1 \cdot x_2}{x_1 + x_2} \cdot \sum_{i=0}^N \frac{L_i (x_1 - x_2)^i}{x_1 + x_2} \quad (7)$$

где L_i – коэффициенты полинома Редли-Кистера.

OpenCalphad представляет собой программное обеспечение для термодинамических расчетов и моделирования материалов и включает в себя термодинамические базы данных, вычислительный модуль и графический интерфейс пользователя [2].

Термодинамические базы данных представляют собой сбор экспериментальных данных и параметров моделей, используемых для описания термодинамических свойств различных материалов, отраженные в работах [1; 3]. Расчетный движок использует эти базы данных для вычисления фазовых равновесий и фазовых диаграмм, а графический интерфейс пользователя предоставит пользователям удобный интерфейс для взаимодействия с расчетным движком и визуализации результатов.

С помощью данного программного обеспечения была построена фазовая диаграмма системы магний-цинк (Mg-Zn), которая представлена на рисунке 1.

Из фазовой диаграммы следует, данная система имеет следующие состояния: жидкое (liquid), кристаллическая структура HCP-A3, Mg_1Zn_1 , Mg_2Zn_{11} , Mg_2Zn_3 , Mg_7Zn_3 , $MgZn_2$.

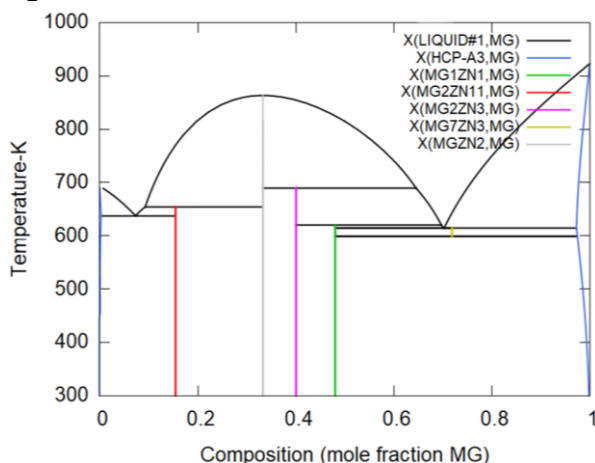


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы магний-цинк

В термодинамической базе данных по сплавам легких металлов (COST 507), приводятся формулы, по которым рассчитываются данные состояния [1]. На основе выше приведенных формул и теории была выполнена программная реализация моделирования продуктов реакции магния и цинка с учетом ограничений в Microsoft Excel, представленная на рисунке 2. Реализация хранит все одинарные и попарные взаимодействия.

Исходные данные										
	Mg	Mg (LIQUID)	Zn	Zn (LIQUID)	Mg2Zn11	Mg2Zn3	Mg7Zn3	Mg12Zn13	MgZn2	Сумма
ZN	0	0	1	1	11	3	20	13	2	51,0
MG	1	1	0	0	2	2	51	12	1	70,0
	-22658,7	-19760,8	-28062,7	-27091,3	-31888,4	-34712,2	-28394,9	-33141,1	-35822,7	-261532,8
Коэффициенты реакции										
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	0,000000	0,000000	1,000000	1,000000	0,846154	0,600000	0,281690	0,520000	0,666667	4,91451
	1,000000	1,000000	0,000000	0,000000	0,153846	0,400000	0,718310	0,480000	0,333333	4,08549
	-22658,7	-19760,8	-28062,7	-27091,3	-31888,413	-34712,170	-28394,916	-33141,107	-35822,700	-261532,8
										Итого
										-283313,86
HCP		LIQUID, MG, ZN								
HCP 0	HCP 1	0	1	2			Градус	Моль цинк (Zn)	0,666666667	
2973,876	992,42	-18872,93091	4385,906	-1673,28			600	Моль магний (Mg)	0,333333333	
GidHCP	-6915,775586	GidLIQ	-6915,775586			Все коэффициенты 1 (Исходное состояние)				
GxsHCP	1486,938	GxsLIQ	-9436,465454							

Рис. 2. Программная реализация взаимодействия продуктов реакции магний-цинк в Microsoft Excel

В таблицах «Исходные данные», «НСР» и «LIQUID, MG, ZN» хранятся коэффициенты модели каждого состояния. Эти коэффициенты используются для расчета энергии Гиббса на основе заданной температуры и молей одного вещества (второе автоматически считается, так как сумма молей веществ равна 1). Коэффициенты реакции отвечают за количество веществ продуктов реакции с учетом материального баланса.

Кнопка «Все коэффициенты 1» возвращает все коэффициенты в исходное состояние. С помощью оптимизатора «Поиск решения» оптимизируется функция (8), отвечающая за продукты реакции магния и цинка с учетом ограничений (9, 10) в Microsoft Excel.

$$G_m = G_{Mg} \cdot x_{Mg} + G_{Mg(LIQUID)} \cdot x_{Mg(LIQUID)} + G_{Zn} \cdot x_{Zn} + G_{Zn(LIQUID)} \cdot x_{Zn(LIQUID)} + \\ + G_{Mg_2Zn_{11}} \cdot x_{Mg_2Zn_{11}} + G_{Mg_2Zn_3} \cdot x_{Mg_2Zn_3} + G_{Mg_7Zn_3} \cdot x_{Mg_7Zn_3} + \\ + G_{Mg_{12}Zn_{13}} \cdot x_{Mg_{12}Zn_{13}} + G_{MgZn_2} \cdot x_{MgZn_2} + G_{НСР}^{id} + G_{НСР}^{xs} + G_{LIQ}^{id} + G_{LIQ}^{xs} \quad (8)$$

при ограничениях:

$$x_{Mg} = x_{Mg} + x_{Mg(LIQUID)} + x_{Mg_2Zn_{11}} + x_{Mg_2Zn_3} + x_{Mg_7Zn_3} + x_{Mg_{12}Zn_{13}} + x_{MgZn_2} \quad (9)$$

$$x_{Zn} = x_{Zn} + x_{Zn(LIQUID)} + x_{Mg_2Zn_{11}} + x_{Mg_2Zn_3} + x_{Mg_7Zn_3} + x_{Mg_{12}Zn_{13}} + x_{MgZn_2} \quad (10)$$

В таблице 1 представлены результаты экспериментов при изменении двух входных параметров: 1) количества молей магния в диапазоне 0,1 – 0,9 моль с шагом в 0,1 моль и 2) температуры в диапазоне 500 – 1000 К с шагом в 100 К.

Таблица 1

Результаты экспериментов, полученные с помощью оптимизатора «Поиск решения»

		Температура, К					
		500	600	700	800	900	1000
Количество вещества Mg, моль	0,1	-24988,46	-30552,16	-37268,67	-44972,43	-53143,02	-61729,92
	0,2	-27538,55	-32900,09	-39052,81	-46228,14	-54306,26	-62869,92
	0,3	-29910,14	-35092,05	-40827,93	-47138,22	-54530,37	-63026,01
	0,4	-29664,33	-34712,17	-40264,56	-46563,64	-54042,47	-62442,61
	0,5	-27723,75	-32742,79	-38529,61	-45246,74	-52977,02	-61262,91
	0,6	-25748,57	-30751,10	-36795,60	-43796,72	-51418,24	-59576,12
	0,7	-23773,61	-28759,56	-34969,89	-41907,18	-49408,26	-57426,42
	0,8	-21798,65	-26767,61	-32744,36	-39557,39	-46939,00	-54804,02
	0,9	-19826,81	-24774,87	-30436,67	-36739,80	-43909,70	-51597,90

На рисунке 3 представлены значения абсолютной погрешности между результатами программы OpenCalphad и полученных вычислений в Microsoft Excel.

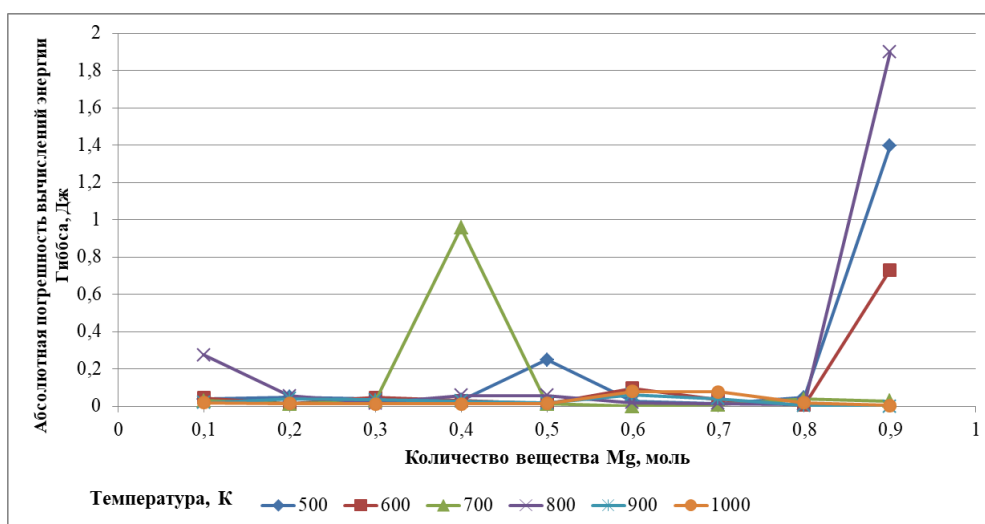


Рис. 3. Абсолютная погрешность вычислений

На основе приведенных формул и ограничений можно находить равновесные составы других веществ. Для системы магний-цинк абсолютная погрешность не превысила 2 Дж, а относительная погрешность составила 0,007 %.

Список использованных источников

1. COST 507. Definition of thermochemical and thermophysical properties to provide a database for the development of new light alloys. Thermochemical database for light metal alloys. Volume 2 / Edited by Ansara, A. T. Dinsdale, M. H. Rand. – July 1998. – EUR 18499 EN.
2. What is OpenCalphad? [Электронный ресурс] – URL: <https://www.opencalphad.com/> (дата обращения 09.04.2024).
3. Saunders N., Miodownik A. P. (ed.). CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide. – Elsevier, 1998.

УДК 004.422.81:62-976

Е. Н. Кормина, В. А. Гольцев

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ПРОДУКТА ДЛЯ РАСЧЕТА ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЫМОТВОДЯЩИХ ТРАСС

Аннотация. В данной статье представлено описание программного продукта, основной функцией которого является расчет газодинамического сопротивления дымоотводящих трасс. В статье рассмотрены способы расчёта сопротивлений, возникающих на пути движения дымовых газов, а также представлены математические формулы, лежащие в основе программы. Программа разработана с целью автоматизации процесса расчетов и упрощения