



A Ga-Bi monotektikus rendszer optimalizálása és felületi fázisátalakulásának modellezése

Készítette:
Végh Ádám

Konzulensek:
Mekler Csaba
laborvezető, csoportvezető helyettes (BAY-LOGI)
Dr. Kaptay György
egyetemi tanár, tudományos igh., csoportvezető (BAY-LOGI)

Nanotechnológiai Intézeti Kihelyezett Tanszék

2011

Tartalomjegyzék

Bevezető.....	3
1. Kétalkotós monotektikus rendszerek.....	4
1.1. A fázisdiagramokról általában	4
1.2. Monotektikus ötvözetek.....	5
1.3. A IV. főtétele	6
2. A felületi fázisátalakulás (SPT)	9
2.1. A felületi fázisátalakulás termodinamikai háttere	10
2.2. A felületi fázisátalakulás jelentősége.....	14
2.3. A felületi fázisátalakulás modellezése	16
2.4. A Ga-Bi monotektikus rendszer SPT-vonalának kiszámítása	18
3. Fázisdiagramok optimalizálása.....	21
3.1. Mi az optimalizálás?.....	21
3.2. Az optimalizálás matematikai megfogalmazása.....	21
3.3. Az optimalizálási feladat megoldása – a Solver	24
3.4. Az eredmények összehasonlítása a kísérleti adatokkal	32
Összefoglalás.....	34
Irodalomjegyzék	35

Bevezető

A monotektikus rendszerekkel foglalkozó kutatások az utóbbi években meglehetősen növekedtek. Ennek egyik legfőbb oka a különleges tulajdonságaikban rejlik, amit az ipar nagy előszeretettel használ fel különböző célokra pl. csapágyfémként vagy nagyhőmérsékletű szupravezetőként. Ennek eléréséhez viszont előbb a két egymásban nem oldódó folyadékból (fémek esetén olvadékból) egy stabil emulziót kell készíteni, ami annál jobb tulajdonságokkal fog rendelkezni, minél kisebb és homogénebb az diszpergált fázis cseppjeinek méretei. Ezeknek a nagyhőmérsékletű emulzióknak az előállítására és vizsgálatára Dr. Budai István vállalkozott a PhD disszertációjában [1]. A másik ok, amiért a monotektikus rendszerek előtérbe kerültek, hogy ezen rendszerek fázisdiagramján egy új egyensúlyi vonal található, amit eddig még nem tüntettek fel azokon. Ez az egyensúlyi vonal a felületi fázisátalakulás (SPT: Surface Phase Transition) vonala, amit már 1977-ben Chan is megfigyelt [2], de az SPT-vonalnak egyenleteken alapuló számítását csak 2005-ben Dr. Kaptay György publikálta [3]. Jelen dolgozatom egyik fő célja, hogy bemutassam a felületi fázisátalakulás termodinamikai hátterét - külön kitérve a termodinamika IV. főtételeire, amit szintén Dr. Kaptay György publikált [4] - és a Ga-Bi monotektikus rendszer SPT-vonalát kalkuláló program működését és az általa számított eredményeket.

Meglepő az a felfedezés, hogy ennek a természeti jelenségnek is van - akár az iparban is felhasználható – jelentősége, pedig a felületi fázisátalakulás nem más, mint egy néhány nanométer vastagságú folyadék- vagy olvadékréteg kialakulása egy más összetételű térfogati folyadék- vagy olvadékfázis felületén. Ez a nanoréteg pedig képes minőségileg megváltoztatni a felületi feszültség hőmérsékleti koefficiensét hőmérséklet-gradiens hatására, amit felhasználhatunk hegesztéseknél. Azt, hogy hogyan tudja befolyásolni ez a nanoréteg a hegesztési varratot, szintén bemutatom a dolgozatomban.

Természetesen egy ilyen dolgozatban kísérleti adatokra is támaszkodni kell, azonban nem szabad szem elől téveszteni azt a tényt, hogy ezeknek a mérési adatoknak vannak kisebb-nagyobb pontatlanságai és bizonytalanságai. Ezek kiszűrése sajnos nem egyszerű feladat, de van rá módszer: az optimalizálás. A dolgozatom utolsó célja az, hogy bemutassam, mi az optimalizálás célja, matematikai háttere és hogy hogyan tudunk az optimalizálás segítségével termodinamikai adatokat nyerni, amiket fel is fogok használni az SPT-vonal pontosabb kiszámításához.

1. Kétalkotós monotektikus rendszerek

1.1. A fázisdiagramokról általában

Először is kezdjük azzal, mit mutat meg egy fázisdiagram, illetve a kísérleti adatokból hogyan lehet ezeket elkészíteni.

Egy kétalkotós fázisdiagramon összesen két tengelyt látunk feltüntetve: az x-tengely irányában az egyik komponens tömeg- vagy móltörtje (az előbbi inkább az iparban, míg az utóbbit inkább a tudományos életben használják), míg az y-tengely irányában a hőmérséklet látható. Ezek az ún. állapotjelzők, melyek meghatározzák egy adott rendszer állapotát. A nyomást azért nem szoktuk feltüntetni szilárd illetve folyékony halmazállapotot tartalmazó rendszereknél, mert 100 bar alatt elhanyagolhatóan kicsi befolyással hat mind a szilárd, mind a folyékony állapotokra [5]. A gáz illetve gőz halmazállapotú anyagoknál azonban már más a helyzet: itt 100 bar alatt is változik a gőz vagy gáz Gibbs-energiája, ezért itt azt is fel kell tüntetni, hogy az adott állapot mekkora nyomáson létezik. Fontos megemlíteni a Gibbs-féle fázisszabályt, ami kimondja, hogy minden egyensúlyi rendszerben maximum annyi fázis lehet jelen, mint ahány komponens van a rendszerben plusz 2:

$$F_{max} = K + 2 \quad (1.1)$$

Ezt gyakran így is szokták írni:

$$F + Sz = K + 2 \quad (1.2)$$

ahol Sz a szabadsági fokok száma, mely megmutatja, hogy a rendszerben mennyi az egymástól függetlenül megváltoztatható állapotváltozó száma.

Azonban itt a nyomás is szerepel, csak „el van rejtve” a 2-esben. Kondenzált rendszerek fázisdiagramjainak számításánál viszont - ahogy az előbb említettem - a nyomás hatását elhanyagoljuk, ezért inkább az ún. redukált fázisszabályt alkalmazzuk:

$$F_{max} = K + 1 \quad (1.3)$$

A fázisdiagramokat kísérleti adatokból háromféleképpen lehet elkészíteni [5]. Az első módszer az egyensúlyi kísérleteken alapul. Ezeknél a kísérleteknél azt vizsgálják, mérik, hogy adott állapotváltozó mellett kvázi végtelen idő múlva mi lesz az egyensúlyi állapot. Magyarul megvárják azt az állapotot, amelynél már a mérni kívánt adatok már számottevően nem változnak.

A másik lehetséges módszer az, hogy felveszik a rendszer hűlési vagy fűtési görbéit, azaz a rendszer természetes hűlését vagy fűtését követő hőmérsékletet figyelik az idő függvényében. Homogén egykomponensű anyag esetében ezen a függvényen két töréspont

jelenik meg: egyik a forrás-, másik az olvadáspontnál. Többalkotós rendszereknél viszont az összetétel is befolyásolja a függvény lefutását, megfigyelhetjük a túlhűlés vagy túlfűtés jelenségét, az exoterm és endoterm reakciókat, illetve azok hatását hőmérsékletre, így az átalakulási hőmérsékletek koncentrációfüggését könnyen el lehet készíteni.

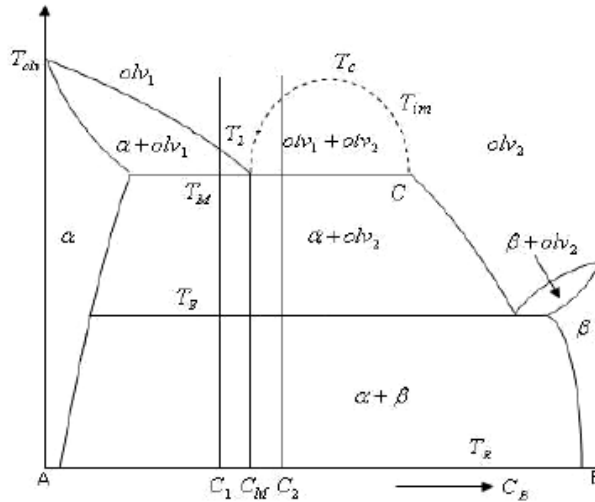
A harmadik módszer az ún. termodinamikai mérések. Ezeknél a méréseknél a hőkapacitást, az entalpiaváltozást, az entrópiaváltozást (csak közvetve a hőkapacitásból), aktivitást, egy szóval egy adott anyag Gibbs-energiájának komponenseit méri meg legtöbbször kalorimetriás, elektromotoros erő, kémiai egyensúlyi vagy gőznyomás-mérésekből.

1.2. Monotektikus ötvözetek

A kétalkotós monotektikus ötvözetek olyan rendszerek, melyekben a komponensek még folyadék (ill. olvadék) állapotukban sem oldják egymást egy meghatározott kritikus hőmérséklet alatt. Ennek az az oka, hogy a két komponens taszítja egymást, amit a komponensek eltérő elektronszerkezete okoz. Ebben az esetben a párkölcsönhatási energiaváltozás pozitív értékű [5], azaz:

$$\Omega_l = H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) > 0 \quad (1.4)$$

ahol Ω_l a párkölcsönhatási energiaváltozás folyadék-, ill. olvadékfázisban (mértékegysége: J/mol), H_{xy} pedig az X és Y komponensek közötti párkölcsönhatási energia (mértékegysége: J/mol). Ez a taszítás természetesen egy bizonyos hőmérséklet felett megszűnik (1.1. ábra, T_c hőmérséklet), mivel a kölcsönhatások a hőmérséklet növelésével csökkennek és elvben végtelen nagy hőmérsékletnél Ω_l a 0-hoz tart. Ez következik a IV. főtételeből [1], amit a következő alfejezetben fogok részletesebben kifejteni. Az 1.1. ábrán találunk egy kitüntetett összetételt (C_M), ami a monotektikus hőmérséklet felet egyetlen fázissá, méghozzá bizonyos összetételű folyadékká olvad meg. Ezt nevezzük monotektikus pontnak. Ha a monotektikus hőmérsékleten alkalmazzuk rá a Gibbs-féle fázisszabályt, akkor azt kapjuk, hogy a szabadsági fokok száma 0, azaz a monotektikum ezen a ponton állandó hőmérsékleten olvad meg.



1. ábra. Egy kétalkotós monotektikus ötvözet [6]

1.3. A IV. főtétel

A termodinamikában eddig (pontosabban 2004-ig) összesen 3 különböző főtételről tudtunk, ami az eddig tapasztalt fizikai és kémiai jelenségekre egyformán igaz és ezeket a tapasztalati tényeket törvényszerűen fogalmazza meg. Ezeket az állításokat bebizonyítani teljes mértékig nem lehet, mert egyrésztől minden egyes természeti jelenségről külön-külön be kellene bizonyítani, hogy az adott főtétel rá is érvényes, másrészt pedig van olyan főtétel, aminek kísérleti körülményei elérhetetlenek (pl. a III. főtétel). Ezért is nevezzük ezeket a tételeket főtételnek, mert csak elfogadni tudjuk őket, bebizonyítani őket teljesen soha.

A IV. főtétel kimondása előtt nézzük meg, mi vezetett e természeti törvény felfedezéséhez. Vegyünk egy kétkomponensű reális oldatot. Ebben az oldatban az oldódást kísérő többlet (excess) Gibbs-energiát felírhatjuk

$$\Delta G_{\phi}^E = \Delta H_{\phi} - T \Delta S_{\phi}^E \quad (1.5)$$

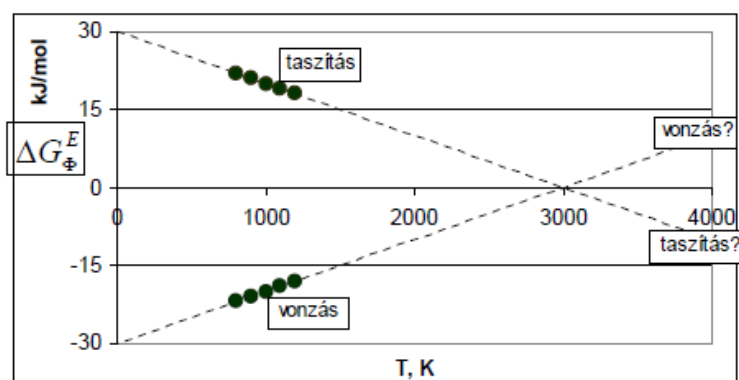
alakban, ahol ΔG_{ϕ}^E a ϕ fázis oldódási többlet Gibbs-energiája, ΔH_{ϕ} a ϕ fázis oldódási entalpiaváltozása és ΔS_{ϕ}^E a ϕ fázis oldódási többlet entrópia változása jouleban, valamint a T a rendszer hőmérséklete kelvinben mérve. Elsőként Lupis és Elliot fedezték fel azt az összefüggést, hogy szilárd és folyékony fémes rendszereknél ΔH_{ϕ} és ΔS_{ϕ}^E előjele azonos, továbbá azt, hogy az oldódási többlet entrópia-változás kifejezhető a

$$\Delta S_{\phi}^E \cong \frac{\Delta H_{\phi}}{\tau_S} \quad (1.6)$$

közelítő egyenlettel [7], ahol $\tau_S = 3000$ K. Ha ezt behelyettesítjük az 1.5 egyenletbe, akkor a

$$\Delta G_{\phi}^E = \Delta H_{\phi} \left(1 - \frac{T}{\tau_S}\right) \quad (1.7)$$

összefüggést kapjuk, amit ha koordináta-rendszerben ábrázolunk, akkor egy – attól függően, hogy a ΔH_{ϕ} pozitív vagy negatív értékű – negatív vagy pozitív meredekségű egyenest kapunk, amit az 1.2. ábra mutat. Ha a ΔH_{ϕ} pozitív értékű, akkor ΔG_{ϕ}^E 3000 K alatt szintén pozitív értékű lesz, azaz az oldatban lévő komponensek egymást taszítani fogják, ha pedig ΔH_{ϕ} negatív értékű, akkor ΔG_{ϕ}^E 3000 K alatt szintén negatív értékű, tehát a komponensek most vonzani fogják egymást.



1.2. ábra. Két oldat többlet Gibbs-energiájának hőmérsékletfüggése. A pontok mért értékeket jelölnek [5]

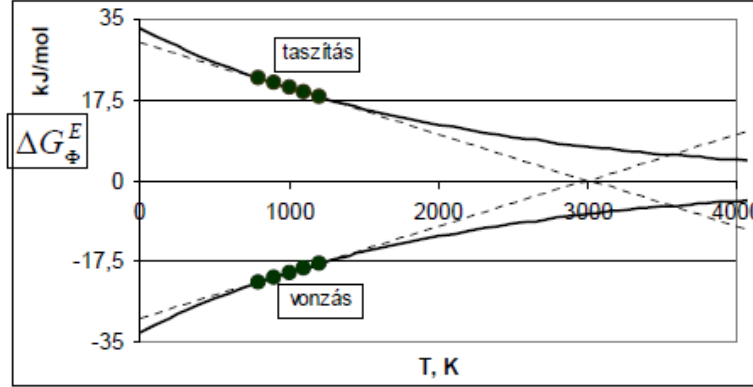
Az 1.2. ábrán az is látszik, hogy a $\tau_S = 3000$ K miert speciális hőmérséklet. E hőmérséklet felett ugyanis az oldódási többlet Gibbs-energia előjelet vált, ezzel az atomi kölcsönhatások is megfordulnak. Az a kérdés, hogy ezt miért történne meg? Az eddig egymást vonzó (vagy taszító) komponensek a hőmérséklet növelésével miért kezdik el egymást taszítani (vagy vonzani)? Mérnöki szemmel nézve ez eléggé logikátlanak tűnik. Ennek oka pedig az, hogy a ΔH_{ϕ} értékét (ezzel együtt ΔS_{ϕ}^E értékét is) a hőmérséklettől függetlennek tekintettük, ami csak szűk hőmérsékleti tartományban való számításkor ad közelítőleg helyes eredményeket. Ezt a hibás extrapolációt sajnos sok helyen használják az irodalomban, aminek következtében hibás eredményeket kapnak (lásd pl. a Calphad-műhibát [9]). Logikusabb lenne egy olyan extrapolációt felírni, amiben a hőmérséklet növelésével a kölcsönhatások csak gyengülnek, hiszen az intenzívebb atomi mozgások miatt a komponensek egyre távolabbra kerülnek egymástól, így az atomi kölcsönhatások erőssége is fokozatosan gyengül és közelít a 0-hoz. Matematikailag ez így fogalmazható meg [5]:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \Delta G_{\phi}^E = 0 \quad (1.8)$$

A helyes extrapoláció így [5]:

$$\Delta G_{\phi}^E = \Delta H_{\phi; 0K} e^{-\frac{T}{\tau_{\phi}}} \quad (1.9)$$

ahol $\Delta H_{\phi; 0K}$ a ϕ fázis oldódási entalpiaváltozása 0 kelvinen, τ_{ϕ} pedig a ϕ fázisra jellemző hőmérséklet szintén kelvinben (lásd az 1.3 ábrát).



1.3. ábra. Két oldat többlet Gibbs-energiájának hőmérsékletfüggése a IV. főtéttel számítva (vastag vonal). A pontok mért értékeket jelölnék [5]

Ha a kétkomponensű oldat integrális többlet Gibbs-energiájának hőmérséklet-függését csak bonyolultabb egyenletekkel lehet reprodukálni, akkor használhatjuk a Redlich-Kister-polinomot [6]:

$$\Delta G_{\phi}^E = x_{B(\phi)}(1 - x_{B(\phi)}) \sum_{i=1}^n L_{\phi,i} (1 - 2x_{B(\phi)})^i \quad (1.10)$$

ahol $x_{B(\phi)}$ a B komponens móltörtje a ϕ fázisban, $L_{\phi,i}$ pedig a ϕ fázis i -edik kölcsönhatási energiája (mértékegysége: J/mol). Az irodalomban számos helyen a kölcsönhatási energiák hőmérséklet-függését lineáris egyenlettel írják le, ami az előbb említettek miatt ellentmond a IV. főtétnak, viszont alacsonyabb hőmérsékleti tartományokban jól reprodukálja a kísérleti adatokat:

$$L_{\phi,i} = h_{\phi,i} \left(1 - \frac{T}{\tau_{\phi,i}} \right) \quad (1.11)$$

ahol a $h_{\phi,i}$ és a $\tau_{\phi,i}$ paraméterek az 1.7 egyenlet paramétereirehöz hasonló jelentésűek. Az 1.11 egyenlet a IV. főtétnak eleget tevő helyes extrapolációja [5]:

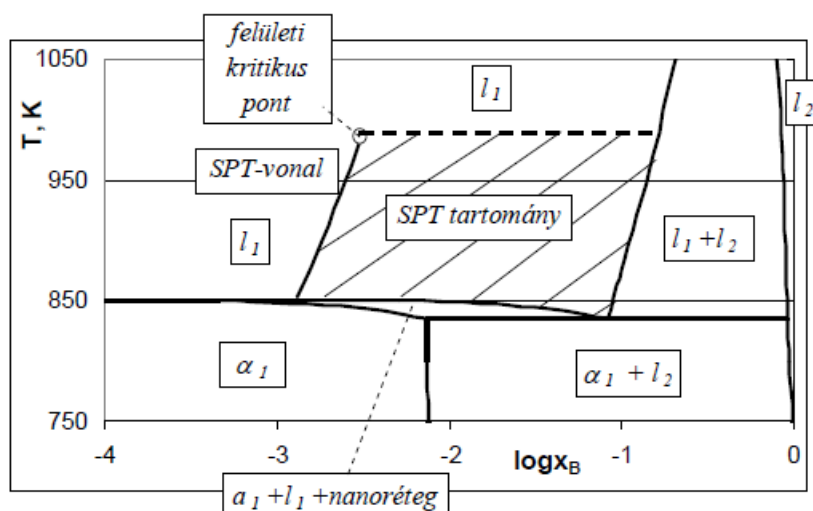
$$L_{\phi,i} = h_{\phi,i} e^{-\frac{T}{\tau_{\phi,i}}} \quad (1.12)$$

A IV. főtétel tehát kimondva [5]: „Minden reális oldat (konstans nyomáson és összetétel mellett) a hőmérséklet növelésével az ideális állapot felé tart, amit azonban csak aszimptotikusan, a végtelen hőmérsékleten ér el.” Ez az állítás azért főtétel, mert ugyanúgy

nem bizonyítható, mint az előzőek, de magasabb hőmérsékleten végzett kísérleti adatok igazolják helyességét. Ezek ellenére a felületi fázisátalakulás modellezésénél a IV. főtétele nem alkalmaztam, mert egyrészt viszonylag alacsony hőmérsékleten kellett számításokat végezni (500 K körül, ami jóval kisebb a 3000 K körüli értékektől), így a lineáris extrapoláció is elegendő, másrészt a termodinamikai számításokat és az optimalizálást is megnehezítette volna, viszont fontosnak tartom megemlíteni, hiszen a magasabb hőmérsékletű számításoknál fontos az ismerete.

2. A felületi fázisátalakulás (SPT)

Az egyensúlyi kétalkotós monotektikus rendszereknél van még egy vonal, amit eddig még nem tüntettek fel a fázisdiagramokon. Ez az ún. felületi fázisátalakulási vonal [5] (rövidebben SPT-vonal, lásd a 2.1. ábrát). Kialakulásának az a feltétele, hogy egyrészt a két komponens egymást erősen taszítsa, másrészt pedig az egyes komponensek felületi feszültségeinek különbsége nagy legyen, azaz az egyik komponens viselkedjen felületaktív komponensként. Ekkor egy bizonyos koncentrációnál a kisebb felületi feszültségű komponens a nagyobb felületi feszültségű komponens határfelületére fog kiszegregálódni, így képezve azon egy felületaktív komponensből igen dús nanoréteget. Fontos megemlíteni, hogy ennek a nanohártyának a kiépülése nem fokozatosan, hanem ugrásszerűen jelenik meg. Ha a kis felületi feszültségű komponens koncentrációját továbbnöveljük, akkor ez a nanoréteg el kezd hízni, és végül elérünk a keverhetetlenségi területhez, ahol már térfogati fázissá fog átalakulni.



2.1. ábra. A felületi fázisátalakulás tartománya [5]

2.1. A felületi fázisátalakulás termodinamikai háttere

A felületi fázis megjelenésével - ha nem változtatjuk meg egyik állapothatározót sem - egyensúlyi állapot fog kialakulni, azaz semmilyen makroszkópikus mozgás vagy áramlás nem jön létre a rendszerben. (Természetesen a mikroszkópikus mozgás továbbra is megmarad, ami a Brown-mozgás.) Ebből következik, hogy Marangoni áramlás sem lehetséges, azaz a mind az A, mind a B komponens parciális felületi feszültségeinek meg kell egyezniük egymással, amik még az oldat integrális felület feszültségével is egyenlők. Ezt matematikai alakba öntve [10]:

$$\sigma_{A(\phi)} = \sigma_{B(\phi)} = \sigma_{\phi} \quad (2.1)$$

ahol $\sigma_{i(\phi)}$ az i komponens parciális felületi feszültsége a ϕ fázisban (mértékegysége: J/m²), σ_{ϕ} pedig az oldat integrális felületi feszültsége (mértékegysége: J/m²). Ezt az egyenletet nevezi az irodalom anti-Marangoni vagy Butler-egyenletnek. A felületi feszültség pedig nem más (Gibbs szerint), mint a komponens parciális felületi energiatöbblete és moláris felületének hányadosa:

$$\sigma_{i(\phi)} \equiv \frac{\Delta_s G_{i(\phi)}}{\omega_{i(\phi)}} \quad (2.2)$$

ahol $\Delta_s G_{i(\phi)} = G_{i(\phi)}^* - G_{i(\phi),b}$, azaz a felületi atomok és a térfogati atomok Gibbs-energiájának a különbsége (mértékegysége: J/mol), $\omega_{i(\phi)}$ pedig az i komponens moláris felülete (mértékegysége: m²/mol), amit a következőképpen számolhatunk ki:

$$\omega_{i(\phi)} = f N_{Av}^{\frac{1}{3}} V_m^{\frac{2}{3}} \quad (2.3)$$

ahol f egy geometriai állandó (fémeknél $f \approx 1,06$), N_{Av} az Avogadro-szám ($N_{Av} = 6,022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V_m pedig a komponens moláris térfogata (mértékegysége: m³/mol). Fontos tudni, hogy a felületi feszültség mérőszáma mindig egy pozitív szám, mert ha nem így lenne, akkor minden atomnak a felületre való kiszegregálódásra lenne nagyobb hajlama és így eltűnnének a térfogati atomok. A térfogati atomok parciális Gibbs-energiáját leírhatjuk a

$$G_{i(\phi)} = G_{i(\phi)}^0 + R T \ln a_{i(\phi)} \quad (2.4)$$

egyenlettel, a felületi atomok parciális Gibbs-energiáját pedig a

$$G_{i(\phi)}^* = G_{i(\phi)}^{0*} + R T \ln a_{i(\phi)}^* \quad (2.5)$$

egyenlettel, ahol $G_{i(\phi)}^0$ az i komponens térfogati, míg $G_{i(\phi)}^{0*}$ a felületi standard Gibbs-energiája a ϕ fázisban (mértékegysége J), R az egyetemes gázállandó ($R=8,314 \text{ J/(mol*K)}$), T az abszolút hőmérséklet kelvinben, $a_{i(\phi)}$ pedig a térfogati, míg $a_{i(\phi)}^*$ a felületi atomok aktivitása

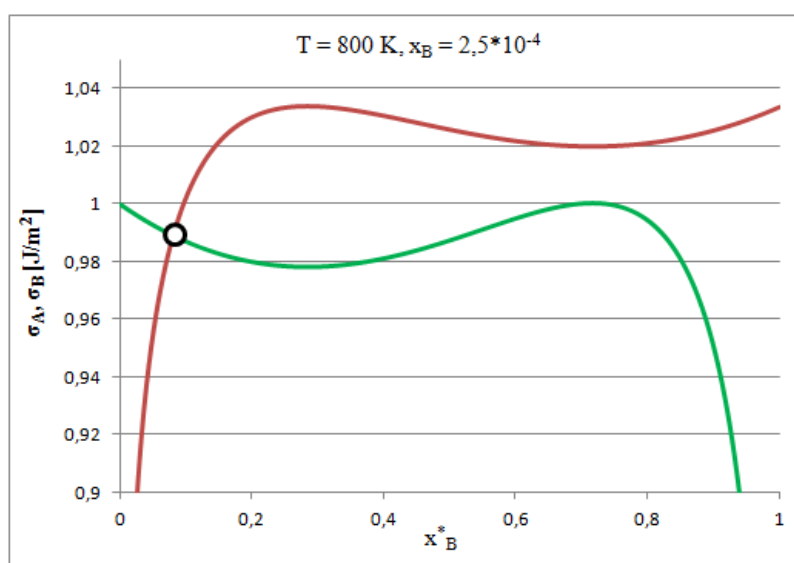
(nincs mértékegységük). Az aktivitás nem más, mint a felületi (vagy térfogati) koncentrációk és a felületi (vagy térfogati) aktivitási tényező szorzata, ahol az aktivitási tényezőt a következőképpen számolhatjuk ki (nincs mértékegysége):

$$\gamma = e^{\frac{\Delta G_{i(\phi)}^E}{RT}} \quad (2.6)$$

ahol $\Delta G_{i(\phi)}^E$ az i komponens excess (vagy többlet) Gibbs-energiája a ϕ fázisban (mértékegysége: J/mol). Ha a 2.4 és a 2.5 egyenletet behelyettesítjük a 2.2 egyenletbe, majd ugyanezt megismételjük a másik elemre, akkor ezeket behelyettesítve a Butler-egyenletbe kapjuk a következő összefüggést:

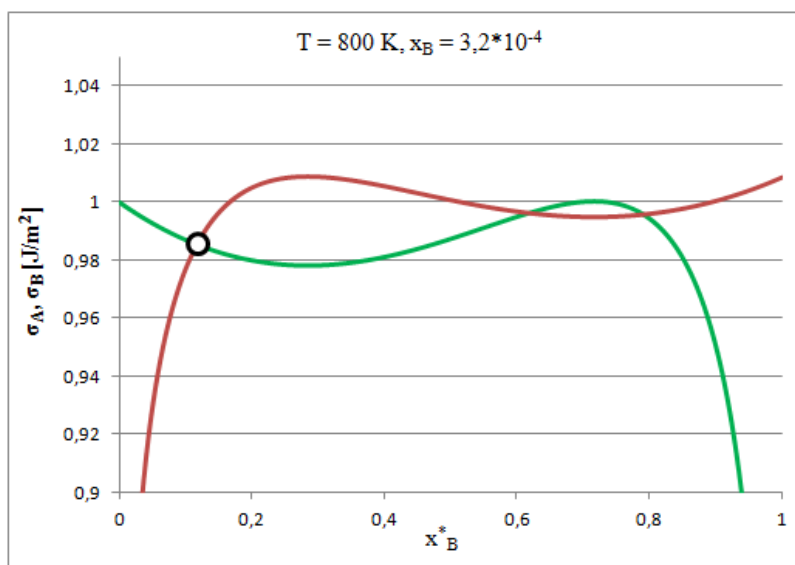
$$\sigma_{A(\phi)}^0 + \frac{RT}{\omega_{A(\phi)}} \ln \frac{a_{A(\phi)}^*}{a_{A(\phi)}} = \sigma_{B(\phi)}^0 + \frac{RT}{\omega_{B(\phi)}} \ln \frac{a_{B(\phi)}^*}{a_{B(\phi)}} \quad (2.7)$$

ahol $\sigma_{i(\phi)}^0$ i komponens standard parciális felületi feszültsége (mértékegysége: J/m²). Analitikai megoldása a felületi koncentrációra csak akkor van a 2.7 egyenletnek, ha az oldatot ideálisnak tekintjük. Ha például kíváncsiak vagyunk a felületi feszültség felületi koncentrációtól való függésére, akkor az 2.7 egyenletet egy oldalra rendezzük és adott hőmérsékletnél és térfogati koncentrációnál megnézzük pl. egy táblázatkezelővel, hogy melyik felületi koncentrációnál lesz ez 0-val egyenlő (pontosabban nullához közeli szám, mert a táblázatkezelő kerekítési hibái miatt sosem kapunk pontosan nullát). Ezután amelyik koncentrációnál 0-t kaptunk, azt visszahelyettesítjük az 2.7 egyenletnek akár a bal, akár a jobb oldalába és megkapjuk adott hőmérsékleten és térfogati koncentrációnál az oldat felületi feszültségét. Az egyenletnek általában egy megoldása van (lásd 2.2. és 2.6. ábra).



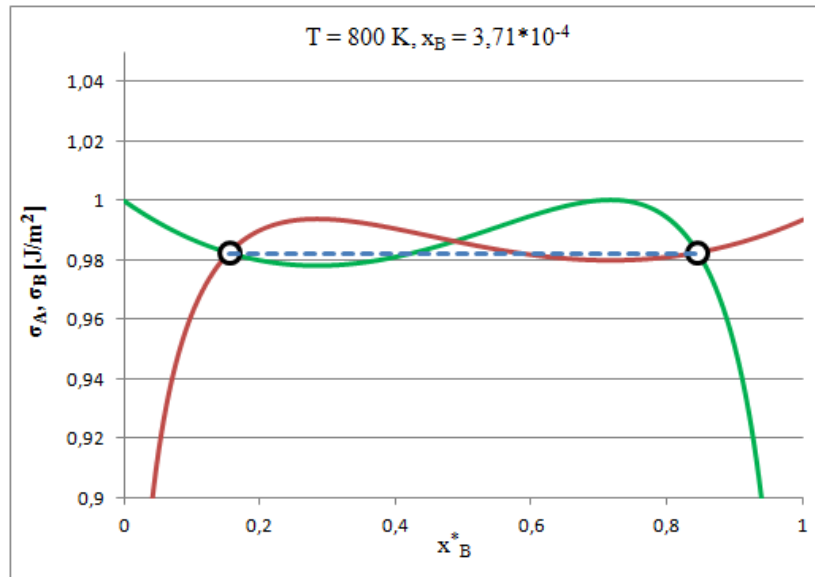
2.2. ábra. A Butler-egyenlet egy megoldással ($x_B^* = 0,0806$; $\sigma_A = \sigma_B = \sigma = 0,9891$ J/m²)

Azonban van egy nagyon szűk tartomány, amin belül három megoldás is van, ezeket mutatja a 2.3., 2.4. és a 2.5. ábra. Természetesen a három megoldás közül csak egynek van fizikai értelme, méghozzá annak, amelyiknek legkisebb a Gibbs-energiája, azaz mindig a kisebb felületi feszültségűnek. A 2.3. ábrán láthatjuk, hogy ennél az esetenél az egyenletnek 3 matematikai megoldása is van, viszont csak egy, a bal szélső megoldáshoz rendelhetünk fizikai valóságot.

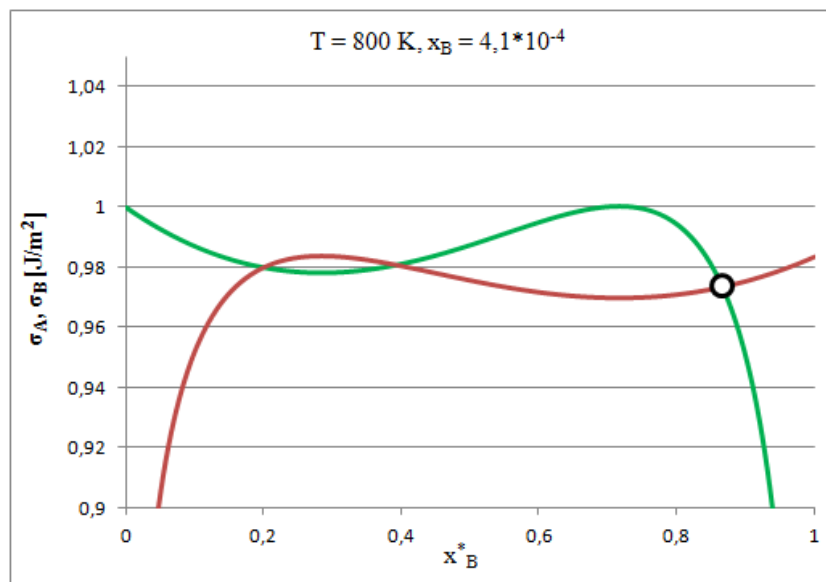


2.3. ábra. A Butler-egyenlet három különböző megoldással, amik közül csak egynek van fizikai értelme (itt a bal oldalinak: $x_B^* = 0,1169$; $\sigma_A = \sigma_B = \sigma = 0,9855 \text{ J/m}^2$)

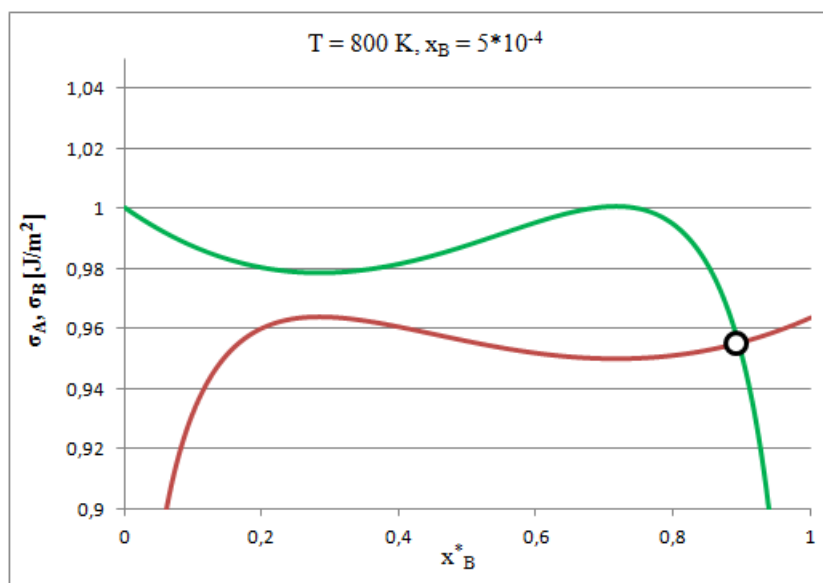
A 2.4. ábrán látjuk azt a különös esetet, amikor a rendszerben két felületi feszültségi érték is megegyezik, ráadásul ezek mind alacsonyabban helyezkednek el a 3. metszésponttól. A felületi koncentráció értéke egy alacsonyabb értékről hirtelen felugrik egy jóval magasabb értékre, ezért ez a jelenség egy elsőrendő határfelületi fázisátalakulás. Ezekél a koncentrációknál és hőmérsékleteknél tehát megkapjuk az SPT-vonal egy-egy pontját. Az 2.5. és a 2.6. ábra azt illusztrálja, hogy a koncentráció továbbnövelésével a felületi koncentráció is növekszik és ezzel együtt természetesen csökken a rendszer felületi feszültsége.



2.4. ábra. Az SPT-vonal egy pontja ($x_{B,1}^* = 0,1544$; $x_{B,2}^* = 0,8456$; $\sigma_A = \sigma_B = \sigma = 0,9826 \text{ J/m}^2$)



2.5. ábra. Az SPT-vonal egyik pontjához tartozó koncentrációjától magasabb összetétel esetén kialakult felületi feszültségi és koncentráció-érték. A három matematikai megoldás közül itt is csak egynek van fizikai értelme ($x_B^* = 0,8663$; $\sigma_A = \sigma_B = \sigma = 0,9735 \text{ J/m}^2$)



2.6. ábra. A Butler-egyenlet egy megoldással ($x_B^* = 0,8946$; $\sigma_A = \sigma_B = \sigma = 0,9551 \text{ J/m}^2$)

2.2. A felületi fázisátalakulás jelentősége

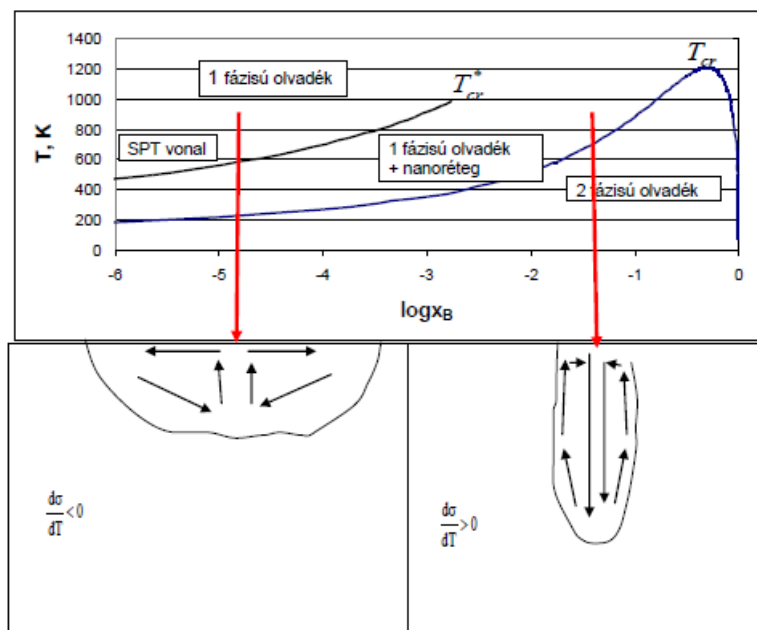
Közismert tény a szakirodalomban az a természeti törvény, miszerint minden folyadék felületi feszültsége a hőmérséklet növelésével csökken, azaz a felületi feszültség hőmérsékleti együtthatója negatív. Ezt a természeti szabályt Eötvös Loránd magyar fizikus ismerte fel és kísérletekkel is igazolta még hozzá azt is, hogy a felületi feszültség a kritikus pontnál 0-vá válik. Az Eötvös-szabály matematikai alakja:

$$\gamma V_m^{\frac{2}{3}} = k(T_c - T) \quad (2.7)$$

ahol γ a folyadék felületi feszültsége (mértékegysége: N/m vagy J/m²), V_m a folyadék moláris térfogata (mértékegysége: m³/mol), T_c a folyadék kritikus hőmérséklete kelvinben, k pedig az ún. Eötvös-állandó, melynek értéke $k = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ J/(K mol}^{2/3})$ [12].

Vannak olyan esetek, amikor ezt a szabályt szeretnénk az ellenkezőjére változtatni, azaz a felületi együttható hőmérsékleti együtthatóját szeretnénk pozitívvá tenni. Erre az esetre jó példa a hegesztés [5]. Ennél a műveletnél ugyanis a hegesztőelektróda végpontjánál a legmagasabb a hőmérséklet, ezért itt lesz a legalacsonyabb a felületi feszültség. Tudjuk azt is, hogy a kisebb felületi feszültségű rész igyekszik szétterülni a nagyobb felületi feszültségű részen. Ezt nevezzük Marangoni-áramlásnak. A hegesztési varrat emiatt lesz kifelé szélesedő alakú és nem befelé mélyülő, ami egyébként nagyobb kötési szilárdságot eredményezne. Viszont ha egy olyan anyagot szórunk a hegesztési kívánt részekre, amely a megolvadás után monotektikus ötvözetet képez az alapanyaggal, és ráadásul még az SPT-tartományon belül is

található, akkor a Marangoni-áramlás megfordul és mély hegesztési varratot kapunk, hiszen ezeknél a speciális összetételeknél és hőmérsékleteknél a felületi feszültség hőmérsékleti koefficiense pozitív. Az SPT-tartomány felületi feszültségének ez a különös viselkedése termodinamikailag a következőképpen magyarázható: a határfelületre kiszegregálódott atomok egy viszonylag rendezett állapotba kerülnek, mivel a térfogati atomokhoz képest kisebb a koordinációs számuk, ezzel együtt kevesebb kohéziós kötással rendelkeznek, azaz energetikailag kedvezőtlenebb állapotban vannak, ezért arra törekednek, hogy minél több szomszédos atommal alakítsanak ki kohéziós kötéseket. Ennek a rendezett állapotnak a kialakítása pedig azzal jár, hogy a rendszer konfigurációs entrópiája lecsökken. A hőmérséklet növelésével azonban az entrópia is növekszik, mivel az atomi hőmozgás intenzívebbé válik, ami a kialakult nanoréteg atomjainak rendezetlenségét növeli. Ezzel együtt viszont a komponensek oldhatósága is megnő, így a nanohártya komponensei fokozatosan beoldódnak a térfogati fázisba, amivel a térfogati fázis komponensei viszont kiszegregálódnak a felületre, növelve annak felületi feszültségét a hőmérséklet növekedésével. A fázisdiagram SPT-tartományának és a Marangoni-áramlásnak az összefüggését a 2.7. ábra illusztrálja.



2.7. ábra. A SPT-tartomány és a Marangoni-áramlás kapcsolata [7]

2.3. A felületi fázisátalakulás modellezése

Az SPT-vonal modellezésének alapjait Mekler Csaba diplomamunkája szolgáltatta [7]. A programot C++ nyelven [11] írtam meg a Microsoft Visual C++ 2008 Express Edition fejlesztői környezetben, ami a Microsoft honlapjáról ingyenesen letölthető szoftver.

Első lépésben a szoftver hőmérsékleti adatokat kér tőlünk, amik között kiszámolja az SPT-vonalat. Ha véletlenül az alacsonyabb hőmérsékleti értéket írjuk a szoftver által kért magasabb hőmérsékleti értékhez, akkor sincs semmi baj, mert akkor a szoftver megcseréli a két hőmérsékletet, így a program akadálytalanul továbbfuthat. A programban két függvényt is deklaráltam, amelyek kiszámítják a parciális felületi feszültségi értékeket a megadott paraméterekből (a tiszta anyag felületi feszültségének és moláris felületének hőmérsékletfüggése, valamint a folyadékfázis kölcsönhatási energiái) az előző fejezetekben leírt egyenletek felhasználásával (1.10, 1.12, 2.3, 2.7 egyenletek). Ezek után a program elkezd növelni a hőmérsékleti értéket 1 fokkal, a térfogati koncentrációt 10^{-6} móltörttel 0,1-ig (azért eddig, mert e koncentráció felett már nem alakul ki felületi fázisátalakulás), míg a felületi koncentrációnál a fokozatos közelítések módszerét (szukcesszív approximáció) alkalmaztam. A program először 0,1 móltört lépésközzel növeli a felületi koncentrációt, és amikor a $\Delta\sigma(x_B^*) = \sigma_A(x_B^*) - \sigma_B(x_B^*)$ függvény előjelet vált, akkor már csökkenti a lépésközt 0,01-dal (itt az x_B^* a felületi koncentrációt jelenti móltörtben számolva). Ha a függvény ismét előjelet vált, akkor újra tízzel osztja a lépésközt, újra megfordul a lépések iránya és ez így megy tovább mindaddig, amíg el nem éri a program a 10^{-8} -os lépésközt, így a felületi feszültségre egy igen pontos értéket kapunk. Ha a program egy adott hőmérsékleten és térfogati koncentráción 3 db zérushelyet (pontosabban a zérushelyet legjobban közelítő helyet) is talál, akkor azokat a térfogati koncentrációs értékeket elmenti a szoftver egy egydimenziós tömbbe (vektorba), majd ezek közül kiválasztja azokat, amelyeknél a két szélső felületi feszültségi értékének a különbsége legjobban megközelíti a nullát. Ezután a program egy jegyzettömbbe lementi ezeket a hőmérséklet-koncentráció párokat, amiket egy táblázatkezelővel fel is lehet dolgozni. A diplomamunkában található egyik példán [7] szeretném megmutatni, hogy a program mennyire pontosan számol. A példa paraméterei:

- $\sigma_A^\circ = 1 \text{ J/m}^2$

- $\sigma_B^\circ = 0,5 \text{ J/m}^2$

- $\beta = 0,82$

- $L_0 = 20 \text{ kJ/mol}$

- $L_1 = L_2 = 0$

- $f = 1,06$

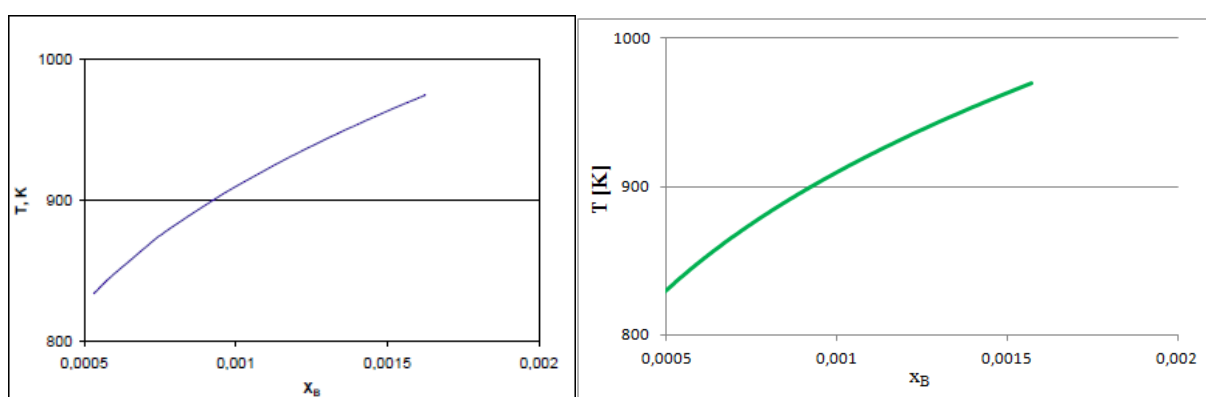
- $V_A^\circ = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$

- $V_B^\circ = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$,

ahol β a felületi és térfogati atomok fel nem szakadt kötéseinek a hányada; L_0 , L_1 és L_2 a kölcsönhatási energiák; f egy geometriai állandó (fémeknél $f \approx 1,06$), V_A° és V_B° az A és a B komponens standard moláris térfogata. A példához az a leírás olvasható, hogy 875,56 K-nél az SPT-vonal a 0,000753 térfogati koncentráción halad át [7], ami a programom által kiszámolt értékkel megegyezik, így ez 6 tizedesjegyű pontosságnak felel meg (1. táblázat). Ez az egyezés arra enged következtetni, hogy a programom megfelelően működik. A példa SPT-vonalát a 2.8. ábrán mutatom be.

1. táblázat. A példa SPT-pontjai a programom számításai szerint
(piros színnel van jelölve a fent említett egyező eredményt)

t:	872,56	xb:	0,000734
t:	873,56	xb:	0,00074
t:	874,56	xb:	0,000746
t:	875,56	xb:	0,000753
t:	876,56	xb:	0,000759
t:	877,56	xb:	0,000766
t:	878,56	xb:	0,000772



2.8. ábra. A példa SPT-vonala a diplomamunka (bal oldal) [7] és a programom számítása szerint (jobb oldal)

2.4. A Ga-Bi monotektikus rendszer SPT-vonalának kiszámítása

Ahhoz, hogy a Ga-Bi rendszer felületi fázisátalakulását modellezni lehessen, szükségünk van a következő adatokra:

- a gallium olvadáspontja [13]:

$$T_{m, Ga} = 302,77 \text{ K}$$

- a gallium moláris térfogatának hőmérséklet-függése [7]:

$$V_{m, Ga} = 11,4 \cdot (1 + 0,92 \cdot (T - T_{m, Ga}) \cdot 10^{-4}) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

- a gallium felületi feszültségének hőmérséklet-függése [14]:

$$\sigma_{m, Ga} = 733,51 \cdot 10^{-3} - 0,088 \cdot (T - T_m) \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$$

- a bizmut olvadáspontja [13]:

$$T_{m, Bi} = 544,4 \text{ K}$$

- a bizmut moláris térfogatának hőmérséklet-függése:

$$V_{m, Bi} = 20,794 \cdot (1 + 1,3439 \cdot (T - T_{m, Ga}) \cdot 10^{-4}) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

(ezt az összefüggést a bizmut moláris tömegének és a sűrűségének hőmérséklet-függéséből vezettem le és lineárisan extrapoláltam az olvadáspontja körül: $V_{m, Bi} = M_{Bi}/\rho_{Bi}(T)$, adatok a [13] hivatkozásban)

- a bizmut felületi feszültségének hőmérséklet-függése [14]:

$$\sigma_{m, Bi} = 379 \cdot 10^{-3} - 0,106 \cdot (T - T_m) \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$$

- a gallium és a bizmut olvadékalapotbeli kölcsönhatási energiái [15]:

$$L_0 = 80000 - 3389 + T$$

$$L_1 = -4868 - 2,4342 \cdot T$$

$$L_2 = -10375 - 14,127 \cdot T$$

$$L_3 = -4339,3$$

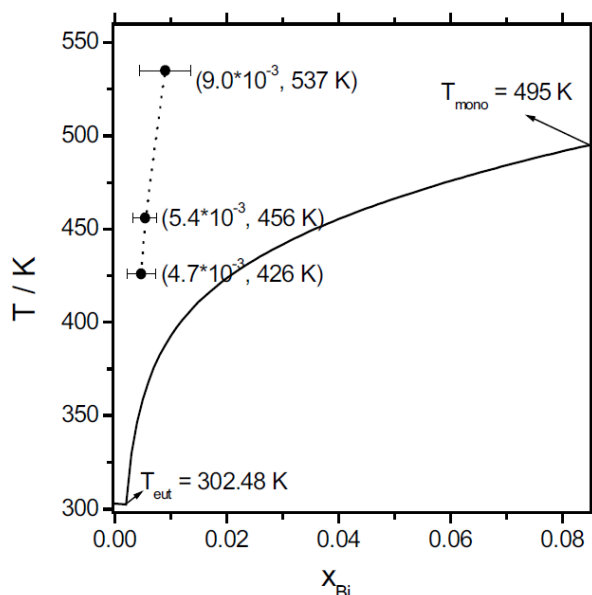
$$L_4 = 2653 - 9,41 \cdot T$$

$$L_5 = -2364$$

A Ga-Bi rendszerének felületi fázisátalakulásával kapcsolatos kísérleti adatok száma sajnos eddig még csekély, ezért csak nagyon kevés kísérleti adatra tudtam támaszkodni a számításaimmal. Az álabbi kísérleti adatok álltak rendelkezésemre (lásd a 2. táblázatot és a 2.9. ábrát):

2. táblázat. A Ga-Bi rendszer felületi fázisátalakulásának kísérleti adatai [14]

x(Bi):	0,0047	T (K):	426
x(Bi):	0,0054	T (K):	456
x(Bi):	0,009	T (K):	537

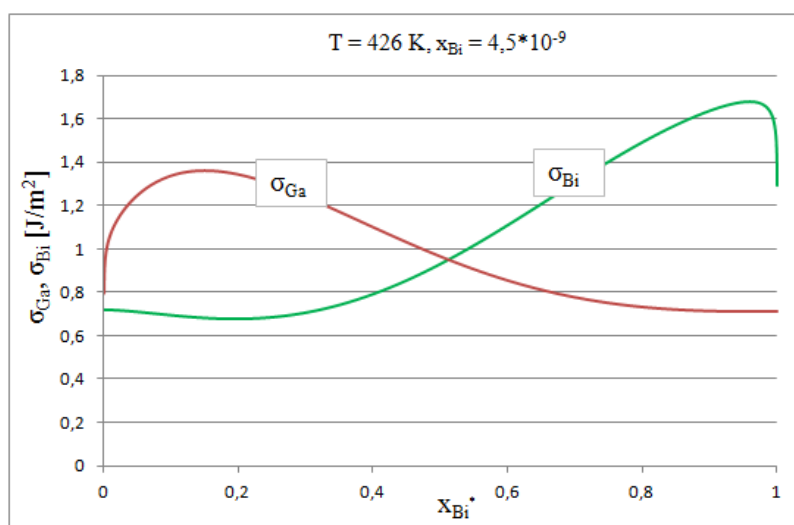


2.9. ábra. A Ga-Bi rendszer részlete a kísérleti adatokkal (teli pontok) [14]

Ezen adatok közül meglepő az utolsó adat ($x_{\text{Bi}} = 9 \cdot 10^{-3}$, $T = 537$ K), mert a kritikus pont felett (itt $T_{\text{cr}} = 535$ K) felületi fázisátalakulás elméletileg nem lehetséges, mert az SPT-vonal már a kritikus hőmérséklet alatt megszűnik [5]. Ez azzal magyarázható, hogy az elméleti számítások egyensúlyi állapotokra vonatkoznak, azaz olyan állapotokra, amelyek elvben végtelen hosszú idő múlva állnak be. A valós kísérlek ezzel szemben soha nem lehetnek egyensúlyiak, hiszen az eredményeik valamilyen véges időn belül beállt állapotot tükröznek.

A programom által számított eredmények ezekkel az adatokkal meg sem közelítik a kísérleti eredményeket. A térfogati koncentrációk 10^{-9} - 10^{-10} nagyságrendbe esnek mind a három kísérleti hőmérsékleten. A program – amint már az előző fejezetben leírtam – csak 10^{-6} pontossággal tudja meghatározni a térfogati koncentrációt, ennél nagyobb pontosság esetén a program futási ideje jelentősen megnőne. Ennek a pontossági határnak a kiszélesítése érdekében a program mellé egy táblázatkezelővel is kiszámoltam e koncentrációkat. Példaképpen megmutatom a táblázatkezelőben szerkesztett felületi feszültség – felületi koncentráció függvényt 426 K hőmérsékleten és $4,5 \cdot 10^{-9}$ bizmut-koncentrációnál, amit a

2.10. ábra mutat (a többi hőmérsékleti értéknél is hasonló lenne az ábra és a koncentráció értéke is, ezért azokat feleslegesen nem akartam bemutatni).



2.10. ábra. A Ga-Bi rendszer SPT-vonalának egy pontja ($T = 426 \text{ K}$, $x_B = 4,5 \cdot 10^{-9}$) a fenti adatok felhasználásával

Az ábrán látható, hogy ennél az összetételnél és hőmérsékleti értéknél a három megoldási érték közül a két szélső közel megegyezik egymással, ezért ez az SPT-vonalnak egy pontja. Az ábráról az is leolvasható, hogy a két megegyező felületi feszültségi értékhez tartozó felületi koncentrációk mennyire távoliak egymástól, azaz a határfelület felületi koncentrációja közel 0 értékről 1-hez közeli értékre ugrik fel. Ez azt jelentené, hogy a határfelületre az szinte összes Bi-atom kiszegregálódna. Mivel egyrészt túl szélsőséges eredményeket kaptam, másrészt ezek a kísérleti adatokat meg sem közelítették, ezért ebből azt a következtetést vontam le, hogy vagy a kísérleti adatok vagy a fent felsorolt adatok közül valamelyik nem túl megbízható. Azonban ha belegondolunk abba, hogy az elméleti eredményeket csak a kísérleti adatok útján lehet leellenőrizni és azokra kell támaszkodni - annak ellenére, hogy tökéletes kísérlet nem létezik, mert a pontatlanságok és hibák mindig vannak a mérések során -, akkor egyértelmű, hogy egy olyan „hibaforrást” kell keresni, amit kísérletileg meghatározni nehezebb a többitől. A fent felsorolt 12 adat közül 6 meghatározható kísérletileg (a gallium és a bizmut olvadáspontja, felületi feszültség és a moláris térfogat hőmérséklet-függése) és van egy 6 tagból álló adathalmaz, amit nem kísérletileg határoznak meg. Ezek a kölcsönhatási energiák, amiket optimalizálás útján tudnak kiszámolni.

3. Fázisdiagramok optimalizálása

3.1. Mi az optimalizálás?

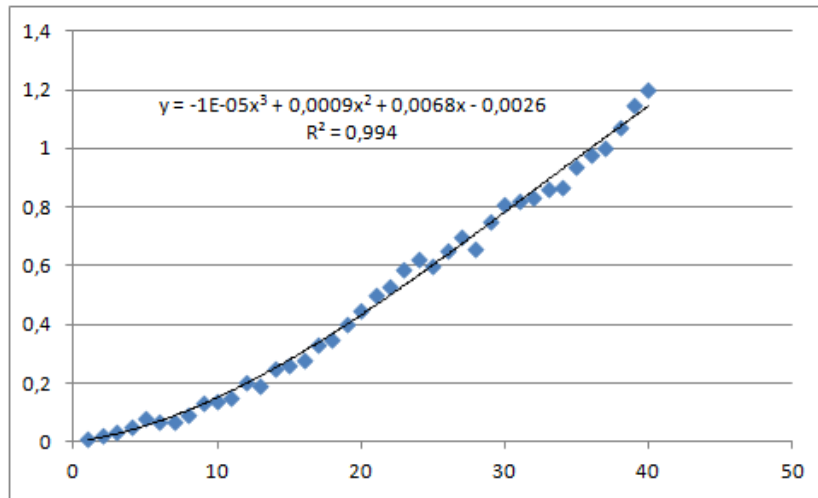
Tegyük fel, hogy egy általunk kiválasztott kétalkotós rendszer fázisdiagramját akarjuk megszerkeszteni. Ebben az esetben szükségünk lesz kísérleti adatokra, amiket felhasználunk a számításainkhoz. Ezek az adatok viszont mindig hordoznak magukkal egyfajta bizonytalanságot és hibát, aminek sok különböző oka lehet: nem teljesen tiszta minta, pontatlan mérőkészülék, a környezeti hatások, stb. Egy szóval teljesen hibátlan mérés és kísérlet nincs, legfeljebb valamilyen mértékig pontos, ezért fontos a kísérleti adatoknak egymással való összevetése és a pontatlanabbak kiszűrése. Célunk a minél pontosabb adatok meghatározása, illetve a mérési adatokból a valódi értékek közelítése, kiszámítása. Ezt nevezzük optimalizálásnak. Ezt a „szűrést” úgy tudjuk megtenni, ha először kiválasztjuk az erre alkalmas, lehető leghatékonyabb modellünket, ami a kísérleti adatokat a lehető legjobban reprezentálja. Fontos tudni, hogy egy modell akkor a leghatékonyabb, ha minimális paraméterrel lesz képes maximális pontosságú számításokra [5]. Azonban ha van egy modellünk, ami a legegyszerűbb – azaz minimális paramétert tartalmaz –, az még nem garancia arra, hogy maximális lesz a pontossága. A másik szélsőséges eset az, amikor a modellünk maximális pontosságú, de olyan sok anyagi minőségtől függő paramétert tartalmaz, hogy túl bonyolult lesz vele a számításokat elvégezni. E két eset között meg kell megtalálni azt az optimálisat, amit még könnyű kezelni és egyben hatékony is. Miután kiválasztottuk a számunkra megfelelő modellt, akkor a következő lépés az anyagi minőségtől függő paramétereinek kiszámítása, amik segítségével már pontosabb számításokat is el tudunk végezni.

3.2. Az optimalizálás matematikai megfogalmazása

Az optimalizálás célja tehát a kísérleti adatok egyfajta „szűrése”, „átlagolása”, amivel a valódi értékeket pontosabban meg tudjuk közelíteni. Tegyük fel, hogy a 3.1. ábrán látható kísérleti adatokat akarjuk optimalizálni. Ez most annyit jelent, hogy keresni kell egy olyan optimális görbét (pontosabban függvényt), ami minden mérési adatot a legjobban közelít. Ennek a problémának a matematikai megoldását először Gauss írta le és a legkisebb négyzetek elvének nevezte. Matematikailag ez a következőképpen néz ki, ha n db különböző adatunk van:

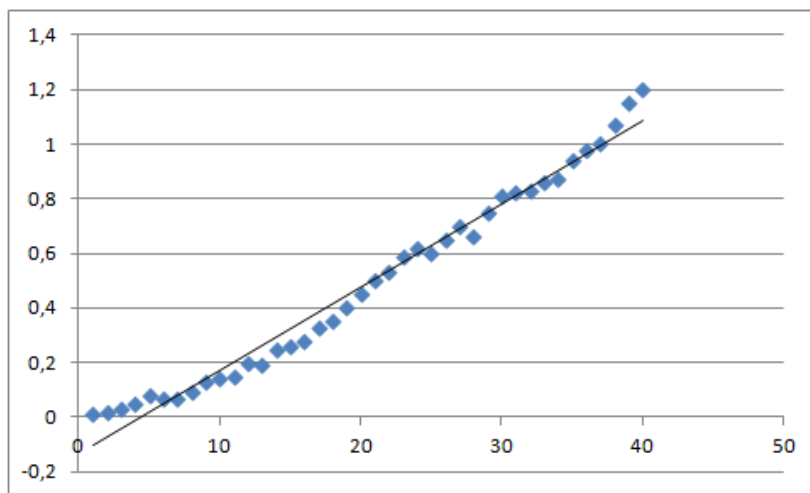
$$\sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2 \rightarrow \min \quad (3.1)$$

ahol y_i a vizsgált adathalmaz értékei, ami az x_i értékével f függvénykapcsolatban van.

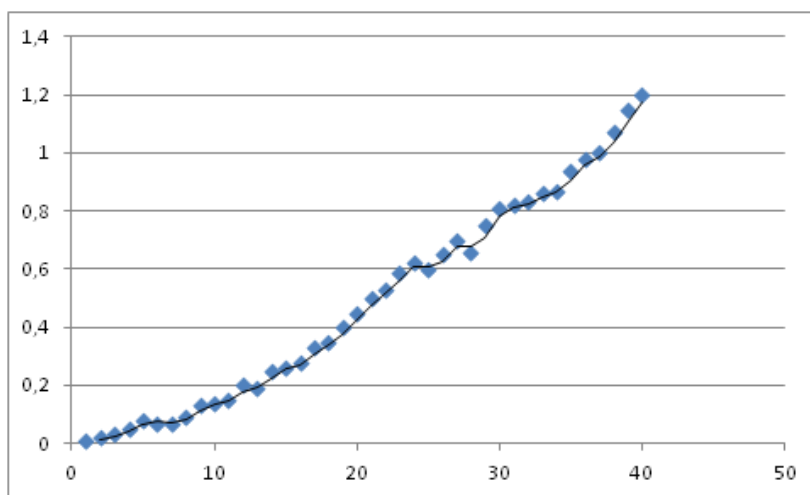


3.1. ábra. Az optimalizálás illusztrálásához. Az adatokat legjobban közelítő harmadfokú polinom és a közelítés mértéke (korrelációs együttható négyzete)

Legjobb esetben, ha tudjuk a x_i és az y_i közötti függvénykapcsolatot, ami egy n -edfokú polinom, akkor a meghatározandó ismeretlen együtthatók szerint deriválva a 3.1 kifejezést és azt 0-val egyenlővé téve kapunk egy $n+1$ egyenletből álló $n+1$ ismeretlenes egyenletrendszert, ami könnyen megoldható Gauss-eliminációval vagy akár a Cramer-szabállyal is. A 3.1. ábra mutatja, hogy ha a kísérleti adatok egy harmadfokú polinom szerint helyezkednének el, akkor mi lenne a függvény egyenlete és a közelítés mértéke, azaz a korrelációs együtthatója. Ha viszont nem tudjuk, hogy hanyadfokú polinommal optimalizáljunk, akkor figyelembe kell venni azt is, hogy magának a fokszámnak is van egy optimuma, ami alatt még „nem elég pontos”, és ami felett már „túl pontos” közelítést ad a kísérleti adatokra. Mindkét szélsőséges esetet a 3.2. és a 3.3. ábra mutatja be az előző kísérleti adathalmazon.



3.2. ábra. A kísérleti adatok „nem elég pontos” optimalizálásának illusztrálása



3.3. ábra. A kísérleti adatok „túl pontos” optimalizálásának illusztrálása

A „nem elég pontos” kifejezésen azt értem, hogy a függvényre nézve a kísérleti adatoknak nagy a szórása, a „túl pontos” kifejezésen pedig azt, hogy a függvény minden egyes kísérleti ponton áthalad. Az optimalizálásnak viszont nem ez a célja, hanem az, hogy a kísérleti adathalmazból a várható értékeket a lehető legjobban megközelítsük. Természetesen ebben az a nehéz, hogy a valódi értékeket pontosan senki nem ismeri, mert mindig van egy olyan befolyásoló tényező, ami a pontos értékének meghatározását nem teszi lehetővé. Ennek ellenére viszont az nem kizárható, hogy az optimalizálást követően a mérési adatok pont egy polinom-függvényen helyezkednek el, de ennek kicsi a valószínűsége és felesleges is erre törekedni, hiszen a fokszám növelésével a polinom együtthatóinak a száma is növekedni fog, amivel nehezebb lesz számolni.

3.3. Az optimalizálási feladat megoldása – a Solver

A Ga-Bi rendszer optimalizálásával az a célom, hogy meghatározzam az olvadékállapotbeli komponensek kölcsönhatási energiáit, amiknek a felhasználásával ki lehet számítani a rendszer SPT-vonalát. Ahhoz, hogy a kölcsönhatási energiákat meghatározhassuk, fel kell írni egy egyenletet, amiből ki lehet nyerni ezeket az adatokat.

Termodinamikából ismeretes, hogy a monotektikus rendszerek keverhetetlenségi területénél a két kétkomponensű olvadékfázis akkor van egymással egyensúlyban, ha a bennük lévő komponensek Gibbs-energiái mindkét fázisban megegyeznek:

$$\begin{cases} G_{A(\alpha 1)} = G_{A(\alpha 2)} \\ G_{B(\alpha 1)} = G_{B(\alpha 2)} \end{cases} \quad (3.2)$$

Ebből az egyenletrendszerből kiválasztjuk pl. az első egyenletet és behelyettesítjük mindkét oldalába a 2.4 és a 2.6 egyenleteket:

$$G_{A(\alpha)}^{\circ} + RT \ln x_{A(\alpha 1)} + \Delta G_{A(\alpha 1)}^E = G_{A(\alpha)}^{\circ} + RT \ln x_{A(\alpha 2)} + \Delta G_{A(\alpha 2)}^E \quad (3.2)$$

ahol $\Delta G_{A(\alpha 1)}^E$ és $\Delta G_{A(\alpha 2)}^E$ az „A” komponens parciális többlet Gibbs-energiáját jelenti, amit az integrális többlet Gibbs-energiából a következőképpen számíthatunk ki:

$$\Delta G_{A(\alpha 1)}^E = \Delta G_{\alpha}^E - x_{B(\alpha 1)} \frac{\partial \Delta G_{\alpha}^E}{\partial x_{B(\alpha 1)}} \quad (3.3)$$

ahol $\frac{\partial \Delta G_{\alpha}^E}{\partial x_{B(\alpha 1)}}$ az olvadék integrális Gibbs-energiájának a B komponens móltörtje szerinti parciális differenciál-hányadosa. Az $\alpha 2$ fázisra is felírhatjuk ezt az összefüggést az előző egyenlet analógiájára:

$$\Delta G_{A(\alpha 2)}^E = \Delta G_{\alpha}^E - x_{B(\alpha 2)} \frac{\partial \Delta G_{\alpha}^E}{\partial x_{B(\alpha 2)}} \quad (3.4)$$

Ezután a 3.3 és a 3.4 egyenletekbe behelyettesítjük az 1.10 egyenletet, és ezeket visszahelyettesítjük a 3.2 összefüggésbe, így a következőt kapjuk:

$$\begin{aligned} G_{A(\alpha)}^{\circ} + RT \ln x_{A(\alpha 1)} + x_{B(\alpha 1)}^2 [L_0 + (3 - 4x_{B(\alpha 1)})L_1 + (5 - 16x_{B(\alpha 1)} + 12x_{B(\alpha 1)}^2)L_2] = G_{A(\alpha)}^{\circ} + RT \ln x_{A(\alpha 2)} + \\ + x_{B(\alpha 2)}^2 [L_0 + (3 - 4x_{B(\alpha 2)})L_1 + (5 - 16x_{B(\alpha 2)} + 12x_{B(\alpha 2)}^2)L_2] \end{aligned} \quad (3.5)$$

Ebben az egyenletben a kölcsönhatási energiákat csak az L_2 tagig írtam fel az egyenlet hosszúsága miatt. Ha a többi kölcsönhatási energiára és az együtthatóira is szükségünk van, akkor felhasználhatjuk az alábbi táblázatot:

3. táblázat. A parciális többlet Gibbs-energia együtthatói

	1	x	x ²	x ³	x ⁴	x ⁵	x ⁶
L ₀	1	-	-	-	-	-	-
L ₁	3	-4	-	-	-	-	-
L ₂	5	-16	12	-	-	-	-
L ₃	7	-36	60	-32	-	-	-
L ₄	9	-64	168	-192	80	-	-
L ₅	11	-100	360	-640	560	-192	-
L ₆	13	-144	660	-1600	2160	-1536	448

Láthatjuk, hogy a 3.5 egyenlet mindkét oldalát egyszerűsíthetjük a $G_{A(\alpha)}^\circ$ taggal, majd behelyettesítjük az 1.11 kifejezést egy kicsi átalakítás után:

$$L_{\phi,i} = h_{\phi,i} - TS_{\phi,i} \quad (3.6)$$

ahol $S_{\phi,i} \left(= \frac{h_{\phi,i}}{T_{\phi,i}} \right)$ egy entrópia jellegű mennyiség. Azért alkalmazom a 3.6 egyenletet a 1.12 helyett, mert habár magasabb hőmérsékleten (3000 K körül) nem írja le helyesen a kölcsönhatási energiák hőmérséklettől való függését, azonban alacsonyabb hőmérsékleten jól közelíti azt. Ezt követően a 3.5 egyenletből kifejezhetjük a hőmérsékletet (T):

$$T = \frac{x_{B(\alpha 2)}^2(h_0 + a_2 h_1 + b_2 h_2) - x_{B(\alpha 1)}^2(h_0 + a_1 h_1 + b_1 h_2)}{R \ln \left(\frac{1 - x_{B(\alpha 1)}}{1 - x_{B(\alpha 2)}} \right) + x_{B(\alpha 2)}^2(S_0 + a_2 S_1 + b_2 S_2) - x_{B(\alpha 1)}^2(S_0 + a_1 S_1 + b_1 S_2)} \quad (3.7)$$

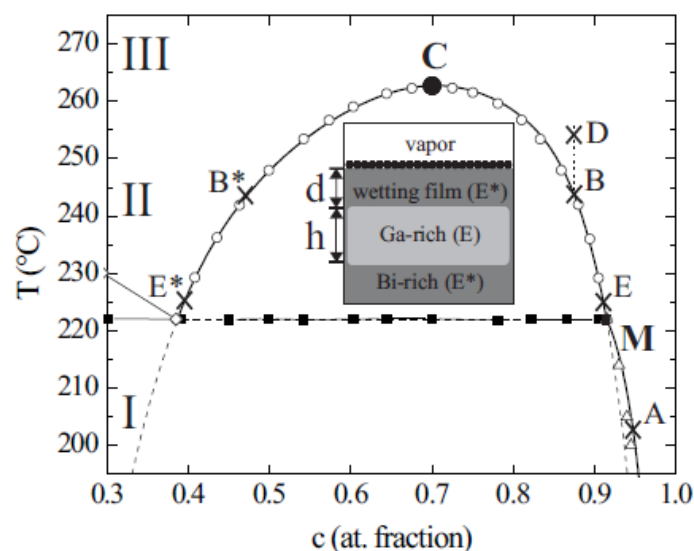
$$\text{ahol } a_1 = 3 - 4x_{B(\alpha 1)},$$

$$a_2 = 3 - 4x_{B(\alpha 2)},$$

$$b_1 = 5 - 16x_{B(\alpha 1)} + 12x_{B(\alpha 1)}^2,$$

$$b_2 = 5 - 16x_{B(\alpha 2)} + 12x_{B(\alpha 2)}^2$$

Az 3.7 egyenletből meghatározhatjuk h_0 , h_1 , h_2 , S_0 , S_1 és S_2 paramétereket úgy, hogy felhasználunk olyan kísérleti adatokat, amik a Ga-Bi rendszer keverhetetlenségi területeire vonatkoznak. Ilyen adatokat lehet találni a [15] hivatkozásban, amiket az ábráról leolvasva illetve lemérve megkapjuk a hőmérséklet-koncentráció párokat (lásd a 3.4. ábrát és a 2. táblázatot). (Megjegyzés: Azért mértem le ezeket az információkat az ábráról, mert nem tudtam megszerezni a számszerűsített adatokat [16]. Az ezt követő optimalizálásnak így az is a célja lesz, hogy a leolvasási bizonytalanságot is korrigáljuk.)

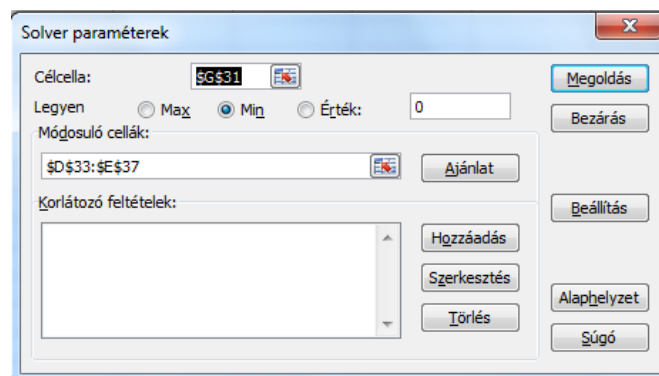


3.4. ábra. A Ga-Bi rendszer. A, B, B*, C, D, E, E*: kísérleti adatok pontjai, M: monotektikus hőmérséklet. A koncentrációk a gallium móltörtjében értendők [15].

4. táblázat. A fázisdiagramról leolvasott kísérleti adatok

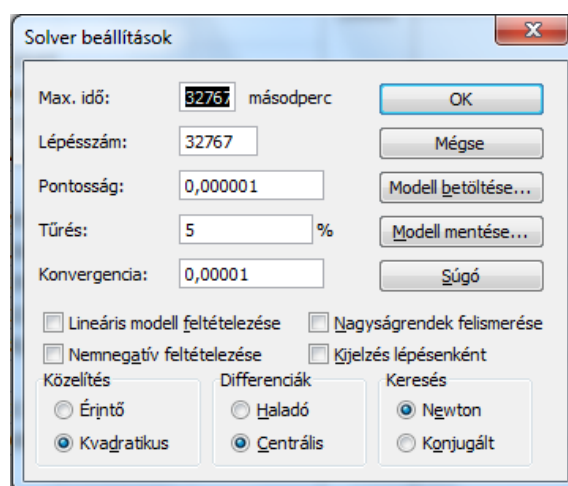
x_{Bi}	T [K]	x_{Bi}	T [K]
0,087	495,15	0,324	535,55
0,09	498,15	0,355	534,45
0,095	502,15	0,396	532,15
0,107	509,35	0,425	529,85
0,12	515,15	0,458	526,65
0,125	516,75	0,5	521,15
0,14	521,15	0,53	516,75
0,165	526,65	0,538	515,15
0,188	529,85	0,565	509,35
0,22	532,15	0,59	502,15
0,25	534,75	0,605	498,15
0,275	535,75	0,614	495,15
0,3	536		

Ezeket a hőmérséklet-koncentráció párokat először a Microsoft Excel táblázatkezelőjében található bővítménnyel, a Solverrel optimalizáltam. A programnak az a működési elve, hogy a feltételek figyelembevételével kiválassza a megoldások közül a legkedvezőbbet [17]. A matematikának az az ága, amelyik az ilyen problémák megoldásával foglalkozik, az operációkutatás. A Solver menüjét a 3.5. ábra mutatja.



3.5. ábra. A Solver menüje

A célcellánál megadhatjuk, hogy melyik az a függvény, amelyiket optimalizálni szeretnénk. Ehhez a célcella alatta lévő rádiógombok közül a „Min” feliratút kell választanunk. A módosító celláknál megadhatjuk, melyek azok a paraméterek melyeket változtatni szeretnénk addig, amíg a célfüggvény el nem éri a kívánt értékét (optimalizálás esetén a minimumát). Korlátozó feltételeket nem fogunk az optimalizálás során használni, amúgy itt megadhatnánk, hogy mely korlátok között változhatnak a paraméterek. Fontos még megismernünk a „Beállítás” menüpontját, mert itt adhatjuk meg a programnak, hogy milyen módszerrel érje el a célfüggvényünk minimumát. Ezek közül legfontosabb a menü alsó részén lévő beállítások. A közelítést érdemes kvadratikusra állítani, ha a probléma nem lineáris, tehát pl. az optimalizálásnál. A „Differenciák” beállításánál akkor válasszuk a „Centrális” rádiógombot, ha a program közli, hogy tovább már nem tud javítani a megoldáson, azaz ha még pontosabb számítást szeretnénk elvégeztetni a Solverrel. Végül fontos még megemlítenünk a „Keresés” beállítást, ahol a Newton-módszerrel kevesebb lépésből is eljuthatunk a végeredményhez. További információt a Solver súgójában vagy a [17] hivatkozásban olvashatunk.



3.6. ábra. A Solver „Beállítás” menüje

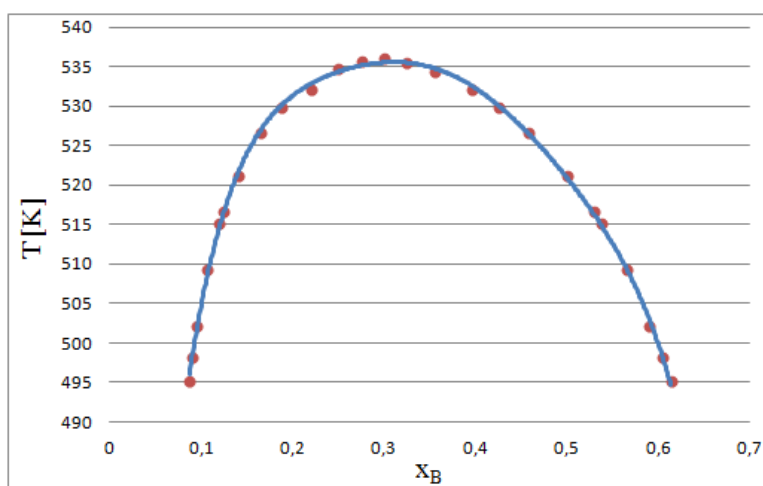
Megállapíthatjuk, hogy ez a bővítmény optimalizálásra kiválóan alkalmas. A kísérleti adatokat optimalizálásához betápláltam őket a táblázatkezelőbe, majd megkerestem a Solver segítségével azokat az polinom-együtthatókat, melyekkel a függvényem a legjobban közelíti őket, azaz:

$$\sum_{i=1}^n (T_i - f_k(x_{Bi,i}))^2 \rightarrow \min \quad (3.8)$$

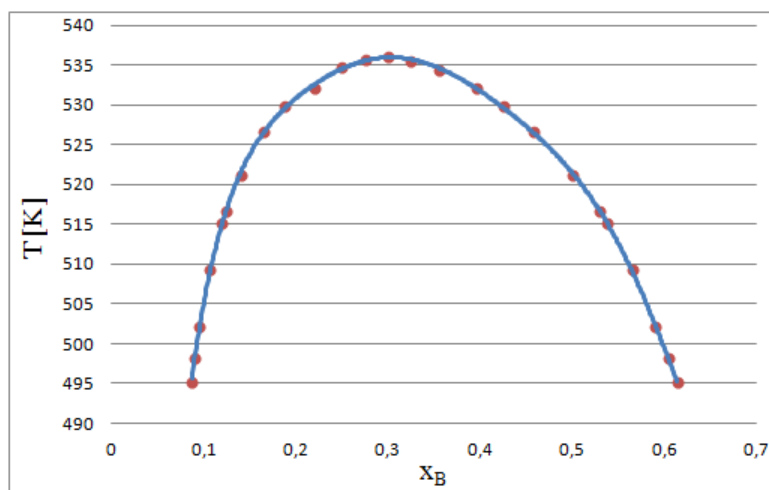
ahol T_i és $x_{Bi,i}$ a kísérleti adatok hőmérsékleti értékei és az azokhoz tartozó bizmutkoncentrációk, f_k pedig az k -adfokú polinom. A foksám meghatározását először $k=6$ értékre vizsgáltam, de a hatodfokú polinom nem mutatott olyan közelítést, mint a $k=7$ esetében (lásd a 3.7. és a 3.8. ábrát). A $k=8$ értéknél viszont változást már nem láttam az előzőhöz képest (3.9. ábra), ezért egy hetedfokú polinommal optimalizáltam a kísérleti adatokat, aminek az együtthatóit az 5. táblázat mutatja.

5. táblázat. Az optimális hetedfokú polinom együtthatói

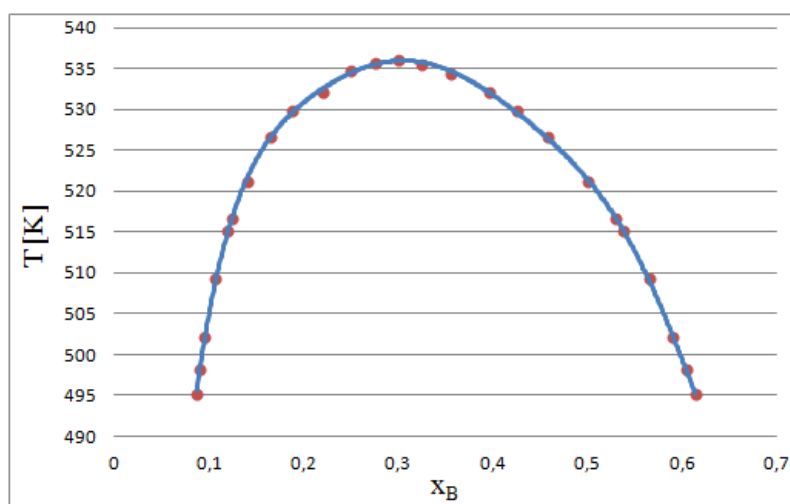
a_0	286,8754915
a_1	4959,261749
a_2	-44633,10725
a_3	224435,5118
a_4	-661275,9333
a_5	1127952,927
a_6	-1030394,118
a_7	389112,7702



3.7. ábra. A kísérleti adatokat közelítő hatodfokú polinom



3.8. ábra. A kísérleti adatokat közelítő hetedfokú polinom, ami egyben a legoptimálisabb is



3.9. ábra. A kísérleti adatokat közelítő nyolcadfokú polinom

Miután meghatároztam a legjobban közelítő függvény paramétereit, ezután már a függvényértékekkel számoltam tovább, hiszen feltehetően ezek közelítik meg legjobban a valós értéket. Ezek után majd még egy optimalizálás következik, amiből már ki tudjuk nyerni a kölcsönhatási energiák paramétereit.

A 3.7 egyenletnél az $x_{B(\alpha 1)}$ és az $x_{B(\alpha 2)}$ koncentrációk egymástól nem függetlenek, őket a hőmérsékleti érték „köti össze”, ugyanis $x_{B(\alpha 1)}$ és az $x_{B(\alpha 2)}$ azt mutatja meg, hogy egy adott hőmérsékleten melyik két különböző koncentrációjú fázis (jelen esetben olvadék) tart egymással egyensúlyt. Ebből az következik, hogy $x_{B(\alpha 1)}$ és az $x_{B(\alpha 2)}$ koncentráció között található a kritikus hőmérséklethez tartozó koncentráció, ezért elég, hogy ha az $x_{B(\alpha 1)}$ értékével nem lépem ezt át, mert a fölött már $x_{B(\alpha 2)}$ értékeivel úgyis „bejártuk” azt a részét a

fázisdiagramnak. Adott $x_{B(\alpha 1)}$ koncentrációhoz tartozó $x_{B(\alpha 2)}$ értékét úgy határoztam meg, hogy a kiszámított hetedfokú függvénybe behelyettesítettem $x_{B(\alpha 1)}$ (ami jelen esetben a bizmut koncentrációja), majd a függvény helyettesítési értékéhez legközelebb álló, a kritikus hőmérséklet feletti hőmérsékleti értéket kerestem meg és olvastam le a hozzá tartozó bizmut-koncentrációt, azaz $x_{B(\alpha 2)}$ értékét. Ahhoz, hogy még pontosabb számítást kapjak, nem csak a kritikus hőmérséklet alatti kísérleti koncentrációkkal számoltam, hanem 0,1 koncentrációs értéktől 0,3 koncentrációig (kritikus hőmérsékleti koncentráció) 0,01 lépésközzel kiszámoltam az ezekhez tartozó $x_{B(\alpha 2)}$ összetételi értékeket, így már 29 különböző adatom állt a rendelkezésemre. Azt, hogy hogyan változtak a hőmérsékleti értékek az optimalizálás során, mutatja a 6. táblázat.

6. táblázat. A megváltozott hőmérsékleti értékek. Jobb oldali oszlopok: kísérleti adatok, bal oldali oszlopok: további leolvasott értékek

x_{Bi}	T [K]	x_{Bi}	T [K]
0,087	495,6002	0,1	505,0666
0,09	498,0395	0,11	510,6562
0,095	501,7532	0,13	518,6486
0,107	509,1117	0,15	523,8007
0,12	515,1023	0,16	525,6957
0,125	516,9745	0,17	527,2792
0,14	521,4943	0,18	528,6274
0,165	526,5211	0,19	529,7965
0,188	529,5749	0,2	530,8265
0,22	532,5668	0,21	531,7444
0,25	534,5225	0,23	533,3025
0,275	535,5498	0,24	533,9547
0,3	535,9654	0,26	535,0028
		0,27	535,3913
		0,28	535,6836
		0,29	535,8758

Ezek után már csak a kölcsönhatási energiák paramétereinek a meghatározása van hátra. Ehhez egy oldalra kell rendeznünk a 3.7 egyenletet, majd ennek a négyzetét vesszük minden egyes rendelkezésünkre álló adatsor esetében és ezeket összegezzük. Ezzel a 3.8 egyenlethez hasonló kifejezést kapunk, ami a célfüggvényünk lesz, de most f_k helyett a 3.7 egyenlet jobb oldalával kell optimalizálnunk, ami így h_0 , h_1 , h_2 , S_0 , S_1 és S_2 paraméterek

(vagy változók) értékeitől függ. Az egyenletet a Solver segítségével tehát célfüggvényként, a paramétereket pedig módosuló értékeként kezelem. Ezekre a paraméterértékekre a 7. táblázatban lévő eredményeket kaptam.

7. táblázat. A kölcsönhatási energiák paramétereinek értékei

i	h_i	S_i
0	25623,95839	41,309219
1	9427,940298	6,905987234
2	1297,657877	10,12161499

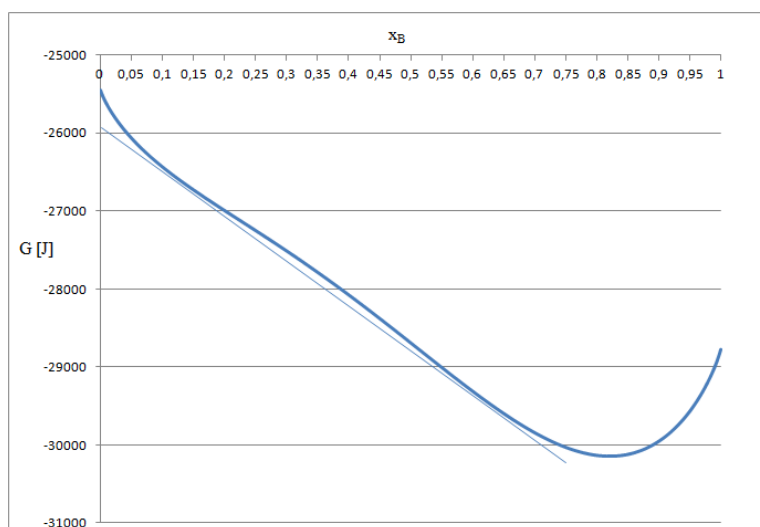
Három paraméter-értékpár esetén kaptam a legoptimálisabb eredményt, e felett már nem kaptam annyira pontos értékeket. Ezt úgy tudtam megállapítani, hogy ábrázoltam az integrális Gibbs-energiát a bizmut koncentrációjának függvényében, azaz a

$$G_{\Phi}(x_{Bi}; T) = G_{\Phi}^{\circ}(x_{Bi}; T) + RT[x_{Bi} \ln x_{Bi} + (1 - x_{Bi}) \ln(1 - x_{Bi})] + \Delta G_{\Phi}^E(x_{Bi}; T) \quad (3.9)$$

függvényt, ahol

$$G_{\Phi}^{\circ}(x_{Bi}; T) = x_{Bi} G_{Bi(\Phi)}^{\circ}(T) + (1 - x_{Bi}) G_{Ga(\Phi)}^{\circ}(T) \quad (3.10)$$

jelenti. (A $G_{Bi(\Phi)}^{\circ}(T)$ és a $G_{Ga(\Phi)}^{\circ}(T)$ standard Gibbs-energia értékeinek hőmérsékletfüggését a [18] hivatkozásról ingyenesen le lehet tölteni.) Az a paraméterérték volt a legoptimálisabb, amelyik egy tetszőlegesen kiválasztott hőmérsékleti értéknél a legjobban közelíti a hozzá tartozó két koncentrációs értéket. Ez ott található meg a grafikonon, ahol a függvényhez egy olyan érintőt lehet húzni, ami egy másik helyen is érinti magát a függvényt. Ez a két érték lesz az, ahol a két fázis egymással egyensúly tart. Ezt láthatjuk a 3.10. ábrán.



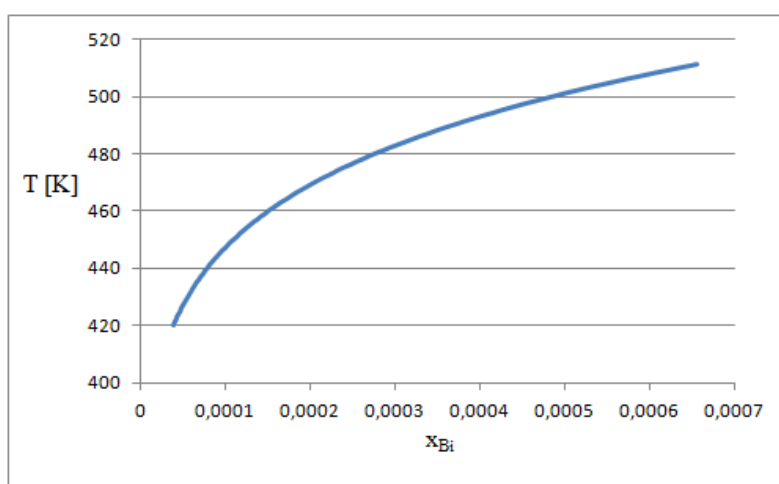
3.10. ábra. Az olvadék integrális Gibbs-energiája 498 K-en, ahol az egymással egyensúlyt tartó fázis bizmut-koncentrációja 0,09 és 0,605 a szám adatok szerint

3.4. Az eredmények összehasonlítása a kísérleti adatokkal

A Solver által kiszámolt kölcsönhatási energia tagjait felhasználva felírhatjuk a keresett összefüggéseket:

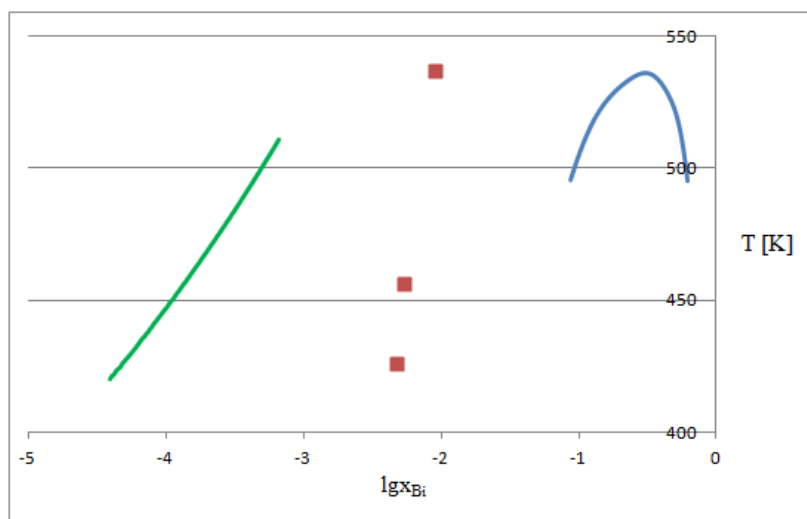
$$\begin{aligned}L_0 &= 25623,958 - 41,3092 T \\L_1 &= 9427,94 - 6,906 T \\L_2 &= 1297,658 - 10,1216 T\end{aligned}\tag{3,11}$$

Ezeket a tagokat most már beírhatjuk az általam készített programba, ami kiszámítja a Ga-Bi rendszer SPT-vonalát. A kapott eredményt a 3.11. ábrán láthatjuk.



3.11. ábra. A Ga-Bi rendszer kiszámított SPT-vonala

A vonal a számítások szerint 511 K értéknél megszűnik, azaz a kritikus hőmérséklet alatt, ami várható is az elméleti megfontolások alapján [5]. Ezen vonal összevetését a kísérleti adatokkal a 3.12. ábrán láthatjuk.



3.12. ábra. A Ga-Bi rendszer számított SPT-vonala (zöld görbe), kísérletileg mért SPT-pontok (piros négyzetek) és az optimalizált keverhetetlenségi terület (kék görbe)

A logaritmus skálát azért alkalmaztam, hogy jobban észrevehetőek legyenek az eltérések. Mint láthatjuk, a számított és a mért adatok közti eltérés kicsivel több, mint 1 nagyságrendnyi eltérést mutat. Ennek számos oka lehet. Egyrészt a kísérleti adatokban van némi kétely, mert az ábrán lévő legfelsőbb piros négyzet olyan mérést mutat, amely elméletben termodinamikailag nem lehetséges egyensúlyi állapotban, ugyanis a kritikus hőmérséklet felett nem alakulhat ki felületi fázisátalakulás [5]. Ebből arra lehet következtetni, hogy vagy a kísérleti adatok egy nem egyensúlyi felületi fázisátalakulást mutatnak (pl. a hűtési és fűtési sebességek is befolyásolják), vagy a mérőkészülék nem volt megfelelően beállítva, vagy esetleg szennyezők kerülhettek a rendszerbe. Ezek mind okozhatják ennek a különös jelenségnek a mibenlétét. Másrészt pedig a számításaim során számolt értékek pontatlansága, illetve a kerekítési hibák is okozhattak némi eltérést. Összegezve tehát azt mondhatjuk, hogy az általam számított értékek alábecsülik a kísérletileg mért értékeket.

Összefoglalás

Első lépésben bemutatásra került a fázisdiagramok felépítése, különös hangsúlyt fektetve a monotektikus rendszerekre. Ezek után bemutattam, hogy a többlet Gibbs-energia hőmérséklettől való függését miért extrapolálják helytelenül, és megemlítettem a IV. főtétel szerepét ennek vonatkozásában.

A második fejezetben tárgyalásra került az újonnan felfedezett jelenség, a felületi fázisátalakulás, aminek a jelentősége a hegesztésben való felhasználás során csúcsosodhat ki. Ezután bemutattam az általam írt programot, ami az SPT-vonal számítására alkalmas.

Az harmadik fejezetben az optimalizálás szükségességét és hasznosságát írtam le, illetve elvégeztem a Ga-Bi rendszer optimalizálását és az ezúton kinyerhető termodinamikai adatokat felhasználtam az SPT-vonal kiszámításához.

A jövőbeli célkitűzésem az, hogy még jobban pontosítom a modellezést, amin a IV. főtétel alkalmazását értem, illetve a nem egyensúlyi folyamatokat is beleszámolom a kísérleti adatok kiértékelésénél.

Irodalomjegyzék

- [1] Budai I.: Szemcsékkel stabilizált fémemulziók és monotektikus ötvözetek fejlesztése. PhD disszertáció (2009)
- [2] J.W.Cahn: Critical point wetting - J. Chem. Phys. (1977) vol. 66, pp. 3667-3672
- [3] G.Kaptay: A method to calculate equilibrium surface phase transition lines in monotectic systems – Calphad. (2005) vol. 29, pp. 56-67
- [4] G.Kaptay: A new equation for the temperature dependence of the excess Gibbs-energy of solution phases – Calphad. (2004) vol. 28, pp. 115-124.
- [5] Dr. Kaptay György: Anyagegyensúlyok makro-, mikro- és nanoméretű rendszerekben. (2011)
- [6] O.Redlich, A.T.Kister: Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions - Ind. Eng. Chem. (1948) vol. 40, pp. 345-348.
- [7] Mekler Csaba: Monotektikus rendszerek vizsgálata – a térfogati és felületi fázisátalakulások modellezése. Diplomamunka, (2008)
- [8] C.H.Lupis, J.F.Elliot: Prediction of enthalpy and entropy interaction coefficients by the 'central atoms' theory – Acta Metallurgica. (1967) vol. 15, pp. 265-276.
- [9] X. Yan, F. Zhang, Y. Chang: A thermodynamic analysis of the Mg-Si system. - Journal of Phase Equilibria. (2000) vol. 21, no. 4, pp. 379-384.
- [10] J.A.V.Butler: The thermodynamics of the surfaces of solutions - Proc. Roy. Soc. (1932) vol. A135, pp. 348-375
- [11] Jesse Liberty, David B. Horvath: Tanuljuk meg a C++ programozási nyelvet 24 óra alatt.

- [12] http://hu.wikipedia.org/wiki/Felületi_feszültség, 2011. augusztus 7.
- [13] David R. Lide: CRC Handbook of Chemistry and Physics. Internet Version (2007), 87th Edition
- [14] Ahmed Ayyad: Wetting, Prewetting and Surface Freezing Transitions in Fluid Ga-Bi and Ga-Pb Alloys: A Surface Light Scattering Study. Doktori disszertáció (2002)
- [15] Patrick Huber, Oleg Shpyrko, Peter Pershan, Ben Ocko, Elaine DiMasi, Moshe Deutsch: Microscopic View on Short-Range Wetting at the Free Surface of the Binary Metallic Liquid Gallium-Bismuth: An X-ray Reflectivity and Square Gradient Theory Study. (2008)
- [16] P. Predel: Z. f. Phys. Chemie Neue Folge 24, 206 (1960).
- [17] Tóth Ádám: Optimalizálás a Microsoft Excel Solver bővítménye segítségével. Szakdolgozat (2011)
- [18] <http://www.sgte.org/>