



**MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI KONFERENCIA**



**Monotektikus rendszerek újraoptimalizálása és
felületi fázisátalakulásuk modellezése a IV. főtétel
figyelembevételével**

Készítette:
Végh Ádám

Konzulensek:
Mekler Csaba
tudományos munkatárs (BAY-LOGI)
Dr. Kaptay György
egyetemi tanár, osztályvezető (BAY-LOGI)

Miskolc, 2012. november

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	2
Bevezetés	3
1. Monotektikus rendszerek	3
2. A felületi fázisátalakulás (Surface Phase Transition - SPT).....	6
2.1. A felületi fázisátalakulás termodinamikája	6
2.2. A felületi fázisátalakulás modellezése	7
2.3. A felületi fázisátalakulás felhasználása, jelentősége	12
3. A termodinamika IV. főtétele.....	14
4. Fázisdiagramok optimalizálása és újraoptimalizálása	19
4.1. Mi az optimalizálás?	19
4.2. Az optimalizálás matematikai megfogalmazása	20
5. A Ga-Tl rendszer újraoptimalizálása.....	22
5.1 A Solver	24
5.2 A Ga-Tl rendszer modellezése és összevetése a kísérleti adatokkal	25
Összefoglalás	34
Köszönetnyilvánítás	34
Irodalomjegyzék.....	35

Bevezetés

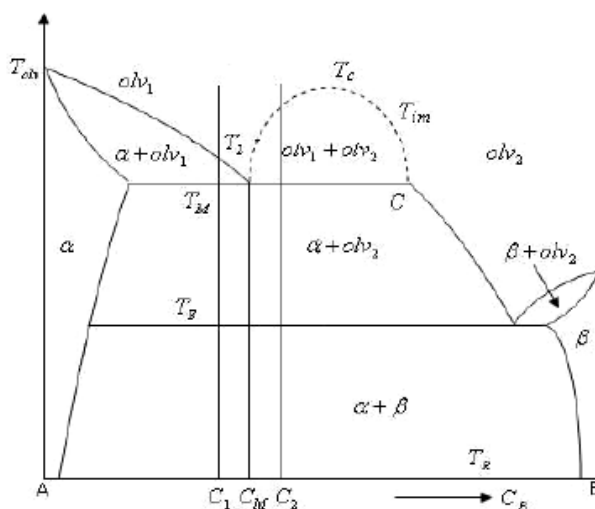
Jelen dolgozatom az előző TDK dolgozatom [1] kiegészítése, valamint az abban leírt számítási módszerek továbbfejlesztése. Ezen dolgozat legfőbb célja szintén a monotektikus rendszerek optimalizálása, térfogati és felületi fázisátalakulásuk modellezése, viszont azok a számítási módszerek, amivel egy monotektikus rendszer kölcsönhatási energiáit meg lehet határozni, pontosításra kerültek.

Jelen munkám öt nagyobb fejezetre osztható. Az első fejezetben a kétalkotós monotektikus rendszerek fázisdiagramját, kialakulásának termodinamikai feltételeit, valamint az ezeket leíró matematikai egyenleteket szeretném bemutatni. A dolgozat második fejezetében egy nem is olyan régen felfedezett jelenségről, a felületi fázisátalakulásról (röviden SPT, az angol Surface Phase Transition rövidítése) fogok szót ejteni. Itt részletezni fogom a felületi fázisátalakulás termodinamikai hátterét, azok matematikai egyenleteit, valamint ennek a természeti jelenségnek - akár az iparban is felhasználható - jelentőségét. A dolgozatom harmadik fejezetében egy nem régiben felfedezett, új természeti törvényt, a termodinamika IV. főtételeit mutatom be. Szót ejtek ennek jelentőségéről, matematikai megfogalmazásáról, valamint arról, hogyan befolyásolja a fázisdiagramok ábráját, ha nem vesszük figyelembe a IV. főtételeit. Az negyedik fejezetben az optimalizálást és az újraoptimalizálást fogom tárgyalni. Szintén részletezem ennek jelentőségét, a matematikai megfogalmazását, valamint szó lesz az optimalizáláshoz felhasznált program, a Solver felépítéséről és annak alkalmazásáról. Az ötödik és egyben utolsó fejezetben az általam vizsgált Ga-Tl monotektikus rendszerre fogom alkalmazni az előző fejezetekben leírt számítási módszereket. Bemutatom az újraoptimalizált Ga-Tl rendszer számított és IV. főtételeit követő kölcsönhatási energiatagjait, amikből modellezhető a rendszer keverhetetlenségi területe és felületi fázisátalakulási vonala.

1. Monotektikus rendszerek

A monotektikus ötvözetek olyan rendszerek, melyekben a komponensek még olvadék (nem fémes rendszerek esetében folyadék) állapotukban sem oldják egymást egy bizonyos hőmérséklet alatt. Ez a bizonyos hőmérséklet a rendszer kritikus hőmérséklete (az 1. ábrán: T_C). Ennek értelmében a kritikus hőmérséklet felett a rendszer egy homogén egyfázisú olvadékká válik, míg ezen hőmérséklet alatt, de a monotektikus hőmérséklet felett (az 1.

ábrán: T_M) a rendszer egy heterogén, egymással termodinamikailag egyensúlyban lévő kétfázisú olvadékot alkot. Ezt a részt a fázisdiagramon oldhatatlansági területnek nevezzük.



1.1. ábra: Egy kétalkotós monotektikus ötvözet [2]

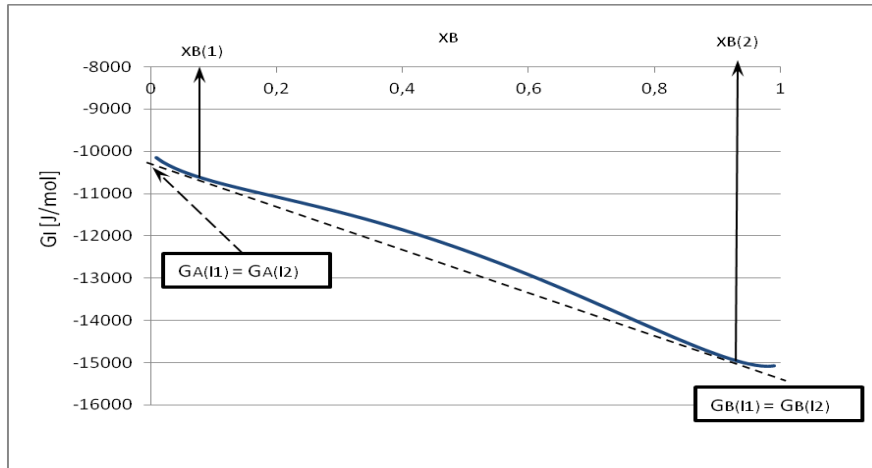
(Jelen dolgozat témája is főképp csak erre az oldhatatlansági területre koncentrálódik.) Ezen oldhatatlansági terület létrejöttének az oka az, hogy a komponensek az olvadékfázison belül is „taszítják” egymást, azaz a párkölcsönhatási energiaváltozásuk pozitív. Mindezt matematikailag megfogalmazva [3]:

$$\Omega_l = H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) > 0 \quad (1.1)$$

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 párkölcsönhatási energiaváltozás hőmérsékletfüggő, és elvben végtelen nagy hőmérsékleten a 0-hoz tart. Ez a IV. főtétele [3] következménye, amit majd a 3. fejezetben részletesebben fogok tárgyalni. Az olvadékfázis integrális Gibbs-energiáját az összetétel függvényében az 1.2 ábra mutatja egy állandó hőmérsékleten, ami a monotektikus és a kritikus hőmérséklet között van. A fázisdiagramok modellezéséhez leggyakrabban a Redlich-Kister polinommal módosított reguláris oldatmodellt szokták használni, amit a következőképpen lehet kiszámítani [4]:

$$G_1 = G_1^0 + RT[x_B \ln x_B + (1 - x_B) \ln(1 - x_B)] + x_B(1 - x_B) \sum_{i=0}^n (1 - 2x_B)^i L_{1,i} \quad (1.2)$$

ahol G_i^0 az olvadékfázis standard moláris Gibbs-energiája J/mol-ban, R az egyetemes gázállandó ($R = 8,314 \text{ J/molK}$), T a hőmérséklet K-ben, x_B a B komponens móltörtje, $L_{l,i}$ pedig az i -edik kölcsönhatási energia tag (erről bővebben a 3. fejezetben lesz szó).



1.2. ábra: Az olvadékfázis integrális Gibbs-energiája (folytonos vonal) a B-komponens móltörtjének függvényében állandó hőmérséketen a monotektikus rendszerek oldhatatlansági területénél, $x_{B(1)}$ és $x_{B(2)}$ az egymással egyensúlyt tartó olvadékok összetételét jelzi

Az 1.2 ábrán jól látható, hogy az olvadékfázis integrális Gibbs-energiája (folytonos vonal) az $x_{B(1)}$ és az $x_{B(2)}$ móltörtek között nagyobb, mint az $x_{B(1)}$ és az $x_{B(2)}$ összetételű olvadékfázisokból álló keverék (szaggatott vonal). Ez azt jelenti, hogy ezen a hőmérsékleten a rendszer két, egymással egyensúlyban lévő olvadékfázisból fog állni, ugyanis a természet mindig a kisebb Gibbs-energiájú állapotot preferálja. Ennek az egyensúlynak a termodinamikai megfogalmazása az, hogy a komponensek (A és B) parciális Gibbs-energiája mind az egyik, mind a másik olvadékfázisban meg kell egyezzen. Ezt matematikailag megfogalmazva [3]:

$$G_{A(l1)} = G_{A(l2)} \quad (1.3)$$

$$G_{B(l1)} = G_{B(l2)} \quad (1.4)$$

Az egyes parciális Gibbs-energiákat kibontva kapjuk a következő egyenleteket:

$$G_{A(\Phi)} = G_{A(\Phi)}^0 + RT \ln x_{A(\Phi)} + \Delta G_{A(\Phi)}^E \quad (1.5)$$

$$G_{B(\Phi)} = G_{B(\Phi)}^0 + RT \ln x_{B(\Phi)} + \Delta G_{B(\Phi)}^E \quad (1.6)$$

ahol $G_{i(\Phi)}^0$ az i komponens (A vagy B) standard Gibbs-energiája a Φ fázisban (l_1 vagy l_2) J/mol mértékegységgel, R az egyetemes gázállandó ($R = 8,314 \text{ J/molK}$), T az abszolút

hőmérséklet kelvinben, $x_{i(\Phi)}$ az i komponens (A vagy B) móltörtje a Φ fázisban (l_1 vagy l_2), $\Delta G_{i(\Phi)}^E$ pedig a parciális többlet (vagy excess) Gibbs-energia J/mol-ban. Az utóbbi parciális többlet Gibbs-energia tagot komponensenként a következőképpen számolhatjuk ki [3]:

$$\Delta G_{A(\Phi)}^E = \Delta G_1^E - x_{B(\Phi)} \frac{\partial \Delta G_1^E}{\partial x_{B(\Phi)}} \quad (1.7)$$

$$\Delta G_{B(\Phi)}^E = \Delta G_1^E + (1 - x_{B(\Phi)}) \frac{\partial \Delta G_1^E}{\partial x_{B(\Phi)}} \quad (1.8)$$

ahol $\frac{\partial \Delta G_1^E}{\partial x_{B(\Phi)}}$ az olvadék integrális Gibbs-energiájának a B komponens móltörtje szerinti parciális differenciál-hányadosa. Ezek az egyenletek mind felhasználhatóak a monotektikus rendszerek oldhatatlansági területének újraoptimalizálására, amit a 4. fejezetben fogok bemutatni.

A monotektikus ötvözeteket az iparban előszeretettel használják fel a különleges tulajdonságaik miatt pl. nagyhőmérsékletű szupravezetőként vagy csapágyfémként. Ezeket a monotektikus ötvözeteket azonban szemcsékkel stabilizált emulzióként használják fel, amiket az irodalom Pickering-emulzióknak nevez. Ezek az emulziók annál jobb tulajdonságúak, minél kisebbek és homogénebbek a bennük lévő diszpergált fázisok méretei. Példaképpen említtem, hogy ezeknek a nagyhőmérsékletű emulzióknak az előállítására és vizsgálatára Dr. Budai István vállalkozott a PhD disszertációjában [5].

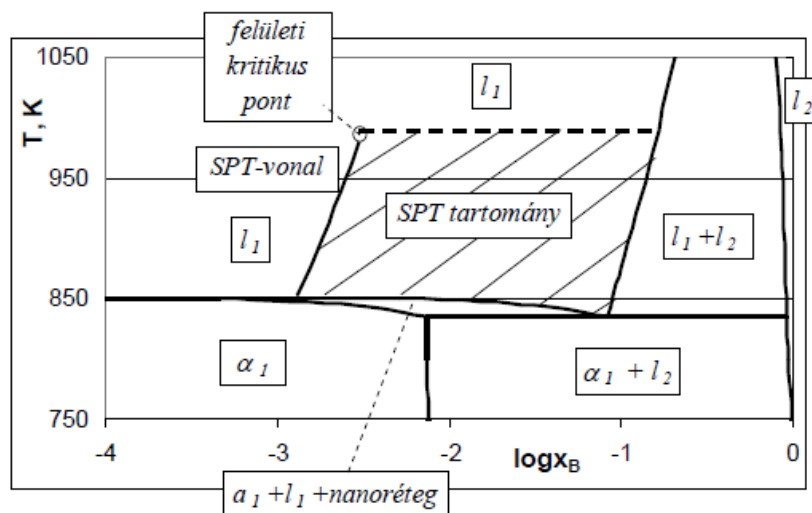
A monotektikus rendszerek előtérbe kerülésének azonban nemcsak az előbb említett tények az okai. Az monotektikus fázisdiagramokon ugyanis van még egy egyensúlyi vonal, amit eddig nem tüntettek fel azokon. Ez a felületi fázisátalakulás (SPT) vonala, amit már Chan [6] is megfigyelt 1977-ben a kísérletei alatt. Az SPT-vonalnak egyenleteken alapuló számítását azonban csak 2005-ben Dr. Kaptay György írta le [7]. A felületi fázisátalakulást a következő fejezet tárgyalja részletesebben.

2. A felületi fázisátalakulás (Surface Phase Transition - SPT)

2.1. A felületi fázisátalakulás termodinamikája

A felületi fázisátalakulás tehát egy nem régiben felfedezett természeti jelenség [1]. Kísérletileg nehéz kimutatni, mert nagyon kicsi térfogati koncentrációnál jelenik meg ez a felületen végbemenő változás (lásd 2.1 ábra). Szintén a kis térfogati koncentráció miatt a matematikai modellezésénél is nehéz észrevenni, ugyanis ez a felületi fázisátalakulás kb. 0,01

móltört érték alatt jelenik meg. Kialakulásának az a feltétele, hogy egyrészt a két komponens egymást erősen taszítsa, másrészt pedig legyen nagy a különbség az egyes komponensek felületi feszültségei között. Úgy is fogalmazhatunk, hogy az egyik komponensnek felületaktív komponensként kell viselkednie. Egy adott koncentrációnál a kisebb felületi feszültségű komponens a nagyobb felületi feszültségű komponens határfelületére fog kiszegregálódni, így képezve azon egy felületaktív komponensből igen dús nanométer vastagságú réteget. Ennek a nanohártyának a kiépülése nem fokozatosan, hanem ugrásszerűen jelenik meg. Ha a kis felületi feszültségű komponens koncentrációját elkezdjük növelni, akkor ez a nanoréteg el kezd hízni, és végül már térfogati fázissá fog átalakulni, belépve ezzel a fázisdiagramon az oldhatatlansági területbe (lásd 2.1 ábra).



2.1. ábra. A felületi fázisátalakulás tartománya [3]

2.2. A felületi fázisátalakulás modellezése

A felületi fázisátalakulás modellezése abból az alapfeltevésből indul ki, hogy a fázistérfogat felületén való megjelenésével egyensúlyi állapot fog kialakulni az állapothatározók állandó értéken tartása mellett [1]. Ez azt jelenti, hogy a kisebb felületi feszültségű komponensben gazdag nanoréteg nem fog áramlani a térfogati fázis felületén, azaz semmilyen makroszkópikus mozgás vagy áramlás nem jöhet létre a rendszerben. Ebből az következik, hogy Marangoni áramlás sem lehetséges, tehát mind a két komponens parciális felületi feszültségének meg kell egyeznie. Ezt matematikailag a következőképpen fejezhetjük ki [8]:

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

ahol $\sigma_{i(\Phi)}$ az i komponens (A vagy B) parciális felületi feszültsége a Φ fázisban (mértékegysége: J/m^2), σ_{Φ} pedig az oldat integrális felületi feszültsége (mértékegysége: J/m^2). Ez az egyenlet a Butler-egyenletnek, amit még szokás anti-Marangoni egyenletnek is nevezni az előbb említett kritériumok miatt. A parciális felületi feszültséget pedig kiszámíthatjuk mint a komponens parciális felületi energiatöbblete és moláris felületének hányadosát:

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

ahol $\Delta_s G_{i(\Phi)} = G_{i(\Phi)}^* - G_{i(\Phi)}$, azaz a felületi atomok és a térfogati atomok Gibbs-energiájának a különbsége vagy röviden a szegregáció általi Gibbs-energia változása (mértékegysége: J/mol), $\omega_{i(\Phi)}$ pedig az i komponens (A vagy B) moláris felülete (mértékegysége: m^2/mol). A moláris felületet a következőképpen számolhatunk ki [3]:

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

ahol f egy geometriai állandó (fémek esetén $f \approx 1,06$), N_{Av} az Avogadro-szám ($N_{Av} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V_m pedig a komponens moláris térfogata (mértékegysége: m^3/mol). A térfogati atomok parciális Gibbs-energiáját leírhatjuk

$$G_{i(\Phi)} = G_{i(\Phi)}^0 + RT \ln a_{i(\Phi)} \quad (2.4)$$

egyenlettel, a felületi atomok parciális Gibbs-energiáját pedig a

$$G_{i(\Phi)}^* = G_{i(\Phi)}^{0*} + RT \ln a_{i(\Phi)}^* \quad (2.5)$$

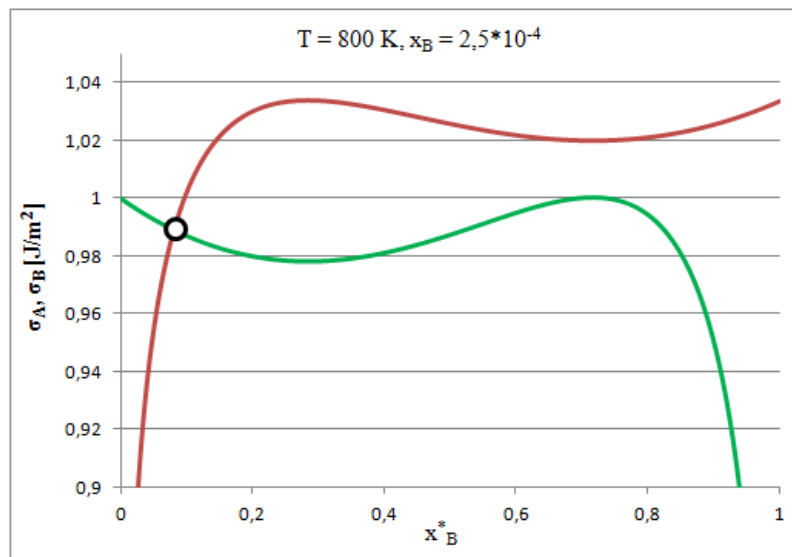
egyenlettel, ahol $G_{i(\Phi)}^0$ az i komponens térfogati, míg $G_{i(\Phi)}^{0*}$ a felületi standard Gibbs-energiája a Φ fázisban (mértékegysége J), R az egyetemes gázállandó ($R=8,314 \text{ J/(molK)}$), T az abszolút hőmérséklet kelvinben, $a_{i(\Phi)}$ pedig a térfogati, míg $a_{i(\Phi)}^*$ a felületi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

$$\gamma = \exp\left(\frac{\Delta G_{i(\Phi)}^E}{RT}\right) \quad (2.6)$$

ahol $\Delta G_{i(\Phi)}^E$ az i komponens (A vagy B) excess (vagy többlet) Gibbs-energiája a Φ fázisban (mértékegysége: J/mol). Ha a (2.2) - (2.5) egyenleteket mindkét komponensre kiszámolva behelyettesítjük a (2.1) egyenletbe, akkor a következő összefüggést kapjuk:

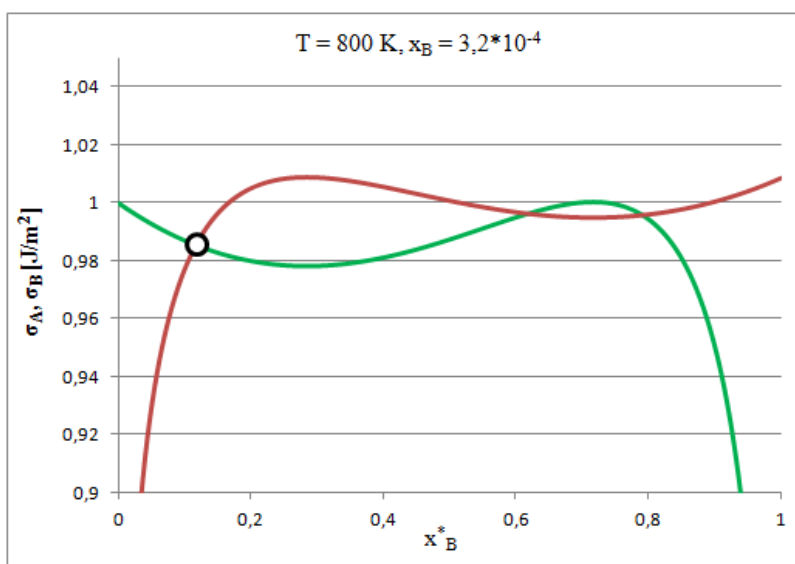
$$\sigma_{A(\Phi)}^0 + \frac{RT}{\omega_{A(\Phi)}} \ln \frac{a_{A(\Phi)}^*}{a_{A(\Phi)}} = \sigma_{B(\Phi)}^0 + \frac{RT}{\omega_{B(\Phi)}} \ln \frac{a_{B(\Phi)}^*}{a_{B(\Phi)}} \quad (2.7)$$

ahol $\sigma_{i(\Phi)}^0$ i komponens (A vagy B) standard parciális felületi feszültsége (mértékegysége: J/m²). Analitikai megoldása a (2.7) egyenletnek általában nincs a felületi koncentrációra, csak ha az oldatot ideálisnak tekintjük. A felületi feszültség felületi koncentrációtól való függését a következőképpen lehet meghatározni: A (2.7) egyenletet először egy oldalra rendezzük, majd az adott hőmérsékletnél és térfogati koncentrációnál megnézzük pl. egy táblázatkezelővel, hogy melyik felületi koncentrációnál lesz ez 0-val egyenlő. (A táblázatkezelő kerekítési hibái miatt sosem kapunk pontosan nullát, ezért megoldásnak csak az ahhoz legközelebbi eredmény fogadjuk el). Ezután a kapott felületi koncentrációt visszahelyettesítjük az (2.7) egyenletnek akár a bal, akár a jobb oldalába és megkapjuk adott hőmérsékleten és térfogati koncentrációnál a rendszer felületi feszültségét. A következőkben ábrák fogom illusztrálni, hogy a parciális és ezzel együtt az integrális felületi feszültség hogyan változik a térfogati és a felületi koncentráció függvényében. A 2.2. és 2.6. ábrák látható, hogy a Butler-egyenletnek általában egy megoldása van.



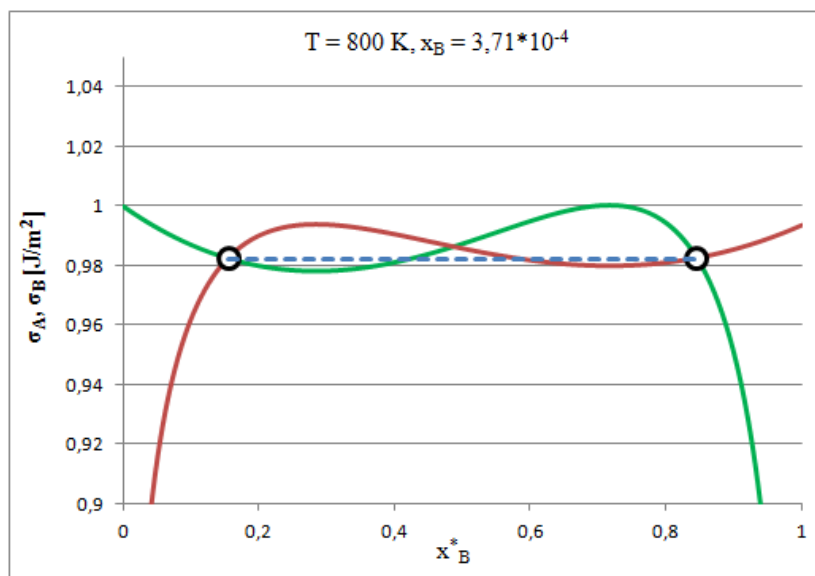
2.2. ábra. A Butler-egyenlet egy megoldással ($x_B^* = 0,0806$; $\sigma_A = \sigma_B = \sigma = 0,9891$ J/m²)

Van azonban egy nagyon szűk tartomány, amin belül három megoldás is van, ezeket mutatja a 2.3., 2.4. és a 2.5. ábra. A három megoldás közül viszont 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 megoldásnak van fizikai értelme.

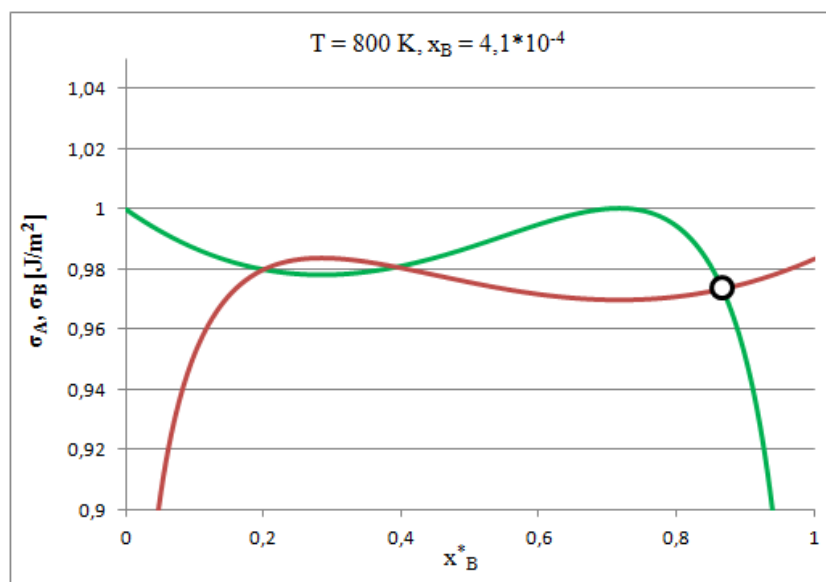


2.3. ábra. A Butler-egyenlet három különböző megoldással, amik közül csak egynek van fizikai értelme (itt a bal oldalinak: $x_B^* = 0,1169$; $\sigma_A = \sigma_B = \sigma = 0,9855 \text{ J/m}^2$)

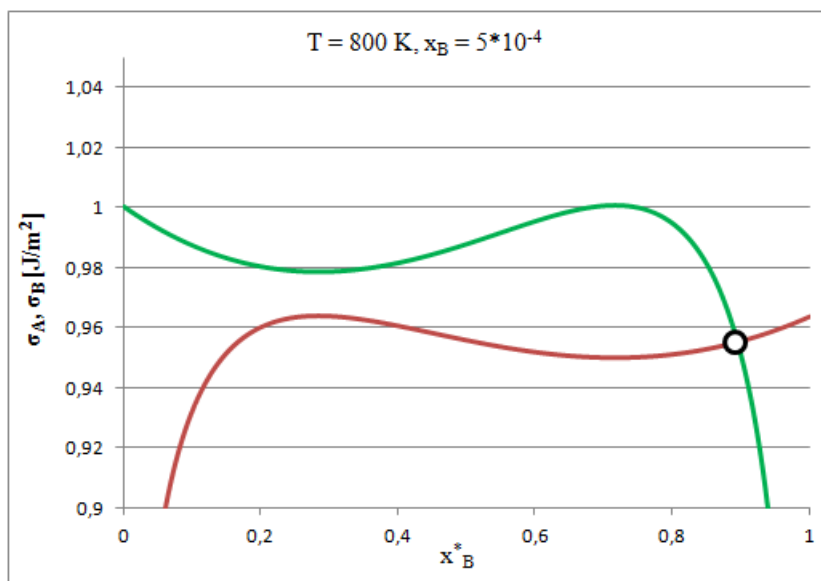
A 2.4. ábrán látjuk azt az esetet, amikor a rendszerben a két parciális felületi feszültségi érték is megegyezik, ráadásul ezek mind alacsonyabban helyezkednek el a középső 3. metszésponttól. Ez azt jelenti, hogy adott hőmérsékleten a kisebb felületi feszültségű komponens térfogati koncentrációjának növelésével a felületi koncentráció értéke egy alacsonyabb értékről hirtelen felugrik egy jóval magasabb értékre. Ezért lesz ez a jelenség egy elsőrendű határfelületi fázisátalakulás. Ezekél a koncentrációknál és hőmérsékleti értékeknél, ahol hasonlóan megugrik a felületi koncentráció értéke, 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 ($x_B^* = 0,8946$; $\sigma_A = \sigma_B = \sigma = 0,9551 \text{ J/m}^2$)

2.3. A felületi fázisátalakulás felhasználása, jelentősége

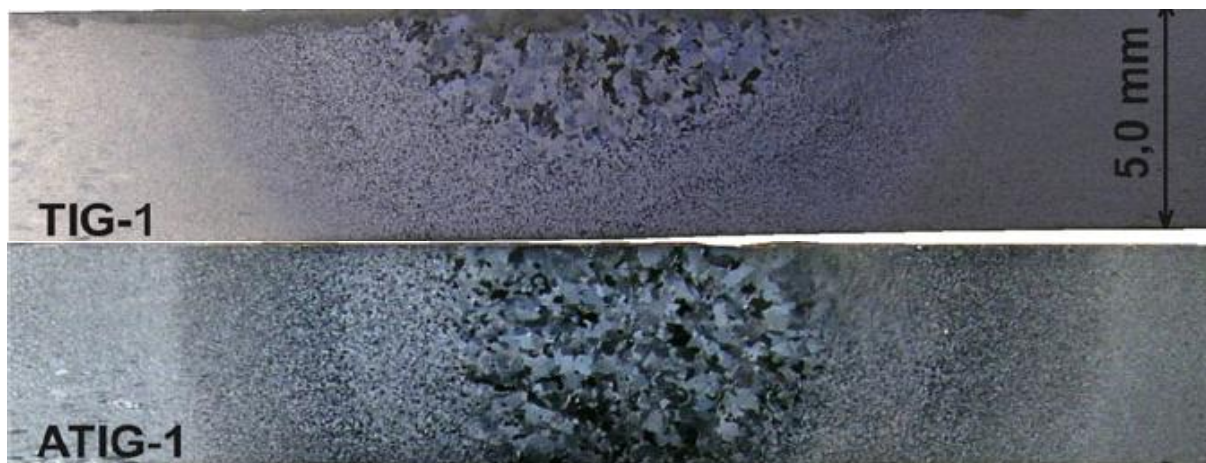
A tudományos körökben közismert az a természeti törvény, miszerint minden folyadék felületi feszültsége a hőmérséklet növelésével csökken, azaz a felületi feszültség hőmérsékleti koefficiense negatív. Ezt az ún. Eötvös-szabály, melyet Eötvös Loránd magyar fizikusról neveztek el, aki ezt a természeti törvényt felismerte és kísérletekkel igazolta is. Az a felismerés is tőle származik, hogy a felületi feszültség a kritikus ponton 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 (fémek esetén olvadék) felületi feszültsége (mértékegysége: N/m vagy J/m^2), V_m a folyadék moláris térfogata (mértékegysége: m^3/mol), T_c a folyadék kritikus hőmérséklete kelvinben, k pedig az ún. Eötvös-állandó, melynek értéke $k = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ J}/(\text{K mol}^{2/3})$ [9].

A természetben az egykomponensű folyadékoknál nem találunk kivételt az Eötvös-szabály alól. Kétkomponensű rendszerek esetében azonban lehetőség nyílik arra, hogy megváltoztassuk a felületi feszültség hőmérsékleti koefficiensét. Ez viszont csak akkor lehetséges, - a tudomány mai állása szerint - ha ez a két komponens egymással monotektikus rendszert alkot, és a koncentrációtartomány nagyon kicsi a kisebb felületi feszültségű komponensre nézve. Ebben az esetben viszont nem történik más, mint az előzőekben tárgyalt felületi fázisátalakulás. Vannak olyan esetek, amikor ezt ki is szeretnénk használni. Erre jó

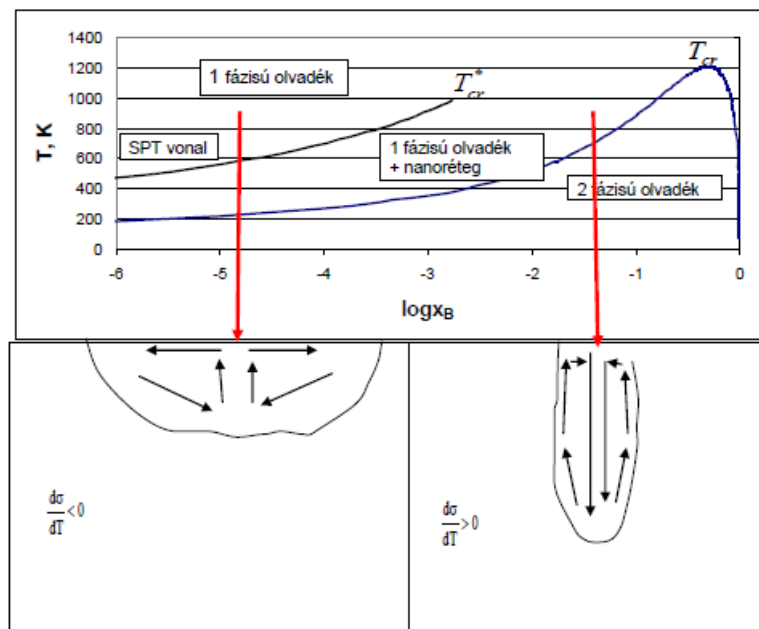
példa az ívhegesztés [10]. Ennél a műveletnél ugyanis a hegesztőelektróda végpontjánál a legmagasabb a hőmérséklet, ezért itt lesz a legalacsonyabb a felületi feszültség. A kisebb felületi feszültségű rész viszont igyekszik szétterülni a nagyobb felületi feszültségű részen. Ez az ún. Marangoni-áramlás. A hegesztési varrat emiatt lesz kifelé szélesedő alakú és nem befelé mélyülő, ami egyébként jobb kötési szilárdságot eredményezne. Viszont ha egy olyan anyagot (fluxot) szórunk a hegesztési kívánt részre, amely termikusan disszociál és a belőle felszabaduló oxigén reagál az acéllal és így az monotektikus ötvözetet képez az olvadt alapanyaggal, és ráadásul még az SPT-tartományon belül is található a koncentrációja, akkor a Marangoni-áramlás megfordul és mély hegesztési varratot kapunk. A 2.7 ábrán látható acélminta esetén megfigyelhető, hogy fluxszal segített hegesztés esetén kb. 3-szor mélyebb varratot kaphatunk, mint flux nélküli esetben.



2.7. ábra: Egy acélminta hegesztési varratai flux nélkül (felső ábra) és fluxszal való rásegítés esetén (alsó ábra) [10]

Az SPT-tartomány felületi feszültségének pozitív hőmérsékleti koefficiense termodinamikailag a következőképpen magyarázható: a határfelületre kiszegregálódott atomok egy viszonylag rendezett állapotba kerülnek, mivel a térfogati atomokhoz képest kisebb a koordinációs számuk, így azok kevesebb kohéziós kötéssel rendelkeznek, energetikailag kedvezőtlenebb állapotban vannak, ezért arra törekednek, hogy minél több szomszédos atommal alakítsanak ki kohéziós kötések. Ennek a rendezett állapotnak a kialakítása pedig azzal jár, hogy a rendszer konfigurációs entrópiája lecsökken. A hőmérséklet növelésével azonban az entrópia is növekszik, mivel a természet ezt az állapotot preferálja. Emiatt viszont a komponensek oldhatósága is megnő, így a kiszegregált komponensekből alkotott nanoréteg fokozatosan visszaoldódik a térfogati fázisba, így növelve annak felületi

feszültségét a hőmérséklet növekedésével, hiszen a felület egyre gazdagabb lesz a nagyobb felületi feszültségű komponensben. A fázisdiagram SPT-tartományának és a Marangoni-áramlásnak az összefüggését a 2.8. ábra illusztrálja



2.8. ábra. A SPT-tartomány és a Marangoni-áramlás kapcsolata [2]

3. A termodinamika IV. főtétele

A termodinamikában 2004-ig összesen 4 különböző főtételel tudunk (ha a 0. főtételel is idevesszük), ami az eddig tapasztalt fizikai és kémiai jelenségekre egyformán igaz. Ezeket az állításokat azért nevezzük főtételeknek, mert bebizonyítani őket teljes mértékig nem lehet, csak elfogadni tudjuk őket. A teljes mértékű bebizonyítás azért nem lehetséges, mert egyrésztől minden egyes természeti jelenségről be kellene bizonyítani, hogy az adott főtétel rá is érvényes, másrészt pedig van olyan főtétel, aminek kísérleti körülményei elérhetetlenek (ilyen pl. a III. főtétel, ami a 0 K-re vonatkozik).

Nézzük meg, milyen termodinamikai főtételeket ismerünk:

- 0. főtétel: Ha egy A rendszer termodinamikailag egyensúlyban van B rendszerrel és B is egyensúlyban van C-vel, akkor A is egyensúlyban van C-vel.
- 1. főtétel: Egy rendszer belső energiájának megváltozása egyenlő a rendszerrel közölt hő (rendezetlen energiaközlés), valamint a rendszeren végzett munka (rendezett energiaközlés)

összegével. Következmenyei: az energia különböző formái átalakíthatóak egymásba, valamint örökmozgó nem létezik.

- 2. főtétel: Spontán csak olyan folyamatok mennek végbe a természetben, ahol az entrópia (rendezetlenség) növekszik.

- 3. főtétel (Nernst-tétel): 0 K-en az abszolút tiszta kristályrács entrópiája 0.

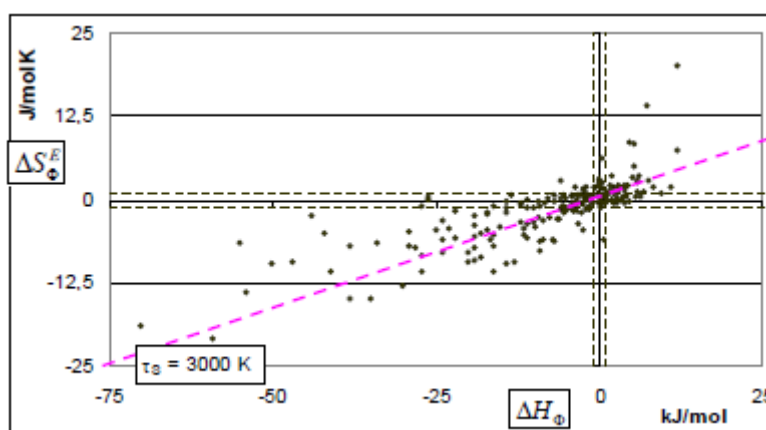
A IV. főtétel kimondása előtt nézzük meg, mi vezetett e természeti törvény felfedezéséhez. Egy kétkomponensű reális oldatban az oldódást kísérő többlet (excess) Gibbs-energiát a következőképpen írhatjuk fel:

$$\Delta G_{\Phi}^E = \Delta H_{\Phi} - T\Delta S_{\Phi}^E \quad (3.1)$$

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 fémek rendszereknél ΔH_{Φ} és ΔS_{Φ}^E előjele azonos, és hogy az oldódási többlet entrópia-változás és az oldódási entalpiaváltozás között az alábbi összefüggés létezik [11]:

$$\Delta S_{\Phi}^E \cong \frac{\Delta H_{\Phi}}{\tau_s} \quad (3.2)$$

ahol $\tau_s = 3000$ K. Ezt az összefüggést a 3.1 ábra illusztrálja, ahol minden egyes pont egy-egy kétkomponensű rendszert jelöl. Látható, hogy ez az összefüggés közelítőleg jól reprezentálja a mért adatokat.

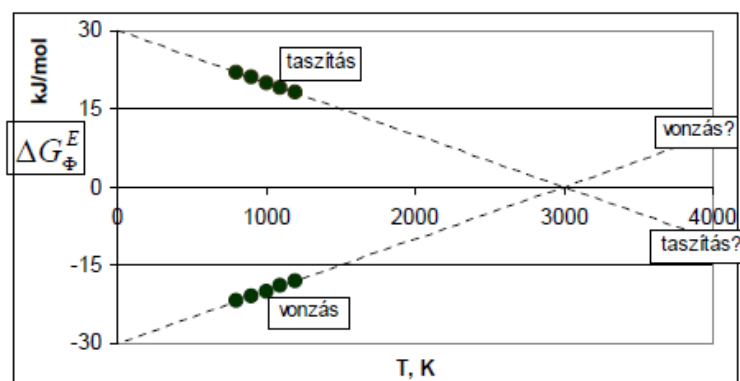


3.1. ábra: Kétkomponensű szilárd és olvadék állapotú fémötvözetek oldódási többlet entrópia-változása az oldódási entalpia-változás függvényében ($x_B = 0,5$). Pontok: kétkomponensű rendszerek, szaggatott vonal: az (3.2) egyenlettel számított egyenes [3]

Ha az (3.2) egyenletet behelyettesítjük az (3.1) egyenletbe, akkor a következő összefüggést kapjuk:

$$\Delta G_{\Phi}^E = \Delta H_{\Phi} \left(1 - \frac{T}{\tau_s} \right) \quad (3.3)$$

Ha ezt az összefüggést egy koordináta-rendszerben ábrázoljuk, akkor a ΔH_{Φ} előjelétől függően pozitív vagy negatív 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.



3.2. ábra. Két oldat többlet Gibbs-energiájának hőmérsékletfüggése. A pontok mért értékeket jelölnek [3]

Az 3.2. ábráról leolvasható, hogy a $\tau_s = 3000$ K felett az oldódási többlet Gibbs-energia előjelet vált, ami azt jelentené, hogy az atomi kölcsönhatások (vonzás vagy taszítás) is megfordulnak. A 3.2 ábráról az is látszik, hogy az többlet Gibbs-energia „végtelen” nagy hőmérsékleten „végtelen” pozitív, vagy „végtelen” negatív lesz. Ez utóbbi észrevételt vizsgáljuk meg egy kicsit tüzetesebben.

Ha visszatekintünk az (1.2) egyenletre, akkor jól látható, hogy egy fázis integrális Gibbs-energiája három fő tagból áll:

- a standard integrális Gibbs-energia tag:

$$G_{\Phi}^0 = (1 - x_B) G_{A(\Phi)}^0 + x_B G_{B(\Phi)}^0 \quad (3.4)$$

ahol $G_{i(\Phi)}^0$ az i komponens (A vagy B) standard Gibbs-energiája a Φ fázisban (mértékegysége: J/mol), ami csak a hőmérséklettől függ.

- az ideális oldat kialakulását kísérő Gibbs-energia változás:

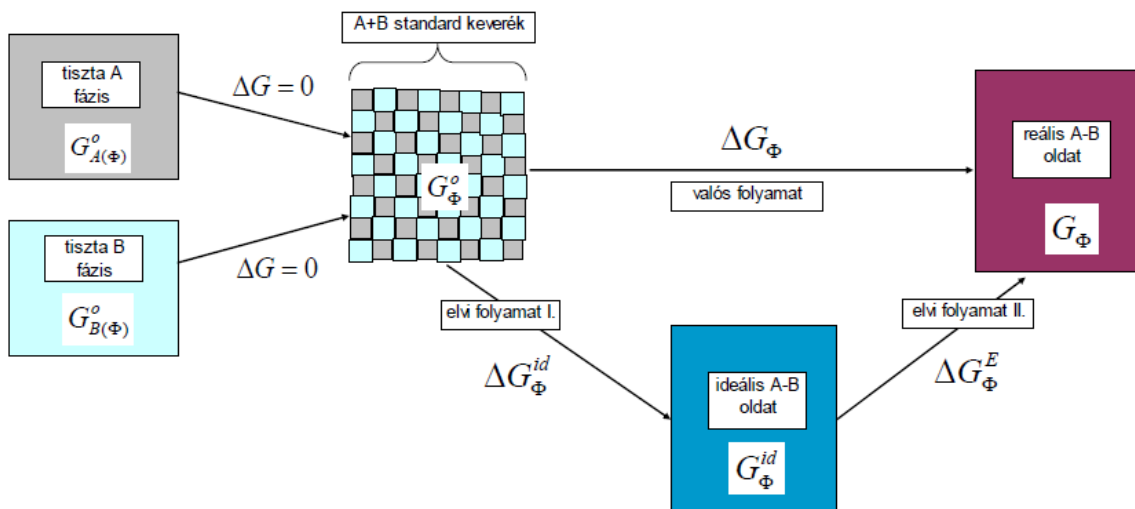
$$\Delta G_{\Phi}^{id} = RT[x_B \ln x_B + (1 - x_B) \ln(1 - x_B)] \quad (3.5)$$

ahol R az egyetemes gázállandó ($R = 8,314 \text{ J/molK}$), T az abszolút hőmérséklet kelvinben. Ez a tag azt írja le, hogy az adott komponensekből kialakult ideális oldat (mikroszópikus elegy) Gibbs-energiája mennyivel tér el a komponensekből álló standard keveréktől (makroszópikus elegy). Ideális az oldat, ha kialakulását nem kíséri entalpiaváltozás, azaz ez esetben csak az oldódásból származó entrópiaváltozást kell figyelembe venni.

- többlet (excess) Gibbs-energia változás:

$$\Delta G_{\Phi}^E = x_B(1 - x_B) \sum_{i=0}^n (1 - 2x_B)^i L_{i(\Phi)} \quad (3.6)$$

ahol $L_{i(\Phi)}$ az i -edik kölcsönhatási energiatag a Φ fázisban (mértékegysége: J/mol), ami függ a hőmérséklettől. Ez a tag az írja le, hogy a komponensek az adott fázisban milyen kölcsönhatásban vannak egymással. A könnyebb elképzelhetőség kedvéért a 3.3 ábrán egy szemléletes képet láthatunk a Gibbs-energiát leíró tagokról.



3.3. ábra: Az integrális Gibbs-energiát felépítő tagok szemléltetése [3]

Itt most leginkább a többlet Gibbs-energiára vagyunk kíváncsiak, hiszen - amint az előbb volt róla szó - ez a tag felelős a komponensek közti kölcsönhatás leírásáért. A komponensek közti kölcsönhatás legfőbbképpen elektromos jellegű, hiszen az atomok illetve a molekulák közti kötések kialakulásáért az elektronok és a protonok elektromos mezeje a felelős. A legegyszerűbb esetet véve képzeljük el két atomot. Tételezzük fel azt is, hogy a köztük lévő kölcsönhatás tisztán a távolság második hatványával fordítottan arányos. Ha most elképzeljük, hogy növeljük a hőmérsékletet, akkor az atomok hőmozgása megnő és egyre

nagyobb amplitúdóval fognak rezegni az egyensúlyi pontjuk körül. Ezáltal megnő a két atom közti távolság, így a köztük lévő kölcsönhatás lecsökken. Ha ezt a gondolatmenetet követjük, akkor végtelen nagy hőmérsékleten az atomok közti távolság elvben végtelen nagy lesz, és így a köztük lévő kölcsönhatás viszont zérus. Ha ezt a gondolatmenetet alkalmazzuk a kétalkotós fémes rendszerekre is, akkor a komponenseik közti kölcsönhatásokat leíró többlet Gibbs-energiára, valamint az abban lévő kölcsönhatási energiatagra a következő kikötést tehetjük [3]:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \Delta G_{\Phi}^E = 0 \quad (3.8)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} L_{\Phi,i} = 0 \quad (3.9)$$

Mivel a zérus értékének a megközelítése aszimptotikus a hőmérséklet növelésével, a kölcsönhatás hőmérséklet szerinti deriváltja is zérushoz tart, ezért a következő kikötés is érvényes:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{d\Delta G_{\Phi}^E}{dT} = 0 \quad (3.10)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dL_{\Phi,i}}{dT} = 0 \quad (3.11)$$

Számos olyan egyenlet létezik, amely eleget tesz a (3.8) - (3.11) kikötéseknek, azonban ezek közül csak kettő jelent meg az irodalomban [12]:

$$\Delta G_{\Phi}^E = \Delta H_{\Phi,0K} e^{-\frac{T}{\tau_{\Phi}}} \quad (3.12)$$

$$\Delta G_{\Phi}^E = (\Delta H_{\Phi,0K} - T\Delta S^E) e^{-\frac{T}{\tau_{\Phi}}} \quad (3.13)$$

ahol $\Delta H_{\Phi,0K}$ a Φ fázis oldódási entalpiaváltozása 0 kelvinen J/mol-ban, τ_{Φ} a Φ fázisra jellemző hőmérséklet kelvinben, ΔS^E pedig az többlet entrópia-változás J/molK-ben. Ezen egyenleteknek megfelelő kölcsönhatási energiatagok a következők [12-13]:

$$L_{\Phi,i} = h_{\Phi,i} e^{-\frac{T}{\tau_{\Phi,i}}} \quad (3.14)$$

$$L_{\Phi,i} = (h_{\Phi,i} - Ts_{\Phi,i}) e^{-\frac{T}{\tau_{\Phi,i}}} \quad (3.15)$$

Látható, hogy a (3.13) és a (3.15) egyenlet felvehet 0 értéket is véges hőmérsékleti értéken. Az előző TDK dolgozatomban [1] elvettem annak a lehetőségét, hogy egy többlet Gibbs-energiát leíró egyenlet véges T értéknél zéró értéket vegyen fel. Mostanában azonban kiderült, hogy vannak olyan rendszerek, ahol a (3.15) egyenlet írja le jobban a kölcsönhatási értékeket. Ennek az lehet a magyarázata, hogy a rendszerekben lévő atomok, molekulák és ionok közti

fizikai és kémiai kölcsönhatások bonyolultak, ezért azok leírására nem elég a (3.14) egyenlet [13].

Miért is fontos ez, hogy ismerjük a IV. főtélt? Fázisdiagramok számításánál és modellezésénél az (1.2) egyenletet használják fel, ami tartalmazza a kölcsönhatási energiatagokat is. Ha ezen energiatagokat rosszul extrapolálják a hőmérséklet függvényében, akkor megeshet az, hogy nagyobb hőmérsékleteken nem fogunk kapni helyes eredményt (lásd pl. a Calphad-műhibát, ahol inverz oldhatatlansági terület lép fel [14]). A többlet Gibbs-energia lineáris extrapolációját azonban az irodalomban még mindig nagyon sok helyen használják, annak ellenére, hogy hibás számítási eredményeket okoz magasabb hőmérsékleteken.

A IV. főtélt kimondva tehát a következőképpen hangzik [3]: „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 főtélt, mert ugyanúgy nem bizonyítható, mint a korábbi főtételek, de magasabb hőmérsékleten végzett kísérleti adatok igazolják helyességét.

A következő fejezetben az optimalizálás és az újraoptimalizálást fogom bemutatni a Ga-Tl rendszeren.

4. Fázisdiagramok optimalizálása és újraoptimalizálása

4.1. Mi az optimalizálás?

Tegyük fel, hogy egy általunk kiválasztott kétalkotós rendszer fázisdiagramját akarjuk megszerkeszteni [1]. 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 leghelyesebb modellünket, ami a kísérleti adatokat a lehető legjobban reprezentálja. Fontos tudni, hogy egy modell akkor a leghelyesebb, ha minimális paraméterrel lesz képes maximális pontosságú számításokra [3]. Azonban ha van egy

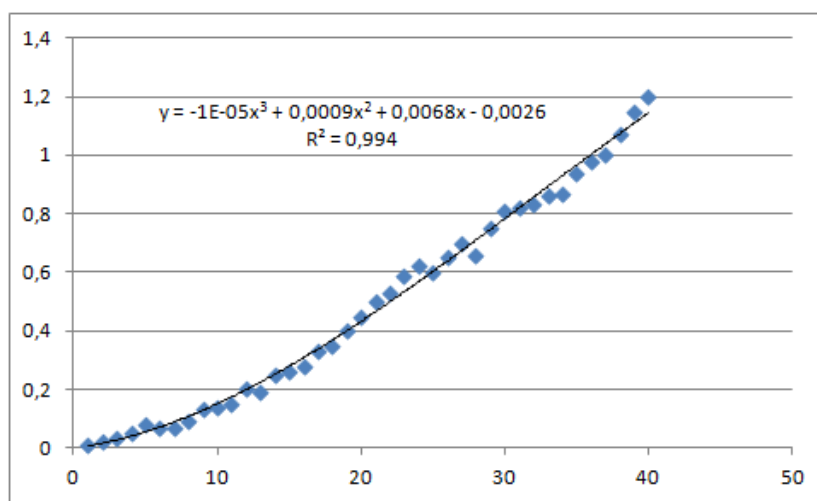
modellünk, ami a legegyszerűbb – azaz minimális paramétert tartalmaz –, az még nem garancia arra, hogy maximális lesz a pontossága. A másik szélsőséges eset az, amikor a modellünk maximális pontosságú, de olyan sok anyagi minőségtől függő paramétert tartalmaz, hogy túl bonyolult lesz vele a számításokat 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.

4.2. Az optimalizálás matematikai megfogalmazása

Az optimalizálás célja tehát a kísérleti adatok egyfajta „szűrése”, „átlagolása”, amivel a valódi értékeket pontosabban meg tudjuk közelíteni az általunk kiválasztott modell segítségével [1]. Tegyük fel, hogy a 4.1 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:

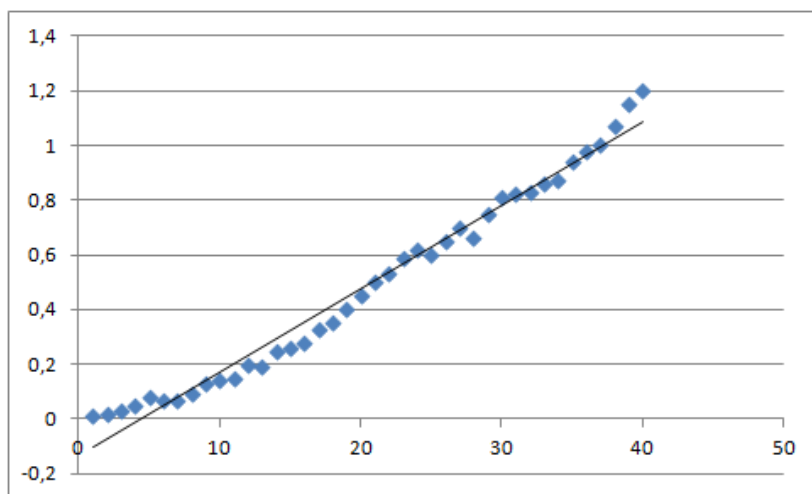
$$\sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2 \rightarrow \min \quad (4.1)$$

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

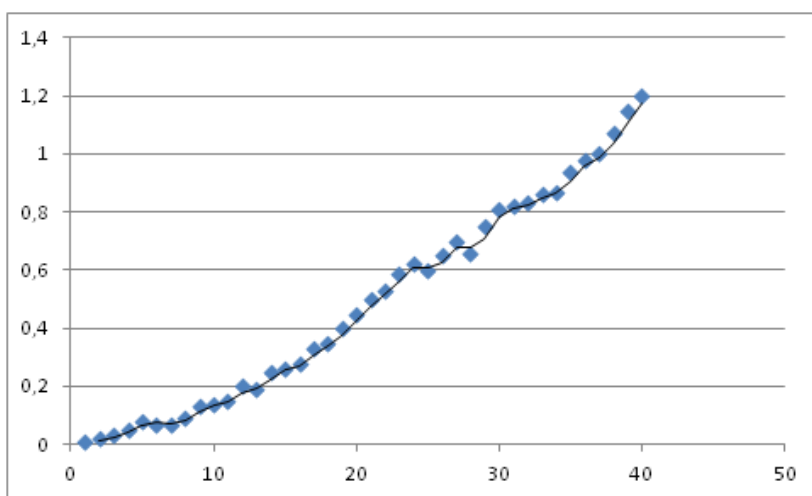


4.1. ábra. Az optimalizálás illusztrálásához. Az adatokat legjobban közelítő harmadfokú polinom és a közelítés mértéke (korrelációs együttható négyzete)

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 4.1 kifejezést és azt 0-val egyenlővé téve kapunk egy $n+1$ egyenletből álló $n+1$ ismeretlenes egyenletrendszer, ami könnyen megoldható Gauss-eliminációval vagy akár a Cramer-szabállyal is. A 4.1. 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 4.2. és a 4.3. ábra mutatja be az előző kísérleti adathalmazon.



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



4.3. 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.

5. A Ga-Tl rendszer újraoptimalizálása

A Ga-Tl rendszer újraoptimalizálásával az a célom, hogy meghatározzam az olvadáskállapotbeli komponensek kölcsönhatási energiáit, amiknek a felhasználásával ki lehet számítani a rendszer oldhatatlansági területét, valamint a felületi fázisátalakulási vonalát. Ahhoz, hogy a kölcsönhatási energiákat meghatározhassuk, fel kell írni egy egyenletet, amiből ki lehet nyerni ezeket az adatokat.

Az 1. fejezetben már említettem, hogy a monotektikus rendszerek oldhatatlansági területénél a két kétkomponensű olvadásfázis akkor van egymással egyensúlyban, ha a bennük lévő komponensek parciális Gibbs-energiái mindkét fázisban megegyeznek. Ezt a feltételt írja le az (1.3) és az (1.4) egyenlet. Mindkét egyenletet rendezzük a baloldalukra, így a következő egyenleteket kapjuk:

$$RT \ln \frac{1-x_{B(11)}}{1-x_{B(12)}} + \Delta G_{A(11)}^E - \Delta G_{A(12)}^E = 0 \quad (5.1)$$

$$RT \ln \frac{x_{B(11)}}{x_{B(12)}} + \Delta G_{B(11)}^E - \Delta G_{B(12)}^E = 0 \quad (5.2)$$

A $\Delta G_{A(11)}^E$, $\Delta G_{A(12)}^E$, valamint a $\Delta G_{B(11)}^E$ és $\Delta G_{B(12)}^E$ parciális többlet Gibbs-energiákat kiszámíthatjuk az (1.7) és az (1.8) egyenletek segítségével:

$$\Delta G_{A(\Phi)}^E = x_{B(\Phi)}^2 \sum_{i=0}^n (1-2x_{B(\Phi)})^{i-1} [1+2i-2(1+i)x_{B(\Phi)}] L_{i,\Phi} \quad (5.3)$$

$$\Delta G_{B(\Phi)}^E = \sum_{i=0}^n (1 - 2x_{B(\Phi)})^{i-1} [1 - 2(2+i)x_{B(\Phi)} + (5+4i)x_{B(\Phi)}^2 - 2(1+i)x_{B(\Phi)}^3] L_{i,\Phi} \quad (5.4)$$

Fontos megemlíteni, hogy az egyenleteknél az A jelöli a galliumot, B pedig a talliumot. Az $L_{i,\Phi}$ kölcsönhatási energiatagokat a (3.14) egyenletnek megfelelő alakban keresem, azaz a számításaim a $h_{i,\Phi}$ és a $\tau_{i,\Phi}$ értékeinek meghatározására koncentrálok. Ez az alakja a kölcsönhatási energiának figyelembe veszi a IV. főtételt, így magasabb hőmérsékleti értékeken is a kísérleti eredményekkel összeegyeztethető eredményeket fog adni. A $h_{i,\Phi}$ és a $\tau_{i,\Phi}$ paraméterek értékeit meghatározhatjuk úgy, hogy olyan kísérleti adatokat használunk fel, amik a Ga-Tl rendszer oldhatatlansági területére vonatkoznak. Ilyen adatokat találtam a [15] hivatkozásban. Az 1., 2. és 3. táblázatok mutatják, hogy milyen mérési adatokat használtam fel.

1. táblázat: Predel kísérleti adatai a Ga-Tl rendszer oldhatatlansági területéről (hőmérséklet - Tl koncentráció párok) [16]

T [K]	x(Tl)	T [K]	x(Tl)
612	0,0273	844	0,503
643	0,0335	839	0,563
681	0,0472	832	0,609
724	0,0655	825	0,6465
753	0,0813	810	0,702
776	0,1	793	0,748
796	0,114	768	0,796
818	0,149	719	0,853
844	0,204	687	0,887
847	0,256	639	0,913
846	0,403	608	0,936

2. táblázat: Yatsenko kísérleti adatai a Ga-Tl rendszer oldhatatlansági területéről (hőmérséklet - Tl koncentráció párok) [17]

T [K]	x(Tl)	T [K]	x(Tl)
715	0,0511	840	0,599
835	0,164	837	0,671
851	0,279	781	0,78
852	0,428	723	0,86

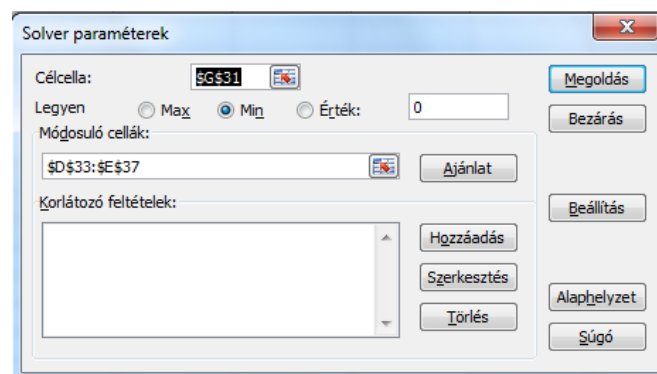
3.táblázat: Spengler kísérleti adata a Ga-Tl rendszer oldhatatlansági területéről (hőmérséklet - Tl koncentráció pár) [18]

T[K]	x(Tl)
573,15	0,957

Ezekre a hőmérséklet-koncentráció párokra először egy „kiátlagoló” polinomot fektettem a Microsoft Excel táblázatkezelőjében található bővítmény, a Solverrel segítségével.

5.1 A Solver

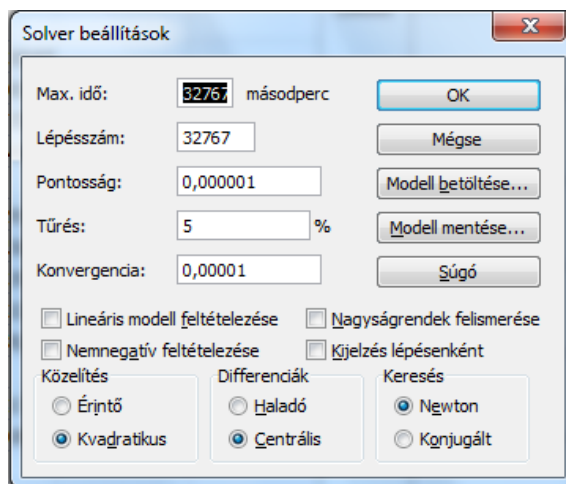
A programnak az a működési elve [1], hogy a feltételek figyelembevételével kiválassza a megoldások közül a legkedvezőbbet [19]. A matematikának az az ága, amelyik az ilyen problémák megoldásával foglalkozik, az operációkutatás. A Solver menüjét a 5.1 ábra mutatja.



5.1. 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, hiszen a minimális eltérést keressük a számított és a mért adatok között. 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 most még nem fogunk használni, csak később, amikor a kölcsönhatási paramétereket fogjuk meghatározni. 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 [19] hivatkozásban olvashatunk. Megállapíthatjuk tehát, hogy ez a bővítmény optimalizálásra kiválóan alkalmas.



5.2. ábra. A Solver „Beállítás” menüje

5.2 A Ga-Tl rendszer modellezése és összevetése a kísérleti adatokkal

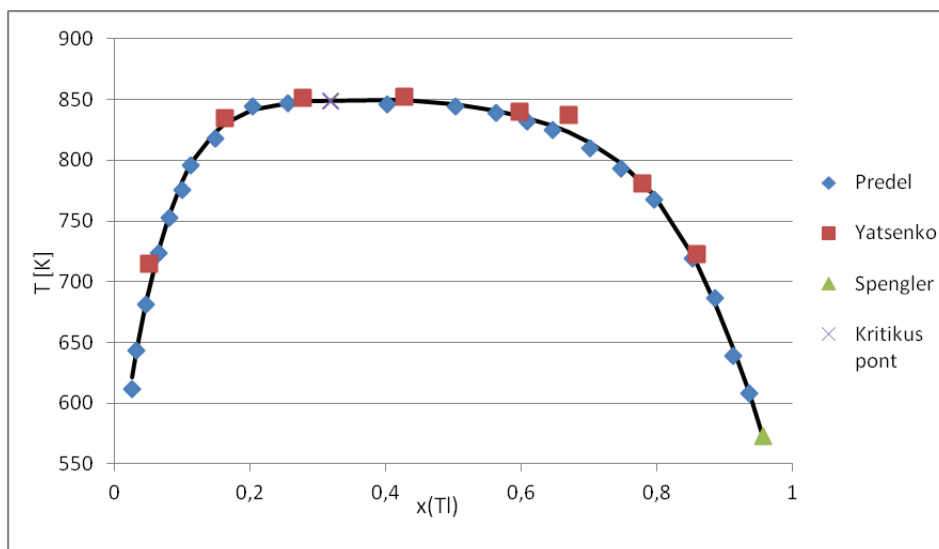
A kísérleti adatokat az optimalizálásához betápláltam őket a táblázatkezelőbe, majd megkerestem a Solver segítségével azokat az polinom-együtthatókat, melyekkel a függvényem a legjobban közelíti őket, azaz:

$$\sum_{i=1}^n (T_i - f_k(x_{Tl,i}))^2 \rightarrow \min \quad (5.5)$$

ahol T_i és $x_{Tl,i}$ a kísérleti adatok hőmérsékleti értékei és az azokhoz tartozó Tl-koncentrációk, f_k pedig az k-adfokú polinom. A fokszám meghatározását először $k = 4$ értékre vizsgáltam, de a $k = 6$ fokszámig a polinom nem mutatott olyan közelítést, mint a $k = 7$ esetében. A $k = 8$ értéknél viszont nagymértékű változást már nem láttam az előzőhöz képest, ezért egy hetedfokú polinommal optimalizáltam a kísérleti adatokat, aminek az együtthatóit az 4. táblázat mutatja, magát a polinomot és a kísérleti adatokat az 5.3 ábra mutatja.

4. táblázat. A hőmérséklet-koncentráció értékpárokat legjobban közelítő hetedfokú polinom együtthatói

a0	505,2412392	a4	-217862,282
a1	5035,319463	a5	254094,3591
a2	-31543,516	a6	-158751,478
a3	108385,1931	a7	40625,95076



5.3. ábra: A Ga-Tl rendszer kísérleti adatai (pontok), valamint a hetedfokú polinom (folytonos vonal)

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

Az (5.1) és (5.2) egyenletnél az $x_{B(l1)}$ és az $x_{B(l2)}$ koncentrációk egymástól nem függetlenek, őket a hőmérsékleti érték „köti össze”, ugyanis $x_{B(l1)}$ és az $x_{B(l2)}$ azt mutatja meg, hogy egy adott hőmérsékleten melyik két különböző koncentrációjú fázis (jelen esetben olvadék) tart egymással egyensúlyt. Adott, de a kritikus hőmérséklethez tartozó koncentrációérték alatti $x_{B(l1)}$ koncentrációhoz tartozó $x_{B(l2)}$ értékét úgy határoztam meg, hogy a kiszámított hetedfokú függvénybe behelyettesítettem $x_{B(l1)}$, majd a függvény helyettesítési értékéhez legközelebb álló, a kritikus hőmérséklet feletti hőmérsékleti értékeket kerestem meg és olvastam le a hozzá tartozó $x_{B(l2)}$ értékét. Az így meghatározott hőmérséklet-koncentráció párokat az 5. táblázat mutatja

5. táblázat: A hetedfokú polinommal „kiátlagolt” hőmérséklet-koncentráció párok

T [K]	x(Tl,l1)	x(Tl,l2)	T [K]	x(Tl,l1)	x(Tl,l2)
600	0,022	0,941	838,5	0,19	0,581
690	0,05	0,881	843	0,213	0,539
743	0,074	0,832	846	0,238	0,502
780	0,098	0,782	847,7	0,262	0,474
803	0,12	0,736	848,8	0,286	0,45
820	0,143	0,684	849,5	0,31	0,428
831	0,166	0,632	850	0,34	0,402
			850,1928511	0,372	0,372

Ezek után már csak a kölcsönhatási energiák paramétereinek a meghatározása van hátra. Ehhez az (5.1) és a (5.2) egyenletek baloldalát négyzetre emeljük, majd minden egyes rendelkezésünkre álló adathármaszt ($T - x_{B(l1)} - x_{B(l2)}$) behelyettesítünk ezekbe az egyenletekbe és ezeket összegezzük. Ezzel egy olyan négyzetösszeget kapunk, aminek a legoptimálisabb esetben zérus az értéke. Így tehát ez lesz a célfüggvényünk, ami most már csak $h_{i,\Phi}$ és $\tau_{i,\Phi}$ paraméterektől függ. Az egyenletet a Solver segítségével tehát célfüggvényként, a paramétereket pedig módosuló értékeként kezeltem. Ebben az esetben megadhatunk két korlátozó feltételt is, ami úgy szól, hogy a kritikus pontnál az olvadék integrális Gibbs-energiájának móltört szerinti második és harmadik differenciálhányadosa zérus. Matematikailag ezt megfogalmazva [2]:

$$\frac{d^2 G_{\Phi}}{dx_{B(\Phi)}^2} = \frac{RT}{x_{B(\Phi)}(1 - x_{B(\Phi)})} + \frac{d^2 \Delta G_{\Phi}^E}{dx_{B(\Phi)}^2} = 0 \quad (5.6)$$

$$\frac{d^3 G_{\Phi}}{dx_{B(\Phi)}^3} = \frac{RT(2x_{B(\Phi)} - 1)}{x_{B(\Phi)}^2(1 - x_{B(\Phi)})^2} + \frac{d^3 \Delta G_{\Phi}^E}{dx_{B(\Phi)}^3} = 0 \quad (5.7)$$

A Solverrel való optimalizálást $L_{4,l}$ kölcsönhatási energiatagig néztem meg, de már az $L_{3,l}$ tagnál is jó egyezést mutattak a kísérleti adatokkal a számítások. Az kölcsönhatási energiatag $h_{i,\Phi}$ és $\tau_{i,\Phi}$ értékeit a 6. táblázat mutatja.

6. táblázat: Kölcsönhatási energiatagok paraméterértékei $L_{3,l}$ tagig számolva

i	0	1	2	3
h(i)	17283,88544	1535,672971	2203,901093	1003,498347
tau(i)	8688,895692	6118,35892	3250,014663	7950,327925

A kölcsönhatási energiák matematikai alakjai tehát a következő:

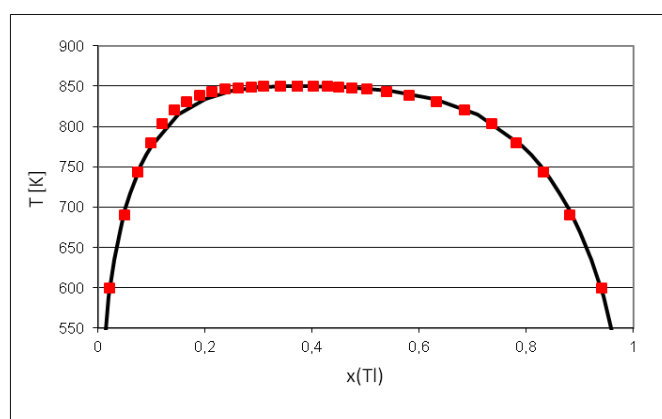
$$L_{0,l} = 17283,89 \cdot \exp(-T / 8688,9) \quad (5.8)$$

$$L_{1,l} = 1535,67 \cdot \exp(-T / 6118,36) \quad (5.9)$$

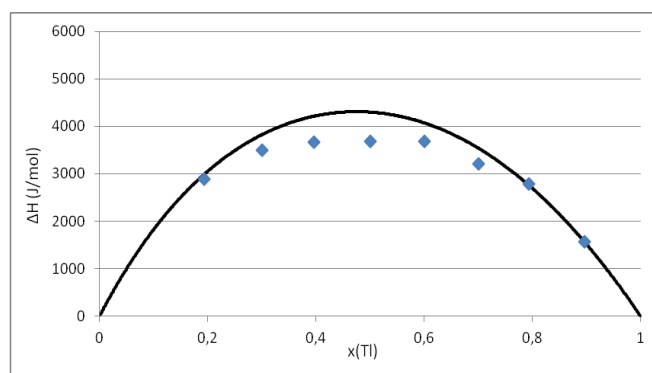
$$L_{2,l} = 2203,9 \cdot \exp(-T / 3250,01) \quad (5.10)$$

$$L_{3,l} = 1003,5 \cdot \exp(-T / 7950,33) \quad (5.11)$$

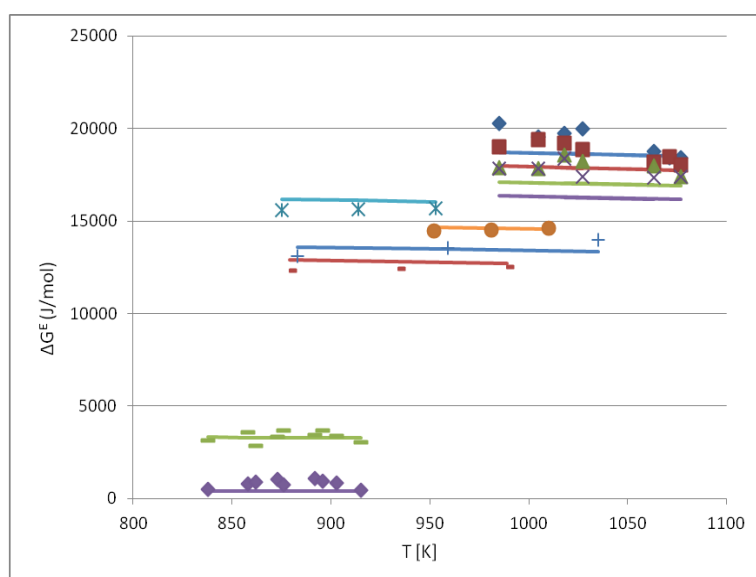
Ezekkel az újraoptimalizált kölcsönhatási energiatagokkal lemodelleztem a Ga-Tl rendszer oldhatatlansági területének görbét (5.4 ábra), az oldódási entalpiaváltozást a Tl-koncentráció függvényében 923 K-en (5.5 ábra), a tallium parciális többlet Gibbs-energiáját a hőmérséklet függvényében (5.6 és 5.7 ábrák), valamint a gallium és tallium aktivitását a Tl-koncentráció függvényében 1000 K-en. Látható, hogy a kísérleti adatokkal nagyon jól egyeznek a modellel számított értékek.



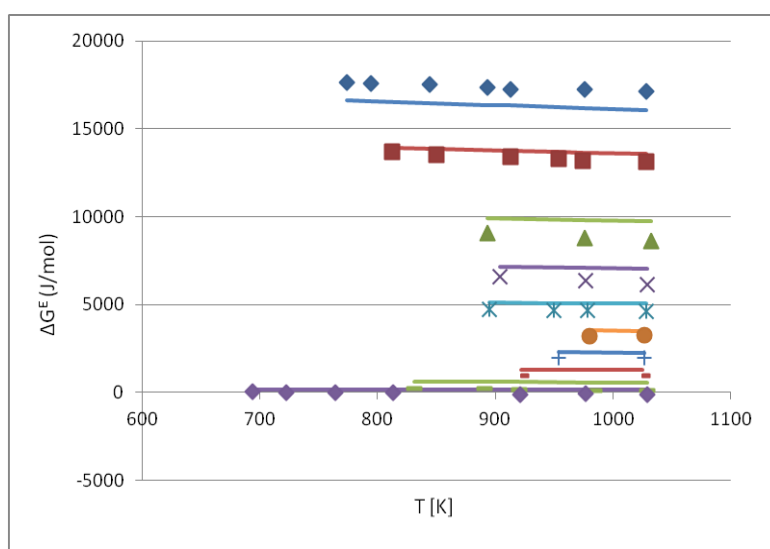
5.4. ábra: A Ga-Tl rendszer oldhatatlansági területének a modellezése. Pontok: a hetedfokú polinommal „kiátlagolt” értékek, folytonos vonal: újraoptimalizálással számított görbe



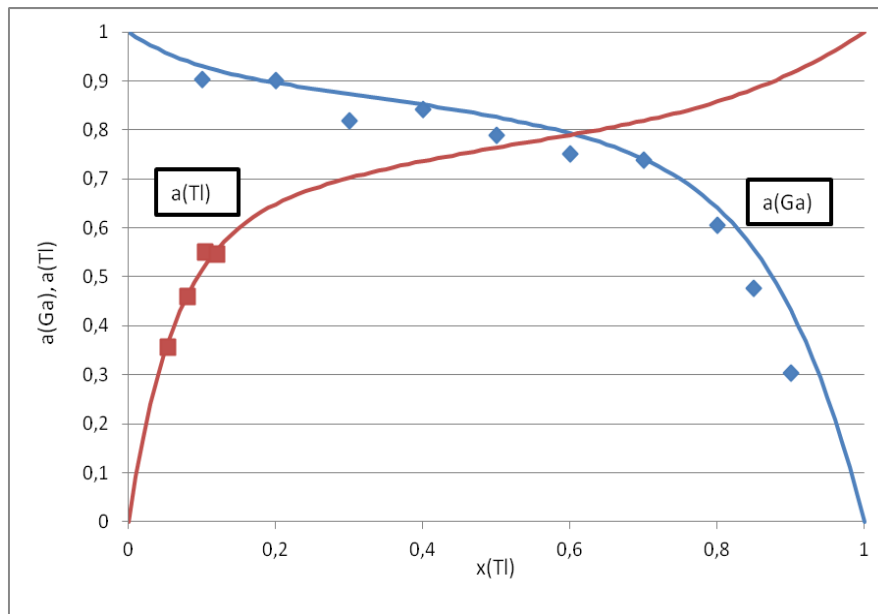
5.5. ábra: A Ga-Tl rendszer oldódási entalpiájának Tl-koncentráció szerinti függése. Pontok: Predel kalorimetriás mérései 923 K-en [16], folytonos vonal: az újraoptimalizált kölcsönhatási energiatagokkal számított görbe



5.6. ábra: A Tl parciális többlet Gibbs-energiája a hőmérséklet függvényében különböző Tl-koncentrációkon a Ga-Tl rendszerben. Pontok: Mastromarino gőznyomás méréseiből számolt adatok [20], folytonos vonalak: az újraoptimalizált kölcsönhatási energiatagokkal számított görbe

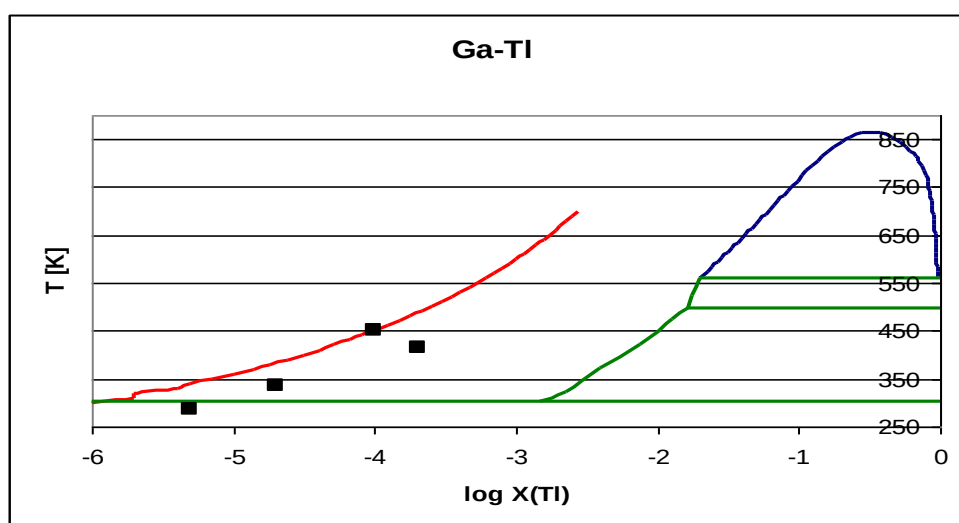


5.7. ábra: A Tl parciális többlet Gibbs-energiája a hőmérséklet függvényében különböző Tl-koncentrációkon a Ga-Tl rendszerben. Pontok: Danilin elektromotoros méréseiből számított adatok [21], folytonos vonalak: az újraoptimalizált kölcsönhatási energiatagokkal számított görbe



5.8. ábra: A gallium és a tallium aktivitása a Tl-koncentráció függvényében 1000 K-en. Kék pontok: Krawczyk elektromotoros méréseiből számított adatok [22], piros pontok: Mastromarino gőznyomás méréseiből számított adatok [19], vonalak: az újraoptimalizált kölcsönhatási energiákkal számított görbe

A Ga-Tl rendszer felületi fázisátalakulási vonalát a [2] hivatkozásban található algoritmus szerint számító program segítségével modelleztem le. A számításhoz felhasznált egyenetek a 2. fejezetben találhatóak meg. A 5.9 ábrán látható, hogy a modellel számított értékek, valamint a mérési adatok egymással nagyon jól korrelálnak.



5.9. ábra: A Ga-Tl rendszer. Pontok: mérési adatok [23], piros vonal: a modellezéssel számított SPT-vonal

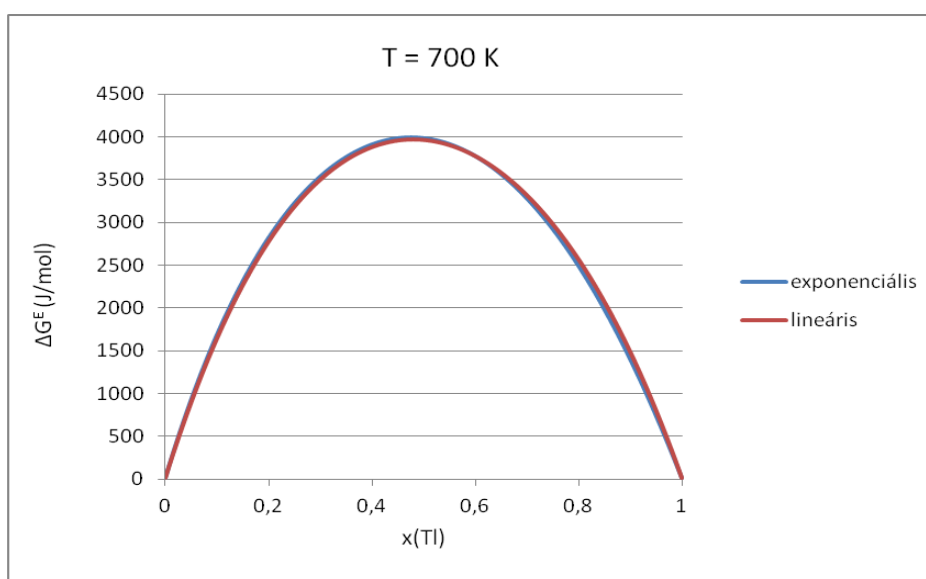
Ezek után szeretném a következő ábrákon bemutatni, hogy a kölcsönhatási energiatagok lineáris és exponenciális extrapolációja a hőmérséklet függvényében hogyan befolyásolja a Ga-Tl rendszer olvadék fázisának Gibbs-energiáját. A következő ábrákon az alábbi lineárisan extrapolált kölcsönhatási energiatagok tagokat használtam fel a számításaimhoz [2]:

$$L_{0,1} = 15460,67 + 0,61255863 \cdot T \quad (5.12)$$

$$L_{1,1} = 1550,8555 - 0,65678765 \cdot T \quad (5.13)$$

$$L_{2,1} = 1966,550 + 0,4753241 \cdot T \quad (5.14)$$

A 5.10. ábrán látható, hogy a lineáris és az exponenciális - tehát a IV. főtételek megfelelő - extrapoláció 700 K-en szignifikáns különbséget nem mutat. Ebből az következik, hogy ezen a hőmérsékleten a lineáris extrapolációjú kölcsönhatási energiatagokat is felhasználhatjuk modellezésre.

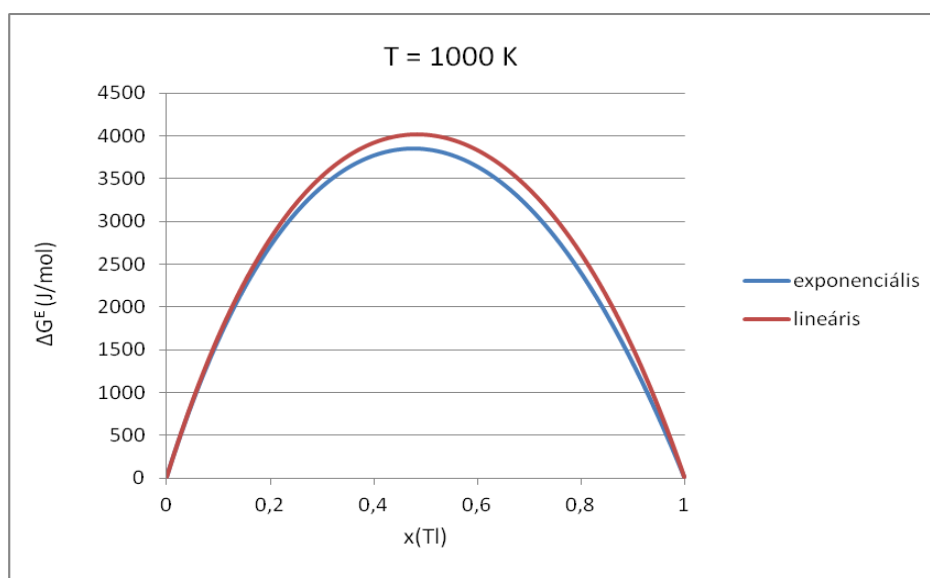


5.10. ábra: A Ga-Tl rendszer olvadék fázisának többlet (excess) Gibbs-energiája a Tl-koncentráció függvényében 700 K-en különböző extrapolációjú kölcsönhatási energiatagokkal számítva

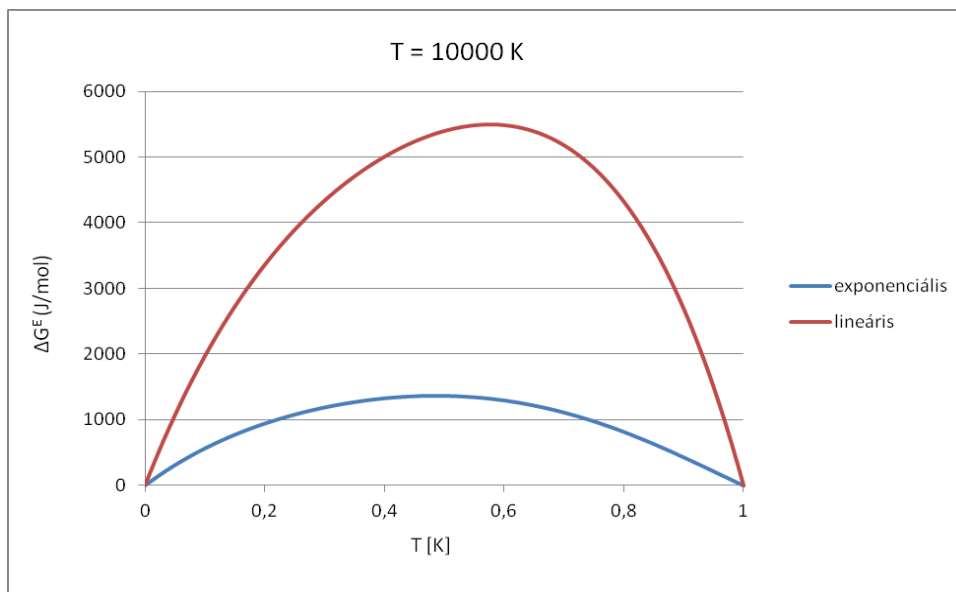
A kétféle extapoláció azonban a hőmérséklet növekedésével szignifikáns eltéréseket mutat. Ezt ábrázolja a 5.11. és a 5.12. ábra. Látható, hogy a 1000 K-en a kétféle extrapolációjú többlet (excess) Gibbs-energia görbéje különválnak, viszont a kettő közötti különbség relatíve kicsi. Azonban ha a 5.12. ábrát tekintjük meg, akkor jól látható, hogy

magasabb hőmérsékleten (10000 K) a kétféle extrapolációban jelentős különbség látható.

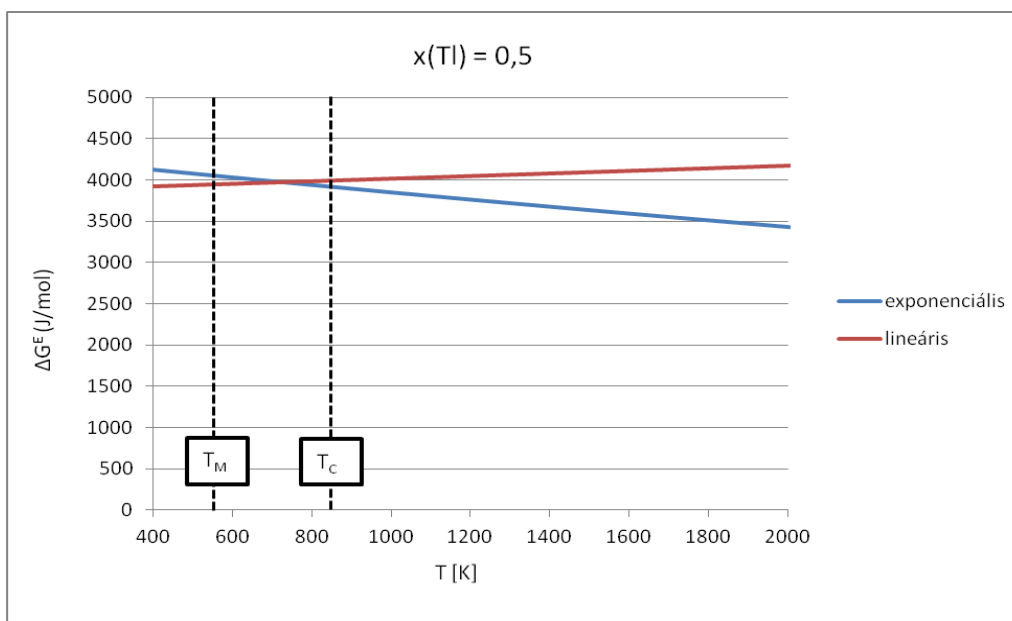
A 5.13. ábra a Ga-Tl rendszer olvadék fázisának hőmérsékletfüggését mutatja ekvimoláris összetétel esetén. Az ábráról leolvasható, hogy az oldhatatlansági terület hőmérsékleti intervallumában nem számottevő a különbség a kétféle extrapoláció hatása között. Viszont a monotektikus hőmérséklet alatt, de főleg a kritikus hőmérséklet felett a kétféle extrapoláció hatása nem elhanyagolható, magasabb hőmérsékleten az exponenciális extrapolációjú kölcsönhatási energiatagok mutatnak realisabb képet.



5.11. ábra: A Ga-Tl rendszer olvadék fázisának többlet (excess) Gibbs-energiája a Tl-koncentráció függvényében 1000 K-en különböző extrapolációjú kölcsönhatási energiatagokkal számítva



5.12. ábra: A Ga-Tl rendszer olvadék fázisának többlet (excess) Gibbs-energiája a Tl-koncentráció függvényében 10000 K-en különböző extrapolációjú kölcsönhatási energiatagokkal számítva



5.13. ábra: A Ga-Tl rendszer olvadék fázisának többlet (excess) Gibbs-energiája a hőmérséklet függvényében $x_{Tl} = 0,5$ móltört értéken. T_M : monotektikus hőmérséklet, T_C : kritikus hőmérséklet

Összefoglalás

Az első fejezetben szót említettem a monotektikus rendszerekről, azon belül is leginkább az oldhatatlansági terület termodinamikai feltételeit tárgyaltam részletesebben. A második fejezetben a nem régiben felfedezett felületi fázisátalakulásról írtam, melynek kialakulása csak monotektikus rendszerekben lehetséges. Részleteztem a SPT termodinamikai hátterét, valamint ennek a jelenségnek az iparban is felhasználható különleges tulajdonságát. A harmadik fejezetben szintén egy új természeti törvényről volt szó, aminek ismerete fontos a fázisdiagramok modellezésénél, ugyanis ha nem vesszük figyelembe, akkor akár a mérési eredményeknek ellentmondó adatokat számolhatunk ki. A negyedik fejezetben részleteztem az optimalizálást, valamint az újraoptimalizálást, amit alkalmaztam is a Ga-Tl rendszerre. A rendszer olvadákfázisbeli kölcsönhatási energiatagjait a IV. főtétnél megfelelően határoztam meg, ezzel magasabb hőmérsékleti tartományon sem lesznek a kísérleti adatokkal ellentmondó számítások. Az is bemutatásra került, hogy a Ga-Tl rendszer újonnan meghatározott kölcsönhatási energiáival történő modellezése milyen jól reprezentálja a különböző kísérleti adatokat.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném köszönetemet kifejezni Mekler Csabának, akitől a programozás témakörében kaptam hasznos segítséget, és köszönöm Dr. Kaptay Györgynek, aki a fizikai kémiában, a termodinamikában és az anyagegyensúlyokban szerzett tapasztalatait és ismereteit megosztotta velem mind az előadások, mind a konzultációk alkalmával.

Köszönöm a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0008 "A Miskolci Egyetemen működő tudományos képzési műhelyek összehangolt minőségi fejlesztése" című és az OTKA K101781 „Térfogati és nano monotektikus fémes rendszerek fázisegyensúlyai” című projektnek.

Irodalomjegyzék

- [1] Á. Végh: A Ga-Bi monotektikus rendszer újraoptimalizálása és felületi fázisátalakulásának modellezése; TDK dolgozat, (2011)
- [2] Mekler Csaba: Monotektikus rendszerek vizsgálata – a térfogati és felületi fázisátalakulások modellezése. Diplomamunka, (2008)
- [3] Dr. Kaptay György: Anyagegyensúlyok makro-, mikro- és nanoméretű rendszerekben; (2011)
- [4] O.Redlich, A.T.Kister: Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions - Ind. Eng. Chem. (1948) vol. 40, pp. 345-348.
- [5] Budai I.: Szemcsékkel stabilizált fémemulziók és monotektikus ötvözetek fejlesztése. PhD disszertáció (2009)
- [6] J.W.Cahn: Critical point wetting - J. Chem. Phys. (1977) vol. 66, pp. 3667-3672
- [7] G.Kaptay: A method to calculate equilibrium surface phase transition lines in monotectic systems – Calphad. (2005) vol. 29, pp. 56-67
- [8] J.A.V.Butler: The thermodynamics of the surfaces of solutions - Proc. Roy. Soc. (1932) vol. A135, pp. 348-375
- [9] http://hu.wikipedia.org/wiki/Felületi_feszültség, 2011. augusztus 7.
- [10] G. Kaptay: An Improved Theoretical Model for A-TIG Welding Based on Surface Phase Transition and Reversed Marangoni Flow, Metall. Mater. Trans. A, (2011)
- [11] 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.

- [12] G.Kaptay: A new equation for the temperature dependence of the excess Gibbs-energy of solution phases – Calphad. (2004) vol. 28, pp. 115-124.
- [13] G. Kaptay, On the tendency of solutions to tend toward ideal solutions at high temperatures, Metall. Mater. Trans. A, 43 (2012) 531-543.
- [14] 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
- [15] Klingbeil, J., Schmidt-Fetzer, R.: J. Phase Equilibria 12 (1991) 652
- [16] B. Predel, The Phase Diagrams Gallium-Lead and Gallium-Thallium, Z. Metallkd., 50, 663-667 (1959)
- [17] S. P. Yatsenko and V. I. Kononenko, Study of the Limited Solubility in the Liquid State in Binary Systems of Gallium with Thallium, Lead, Bismuth and Tellurium, Inorg. Mater. USSR, 3, 1367-1373 (1967)
- [18] H. Spengler, Constitution of Binary and Higher Order Systems of the B-Metals, Z. Metallkd., 46, 464-467 (1955)
- [19] Tóth Ádám: Optimalizálás a Microsoft Excel Solver bővítménye segítségével. Szakdolgozat (2011)
- [20] R. Mastromarino, V. Piacente, and D. Ferro, Activities of Gallium-Thallium Components Determined by Vapor Pressure Data, J. Chem. Eng. Data, 26, 258-262 (1981)
- [21] V. N. Danilin and S. P. Yatsenko, Thermodynamic Properties of Liquid Solutions and the Phase Diagram of the System Gallium-Thallium, Russ. J. Phys. Chem., 41, 459-461 (1967)
- [22] J. R. Krawczyk and T. J. Anderson, Thermodynamics of the Ga-Tl and In-Tl Systems, TMS Tech. Paper No. A87-25 (1987)

- [23] H.Shim, P.Wynblatt, D.Chatain, Wetting-related transitions in liquid Ga-Tl alloys - Surface Science Letters, 2001, vol.476, pp.L273-L277