

**Miskolci Egyetem**  
**Anyag- és Vegyészmérnöki Kar**  
**Fémtni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet**  
**Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola**

**Doktori iskolavezető:**  
Prof. Dr. Mertinger Valéria

**A felületi olvadás és az általa befolyásolt fázisegyensúlyok  
modellezése makroszkopikus és nanoméretű  
rendszerekben**

**Doktori értekezés**

**Készítette:**  
Végh Ádám

**Tudományos vezető:**  
Dr. Kaptay György

**Miskolc, 2023**

## Témavezetői ajánlás

Végh Ádámmal BSc hallgató kora óta dolgozom együtt, azaz több mint egy évtizede. Ezen idő alatt Ádám szinte mindent megtanult és szinte mindenben továbblépett azokban a témákban, amikkel én foglalkozom: fázisegyensúlyok, Calphad, határfelületi energiák modellezése, nano-Calphad. Ezen fejlesztések néhány részletéről szól ez a disszertáció. Meg kell, hogy jegyezzem, hogy a disszertáció írásának első és egyben legfájdalmasabb lépése az volt, hogy a sok és sokfajta eredményből kiválasszuk azt a relatíve kevés, de legalább koherens eredményt, ami 100 oldalon értelmesen leírható és egy közös cím alatt bemutatható. Ennek eredményét tartja kezében az Olvasó.

Ádám sok szempontból emelkedik ki az óráimon megfordult hallgatói tömegekből. Egyrészt gyors gondolkodású és képes átlátni a lényegét. Másrészt nálam is jobban érti és gyakorolja a differenciál- és integrál-számítást és ezt a képességét kamatoztatja is a levezetéseiben, amire itt is látunk példákat. Harmadrészt profi programozó, aki összetett matematikai feladatokat is meg tud oldani numerikus módszerekkel, erre is látunk példát ebben a munkában. Negyedrészt „mindent” tud, ami az anyagegyensúlyokról – határfelületek termodinamikájáról – nano-egyensúlyokról ma tud a nemzetközi tudományos világ, sőt arra is képes, hogy ezt a tudást tovább tágítsa. Ezért remélem, hogy mihamarabb megvédi ezt az értekezést és lesz mód arra, hogy a ME alkalmazottjaként a jövőben is együtt dolgozhassunk. Úgy gondolom, hogy ez nemcsak az Ő érdeke és az én érdekem, hanem a Miskolci Egyetem érdeke is. Legalábbis akkor, ha az általam kidolgozott kurzusokat (Nanojelenségek BSc, Határfelületi jelenségek MSc és Anyagegyensúlyok MSc) a kar és az egyetem nemzetközi szinten tovább akarja művelni azt követően is, hogy én elenyészek, ami hamarosan be fog következni.

Miskolc, 2023. március 11.

Kaptay György témavezető  
egyetemi tanár  
az MTA rendes tagja

## *Tartalomjegyzék*

Bevezetés .....	7
1. Irodalmi áttekintés .....	8
1.1. A felületi olvadás.....	8
1.2. Határfelületi energiák és erők.....	16
1.3. Fázisegyensúlyok és fázisdiagramok.....	17
2. Tudáshiányok, célkitűzések.....	22
3. A felületi olvadás modellezése.....	24
3.1. Makroszkopikus rendszerek.....	24
3.2. Nanoméretű rendszerek .....	33
3.3. Az egykomponensű ólom hőmérséklet-fázissugár egyensúlyi fázisdiagramja .....	36
4. A határfelületi energiák modellegyenletei .....	43
4.1. Határfelületi energiák modelljei az adhézió figyelembevételével .....	43
4.1.1. Az általános távolságfüggést leíró függvény, avagy az egységnyi felület által indukált határfelületi energiatöbblet meghatározása a távolság függvényében.....	43
4.1.2. A felület önmagára gyakorolt hatása, azaz a határfelületi energia méretfüggése: egy új és a régi Tolman-egyenlet levezetése.....	47
4.1.3. Véges méretű, felületen olvadó fázisok határfelületi energiái és azok távolságfüggése .....	50
4.2. Határfelületi energiák közti összefüggések többfázisú kétkomponensű egyensúlyi rendszerekben .....	55
4.2.1. Koherens fázisok határfelületi energiája és összetétele .....	55
4.2.2. A koherens fázishatár-energia zárt alakú kifejezése egyszerű reguláris oldatmodell esetén .....	59
5. A felületi olvadás hatása a fázisdiagramokra .....	62
5.1. Egykomponensű fázisegyensúlyok.....	62
5.1.1. Felületen olvadó komponensek fázisdiagramjainak számításához szükséges egyenletek ....	62
5.1.2. Makroszkopikus rendszerek vizsgálata.....	64
5.1.3. Nanoméretű rendszerek vizsgálata .....	71
5.2. Kétkomponensű fázisegyensúlyok.....	78
5.2.1. Felületen olvadó komponensekből álló kétkomponensű fázisdiagramok számításához szükséges egyenletek.....	78
5.2.2. Felületen olvadó komponensekből álló kétkomponensű fázisdiagramok .....	84
6. Összefoglalás.....	93
7. Új tudományos eredmények, tézisek.....	95
8. Tudományos eredmények hasznosulása .....	102
Summary .....	103

Köszönetnyilvánítás .....	105
A új tudományos eredményekhez kapcsolódó saját publikációk .....	107
Irodalomjegyzék.....	108
Melléklet: A nano-CALPHAD szoftver rövid leírása.....	129

## Jelmagyarázat

<b>1. fejezet</b>		
<b>Jel</b>	<b>Jelentés</b>	<b>Mértékegység</b>
$N_{eq}$	az olvadékrétegben található atomok egységnyi felületre vett száma	$1/m^2$
$T$	abszolút hőmérséklet	K
$\theta$	kristálysík orientációja	°
$N_0$	egységnyi felületre vett atomok száma	$7,32 \cdot 10^{14} cm^{-2}$
$T_{m,Pb}$	a tiszta ólom standard olvadáspontja	600,7 K
$L$	egy atomra vonatkoztatott olvadáshő	J
$\gamma_{sv}$	a sík szilárd/gőz felületi energia	$J/m^2$
$\gamma_{sl}$	a sík szilárd/olvadék határfelületi energia	$J/m^2$
$\gamma_{lv}$	a sík olvadék/gőz felületi feszültség	$J/m^2$
$\Delta\gamma$	szilárd Hamaker-állandó: $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv}$	$J/m^2$
$\Delta\gamma'$	olvadék Hamaker-állandó: $\gamma_{lv} - \gamma_{sl} - \gamma_{sv}$	$J/m^2$
$G_1$	a szilárdfázis teljes Gibbs-energiája	J
$G_3$	az olvadékfázis teljes Gibbs-energiája	J
$G_2$	a szilárd+olvadékfázis teljes Gibbs-energiája	J
$N$	a fázist alkotó atomok anyagmennyisége	mol
$N'$	az olvadékréteget alkotó atomok anyagmennyisége	mol
$R$	a fázis külső sugara	m
r	a szilárd mag sugara	m
$\mu_S$	a szilárdfázis kémiai potenciálja	J/mol
$\mu_s$	az olvadékfázis kémiai potenciálja	J/mol
$\delta$	az olvadékréteg vastagsága	m
$\xi$	az atomi kölcsönhatás hossza	m
$\Delta T_M$	a nanofázis olvadáspontjának csökkenése a standard olvadásponthoz képest	K
$\rho$	sűrűség	$kg/m^3$

<b>3. fejezet</b>		
<b>Jel</b>	<b>Jelentés</b>	<b>Mértékegység</b>
$G_{m,i,s}^0$	az <i>i</i> komponens standard moláris Gibbs-energiája a szilárdfázisban	J/mol
$G_{m,i,l}^0$	az <i>i</i> komponens standard moláris Gibbs-energiája az olvadékfázisban	J/mol
$\Delta_m G_{m,i}^0$	az <i>i</i> komponens olvadását kísérő standard moláris Gibbs-energiaváltozás	J/mol
$\Delta_m H_{m,i}^0$	az <i>i</i> komponens olvadását kísérő standard moláris entalpiaváltozás	J/mol
$\Delta_m S_{m,i}^0$	az <i>i</i> komponens olvadását kísérő standard moláris entrópiaváltozás	J/(mol K)
$T_{m,i}^0$	az <i>i</i> komponens standard olvadáspontja	K
$\sigma_{i,s/g}^0$	az <i>i</i> komponens standard felületi energiája	J/m <sup>2</sup>
$\sigma_{i,s/l}^0$	az <i>i</i> komponens standard szilárd/olvadék határfelületi energiája	J/m <sup>2</sup>
$\sigma_{i,l/g}^0$	az <i>i</i> komponens standard olvadék/gőz felületi feszültsége	J/m <sup>2</sup>
$\Delta\sigma_i^0$	az <i>i</i> komponens standard Hamaker-állandója: $\sigma_{i,s/g}^0 - \sigma_{i,s/l}^0 - \sigma_{i,l/g}^0$	J/m <sup>2</sup>
$\theta_i$	az <i>i</i> komponens olvadékának standard peremszöge a saját kristályán	°
$A$	a fázis felületének nagysága	m <sup>2</sup>
$d$	az olvadékréteg vastagsága	m
$V_{m,i}^0$	az <i>i</i> komponens standard moláris térfogata	m <sup>3</sup> /mol
$G_{i,s}^0$	az <i>i</i> komponens standard Gibbs-energiája a szilárdfázisban	J
$G_{i,l}^0$	az <i>i</i> komponens standard Gibbs-energiája az olvadékfázisban	J
$\Delta_{sm} G_i^0$	az <i>i</i> komponens felületi olvadását kísérő standard Gibbs-energiaváltozás	J
$\sigma_{i,s/l}$	az <i>i</i> komponens távolságfüggő szilárd/olvadék	J/m <sup>2</sup>

	határfelületi energiája	
$\sigma_{i,l/g}$	az i komponens távolságfüggő olvadék/gőz felületi feszültsége	J/m <sup>2</sup>
$d_0$	a fizikailag lehetséges legkisebb olvadékréteg vastagsága	m
$r$	a kondenzált rendszer sugara	m
$r_s$	a szilárd mag sugara	m
$y$	a szilárdfázis fázisaránya	-
$G_{i,s}$	az i komponens Gibbs-energiája a szilárdfázisban	J
$G_{i,l}$	az i komponens Gibbs-energiája az olvadékfázisban	J
$G_{i,s+l}$	az i komponens Gibbs-energiája a szilárd+olvadékfázisban	J

<b>4. fejezet</b>		
<b>Jel</b>	<b>Jelentés</b>	<b>Mértékegység</b>
$p$	felületi paraméter, $0 \leq p \leq 1$	-
$\sigma_{\phi\psi}$	a $\phi$ és a $\psi$ fázisok közötti határfelület energiája, ahol $\phi, \psi = \text{szilárd, olvadék vagy gőz}$	J/m <sup>2</sup>
$\sigma_{\phi\psi}^0$	a $\phi$ és a $\psi$ fázisok közötti határfelület távolságfüggetlen energiája	J/m <sup>2</sup>
$\Delta\sigma_{\phi\psi}$	a $\phi$ és a $\psi$ fázisok közötti határfelület távolságfüggő energiatöbblete	J/m <sup>2</sup>
$A_{\phi\psi}$	a $\phi$ és a $\psi$ fázisok közötti határfelület nagysága	m <sup>2</sup>
$F_{lg}^{sl}$	az egységnyi szilárd/olvadék határfelület által keltett többletenergia az olvadék/gőz felületi feszültségben	J/m <sup>4</sup>
$F_{sl}^{lg}$	az egységnyi olvadék/gőz felületi feszültség által keltett többletenergia a szilárd/olvadék határfelületi energiában	J/m <sup>4</sup>
$\varrho$	távolság a két határfelület két pontja között	m
$\sigma_{\alpha/g}$	az $\alpha$ fázis $\alpha/g$ határfelületi energiája	J/m <sup>2</sup>
$x_{B(\alpha/g)}$	a B komponens felületi molaránya az $\alpha/g$ határfelületen	-

$\mu_{A(\alpha/g)}$	az A komponens kémiai potenciálja az $\alpha/g$ határfelületen	J/mol
$\mu_{A(\alpha),b}$	az A komponens kémiai potenciálja az $\alpha$ fázis térfogatában	J/mol
$\mu_{B(\alpha/g)}$	a B komponens kémiai potenciálja az $\alpha/g$ határfelületen	J/mol
$\mu_{B(\alpha),b}$	a B komponens kémiai potenciálja az $\alpha$ fázis térfogatában	J/mol
$\omega_{A(\alpha/g)}$	az A komponens parciális moláris felülete az $\alpha/g$ határfelületen	m <sup>2</sup> /mol
$\omega_{B(\alpha/g)}$	a B komponens parciális moláris felülete az $\alpha/g$ határfelületen	m <sup>2</sup> /mol
$\sigma_{\beta/g}$	a $\beta$ fázis $\beta/g$ határfelületi energiája	J/m <sup>2</sup>
$x_{B(\beta/g)}$	a B komponens felületi molaránya a $\beta/g$ határfelületen	-
$\mu_{A(\beta/g)}$	az A komponens kémiai potenciálja a $\beta/g$ határfelületen	J/mol
$\mu_{A(\beta),b}$	az A komponens kémiai potenciálja a $\beta$ fázis térfogatában	J/mol
$\mu_{B(\beta/g)}$	a B komponens kémiai potenciálja a $\beta/g$ határfelületen	J/mol
$\mu_{B(\beta),b}$	a B komponens kémiai potenciálja a $\beta$ fázis térfogatában	J/mol
$\omega_{A(\beta/g)}$	az A komponens parciális moláris felülete a $\beta/g$ határfelületen	m <sup>2</sup> /mol
$\omega_{B(\beta/g)}$	a B komponens parciális moláris felülete a $\beta/g$ határfelületen	m <sup>2</sup> /mol
$L_{0,l}$	kölcsönhatási energia az A és B komponensek közt az olvadékfázisban	J/mol
$x_{B(l),b}$	a B komponens molaránya az olvadék térfogatában	-
$R$	egyetemes gázállandó	8,3145 J/(mol*K)



<b>5. fejezet</b>		
<b>Jel</b>	<b>Jelentés</b>	<b>Mértékegység</b>
$G_{s+l+g}$	a szilárd-, az olvadék- és a gőzfázisokat tartalmazó rendszer teljes Gibbs-energiája	J
$G_{m,s}^0$	a szilárdfázis standard integrális moláris Gibbs-energiája	J/mol
$G_{m,l}^0$	az olvadékfázis standard integrális moláris Gibbs-energiája	J/mol
$G_{m,g}^0$	a gőzfázis standard integrális moláris Gibbs-energiája	J/mol
$n$	a rendszert tartalmazó komponensek összanyagmennyisége	mol
$n_0$	a kondenzált fázisok összanyagmennyisége	mol
$n_s$	a szilárdfázis összanyagmennyisége	mol
$G_{l+g}$	az olvadék+gőzfázis teljes Gibbs-energiája	J
$G_{s+g}$	a szilárd+gőzfázis teljes Gibbs-energiája	J
$G_g$	a gőzfázis teljes Gibbs-energiája	J
$G_{s+l+g}^g$	a szilárd-, az olvadék- és a gőzfázisokat tartalmazó rendszer teljes Gibbs-energiája a gőzfázis teljes Gibbs-energiájához képest	J
$G_{l+g}^g$	az olvadék+gőzfázis teljes Gibbs-energiája a gőzfázis teljes Gibbs-energiájához képest	J
$G_{s+g}^g$	a szilárd+gőzfázis teljes Gibbs-energiája a gőzfázis teljes Gibbs-energiájához képest	J
$p$	nyomás	Pa
$p_{tr,bulk}$	térfogati olvadáshoz tartozó hármasponti nyomás	Pa
$x_i$	az i komponens átlagos molaránya a rendszerben	-
$x_{i(\Phi)}$	az i komponens molaránya a $\Phi$ fázisban	-
$x_{i(\Phi,b)}$	az i komponens molaránya a $\Phi$ fázis térfogatában, ahol $\Phi$ = szilárd, olvadék	-
$x_{i(\Phi/\Psi)}$	az i komponens molaránya a $\Phi/\Psi$ határfelületen, ahol $\Phi, \Psi$ = szilárd, olvadék vagy gőz	-
$y_\Phi$	a $\Phi$ fázis moláris fázisaránya	-

$y_{\Phi,b}$	a $\Phi$ fázis térfogatának moláris fázisaránya	-
$y_{\Phi/\Psi}$	a $\Phi/\Psi$ határfelület moláris fázisaránya	-
$G_{m,i(\Phi,b)}$	az i komponens parciális moláris Gibbs-energiája a $\Phi$ fázis térfogatában	J/mol
$\sigma_{i(\Phi/\Psi)}$	az i komponens parciális határfelületi energiája a $\Phi/\Psi$ határfelületen	J/m <sup>2</sup>
$\sigma_{\Phi/\Psi}$	a $\Phi/\Psi$ felület integrális határfelületi energiája	J/m <sup>2</sup>
$V_{m,S+L}$	a szilárd+olvadékfázis moláris térfogata	m <sup>3</sup> /mol
$V$	a rendszer térfogata	m <sup>3</sup>
$\omega_{L/G}$	az olvadék/gőz határfelület moláris felülete	m <sup>2</sup> /mol
$\omega_{S/L}$	a szilárd/olvadék határfelület moláris felülete	m <sup>2</sup> /mol
$n_{\Phi,b}$	a $\Phi$ fázis térfogatában lévő komponensek anyagmennyisége	mol
$n_{\Phi\Psi}$	a $\Phi/\Psi$ határfelületben lévő komponensek anyagmennyisége	mol

## *Bevezetés*

A különböző mérnöki tudományok használnak olyan modelleket, melyek segítségével könnyebb egyes problémákat megoldani. Ilyen például (ha csak a Miskolci Egyetem mérnökképzéseit vesszük) a gépészmérnök esetében egy géprajz, a bányászmérnökök esetében a különféle térképek, a vegyészmérnökök esetében például a jól ismert Mendelejev-féle periódusos rendszer. Az Anyagtudományi Karon az egyik ilyen legfontosabb segédábratípus az egyensúlyi fázisdiagram, melyről leolvasható az adott komponensekből álló rendszernek az állapota a különböző állapothatározók függvényében. Mivel az anyagtudományon belül a nanotechnológiáknak, a nanotudománynak (az a tudomány, melyekben a vizsgált anyagi rendszerek legalább egy dimenziója legfeljebb 100 nm [1]) és a határfelületi jelenségek tudományának egyre fontosabb szerep jut világszerte az anyagfejlesztésekben és az anyagutakutatásokban, ezért fontos az ilyen rendszerek fázisegyensúlyainak és így az ezekből megalkotható egyensúlyi fázisdiagramok számítása is, ahol a fázisok vagy makroszkopikusak, de a határfelületek létével is számolni kell, vagy ahol a fázisok nanoméretűek.

A nanotudományban a fázisok méretei nagyban befolyásolják a fázisok különböző fizikai és termodinamikai tulajdonságait, ami annak köszönhető, hogy az ezen fázisok határfelületében lévő, nagyobb energiával rendelkező atomok anyagmennyisége összemérhetővé válik a fázisok teljes anyagmennyiségével. A határfelület léte tehát nagyban meghatározza a fázisegyensúlyt. Ilyen határfelületi jelenség az irodalomban régóta ismert felületi olvadás, ami a legtöbb tiszta fémes elemnél is előfordul makroszkopikus és nanoméretű fázisoknál egyaránt. Ebből az következik, hogy a fázisegyensúlyokra nagy hatással van, ami az egyensúlyi fázisdiagramokat is befolyásolni fogja. Felületi olvadás esetén mind a szilárd, mind az olvadákfázis egyszerre egy időben van jelen a rendszerben, tehát pontosabb fázisegyensúlyi számítást akkor kapunk, ha a kondenzált fázisok közt kialakult szilárd/olvadék határfelületeket és az ezekhez tartozó határfelületi energiákat is figyelembe vesszük. Az irodalomban viszont az egyensúlyi fázisdiagramok számításánál nem foglalkoznak e modellek részletes termodinamikai levezetésével és leírásával. A doktori disszertációmmal ezt a tudáshiányt akarom bepótolni.

## ***1. Irodalmi áttekintés***

*“A cél halál, az élet küzdelem,  
S az ember célja e küzdés maga.”  
- Madách Imre: Az ember tragédiája*

### **1.1. A felületi olvadás**

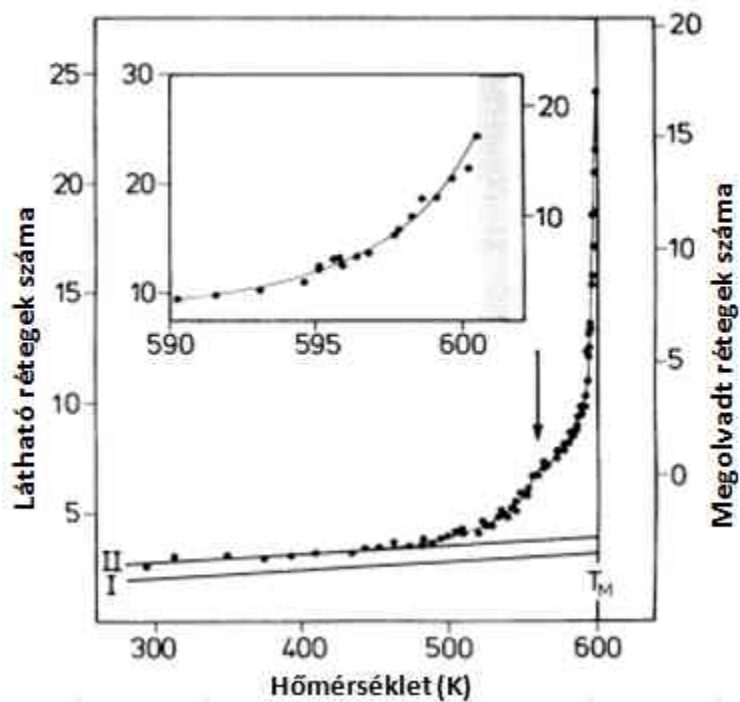
A felületi olvadás egy olyan határfelületi jelenség, amely esetén a makroszkopikus méretű szilárdfázis határfelületén megjelenik egy vékony olvadékfázis a kristály olvadáspontja alatti hőmérsékleten [2, 3]. Ennek az olvadékrétegnek a vastagsága a hőmérséklet növelésével exponenciálisan nő és a szilárdfázis olvadáspontján megegyezik a szilárdfázis vastagságával. Fontos kitétel, hogy ez a jelenség csak akkor figyelhető meg, ha az olvadékfázis tökéletesen nedvesíti a saját szilárd kristályát.

A felületi olvadás jelenségét először Michael Faraday írta le tudományos kísérleti naplójában 1842 szeptemberében, miközben a jég-víz rendszert vizsgálta [4]. Kísérletében egymáshoz illesztett két jégkockát, majd kis idő elteltével arra lett figyelmes, hogy a két kisebb jégkocka egy nagyobb jégkockává szilárdult meg. Feltételezte, hogy a jégkockák felületét vékony vízréteg borítja, ami elősegíti azok összehegedését. Érdekességgéppen megemlíthetjük, hogy a jég felületi olvadásának is szerepe van abban, hogy jégkorcsolyázni lehessen a befagyott tavak felszínén [5]. A jég felületével és annak olvadásával kapcsolatos kutatások a mai napig tartanak [6-8]. Ezen kutatók közül, akik a jég-víz rendszerrel kapcsolatban publikáltak új tudományos eredményeket, érdemes külön kiemelni a magyar származású Somorjai A. Gábor nevét [9].

Az irodalomban sokan mértek felületi olvadást különböző tiszta fázisokon, ezért csak a legfontosabbakat emelem ki a teljesség igénye nélkül.

Frenken és van der Veen voltak az elsők 1984-ben, akik megfigyelték a felületi olvadás jelenségét a tiszta ólom (110) kristálysíkján közepes energiájú (97,5 keV) ionszórásos mérési technika segítségével [10]. A kristálysík orientációját kis energiájú elektrondiffrakcióval mérték ki, tisztításához ultranagy vákuumot használtak, Ar-ionnal bombázták és 1 órán át temperálták 590 K-en addig, amíg az Auger-elektron spektroszkóp nem mutatott szennyezőket. A hőmérsékletet termoelemmel és pirométerrel mérték, ami az ólom olvadáspontjához volt kalibrálva, a hőmérsékletmérés pontossága 0,5 K volt. Méréseik szerint, azaz a diffraktált proton energiájának gyakoriságából azt számolták, hogy az ólom (110) síkjának felületi olvadása 560 K-en kezdődik (lásd 1.1. ábra nyíllal jelölt része), ami 40

K-nél kisebb, mint az ólom olvadáspontja. Azt is megállapították, hogy a hőmérséklet növelésével az olvadékréteg vastagsága nő, az ólom standard olvadáspontján pedig elméletileg a végtelenhez tart (lásd 1.1. ábra). Az ionsugár által látható rétegek számának és az olvadt rétegek számának hőmérsékletfüggését mutatja az 1.1. ábra. Megjegyzendő, hogy ebben a cikkükben még nem szolgáltatott a felületi olvadásra termodinamikai modellt.



1.1. ábra: Az tiszta ólom (110) kristálysíkjának olvadt rétegeinek a száma a hőmérséklet függvényében [10]

1987-ben Frenken és munkatársai szintén a tiszta ólom egykristály felületi olvadását vizsgálták [11]. Kísérletükben arra a következtetésre jutottak, hogy a felületi olvadás erősen függ a felület orientációjától, azaz a szabad kristálysík Miller-indexétől. Az egyik legfontosabb megfigyelésük az volt, hogy a tiszta ólom (111) Miller-indexű kristálysíkja egyáltalán nem volt hajlamos a felületi olvadásra. Ebben a cikkükben a felületi olvadás termodinamikai magyarázatára részletes levezetés nélkül felírták a rendszer egységnyi felületre vett teljes szabadenergiáját, amit minimalizáltak az olvadék rétegben található atomok egységnyi felületre vett számával. Ebből levezettek egy összefüggést az olvadékrétegben található atomok egységnyi felületre vett számával ( $N_{eq}(T, \theta)$ ,  $1/m^2$ ) a hőmérséklet és a határfelületi energiák függvényében [11]:

$$N_{eq}(T, \theta) = N_0 \cdot \ln \left[ \frac{T_{m,Pb} \cdot \Delta\gamma(\theta)}{(T_{m,Pb} - T) \cdot L \cdot N_0} \right] \quad (1.1)$$

Ez az első egyik legfontosabb egyenlet a felületi olvadás termodinamikai leírására. Hasonló összefüggést le lehet vezetni az olvadékréteg vastagságára, amit a következő fejezetben fogok bemutatni.

B. Pluis, D. Frenkel és J.F. van der Veen 1990-ben megjelent publikációjukban a Landau-féle átlagtér-elméletet felhasználva vezetik le a felületi olvadáshoz kapcsolódó egyenleteket, szükséges peremfeltételeket, valamint azt is, hogy mely tiszta elemek képesek a felületi olvadásra [12]. Erről egy összefoglaló táblázatot is bemutatnak, amit az 1. táblázat mutat. Ez a táblázat egy jó kiindulópont az egyes elemek felületi olvadásának részletesebb vizsgálatára.

1. táblázat: Különböző rendszámú (1. oszlop) tiszta elemek (2. oszlop) szilárd/gőz, szilárd/olvadék és olvadék/gőz határfelületi energiája (3., 4. és 5. oszlop), valamint az ezekből számolható Hamaker-állandók (6. és 7. oszlop) és hogy az adott elem felületi olvadásra hajlamos-e (8. oszlop) [12]

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Rendszám	Vegyjel	$\gamma_{sv}\left(\frac{mJ}{m^2}\right)$	$\gamma_{sl}\left(\frac{mJ}{m^2}\right)$	$\gamma_{lv}\left(\frac{mJ}{m^2}\right)$	$\Delta\gamma\left(\frac{mJ}{m^2}\right)$	$\Delta\gamma'\left(\frac{mJ}{m^2}\right)$	Olvadó (+) Nem olvadó (-)
11	Na	223	31	200	-8	-54	(-)
12	Mg	679	115	570	-6	-224	(-)
13	Al	1032	154	865	13	-321	(+)
14	Si	1038	416	800	-178	-654	(-)
23	V	2280	375	1900	5	-703	(+)
24	Cr	2031	381	1700	-50	-712	(-)
25	Mn	1297	183	1100	14	-380	(+)
26	Fe	2206	326	1830	50	-702	(+)
27	Co	2197	345	1830	22	-712	(+)
28	Ni	2104	356	1750	-2	-710	(-)
29	Cu	1592	263	1310	19	-545	(+)
30	Zn	895	119	770	6	-244	(+)
31	Ga	794	58	715	21	-137	(+)
32	Ge	870	273	640	-43	-503	(-)
41	Nb	2314	399	1960	-45	-753	(-)
42	Mo	2546	490	2130	-74	-816	(-)
44	Ru	2591	443	2250	-102	-784	(-)
45	Rh	2392	384	1970	38	-806	(+)
46	Pb	1808	302	1480	26	-630	(+)
47	Ag	1065	184	910	-29	-339	(-)
48	Cd	697	81	590	26	-188	(+)
49	In	638	48	560	30	-126	(+)
50	Sn	654	66	570	18	-150	(+)
73	Ta	2595	477	2180	-62	-892	(-)
74	W	2753	590	2340	-178	-1003	(-)
75	Re	3100	591	2650	-141	-1041	(-)
76	Os	3055	566	2500	-12	-1121	(-)
77	Ir	2664	466	2250	-52	-880	(-)
78	Pt	2223	334	1860	29	-674	(+)
79	Au	1363	200	1130	33	-433	(+)
81	Tl	547	66	465	16	-148	(+)
82	Pb	544	62	460	22	-146	(+)
83	Bi	501	74	380	47	-195	(+)

Frenken és munkatársai 1992-ben publikálták a tiszta ólomkristály felületi olvadásával kapcsolatos méréseiket különös tekintettel az ólom (100) Miller-indexű kristálysíkjára [13]. Kísérletükben közepes energiájú (98,6 keV) ionszórásos méréssel megállapították, hogy a tiszta ólom (100) kristálysíkja nem teljes, csak részleges felületi

olvadást mutat, ami azt jelenti, hogy 500 K felett az ólom (100) kristálysíkja csak kis mértékben, egy atomi vastagságban mutat rendezetlenséget, és csak az olvadáspont alatt (600,7 K) 0,05 K-nél kezd el teljes mértékben felületi olvadást mutatni. Ez a kísérlet tehát megerősíti azt a tényt, hogy a felületi olvadás nagy mértékben függ a felület kristálysíkjának orientációjától, azaz a sík Miller-indexétől. Megjegyzik, hogy az (100) Miller-indexű síkra a Hamaker-állandó ( $\Delta\gamma$ ) abszolút értéke közel van zérushoz, ami a részleges felületi olvadás termodinamikai feltétele, valamint ha egy kristálysíkra  $\Delta\gamma$  értéke negatív, akkor az a kristálysík felületi olvadásra nem hajlamos.

Van der Veen és társai 1990-ben publikálták a tiszta alumínium (110) és (111) Miller-indexű kristálysíkjainak felületi olvadásával kapcsolatos méréseiket [14]. Kísérletükben szintén a közepes energiájú (100 keV) ionszórásos mérési technikát alkalmazták. Arra a következtetésre jutottak, hogy a tiszta alumínium (110) Miller-indexű kristálysíkja 800 K-től felületi olvadást mutat és a hőmérséklet növelésével az olvadék réteg vastagsága exponenciálisan nő, hasonlóan ahhoz, amit Frenken és társai mutattak ki 1984-ben a tiszta ólom (110) Miller-indexű kristálysíkjáról (lásd 1.1. ábra). Szintén megállapították, hogy az (111) Miller-indexű kristályfelület nem hajlamos a felületi olvadásra.

Bauer és társai 1992-ben szintén a tiszta alumínium (110) kristálysíkját vizsgálták kis energiájú (30-200 eV) elektrondiffrakcióval [15]. Ők is arra a következtetésre jutottak, hogy ez a kristálysík felületi olvadásra hajlamos, viszont ezzel a mérés technikájukkal pontosabb megállapításokat is tudtak tenni. A felületi rendezetlenség több lépésben megy végbe: 420 és 750 K között a felület érdesedése lép fel a felületi atomok anharmonikus termikus rezgése miatt, 750 K-től 890 K-ig szilárdfázisú felületi rendezetlenség tapasztalható, majd 890 K-től az alumínium olvadáspontjáig (933 K) olvadékfázisú a felületi rendezetlenség. Ebből a kísérletből tehát azt a következtetést lehet levonni, hogy a felületi olvadást megelőzheti több felületi átrendeződés is.

Az irodalomban további tiszta elemek makroszkopikus szilárd kristályainak felületi olvadását vizsgálták különböző mérési módszerekkel, mint például réz [16-19], arany [20-22], nikkel [23-25], szilícium [26-29], indium [30-31]. A mérés technikai vizsgálatok szerint a következőképpen csoportosíthatjuk az irodalmat:

- elektrondiffrakció [15, 23, 26, 30, 32-35],
- röntgensugár-reflexió [29, 36, 37],
- ionszórás [11, 13, 14, 20, 31, 38-40],
- számítógépes szimuláció [16, 21, 22, 24, 25, 41-44]



Az előző vizsgálatokból azt a következtetést lehet levonni, hogy a tiszta elemek makroszkopikus kristályainak felületi fázisátalakulását három nagyobb csoportra lehet osztani:

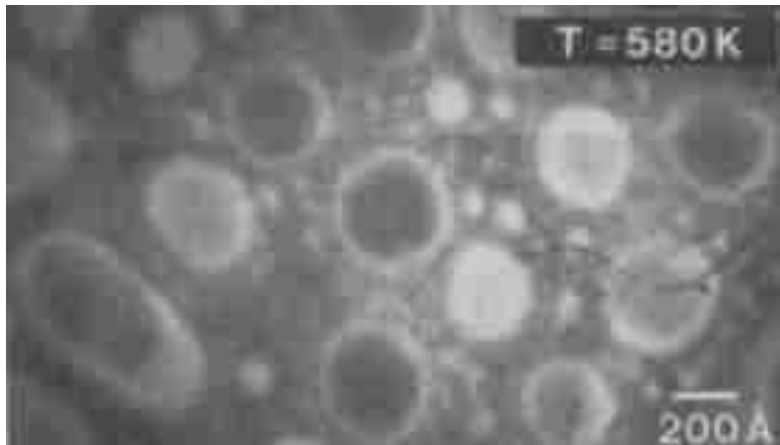
- teljes felületi olvadás [20, 30, 38, 42, 43, 45],
- részleges felületi olvadás [13, 22, 23],
- nincs felületi olvadás [11, 12, 14].

Felületi olvadást azonban nem csak makroszkopikus fázisokon figyeltek meg, hanem nanoméretű fázisokon is. Az elsők között szolgált jelentősebb mérési eredményekkel 1954-ben Takagi, aki elektrondiffrakciós méréssel állapította meg az ólom, a bizmut és az ón 10 és 1000 Å közötti vastagságú vékonyfilmek olvadáspontját [46]. Úgy határozta meg az olvadáspontot, hogy az elektronnalábok diffraktált képét figyelte és amikor a diffrakciós kép éles gyűrűi elkenődtek, azt a hőmérsékletet vette a vizsgált rendszer olvadáspontjának. Azt találta, hogy a filmek vastagságának a csökkenésével az olvadáspontjuk is csökken.

Az első és legjelentősebb mérési eredményeket a nanoméretű gömb alakú fázisok felületi olvadásával kapcsolatban Kofman és társai publikálták 1993-ban [47]. Ők nanoméretű ólomszemcsék felületi olvadását vizsgálták szilícium-oxid mátrixba ágyazva. A minta előkészítésekor szilícium-oxid szubsztrátra gőzölögtettek ólmot, majd az ólomszemcsék egyensúlyi alakjának beállta után egy újabb szilícium-oxid fedőréteget gőzölögtettek a mintára. A nagy érzékenységgű optikai reflexióval és a sötét látóterű transzmissziós elektronmikroszkóppal készült méréseiket különböző hőmérsékleteken végezték el (lásd 1.2 ábra). A nanoméretű ólomkristályok olvadásával kapcsolatban a következő megfigyelések voltak:

- a nanoméretű ólomszemcsék olvadáspontja kisebb volt, mint az ólom standard (makroszkopikus fázison mért) olvadáspontja (600,6 K),
- az ólomszemcséket vékony olvadékréteg veszi körbe az olvadáspontjuk alatt (lásd 1.2. ábra),
- az ólomszemcsék úgy olvadnak meg, hogy az olvadékréteg alatti szilárd magfázis adott hőmérsékleten hirtelen eltűnik,
- az ólomszemcsék körüli olvadékrétegek vastagsága függ a szemcsemérettől: minél kisebb a szemcse, annál vastagabb a szilárd mag körüli olvadékréteg,
- az ólomszemcsék olvadása nem egy adott hőmérsékleten, hanem egy bizonyos hőmérséklettartományban megy végbe, azaz az olvadás egy folytonos fázisátalakulás,

- az ólom nanoszemcsék olvadása reverzibilis folyamat az olvadáspontjuk alatt, viszont az olvadáspontjuk feletti hőmérsékleten a folyamat irreverzibilissé válik, azaz a csíráképződés miatt egy hiszterézis alakul ki a fázisátalakulásban,
- nagyon kis szemcsék esetén ez a hiszterézis nem tapasztalható, azaz az olvadás- és a fagyáspont ilyen esetekben megegyezik.



1.2. ábra: Sötét látóterű transzmissziós elektronmikroszkóppal készült felvétel szilícium-oxid mártixba ágyazott felületükön olvadt ólom nanoszemcsékről 580 K hőmérsékleten [47]

Kofman és társai ugyanebben a cikkükben bemutatnak egy termodinamikai modellt az ólom nanoszemcsék felületi olvadására. Először felírták a nanoszemcsék három különböző konfigurációjához (szilárdfázis, szilárd+olvadékfázis és olvadékfázis) tartozó termodinamikai függvényeket (lásd 1.3. ábra) [47]:

$$G_1 = N\mu_S + 4\pi R^2\gamma_{SV} \quad (1.2)$$

$$G_3 = N\mu_L + 4\pi R^2\gamma_{LV} \quad (1.3)$$

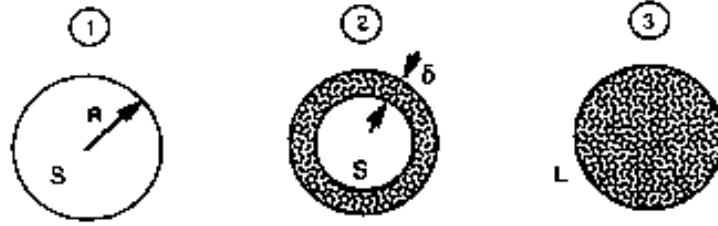
$$G_2 = (N - N')\mu_S + N'\mu_L + 4\pi R^2 \left[ \gamma_{SV} \left( \frac{r}{R} \right)^2 + \gamma_{LV} + S' e^{-\delta/\xi} \right] \quad (1.4)$$

ahol

$$S' = \gamma_{SV} - \left[ \gamma_{LV} + \gamma_{SL} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (1.5)$$

és

$$r = R - \delta \quad (1.6)$$



1.3. ábra: A nanoszemcsék három konfigurációja az olvadásuk során:

1. szilárdfázis, 2. szilárd+olvadékfázis, 3. olvadékfázis [47]

A  $G_2 - G_1$  függvény  $\delta$  szerinti minimalizációjából levezettek egy összefüggést a nanoszemcsék relatív olvadáspont-csökkenésére [47]:

$$\frac{\Delta T_M}{T_0} = \frac{2\gamma_{SL}}{\rho L r} (1 - e^{-\delta/\xi}) + \frac{S' R^2}{\rho L \xi r^2} e^{-\delta/\xi} \quad (1.7)$$

Ez a függvény leegyszerűsödik, ha úgy vesszük, hogy a  $\xi$  kölcsönhatás hossza zérushoz tart, azaz az 1-es és a 3-as konfigurációt vesszük figyelembe [47]:

$$\frac{\Delta T_M}{T_0} = \frac{2}{\rho L R} (\gamma_{SV} - \gamma_{LV}) \quad (1.8)$$

Ezt az összefüggést nevezi az irodalom Pawlow-egyenletnek. Ő volt az, aki először foglalkozott elméleti szempontból gömb alakú szilárdfázisok olvadáspontjának méretfüggésével [48]. Fontos megjegyeznünk, hogy az (1.4) egyenlet nem elégíti ki az egyik szükséges peremfeltételt, amikor a  $\delta$  vastagságú olvadékréteg megegyezik a gömb alakú fázis  $R$  sugarával, azaz nem kapjuk vissza az olvadékfázis (1.3) Gibbs-energiájának képletét.

Peters és társai 50 nm átmérőjű ólom nanoszemcséket vizsgáltak röntgendiffrakciós méréssel ultranagy vákuumban [49]. Észrevették, hogy az olvadáspont kis fázisméretek esetén méretfüggő, valamint hogy a felületi olvadás is szerepet játszik. Leírták, hogy a felületi olvadék reverzibilis a hőmérsékletváltozással, valamint hogy az irodalomban található termodinamikai modellek közül a szilárd mag-olvadék héj modell írja le legjobban a részecskék viselkedését.

Parravicini és társai gallium nanoszemcsék olvadását vizsgálták kapacitásméréssel és transzmissziós elektronmikroszkóppal [50]. Megfigyeléseik szerint az átlagosan 20 nm sugarú Ga nanoszemcsék 185 K-en egy felületi átrendeződésen esnek át, 220 K-en pedig megkezdődik a felületi olvadás egészen 250 K-ig, a szemcsék olvadáspontjáig.

## 1.2. Határfelületi energiák és erők

Mint már azt az előbbi alfejezetben is láthattuk, a felületi olvadás jelenségét és a szilárd+olvadék fázisegyensúlyt nagyban befolyásolja a folyamatban részt vevő szilárd- és olvadékfázisok különböző határfelületi energiái. Éppen ezért a felületi olvadás modellezéséhez fontos tudnunk az egyes rendszerekben mért határfelületi energiákat, valamint a különböző határfelületi energiákhoz tartozó modellegyenleteket is.

Thomas Young 1805-ben megjelent publikációjában [51] írta le először a szilárd/gőz, olvadék/gőz és szilárd/olvadék határfelületi energiák közti összefüggést abban az esetben, ha a szilárdfázison egy folyadékcsepp nyugszik. (A Young-egyenletet a 3.1. alfejezetben mutatom be). Bizonyítható, hogy ez levezethető a Gibbs-féle fundamentális egyenletből [52]. Az irodalomban sokféle modellegyenlet és mérési adat létezik a különböző határfelületi energiákra, mint például a szilárd/gőz [53-57], olvadék/gőz [58-64], olvadék/olvadék [65-68] és szilárd/olvadék [69-75]. A Gibbs-féle fundamentális egyenlet felhasználásával bizonyítható, hogy az előbb felsorolt határfelületi energiák egy modellegyenletből származtathatók [76].

Többkomponensű rendszerek esetében a Butler-egyenlet segítségével lehet számításokat végezni, ha szeretnénk meghatározni adott hőmérséklet és térfogati összetétel mellett az adott fázis határfelületi energiáját és a határfelület összetételét [77]. Belátható, hogy a Butler-egyenletnek szükséges feltételként teljesülnie kell annál a felületi összetételnél adott állapotváltozók mellett, ahol a határfelület stabil termodinamikai egyensúlyban van [78].

A határfelületi energiák nanoméretű fázisok esetén függenek a mérettől. Elméleti modellt erre a problémára először Tolman vezetett le 1949-ben [79]. Azóta több különböző méretfüggő határfelületi energia modell is bemutatásra került az irodalomban [80-88].

Az irodalom nyolc különböző határfelületi erőt ismer, melyek egymással termodinamikailag egyensúlyban lévő fázisok között hathatnak [89]. Ezen erők közül a felületi olvadás jelenségét a határfelületi adhéziós erő befolyásolja. Ez az erő akkor lép fel, ha egymáshoz közel (néhány atomi távolságra) kerül két határfelület. Modellezés szempontjából az adhéziós erő figyelembevétele úgy történik, hogy a határfelületi energiákat a vizsgált két határfelület közti távolságtól tesszük függővé [1, 47]. (A modellegyenleteket a 3. és 4. fejezetekben mutatom be). Fontos megjegyezni, hogy ezek a modellegyenletek csak kvázi-végtelen sík határfelületek közt írhatók fel, azaz ahol az egymással kölcsönható fázisok makroszkopikusak.

### 1.3. Fázisegyensúlyok és fázisdiagramok

A fázisegyensúlyok számítása Josiah Willard Gibbs által levezetett termodinamikán alapszik [90]. A fázisegyensúlyi számítások célja az egyensúlyi állapotot leíró különböző paraméterek meghatározása az állapotváltozók függvényében. Az egyensúlyi paraméterek és az állapotváltozók közti függvénykapcsolatot a parciális, az integrális és a totális (moláris) Gibbs-energia függvényei biztosítják. Ezt a kapcsolatot közvetlenül is megfigyelhetjük mérési módszerekkel, viszont ha adatbankot szeretnénk készíteni ezekről a mért értékekről, vagy interpolálni, illetve extrapolálni szeretnénk ezen adatokból, akkor a különböző Gibbs-energia függvények megalkotása az elsődleges feladatunk. A természetben azok a termodinamikai folyamatok játszódnak le spontán állandó hőmérséklet és nyomás mellett, melyek esetében a rendszer (moláris) Gibbs-energiája csökken. Ebből következően egy általunk vizsgált rendszer akkor éri el a stabil egyensúlyi állapotát, ha a Gibbs-energiájának az értéke minimális. A különböző állapotváltozókhoz tartozó egyensúlyi paraméterek kiszámítása többkomponensű rendszerekben nem egyszerű feladat, ezért a számításokat érdemes számítógépekre bízni.

Éppen ezért az 1970-es években felmerült az igény arra, hogy egy olyan számítógépes algoritmust hozzanak létre, amely segítségével ezek a számítások gyorsan elvégezhetők [91]. Az első számítógépes programot Larry Kaufman írta kutatócsapata segítségével. Ebben az évtizedben született meg a CALPHAD módszer (CALculation of PHase Diagram), mely segítségével többalkotós fázisdiagramokat tudtak kiszámítani. Ezen a módszeren alapszik sok termodinamikai szoftvercsomag, amit az iparban és a kutatók mai napig is használnak, köztük például a Thermo-Calc [92], Pandat [93], FactSage [94]. Az előbb felsorolt szoftverek főleg többkomponensű makroszkopikus rendszerek fázisegyensúlyainak a számítására vannak optimalizálva.

A makroszkopikus egyatomos fémek rendszerek egykomponensű nyomás-hőmérséklet fázisegyensúlyjaival és fázisdiagramjaival régóta foglalkoznak az irodalomban [95, 96]. Ezen rendszerek meghatározása azért fontos és elsődleges feladat, mert ezekre épülnek a többkomponensű fémek rendszerek fázisegyensúlyainak számítása.

Az egykomponensű makroszkopikus rendszerek nyomás-hőmérséklet fázisdiagramjait a felületi olvadás vonatkozásában néhány kutató már vizsgálta. Löwen és Lipowsky 1990-ben elméletileg tanulmányozták a nemegyensúlyi felületi olvadás jelenségét a hármasonthoz közel [97]. Arra a következtetésre jutottak, hogy a párolgás sebessége is

befolyásolja az olvadékréteg kialakulását. Minél nagyobb a párolgás sebessége, annál vastagabb lesz a szilárd kristály felületén a kialakult olvadékréteg. Cikkükben ábrázolnak egy nyomás-hőmérséklet fázisdiagramot a hármasonthoz közel, amin jelölik azt a nyomástartományt, ahol a nemegyensúlyi felületi olvadás kialakulhat.

Tosatti és Jagla 2000-ben írt cikkükben elméleti szempontból vizsgálják az amorf fázisok felületi olvadását [98]. Szemléltetésképpen egy általános egykomponensű nyomás-hőmérséklet fázisdiagramon bejelölnék egy másodrendű fázisátalakuláshoz tartozó görbét a hőmérséklet tengelyére merőlegesen, ami az üveges és a folyadék fázisok közti folytonos átmenetet mutatja. Megjegyzik, hogy a kristályos fázisok felületi olvadásának elméleti leírása teljesen különbözik az üveges fázisokétól.

Szintén Tosatti és társai a 2005-ben megjelent irodalmi áttekintőjükben habár elmagyarázzák a felületi olvadás folyamatát, azt a cikkben található nyomás-hőmérséklet fázisdiagramjukon nem jelölik [99].

Sazaki és társai 2022-ben vizsgálták a jég felületi olvadását a hármasonthoz hőmérséklet és nyomás körül konfokális lézeres mikroszkóppal [100]. Megfigyeléseik szerint a jég felszínén megjelenik egy vékony vízréteg, valamint nyugvó folyadékcseppek is. Ez annak köszönhető, hogy a víz csak részlegesen nedvesíti a saját kristályát, a jeget. Leírják, hogy a nyomás csökkenésével először a vékony tökéletesen nedvesítő víz párolog el, majd még kisebb nyomáson a nyugvó folyadékcseppek is a nyomás-hőmérséklet szublimációs görbéjéhez közel. A víz egykomponensű fázisdiagramján bejelölik ezeket a kísérleti pontokat, viszont a felületi olvadási kezdeti hőmérsékletének nyomásfüggésével nem foglalkoztak. Megjegyzik, hogy ezen felületi fázisok metastabilak, kialakulásukat túltelített, illetve alultelített vízgőzben figyelték meg.

A tudományos irodalomban a többkomponensű fémes rendszerek fázisegyensúlya, fázisdiagramja és az egyensúlyi felületi olvadásnak kapcsolatáról szóló cikkek száma csekély. A publikációk többsége lézeres felületi olvasztásról szól, ahol az ötvözetek felületi rétegeit olvasztják meg nagy energiasűrűségű lézernyalábbal, amit annak megszilárdulása után vizsgálnak [101-107]. Ezek az irodalmak számunkra most érdektelenek, hiszen az olvadékréteg nincs termodinamikailag egyensúlyban az alatta lévő szilárd ötvözet térfogatával.

Az irodalom másik nagyobb része többkomponensű egyensúlyi rendszerek és az azokban létrejövő szemcsehatármenti fázisátalakulásról szól [108, 109-113]. Ezekben az esetekben az egyensúlyi fázisdiagramokon jelölik az ötvözet szemcséi közt kialakult szemcsehatármenti réteg átalakulásának kezdetét vagy az átalakulás mértékét. Hasonló

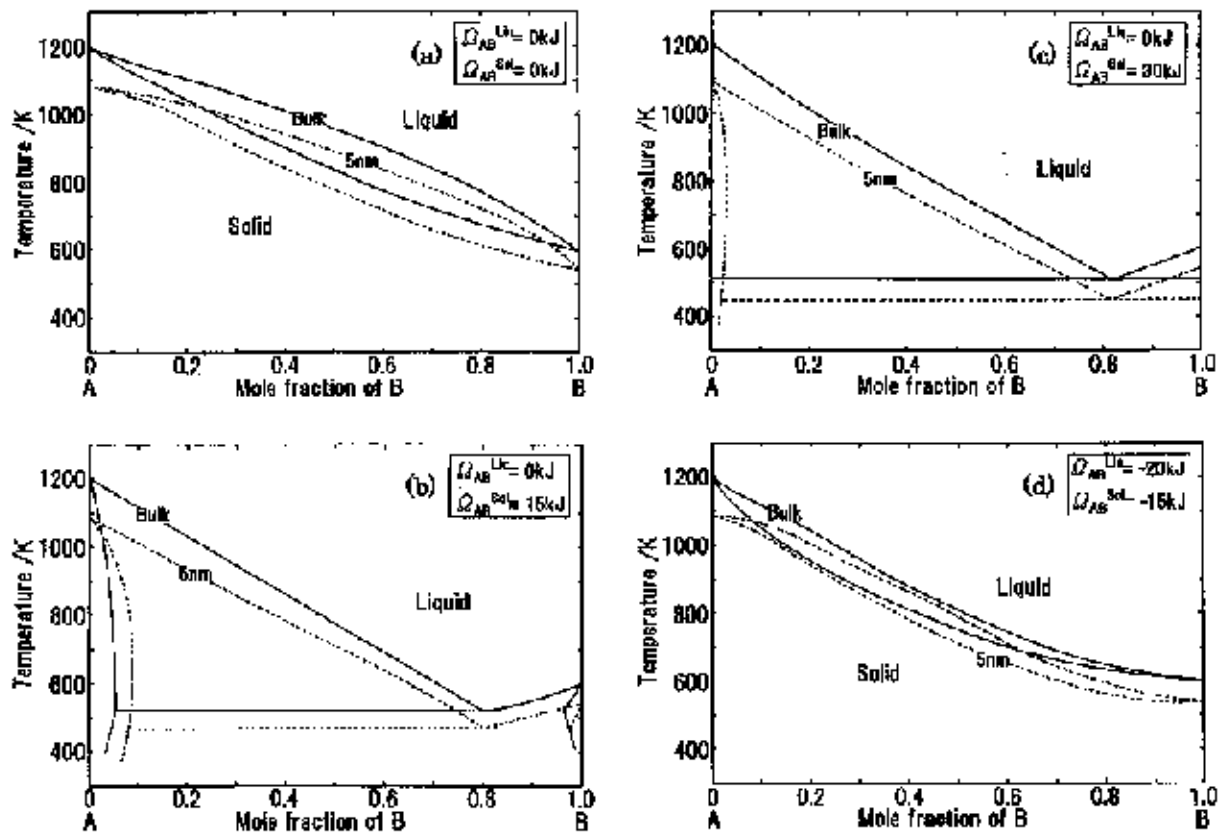
termodinamikai modellel számítható a kétkomponensű monotektikus rendszerekben a felületi fázisátalakulás görbéje [114-122]. Felületi fázisátalakulás esetén a homogén kétkomponensű olvadékfázis felülete bizonyos hőmérsékleten és térfogati összetételek esetén ugrásszerű változást mutat a felületi összetételben. Ennek következtében az olvadék felületi feszültségének hőmérsékleti koefficiense pozitív előjelű lesz (szemben az ismert Eötvös-szabállyal), aminek következtében egy ilyen olvadék felületét hőmérsékleti gradiensnek kitéve a felület Marangoni-áramlása ellenkező irányú lesz. Ennek a határfelületi jelenségnek ezen tulajdonsága kihasználható például acélok hegesztésénél [123].

Az anyagtudomány fejlődésével a nanoanyagok kutatása és fejlesztése az 1990-es évektől indult meg rohamosan [1]. Emiatt a fázisegyensúlyok és fázisdiagramok számításainál olyan termodinamikai modelleket kezdtek el használni a nanoméretű fázisokat tartalmazó rendszerekben, melyekben megjelenik egy új állapotjelölő, ami a rendszernek a mérete. Könnyen belátható, hogy a nanoméretű rendszernek a jellemző mérete (például gömb alakú fázis esetén a sugár, vékonyréteg esetén a réteg vastagsága) nem tekinthető valódi független állapotjelölőnek, hiszen ez függ más állapotjelölőktől (nyomás és hőmérséklet). Ehelyett érdemes a rendszert felépítő anyag összmennyiségét mólban vagy darabszámban megadni [124].

A nano-fázisdiagramok CALPHAD-számítása az irodalomban két nagyobb részre osztható, ahol az egyik csoportot nevezhetjük első, a másikat második generációs nano-fázisdiagramoknak [2]. Az első generációs nano-fázisdiagramok esetén a szolidusz és a likvidusz görbék a makroszkopikus fázisdiagramokhoz képest egy eltolással képezhetők. Ezen számítások jellemzője, hogy nem számolnak a szilárd- és az olvadékfázisok között kialakuló szilárd/olvadék határfelülettel, hanem úgy tekintik, hogy a szilárd- és az olvadékfázisok egymástól elkülönülő térrészben van jelen, amik nincsenek egymással fizikai kontaktusban [125-134]. Első generációs kétkomponensű nano-fázisdiagramokatt mutat be az 1.4. ábra.

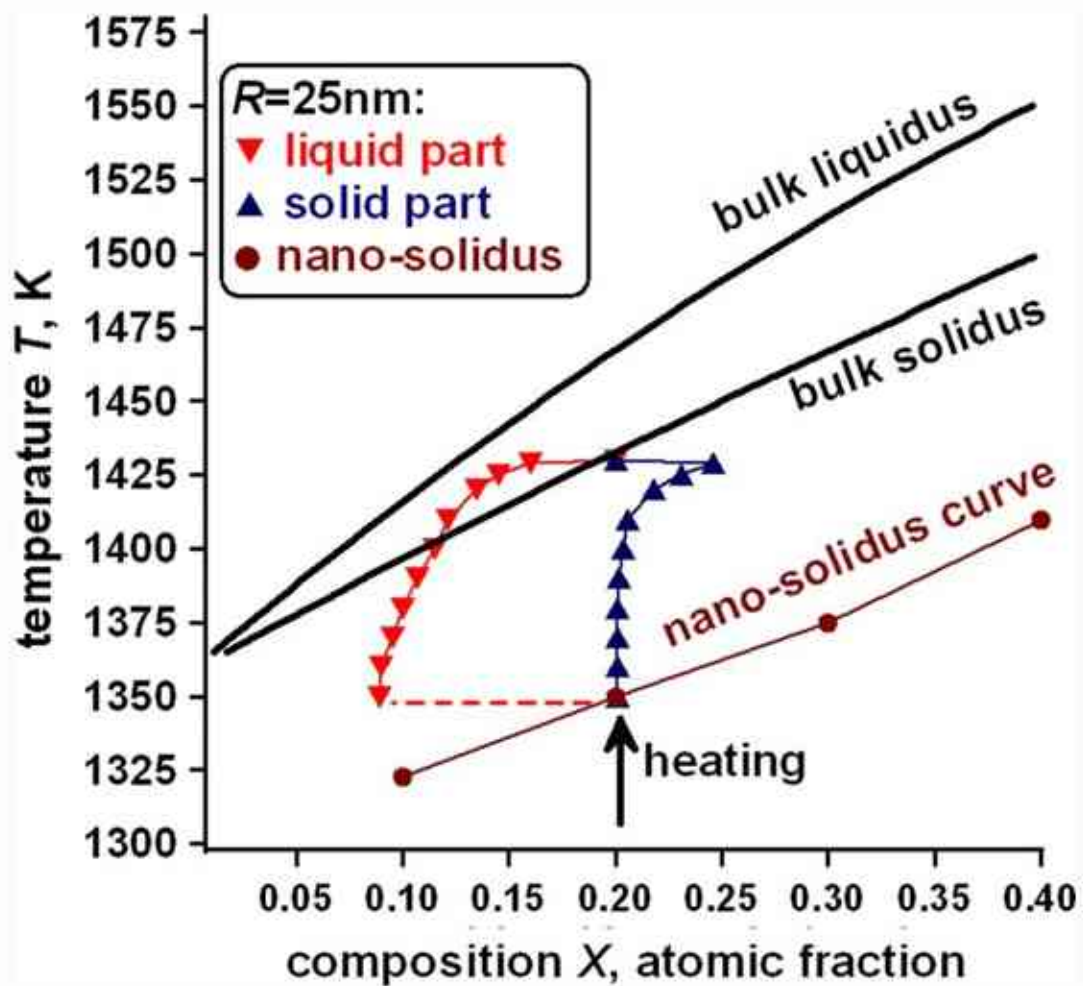
A második generációs nano-fázisdiagramok esetén a számításokban figyelembe veszik az egymással egyensúlyt tartó fázisok fizikai kontaktusait biztosító határfelületeket és a hozzájuk tartozó határfelületi energiákat is mind egykomponensű [135-140] és mind kétkomponensű rendszerekben is [141-148]. Ezen termodinamikai modellekben már megjelenik a szilárd- és az olvadékfázis is egymás mellett egy időben. Habár ezen utóbbi tudományos cikkek a valósághoz közelebb álló modelleket alkalmaznak, mégis tartalmaznak hibákat, pontatlanságokat, például egyes modellekben a szilárdfázissal egyensúlyt tartó olvadékfázis vastagságát állandónak tekintik a hőmérséklet függvényében, a Gibbs-Thomson

egyenletet használják az olvadáspont-csökkenés meghatározásához, lineáris összefüggést tételeznek fel a kétkomponensű rendszer határfelületi energiája és az egyes tiszta komponensek határfelületi energiája közt, valamint hiányzik a részletes termodinamikai levezetése a modelleknek. Egy második generációs kétkomponensű nano-fázisdiagramot mutat az 1.5. ábra.



1.4. ábra: Első generációs kétkomponensű nano-fázisdiagramok 5 nm-es sugarú fázisok esetén (szaggatott vonalak) és a hozzájuk kapcsolódó térfogati fázisdiagramok (folytonos vonalak) különböző kölcsönhatási energiák mellett számolva [126]. (A modellrendszer termodinamikai paramétereit lásd a [126] hivatkozásban.)





1.5. ábra: Egy második generációs kétkomponensű nano-fázisdiagram  $r = 25\text{ nm}$ -es sugarú fázis esetén [147]. Fekete folytonos görbék: fázisstabilitási diagram; piros és kék görbék: oldhatósági diagram. (A modellrendszer termodinamikai paramétereit lásd a [147] hivatkozásban).

## **2. Tudáshiányok, célkitűzések**

*“A tudománynak nincs hazája, nincs nemzetisége. Magasan áll az küzdelmeink fölött.”*

*- Eötvös József*

1. Az irodalomban a felületi olvadás nanoméretű rendszerekre kiterjesztett termodinamikai modellegyenleteinél láthattuk, hogy azok nem elégítik ki a szükséges peremfeltételeket. Ennek kijavítása érdekében kiegészítettük az eddig jól ismert modellt, ami a makroszkopikus és a nanoméretű rendszerek szükséges peremfeltételeit is kielégíti. Másrészt ezzel az új modellel összeegyeztethető a makroszkopikus és nanoméretű fázisok felületi olvadásának termodinamikai leírása is, amelyet az irodalomban található tiszta ólommal kapcsolatos kísérleti adatok felhasználásával igazolni is lehet.

2. Habár az előzőleg említett modellünk minden szükséges peremfeltételt kielégített és a vele számolt értékek megfeleltek a kísérletileg mért adatoknak, hiányzott annak egzakt levezetése. Emiatt a különböző határfelületi energiákra levezettem egy új termodinamikai modellt, amely figyelembe veszi a határfelületek közti adhéziós kölcsönhatást is. Ezen új modell „melléktermékeként” egy új típusú, korrigált Tolman-egyenletet is le lehet vezetni, ami a határfelületi energiák méretfüggését adja meg.

3. Ahhoz, hogy az olyan kétkomponensű rendszerek fázisegyensúlyait is modellezni lehessen a felületi olvadás figyelembevételével, amelyekben fázisszétválás lehetséges, meg kell határoznunk a rendszer különböző határfelületi energiái közti összefüggéseket. Megmutatható, hogy kétkomponensű monotektikus rendszer esetén, ha a két olvadékfázis van egymással egyensúlyban, akkor a fázisok felületi feszültségeinek és felületi összetételeinek meg kell egyezniük. Ezen fázisok közti koherens fázishatár-energiára levezethető egy zárt alakú kifejezés reguláris oldatok esetén, amit az irodalom eddig nem ismer.

4. A felületi olvadással rendelkező komponensek nyomás-hőmérséklet fázisdiagramjainak el kell térniük a megszokott egykomponensű fázisdiagramoktól, ugyanis a felületi olvadás miatt adott nyomáson olvadási hőmérséklet-tartományuk van ezen anyagoknak egyetlen olvadáspont helyett. Habár az irodalomban sokan leírják a felületi olvadás jelenségét, ezen komponensek nyomás-hőmérséklet fázisdiagramjait korrekt módon – a legjobb tudásom szerint – még nem közölték.

5. A felületi olvadással rendelkező anyagok kétkomponensű fázisdiagramjainak is különbözniük kell az eddig jól ismert fázisdiagramok típusaitól. Makroszkopikus rendszerek hőmérséklet-összetétel fázisdiagramjain az előző pontban leírtak miatt meg kell jelennie egy felületi olvadási görbéknek is, ami megmutatja az adott ötvözet felületi olvadási hőmérsékletét. Ilyet a makroszkopikus fázisdiagramokon az irodalomban még találtam.

6. Kétkomponensű nanoméretű rendszerek hőmérséklet-összetétel fázisdiagramjai jól ismertek az irodalomban, azonban többségük nem számol az egyes komponensek felületi olvadásával, ami nagyban befolyásolja a diagramok görbéit. Például a felületi olvadás miatt a szolidusz és a likvidusz görbék nem találkozhatnak a tiszta komponensekhez tartozó tengelyeknél az előző pontokban ismertetett okok miatt. Fontos kérdés még a nanofázisdiagramok esetében a konóda mibenléte, ugyanis a konódát meghatározó fázisösszetétel már nem független az átlagos összetételtől az egyes komponensek szegregációja miatt. Megmutatom, hogy a nanoméretű rendszerek kétkomponensű fázisdiagramjain is értelmezhető a konóda, viszont másképpen, mint a makroszkopikus kétkomponensű fázisdiagramokon.

### 3. A felületi olvadás modellezése

*“A világon két dolog végtelen: a világegyetem és az emberi hülyeség.  
Bár az elsőben nem vagyok biztos.” – Albert Einstein*

Ebben a fejezetben a felületi olvadással kapcsolatos egyszerű modelleket mutatom be először makroszkopikus, majd nanoméretű rendszerekben. Megmutatom, hogy a makroszkopikus rendszerekből vett paramétereket felhasználva a nanoméretű rendszerek kísérleti adatai is reprodukálhatók megfelelő termodinamikai modell segítségével. Konkrét számításaimat a tiszta ólom rendszereken végzett kísérleti adatokkal végeztem el.

#### 3.1. Makroszkopikus rendszerek

Első lépésként érdemes a lehető legegyszerűbb modell felállításával kezdeni, ami meggátol minket abban, hogy a függvények bonyolultsága miatt a modellegenleteink és a számításaink átláthatatlanok legyenek. Ilyen egyszerűsítések pl.:

- a moláris térfogatok és a határfelületi energiák hőmérsékletfüggésének elhanyagolása,
- a szilárd kristály és az olvadékfázis moláris térfogatának egyezősége,
- a szilárd- és az olvadékfázisok hőkapacitásainak egyezősége,
- a szilárdfázis standard moláris Gibbs-energiájának zérus értéke a teljes hőmérsékleti tartományon, valamint
- a kondenzált fázisok feletti egyensúlyi gőzfázis elhanyagolása.

Ahogy azt a fejezet elején leírtam, az egykomponensű szilárdfázis standard moláris Gibbs-energiájának hőmérsékletfüggését elhanyagoltam és zérus értékkel definiáltam, azaz:

$$G_{m,i,s}^0 = 0 \quad (3.1)$$

Ez az egyszerűsítés azért hasznos, mert ebben az esetben az egykomponensű olvadékfázis standard moláris Gibbs-energiájának hőmérsékletfüggése meg fog egyezni az olvadást kísérő moláris Gibbs-energiaváltozással:

$$G_{m,i,l}^0 = \Delta_m G_{m,i}^0 \quad (3.2)$$

Ez utóbbi egyenlet jobboldalát kifejtve a moláris Gibbs-energia definíciójának felhasználásával:

$$G_{m,i,l}^0 = \Delta_m H_{m,i}^0 - T \cdot \Delta_m S_{m,i}^0 \quad (3.3)$$

Az előző egyenletből levezethető az az összefüggést, miszerint az  $i$  komponens standard olvadáspontján az olvadást kísérő moláris entalpiaváltozás felírható az olvadást kísérő moláris entrópiaváltozás és a standard olvadási hőmérséklet szorzataként:

$$\Delta_m H_{m,i}^0 = T_{m,i}^0 \cdot \Delta_m S_{m,i}^0 \quad (3.4)$$

Ezt visszahelyettesítve a (3.3) egyenletbe, majd a kiemelést elvégezve kapjuk meg az olvadékfázis standard moláris Gibbs-energiájának hőmérsékletfüggését:

$$G_{m,i,l}^0 = \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) \quad (3.5)$$

Mint már említettem azt a fontos feltételt az irodalmi összefoglalóban, miszerint a szilárd kristály felületén akkor alakul ki vékony olvadékréteg a komponens standard olvadáspontja alatt – azaz akkor lesz felületi olvadás –, ha az olvadék tökéletesen nedvesíti a szilárd kristályát. Ehhez érdemes előbb definiálni egy külön jelölést, ami a rendszer különböző határfelületi energiáit tartalmazza:

$$\Delta\sigma_i^0 \equiv \sigma_{i,s/g}^0 - \sigma_{i,s/l}^0 - \sigma_{i,l/g}^0 \quad (3.6)$$

A tökéletes nedvesítés vizsgálatához írjuk fel először az irodalomban már jól ismert Young-egyenletet, mely a fázisok különböző határfelületi energiái és az olvadékcsepp peremszöge közt teremt összefüggést [51]:

$$\cos\theta_i = \frac{\sigma_{i,s/g}^0 - \sigma_{i,s/l}^0}{\sigma_{i,l/g}^0} \quad (3.7)$$

Ezen utóbbi egyenletbe helyettesítsük be a (3.6) definíciót, ekkor a következőt kapjuk:

$$\cos\theta_i = \frac{\Delta\sigma_i^0 + \sigma_{i,l/g}^0}{\sigma_{i,l/g}^0} = \frac{\Delta\sigma_i^0}{\sigma_{i,l/g}^0} + 1 \quad (3.8)$$

Most vizsgáljuk meg a különböző nedvesítési eseteket a (3.6) kifejezéssel definiált  $\Delta\sigma_i^0$  függvényében.  $\theta_i > 0^\circ$

- Ha a  $\Delta\sigma_i^0 < 0$ , akkor  $\cos\theta_i < 1$ , azaz  $\theta_i > 0^\circ$ . Ebben ez esetben az olvadék csak nedvesíti ( $0 < \cos\theta_i < 1$ ) vagy nem nedvesíti ( $\cos\theta_i < 0$ ) a szilárd kristályát.
- Ha a  $\Delta\sigma_i^0 = 0$ , akkor  $\cos\theta_i = 1$ , azaz  $\theta_i = 0^\circ$ . Ez az az eset, amikor az olvadék éppen tökéletesen nedvesíti a szilárd kristályát, azaz egy határesetnek fogható fel. Habár a különböző határfelületi energiák között lehet valamilyen összefüggést felírni, a valószínűsége annak, hogy pontosan zérus legyen a (3.8) kifejezés, elég csekély, ugyanis egy adott hőmérsékleten három különböző hőmérsékletfüggő függvénynek kellene ezt egyszerre teljesíteni. Másrészt később látni foguk, hogy ezen feltétel esetben még nem alakul ki felületi olvadás a rendszeren.

- Ha a  $\Delta\sigma_i^0 > 0$ , akkor  $\cos\theta_i > 1$ , aminek matematikailag ugyan nincs megoldása a valós számok között, viszont van fizikai jelentése, ugyanis ilyenkor annyira nagy a szilárd/gőz határfelületi energia, hogy a természet igyekszik ezt a többletenergiát megszüntetni egy kisebb határfelületi energiájú fázissal. Ezt úgy tudja megtenni legkönnyebben, ha a felületet egy vékony olvadákréteggel fedi be, azaz bekövetkezik a felületi olvadás. Minél pozitívabb a  $\Delta\sigma_i^0$  értéke, annál nagyobb lesz ennek a folyamatnak a hajtóereje. A peremszög ebben ez esetben  $\theta_i = 0^\circ$ .

Látható tehát, hogy a felületi olvadás termodinamikai feltétele matematikai alakban a következő:

$$\sigma_{i,s/g}^0 - \sigma_{i,s/l}^0 - \sigma_{i,l/g}^0 > 0 \quad (3.9)$$

Ezután írjuk fel a felületi olvadást kísérő Gibbs-energia változását. Ehhez először fel kell írunk a kiindulási és a végállapotokat. A folyamatot sematikusan mutatom be a 3.1. ábrán. Vegyük észre, hogy a számítás során nem szükséges figyelembe vennünk a teljes szilárdfázist, elég csak a  $d$  vastagságú felületi réteggel számolnunk, ami a felületi olvadás során átalakul. A kiindulási állapot (3.1. ábra bal oldali képe) Gibbs-energiáját így a következőképpen írhatjuk fel (jelen esetben standard állapotban  $G_{m,i,s}^0 \equiv 0$ ):

$$G_{i,s}^0 = \frac{A \cdot d}{V_{m,i}^0} \cdot G_{m,i,s}^0 + A \cdot \sigma_{i,s/g}^0 \quad (3.10)$$

A felületi olvadás után a végállapot (3.1. ábra jobb oldali képe) Gibbs-energiáját a következőképpen fejezhetjük ki:

$$G_{i,l}^0 = \frac{A \cdot d}{V_{m,i}^0} \cdot G_{m,i,l}^0 + A \cdot (\sigma_{i,s/l}^0 + \sigma_{i,l/g}^0) \quad (3.11)$$



3.1. ábra: A makroszkopikus kristály felületi olvadásának sematikus ábrája [2]

A (3.10) és a (3.11) kifejezések felhasználásával így már felírhatjuk a felületi olvadást kísérő Gibbs-energia változását, amit így definiálhatunk:

$$\Delta_{sm} G_i^0 \equiv G_{i,l}^0 - G_{i,s}^0 \quad (3.12)$$

Ide behelyettesítve a (3.10) és a (3.11) egyenleteket a (3.5) összefüggés és a (3.6) definíció felhasználásával:

$$\Delta_{sm}G_i^0 = \frac{A \cdot d}{V_{m,i}^0} \cdot \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) - A \cdot \Delta\sigma_i^0 \quad (3.13)$$

Látható, hogy az  $A$  felület mindkét tagban szerepel, ezért az kiemelhető. Érdekes a következőkben úgy használnunk a (3.13) egyenletet, hogy leosztunk az  $A$  paraméterrel:

$$\frac{\Delta_{sm}G_i^0}{A} = \frac{d}{V_{m,i}^0} \cdot \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) - \Delta\sigma_i^0 \quad (3.14)$$

Ezzel a lépéssel annyit nyertünk, hogy egyrészt megszabadultunk egy változótól, másrészt ezentúl a felületi olvadást kísérő Gibbs-energia változását egységnyi felületre vonatkoztatva vizsgáljuk.

Most vizsgáljuk meg részletesebben a (3.14) kifejezést. A felületi olvadás akkor megy végbe spontán adott makroszkopikus rendszer felületén, ha a (3.14) kifejezés előjele negatív. Ha az olvadék tökéletesen nedvesíti a saját szilárd kristályát (azaz  $\Delta\sigma_i^0 > 0$ ) és az  $i$  komponens olvadáspontja felett vagyunk, akkor a kifejezés negatív lesz. Ez nem meglepő eredmény, hiszen a térfogati olvadás "tartalmazza" a felületi olvadást is, azaz ha a térfogati szilárdfázis olvad, akkor vele együtt a felülete is.

Meglepő eredményt kapunk azonban akkor, ha az olvadék nem nedvesíti tökéletesen a kristályát (azaz  $\Delta\sigma_i^0 < 0$ ), ugyanis ekkor a (3.14) kifejezés a térfogati olvadásponton nem lesz negatív, csak egy nagyobb hőmérsékleti értéktől kezdve. Ez a jelenség is létezik a természetben, ezt nevezzük túlfűtésnek. Kevés ilyen egykomponensű elem létezik, főleg a másodfajú fémek és a félfémek közt találhatunk ilyeneket, pl. Si, Ga, Bi [149, 150]. A jelenség mögött az áll, hogy a szilárd kristályban és az olvadékfázisban lévő kémiai kötések különböznek, ezért az olvadék nem nedvesíti tökéletesen a kristályát. Ezzel együtt ezen anyagokra jellemző, hogy az olvadásuk során az olvadékuk moláris térfogata kisebb a szilárdfázisuk moláris térfogatánál, ami szintén az kémiai kötéstípusok megváltozásának köszönhető.

Abban az esetben, ha az olvadékfázis éppen tökéletesen nedvesíti a szilárd kristályát (azaz  $\Delta\sigma_i^0 = 0$ ), akkor a (14) kifejezésben csak a fázis térfogati olvadását leíró tag marad, a felületi részt leíró tag pedig eltűnik. Ebből szintén arra a következtetésre juthatunk, hogy a felületi olvadáshoz nem elég az éppen tökéletesen nedvesítő eset.

Viszont ha az olvadékfázis tökéletesen nedvesíti a saját szilárd kristályát (és  $\Delta\sigma_i^0 > 0$ ), akkor a (14) kifejezés akkor is lehet negatív, ha a rendszer a komponens térfogati olvadáspontjától kisebb hőmérsékleten van. Így ezzel a gondolatmenettel is arra a

következtetésre juthatunk, hogy a felületi olvadásnak szükséges termodinamikai feltétele az, hogy az olvadéknak tökéletesen kell nedvesítenie a szilárd kristályát (és  $\Delta\sigma_i^0 > 0$ ).

A felületi olvadás termodinamikai hátterének tárgyalása után vezessük le az egyensúlyi olvadékréteg vastagságát a hőmérséklet függvényében. Mint azt az irodalmi összefoglalásban leírtam, kísérleti adatok alátámasztják, hogy az olvadékréteg vastagsága a hőmérséklet függvényében exponenciálisan nő [10, 14, 20]. Ha a (3.14) egyenletből ki szeretnénk számolni ezt az egyensúlyi olvadékvastagságot, akkor arra a következtetésre jutnánk, hogy a komponens olvadáspontja alatt ( $T < T_{m,i}^0$ ) akkor kapjuk a legnegatívabb értéket a (14) kifejezésre  $\Delta\sigma_i^0 > 0$  esetén, ha  $d = 0$  ( $d$  nyilván csak nemnegatív szám lehet). Ezzel pedig ellentmondásra jutottunk, hiszen ebben esetben azt kaptuk, hogy az egyensúlyi felületi olvadékréteg vastagsága zérus. Ezt az ellentmondást úgy oldhatjuk fel, hogy figyelembe vesszük a határfelületi energiák egymástól való távolságfüggését is. Emögött az a fizikai jelenség áll, hogy két egymástól határfelülettel elválasztott fázis között mindig fellép adhéziós erő, ami a határfelületeken lévő atomok átlagosnál nagyobb energiaszintjének következménye [89]. A felületi olvadást úgy is elképzelhetjük, hogy a szilárd- és a gőzfázist egymástól egy vékony olvadékréteg választja el a szilárd/olvadék és az olvadék/gőz határfelületeken keresztül.

A modellezés szempontjából érdemes először bevezetnünk újabb jelöléseket. Mivel innentől fogva a határfelületi energiák is távolságfüggők lesznek (kivéve a szilárd/gőz), ezért a  $\sigma_{i,\phi/\psi}$  jelöli innentől a  $\Phi$  és a  $\Psi$  fázis közti távolságfüggő határfelületi energiákat,  $\sigma_{i,\phi/\psi}^0$  pedig a távolságfüggetlen és egymástól végtelen nagy távolságra lévő határfelületi energiákat. Ezekután érdemes felírunk a szilárd/olvadék és az olvadék/gőz határfelületi energia összegének ( $\sigma_{i,s/l} + \sigma_{i,l/g}$ ) távolságfüggését, melynek két peremfeltételt is teljesítenie kell:

- Az egyik, hogy zérus olvadékvastagságnál ( $d = 0$ ) a függvénynek vissza kell adnia a szilárd/gőz határfelületi energiát, azaz:

$$(\sigma_{i,s/l} + \sigma_{i,l/g})_{d=0} = \sigma_{i,s/g}^0 \quad (3.15)$$

- A másik, hogy végtelen nagy olvadékvastagságnál ( $d = \infty$ ) a függvénynek vissza kell adnia a távolságfüggetlen szilárd/olvadék határfelületi energia és a távolságfüggetlen olvadék felületi feszültségének összegét:

$$(\sigma_{i,s/l} + \sigma_{i,l/g})_{d \rightarrow \infty} = \sigma_{i,s/l}^0 + \sigma_{i,l/g}^0 \quad (3.16)$$



A peremfeltételek figyelembevételével és az [1] irodalomban található távolságfüggő határfelületi energiák függvényeinek felhasználásával a szilárd/olvadék és az olvadék/gőz határfelületi energiák összegére a következő összefüggést kapjuk:

$$\sigma_{i,s/l} + \sigma_{i,l/g} = \sigma_{i,s/l}^0 + \sigma_{i,l/g}^0 + \Delta\sigma_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) \quad (3.17)$$

ahol  $\xi$  a kölcsönhatás hossza méterben, amely néhány atomátmérőjű távolságot jelent és megmutatja a felületi réteg vastagságát. Defináljunk egy új, a (3.6) kifejezéshez hasonló jelölést immáron a távolságfüggő határfelületi energiákkal:

$$\Delta\sigma_i \equiv \sigma_{i,s/g}^0 - \sigma_{i,s/l} - \sigma_{i,l/g} \quad (3.18)$$

Ebbe behelyettesítve a (3.17) egyenletet és felhasználva a (3.6) kifejezést:

$$\Delta\sigma_i = \Delta\sigma_i^0 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right)\right] \quad (3.19)$$

Ezt behelyettesítve a (3.14) egyenletbe a  $\Delta\sigma_i^0$  helyére:

$$\frac{\Delta_{sm}G_i^0}{A} = \frac{d}{V_{m,i}^0} \cdot \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) - \Delta\sigma_i^0 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right)\right] \quad (3.20)$$

Ez a legegyszerűbb modell a makroszkopikus rendszerek felületi olvadásának leírására. Ennek a kifejezésnek a  $d$  olvadékvastagságtól való függését különböző hőmérsékleteken mutatja a 3.2. ábra a tiszta ólomra vonatkozóan. Ebből az egyenletből már meghatározhatjuk az egyensúlyi olvadékvastagságot a hőmérséklet függvényében. Matematikailag ennek az összefüggésnek a levezetése differenciálszámítással történik, ugyanis azt az olvadékvastagságot keressük, amelynél a (3.20) kifejezésnek minimuma van. Elvégezve a (3.20) egyenlet differenciálását parciálisan  $d$  szerint és zérussal egyenlővé téve a kapott kifejezést a következőt kapjuk:

$$\frac{\Delta_m S_{m,i}^0}{V_{m,i}^0} \cdot (T_{m,i}^0 - T) - \frac{\Delta\sigma_i^0}{\xi} \cdot \exp\left(-\frac{d_{eq}}{\xi}\right) = 0 \quad (3.21)$$

Ebből megkapjuk az egyensúlyi olvadékvastagság ( $d_{eq}$ ) hőmérsékletfüggését:

$$d_{eq} = \xi \cdot \ln \frac{V_{m,i}^0 \cdot \Delta\sigma_i^0}{\xi \cdot \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T)} \quad (3.22)$$

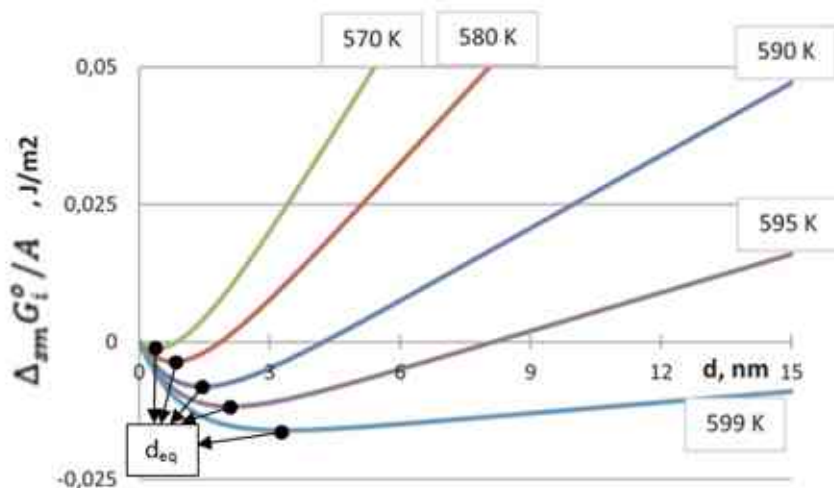
Belátható, hogy a (3.20) kifejezés második differenciálhányadosa ezen  $d_{eq}$  helyen pozitív, tehát a (3.22) valóban minimumhelyeit adja meg a (3.20) függvénynek. A (3.22) egyenletet elemezve láthatjuk, hogy a hőmérséklet növekedésével az egyensúlyi olvadékvastagság nő és a térfogati olvadásponton divergál a végtelenhez. Ez logikailag is helyesnek tűnik, hiszen a térfogati olvadásponton a nemcsak a felületi réteg, hanem az egész szilárd kristályos fázis is átolvad.

Ezen egyenletek segítségével már modellezhetjük a felületi olvadást makroszkopikus rendszereken irodalomból vett kísérleti adatok felhasználásával. Disszertációmban az egykomponensű ólom felületi olvadását vizsgálom. A tiszta ólom felületi olvadásának modellezéséhez használt paraméterek a következők:

- $\Delta_m S_{m,i}^0 = 7,94 \frac{J}{mol \cdot K}$  [96]
- $T_{m,i}^0 = 600,6 K$  [96]
- $V_{m,i}^0 = 19,1 \frac{cm^3}{mol}$  [151]
- $\sigma_{i,s/l}^0 = 0,056 \frac{J}{m^2}$  [152]
- $\sigma_{i,l/g}^0 = 0,458 \frac{J}{m^2}$  [59, 61]
- $\sigma_{i,s/g}^0 = 0,533 \frac{J}{m^2}$  (illesztett)
- $\Delta\sigma_i^0 = 0,019 \frac{J}{m^2}$  (illesztett)
- $\xi = 0,47 nm$  (illesztett)
- $d_0 = 0,47 nm$  (illesztett)

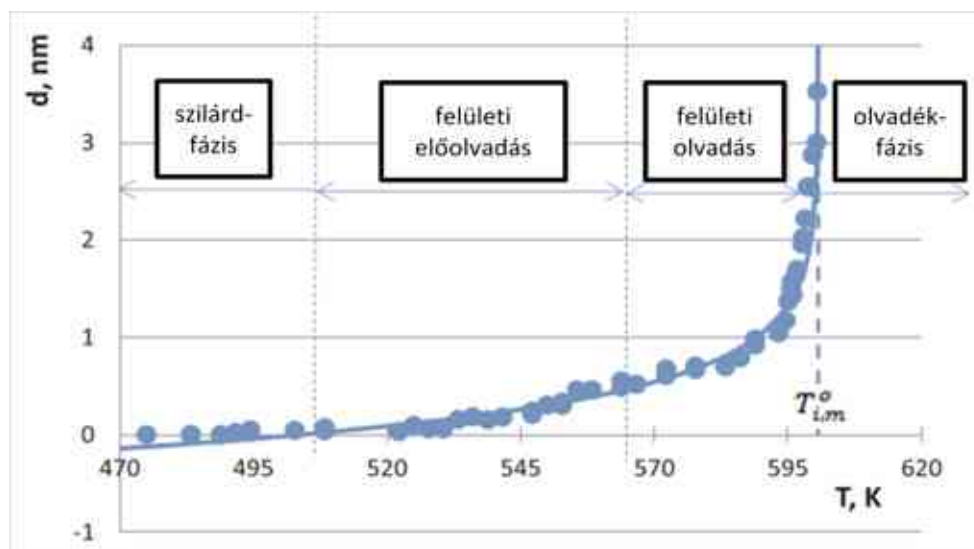
Az előbb felsorolt paraméterek közül, melyeket nem az irodalomból vettünk, hanem illesztett értékek, kísérleti eredményekre illesztett függvény paramétereinek legoptimálisabb értékeiként határoztuk meg (lásd 3.3 ábra). A függvényillesztés segítségével két paraméter értékét határoztuk meg, az egyik a  $\Delta\sigma_i^0$ , melyből közvetlenül kiszámolható  $\sigma_{i,s/g}^0$  értéke, a másik a  $\xi$ . Ezeket az értékeket fogjuk majd felhasználni a nanoméretű rendszerek termodinamikai modellezésénél is.

A 3.2. ábrán láthatjuk az egységnyi felületre vonatkoztatott felületi olvadást kísérő Gibbs-energia változást az olvadékvastagság függvényében tiszta makroszkopikus ólom esetén. Látható, hogy a hőmérséklet növelésével hogyan tolódnak el a görbék a kisebb Gibbs-energiák irányába. Minden görbének van minimumpontja (a térfogati olvadáspont alatt), ami kijelöli az egyensúlyi olvadékréteg vastagságát ( $d_{eq}$ ). Ez az olvadékvastagság a hőmérséklet növelésével fokozatosan nő, az olvadásponton a görbének nem lesz minimuma, azaz ott a  $d$  értéke végtelen nagy. Ha ezeket a  $d$  értékeket összekötnénk és ábrázolnánk a hőmérséklet függvényében, akkor megkapnánk a 3.3. ábrán látható függvény görbéjét.



3.2. ábra: A makroszkopikus méretű tiszta ólom felületi olvadást kísérő Gibbs-energia változása egységnyi felületre vonatkoztatva az olvadékréteg vastagságának a függvényében különböző hőmérsékleteken a (3.20) egyenlettel számolva [2]

A 3.3. ábrán látható a tiszta makroszkopikus ólom egyensúlyi olvadékvastagságának hőmérsékletfüggése az (110) kristálysíkján irodalmi adatok alapján [10] és az ezen pontokra illesztett (3.22) egyenlettel számolt függvénygörbe.



3.3. ábra: A makroszkopikus méretű tiszta ólom egyensúlyi olvadékvastagságának hőmérsékletfüggése az (110) kristálysíkján [2]. Pontok: mérési adatok [10], görbe: a mérési adatokra illesztett függvény a (3.22) egyenlet felhasználásával

A 3.3. ábrán kitűnik, hogy az illesztett görbe kis hőmérsékleteknél negatív olvadékvastagságot mutat. Ennek nincs fizikai értelme, ugyanis ezen hőmérsékleteken a

kísérleti adatok szerint sem lehet felületi olvadás. Az ábrán bejelöltük a felületi olvadás különböző szakaszait is:

- Nagyon kis hőmérsékleteken ( $T < \sim 500$  K) nem tapasztalunk felületi olvadást, az egész fázis szilárd.
- $\sim 500$  K-től 564,8 K-ig egy ún. felületi előolvadás történik. Ebben az esetben a felületi olvadásnak már van hajtóereje, a felületi atomok termikus rezgése intenzívebbé válik, de még összefüggő olvadékréteg nem képeződik. Ennek a szakasznak a felső hőmérsékleti határát (564,8 K) úgy határoztuk meg, hogy első közelítésben feltételeztük, a legkisebb egyensúlyi olvadékvastagság ( $d_0$ ) megegyezik az atomi kölcsönhatás hosszával ( $\xi$ ). Ezt a feltételt beírva (3.24) egyenletbe megkapjuk a felületi olvadás kezdeti hőmérsékletét (564,8 K), ami a kísérleti adatokkal jó egyezést mutat [10].
- 564,8 K-től a rendszer olvadáspontjáig ( $T_{m,i}^0 = 600,6$  K) a szilárd kristály felületét egy vékony egybefüggő olvadékréteg fedi le, ami a hőmérséklet növelésével exponenciálisan nő a rendszer olvadáspontjáig.

A (3.22) egyenletből levezethető még egy fontos összefüggés, ez pedig a felületi olvadás elméleti legkisebb kezdeti hőmérséklete ( $T_{sm,i,0}^0$ ). Avagy másképpen: Mi az a hőmérséklet, melynél az egyensúlyi olvadékvastagság éppen zérus? Ebből már adódik a képlet a (3.22) egyenlet átrendezésével  $d_{eq} = 0$  mellett:

$$T_{sm,i,0}^0 = T_{m,i}^0 - \frac{V_{m,i}^0 \cdot \Delta\sigma_i^0}{\xi \cdot \Delta_m S_{m,i}^0} \quad (3.23)$$

Azonban a zérus vastagságú atomi réteg fizikailag nem tud megolvadni. Ha ennél pontosabb közelítést szeretnénk levezetni a felületi olvadás kezdeti hőmérsékletére, akkor a (3.22) egyenletben  $d_{eq}$  helyére néhány atomi átmérővel megegyező nagyságú számot érdemes írni. Jelöljük  $d_0$ -val azt a legvékonyabb atomi rétegvastagságot, ami egyszerre tud megolvadni az szilárd kristály felületén. Behelyettesítve ezt a (3.22) egyenletbe, majd onnan kifejezve a felületi olvadás elméleti kezdeti hőmérsékletét ( $T_{sm,i}^0$ ):

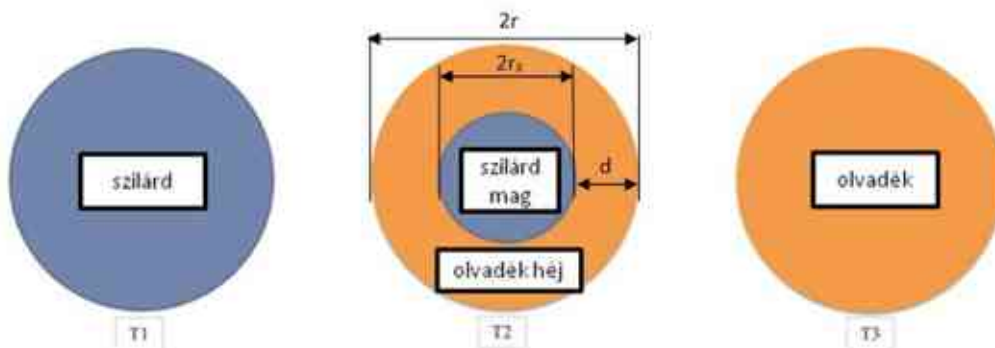
$$T_{sm,i}^0 = T_{m,i}^0 - \frac{V_{m,i}^0 \cdot \Delta\sigma_i^0}{\xi \cdot \Delta_m S_{m,i}^0} \cdot \exp\left(-\frac{d_0}{\xi}\right) \quad (3.24)$$

Könnyen belátható, hogy ez a hőmérsékleti érték nagyobb, mint a felületi olvadás elméleti legkisebb hőmérséklete.

### 3.2. Nanoméretű rendszerek

Az egykomponensű nanoméretű rendszerek termodinamikai modellezésénél is élünk az előző fejezetben leírt egyszerűsítésekkel. Ebben az alfejezetben nem csinálunk mást, mint az előző makroszkopikus modellt kiterjesztjük véges térfogattal és felülettel rendelkező fázisokra. Ez azt jelenti, hogy az e fejezetben levezetett modellünknek vissza kell majd adnia az előző fejezetben levezetett makroszkopikus termodinamikai modellünket végtelen nagy méretek esetén.

Vegyük egy nanoméretű fázist, melynek alakja legyen gömb alakú. A gömb alak feltételezése több szempontból is helyes és előnyös, egyrészt a természet törekszik a minél kisebb fajlagos felülettel rendelkező alakzat elérésére, hiszen arányaiban az azonos térfogatú testek közül a gömb alakú fázis felülete tartalmazza a legkevesebb felületi atomot, így csökkentve a határfelületi többletenergiát; másrészt modellezés szempontjából is előnyös, hiszen így egyszerűbbek a használt képletek. Mivel úgy vesszük első közelítésben, hogy a szilárd- és az olvadékfázis moláris térfogata megegyezik, ezért ebből az következik, hogy az olvadás különböző fázisaiban (lásd 3.4. ábra) a vizsgált gömb térfogata és sugara mindvégig állandó lesz.



3.4. ábra: A felületi olvadással rendelkező nanoméretű fázis lehetséges állapotai különböző hőmérsékleteken ( $T_1 < T_2 < T_3$ ) [2]

Vegyük észre, hogy nanoméretű fázisok esetén a vékony egyensúlyi olvadékréteg vastagsága összemérhető a fázis méretével.

A nanoanyagok olvadásánál a fő kérdés tehát az, hogy a hőmérséklet függvényében hogyan változik a szilárd- és az olvadékfázis aránya. A szilárd magot körülölelő olvadékréteg vastagságát  $d$ -vel jelöljük, amely a két fázis sugarának ( $r$ ) és a szilárd mag sugarának ( $r_s$ ) különbsége:

$$d = r - r_s \quad (3.25)$$

A szilárd mag molarányát  $y$ -nal jelöljük, ami kiszámítható szilárdfázist felépítő atomok anyagmennyisége és a rendszerben lévő összes atom anyagmennyiségének hányadosaként. Mivel a moláris térfogatok megegyeznek a két fázisra, ezért a szilárdfázis aránya egyszerűen számolható a mag és a rendszer sugarainak segítségével:

$$y = \left(\frac{r_s}{r}\right)^3 \quad (3.26)$$

Ha ezen egyenletből kifejezzük a szilárd mag sugarát és behelyettesítjük azt a (3.25) egyenletbe, akkor megkapjuk az olvadékvastagság függését a szilárd mag fázisarányától:

$$d = r \cdot \left(1 - y^{\frac{1}{3}}\right) \quad (3.27)$$

Ezután térjünk rá a nanofázisokat leíró termodinamikai egyenletekre. A teljesen szilárd nanofázis Gibbs-energiája csak a határfelületi tagból fog állni, ugyanis a szilárdfázis standard térfogati moláris Gibbs-energiáját zérusnak tekintjük:

$$G_{i,s} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{i,s/g}^0 \quad (3.28)$$

Itt a  $4 \cdot \pi \cdot r^2$  szorzó a gömb felületét írja le (mértékegysége:  $m^2$ ). A teljesen átolvadt nanoméretű fázis Gibbs-energiája:

$$G_{i,l} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot V_{m,i}^0} \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{i,l/g}^0 \quad (3.29)$$

Itt a  $\frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot V_{m,i}^0}$  szorzó nem más, mint az olvadékfázisban lévő komponensek anyagmennyisége (mértékegysége: mól). A szilárd magot és az olvadékfázist egyszerre tartalmazó rendszer Gibbs-energiája:

$$G_{i,s+l} = (1 - y) \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot V_{m,i}^0} \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \left(\sigma_{i,l/g} + y^{\frac{2}{3}} \cdot \sigma_{i,s/l}\right) \quad (3.30)$$

Fontos észrevenni, hogy ezen utolsó egyenletben a határfelületi energiáknak a távolságfüggő kifejezéseit használtam (felső indexekben nincs "0" jel), míg a szilárd- és az olvadékfázis Gibbs-energiájának leírásánál megmaradtak a távolságfüggetlen határfelületi energiák (felső indexekben van "0" jel), hiszen ezen utóbbi esetekben csak egy-egy határfelület létezik egy időben. Az előző fejezethez hasonlóan itt is érdekesebb vizsgálni az egységnyi felületre vett Gibbs-energiát, azaz a (3.28)-(3.30) egyenletek mindegyikét leoszthatjuk a folyadékfázis külső felületével ( $4 \cdot \pi \cdot r^2$ ). Ezt ebben az egyszerűsített modellrendszerben könnyen megtehetjük, hiszen a vizsgált folyadékfázis sugara (és ezzel együtt a felülete is) állandó. Az egységnyi felületre vett Gibbs-energiák egyenletei így a következők lesznek:

$$\frac{G_{i,s}}{A} = \sigma_{i,s/g}^0 \quad (3.31)$$

$$\frac{G_{i,l}}{A} = \frac{r}{3 \cdot V_{m,i}^0} \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) + \sigma_{i,l/g}^0 \quad (3.32)$$

$$\frac{G_{i,s+l}}{A} = (1-y) \frac{r}{3 \cdot V_{m,i}^0} \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) + \sigma_{i,l/g} + y^{\frac{2}{3}} \cdot \sigma_{i,s/l} \quad (3.33)$$

A következő fontos lépés a határfelületi energiák távolságfüggésének meghatározása. Ez azért fog módosulni, mert a szilárd+olvadékfázisok esetén a határfelületek nem egymással párhuzamos síkok, hanem koncentrikus gömbfelületek. A legegyszerűbb függvény ezekre a határfelületi energiák leírására a (3.27) kifejezés felhasználásával a következő:

$$\sigma_{i,s/l} = \sigma_{i,s/l}^0 + \frac{\Delta\sigma_i^0}{2} \cdot \exp\left[\frac{r}{\xi} \left(y^{\frac{1}{3}} - 1\right)\right] \quad (3.34)$$

$$\sigma_{i,l/g} = \sigma_{i,l/g}^0 + \frac{\Delta\sigma_i^0}{2} \cdot \exp\left[\frac{r}{\xi} \left(y^{\frac{1}{3}} - 1\right)\right] \quad (3.35)$$

Ha ezeket behelyettesítjük a (3.33) egyenletbe, akkor a következő kifejezést kapjuk a szilárd+olvadékfázis Gibbs-energiájára:

$$\begin{aligned} \frac{G_{i,s+l}}{A} = (1-y) \frac{r}{3 \cdot V_{m,i}^0} \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) + \sigma_{i,l/g}^0 + y^{\frac{2}{3}} \cdot \sigma_{i,s/l}^0 + \\ + \frac{\Delta\sigma_i^0}{2} \cdot (1 + y^{\frac{2}{3}}) \cdot \exp\left[\frac{r}{\xi} \left(y^{\frac{1}{3}} - 1\right)\right] \end{aligned} \quad (3.36)$$

Ennek a kifejezésnek a helyességét úgy tudjuk első körben ellenőrizni, hogy megnézzük, kielégíti-e a szükséges peremfeltételeket:

- Ha  $y = 1$ , akkor a (3.36) egyenletnek vissza kell adnia a (3.31) egyenletet, azaz szükséges, hogy fennálljon a  $\frac{G_{i,s+l}}{A} \Big|_{y=1} = \frac{G_{i,s}}{A}$  összefüggés. Behelyettesítés után látható, hogy ez az összefüggés teljesül.
- Ha  $y = 0$ , akkor a (3.36) egyenletnek vissza kell adnia a (3.32) egyenletet, azaz szükséges, hogy fennálljon a  $\frac{G_{i,s+l}}{A} \Big|_{y=0} = \frac{G_{i,l}}{A}$  összefüggés. Behelyettesítés után látható, hogy ez az összefüggés sajnos nem teljesül.

Ez utóbbi azt jelenti, hogy a határfelületi energiák távolságfüggésének modelljét módosítanunk kell. Mivel a (3.35) egyenlet  $y = 0$  esetén nem adja vissza a  $\sigma_{i,l/g} = \sigma_{i,l/g}^0$  összefüggést, mert az exponenciális rész nem tűnik el ebben az esetben sem, ezért az egyenlet második tagját szorozzuk meg  $y^{\frac{2}{3}}$ -al:

$$\sigma_{i,l/g} = \sigma_{i,l/g}^0 + y^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\Delta\sigma_i^0}{2} \cdot \exp\left[\frac{r}{\xi} \left(y^{\frac{1}{3}} - 1\right)\right] \quad (3.37)$$

Ha ezt függvényt a (3.33) egyenletbe behelyettesítjük, akkor a (3.36) egyenlet utolsó tagja a következőképpen módosul:

$$\begin{aligned} \frac{G_{i,s+l}}{A} = & (1-y) \frac{r}{3 \cdot V_{m,i}^0} \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) + \\ & + \sigma_{i,l/g}^0 + y^{\frac{2}{3}} \cdot \left\{ \sigma_{i,s/l}^0 + \Delta \sigma_i^0 \cdot \exp \left[ \frac{r}{\xi} \left( y^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Behelyettesítéssel meggyőződhetünk, hogy így már  $y = 0$  esetén is teljesül a második peremfeltétel is. Itt kell megjegyeznünk, hogy az irodalomban vannak olyan szilárd+olvadék nanofázist termodinamikailag leírni próbáló modellek, melyek nem teljesítik ezt a peremfeltételt [47, 49, 153].

Ezen fejezet elején említettem, hogy a nanoméretű fázisok termodinamikai egyenleteinek vissza kell adni a makroszkopikus fázisok egyenleteit, ha a fázis nagysága végtelen nagy. Hosszas levezetéseket mellőzve meg lehet mutatni a (3.38) egyenlet  $y$  szerinti differenciálásával, majd  $y = 1$  behelyettesítésével azt, hogy az  $r$  sugarú fázis elméleti legkisebb szolidusz hőmérséklete (ahol  $d_0 = 0$  az olvadék vastagsága):

$$T_{solo,i} = T_{m,i}^0 - \frac{V_{m,i}^0}{\Delta_m S_{m,i}^0} \cdot \left[ \frac{2}{r} \cdot (\sigma_{i,s/g}^0 - \sigma_{i,l/g}^0) + \frac{\Delta \sigma_i^0}{\xi} \right] \quad (3.39)$$

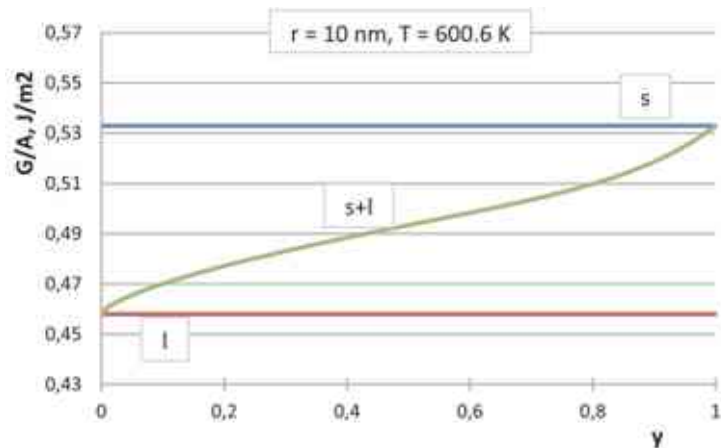
Ennek a kifejezésnek a határértékét véve  $r \rightarrow \infty$  esetén visszkapjuk a (3.23) egyenletet, ami a makroszkopikus fázis elméleti legkisebb szolidusz hőmérséklete.

### 3.3. Az egykomponensű ólom hőmérséklet-fázissugar egyensúlyi fázisdiagramja

Ezek után a makroszkopikus egykomponensű ólom paramétereinek felhasználásával vizsgáljuk meg a különböző fázisok Gibbs-energiáit a szilárd mag fázisarányának függvényében különböző fázisméret és hőmérséklet esetén. Vizsgáljuk meg egy 10 nm sugarú nanoméretű fázist és ábrázoljuk az egységnyi felületre vett szilárd-, olvadék- és szilárd+olvadékfázisainak Gibbs-energiáját a szilárd mag fázisarányának függvényében különböző hőmérsékleteken.

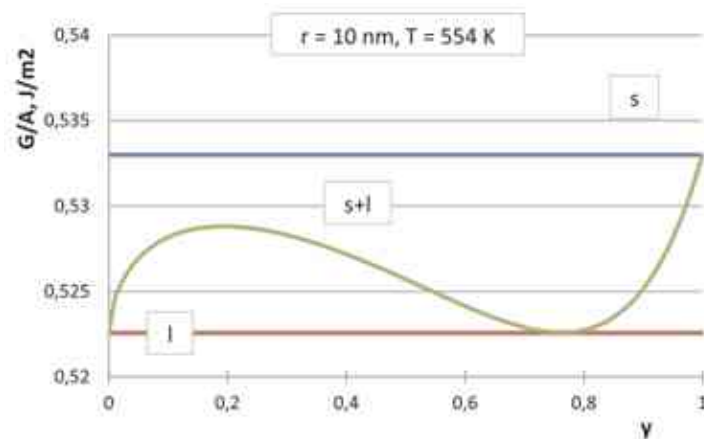
A tiszta ólom standard térfogati olvadáspontján a nanofázis olvadék állapotban van. Ezt úgy olvashatjuk le a 3.5. ábráról, hogy ezen a hőmérsékleten a tiszta olvadék nanofázis Gibbs-energiája (piros egyenes) kisebb bármely szilárd+olvadék fáziskombináció Gibbs-energiájánál. Ez egybevág az eddig jól ismert elméleti és kísérleti tapasztalattal, miszerint a nanoméretű fázisok kisebb hőmérsékleten olvadnak, mint az ugyanabból a komponensből álló makroszkopikus szilárdfázis.





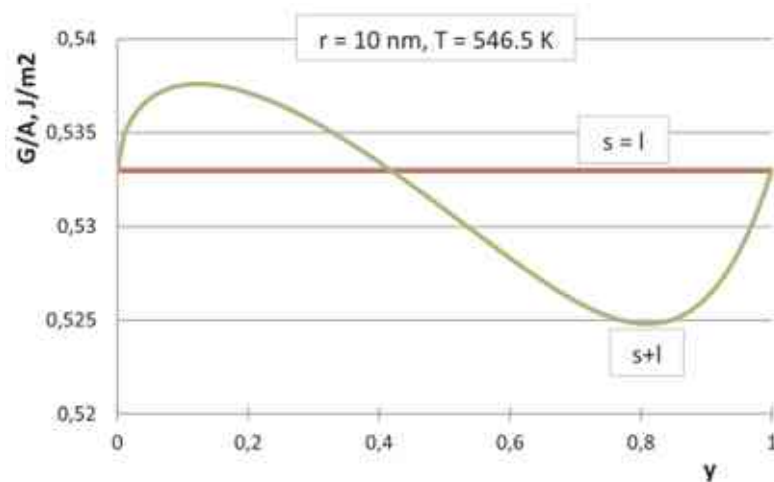
3.5. ábra: A 10 nm sugarú tiszta ólom különböző fázisainak Gibbs-energiája a szilárd mag fázisarányának függvényében  $T = 600,6$  K-en [2]. Piros egyenes: az olvadék nanofázis (3.32. egyenlet), kék egyenes: a szilárd nanofázis (3.31. egyenlet), zöld görbe: a szilárd+olvadék nanofázis (3.38. egyenlet)

Csökkenve a hőmérsékletet találunk egy olyan pontot, ahol a szilárd+olvadék görbe érinti az olvadékhoz tartozó egyenest (lásd 3.6. ábra). Ebben az esetben az érintési ponthoz tartozó szilárd+olvadékfázis tart egyensúlyt az olvadékfázissal. Ez azt jelenti, hogy nem a teljes szilárdfázis fog megolvadni hirtelen, hanem egy olvadékréteggel körbevont szilárd mag fog eltűnni ezen hőmérséklet felett. Ezt a jelenséget kísérletileg is megfigyelték (lásd 1. fejezet), ami a modellünk helyességét bizonyítja.



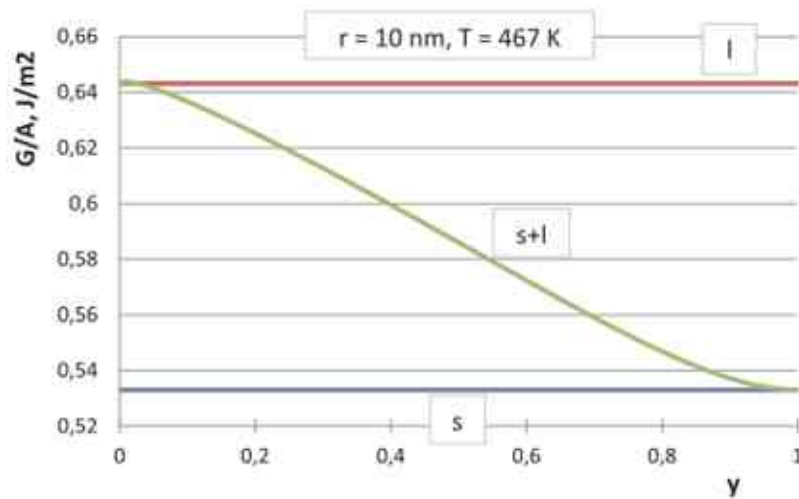
3.6. ábra: A 10 nm sugarú tiszta ólom különböző fázisainak Gibbs-energiája a szilárd mag fázisarányának függvényében  $T = 554$  K-en [2]. Piros egyenes: az olvadék nanofázis (3.32. egyenlet), kék egyenes: a szilárd nanofázis (3.31. egyenlet), zöld görbe: a szilárd+olvadék nanofázis (3.38. egyenlet)

Még tovább csökkentve a hőmérsékletet van olyan hőmérsékleti érték, ahol a szilárd- és az olvadékfázisok Gibbs-energiái megegyeznek (lásd 3.7. ábra). Ez a régi klasszikus elméletet idézi, amikor is úgy számolják ki a nanofázisok olvadáspontját, hogy az egymással kontaktban nem lévő szilárd- és olvadékfázisok Gibbs-energiáit egymással egyenlővé teszik. Ezen régi elmélet szerint a felületi olvadás nem létezik és a fázis egy adott hőmérsékleti értéken olvad meg, amit viszont a modellünk és a kísérleti adatok is cáfolnak. A 3.7. ábráról leolvasható, hogy semmilyen fázisátalakulás ezen a hőmérsékleten nem megy végbe, hanem a zöld görbének a minimum pontjához tartozó szilárd+olvadékfázis stabil rendszer van jelen.



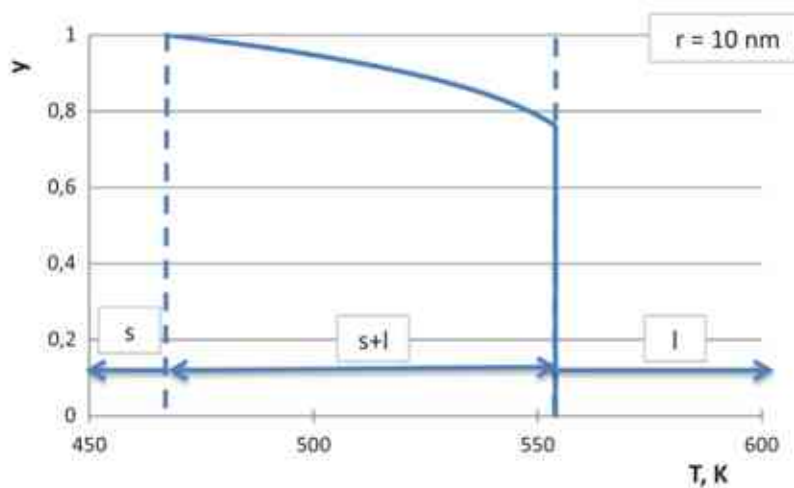
3.7. ábra: A 10 nm sugarú tiszta ólom különböző fázisainak Gibbs-energiája a szilárd mag fázisarányának függvényében  $T = 546,5 \text{ K}$ -en [2]. Piros egyenes: az olvadék nanofázis (3.32. egyenlet), kék egyenes (piros egyenes takarásában): a szilárd nanofázis (3.31. egyenlet), zöld görbe: a szilárd+olvadék nanofázis (3.38. egyenlet)

Egy bizonyos hőmérséklet (ami a felületi olvadás kezdeti hőmérséklete) alatt a szilárd nanofázis lesz a legstabilabb (lásd 3.8 ábra kék görbe). Ekkor a szilárd+olvadékfázis görbe meredeksége az  $y = 1$  pontban negatív.



3.8. ábra: A 10 nm sugarú tiszta ólom különböző fázisainak Gibbs-energiája a szilárd mag fázisarányának függvényében  $T = 467$  K-en [2]. Piros egyenes: az olvadék nanofázis (3.32. egyenlet), kék egyenes: a szilárd nanofázis (3.31. egyenlet), zöld görbe: a szilárd+olvadék nanofázis (3.38. egyenlet)

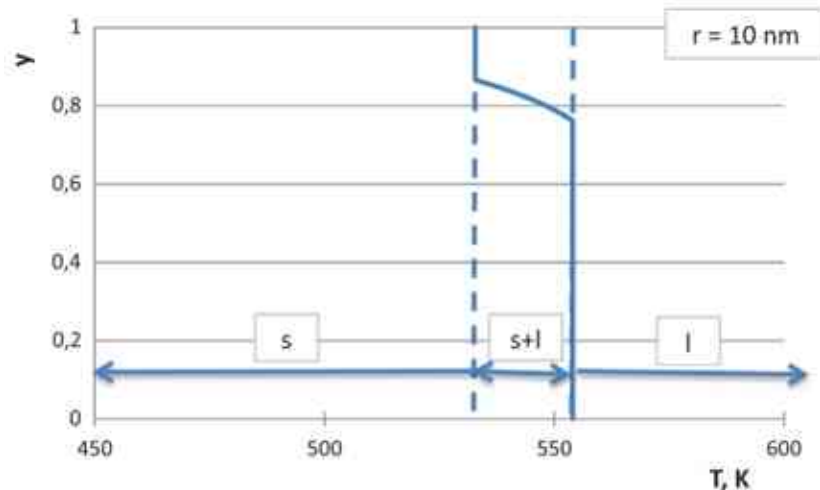
Ha az előző ábrához tartozó minimumpontok fázisarányait összekötjük a hőmérséklet függvényében, akkor a 3.9. ábrát kapjuk. Az ábráról leolvasható, hogy egy bizonyos hőmérsékleti intervallumban a szilárdfázis fázisaránya a hőmérséklet növelésével csökken, majd az olvadásponton és afelett zérussá válik.



3.9. ábra: A 10 nm sugarú tiszta ólom nanofázis szilárd mag fázisaránya a hőmérséklet függvényében [2].

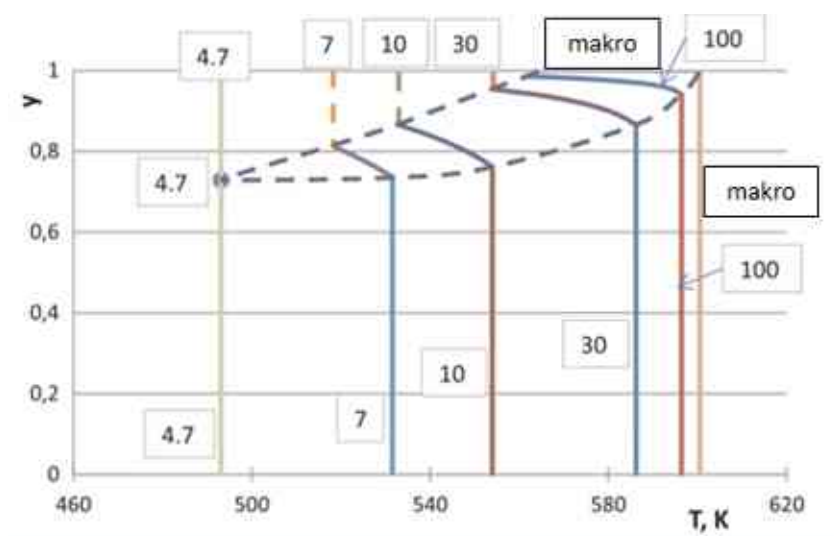
Ennél pontosabb képet kapunk a fázisarány hőmérsékletfüggéséről akkor, ha figyelembe vesszük a makroszkopikus rendszerénél is alkalmazott tény, miszerint van egy

minimális olvadékvastagság, ami megjelenhet rendszerben. Tiszta ólomra ez az érték  $d_0 = 0,47$  nm-nek adódott (lásd 3. fejezet). Ha ezt alkalmazzuk az előző ábrán, akkor az olvadási tartomány elején egy függvényugrást fogunk tapasztalni. Ezt mutatja a 3.10. ábra.



3.10. ábra: A 10 nm sugarú tiszta ólom nanofázis szilárd mag fázisaránya a hőmérséklet függvényében, ha legkisebb olvadékvastagság  $d_0 = 0,47$  nm [2].

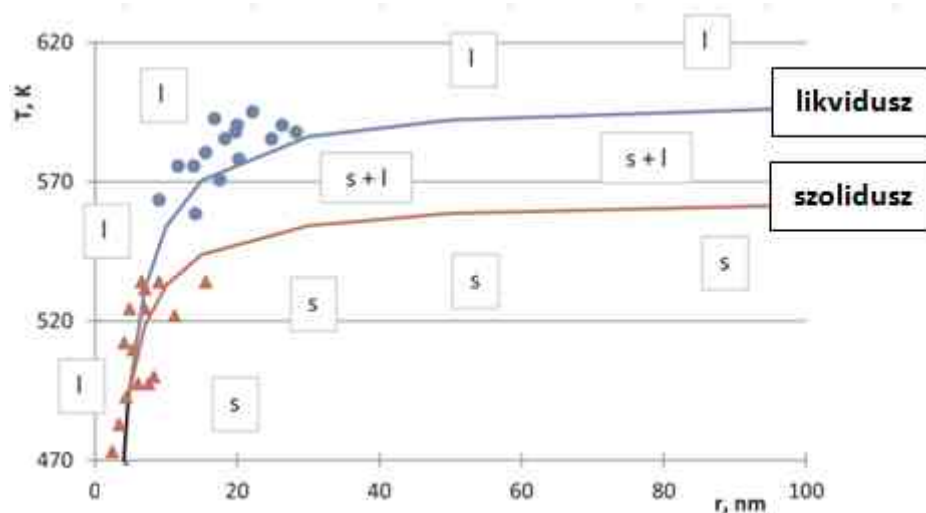
Ha ezeket a fázisarány-hőmérséklet diagramokat kiszámoljuk különböző fázisméretetek esetén és ezeket összegyűjtjük egy diagramon, akkor a megkapjuk a 3.11. ábrát. Látható, hogy minél kisebb a fázis sugara, annál kisebb az olvadási tartománya is. A kék szaggatott vonalak jelzik az olvadási tartományok kezdeti és befejező hőmérsékleteit.



3.11. ábra: A tiszta ólom fázisarány-hőmérséklet diagramjainak gyűjteménye [2]. A számok a fázisok sugarát jelentik nm-ben.

Az olvadási tartományok kezdeti és befejező hőmérsékleti görbéi egy pontban találkoznak, amelyek meghatározzák a rendszer kritikus méretét (tiszta ólomra  $r_{cr} = 4,7$  nm). A kritikus méret felett a szilárdfázisok hőmérsékleti tartományon olvadnak meg, míg a kritikus méret alatt az olvadás spontán módon egy adott hőmérsékleten megy végbe. Ez a jelenség ismert az irodalomban, ami szintén a termodinamikai modellünk helyességét bizonyítja.

Az előző diagramoknál jobb képet mutat a fázisátalakulásokról és a fázisstartományokról a hőmérséklet-fázissugár fázisdiagram. Az ilyen típusú diagramon mindkét tengelyen független állapotváltozók vannak, ezért nevezhetjük ezt fázisdiagramnak. Most a rendszer nyomásával nem foglalkozunk egyrészt azért, mert a rendszerünkben nem számolunk a gőzfázis jelenlétével, másrészt 100 bar alatt a rendszer nyomásfüggése elhanyagolható. A 3.12. ábra mutatja a számolt átalakulási hőmérsékleteket a fázisméret függvényében.



3.12. ábra: A tiszta ólom egykomponensű hőmérséklet-fázissugár fázisdiagramja [2]. Kék görbe: likvidusz görbe, piros görbe: szolidusz görbe, fekete görbe (lásd bal alsó sarok): olvadási görbe. Kék és piros pontok: kísérleti adatok [153]

A kritikus méret feletti olvadási tartomány kezdeti és befejező hőmérséklete két egymástól elváló görbét rajzol ki, melyek a kritikus méretnél találkoznak. Ezeket a görbéket nevezhetjük szolidusz és likvidusz görbéknek, hiszen hasonlóan viselkednek, mint a kétkomponensű rendszerekben: egyrészt mindkét esetben változik a szilárd- és az olvadékfázisok fázisaránya, másrészt nem változik a fázisok összetétele. A likvidusz görbe aszimptotikusan közelíti a térfogati olvadáspontot. A kritikus méret alatt egy olvadási görbe létezik, hiszen itt nincs már olvadási tartomány. Látható, hogy a görbék ezzel az egyszerű modellel is jól illeszkednek a kísérleti pontokra, ami ismét a modellünk helyességét bizonyítja.

## ***4. A határfelületi energiák modellegyenletei***

*“Ne sikeres ember próbálj lenni, hanem értékes!”*

*- Albert Einstein*

Ebben a fejezetben olyan általam levezetett határfelületi energiákkal kapcsolatos új elméleti modellegyenleteket és új összefüggéseket mutatok be, melyek a legjobb tudásom szerint az irodalomban nem találhatók.

### **4.1. Határfelületi energiák modelljei az adhézió figyelembevételével**

Az előző fejezetben láthattuk, hogy a nanoméretű rendszerek esetében módosítanunk kellett az olvadék/gőz felületi feszültség modellegyenletét azért, hogy a jól ismert peremfeltételeket visszakapjuk a felületi olvadás modellezésével kapcsolatban. Habár ezzel a módosítással sikeresen eleget tettünk ezen matematikai követelményeknek, a modellegyenlet módosítása intuitív volt, nem vezettük le sehonnan, nem volt semmilyen mélyebb fizikai elv vagy törvény, amiből ezen összefüggésekre jutottunk volna. Ahhoz, hogy a módosítás egzakt és megindokolható legyen, miért így módosítottuk az egyenleteinket, mélyebb összefüggéseket kell felhasználni, amikből ezek a módosítások levezethetők. Ezen hiányosságot pótolva ebben a fejezetben levezetek újabb modellegyenleteket az olvadék/gőz és szilárd/olvadék határfelületi energiákra, melyek nemcsak a makroszkopikus, hanem a nanoméretű rendszerek esetében is alkalmazhatók, valamint ezen módosítások magyarázhatók egy mélyebb, nem szimplán matematikai, hanem fizikai okkal is, amit az előző fejezetben lévő módosított egyenletek esetében nem tudtunk megtenni. Ezen fejezet elején bemutatott alapelv egyenletei nemcsak a szilárd+olvadék rendszerek határfelületi energiájának távolságfüggésére adnak magyarázatot, de segítségével a határfelületi energiák méretfüggésére is kapunk egy újabb összefüggést.

#### **4.1.1. Az általános távolságfüggést leíró függvény, avagy az egységnyi felület által indukált határfelületi energiátöbblet meghatározása a távolság függvényében**

Az olvadék/gőz és szilárd/olvadék határfelületi energiák távolságfüggése ismert az irodalomban arra az esetre, ha a szilárd- és az olvadékfázisok makroszkopikusak és a felületük egymással párhuzamosak (ekkor azt is mondhatjuk, hogy a felületek nagysága végtelen nagyra tekinthetők) [1]:

$$\sigma_{lg} = \sigma_{lg}^0 + (p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0) \cdot \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) \quad (4.1)$$

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sl}^0 + [(1-p) \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{sl}^0] \cdot \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) \quad (4.2)$$

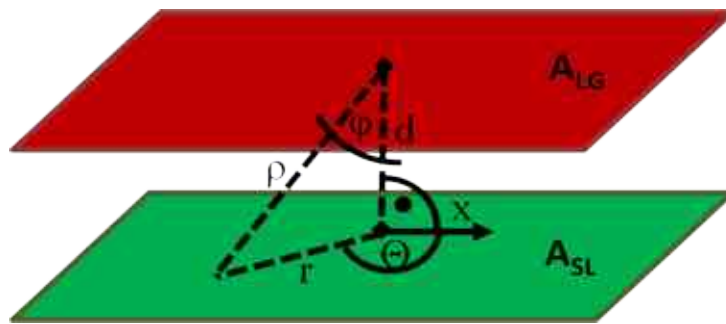
ahol  $p$  egy 0 és 1 közötti értékű paraméter. A (4.1) és a (4.2) egyenleteket megfigyelve láthatjuk, hogy két tag összegéből állnak, amit általánosan így is felírhatunk:

$$\sigma_{\phi\psi} = \sigma_{\phi\psi}^0 + \Delta\sigma_{\phi\psi} \quad (4.3)$$

Az első tag ( $\sigma_{\phi\psi}^0$ ) írja le a határfelületi energia standard értékét abban az esetben, ha a másik határfelület nincs a rendszerben (vagy másképpen fogalmazva a másik határfelület tőle végtelen nagy távolságban van, azaz  $d \rightarrow \infty$ ), a második tag ( $\Delta\sigma_{\phi\psi}$ ) írja le annak a határfelületi energiátöbbletnek a távolságfüggését, ami a másik határfelület hatására jön létre.

A 4.1. ábrán sematikusán láthatjuk egy végtelen nagy olvadék/gőz és egy olvadék/szilárd határfelület egy részét, amik közt a távolság  $d$ . Az olvadék/gőz határfelületen jelöljük ki egy infinitezimálisan kicsiny területet, amire a másik szilárd/olvadék felület hatását akarjuk kiszámítani. Most vegyünk egy másik infinitezimálisan kicsiny felületdarabot a másik szilárd/olvadék határfelületről, és jelöljük ennek a felületnek a hatását az olvadék/gőz felületdarabra  $F_{lg}^{sl}(\varrho)$ -vel, ahol  $\varrho$  a két felületdarab közti távolságot jelenti. Az alsó index mutatja azt a határfelületet, amire ezt a hatást számoljuk; a felső index jelöli azt a határfelületet, amiből származik ez a hatás. A határfelületi energiátöbbletet így a következőképpen számíthatjuk:

$$d\Delta\sigma_{lg} = F_{lg}^{sl}(\varrho) \cdot dA_{sl} \quad (4.4)$$



4.1. ábra: Egy olvadék/gőz (felső) és egy tőle  $d$  távolságra lévő, vele párhuzamos szilárd/olvadék (alsó) felület háromdimenziós sematikus ábrája. Jelölések:  $\varrho$ : a két különböző határfelületen lévő infinitezimálisan kicsiny felületdarabok közti távolság,  $r$ : a felületdarabok közti távolság merőleges vetülete az egyik felületre,  $\varphi$ : a  $d$  és a  $\varrho$  távolságokhoz rendelt vektorok közti nyílásszög,  $\theta$ : az  $r$  távolsághoz rendelt vektor szögtávolsága az x-tengelyhez képest



A (4.4) egyenletből látható, hogy ennek a hatásfüggvénynek ( $F_{lg}^{sl}$ ) a mértékegysége  $J/m^4$ , amit felírhatunk úgy is, hogy  $(J/m^2)/m^2$ . Ebből kiolvashatjuk ezen hatás pontosabb jelentését, ami nem más, mint az egységnyi felületből származó határfelületi energiatöbblet. Ha ezeket a határfelületi energiatöbbleteket összegezzük az egész szilárd/olvadék síkra, akkor megkapjuk a szilárd/olvadék felület által keltett összes energiatöbbletet az olvadék/gőz sík kijelölt kicsiny felületére:

$$\Delta\sigma_{lg} = \iint_{A_{sl}} F_{lg}^{sl}(\varrho) dA_{sl} \quad (4.5)$$

Mivel a vizsgált határfelületeink végtelen nagy síkok, ezért a számításunk az eltolásra invariáns, azaz bármely más tetszőleges (a mi esetünkben olvadék/gőz) felületdarabra ugyanazt a határfelületi energiatöbbletet kapjuk. Ebből az következik, hogy az egész szilárd/olvadék határfelület többletenergija megegyezik a szilárd/olvadék határfelület egyetlen infinitezimálisan kicsiny felületdarabjára számolt többletenergijával, ami logikus is, hiszen az egész felület egyetlen határfelületi energiával jellemezhető, értéke nem függ a kiválasztott helytől.

A (4.5) integrál kiszámításához fel kell vennünk valamilyen koordináta-rendszert. Kézenfekvőnek látszik a polárkoordináta-rendszer használata, hiszen az integrálandó függvény nem függ a  $\theta$  szögtávolságtól, csak a  $\varrho$  távolságtól. Az elemi  $dA_{sl}$  felületdarabot először fel kell írunk  $r$  és  $\theta$  függvényeként:

$$dA_{sl} = r dr d\theta \quad (4.6)$$

Ezt behelyettesítve és az integrálási határokat kijelölve az integrál a következő lesz:

$$\Delta\sigma_{lg} = \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} F_{lg}^{sl}(\varrho) \cdot r dr d\theta \quad (4.7)$$

Helyettesítést alkalmazva  $r$  változót cseréljük le  $\varphi$  változóra. A két változó közti összefüggést leolvashatjuk a 4.1. ábráról:

$$r = d \cdot tg(\varphi) \quad (4.8)$$

Mindkét oldalát differenciálva:

$$dr = \frac{d}{\cos^2(\varphi)} d\varphi \quad (4.9)$$

A (4.8) és a (4.9) összefüggéseket behelyettesítve a (4.7) integrálba és az integrálási határokat átszámítva kapjuk a következőt:

$$\Delta\sigma_{lg} = \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\varphi=0}^{\frac{\pi}{2}} F_{lg}^{sl}(\varrho) \cdot \frac{d^2 \cdot tg(\varphi)}{\cos^2(\varphi)} d\varphi d\theta \quad (4.10)$$

Alakítsuk át az integrált és vegyük észre, hogy felhasználhatjuk a  $\varrho = \frac{d}{\cos(\varphi)}$  összefüggést:

$$\Delta\sigma_{lg} = \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\varphi=0}^{\frac{\pi}{2}} F_{lg}^{sl}(\varrho) \cdot \underbrace{\frac{d}{\cos(\varphi)}}_{\varrho} \cdot \underbrace{\frac{d \cdot \sin(\varphi)}{\cos^2(\varphi)} d\varphi}_{d\varrho} d\theta = 2\pi \int_{\varrho=d}^{\infty} F_{lg}^{sl}(\varrho) \cdot \varrho d\varrho \quad (4.11)$$

Mivel  $\theta$ -tól nem függ az integrálandó függvény, ezért a  $\theta$  szerinti integrálás miatt jelenik meg a  $2\pi$  szorzó az utolsó integráljel előtt. Az integrál átalakításának az volt a célja, hogy az integráljel után csak egy  $\varrho$  távolságtól függő kifejezést kapjunk, hiszen a  $F_{lg}^{sl}$  függvény csak  $\varrho$ -tól függ. Így már könnyebben meghatározható a  $F_{lg}^{sl}(\varrho)$  függvény. Felhasználva a (4.1) egyenlet utolsó tagját és beírva azt a (4.11) egyenlet bal oldalába, kapunk egy integrálegyenletet:

$$(p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0) \cdot \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) = 2\pi \int_{\varrho=d}^{\infty} F_{lg}^{sl}(\varrho) \cdot \varrho d\varrho \quad (4.12)$$

Ezt két különböző módon is megoldhatjuk:

- a) Az első módszernél ismerjük fel, hogy a (4.12) egyenlet bal oldalán lévő  $\exp\left(-\frac{d}{\xi}\right)$  függvény miatt a  $F_{lg}^{sl}(\varrho)$  függvénynek is tartalmaznia kell exponenciális függvényt. A legegyszerűbb alakú megoldása az integrálegyenlenek a következő:

$$F_{lg}^{sl}(\varrho) = k \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\varrho}{\xi}\right)}{\varrho} \quad (4.13)$$

ahol  $k$  az egyenletből meghatározandó konstans. Ezt behelyettesítve a (4.12) egyenletbe, majd elvégezve az integrálást, kapjuk a következő egyenletet:

$$(p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0) \cdot \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) = 2\pi \cdot k \cdot \left[-\xi \cdot \exp\left(-\frac{\varrho}{\xi}\right)\right]_d^{\infty} = 2\pi \cdot k \cdot \xi \cdot \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) \quad (4.14)$$

Mindkét oldalt egyszerűsíthetjük az  $\exp\left(-\frac{d}{\xi}\right)$  kifejezéssel, majd átrendezés után  $k$ -t kifejezhetjük:

$$k = \frac{p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0}{2\pi \cdot \xi} \quad (4.15)$$

Így az olvadék/gőz határfelület egy pontjában indukált határfelületi energiatöbblet a szilárd/olvadék határfelület egy pontja által a távolságának függvényében a következő:

$$F_{lg}^{sl}(\varrho) = \frac{p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0}{2\pi \cdot \xi} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\varrho}{\xi}\right)}{\varrho} \quad (4.16)$$

b) A második egzakt levezetésnél differenciáljuk (4.12) mindkét oldalát  $d$  szerint. Ekkor a Leibniz-szabály értelmében a következőt kapjuk:

$$-\frac{p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0}{\xi} \cdot \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) = 2\pi \cdot \left[ -F_{lg}^{sl}(d) \cdot d + \int_{\varrho=d}^{\infty} \underbrace{\frac{\partial}{\partial d} (F_{lg}^{sl}(\varrho) \cdot \varrho)}_{=0} d\varrho \right] \quad (4.17)$$

Az egyenlet jobb oldalának az első tagjában a negatív előjel azért jelenik meg, mert az alsóhatárt differenciáltuk, a második tagban a parciális derivált meg azért zérus, mert a függvény nem függ  $d$  változótól, csak  $\varrho$ -tól. Ebből  $F_{lg}^{sl}$  függvényt kifejezve és  $d$  helyett  $\varrho$  változót használva kapjuk az előző módszerrel levezetett függvényt.

Ezt a hatásfüggvényt hasonlóképpen levezethetjük a szilárd/olvadék határfelületre, ha most egy olvadék/gőz határfelületi pont hatásának távolságfüggését akarjuk leírni:

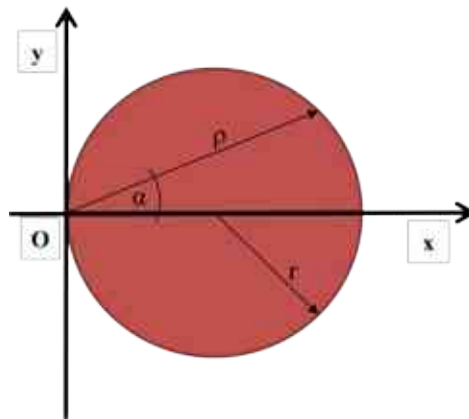
$$F_{sl}^{lg}(\varrho) = \frac{(1-p) \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{sl}^0}{2\pi \cdot \xi} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\varrho}{\xi}\right)}{\varrho} \quad (4.19)$$

Ezek a függvények azért hasznosak, mert ebből tetszőleges alakú felület közti határfelületi energiákat és azok távolságfüggését ki lehet számolni.

#### 4.1.2. A felület önmagára gyakorolt hatása, azaz a határfelületi energia méretfüggése: egy új és a régi Tolman-egyenlet levezetése

Most vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor egyetlen határfelületünk van. Ha ez egy végtelen nagy sík, akkor az előző egyenletek értelmében visszakapjuk a határfelület standard határfelületi energiáját. Ezt a végtelen nagy síkot viszont úgy is elképzelhetjük, mint egy végtelen nagy sugarú gömb felületét. Ha ennek a gömbnek a sugarát képzeletben csökkentjük, akkor az irodalomban ismert Tolman-egyenlet [79] értelmében a határfelületi energia is változni, pontosabban csökkeni fog. Célunk, hogy felírjunk egy olyan egyenletet, ami a határfelületi energia méretfüggését írja le. Ha az előző alfejezetben leírt egyenletekből és gondolatmenetből indulunk ki, akkor azt kapnánk, hogy a határfelületi energia méretfüggetlen. Ebből az következtethető, hogy a méretfüggést akkor tudjuk felírni, ha feltételezzük, hogy a vizsgált határfelület önmagára is gyakorolhat hatást, ekkor viszont nem határfelületi energiátöbblettel (mivel nincs másik határfelület), hanem a felület saját határfelületi energiájával kell számolnunk.

Vegyünk egy  $R$  sugarú gömb alakú fázist és azon jelöljük ki a felületén egy pontot (a gömbszimmetria miatt mindegy melyiket). Számoljuk ki erre a pontra vett hatást a gömbfelület többi pontja által! Első feladatunk ezzel kapcsolatban a megfelelő koordináta-rendszer kiválasztása. A leírás szempontjából a legjobb koordináta-rendszer a gömbi koordináta-rendszer, aminek az origója a kijelölt pont, amire számításainkat végezzük (lásd 4.2. ábra).



4.2. ábra: Egy gömbalakú fázis sematikus ábrája a határfelületi energia méretfüggésének számításához. Jelölések:  $\rho$ : a két különböző határfelületen lévő infinitezimálisan kicsiny felületdarabok közti távolság,  $r$ : a fázis sugara,  $\alpha$ : a  $\rho$  távolság  $x$ -tengellyel bezárt szöge

A gömbszimmetria kihasználása miatt viszont elég csak síkbeli polárkoordináta-rendszert használnunk. Ha le tudjuk írni ebből a pontból a gömb teljes felületét, akkor a pontra vett hatás számításához meg kell szorozni a hatásfüggvényt a felület infinitezimálisával, majd azt kiintegrálni az egész felületre. Mivel a gömb forgástest, ezért felszínének kiszámításánál alkalmazhatjuk rá az  $x$ -tengely körül megforgatott konturfüggvények által keletkezett forgástestek felszínének számítására használható egyenletet:

$$A_{\phi\psi} = 2\pi \int_0^{2r} y \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx \quad (4.20)$$

Most térjünk át az új koordináta-rendszerre! Mivel gömbfelszín akarunk számolni, ezért elég most a főkörét leírni polárkoordinátákkal. A főkör többi pontjának az origótól mért  $\rho$  távolsága az  $\alpha$  függvényében:

$$\rho = 2r \cdot \cos(\alpha) \quad (4.21)$$

Ebből az  $x$ - és  $y$ -koordináták:

$$x = \varrho \cdot \cos(\alpha) = 2r \cdot \cos^2(\alpha) = r \cdot (1 + \cos(2\alpha)) \quad (4.22)$$

$$y = \varrho \cdot \sin(\alpha) = 2r \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha) = r \cdot \sin(2\alpha) \quad (4.23)$$

Ebból az x- és y-differenciálok  $\alpha$  függvényében:

$$dx = -2r \cdot \sin(2\alpha) d\alpha \quad (4.24)$$

$$dy = 2r \cdot \cos(2\alpha) d\alpha \quad (4.25)$$

Ezeket behelyettesítve a (4.20) egyenletbe és áttérve az új  $\alpha$  szögtől függő határokra, majd észrevéve, hogy felhasználhatjuk a (4.21) összefüggést:

$$\begin{aligned} A_{\phi\psi} &= 2\pi \int_{\alpha=\frac{\pi}{2}}^0 r \cdot \underbrace{\sin(2\alpha) \cdot \sqrt{1 + ctg^2(2\alpha)}}_{=1} \cdot (-2r) \cdot \sin(2\alpha) d\alpha = \\ &= 2\pi \int_{\alpha=\frac{\pi}{2}}^0 \underbrace{2r \cdot \cos(\alpha)}_{\varrho} \cdot \underbrace{(-2r) \cdot \sin(\alpha)}_{d\varrho} d\alpha = 2\pi \int_{\varrho=0}^{2r} \varrho d\varrho \end{aligned} \quad (4.26)$$

Ellenőrzésképpen ha kiszámoljuk az integrált, akkor a gömb felszínét kell kapjuk a sugár függvényében:

$$A_{\phi\psi} = 2\pi \int_{\varrho=0}^{2r} \varrho d\varrho = 2\pi \left[ \frac{\varrho^2}{2} \right]_0^{2r} = 4\pi r^2 \quad (4.27)$$

Mivel az eredmény helyes, ezért a (4.26) integrál felhasználásával felírhatjuk az egész felületnek a kiválasztott felületi pontra vett hatását. Ebben az esetben a hatásfüggvény a (4.16) és a (4.19) egyenlethez hasonló lesz, azonban a standard határfelületi energiák különbsége helyett a felület standard határfelületi energiáját használjuk a képletben:

$$F_{\phi\psi}^0(\varrho) = \frac{\sigma_{\phi\psi}^0}{2\pi \cdot \xi} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\varrho}{\xi}\right)}{\varrho} \quad (4.28)$$

A határfelületi energia értékét a vizsgált felületi pontban tehát így számíthatjuk ki:

$$\sigma_{\phi\psi}(r) = 2\pi \int_{\varrho=0}^{2r} F_{\phi\psi}^0(\varrho) \cdot \varrho d\varrho = 2\pi \int_{\varrho=0}^{2r} \frac{\sigma_{\phi\psi}^0}{2\pi \cdot \xi} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\varrho}{\xi}\right)}{\varrho} \cdot \varrho d\varrho = \sigma_{\phi\psi}^0 \left[ -\exp\left(-\frac{\varrho}{\xi}\right) \right]_0^{2r} \quad (4.29)$$

Ebből a határfelületi energiára a következő méretfüggést kapjuk:

$$\sigma_{\phi\psi}(r) = \sigma_{\phi\psi}^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r}{\xi}\right) \right] \quad (4.30)$$

Ezt az új egyenletet át lehet úgy alakítani, hogy végül egy, a Tolman által felírt összefüggéshez hasonló kifejezést kapjunk:

$$\sigma_{\phi\psi}(r) = \sigma_{\phi\psi}^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r}{\xi}\right) \right] = \sigma_{\phi\psi}^0 \left[ 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{2r}{\xi}\right)} \right] = \sigma_{\phi\psi}^0 \left[ \frac{\exp\left(\frac{2r}{\xi}\right) - 1}{\exp\left(\frac{2r}{\xi}\right)} \right] \quad (4.31)$$

Most tételezzük fel, hogy a  $\frac{2r}{\xi}$  hányados olyan kicsi, hogy nem követünk el nagy hibát, ha az exponenciális kifejezést az első rendű Taylor-sorával helyettesítjük. Ekkor:

$$\sigma_{\phi\psi}(r) = \sigma_{\phi\psi}^0 \left[ \frac{\exp\left(\frac{2r}{\xi}\right) - 1}{\exp\left(\frac{2r}{\xi}\right)} \right] \cong \sigma_{\phi\psi}^0 \left[ \frac{1 + \frac{2r}{\xi} - 1}{1 + \frac{2r}{\xi}} \right] = \frac{\sigma_{\phi\psi}^0}{1 + \frac{\xi}{2r}} \quad (4.32)$$

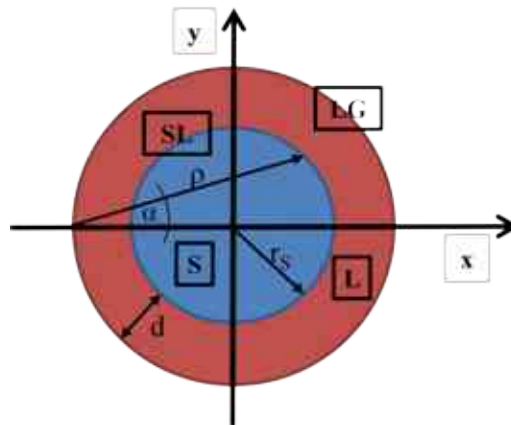
Az irodalomban jól ismert Tolman-egyenlet [79] alakja hasonló:

$$\sigma_{\phi\psi}(r) = \frac{\sigma_{\phi\psi}^0}{1 + \frac{2\delta}{r}} \quad (4.33)$$

A (4.30) egyenletből tehát akkor következik a (4.33) Tolman-egyenlet, ha a Tolman-hosszt ( $\delta$ ) úgy definiáljuk, hogy az egyenlő a kölcsönhatás hosszának ( $\xi$ ) negyedével, és ha a (4.30) egyenletet Taylor-sorba fejtjük az elsőfokú Taylor-polinomig.

#### 4.1.3. Véges méretű, felületen olvadó fázisok határfelületi energiái és azok távolságfüggése

Ha az olvadék a szilárd kristályt tökéletesen nedvesíti, akkor gömbszerű szilárdfázis esetén a felületi és a térfogati olvadáspont között két határfelület (szilárd/olvadék és olvadék/gőz) lesz jelen, amik egymással koncentrikus gömbfelületet alkotnak (lásd 4.3. ábra). Számítsuk ki a két határfelületi energia távolságfüggését az előző alfejezetekben leírt gondolatmenetekhez hasonlóan!



4.3. ábra: Felületen olvadó szilárd kristály és a vele egyensúlyban lévő olvadékréteg sematikus ábrája az olvadék felületi feszültségének számításához. Jelölések:  $\rho$ : a két különböző határfelületen lévő infinitezimálisan kicsiny felületdarabok közti távolság,  $r_s$ : a szilárdfázis sugara,  $d$ : az olvadékréteg vastagsága,  $\alpha$ : a  $\rho$  távolság x-tengellyel bezárt szöge

Mivel gömbszimmetrikus a rendszerünk, ezért most is elég egy-egy pontot vizsgálni a két határfelületen. A határfelületi energiák most nemcsak az egymástól való távolságuktól, hanem a fázisok méretétől is függni fognak. (Pontosabban az egyik fázis méretétől, mert a másik a két felület távolságából és az előző fázis sugarából számítható.) Először az olvadék/gőz határfelületi energiát számoljuk ki! Ehhez először itt is meg kell határozni a megfelelő koordináta-rendszert és felírni az infinitezimális felületelemeket. A koordináta-rendszer origója a gömbök középpontjával fog megegyezni. Mivel ez is egy forgásszimmetrikus rendszer, ezért a felületek kiszámítására használhatjuk a (4.20) képletet, és ezért most is elég lesz a főköröket leírni polárkoordináta-rendszerben. Ebben az esetben is érdemes az integráljel mögötti függvényt úgy átalakítani, hogy az lehetőleg csak a felületelemek közti távolságtól ( $\rho$ ) függjenek. Ebben az esetben az  $x$ - és  $y$ -koordináták a következők lesznek, ami leolvasható a 4.3. ábráról:

$$x = \rho \cdot \cos(\alpha) - (r_s + d) \quad (4.34)$$

$$y = \rho \cdot \sin(\alpha) \quad (4.35)$$

A  $\sin(\alpha)$  és  $\cos(\alpha)$  szögfüggvényeket fejezzük ki  $\rho$  segítségével! A  $\cos(\alpha)$ -t kifejezhetjük a koszinusz-tétel segítségével (lásd 4.3. ábra):

$$r_s^2 = \rho^2 + (r_s + d)^2 - 2 \cdot \rho \cdot (r_s + d) \cdot \cos(\alpha) \quad (4.36)$$

Ebből:

$$\cos(\alpha) = \frac{\rho^2 + (r_s + d)^2 - r_s^2}{2\rho \cdot (r_s + d)} \quad (4.37)$$

$$\sin(\alpha) = \frac{\sqrt{(\rho^2 - d^2)[(2r_s + d)^2 - \rho^2]}}{2\rho \cdot (r_s + d)} \quad (4.38)$$

Innen az  $x$ - és  $y$ -koordináták hosszas levezetések mellőzésével:

$$x = \frac{\rho^2 - (r_s + d)^2 - r_s^2}{2(r_s + d)} \quad (4.39)$$

$$y = \frac{\sqrt{(\rho^2 - d^2)[(2r_s + d)^2 - \rho^2]}}{2(r_s + d)} \quad (4.40)$$

A szilárdfázis gömbfelületének kiszámításához  $x$ -szerinti integrál helyett térjünk át  $\rho$ -szerinti integrálra:

$$A_{sl} = 2\pi \int_{-r_s}^{r_s} y \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx = 2\pi \int_d^{2r_s+d} y \cdot \sqrt{\left(\frac{dx}{d\rho}\right)^2 + \left(\frac{dy}{d\rho}\right)^2} d\rho \quad (4.41)$$

Hosszas számításokat mellőzve a (4.39) és a (4.40) összefüggéseket behelyettesítve a (4.41) integrálba kapjuk a következő egyszerű kifejezést:

$$A_{sl} = 2\pi \int_d^{2r_s+d} \frac{\varrho \cdot r_s}{r_s + d} d\varrho \quad (4.42)$$

Ellenőrzésképpen számoljuk ki az integrált, ekkor a szilárdfázis felületét kell kapjuk:

$$A_{sl} = 2\pi \int_d^{2r_s+d} \frac{\varrho \cdot r_s}{r_s + d} d\varrho = 2\pi \frac{r_s}{r_s + d} \left[ \frac{\varrho^2}{2} \right]_d^{2r_s+d} = 4\pi r_s^2 \quad (4.43)$$

Mivel az integrálunk helyes értéket ad, ezért felhasználhatjuk az olvadék felületi feszültségének számításához. Mivel az olvadéknak véges sugara van, ezért a felületi feszültség méretfüggésével is számolnunk kell. A (4.3) egyenlet felhasználásával a következőt kapjuk a felületi feszültségre:

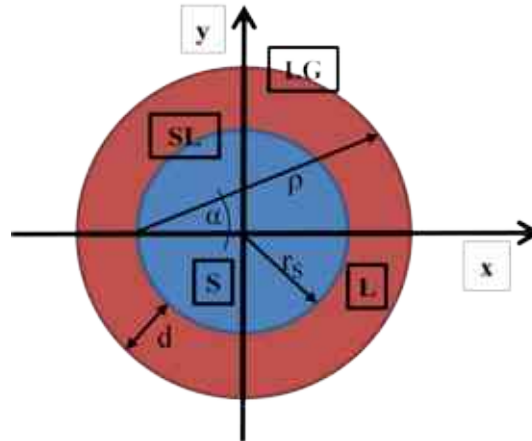
$$\begin{aligned} \sigma_{lg} &= \sigma_{lg}^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2(r_s + d)}{\xi}\right) \right] + 2\pi \int_d^{2r_s+d} F_{lg}^{sl}(\varrho) \cdot \frac{\varrho \cdot r_s}{r_s + d} d\varrho = \\ &= \sigma_{lg}^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2(r_s + d)}{\xi}\right) \right] + 2\pi \int_d^{2r_s+d} \frac{p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0}{2\pi \cdot \xi} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\varrho}{\xi}\right)}{\varrho} \cdot \frac{\varrho \cdot r_s}{r_s + d} d\varrho = \\ &= \sigma_{lg}^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2(r_s + d)}{\xi}\right) \right] + \frac{r_s}{r_s + d} (p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0) \left[ \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) - \exp\left(-\frac{2r_s + d}{\xi}\right) \right] \end{aligned} \quad (4.44)$$

Ez a képlet visszaadja a peremfeltételeket, ugyanis

- ha  $r_s \rightarrow \infty$ , akkor a (4.44) egyenlet az (4.1) kifejezésbe megy át, ami két, egymáshoz közeli végtelen nagy felület esetén írja a felületi feszültséget.
- ha  $r_s = 0$ , akkor a (4.44) kifejezés 2. tagja eltűnik és csak az olvadék felületi feszültségének méretfüggő (4.30) egyenlete marad vissza.



Most vezessük le az ezen rendszerhez tartozó szilárd/olvadék határfelületi energiájának távolságfüggését! Itt is érdemes polárkoordinátákat használni és felírni a koordinátákat a főköri metszetre (lásd 4.4. ábra).



4.4. ábra: Felületen olvadó szilárd kristály és a vele egyensúlyban lévő olvadékréteg sematikus ábrája a szilárd/olvadék határfelületi energia számításához. A jelölések ugyanazok, mint a 4.3. ábrán

Ebben az esetben az x- és y-koordináták a következők lesznek, ami leolvasható a 4.4. ábráról:

$$x = \rho \cdot \cos(\alpha) - r_s \quad (4.45)$$

$$y = \rho \cdot \sin(\alpha) \quad (4.46)$$

A  $\sin(\alpha)$  és  $\cos(\alpha)$  szögfüggvényeket fejezzük ki ismét  $\rho$  segítségével! A  $\cos(\alpha)$ -t kifejezhetjük megint a koszinusz-tétel segítségével (lásd 4.4. ábra):

$$(r_s + d)^2 = \rho^2 + r_s^2 - 2 \cdot \rho \cdot r_s \cdot \cos(\alpha) \quad (4.47)$$

Láthatjuk, hogy a (4.36) és a (4.47) egyenletek abban különböznek, hogy a szilárd- és az olvadékfázisok sugara ( $r_s$  és  $r_s + d$ ) felcserélődött. Ebből a szögfüggvények:

$$\cos(\alpha) = \frac{\rho^2 + r_s^2 - (r_s + d)^2}{2\rho \cdot r_s} \quad (4.48)$$

$$\sin(\alpha) = \frac{\sqrt{(\rho^2 - d^2)[(2r_s + d)^2 - \rho^2]}}{2\rho \cdot r_s} \quad (4.49)$$

Felhasználva ezeket az olvadék felületének kiszámításához kapjuk a következő integrált:

$$A_{lg} = 2\pi \int_d^{2r_s+d} \frac{\rho \cdot (r_s + d)}{r_s} d\rho \quad (4.50)$$

Ennek a kiszámításával visszkapjuk az olvadék/gőz felület felszínét (ellenőrzésképpen):

$$A_{lg} = 2\pi \int_d^{2r_s+d} \frac{\varrho \cdot (r_s + d)}{r_s} d\varrho = 2\pi \frac{r_s + d}{r_s} \left[ \frac{\varrho^2}{2} \right]_d^{2r_s+d} = 4\pi(r_s + d)^2 \quad (4.51)$$

Érdekességképpen megjegyezhetjük, hogy a (4.42) és a (4.50) integrál egymáshoz nagyon hasonló, csak a  $\varrho$  koeficiensében térnek el egymástól, amik egymás reciprokai. Mivel az integrálunk helyes eredményt ad, ezért ennek segítségével már felírhatjuk az szilárd/olvadék határfelületi energiájának a függvényét:

$$\begin{aligned} \sigma_{sl} &= \sigma_{sl}^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r_s}{\xi}\right) \right] + 2\pi \int_d^{2r_s+d} F_{sl}^{lg}(\varrho) \frac{\varrho \cdot (r_s + d)}{r_s} d\varrho = \\ &= \sigma_{sl}^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r_s}{\xi}\right) \right] + 2\pi \int_d^{2r_s+d} \frac{(1-p) \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{sl}^0}{2\pi \cdot \xi} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\varrho}{\xi}\right)}{\varrho} \cdot \frac{\varrho \cdot (r_s + d)}{r_s} d\varrho = \quad (4.52) \\ &= \sigma_{sl}^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r_s}{\xi}\right) \right] + \frac{r_s + d}{r_s} \left[ (1-p) \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{sl}^0 \right] \left[ \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) - \exp\left(-\frac{2r_s + d}{\xi}\right) \right] \end{aligned}$$

Ez a képlet is visszaadja a peremfeltételeket, ugyanis

- ha  $r_s \rightarrow \infty$ , akkor a (4.52) egyenlet a (4.2) kifejezésbe megy át, ami két, egymáshoz közeli végtelen nagy felület esetén írja a szilárd/olvadék határfelületi energia távolságfüggését.
- ha  $r_s = 0$ , akkor a (4.52) kifejezés eltűnik, hiszen ekkor nincs szilárdfázis a rendszerben, és a rendszer Gibbs-energia számításánál zérussal szorzódik ez a kifejezés, ugyanis a (3.33) egyenlet határfelületi része a következő:

$$\frac{G_{i,s+l,surf}}{A} = \sigma_{i,l/g} + y^{\frac{2}{3}} \cdot \sigma_{i,s/l} \quad (4.53)$$

Ha az  $y$  fázisarányt kifejezzük az  $r_s$  sugarat tartalmazó (3.26) képlettel, akkor a (4.52) egyenlet utolsó tagja zérussal szorzódik, ami biztosítja a (4.53) egyenlet peremfeltételének helyességét. Megjegyzendő, hogy ez volt az a peremfeltétel, ami az előző fejezetben lévő nanoanyagok felületi olvadási modellegyenleténél nem teljesült (lásd 3.2. alfejezet).

## 4.2. Határfelületi energiák közti összefüggések többfázisú kétkomponensű egyensúlyi rendszerekben

### 4.2.1. Koherens fázisok határfelületi energiája és összetétele

Vizsgáljunk két egymással termodinamikai egyensúlyban lévő koherens fázist ( $\alpha$  és  $\beta$ ). Koherens fázisokon azt kell érteni ezen esetben, hogy a két fázis szilárd/gőz vagy folyadék/gőz integrális moláris felületének a felületi koncentrációtól való függését ugyanaz a függvény írja le. Írjuk fel erre a két fázisra vonatkozó integrális határfelületi energia képletét [78]:

$$\sigma_{\alpha/g} = \frac{(1 - x_{B(\alpha/g)}) \cdot (\mu_{A(\alpha/g)} - \mu_{A(\alpha),b}) + x_{B(\alpha/g)} \cdot (\mu_{B(\alpha/g)} - \mu_{B(\alpha),b})}{(1 - x_{B(\alpha/g)}) \cdot \omega_{A(\alpha/g)} + x_{B(\alpha/g)} \cdot \omega_{B(\alpha/g)}} \quad (4.54)$$

$$\sigma_{\beta/g} = \frac{(1 - x_{B(\beta/g)}) \cdot (\mu_{A(\beta/g)} - \mu_{A(\beta),b}) + x_{B(\beta/g)} \cdot (\mu_{B(\beta/g)} - \mu_{B(\beta),b})}{(1 - x_{B(\beta/g)}) \cdot \omega_{A(\beta/g)} + x_{B(\beta/g)} \cdot \omega_{B(\beta/g)}} \quad (4.55)$$

Mivel egyensúlyi rendszerről beszélünk, ezért az A és B komponensek kémiai potenciálja adott hőmérsékleten és átlagos térfogati összetétel esetén az oldhatatlansági tartományon belül megegyezik mindkét fázisban:

$$\mu_{A(\alpha),b} = \mu_{A(\beta),b} \equiv \mu_{A,b} \quad (4.56)$$

$$\mu_{B(\alpha),b} = \mu_{B(\beta),b} \equiv \mu_{B,b} \quad (4.57)$$

Vegyük észre, hogy a két fázis felületi energiájának a felületi összetételtől való függése megegyezik, azaz a (4.54) és (4.55) függvények azonosak, csak a fázisokat jelző indexelésben térnek el egymástól. Ezek a függvények tehát helyettesíthetőek egyetlen képlettel:

$$\sigma = \frac{(1 - x_{B,s}) \cdot (\mu_{A,s} - \mu_{A,b}) + x_{B,s} \cdot (\mu_{B,s} - \mu_{B,b})}{(1 - x_{B,s}) \cdot \omega_{A,s} + x_{B,s} \cdot \omega_{B,s}} \quad (4.58)$$

Ebből viszont az következik, hogy ezen két fázis felületi energiája és felületi összetétele is meg kell egyezzen egymással az oldhatatlansági tartományon belül, hiszen a (4.58) függvénynek csak egy abszolút minimumpontja van a B komponens molarányának függvényében, azaz:

$$\sigma_{\alpha/g} = \sigma_{\beta/g} \equiv \sigma \quad (4.59)$$

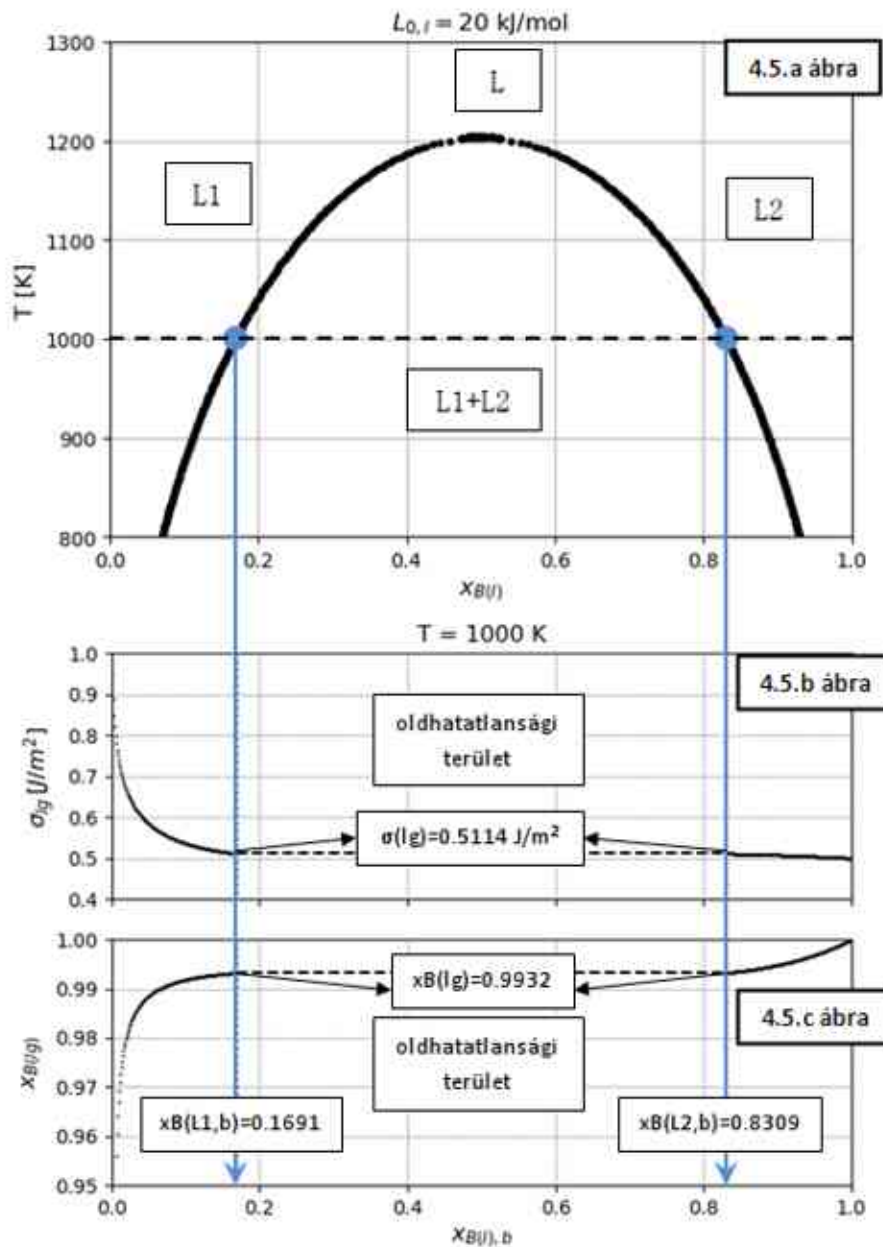
$$x_{B(\alpha/g)} = x_{B(\beta/g)} \equiv x_{B,s} \quad (4.60)$$

Vegyük észre, hogy fix hőmérsékleten és az oldhatatlansági tartományon belül az integrális felületi energia nem függ a B komponens átlagos térfogati molarányától a (4.56) és (4.57) összefüggések miatt, hiszen ezen a tartományon belül a komponensek parciális kémiai potenciálja csak az egymással egyensúlyt tartó fázisok egyensúlyi térfogati összetételeinek a függvényei.

A 4.5. ábra egy példán keresztül mutatja meg e fejezet állításának helyességét. A modellrendszerünk egy reguláris oldatmodell, melynek a kölcsönhatási energiája  $L_{0,l} = 20 \text{ kJ/mol}$ . A 4.5.a ábrán látható a rendszer hőmérséklet-átlagos térfogati B komponens mólarány fázisdigramja 800 K-től nagyobb hőmérsékleteken. A fáziszétválási görbét ebben az esetben a

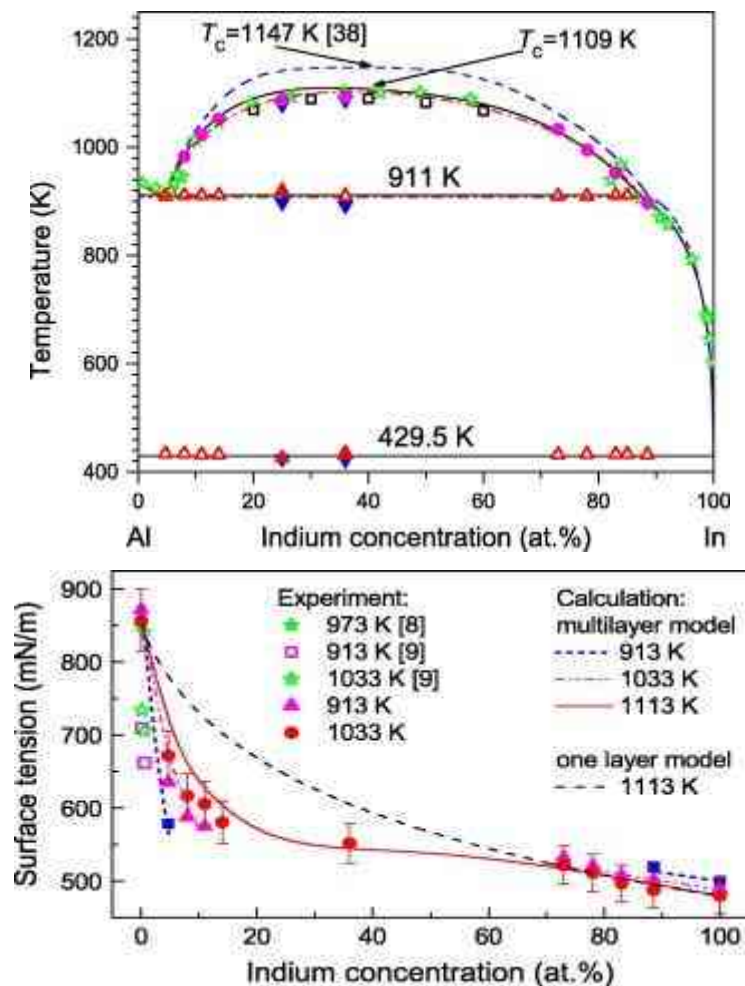
$$T = \frac{2 \cdot x_{B(l),b} - 1}{\ln \frac{x_{B(l),b}}{1-x_{B(l),b}}} \cdot \frac{L_{0,l}}{R} \quad (4.70)$$

képlet adja meg [154]. Ebből számítható az 1000 K-es hőmérsékleten az egymással egyensúlyt tartó két fázisban lévő B-komponens mólaránya a fáziszétválási területen belül, amik  $x_{B(L1),b} = 0.1691$  és  $x_{B(L2),b} = 0.8309$ . Ezen a hőmérsékleten  $x_{B(l),b} = 0$  és  $x_{B(l),b} = 0.1691$  között egyetlen B-komponensben szegény fázis van jelen, melynek felületi feszültsége erősen csökken a kisebb felületi feszültséggel rendelkező B-komponens növelésével. Ezt láthatjuk a 4.5.b ábra bal oldali részén. Szintén ezen a hőmérsékleten  $x_{B(l),b} = 0.8309$  és  $x_{B(l),b} = 1$  között viszont egyetlen B-komponensben gazdag fázis van jelen, melynek felületi feszültsége kis mértékben csökken a kisebb felületi feszültséggel rendelkező B-komponens koncentrációjának növelésével. Ez a 4.5.b ábra jobb oldalán látható. A 4.5.b ábráról leolvasható, hogy az egymással egyensúlyt tartó fázisok térfogati mólarányánál a két felületi feszültség értéke megegyezik. Az oldhatatlansági területen belül a felületi feszültség értéke független az átlagos térfogati koncentrációtól.



4.5. ábra: Egy kétkomponensű monotektikus modellrendszer felületi feszültségének és felületi összetételének függése a rendszert alkotó fázisok térfogati összetételének függvényében. A 4.5.a ábra a rendszer fázisdiagramján az oldhatatlansági területet mutatja  $L_{0,l} = 20 \text{ kJ/mol}$  kölcsönhatási energia mellett. A 4.5.b ábra a rendszer felületi feszültségét, míg a 4.5.c ábra a rendszer felületi összetételét mutatja a fázisok térfogati móltörtjének függvényében. Az alsó két ábra a (4.58) függvény segítségével lett kiszámítva  $T = 1000 \text{ K}$ -es hőmérsékleten. A rendszer paraméterei:  $\sigma_{A(lg)}^0 = 1.0 \text{ J/m}^2$ ,  $\sigma_{B(lg)}^0 = 0.5 \text{ J/m}^2$ ,  $\omega_{A(lg)} = 50,000 \text{ m}^2/\text{mol}$ ,  $\omega_{B(lg)} = 80,000 \text{ m}^2/\text{mol}$

Ez azzal a gondolatmenettel is kikövetkeztethető, hogy ebben a koncentrációtartományban csak a fázisok aránya változik, az összetételük nem, így a fázisok felületi feszültsége és felületi összetétele sem fog változni. Ezen felületi feszültségek értékeinek viszont meg kell egyezniük egymással, hiszen ha különböznének, akkor a felületen egy felületi áramlás (Marangoni-áramlás) jönne létre, ami igyekezne megszüntetni a két fázis közti felületi feszültség különbségét. Ez az áramlás mindaddig fennmaradna, amíg a felületi feszültségek különbözőek. Ebből tehát egyenesen következik, hogy egyetlen felületi feszültségi érték létezik a fázisok (és így az egész rendszer) felületén. Ennek bizonyítékául szolgál például Kaban és társai által végzett felületi feszültség-mérés az Al-In rendszerben a monotektikus hőmérséklet felett [119] (lásd 4.6. ábra).



4.6. ábra: Az Al-In rendszer hőmérséklet – In-mólszázalék fázisdiagramja (felső ábra) és az Al-In olvadék felületi feszültsége az In-mólszázalék függvényében (alsó ábra) [119]

#### 4.2.2. A koherens fázishatár-energia zárt alakú kifejezése egyszerű reguláris oldatmodell esetén

A koherens fázishatár-energia zárt alakú függvényének levezetéséhez használjuk fel az integrális határfelületi energia kifejezését [78]:

$$\sigma_{l1/l2} = \frac{(1 - x_{B(l1/l2)}) \cdot \omega_{A(l1/l2)} \cdot \sigma_{A(l1/l2)} + x_{B(l1/l2)} \cdot \omega_{B(l1/l2)} \cdot \sigma_{B(l1/l2)}}{(1 - x_{B(l1/l2)}) \cdot \omega_{A(l1/l2)} + \omega_{B(l1/l2)} \cdot \sigma_{B(l1/l2)}} \quad (4.71)$$

A parciális határfelületi energiák képlete reguláris oldatmodell esetén [76]:

$$\sigma_{A(l1/l2)} = \frac{R \cdot T}{\omega_{A(l1/l2)}} \cdot \ln \frac{1 - x_{B(l1/l2)}}{1 - x_{B(l),b}} + \frac{L_{0(l)}}{\omega_{A(l1/l2)}} \cdot (x_{B(l1/l2)}^2 - x_{B(l),b}^2) \quad (4.72)$$

$$\sigma_{B(l1/l2)} = \frac{R \cdot T}{\omega_{B(l1/l2)}} \cdot \ln \frac{x_{B(l1/l2)}}{x_{B(l),b}} + \frac{L_{0(l)}}{\omega_{B(l1/l2)}} \cdot \left[ (1 - x_{B(l1/l2)})^2 - (1 - x_{B(l),b})^2 \right] \quad (4.73)$$

Helyettesítsük be ezt a két képletet az (4.71) egyenletbe, majd éljünk azzal az egyszerűsítéssel, hogy a két komponens moláris felülete megegyezik, azaz  $\omega_{A(l1/l2)} = \omega_{B(l1/l2)} \equiv \omega_{l1/l2}$ :

$$\begin{aligned} \sigma_{l1/l2} &= \\ &= \frac{R \cdot T \cdot \left[ (1 - x_{B(l1/l2)}) \ln(1 - x_{B(l1/l2)}) + x_{B(l1/l2)} \ln x_{B(l1/l2)} \right] + x_{B(l1/l2)} (1 - x_{B(l1/l2)}) L_{0(l)}}{\omega_{l1/l2}} - \\ &\quad - \frac{R \cdot T}{\omega_{l1/l2}} \cdot \left[ (1 - x_{B(l1/l2)}) \cdot \ln(1 - x_{B(l),b}) + x_{B(l1/l2)} \cdot \ln x_{B(l),b} \right] - \\ &\quad - \frac{L_{0(l)}}{\omega_{l1/l2}} \cdot \left[ (1 - x_{B(l1/l2)}) \cdot x_{B(l),b}^2 + x_{B(l1/l2)} \cdot (1 - x_{B(l),b})^2 \right] \end{aligned} \quad (4.74)$$

Belátható, hogy a szimmetria és az egyszerűsítések miatt adott hőmérséklet és térfogati molarány mellett  $x_{B(l1/l2)} = 0,5$  felületi B-molaránynál van extrémuma az utóbbi kifejezésnek és ezzel együtt az egyetlen fizikai megoldása [76]. Ezt az értéket behelyettesítve, majd elvégezve az egyszerűsítéseket:

$$\sigma_{l1/l2} = \frac{R \cdot T \cdot \left[ -\ln 2 - \frac{1}{2} \ln \left( x_{B(l),b} \cdot (1 - x_{B(l),b}) \right) \right] + L_{0(l)} \cdot \left[ -\frac{1}{4} + x_{B(l),b} \cdot (1 - x_{B(l),b}) \right]}{\omega_{l1/l2}} \quad (4.75)$$

Használjuk fel a binér monotektikus rendszerek fázisszétválási görbéjének (4.70) egyenletét, amit behelyettesítve az (4.75) egyenletbe kapjuk a koherens fázishatár-energia zárt alakú képletét:

$$\sigma_{l1/l2} = \frac{L_{0(l)}}{\omega_{l1/l2}} \cdot \left[ x_{B(l),b} \cdot (1 - x_{B(l),b}) - \frac{1}{4} + \frac{1 - 2 \cdot x_{B(l),b}}{\ln \left( \frac{x_{B(l),b}}{1 - x_{B(l),b}} \right)} \cdot \ln \left( 2 \cdot \sqrt{x_{B(l),b} \cdot (1 - x_{B(l),b})} \right) \right] \quad (4.76)$$

Ellenőrizzük a peremfeltételeket:

- $x_{B(l),b} = 0$  ( $T = 0$  K) esetén a (4.76) képletben lesz egy határozatlan kifejezés, melyet feloldhatunk határérték-számítással:

$$\begin{aligned}
\lim_{x_{B(l),b} \rightarrow 0} \frac{\ln\left(2 \cdot \sqrt{x_{B(l),b} \cdot (1 - x_{B(l),b})}\right)}{\ln\left(\frac{x_{B(l),b}}{1 - x_{B(l),b}}\right)} &= \left(\frac{\infty}{\infty}\right) = \lim_{x_{B(l),b} \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{x_{B(l),b}} - \frac{1}{1 - x_{B(l),b}}\right)}{\frac{1}{x_{B(l),b}} + \frac{1}{1 - x_{B(l),b}}} = \\
&= \lim_{x_{B(l),b} \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{1 - 2 \cdot x_{B(l),b}}{x_{B(l),b} \cdot (1 - x_{B(l),b})}}{\frac{1}{x_{B(l),b} \cdot (1 - x_{B(l),b})}} = \frac{1}{2} \cdot \lim_{x_{B(l),b} \rightarrow 0} (1 - 2 \cdot x_{B(l),b}) = \frac{1}{2}
\end{aligned} \tag{4.77}$$

Ezt behelyettesítve a várt eredményt kapjuk vissza [76]:

$$\sigma_{l1/l2}(x_{B(l),b} = 0) = \frac{L_{0(l)}}{4 \cdot \omega_{l1/l2}} \tag{4.78}$$

-  $x_{B(l),b} = 0,5$  ( $T = T_{kr}$ ) esetén a zárójel első két tagja kiejti egymást:

$$0,5 \cdot (1 - 0,5) - \frac{1}{4} = 0 \tag{4.79}$$

A harmadik tagban szintén kapunk egy határozatlan kifejezést, melynek értéke lényegtelen, hiszen ez egy zérus taggal szorzódik, ugyanis:

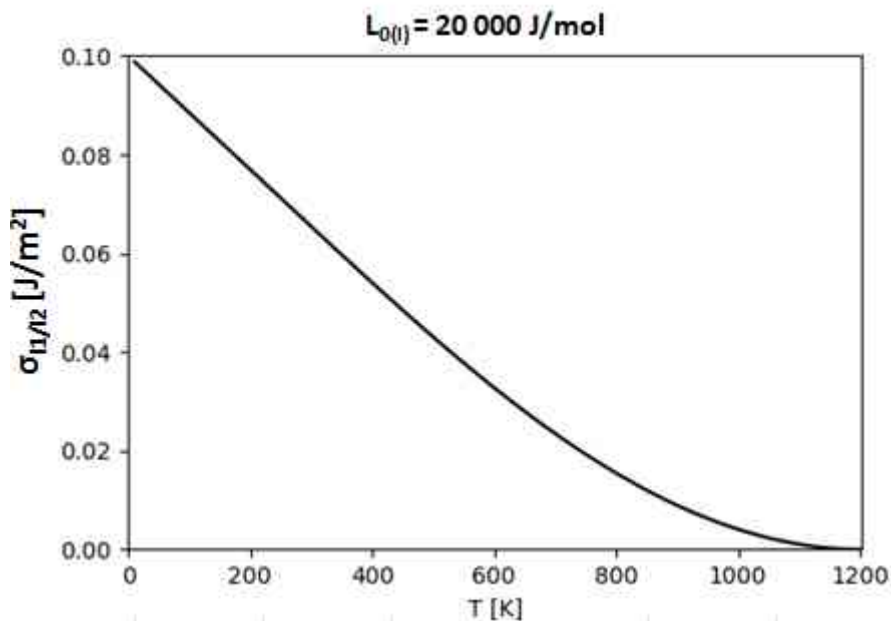
$$\ln\left(2 \cdot \sqrt{0,5 \cdot (1 - 0,5)}\right) = 0 \tag{4.80}$$

Így a határfelületi energia értéke a kritikus ponton szintén a várt eredményt adja [76]:

$$\sigma_{l1/l2, x_{B(l),b}=0,5} = 0 \tag{4.81}$$

A 4.7. ábra egy modellrendszer koherens fázishatár energiájának hőmérsékletfüggését mutatja be. Látható, hogy a függvény alakja megegyezik a [76] és a [155] cikkben található koherens fázishatárok közti határfelületi energiák hőmérsékletfüggését leíró függvény alakjával. A [155] cikkben a koherens fázishatár-energia hőmérsékletfüggésére a szerző két függvényt írt fel két különböző hőmérséklettartományra, viszont az előzőekben levezetett egyenlet felhasználásával megmutattam, hogy ez egy függvénnyel is kifejezhető.





4.7. ábra: A (4.76) képlettel számolt koherens határfelületi energia hőmérsékletfüggése binér monotektikus rendszer esetén, ahol a kölcsönhatási energia értéke  $L_{0(l)} = 20 \text{ kJ/mol}$ , az

$$L1/L2 \text{ moláris felület pedig } \omega_{A(l1/l2)} = \omega_{B(l1/l2)} \equiv \omega_{l1/l2} = 50\,000 \frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$$

Ezen és az előző alfejezet eredményeiből az következik, hogy kétkomponensű oldatok estén az egymással termodinamikailag egyensúlyban lévő olvadékfázisok egymást nem nedvesítik tökéletesen. Ugyanis a tökéletes nedvesítés egyik feltétele az, hogy a (3.6) kifejezés (Hamaker-állandó) pozitív legyen. Ez viszont ebben az esetben nem teljesül, hiszen megmutattuk, hogy az egymással egyensúlyban lévő koherens határfelülettel rendelkező fázisok felületi energiája megegyezik (lásd (4.59) egyenlet). Ezt felírva a kétkomponensű monotektikus rendszerekre:

$$\sigma_{l1/g} = \sigma_{l2/g} \quad (4.82)$$

és ezt behelyettesítve a (3.6) kifejezésbe:

$$\Delta\sigma \equiv -\sigma_{l1/l2} \quad (4.83)$$

Mivel a  $\sigma_{l1/l2}$  határfelületi energia csak pozitív lehet, ezért ez utóbbi kifejezés csak negatív értékeket vehet fel, azaz a két olvadékfázis egymást nem fogja tökéletesen nedvesíteni.

## 5. A felületi olvadás hatása a fázisdiagramokra

“Aki még sosem követett el hibát, valószínűleg még sosem próbált semmi új dolgot.”

- Albert Einstein

Ebben a fejezetben makro- és nanoméretű rendszerek fázisdiagramjainak számításával kapcsolatos elméleti eredményeimet írom le. Ezekben a rendszerekben azt vizsgáltam, hogyan befolyásolja a felületi olvadás a fázisegyensúlyokat és ezzel a fázisdiagramok görbéit.

### 5.1. Egykomponensű fázisegyensúlyok

#### 5.1.1. Felületen olvadó komponensek fázisdiagramjainak számításához szükséges egyenletek

Képezzünk egy egykomponensű rendszer totális Gibbs-energiáját leíró függvényt a lehetséges összes stabil fázis moláris Gibbs-energiájából és azok anyagmennyiségéből figyelembe véve a határfelületi energiákat is:

$$G_{s+l+g} = n_s \cdot G_{m,s}^0 + (n_0 - n_s) \cdot G_{m,l}^0 + (n - n_0) \cdot G_{m,g}^0 + \sum_{\phi\psi} A_{\phi\psi} \cdot \sigma_{\phi\psi} \quad (5.1)$$

Az (5.1) egyenlet adott  $n$  és  $n_0$  anyagmennyiség mellett csak a szilárdfázis anyagmennyiségétől ( $n_s$ ) függ a független állapotváltozókon kívül ( $p$ ,  $T$  és nanorendszerekben  $n_0$  is). A szilárdfázis anyagmennyisége természetesen nem független állapotváltozó (hanem egyensúlyi paraméter), hiszen azt a természet határozza meg, mi csak az állapotváltozók értékeit, azaz a nyomást, a hőmérsékletet és a kondenzált fázisok méretét/anyagmennyiségét tudjuk beállítani. Az (5.1) egyenletnek van két peremértéke  $n_s = 0$  és  $n_s = 1$  esetben. Ha a rendszer csak a folyadékfázist és a vele egyensúlyban lévő gőzfázist tartalmazza ( $n_s = 0$ ), akkor az (5.1) egyenlet a

$$G_{l+g} = n_0 \cdot G_{m,l}^0 + (n - n_0) \cdot G_{m,g}^0 + A_{lg} \cdot \sigma_{lg} \quad (5.2)$$

kifejezésbe megy át. A másik peremérték estén, amikor a rendszer csak a szilárdfázist és vele egyensúlyban lévő gőzfázist tartalmazza ( $n_s = 1$ ), akkor az (5.1) egyenlet peremértéke

$$G_{s+g} = n_0 \cdot G_{m,s}^0 + (n - n_0) \cdot G_{m,g}^0 + A_{sg} \cdot \sigma_{sg} \quad (5.3)$$

alapján számolható. Ha a rendszerben csak gőzfázis van jelen, akkor a rendszer totális Gibbs-energiája:

$$G_g = n \cdot G_{m,g}^0 \quad (5.4)$$

Ezzel a négy egyenlettel le tudjuk írni az egykomponensű felületi olvadásra képes rendszerek egyensúlyi termodinamikáját. Egyszerűbb számítás miatt érdemes a gőzfázis totális Gibbs-energiájához viszonyítanunk, ami annyit tesz, hogy az (5.1)-(5.3) egyenletekből kivonjuk a (5.4) kifejezést:

$$G_{s+l+g}^g = n_s \cdot (G_{m,s}^0 - G_{m,l}^0) + n_0 \cdot (G_{m,l}^0 - G_{m,g}^0) + \sum_{\phi\psi} A_{\phi\psi} \cdot \sigma_{\phi\psi} \quad (5.5)$$

$$G_{l+g}^g = n_0 \cdot (G_{m,l}^0 - G_{m,g}^0) + A_{lg} \cdot \sigma_{lg} \quad (5.6)$$

$$G_{s+g}^g = n_0 \cdot (G_{m,s}^0 - G_{m,g}^0) + A_{sg} \cdot \sigma_{sg} \quad (5.7)$$

Ezt azért tehetjük meg, mert a Gibbs-energiának az abszolút értéke nem érdekel minket, csak az egymáshoz viszonyított nagyságuk. Másrészt ezzel a matematikai trükkkel megszabadultunk a gőzfázisban lévő komponensek számától is, aminek az értéke szintén irreleváns számunkra. Ezekkel az egyenletekkel már meg tudjuk szerkeszteni az egykomponensű egy allotróp módosulattal rendelkező felületen olvadó rendszerek nyomás-hőmérséklet fázisdiagramjait.

Első lépésként válasszunk egy egyszerű modellrendszert, amely segítségével be lehet mutatni a fázisdiagramok számításait. Az "egyszerű modellrendszer" kifejezésen a szilárd- és az olvadékfázisok moláris térfogatának és hőkapacitásának egyenlőségét és hőmérsékletfüggetlenségét, a határfelületi energiák hőmérsékletfüggetlenségét, valamint egynél több allotróp módosulatok kizárását kell érteni. Az adatok a következők:

- moláris térfogat:  $V_m = 10 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- szilárd/gőz határfelületi energia:  $\sigma_{sg}^0 = 1 \text{ J/m}^2$
- az olvadék felületi feszültsége:  $\sigma_{lg}^0 = 0,6 \text{ J/m}^2$
- szilárd/folyadék határfelületi energia:  $\sigma_{sl}^0 = 0,2 \text{ J/m}^2$
- kölcsönhatási hossz:  $\xi = 1 \text{ nm}$
- szilárdfázis moláris Gibbs-energiája:  $G_{m,s}^0 = 0 \text{ J/mol}$
- olvadékfázis moláris Gibbs-energiája:  $G_{m,l}^0 = 10000 - 10 T \text{ J/mol}$
- gőzfázis moláris Gibbs-energiája:

$$G_{m,g}^0 = 200000 - 18 T - 10 T \ln T + RT \ln(p/p_0) \text{ J/mol}$$

ahol T az abszolút hőmérséklet K-ben, p a nyomás bar-ban, p<sub>0</sub> a standard nyomás (1 bar), R pedig az egyetemes gázállandó (8,3145 J/(mol K)).

### 5.1.2. Makroszkopikus rendszerek vizsgálata

Először vizsgáljuk meg a makroszkopikus rendszereket, melyeknél az előzőekben felsorolt egyenletekben való méretfüggés/atomszámfüggés elhanyagolható. Hat különböző esetet vizsgálunk abból a szempontból, hogy az előző fejezetben felsorolt egyenletek visszadják-e a makroszkopikus rendszerek egyensúlyi termodinamikai feltételeit: felületi és térfogati olvadáspont, forráspont, szublimációs pont, a felületi és térfogati olvadáshoz tartozó hármaspontok. Ezeknek a "mérőköveknek" a levezetése egyfajta megerősítésként szolgálja az általam használt egyenletek helyességét.

#### **5.1.2.1. Felületi olvadáspont**

Makroszkopikus rendszerekre a felületi olvadás leírása már jól ismert az irodalomban [10]. Most az elméletileg legkisebb hőmérséklethez tartozó felületi olvadáspont kiszámításához szükséges termodinamikai feltételeket határozzuk meg, azaz ahol az olvadékréteg vastagsága még éppen zérus. Hasonló elgondolások érvényesek véges méretű felületi rétegvastagság esetén is. Az (5.5)-(5.7) egyenletek felhasználásával felületi olvadás akkor valósulhat meg biztosan, ha a hármasponti nyomásokhoz tartozó nyomásértékek felett van a rendszer – azaz az (5.5)-(5.7) egyenletek negatív értékűek, hiszen akkor a kondenzált fázisok stabilabbak, mint a gőzfázis -, valamint az (5.5) egyenletnek az  $n_s = n_0$  pontban van minimuma és ezzel érinti a (5.7) egyenlet egyenesét az  $n_s$  függvényében adott hőmérsékleten és  $p > p_{tr,bulk}$  nyomáson. Először helyettesítsük be az (5.5) kifejezésben lévő felületi tagok szummájába a (3.38) egyenlet felületi részét:

$$\sum_{\phi\psi} A_{\phi\psi} \cdot \sigma_{\phi\psi} = 4 \cdot \pi \cdot r_0^2 \cdot (\sigma_{lg}^0 + y_s^{\frac{2}{3}} \cdot \left\{ \sigma_{sl}^0 + \Delta\sigma^0 \cdot \exp \left[ \frac{r_0}{\xi} \cdot (y_s^{\frac{2}{3}} - 1) \right] \right\}) \quad (5.8)$$

A behelyettesítés után az (5.5) egyenlet  $y_s$  szerinti differenciálhányadosát véve a következő kifejezést kapjuk:

$$\frac{dG_{s+l+g}^g}{dy_s} = n_0 \left\{ G_{m,s}^0 - G_{m,l}^0 + V_m \left[ \frac{2\sigma_{sl}^0}{r_0 y_s^{\frac{2}{3}}} + \left( \frac{2}{r_0 y_s^{\frac{2}{3}}} + \frac{1}{\xi} \right) \Delta\sigma^0 \exp \left[ \frac{r_0}{\xi} (y_s^{\frac{2}{3}} - 1) \right] \right] \right\} \quad (5.9)$$

Ennek a kifejezésnek az értékét  $y_s = 1$  helyen véve kapjuk a következőt:

$$\frac{dG_{s+l+g}^g(y_s = 1)}{dy_s} = n_0 \left\{ G_{m,s}^0 - G_{m,l}^0 + V_m \left[ \frac{2}{r_0} (\sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0) + \frac{\Delta\sigma^0}{\xi} \right] \right\} \quad (5.10)$$

Itt felhasználtuk a moláris térfogat, az anyagmennyiség és a gömb térfogata közti összefüggést.

$$n_0 = \frac{4\pi r_0^3}{3V_m} \quad (5.11)$$

Az (5.10) kifejezés akkor lesz zérus minden  $n_0$  esetén – azaz makroszkopikus méreteknél –, ha a kapcsos zárójelben lévő rész minden esetben zérus, amiben viszont nagy méretek esetén az  $r_0$ -t tartalmazó tag elhanyagolhatóvá válik. Így a felületi olvadásra az egyenlet átrendezése után makroszkopikus rendszerek esetén a következő termodinamikai feltételt kapjuk:

$$G_{m,s}^0 + \frac{V_m \cdot \Delta\sigma^0}{\xi} = G_{m,l}^0 \quad (5.12)$$

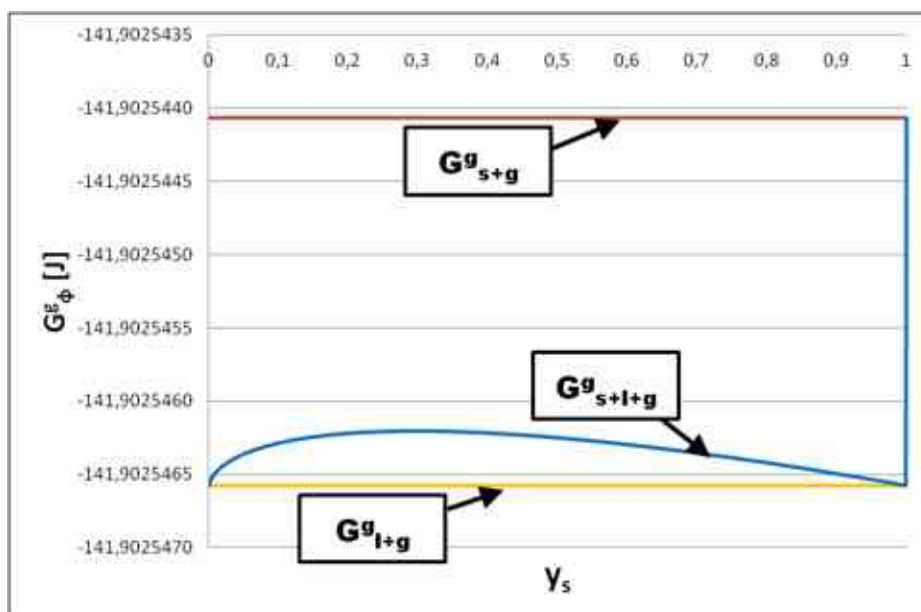
Ugyanezt az egyenletet megkapjuk, ha a (3.20) egyenlet  $d$  szerinti differenciálhányadosát vesszük és a  $d = 0$  értéket helyettesítjük be az egyenletbe. Az (5.10) egyenletből szintén levezethető, hogy nanoméretű rendszerek esetén a felületi olvadás termodinamikai feltétele

$$G_{m,s}^0 + V_m \left[ \frac{2}{r_0} (\sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0) + \frac{\Delta\sigma^0}{\xi} \right] = G_{m,l}^0 \quad (5.13)$$

amiből ismét levezethető a (3.39) egyenlet. Ezzel bizonyítottnak tekinthető, hogy a termodinamikai elméletünk helyes eredményt ad vissza makroszkopikus és nanoméretű rendszerekre felületi olvadás esetén zérus olvadékvastagságra.

### 5.1.2.2. Térfogati olvadáspont

Ebben az esetben is a (5.9) egyenletet használjuk kiindulásként, és szintén a kapcsos zárójeles résznek kell zérusnak lennie. Itt is  $n_0$  – és ezzel együtt  $r_0$  – tart a végtelenhez, hiszen makroszkopikus rendszert vizsgálunk, viszont  $y_s$  nem lesz egyenlő 1-el, csak megközelíti azt. Ezt láthatjuk az 5.1. ábrán a modellrendszerünkkel számolt értékek esetén  $p = 1$  bar,  $T = 999,9994$  K és  $r_0 = 1$  mm esetén, ahol a kék görbe (szilárd+folyadék+gőz fázisok totális Gibbs-energiája a gőzfázis totális Gibbs-energiájához viszonyítva) érinti jobb oldalt a sárga vízszintes egyenest (a folyadék+gőz fázisok totális Gibbs-energiája a gőzfázis Gibbs-energiájához viszonyítva). Ez az érintési pont jelöli ki a szilárdfázis arányát a rendszerben az olvadási hőmérsékleten. Ha továbbemeljük a hőmérsékletet, akkor már a folyadék és a vele egyensúlyt tartó gőzfázis lesz stabil, azaz a szilárdfázis teljesen megolvad. Ha  $r_0$  értékét tovább növelnénk, akkor az 5.1. ábrához képest minőségi változást gyakorlatilag nem látnánk, csak annyit, hogy az olvadási hőmérséklet egyre jobban megközelíti a modellrendszer termodinamikai függvényeiből számított olvadáspontot (1000 K).



5.1. ábra: A modellrendszer adataival számolt totális Gibbs-energiák függése a szilárdfázis arányától annak térfogati olvadáspontján az (5.5), (5.6) és az (5.7) egyenletek felhasználásával, ahol  $p = 1$  bar,  $T = 999,9998$  K és  $r_0 = 1$  mm. A jobb oldali kék és sárga görbe érintési pontja jelöli ki a szilárdfázis hányadát az olvadásponton

Ez azért van így, mert a szilárd kristály felületén kialakult olvadékrétegnek véges a vastagsága, ezzel pedig a fázisarány értéke kisebb lesz, mint 1. Így az (5.9) egyenletben az  $r_0$ -t tartalmazó törtek és az exponenciálist tartalmazó tag (mivel a kitevőben lévő zárójeles rész negatív és ez szorozódik a végtelen nagy  $r_0$  értékével) eltűnnek és csak a térfogati moláris Gibbs-energia tagok maradnak, azaz visszakapjuk a makroszkopikus rendszerek olvadásával kapcsolatos jól ismert termodinamikai feltételt:

$$G_{m,s}^0 = G_{m,l}^0 \quad (5.14)$$

Ez is egy újabb bizonyíték arra, hogy a fenti egyenletek segítségével helyesen írhatjuk le a makroszkopikus termodinamikát.

### 5.1.2.3. Forráspont

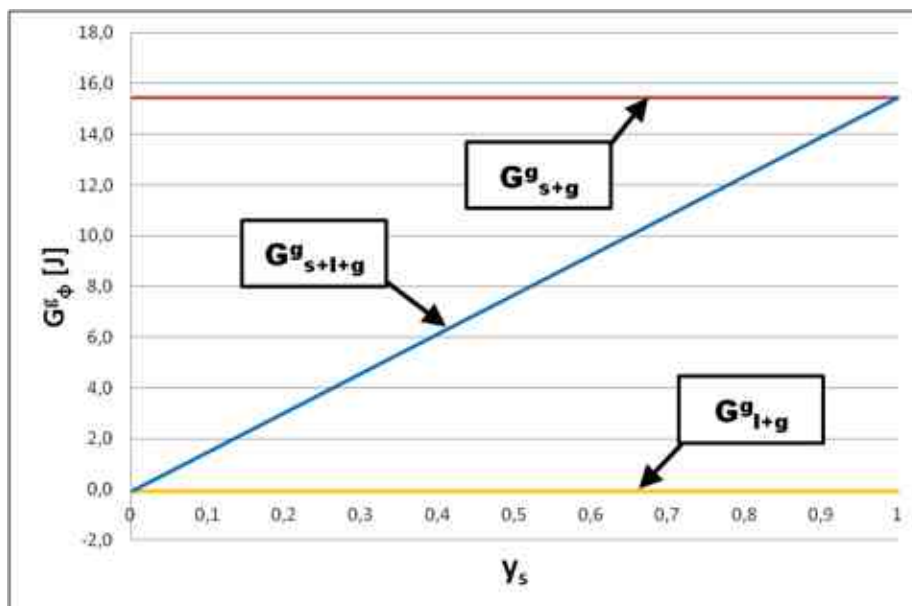
Forráspontot az egykomponensű fázisdiagramon a térfogati hármasponti nyomás felett találunk az olvadáspont feletti hőmérsékleteken. Ez azokon a hőmérsékleti értékeken lehet, ahol az (5.6) egyenlet zérus, azaz ahol a folyadék és a felette lévő gőzfázis totális Gibbs-energiája megegyezik a tiszta gőzfázis totális Gibbs-energiájával. Ebből következik az (5.6) egyenlet átrendezéséből adódó ismert képlet:

$$G_{m,l}^0 + \frac{A_{lg} \cdot \sigma_{lg}}{n_0} = G_{m,g}^0 \quad (5.15)$$

Ez az egyenlet a felületi tag miatt nanoméretű rendszerekben alkalmazható pontos számításokhoz [154], makroméretű rendszerek esetén ( $n_0$  tart a végtelenhez) ez át megy a szintén ismert

$$G_{m,l}^0 = G_{m,g}^0 \quad (5.16)$$

termodinamikai egyenletbe. Az 5.2. ábra a makroméretű modellrendszer forráspontjára mutat egy példát, ahol a különböző Gibbs-energia függvényeket ábrázoltam a szilárdfázis arányában  $p = 1$  bar,  $T = 2232$  K és  $r_0 = 1$  mm értékek mellett. Látható, hogy a sárga vízszintes vonal (folyadék+gőz fázisok totális Gibbs-energiája a gőzfázis totális Gibbs-energiájához viszonyítva) belesimul az x-tengelybe, ami jelzi a rendszer forráspontját. Ha tovább emelnénk a hőmérsékletet, akkor a sárga vonal (és a kék görbe bal oldala) elemelkedne az x-tengelytől, ami azt mutatná, hogy a gőzfázis a stabilabb.



5.2. ábra: A modellrendszer adataival számolt totális Gibbs-energiák függése a szilárdfázis arányától annak egy forráspontján az (5.5), (5.6) és az (5.7) egyenletek felhasználásával, ahol  $p = 1$  bar,  $T = 2232$  K és  $r_0 = 1$  mm

#### 5.1.2.4. Szublimációs pont

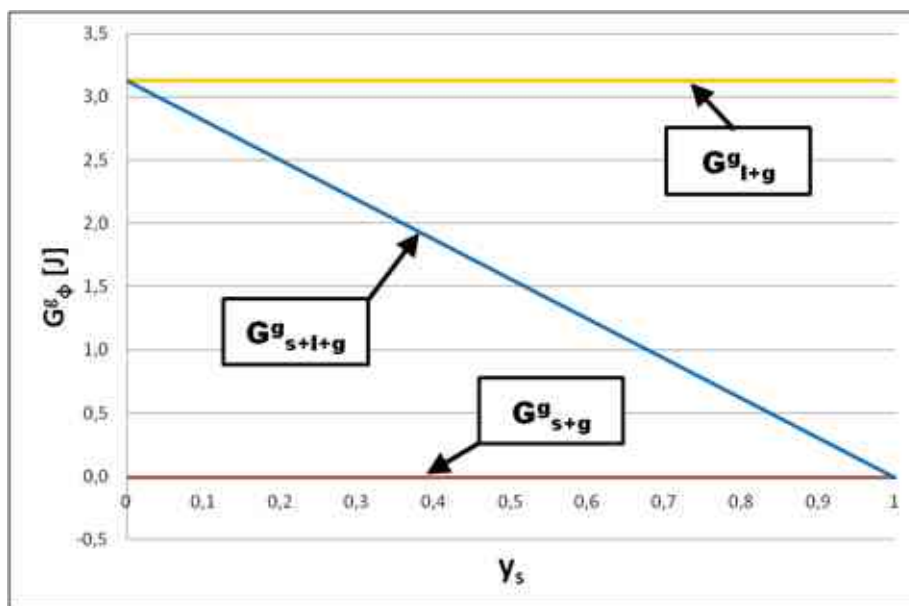
Szublimációs pontot a felületi hármaspont alatti nyomásokon találunk, melynek termodinamikai feltétele, hogy a szilárd- és a felette lévő gőzfázis totális Gibbs-energiája megegyezzen a tiszta gőzfázis totális Gibbs-energiájával. Ennek feltételét az (5.7) egyenlet írja le, amelyből átrendezés után a

$$G_{m,s}^0 + \frac{A_{sg} \cdot \sigma_{sg}}{n_0} = G_{m,g}^0 \quad (5.17)$$

egyenlőséget kapjuk, mely az (5.15) egyenlethez hasonlóan ez is nanoméretű rendszerekben alkalmazható [154]. Makroméretű rendszerekre visszkapjuk a

$$G_{m,s}^0 = G_{m,g}^0 \quad (5.18)$$

kifejezést. Az 5.3. ábra a modellrendszerünk egy szublimációs pontját mutatja  $p = 2,95e-10$  bar,  $T = 750$  K és  $r_0 = 1$  mm értékeken. Ebben az esetben a piros vízszintes egyenes (szilárd+gőz fázisok totális Gibbs-energiája a tiszta gőzfázis totális Gibbs-energiájához viszonyítva) simul bele az x-tengelybe.



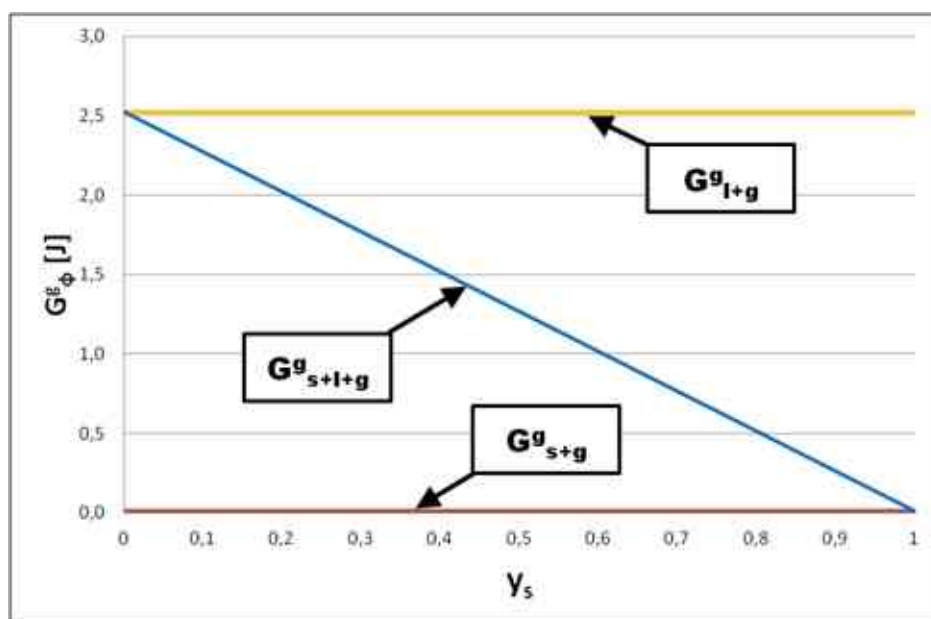
5.3. ábra: A modellrendszer adataival számolt totális Gibbs-energiák függése a szilárdfázis arányától annak egy szublimációs pontján az (5.5), (5.6) és az (5.7) egyenletek felhasználásával, ahol  $p = 2,95e-10$  bar,  $T = 750$  K és  $r_0 = 1$  mm

Ha a szublimációs ponton tovább növeljük a hőmérsékletet, akkor a rendszer csak gőzfázist fog tartalmazni.



### 5.1.2.5. Felületi hármaspont

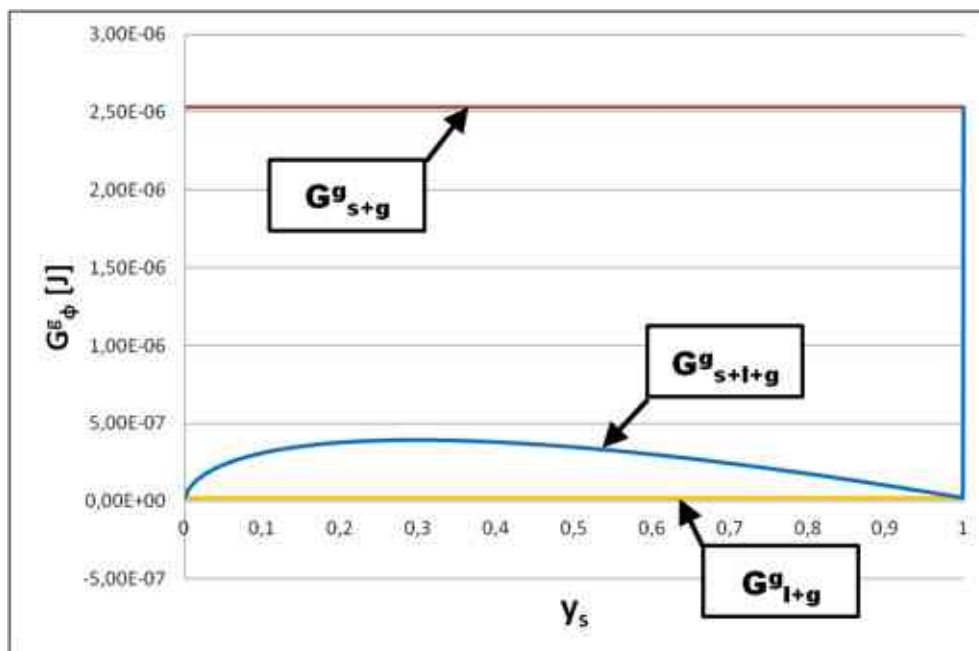
A felületi hármaspont (vagy pontosabban a felületi olvadáshoz tartozó hármaspont) egy eddig nem ismert része az egykomponensű fázisdiagramoknak. Természetesen csak azokban a rendszerekben létezik, amik felületen olvadásra képes komponens tartalmaznak. A felületi hármaspont a felületi olvadási vonal és a szublimációs görbe találkozási pontja. Ebből az következik, hogy ebben a pontban a fázisok egyensúlyát az (5.12) és az (5.18) egyenletek biztosítják makroszkopikus rendszerek esetén. Az 5.4. ábrán a felületi hármasponti értékeken ( $T = 800 \text{ K}$ ,  $p = 2,36 \times 10^{-9} \text{ bar}$ ) láthatjuk a különböző makroszkopikus fázisok ( $r_0 = 1 \text{ mm}$ ) Gibbs-energiáit a szilárdfázis arányának függvényében. Láthatjuk, hogy a szilárd- és a gőzfázis Gibbs-energiái megegyeznek, valamint (ami az ábrán nem látszik jól) a szilárd + folyadék + gőzfázisok Gibbs-energiájának függvénye  $y_s = 1$ -nél érinti (azaz zérus a meredeksége) a szilárd + gőz Gibbs-energiájának függvényét, ami a felületi olvadás kezdetét jelenti.



5.4. ábra: A modellrendszer adataival számolt totális Gibbs-energiák függése a szilárdfázis arányától annak felületi hármaspontján az (5.5), (5.6) és az (5.7) egyenletek felhasználásával, ahol  $p = 2,36 \times 10^{-9} \text{ bar}$ ,  $T = 800 \text{ K}$  és  $r_0 = 1 \text{ mm}$

### 5.1.2.6. Térfogati hármaspont

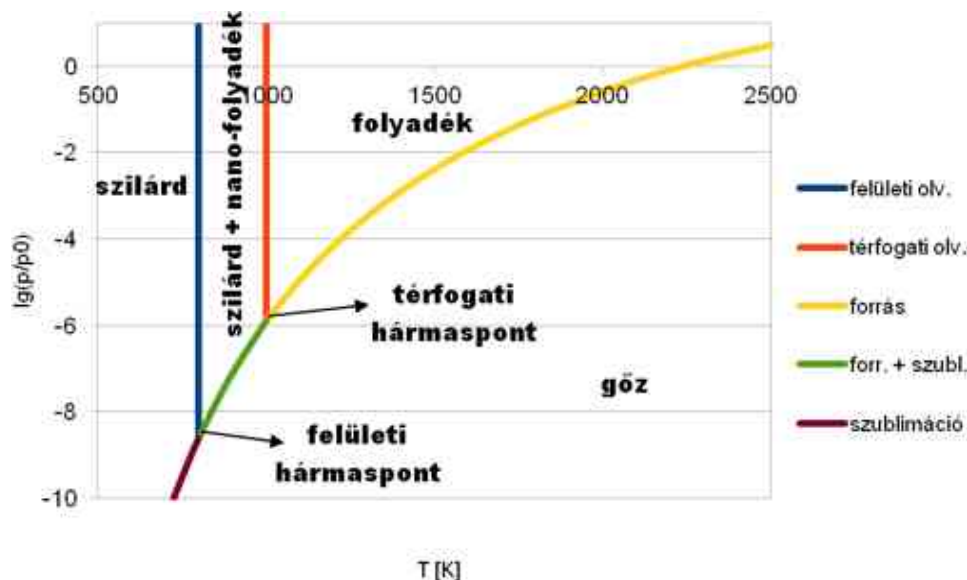
A térfogati hármaspont a térfogati olvadási vonal és a forrásgörbe találkozási pontja, ami azt jelenti, hogy ebben a pontban a fázisok egyensúlyát az (5.14) és az (5.18) egyenletek biztosítják makroszkopikus rendszerek esetén. Az 5.5. ábra a térfogati hármasponton ( $T = 999,9994 \text{ K}$ ,  $p = 1,264\text{e-}6 \text{ bar}$ ) mutatja meg a különböző makroszkopikus fázisok Gibbs-energiáját a szilárdfázis arányának függvényében. Az 5.5. ábrán – a felületi hármasponttól eltérően – a folyadék- és a gőzfázis tart egyensúlyt egymással (sárga görbe az x-tengelyen) valamint  $y_s \approx 1$  fázisarányhoz közeli szilárdfázissal (a kék görbe érinti a sárga görbét).



5.5. ábra: A modellrendszer adataival számolt totális Gibbs-energiák függése a szilárdfázis arányától annak térfogati hármaspontján az (5.5), (5.6) és az (5.7) egyenletek felhasználásával, ahol  $p = 1,264\text{e-}6 \text{ bar}$ ,  $T = 999,9998 \text{ K}$  és  $r_0 = 1 \text{ mm}$ .

Ezután az (5.5)-(5.7) egyenletek felhasználásával és szélsőértékeik keresésével megszerkeszthetjük a rendszer felületi olvadással rendelkező egykomponensű makroszkopikus fázisdiagramját. Az 5.6. ábrán látható, hogy az eddig jól ismert egykomponensű fázisdiagram kiegészül két újabb átalakulási görbével, ahol az egyik a felületi olvadási görbe (a mi esetünkben ez egy függőleges vonal, mert jó közelítéssel 100 bar alatt nyomásfüggetlennek tekinthetjük a kondenzált fázisok Gibbs-energia függvényét), a másik pedig a forrás + szublimációs görbe (5.6. ábra, zöld görbe). Utóbbit azért érdemes kiemelni, mert ebben az esetben két fázisátalakulás is végbemegy egyszerre: egyrészt a

vékony nanoméretű folyadékréteg elforr a szilárdfázis felszínéről, másrészt maga a szilárd kristály is elszublimál. Ez egy minőségileg új fázisátalakulás, a korábbi megszokott egykomponensű fázisdiagramokon ilyet nem tapasztalhattunk.



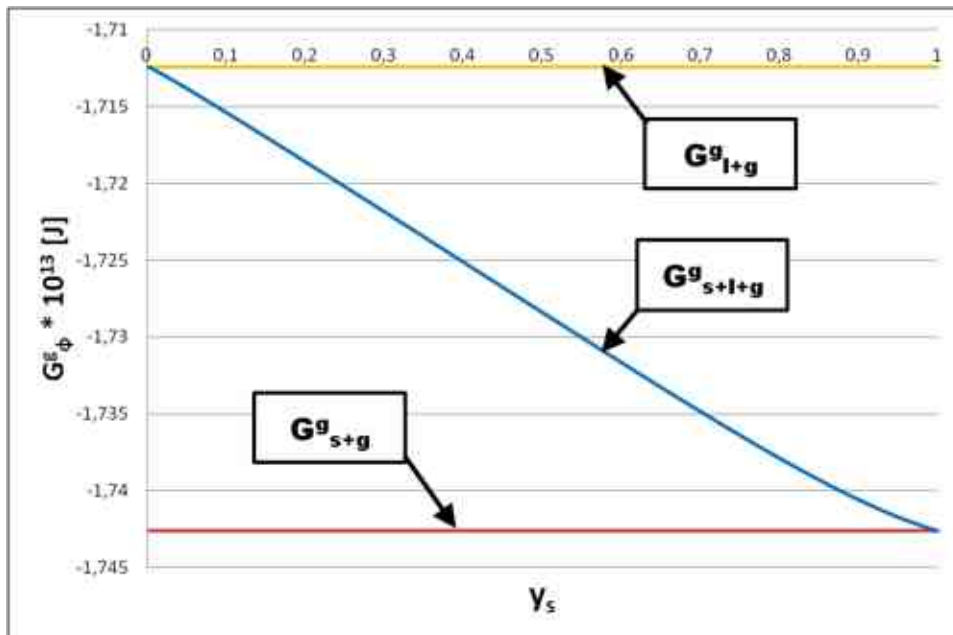
5.6. ábra: A modellrendszer adataival számolt egykomponensű makroszkopikus fázisdiagram  $r_0 = 1$  mm esetén

### 5.1.3. Nanoméretű rendszerek vizsgálata

A makroszkopikus rendszerek vizsgálatánál láthattuk, hogy visszakaptuk azokat a jól ismert és az eddigiekben használt egyenleteket is, amelyekkel leírhatjuk a nanoméretű rendszerek termodinamikáját. A következő fejezetben olyan nanoméretű rendszer főbb fázisdiagrampontjait fogom bemutatni, melynek sugara  $r_0 = 10$  nm. A modell paraméterei ugyanazok, mint amit a makroszkopikus rendszernél használtam.

#### **5.1.3.1. Felületi olvadás pont (szoliduszpont)**

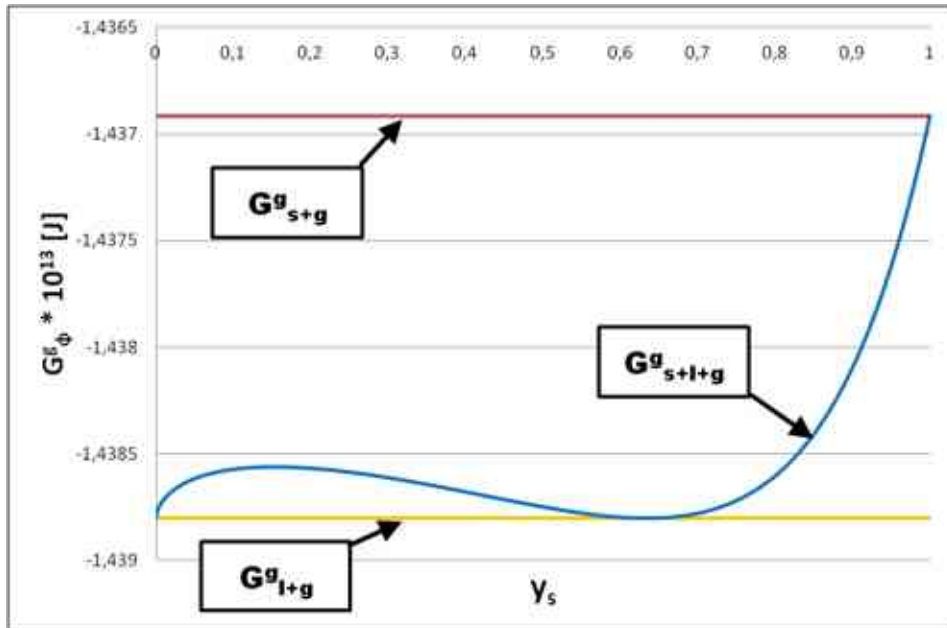
Nanoméretű rendszerek esetén könnyebb a különböző fázisátalakulásokat észrevenni a Gibbs-energia görbéket tartalmazó ábrákon, mert a görbéket “felnagyítja” a kis méret a határfelületi energiák nagyobb jelentősége miatt. A felületi olvadás kezdeti hőmérsékletén a szilárd + folyadék + gőz fáziscsoport Gibbs-energiájának szilárdfázis arányának függvénye érinti a szilárd + gőz fáziscsoport Gibbs-energiájának függvényét az  $y_s = 1$  pontban, azaz itt mind a két görbének a meredeksége zérus (lásd 5.7. ábra). Ennél nagyobb hőmérsékleten a kék görbe a minimumánál kisebb értéket vesz fel, mint a piros görbe, azaz itt a szilárd + folyadék fáziscsoport lesz a legstabilabb.



5.7. ábra: A modellrendszer adataival számolt totális Gibbs-energiák függése a szilárfázis arányától annak egy szolidusz pontján az (5.5), (5.6) és az (5.7) egyenletek felhasználásával, ahol  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $T = 720 \text{ K}$  és  $r_0 = 10 \text{ nm}$ .

### 5.1.3.2. Térfogati olvadáspont (likviduszpont)

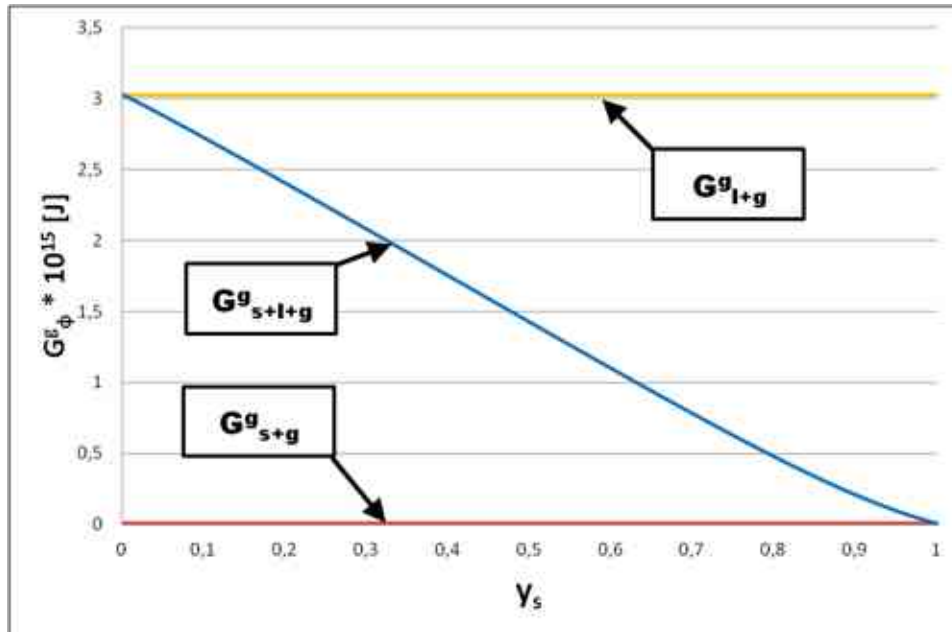
A makroszkopikus rendszerhez hasonlóan itt is azt a hőmérsékleti értéket nevezzük térfogati olvadáspontnak, ahol a szilárd + folyadék + gőz rendszer Gibbs-energia függvénye érinti a folyadék + gőz rendszer Gibbs-energiájának egyenesét a szilárfázis fázisarányának függvényében. Ez látható az 5.8. ábrán is, ahol a jobb oldali kék és sárga görbe érintési pontja jelöli ki a szilárfázis hányadát a rendszer egy likviduszpontján.



5.8. ábra: A modellrendszer adataival számolt totális Gibbs-energiák függése a szilárfázis arányától annak egy likvidusz pontján az (5.5), (5.6) és az (5.7) egyenletek felhasználásával, ahol  $p = 1$  bar,  $T = 975$  K és  $r_0 = 10$  nm.

### 5.1.3.3. Felületi hármaspont

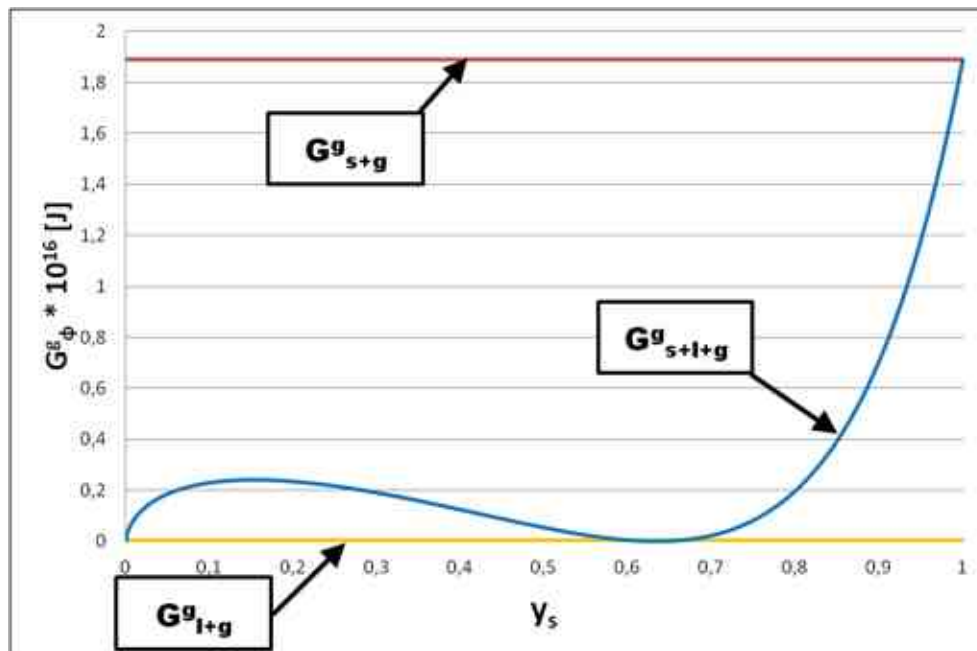
A felületi hármaspont esetén is a szilárd + folyadék + gőz fáziscsoport Gibbs-energia függvényének érintési pontját kell figyelni a szilárd + gőz fáziscsoport Gibbs-energiájának egyenesén az  $y_s = 1$  pontban azzal a kiegészítéssel, hogy az utóbbi egyenesnek bele kell simulnia az x-tengelybe az (5.17) egyenlet miatt. Ez utóbbi ugyanis azt fejezi ki, hogy a szilárd- és a gőzfázis moláris Gibbs-energiájának meg kell egyeznie. A felületi hármasponton mutatja a totális Gibbs-energiák szilárfázis aránytól való függését az 5.9.ábra.



5.9. ábra: A modellrendszer adataival számolt totális Gibbs-energiák függése a szilárfázis arányától annak felületi hármaspontján az (5.5), (5.6) és az (5.7) egyenletek felhasználásával, ahol  $p = 8,7e-11$  bar,  $T = 720$  K és  $r_0 = 10$  nm.

#### 5.1.3.4. Térfogati hármaspont

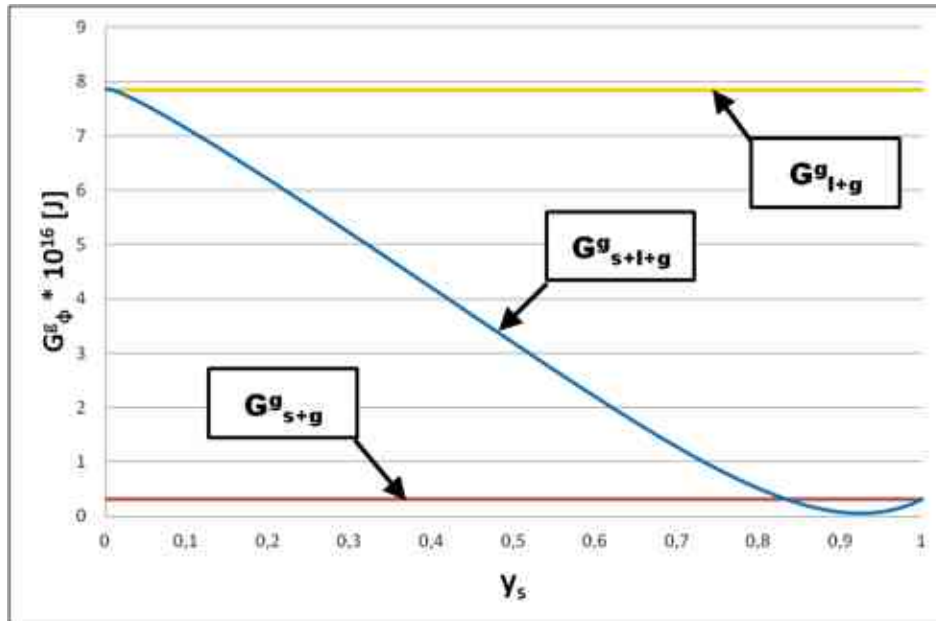
Térfogati hármaspont esetén a szilárd + folyadék + gőz rendszer totális Gibbs-energiájának függvénye érinti a folyadék + gőz rendszer Gibbs-energia függvényét a szilárfázis arányának függvényében és ezzel együtt az utóbbi görbe belesimul az x-tengelybe az (5.15) egyenlet miatt. Ezt az esetet mutatja az 5.10.ábra.



5.10. ábra: A modellrendszer adataival számolt totális Gibbs-energiák függése a szilárfázis arányától annak térfogati hármaspontján az (5.5), (5.6) és az (5.7) egyenletek felhasználásával, ahol  $p = 7,35e-7$  bar,  $T = 975$  K és  $r_0 = 10$  nm.

#### 5.1.3.5. A két hármaspont közti forrás + szublimációs görbe egy pontja

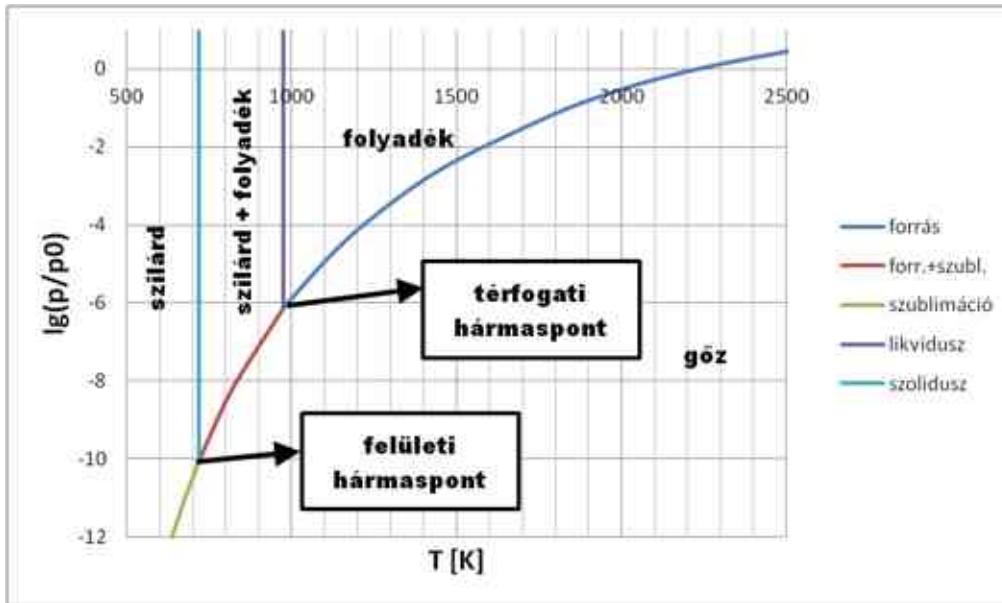
Minőségileg új fázisátalakulási pontot mutat a következő 5.11. ábra. Ebben az esetben ugyanis az egymással egyensúlyt tartó szilárd- és folyadékfázisok egyszerre szublimálnak, illetve párolognak el. Az ábráról ez úgy olvasható le, hogy a szilárd + folyadék + gőz rendszer totális Gibbs-energiájának minimuma érinti az x-tengelyt.



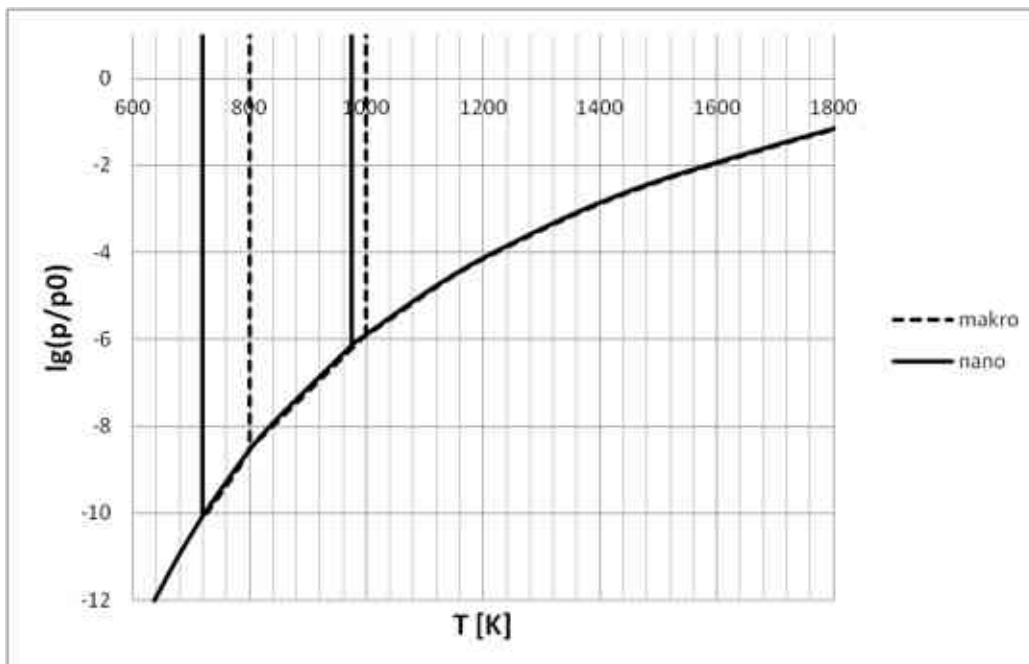
5.11. ábra: A modellrendszer adataival számolt totális Gibbs-energiák függése a szilárdfázis fázisarányától a két hármaspont közti görbe egy pontján az (5.5), (5.6) és az (5.7) egyenletek felhasználásával, ahol  $p = 8,76e-8$  bar,  $T = 900$  K és  $r_0 = 10$  nm.

Az (5.5)-(5.7) egyenletek felhasználásával ábrázolhatjuk az egykomponensű felületi olvadással rendelkező nanoméretű rendszer fázisdiagramját. Az 5.12. ábrán a 10 nm sugarú, az 5.13. ábrán pedig a makroszkopikus és a 10 nm sugarú rendszerhez tartozó fázisdiagramokat láthatjuk egy képen. Látható, hogy minél kisebb a rendszer mérete, a görbék annál inkább a kisebb hőmérsékletek irányába csúsznak el, ahogyan az várható volt. Ezen nanoméretű rendszerek nyomás-hőmérséklet fázisdiagramján is megjelenik két új görbe (szolidusz görbe és forrás + szublimációs görbe) és egy új hármaspont (felületi hármaspont).





5.12. ábra: A modellrendszer adataival számolt egykomponensű nanoméretű rendszer fázisdiagramja  $r_0 = 10$  nm estén



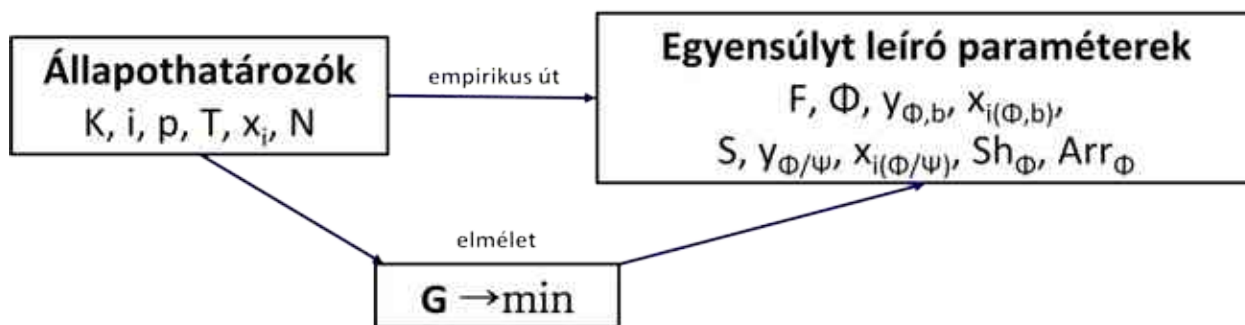
5.13. ábra: A modellrendszer adataival számolt egykomponensű makroszkopikus (szaggatott görbék) és nanoméretű ( $r_0 = 10$  nm, folytonos görbék) rendszer fázisdiagramjai

## 5.2. Kétkomponensű fázisegyensúlyok

### 5.2.1. Felületen olvadó komponensekből álló kétkomponensű fázisdiagramok számításához szükséges egyenletek

Ahhoz, hogy a CALPHAD-módszer segítségével meg tudjuk szerkeszteni a makroszkopikus és nanoméretű rendszerek fázisdiagramjait, szükségünk van egyrészt a rendszer bemenő paramétereire, amik az állapothatározók, és a rendszer kimeneti paramétereire, amik az egyensúlyi állapotot írják le.

Makroszkopikus méretek esetén ismeretes, hogy a rendszer állapothatározói a komponensek száma ( $K$ ), a komponensek minősége ( $i$ ), a komponensek átlagos móltörtje ( $x_i$ ), a hőmérséklet ( $T [K]$ ) és a nyomás ( $p [N/m^2]$ ); az egyensúlyi állapotát leíró paraméterek pedig a fázisok száma ( $F$ ), a fázisok minősége ( $\Phi$ ), a fázisarányok ( $y_\Phi$ ) és az egyes fázisok összetétele ( $x_{i(\Phi)}$ ) [154]. Mindezek nanoméretű rendszerek esetén kiegészülnek, ugyanis a fentebb említett állapothatározók mellett megjelenik a rendszert alkotó komponensek anyagmennyisége a nano-fázisokban ( $N [-]$  vagy  $n [mol]$ ), valamint az egyensúlyi állapotot leíró paraméterek is kiegészülnek, módosulnak [154]. A határfelület figyelembevétele miatt a határfelületek száma ( $S$ ), az egyes határfelületek összetétele ( $x_{i(\Phi/\Psi)}$ ) és fázisaránya ( $y_{\Phi/\Psi}$ ), valamint a fázisok alakja ( $Sh_\Phi$ ) és egymáshoz képesti elrendeződése ( $Arr_\Phi$ ) is megjelenik az egyensúlyi állapotot leíró paraméterek között, illetve a makroszkopikus rendszerek esetén használt fázisarányok és fázisösszetételek kiegészülnek, ugyanis ezek a paraméterek immáron a fázisok térfogatára is vonatkoztathatók, ezért számítások során érdemes használni a térfogati fázisarány ( $y_{\Phi,b}$ ) és a térfogati fázisösszetétel ( $x_{i(\Phi,b)}$ ) paramétereket is. Mint később látni fogjuk a határfelületek külön fázisként való kezelése termodinamikai levezetéseknel hasznos lesz, hiszen nanoméretű rendszerek esetén a határfelületen és a térfogatban található atomok száma összemérhetővé válik egymással. Itt megjegyezném a jelölésekkel kapcsolatban, hogy az alsó indexekben elhelyezett “ $b$ ” betű az adott fázis térfogatára (“bulk”-jára) vonatkozó mennyiséget fog jelenteni a fázis határfelületétől eltekintve. Fontos megemlíteni, hogy az irodalomban eddig úgy volt ismert, hogy az egyensúlyi állapotot nanoméretű rendszerek esetén a fent említett makroszkopikus paraméterek és a nano-rendszert alkotó fázisok alakja és elrendeződése jellemzi a határfelületek összetétele és fázisaránya nélkül [21]. Ezen elhanyagolások nélkül viszont a termodinamikai modellekké váló CALPHAD-számítások kevésbé lesznek pontosak, hiszen sem a felületi olvadást, sem a komponensek szegregációját nem lehet ezen paraméterek nélkül leírni. Ezt mutatja szematikusan az 5.14. ábra.



5.14. ábra: A CALPHAD-módszer sematikus ábrája makroszkopikus és nanoméretű rendszerekre vonatkozóan a szegregáció és a felületi olvadás figyelembevételével

Most írjuk fel azokat az egyenleteket, melyek szükségesek egy nanoméretű rendszer egyensúlyi állapotának a leírásához. Először írjuk fel az anyagmérleg-egyenleteket. Adott  $\Phi$  fázis térfogatára felírhatjuk a komponensek parciális móltörtjei közti összefüggést:

$$\sum_i x_{i(\Phi,b)} = 1 \quad (5.19)$$

Hasonló egyenletet írhatunk fel a  $\Phi/\Psi$  határfelületet alkotó komponensekre is:

$$\sum_i x_{i(\Phi/\Psi)} = 1 \quad (5.20)$$

A térfogati fázisarányok és a felületi fázisarányok összegére is hasonló összefüggést írhatunk fel:

$$\sum_{\Phi} y_{\Phi,b} + \sum_{\Phi/\Psi} y_{\Phi/\Psi} = 1 \quad (5.21)$$

Az egyes komponensek megoszlását a fázistérfogat és a felület között felírhatjuk a következőképpen:

$$x_i = \sum_{\Phi} x_{i(\Phi,b)} \cdot y_{\Phi,b} + \sum_{\Phi/\Psi} x_{i(\Phi/\Psi)} \cdot y_{\Phi/\Psi} \quad (5.22)$$

A  $\Phi/\Psi$  határfelület fázisaránya nem független a  $\Phi$  és a  $\Psi$  fázisok arányától és az alakjától sem. Ezt általánosan így írhatjuk fel:

$$y_{\Phi/\Psi} = f(y_{\Phi}, y_{\Psi}) \quad (5.23)$$

Ezután felírhatjuk a termodinamikai egyenleteket. A fázisok térfogatára nanoméretű rendszerekben is igaznak kell lennie a parciális Gibbs-energiák egyenlőségének minden komponens esetén:

$$G_{m,i(\Phi,b)} = \dots = G_{m,i(\Psi,b)} \quad (5.24)$$

A térfogati fázishoz hasonlóan a felületi fázisokra is felírható termodinamikai összefüggés egyensúly esetén, ez a Butler-egyenlet [22]:

$$\sigma_{i(\Phi/\Psi)} = \dots = \sigma_{j(\Phi/\Psi)} (\equiv \sigma_{\Phi/\Psi}) \quad (5.25)$$

(Az egyenletrendszer utolsó tagja ( $\sigma_{\Phi/\Psi}$ ) az integrális határfelületi energiát jelöli, az nem tekintendő új egyenletnek.) Ahhoz, hogy megoldható legyen ez az egyenletrendszer, le kell ellenőriznünk, hogy teljesül-e az egyenletek és a paraméterek számának egyenlősége. Az (5.19) egyenletből  $F$  darabot, az (5.20) egyenletből  $S$  darabot írhatunk fel, az (5.21) fázisarány-egyenletből 1 darab van. Az (5.22) egyenletből  $K - 1$  függetlent írhatunk fel, míg az (5.23) egyenletből  $S$  darabot. Az (5.24) egyenletből  $K \cdot (F - 1)$  darab a független, az (5.25) egyenletből pedig  $S \cdot (K - 1)$  darab. Az egyenletek száma összesen:

$$EGY = F + S + 1 + K - 1 + S + K \cdot (F - 1) + S \cdot (K - 1) = (K + 1) \cdot (F + S) \quad (5.26)$$

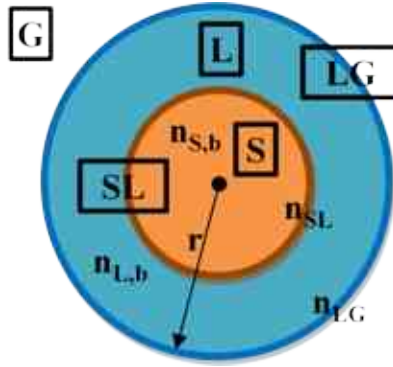
A paraméterek számát adott lefixált összetételnél, hőmérsékleten, nyomáson és atomszám mellett számoljuk össze. A fázis térfogati összetételét  $F \cdot K$  darab  $x_{i(\Phi,b)}$ , a felületek összetételét pedig  $S \cdot K$  darab  $x_{i(\Phi/\Psi)}$  jellemzi. A térfogati fázisarányból ( $y_{\Phi,b}$ )  $F$  darab van, míg a felületi fázisarányból ( $y_{\Phi/\Psi}$ )  $S$  darab. A paraméterek számának összege tehát:

$$PAR = F \cdot K + S \cdot K + F + S = (K + 1) \cdot (F + S) \quad (5.27)$$

Látható, hogy az egyenletek száma megegyezik a paraméterek számával, tehát az egyenletrendszer meghatározott. Fontos megjegyeznünk, hogy ez nem az egymástól független paraméterek száma, hanem az egyensúlyi állapotot leíró összes paraméteré. Ahhoz, hogy az egymástól független paraméterek számát kapjuk meg, észre kell venni, hogy az (5.19)-(5.21) egyenletek tartalmazzák tisztán az összes paramétert. Az (5.19) típusú egyenletek  $F \cdot (K - 1)$  darab, az (5.20) típusú pedig  $S \cdot (K - 1)$  darab egymástól független paramétert tartalmaznak, míg az (5.21) egyenlet  $F + S - 1$  darab független fázisarányt. Így az összes egymástól független paraméter száma:

$$PAR_{független} = F \cdot (K - 1) + S \cdot (K - 1) + F + S - 1 = K \cdot (F + S) - 1 \quad (5.28)$$

Nézzünk egy példát egy kétkomponensű (A és B) és három fázist (egy gőzfázist és két kondenzált fázist) tartalmazó rendszerre (lásd 5.15. ábra)! A gőzfázis hatását a termodinamikai egyensúlyra hanyagoljuk el.



5.15. ábra: Egy kétkomponensű és háromfázisú szilárd mag/olvadék héj rendszer sematikus ábrája és az egyes fázisainak jelei, valamint az azokat felépítő komponensek anyagmennyiségének jelei

Írjuk fel a rendszer anyagmérleg-egyenleteit:

$$x_B = x_{B(S,b)} \cdot (1 - y_{L,b} - y_{L/G} - y_{S/L}) + x_{B(L,b)} \cdot y_{L,b} + x_{B(L/G)} \cdot y_{L/G} + x_{B(S/L)} \cdot y_{S/L} \quad (5.29)$$

$$y_{L/G} = \frac{n_{L/G}}{n} = \frac{A_{L/G}}{\omega_{L/G}} \cdot \frac{V_{m,S+L}}{V} = \frac{3}{r} \cdot \frac{V_{m,S+L}}{\omega_{L/G}} \quad (5.30)$$

$$y_{S/L} = \frac{n_{S/L}}{n} = \frac{A_{S/L}}{\omega_{S/L}} \cdot \frac{V_{m,S+L}}{V} = \frac{6}{r} \cdot \frac{V_{m,S+L}}{\omega_{S/L}} \cdot y_S^{2/3} \quad (5.31)$$

$$y_S = (1 - y_{L,b} - y_{L/G} - y_{S/L}) + \frac{y_{S/L}}{2} \quad (5.32)$$

Az (5.31) egyenletnél a kétszeres szorzó ( $2 \cdot 3 = 6$ ) azért jelenik meg, mert úgy feltételezem, hogy a szilárd/olvadék határfelületben lévő anyagmennyiség ( $n_{S/L}$ ) két részre osztható, az egyik a szilárdfázishoz ( $n_{S,S/L}$ ), a másik az olvadékfázishoz ( $n_{L,S/L}$ ) tartozó anyagmennyiség, melyek egyenlők ( $n_{S,S/L} = n_{L,S/L}$ ). A rendszer termodinamikai egyensúlyát leíró egyenletek:

$$G_{m,A(S,b)} = G_{m,A(L,b)} \quad (5.33)$$

$$G_{m,B(S,b)} = G_{m,B(L,b)} \quad (5.34)$$

$$\sigma_{A(L/G)} = \sigma_{B(L/G)} (\equiv \sigma_{L/G}) \quad (5.35)$$

$$\sigma_{A(S/L)} = \sigma_{B(S/L)} (\equiv \sigma_{S/L}) \quad (5.36)$$

Látható, hogy az egyenletek száma  $K \cdot (F + S) - 1 = 7$  plusz az új bevezetett (5.32) egyenlet, azaz összesen 8 darab, az ismeretlen paraméterek száma ( $x_{B(S,b)}$ ,  $x_{B(L,b)}$ ,  $x_{B(S/L)}$ ,  $x_{B(L/G)}$ ,  $y_{L,b}$ ,  $y_{S/L}$ ,  $y_{L/G}$  és a bevezetett  $y_S$ ) pedig szintén 8, tehát az egyenletrendszer meghatározott. Az (5.29) és az (5.32) egyenletben a zárójelezett rész az  $y_{S,b}$  kifejezéssel egyenlő, ugyanis kifejeztük az (5.21) típusú egyenletekből mint függő paramétert.

Vizsgáljuk meg az (5.29) egyenletet alaposabban! Az egyenletből fejezzük ki az olvadék térfogati fázisarányát:

$$y_{L,b} = \frac{x_B - x_{B(S,b)}}{x_{B(L,b)} - x_{B(S,b)}} - \frac{x_{B(S/L)} - x_{B(S,b)}}{x_{B(L,b)} - x_{B(S,b)}} - \frac{x_{B(L/G)} - x_{B(S,b)}}{x_{B(L,b)} - x_{B(S,b)}} \quad (5.37)$$

Ebből látható, hogy ha a rendszer sugara ( $r$ ) a végtelenhez tart, akkor az egyenlet utolsó két tagja zérus lesz az (5.30) és az (5.31) kifejezések miatt. Ez azt jelenti, hogy makroszkopikus rendszer esetén visszakapjuk a jól ismert fázisarány képletét, avagy az úgynevezett “emelőszabályt”:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} y_{L,b} = \frac{x_B - x_{B(S,b)}}{x_{B(L,b)} - x_{B(S,b)}} \quad (5.38)$$

Az (5.37) és az (5.38) egyenletek összevetéséből az következik, hogy a nanoméretű rendszerek fázisdiagramjain a makroszkopikus fázisdiagramokon használt “emelőszabály” és a konóda értelmüket veszítik és másképpen kell azt alkalmazni nanoméretű rendszerekben. Ezt a következő alfejezetben tárgyalom majd részletesebben.

Az előző rendszer egyensúlyi paraméterei meghatározhatók az (5.29)-(5.36) egyenletek felhasználásával adott hőmérsékleten, nyomáson, méret mellett és komponensek átlagos mólarányánál, így megszerkeszthető a rendszerünk egyensúlyi fázisdiagramja is. Ehhez azonban érdemes felírunk a rendszer totális Gibbs-energiáját, majd ennek a függvénynek a minimumát venni. Amint ahogy már azt korábban felvettem, a határfelületeket a levezetés során külön fázisnak fogom tekinteni. Az 5.23. ábra jelöléseit felhasználva írjuk fel a rendszer totális Gibbs-energiáját:

$$G = n_{S,b} \cdot G_{m,S,b} + n_{L,b} \cdot G_{m,L,b} + n_{LG} \cdot G_{m,LG} + n_{SL} \cdot G_{m,SL} \quad (5.39)$$

Fejezzük ki az integrális Gibbs-energiákat az A és B komponensek parciális Gibbs-energiáinak segítségével:

$$G = n_{S,b} \cdot (x_{A(S,b)} \cdot G_{m,A(S,b)} + x_{B(S,b)} \cdot G_{m,B(S,b)}) + n_{L,b} \cdot (x_{A(L,b)} \cdot G_{m,A(L,b)} + x_{B(L,b)} \cdot G_{m,B(L,b)}) + n_{LG} \cdot (x_{A(LG)} \cdot G_{m,A(LG)} + x_{B(LG)} \cdot G_{m,B(LG)}) + n_{SL} \cdot (x_{A(SL)} \cdot G_{m,A(SL)} + x_{B(SL)} \cdot G_{m,B(SL)}) \quad (5.40)$$

Végezzük el a szorzást az anyagmennyiségekkel és helyettesítsük be az olvadék/gőz és szilárd/olvadék határfelületekre vonatkozó parciális Gibbs-energiákat a [76] hivatkozás (3b) és (3i) egyenleteinek felhasználásával:

$$G = n_{A(S,b)} \cdot G_{m,A(S,b)} + n_{B(S,b)} \cdot G_{m,B(S,b)} + n_{A(L,b)} \cdot G_{m,A(L,b)} + n_{B(L,b)} \cdot G_{m,B(L,b)} + n_{A(LG)} \cdot (G_{m,A(L,b)} + \omega_{A(LG)} \cdot \sigma_{A(LG)}) + n_{B(LG)} \cdot (G_{m,B(L,b)} + \omega_{B(LG)} \cdot \sigma_{B(LG)}) + n_{A(SL)} \cdot \left( \frac{G_{m,A(S,b)} + G_{m,A(L,b)}}{2} + \omega_{A(SL)} \cdot \sigma_{A(SL)} \right) + n_{B(SL)} \cdot \left( \frac{G_{m,B(S,b)} + G_{m,B(L,b)}}{2} + \omega_{B(SL)} \cdot \sigma_{B(SL)} \right) \quad (5.41)$$

Rendezzük át az egyenletet az azonos paricális Gibbs-energiák és határfelületi energiák kiemelésével, majd használjuk fel az (5.35) és az (5.36) összefüggéseket:

$$\begin{aligned}
G = & \left( n_{A(S,b)} + \frac{n_{A(SL)}}{2} \right) \cdot G_{m,A(S,b)} + \left( n_{B(S,b)} + \frac{n_{B(SL)}}{2} \right) \cdot G_{m,B(S,b)} + \\
& + \left( n_{A(L,b)} + \frac{n_{A(SL)}}{2} + n_{A(LG)} \right) \cdot G_{m,A(L,b)} + \left( n_{B(L,b)} + \frac{n_{B(SL)}}{2} + n_{B(LG)} \right) \cdot G_{m,B(L,b)} + \\
& + \left( n_{A(LG)} \cdot \omega_{A(LG)} + n_{B(LG)} \cdot \omega_{B(LG)} \right) \cdot \sigma_{LG} + \left( n_{A(SL)} \cdot \omega_{A(SL)} + n_{B(SL)} \cdot \omega_{B(SL)} \right) \cdot \sigma_{SL}
\end{aligned} \quad (5.42)$$

Két dolgot kell észrevennünk. Az egyik, hogy a határfelületi energiák előtti zárójelek a határfelületi fázisoknak megfelelő felületekkel egyenlők, másrészt a parciális Gibbs-energiák előtti zárójelekben kirajzolódnak az egyes fázisok anyagmennyiségei. A szilárd- és olvadékfázisokban lévő  $i$  komponensek teljes anyagmennyiségének ( $n_{i(\Phi)}$  [mol], ahol  $i = A, B$  és  $\Phi = S, L$ ) bevezetésével az egyenletet tovább egyszerűsíthetjük:

$$G = n_{A(S)} \cdot G_{m,A(S,b)} + n_{B(S)} \cdot G_{m,B(S,b)} + n_{A(L)} \cdot G_{m,A(L,b)} + n_{B(L)} \cdot G_{m,B(L,b)} + A_{LG} \cdot \sigma_{LG} + A_{SL} \cdot \sigma_{SL} \quad (5.43)$$

Kiemelve a szilárd- és az olvadékfázis teljes anyagmennyiségét ( $n_s$  és  $n_l$  [mol]) a rendszerünk totális Gibbs-energiája:

$$\begin{aligned}
G = & n_s \cdot \left( x_{A(S)} \cdot G_{m,A(S,b)} + x_{B(S)} \cdot G_{m,B(S,b)} \right) + n_l \cdot \left( x_{A(L)} \cdot G_{m,A(L,b)} + x_{B(L)} \cdot G_{m,B(L,b)} \right) + \\
& + A_{LG} \cdot \sigma_{LG} + A_{SL} \cdot \sigma_{SL}
\end{aligned} \quad (5.44)$$

Az  $x_{A(S)}$ ,  $x_{B(S)}$ ,  $x_{A(L)}$  és  $x_{B(L)}$  móltörtek kifejezhetők az (5.29) egyenletben szereplő független paraméterek segítségével:

$$x_{B(S)} = x_{B(S,b)} \cdot y_{S,b} + x_{B(SL)} \cdot \frac{y_{SL}}{2} \quad (5.45)$$

$$x_{B(L)} = x_{B(L,b)} \cdot y_{L,b} + x_{B(SL)} \cdot \frac{y_{SL}}{2} + x_{B(LG)} \cdot y_{LG} \quad (5.46)$$

$$x_{A(S)} = 1 - x_{B(S)} \quad (5.47)$$

$$x_{A(L)} = 1 - x_{B(L)} \quad (5.48)$$

Ebből a rendszer moláris Gibbs-energiáját megkapjuk a rendszerben lévő teljes anyagmennyiség elosztásával, és az előzőekben említett szilárd- és olvadékfázisok fázisarányainak felhasználásával:

$$\begin{aligned}
G = & y_S \cdot \left( x_{A(S)} \cdot G_{m,A(S,b)} + x_{B(S)} \cdot G_{m,B(S,b)} \right) + y_L \cdot \left( x_{A(L)} \cdot G_{m,A(L,b)} + x_{B(L)} \cdot G_{m,B(L,b)} \right) + \\
& + \frac{A_{LG}}{n} \cdot \sigma_{LG} + \frac{A_{SL}}{n} \cdot \sigma_{SL}
\end{aligned} \quad (5.49)$$

Használjuk fel a következő összefüggéseket:

$$\frac{A_{LG}}{n} = \frac{A_{LG}}{V} \cdot V_{m,S+L} = \frac{3}{r} \cdot V_{m,S+L} \quad (5.50)$$

$$\frac{A_{SL}}{n} = \frac{A_{LG} \cdot y_S^{2/3}}{V} \cdot V_{m,S+L} = \frac{3}{r} \cdot V_{m,S+L} \cdot y_S^{2/3} \quad (5.51)$$

Ezeket behelyettesítve az (5.49) egyenletbe:

$$G = y_S \cdot (x_{A(S)} \cdot G_{m,A(S,b)} + x_{B(S)} \cdot G_{m,B(S,b)}) + y_L \cdot (x_{A(L)} \cdot G_{m,A(L,b)} + x_{B(L)} \cdot G_{m,B(L,b)}) + \frac{3}{r} \cdot V_{m,S+L} \cdot (\sigma_{LG} + y_S^{2/3} \cdot \sigma_{SL}) \quad (5.52)$$

Innen is látszik, hogy makroszkopikus rendszer esetén ( $r \rightarrow \infty$ ) visszkapjuk a klasszikus egyenletet a kétkomponensű és kétfázisú rendszer moláris Gibbs-energiájára. A parciális moláris Gibbs-energiák egyenletrendszerének megoldása helyett matematikai szempontból érdekesebb az (5.52) totális Gibbs-energia függvényének minimumát megkeresni. Az (5.29) egyenletbe behelyettesíthetők az (5.30)-(5.32) kifejezések úgy, hogy a B komponens különböző móltörtjein kívül csak az  $y_S$  változó maradjon a fázisarányok közül. Az (5.35) és az (5.36) Butler-egyenletekből kiszámítható felületi móltörtök függnek a térfogati koncentrációktól, így az (5.29) egyenlet formálisan a következő implicit kifejezés lesz:

$$x_B = f(x_{B(L,b)}, x_{B(S,b)}, y_S) \quad (5.53)$$

Az (5.52) függvény minimumának a keresése mellett az (5.53) egyenletnek is ki kell elégülnie, azaz a problémánk egy feltételes szélsőérték-keresésnek felel meg.

### 5.2.2. Felületen olvadó komponensekből álló kétkomponensű fázisdiagramok

Ha a feltételes szélsőérték-keresést minden összetételnél és valamilyen hőmérséklettartományban kiszámítjuk, majd ábrázoljuk a hőmérséklet-átlagos molarány koordináta-rendszerben a fázisátalakulási pontokat, akkor megkapjuk a rendszer fázisdiagramját. Az előző példánál maradván legyen a rendszerünk kétkomponensű, mindkét komponens felületen olvadó és alkossanak ideális oldatot (azaz a kölcsönhatási energia a két fázis között legyen zérus) mind szilárd-, mind olvadékfázisban. Érdemes egy egyszerűbb modellen keresztül szemlélni az ilyen rendszerek viselkedését, azaz most hanyagoljuk el a moláris térfogatok és a határfelületi energiák hőmérsékletfüggését és a kölcsönhatási energiáktól is tekintsünk el. A számítás során felhasznált modellparaméterek és egyenletek a következők:

- moláris térfogatok:  $V_{m,A(s)}^0 = V_{m,B(s)}^0 = V_{m,A(l)}^0 = V_{m,B(l)}^0 \equiv V_m = 10 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- az A komponens határfelületi energiái:  $\sigma_{A(sg)}^0 = 1,2 \text{ J/m}^2$ ;  $\sigma_{A(lg)}^0 = 0,6 \text{ J/m}^2$ ;  $\sigma_{A(sl)}^0 = 0,3 \text{ J/m}^2$
- a B komponens határfelületi energiái:  $\sigma_{B(sg)}^0 = 0,96 \text{ J/m}^2$ ;  $\sigma_{B(lg)}^0 = 0,48 \text{ J/m}^2$ ;



$$\sigma_{B(sl)}^0 = 0,24 \text{ J/m}^2$$

- a tiszta komponensek olvadáspontjai:  $T_{m,A}^0 = 1500 \text{ K}$ ;  $T_{m,B}^0 = 1200 \text{ K}$
- az olvadást kísérő standard entrópiaváltozások:  $\Delta_m S_{m,A}^0 = \Delta_m S_{m,B}^0 = 20 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$
- a komponensek standard moláris Gibbs-energiái:
  - $G_{m,A(s)}^0 = 10000 \text{ J/mol}$ ;  $G_{m,B(s)}^0 = 0 \text{ J/mol}$ ;
  - $G_{m,A(l)}^0 = \Delta_m S_{m,A}^0 (T_{m,A}^0 - T) [\text{J/mol}]$ ;  $G_{m,B(l)}^0 = \Delta_m S_{m,B}^0 (T_{m,B}^0 - T) [\text{J/mol}]$
- a komponensek parciális Gibbs-energiái a szilárd- és olvadékfázisok térfogatában:
  - $G_{m,A(s)}^b = G_{m,A(s)}^0 + RT \ln(1 - x_{B(s)}^b) [\text{J/mol}]$ ;  $G_{m,B(s)}^b = G_{m,B(s)}^0 + RT \ln(x_{B(s)}^b) [\text{J/mol}]$ ;
  - $G_{m,A(l)}^b = G_{m,A(l)}^0 + RT \ln(1 - x_{B(l)}^b) [\text{J/mol}]$ ;  $G_{m,B(l)}^b = G_{m,B(l)}^0 + RT \ln(x_{B(l)}^b) [\text{J/mol}]$
- moláris felületek [76]:
  - $\omega_{A(sg)}^0 = \omega_{B(sg)}^0 \equiv \omega_{sg} = 1,09 \cdot V_m^{\frac{2}{3}} \cdot N_{Av}^{\frac{1}{3}} [\text{m}^2/\text{mol}]$ ;
  - $\omega_{A(sl)}^0 = \omega_{B(sl)}^0 \equiv \omega_{sl} = 1,045 \cdot V_m^{\frac{2}{3}} \cdot N_{Av}^{\frac{1}{3}} [\text{m}^2/\text{mol}]$ ;
  - $\omega_{A(lg)}^0 = \omega_{B(lg)}^0 \equiv \omega_{lg} = 1,00 \cdot V_m^{\frac{2}{3}} \cdot N_{Av}^{\frac{1}{3}} [\text{m}^2/\text{mol}]$
- a határfelületi energiák:
  - $\sigma_{A(sg)} = \sigma_{A(sg)}^0 - \frac{RT}{\omega_{sg}} \ln(1 - x_{B(s)}^b + K_{B(sg)} x_{B(s)}^b) [\text{J/m}^2]$ ;
  - $\sigma_{A(lg)} = \sigma_{A(lg)}^0 - \frac{RT}{\omega_{lg}} \ln(1 - x_{B(l)}^b + K_{B(lg)} x_{B(l)}^b) [\text{J/m}^2]$ ;
  - $\sigma_{A(sl)} = \sigma_{A(sl)}^0 - \frac{RT}{\omega_{sl}} \ln \left[ \sqrt{(1 - x_{B(s)}^b)(1 - x_{B(l)}^b)} + K_{B(sl)} \sqrt{x_{B(s)}^b x_{B(l)}^b} \right] [\text{J/m}^2]$
- a határfelületi energiák távolságfüggését és méretét leíró egyenlet (az (5.52) egyenlet utolsó zárójeles része):

$$\sigma_{lg} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r}{\xi}\right) \right] + y_s^{\frac{2}{3}} \sigma_{sl} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2ry_s^{\frac{1}{3}}}{\xi}\right) \right] +$$

$$\bullet \quad \sigma_{LG} + y_S^{2/3} \cdot \sigma_{SL} = + y_s^{\frac{1}{3}} \Delta\sigma \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2ry_s^{\frac{1}{3}}}{\xi}\right) \right] \exp\left(\frac{r\left(y_s^{\frac{1}{3}} - 1\right)}{\xi}\right) \quad [\text{J/m}^2]$$

$$\bullet \quad \Delta\sigma \equiv \sigma_{sg} - \sigma_{sl} - \sigma_{lg} \quad [\text{J/m}^2]$$

- a határfelületen lévő komponensek móltörtjei (a Butler-egyenletekből levezetve):

$$\bullet \quad x_{B(sg)} = \frac{x_{B(s)}^b K_{B(sg)}}{x_{B(s)}^b K_{B(sg)} + 1 - x_{B(s)}^b}$$

$$\bullet \quad x_{B(lg)} = \frac{x_{B(l)}^b K_{B(lg)}}{x_{B(l)}^b K_{B(lg)} + 1 - x_{B(l)}^b}$$

$$\bullet \quad x_{B(sl)} = \frac{\sqrt{x_{B(s)}^b x_{B(l)}^b} K_{B(sl)}}{\sqrt{x_{B(s)}^b x_{B(l)}^b} K_{B(sl)} + \sqrt{(1 - x_{B(s)}^b)(1 - x_{B(l)}^b)}}$$

- a B komponens szegregációs koefficiensei különböző határfelületeken:

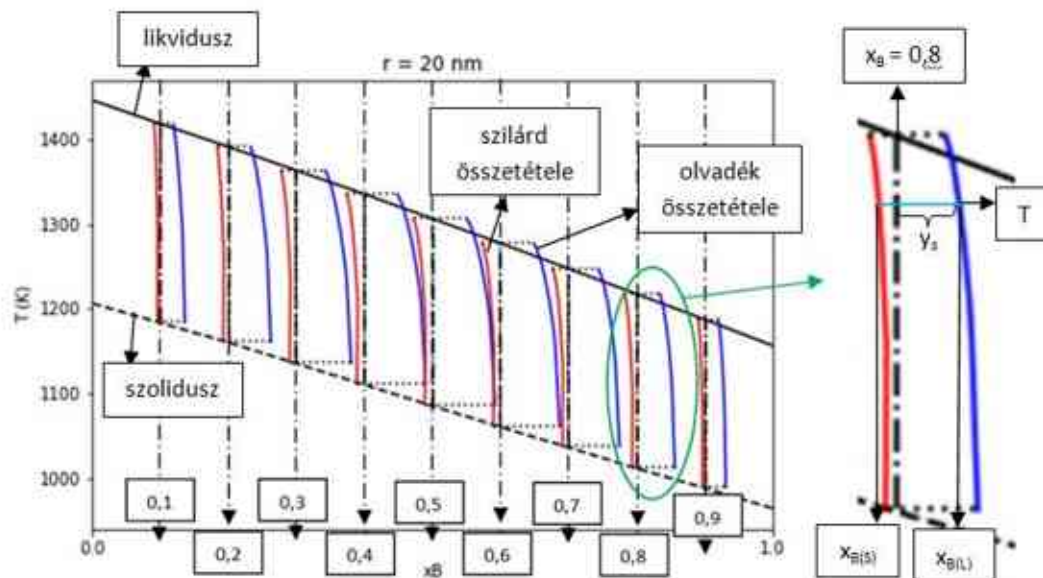
$$\bullet \quad K_{B(sg)} \equiv \exp\left(\omega_{sg} \frac{\sigma_{A(sg)}^0 - \sigma_{B(sg)}^0}{RT}\right)$$

$$\bullet \quad K_{B(lg)} \equiv \exp\left(\omega_{lg} \frac{\sigma_{A(lg)}^0 - \sigma_{B(lg)}^0}{RT}\right)$$

$$\bullet \quad K_{B(sl)} \equiv \exp\left(\omega_{sl} \frac{\sigma_{A(sl)}^0 - \sigma_{B(sl)}^0}{RT}\right)$$

Ezekhez még hozzá kell vennünk az (5.29)-(5.32) anyagegyenleteket és a minimalizálandó (5.52) függvényt. Látható, hogy a megoldandó feladat egy bonyolult többismeretlenes egyenletrendszer, amit analitikusan megoldani nem lehet, csak numerikusan. Ezen egyenletrendszer megoldására a Python nyelvben írt SciPy tudományos szoftvercsomagot használtam, aminek segítségével megírtam egy a nanoméretű rendszerek fázisdiagramjainak számítására alkalmas szoftvert (nano-CALPHAD, lásd melléklet). Az algoritmus röviden úgy épül fel, hogy adott térfogati  $x_B$  koncentráció mellett szobahőmérséklettől a likvidusz hőmérsékletig kiszámítjuk az egyensúlyi állapotot, azaz meghatározzuk az előző fejezetekben már említett egyensúlyt leíró paramétereket.

Nanoméretű rendszer esetén ( $r < 100$  nm) azt tapasztaljuk, hogy a likvidusz és a szolidusz görbék felhasadnak két-két újabb görbére (lásd 5.16. ábra).



5.16. ábra: Bal oldal: A fentiekben megadott rendszer nano-fázisdiagramja 20 nm sugarú rendszer esetén  $n \cdot 0,1$  átlagos móltörtként számolva ( $n$ : pozitív egész 1-től 9-ig). Jobb oldal: Az  $x_B = 0,8$  molarányú ötvözet fázisösszetételi görbéi. Függetlenes pontozott vonalak: az adott ötvözet átlagos molarányát jelző vonal; fekete vonal: likvidusz görbe; szaggatott vonal: felületi olvadási görbe; piros vonal: a szilárdfázis fázisösszetételi görbéje; kék vonal: az olvadékfázis fázisösszetételi görbéje; vízszintes pontvonal: a likvidusz és szolidusz hőmérsékletekhez tartozó konódák

Az egyik csoportja a vonalaknak azt mutatja meg, hogy milyen hőmérsékleten és összetételénél valósul meg fázisátalakulás, ezeket nevezhetjük fázisegyensúlyi görbéknek. A másik csoport ezzel szemben azt mutatja meg, hogy az egymással egyensúlyban lévő fázisoknak milyen az összetétele, ezeket nevezhetjük fázisösszetételi görbéknek. És itt jön be a konódának az átértelmezése nanoméretű rendszerek esetére. Összekötni két egymáshoz tartozó pontot csak a fázisösszetételi görbék között lehetséges (lásd 5.16. jobb oldali ábra világos kék vonala). Ez azt fogja megmutatni, hogy az adott összetételű ( $x_B$ ) nano-ötvözetben az adott hőmérsékleten ( $T$ ) milyen átlagos összetételű fázisok ( $x_{B(S)}$  és  $x_{B(L)}$ ) lesznek egymással egyensúlyban. Ha a nano-fázisdiagram ábrázolásakor a fázisösszetétel-diagramon a B komponens molarányát jelenítjük meg a szilárd- és az olvadékfázis teljes fázisában (azaz a fázistér fogat és megfelelő fázishatárfelület összegében), akkor azon számolható az

“emelőszabálynak” megfelelően fázisarány, ugyanis az (5.29) anyagmérleg-egyenletet helyett a következő is felírható:

$$x_B = y_L \cdot x_{B(L)} + (1 - y_L) \cdot x_{B(S)} \quad (5.54)$$

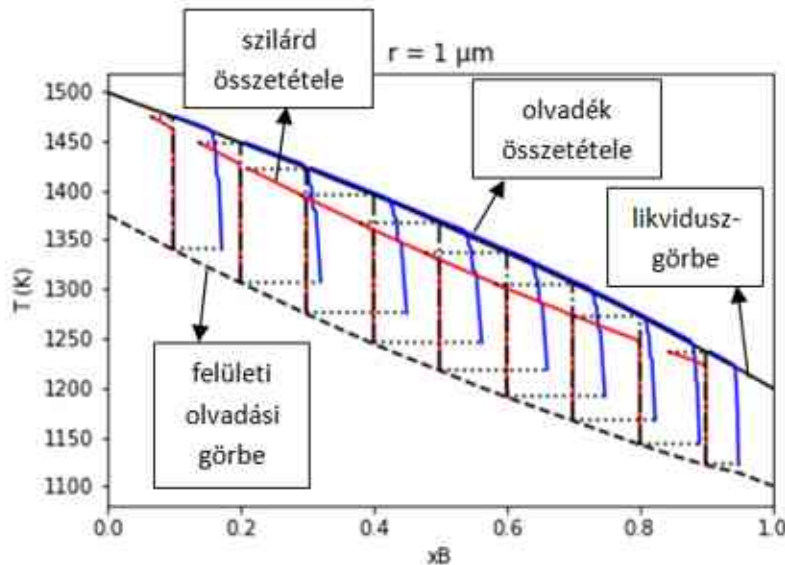
Ebből kifejezve az olvadékfázis fázisarányát, megkapjuk a jól ismert kifejezést az “emelőszabályra”:

$$y_L = \frac{x_B - x_{B(S)}}{x_{B(L)} - x_{B(S)}} \quad (5.55)$$

Ez alkalmazható a nano-fázisdiagramokra, ha a fázisok átlagos összetétele ( $x_{B(L)}$  és  $x_{B(S)}$ ) van megadva a diagramokon. Ha azonban az adott fázis térfogatának a fázisarányára vagyunk kíváncsiak, akkor az (5.37) egyenletet kell alkalmaznunk, de ehhez meg kell határoznunk a fázisok térfogati és felületi összetételét is.

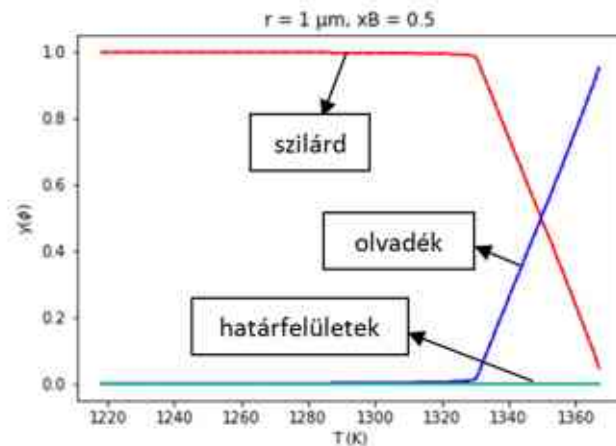
A különbség annyi a makroszkopikus diagramokhoz képest, hogy ebben az esetben a konódák használatához meg kell szerkeszteni minden vizsgálni kívánt átlagos összetételű ötvözet fázisösszetételi diagramját. Az azonos komponensekből álló, de különböző átlagos összetételű nanoméretű rendszerek esetén csak a fázisegyensúlyi görbék lesznek azonosak (lásd 5.16. ábra folytonos és szaggatott görbéi), viszont a fázisösszetételi görbék (lásd 5.16 ábra piros és kék görbéi) különbözni fognak. Ez utóbbi onnan is belátható, hogy az ötvözet átlagos összetételének változtatásával a szegregáció mértéke is változni fog az egyes fázisok esetén adott hőmérsékleten, tehát a fázisok átlagos összetétele ( $x_{B(S)}$  és  $x_{B(L)}$ ) még ekkor sem lesz állandó a makroszkopikus fázisdiagramokkal ellentétben.

Makroszkopikus és mikroméretű rendszerekben ezek a görbék egymásba simulnak (lásd 5.17. ábra).

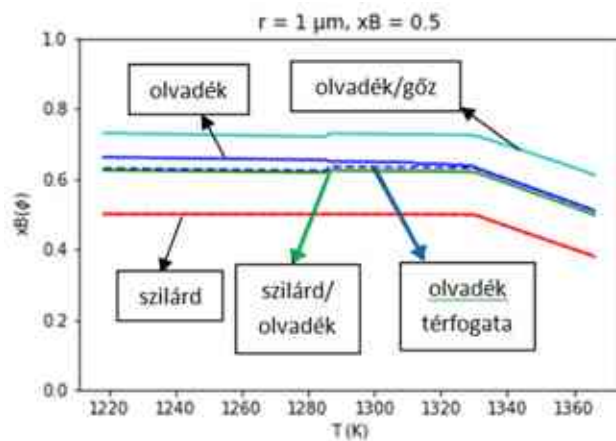


5.17. ábra: A modellrendszerünk fázisdiagramja  $1 \mu\text{m}$  sugarú rendszer esetén. A jelölések az 5.16. ábrán láthatókkal egyeznek meg

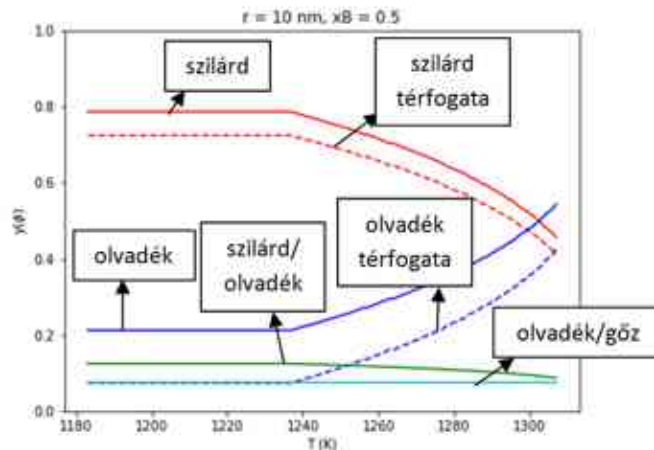
Azon makroszisztemeknél, ahol mindkét komponens felületen olvadó, a szolidusz görbe alatt megjelenik egy újabb görbe, ez a felületi olvadási görbe (lásd 5.17. ábra szaggatott görbéje). Amely hőmérsékleteken a fázisösszetételi görbék megtörnek, azok a hőmérsékleti pontok alkotják a szolidusz és a likvidusz görbéket (lásd 5.17. ábra piros és kék görbék). Az ábráról az is leolvasható, hogy a felületi olvadási hőmérséklet felett a szolidusz hőmérsékletig csak a felületi összetétel változik meg, afölött a likvidusz hőmérsékletig pedig már a fázisarány is. Ez a törés nanoméretű rendszereknél kevésbé szignifikáns, de ott is tetten érhető. Ebből az következik, hogy természet úgy próbálja csökkenteni a határfelületi energiáját kétkomponensű rendszerek esetén, hogy a hőmérséklet növelésével először határfelületi olvadás/fázisátalakulás/átrendeződés történik meg, majd a likvidusz hőmérsékletet elérve az olvadékfázis aránya növekszik a rendszer teljes átolvadásáig. Ez olvasható le az  $1 \mu\text{m}$ -es és a  $10 \text{ nm}$ -es sugarú rendszerek fázisösszetételi és fázisarány diagramjainak összevetéséből (5.18-5.21. ábrák).



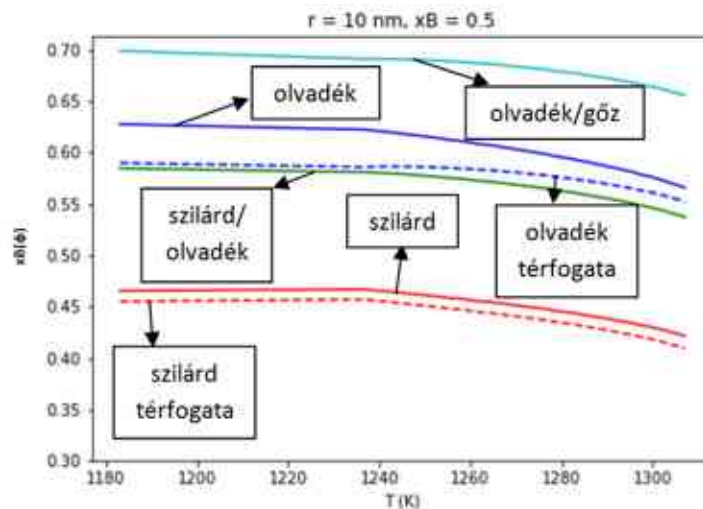
5.18. ábra: Az 1  $\mu\text{m}$ -es sugarú modellrendszer fázisarány diagramja ekvimoláris összetétel esetén különböző hőmérsékleten. Piros folytonos görbe: a szilárdfázis fázisaránya; kék görbe: az olvadékfázis fázisaránya; türkizkék görbe: a határfelületek fázisaránya



5.19. ábra: Az 1  $\mu\text{m}$ -es sugarú modellrendszer fázisösszetétel diagramja ekvimoláris összetétel esetén különböző hőmérsékleten. Piros folytonos görbe: a szilárdfázisban lévő B komponens molaránya; kék görbe: az olvadékfázisban lévő B komponens molaránya; kék szaggatott görbe: az olvadékfázis térfogatában lévő B komponens molaránya; zöld görbe: a szilárd/olvadék határfelületben lévő B komponens molaránya; türkizkék görbe: az olvadék/gőz határfelületben lévő B komponens molaránya



5.20. ábra: A 10 nm-es sugarú modellrendszer fázisarány diagramja ekvimoláris összetétel esetén különböző hőmérsékleten. Piros folytonos görbe: a szilárdfázis fázisaránya; piros szaggatott görbe: a térfogati szilárdfázis fázisaránya; kék görbe: az olvadékfázis fázisaránya; kék szaggatott görbe: az olvadékfázis térfogati fázisaránya; zöld görbe: a szilárd/olvadék határfelület fázisaránya; türkizkék görbe: az olvadék/gőz határfelület fázisaránya



5.21. ábra: A 10 nm-es sugarú modellrendszer fázisösszetétel diagramja ekvimoláris összetétel esetén különböző hőmérsékleten. Piros folytonos görbe: a szilárdfázisban lévő B komponens molaránya; piros szaggatott görbe: a szilárdfázis térfogatában lévő B komponens molaránya; kék görbe: az olvadékfázisban lévő B komponens molaránya; kék szaggatott görbe: az olvadékfázis térfogatában lévő B komponens molaránya; zöld görbe: a szilárd/olvadék határfelületben lévő B komponens molaránya; türkizkék görbe: az olvadék/gőz határfelületben lévő B komponens molaránya

Minőségi különbségeket vehetünk észre az 5.18. és az 5.20. ábra, valamint az 5.19. és az 5.21. ábra között. Az 5.18. ábrán a fázisarány diagramon  $x_B = 0,5$  összetétel mellett 1330 K-en megtörnek a vonalak, ami a szolidusz hőmérsékletet jelöli és nagyobb hőmérsékleteken a szilárdfázis fázisaránya csökken zérusig, az olvadékfázis fázisaránya viszont nő 1-ig. Ezzel szemben az 5.20. ábrán kisebb meredekséggel törnek meg a fázisarányvonalak a szolidusz hőmérsékletnél ( $\sim 1237$  K), valamint a szilárdfázis fázisaránya nem csökken le teljesen zérusig és az olvadékfázis fázisaránya sem nő 1-ig a likvidusz hőmérsékletet elérve. Ez annak köszönhető, hogy a nanoméretű fázisok teljes olvadása a szilárd belső fázis hirtelen olvadásával jár, amit azt már a korábban az 1.1. és az 5.1.4. alfejezetekben is leírtam. Az 5.19. és az 5.21. ábráról is hasonló következtetéseket lehet levonni a fázisösszetétel diagramok esetére.



## 6. Összefoglalás

*“Mondottam, ember: küzdj és bízva bízzál!”*

*- Madách Imre: Az ember tragédiája*

Disszertációmban a felületi olvadás hatását vizsgáltam a makroszkopikus és a nanoméretű rendszerek fázisegyensúlyára és fázisdiagramjára. Ez három nagyobb tématerületet ölelt fel.

Először a felületi olvadás modellezésével foglalkoztam, ahol bemutattam a tiszta ólom rendszeren keresztül, hogy a makroszkopikus és a nanoméretű rendszereken megfigyelhető felületi olvadás egyetlen termodinamikai modellből származtatható. Megmutattam, hogy a makroszkopikus ólom rendszer termodinamikai paramétereinek felhasználásával a nanoméretű ólom rendszerben mért kísérleti adatokra a termodinamikai modellekből származó függvények megfelelően illeszkednek.

Kiderült, hogy az irodalomban található egyik termodinamikai modell, amellyel a nanoméretű fázisokat lehet leírni, nem adta vissza a tiszta olvadékfázisra vonatkozó szükséges peremfeltételt, ezért azt módosítani kellett. Először egy egyszerű tag hozzáadásával egészítettem ki a megfelelő egyenletet e célból, később viszont az adhéziós kölcsönhatás figyelembevételével levezettem új egyenleteket a határfelületi energiák méret- és távolságfüggésére is abban az esetben, ha a határfelületek egymással koncentrikus gömbfelületeket alkotnak. Ehhez be kellett vezetnem új fogalmakat, mint például a különböző határfelületek közt indukált adhezív energiatöbblet távolságfüggése. Ezen modell segítségével levezettem egy kiterjesztett Tolman-egyenletet is, ami a határfelületi energiák méretfüggését adja meg.

Bebizonyítottam, hogy kétkomponensű fázisszétválással rendelkező rendszer esetén az egymással koherens határfelületekkel bíró és termodinamikailag egyensúlyban lévő fázisok határfelületei megegyeznek mind összetételi, mind a határfelületi energiák szempontjából. Ebből levezettem, hogy a kétkomponensű monotektikus rendszerekben az olvadékok egymást nem nedvesíthetik tökéletesen.

Végül az egy- és kétkomponensű fázisegyensúlyok és fázisdiagramok számításánál figyelembe vettem a felületi olvadást az előzőekben felsorolt új modellegyenletekkel együtt. Az egykomponensű, egy allotróp módosulattal és felületi olvadással rendelkező rendszerek esetén megállapítottam, hogy minőségileg új görbék jelennek meg a nyomás-hőmérséklet

fázisdiagramokon, ezek a felületi olvadási görbe és a forrás+szublimációs görbe, valamint ezek közös pontja a felületi hármaspont.

Kétkomponensű felületen olvadó makroszkopikus rendszerek hőmérséklet-összetétel fázisdiagramjain megmutattam, hogy létezie kell egy minőségileg új görbének, ami a felületi olvadás görbe. Szilárd oldatos fázisdiagramok esetén bemutattam, hogy a különböző átlagos összetételű ötvözetekre kiszámolt fázisösszetételi görbék közös burkológörbéi visszaadják a jól ismert likvidusz és szolidusz görbéket. Nano-fázisdiagramok esetén a szegregáció és a felületi olvadás miatt a konóda értelmezése más lesz, mint a makroszkopikus fázisdiagramoknál. Ebben az esetben két görbecsoportot kell megszerkesztenünk: az egyik a fázisegyensúlyi, másik a fázisösszetételi görbék. Konódát behúzni nano-fázisdiagramokon csak fázisösszetételi görbék között szabad. Ezzel kapcsolatban megmutattam, hogy az „emelőszabály” képlete más lesz nano-fázisdiagramok esetén a térfogati fázisokra, mint a makroszkopikus esetekben, ugyanis a határfelületek miatt új egyensúlyt leíró paramétereket kell figyelembe vennünk a CALPHAD-számítások során.

## 7. Új tudományos eredmények, tézisek

“Ama nemes harczot megharczoltam, futásomat elvégeztem, a hitet megtartottam.”

- Biblia, 2 Timóteus 4:7

A doktori disszertációmban leírt új eredményeimet az alábbi tézispontokban fogalmaztam meg.

**1. tézis:** Egy komponensből álló felületi olvadásra képes gömbszimmetrikus szilárd mag-olvadék héj struktúrával rendelkező fázisok egységnyi külső felületére vonatkoztatott totális Gibbs-energiájának leírására szolgáló egyszerűsített egyenlet

$$\frac{G_{i,s+l}}{A} = (1 - y) \cdot \frac{r}{3 \cdot V_{m,i}^0} \cdot \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) + \sigma_{i,l/g}^0 + y^{\frac{2}{3}} \cdot \left\{ \sigma_{i,s/l}^0 + \Delta \sigma_i^0 \cdot \exp \left[ \frac{r}{\xi} \left( y^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \right] \right\}$$

amely estén feltételezzük, hogy

- a szilárd- és az olvadékfázis moláris térfogata egymással megegyezik és nem függ az állapothatározóktól (nyomás és hőmérséklet),
- a tiszta  $i$  komponensekből álló standard szilárdfázis moláris Gibbs-energiája zérus,
- a tiszta  $i$  komponens olvadását kísérő standard moláris Gibbs-energia változás jól közelíthető az alábbi egyenlettel:

$$\Delta_m G_{m,i}^0 = \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T)$$

- és ami kielégíti a szükséges peremfeltételeket is.

Jelölések:

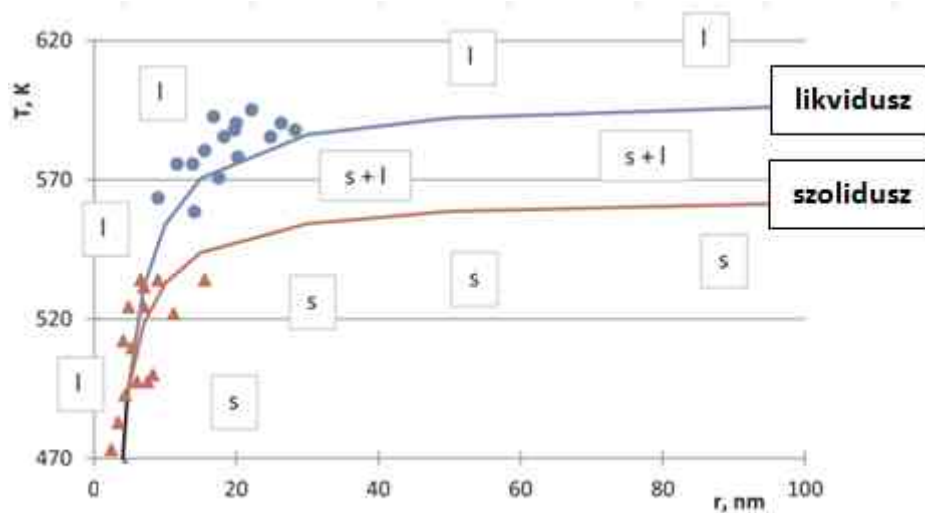
- $G_{i,s+l}$ : az  $i$  komponensből álló szilárd mag-olvadék héj struktúra totális Gibbs-energiája, J
- $A$ : a szilárd mag-olvadék héj struktúra külső felülete,  $m^2$
- $y$ : a szilárdfázis fázisaránya
- $r$ : a szilárd mag-olvadék héj struktúra sugara, m
- $V_{m,i}^0$ : a tiszta  $i$  komponens standard moláris térfogata,  $m^3/mol$
- $\Delta_m S_{m,i}^0$ : a tiszta  $i$  komponens olvadását kísérő standard moláris entrópiaváltozás, J/molK
- $T_{m,i}^0$ : a tiszta  $i$  komponens standard olvadáspontja, K
- $T$ : a vizsgált hőmérséklet, K

- $\sigma_{i,l/g}^0$ : a tiszta  $i$  komponensből álló olvadék standard felületi feszültsége,  $\text{J/m}^2$
- $\sigma_{i,s/g}^0$ : a tiszta  $i$  komponensből álló szilárdfázis standard felületi energiája,  $\text{J/m}^2$
- $\sigma_{i,s/l}^0$ : a tiszta  $i$  komponens standard szilárd/olvadék határfelületi energiája,  $\text{J/m}^2$
- $\Delta\sigma_i^0$ : a tiszta  $i$  komponensből álló határfelületek szétterülési koefficiense (Hamaker-állandó):

$$\Delta\sigma_i^0 = \sigma_{i,s/g}^0 - \sigma_{i,s/l}^0 - \sigma_{i,l/g}^0, \text{ J/m}^2$$

- $\xi$ : a szilárd/olvadék és olvadék/gőz felületek közti kölcsönhatás hossza, m

**2. tézis:** Az egykomponensű, nanoméretű, gömb alakú ólom fázis hőmérséklet-fázissugar fázisdiagramját mutatja a T.1. ábra atmoszférikus nyomáson, ahol a számításhoz szükséges paramétereket és egyenleteket a 3. fejezet tartalmazza.



T.1. ábra: A tiszta ólom egykomponensű hőmérséklet-fázissugar nano-fázisdiagramja atmoszférikus nyomáson [2]. Kék görbe: likvidusz görbe, piros görbe: szolidusz görbe, fekete görbe (lásd bal alsó sarok): olvadási görbe. Kék és piros pontok: kísérleti adatok a [153] hivatkozásból

**3. tézis:** A határfelületi energiák távolság- és méretfüggésével kapcsolatban az alábbi téziseket fogalmaztam meg:

**3a tézis:** Vegyünk két határfelületet (szilárd/olvadék és olvadék/gőz), amelyek egymással kölcsönhatnak az adhéziós erő által. Ekkor a szilárd/olvadék határfelület egységnyi felülete által az olvadék/gőz határfelület egy pontjára indukált adhezív energiatöbblet távolságfüggése:

$$F_{lg}^{sl}(\rho) = \frac{p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0}{2\pi \cdot \xi} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\rho}{\xi}\right)}{2\pi \cdot \rho}$$

Ehhez hasonlóan bevezethető az olvadék/gőz határfelület egységnyi felülete által a szilárd/olvadék határfelület egy pontjára indukált adhezív energiatöbblet távolságfüggése is:

$$F_{sl}^{lg}(\rho) = \frac{(1-p) \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{sl}^0}{2\pi \cdot \xi} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\rho}{\xi}\right)}{2\pi \cdot \rho}$$

ahol:

- $\rho$ : a két határfelület egy-egy infinitezimális darabja közti távolság, m
- $\sigma_{\Phi\Psi}^0$ : a  $\Phi\Psi$  ( $= lg, sl, sg$ ) síkok határfelületi energiái,  $J/m^2$
- $p$ : határfelületi paraméter, 0 és 1 közötti szám
- $\xi$ : a szilárd/olvadék és olvadék/gőz felületek közti kölcsönhatás hossza, m.

**3b tézis:** Egy  $r$  (m) sugarú fázis határfelületi energiájának ( $\sigma_{\Phi\Psi}$ ,  $J/m^2$ ) méretfüggését leíró új egyenlet (kiterjesztett Tolman-egyenlet):

$$\sigma_{\Phi\Psi} = \sigma_{\Phi\Psi}^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2 \cdot r}{\xi}\right) \right]$$

ahol:

- $\sigma_{\Phi\Psi}^0$ : a  $\Phi\Psi$  sík határfelületi energiája,  $J/m^2$
- $\xi$ : a  $\Phi\Psi$  felület kölcsönhatásának hossza, m.

**3c tézis:** Egy gömbszimmetrikus  $r_s$  (m) sugarú szilárd mag-olvadék héj struktúrával rendelkező fázis felületi feszültsége ( $\sigma_{lg}$ ,  $J/m^2$ ) a szilárd/olvadék határfelülettől mért  $d$  (m) távolságának a függvényében:

$$\sigma_{lg} = \sigma_{lg}^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2(r_s + d)}{\xi}\right) \right] + \frac{r_s}{r_s + d} (p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0) \left[ \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) - \exp\left(-\frac{2r_s + d}{\xi}\right) \right]$$

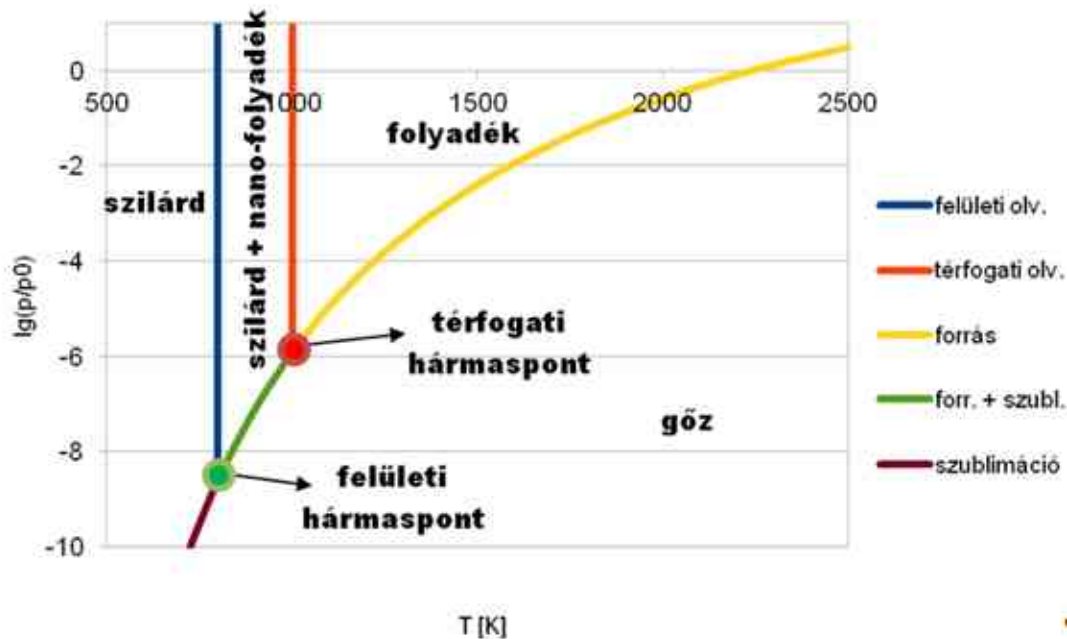
Hasonlóan levezethető egy gömbszimmetrikus  $r_s$  sugarú szilárd mag-olvadék héj struktúrával rendelkező fázis szilárd/olvadék határfelületi energiája ( $\sigma_{sl}$ , J/m<sup>2</sup>) az olvadék/gőz határfelülettől mért  $d$  távolságának a függvényében:

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sl}^0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r_s}{\xi}\right) \right] + \frac{r_s + d}{r_s} \left( (1-p) \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{sl}^0 \right) \left[ \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) - \exp\left(-\frac{2r_s + d}{\xi}\right) \right]$$

ahol:

- $\sigma_{\Phi\Psi}^0$ : a  $\Phi\Psi$  ( $= lg, sl, sg$ ) síkok határfelületi energiái, J/m<sup>2</sup>
- $p$ : határfelületi paraméter, 0 és 1 közötti szám
- $\xi$ : a szilárd/olvadék és olvadék/gőz felületek közti kölcsönhatás hossza, m.

**4. tézis:** A makroszkopikus méretű rendszerben lévő felületi olvadásra képes komponensek egykomponensű nyomás-hőmérséklet fázisdiagramjára a következő megállapításokat teszem:



T.2. ábra: Egy felületi olvadásra képes és szilárdfázisban egy allotróp módosulattal rendelkező komponens nyomás-hőmérséklet fázisdiagramja

**4a tézis:** Egykomponensű felületi olvadásra képes és szilárdfázisban egyetlen allotróp módosulattal rendelkező rendszer nyomás-hőmérséklet fázisdiagramján megjelenik egy olyan görbe, ami megmutatja, hogy adott nyomás esetén milyen hőmérsékleten kezdődik a szilárdfázis felületi olvadása, amelyet felületi olvadási görbének nevezünk (lásd T.2. ábra kék görbéje).

**4b tézis:** A felületi olvadási görbe és a szublimációs görbe metszéspontja egy új hármaspontot jelöl ki, amelyet felületi hármaspontnak nevezünk, ami megmutatja, hogy mi az a nyomás és hőmérsékleti érték, ahol a szilárdfázis, a szilárdfázis felületén lévő fizikailag lehetséges legvékonyabb olvadék réteg és a gőzfázis egymással termodinamikailag egyensúlyban van (lásd T.2. ábra zöld pontja). Emiatt az eddig irodalomban jól ismert hármaspontot a felületi olvadásra hajlamos komponensek nyomás-hőmérséklet fázisdiagramjain javasolt átnevezni térfogati hármaspontra, ahol a három térfogati fázis (szilárd, olvadék, gőz) tart egymással termodinamikailag egyensúlyt.

**4c tézis:** A felületi és térfogati hármaspont között lévő görbén a szilárdfázis, a szilárdfázison lévő vékony olvadékréteg és a gőzfázis egymással termodinamikailag egyensúlyban van, azaz ezen görbétől kisebb nyomás- és/vagy nagyobb hőmérsékleti értékeken a szilárdfázis szublimációja és az olvadékréteg forrása egyszerre megy végbe (lásd T.2. ábra zöld görbéje).

**5. tézis:** Többfázisú kétkomponensű rendszerek határfelületi energiáival kapcsolatban az alábbi új téziseket állítottam fel:

**5a tézis:** Kétkomponensű, heterogén többfázisú, térfogatában termodinamikailag egyensúlyi rendszerben lévő egymással koherens fázisok határfelületi energiái ( $\sigma_{\alpha/g}$  és  $\sigma_{\beta/g}$ , J/m<sup>2</sup>), valamint határfelületi összetételei ( $x_{B(\alpha/g)}$  és  $x_{B(\beta/g)}$ ) minden határfelületen egymással egyenlők, azaz:

$$\sigma_{\alpha/g} = \sigma_{\beta/g} \equiv \sigma$$

$$x_{B(\alpha/g)} = x_{B(\beta/g)} \equiv x_{B,s}$$

**5b tézis:** Kétkomponensű, heterogén többfázisú, térfogatában termodinamikailag egyensúlyi rendszerekben az olvadék1/olvadék2 koherens fázishatár-energia ( $\sigma_{l1/l2}$ , J/m<sup>2</sup>) zárt alakú kifejezése a legegyszerűbb reguláris oldatmodell esetén, azaz ha még azt is feltételezzük, hogy a két komponens parciális moláris felületei egymással megegyeznek ( $\omega_{A(l1/l2)} = \omega_{B(l1/l2)} \equiv \omega_{l1/l2}$ , m<sup>2</sup>/mol):

$$\sigma_{l1/l2} = \frac{L_{0(l)}}{\omega_{l1/l2}} \cdot \left[ x_{B(l),b} \cdot (1 - x_{B(l),b}) - \frac{1}{4} + \frac{1 - 2 \cdot x_{B(l),b}}{\ln\left(\frac{x_{B(l),b}}{1-x_{B(l),b}}\right)} \cdot \ln\left(2 \cdot \sqrt{x_{B(l),b} \cdot (1 - x_{B(l),b})}\right) \right]$$

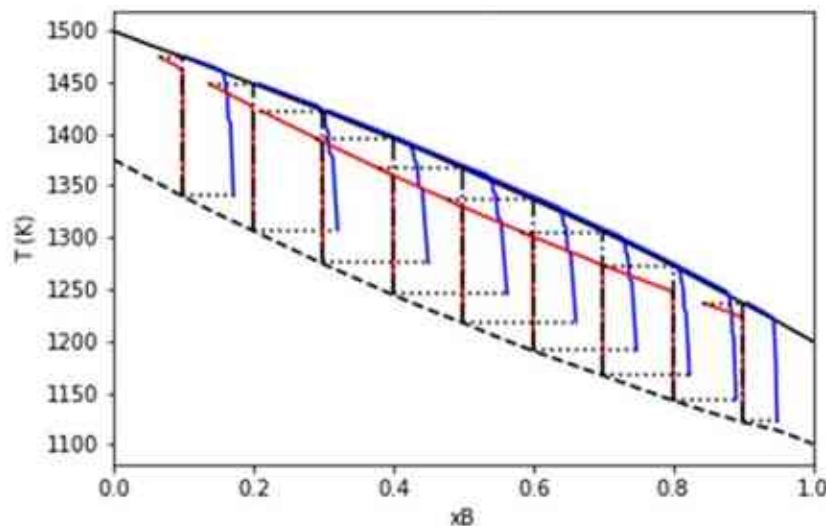
ahol  $L_{0(l)}$  (J/mol) a komponensek közti kölcsönhatási energia az olvadékban;  $x_{B(l),b}$  a B komponens térfogati móltörtje az olvadékban.

**5c tézis:** Kétkomponensű, heterogén többfázisú olvadék rendszerek estén az egymással termodinamikailag egyensúlyban lévő olvadékfázisok egymást nem nedvesítik tökéletesen, ugyanis ebben a rendszerben a határfelületek szétterülési koefficiensének (Hamaker-konstans:  $\Delta\sigma$ ,  $\text{J/m}^2$ ) értéke negatív:

$$\Delta\sigma \equiv \sigma_{l1/g} - \sigma_{l2/g} - \sigma_{l1/l2} = -\sigma_{l1/l2} < 0$$

ahol  $\sigma_{\Phi/g}$  ( $\text{J/m}^2$ ) a  $\Phi$  ( $= l1, l2$ ) olvadékfázis felületi feszültsége,  $\sigma_{l1/l2}$  ( $\text{J/m}^2$ ) az  $l1$  és  $l2$  olvadékok közti fázishatár-energia.

**6. tézis:** A felületi olvadással bíró komponensekből álló makroszkopikus kétkomponensű fázisdiagramokkal kapcsolatban megfogalmazott tudományos állításaim:



T.3. ábra: Egy felületi olvadással bíró komponensekből álló makroszkopikus kétkomponensű rendszer hőmérséklet-átlagos molarány fázisdiagramja

**6a. tézis:** Mindkét komponensében felületen olvadó binér szilárd oldatos makroszkopikus méretű rendszerek hőmérséklet-összetétel fázisdiagramján a szilárdusgörbét a szilárdfázisra vonatkozó fázisösszetételi görbék simulógörbéje alkotja (lásd T.3. ábra piros görbéi), míg a likviduszgörbét az olvadékfázisra vonatkozó fázisösszetételi görbék simulógörbéje (lásd T.3. ábra kék görbéi).

**6b. tézis:** Mindkét komponensében felületen olvadó binér szilárd oldatos makroszkopikus méretű rendszerek hőmérséklet-összetétel fázisdiagramján a szilárdusgörbe alatt megjelenik egy újabb görbe, ez a felületi olvadási görbe, ami megmutatja, hogy az adott



összetételű ötvözet mekkora hőmérsékleten kezd el olvadni a felületén (lásd T.3. ábra szaggatott görbéje).

**7. tézis:** Nanoméretű rendszerek fázisdiagramjain is értelmezhető a konóda és az „emelőszabály”, ha a fázisdiagramokon az egymással egyensúlyban lévő szilárd- és olvadékfázisokban lévő B komponens átlagos molaránya ( $x_{B(S)}$  és  $x_{B(L)}$ ) van megadva. Ekkor adott átlagos B molarányú ötvözethez ( $x_B$ ) adott hőmérsékleten ( $T$ ) kiszámolható az olvadék fázisaránya ( $y_L$ ) a klasszikus „emelőszabály” segítségével (lásd T.4. ábra jobb oldala):

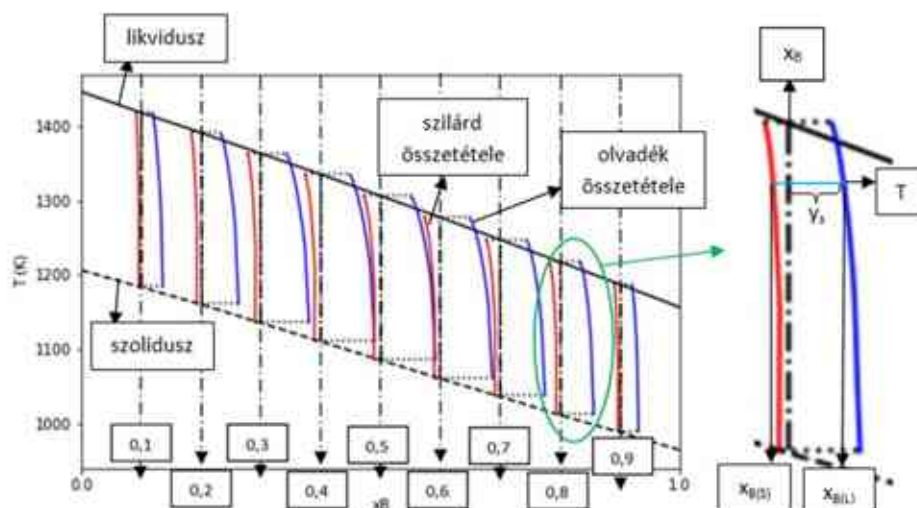
$$y_L = \frac{x_B - x_{B(S)}}{x_{B(L)} - x_{B(S)}}$$

A konóda csak adott átlagos összetételű ötvözethez tartozó szilárd- és olvadékfázisok fázisösszetételi görbéi közé húzható be (lásd T.4. ábra piros és kék görbéi), de a fázisegyensúlyi görbék közé nem (lásd T.4. bal oldali ábra szolidusz- és likviduszgörbéje).

Ha azonban az olvadék térfogati fázisarányát ( $y_{L,b}$ ) akarjuk kiszámolni, akkor a következő képletet kell alkalmaznunk:

$$y_{L,b} = \frac{x_B - x_{B(S,b)}}{x_{B(L,b)} - x_{B(S,b)}} - \frac{x_{B(S/L)} - x_{B(S,b)}}{x_{B(L,b)} - x_{B(S,b)}} - \frac{x_{B(L/G)} - x_{B(S,b)}}{x_{B(L,b)} - x_{B(S,b)}}$$

ahol  $x_{B(S,b)}$  és  $x_{B(L,b)}$  a szilárd és az olvadékfázis térfogatában található B komponens molaránya,  $x_{B(S/L)}$  és  $x_{B(L/G)}$  a szilárd/olvadék és az olvadék/gőz határfelületben lévő B komponens molaránya.



T.4. ábra: Egy nanoméretű rendszer fázisdiagramja (bal oldal) és egy adott átlagos összetételű ötvözet fázisösszetételi görbéi adott T hőmérsékleten konódával (világoskék szakasz) (jobb oldal)

## **8. Tudományos eredmények hasznosulása**

*„A képzelet sokkal fontosabb, mint a tudás.  
A tudás véges. A képzelet felöleli az egész világot.”  
- Albert Einstein*

Mint már azt a bevezetőben említettem, egy anyagmérnök eszköztárában a fázisdiagramoknak az ismerete elengedhetetlenül fontos az anyagok tervezésében. Habár egy egyszerű kétalkotós fázisdiagram csak néhány vonalból áll, mégis rengeteg információt lehet róla olvasni. A világ fejlődésének egyik fő irányvonala minél több információ tárolása és megjelenítése minél kisebb helyen. Ez tehát az anyagmérnöki tervezéseknél vagy kutatásoknál például a fázisdiagramokra igaz is. A fázisdiagramok még több görbével való „feldíszítése” tehát az anyagtudomány érdeke, hogy minél több tulajdonságot le lehessen olvasni például egy adott ötvözet „anyagterképéről”. Minél több az információ, annál több a tudás az adott anyagról, annál jobb lesz a tervezés. Fő célom tehát az anyagtudomány, ezen belül is a nanotudomány és a határfelületi jelenségek tudományának fejlesztése.

A felületi olvadás és a fázisdiagramok közös „termékének” sok hasznosítása lehetséges. Ennek alkalmazása lehet például a szinterelés és koaleszcencia folyamatának pontosabb megértése és leírása [156-159], a nano-multirétegek tervezése és fejlesztése [160-162], nanoméretű szemcsék előállítása és termodinamikai tulajdonságainak megismerése [163-165], valamint katalizátorok tervezése [166-168].

## *Summary*

*“I tried so hard and got so far  
But in the end it doesn't even matter.”  
- Linkin' Park: In The End*

In my dissertation, I investigated the effect of surface melting on the phase equilibrium and phase diagram of macroscopic and nanoscale systems. This covered three major subjects.

First, I dealt with the modeling of surface melting, where I demonstrated through the pure lead system that the surface melting observed on macroscopic and nanoscale systems can be derived from a single thermodynamic model. I showed that using the thermodynamic parameters of the macroscopic lead system by the functions derived from thermodynamic models fit the experimental data measured in the nanoscale lead system properly.

It turned out that one of the thermodynamic models found in the literature, which can be used to describe the nanoscale phases, did not return the necessary boundary condition for the pure melt phase, so it had to be modified. First, I added a simple term to the appropriate equation for this purpose, but later, taking into account the adhesion interaction, I derived new equations for the size and distance dependence of the interfacial energies in the case that the interfaces form concentric spherical surfaces. For this, I had to introduce new concepts, such as the distance dependence of the excess adhesive energy induced between different interfaces. With the help of this model, I also derived a new type of Tolman equation, which gives the size dependence of the interfacial energies.

I proved that in the case of a binary system with a phase separation, the interfaces of phases with mutually coherent interfaces and in thermodynamic equilibrium are identical in terms of both composition and interface energies. I deduced from this that in binary monotectic systems, the melts cannot wet each other.

Finally, when calculating the one- and two-component phase equilibria and phase diagrams, I took into account surface melting together with the new model equations listed above. In the case of single-component systems with an allotropic modification and surface melting, I found that qualitatively new curves appear on the pressure-temperature phase diagrams, these are the surface melting curve and the boiling+sublimation curve, and their common point is the surface triple point.

In the temperature-composition phase diagrams of a binary surface-melting macroscopic systems, I showed that a qualitatively new curve must exist, which is the surface melting curve. In the case of solid solution phase diagrams, I showed that the common envelope curves of the phase composition curves calculated for alloys with different average compositions reproduce the well-known liquidus and solidus curves. In the case of nano-phase diagrams, due to segregation and surface melting, the interpretation of the conode will be different than in the case of macroscopic phase diagrams. In this case, we have to construct two groups of curves: one is the phase equilibrium curve, the other is the phase composition curve. It is only allowed to insert a tie-line on nano-phase diagrams between phase composition curves. In this regard, I showed that the formula of the "lifting rule" will be different for the bulk phases in the case of nano-phase diagrams than in the macroscopic cases, because due to the interfaces, we have to take into account parameters describing a new equilibrium during the CALPHAD calculations.

## ***Köszönetnyilvánítás***

*“Jól csak a szívével lát az ember. Ami igazán lényeges, az a szemnek láthatatlan.”*

*- Antoine de Saint-Exupéry: A kis herceg*

Ezen disszertációm elkészítéséhez szeretném köszönetemet kifejezni tanáraink, barátaim és szüleim felé, akik szakmailag és lelkiileg támogattak engem eddigi tudományos utam során.

Elsősorban szeretném megköszönni minden eddigi tanáromnak, aki engem tanított valamilyen formában itt a Miskolci Egyetem (akkor még) Műszaki Anyagtudományi Karán BSc-s koromtól a PhD-s időszakomig, mivel hiszem azt, hogy minden általuk átadott kis tudásmorzskával gazdagabb lettem.

Szeretném megköszönni **Dr. Szőri Milánnak** a bírálói megjegyzéseit és gondolatait, aki minden félévben fáradozott, hogy elolvassa a kutatószemináriumi dolgozataimat, és ellátott jó tanácsokkal, amiket próbáltam beépíteni később a további dolgozataimba és a disszertációmba is.

Hálás köszönettel tartozok **Kissné Dr. Svéda Máriának**, aki minden kutatószemináriumi dolgozatommal kapcsolatos adminisztratív feladatomban a segítségemre volt.

Nagyon hálás vagyok mentoromnak, **Dr. Kaptay Györgynek**, aki nemcsak az Anyagegyensúlyok, Határfelületi jelenségek és a Nano-jelenségek tárgyakból adta át nekem a tudását lassan 13 éve folyamatosan, hanem megtanított arra is, hogyan fejlesszük a tudományt, azaz merjünk régi falakat ledönteni és új kapukat nyitni a tudomány fellegvárában még akkor is, ha az sokaknak ellentmondásos lehet az eddigi megszokott tételek vagy szabályok miatt.

Köszönet illeti az összes barátomnak, aki mindvégig kitartottak mellettem, valamint szakmailag és lelkiileg is támogattak. Külön kiemelném **Korózs Józsefet**, akit gyerekkora óta ismerek, és minden együtt töltött percben és órában egymás gondolatait megosztva műveltük a tudományt és olyan ötleteket adtunk egymásnak, melyek szakmai előrehaladásunkat szolgálták. Köszönöm **Koics Dánielnek**, akit gimnáziumi kora óta ismerek és akivel szintén sokat beszélgettünk a tudományról, valamint a nano-CALPHAD szoftver egy kódrészletében is segített nekem algoritmust fejleszteni. Köszönöm **Koics Marcellnek**, aki a számítógépem hardveres részében nyújtott nagy segítséget. Köszönöm **Buzás Bettinának**, aki a

disszertációmban található egyes nyelvtani hibáira hívta fel a figyelmet, és aki forszírozott a doktorim megírásában.

Köszönöm szüleimnek **Véghné Szabó Évának** és **Végh Ádám**nak, hogy mindvégig mellettem álltak a nehéz időkben is, és mindvégig támogattak az eddigi utamon.

### *A új tudományos eredményekhez kapcsolódó saját publikációk*

A. Vegh, G. Kaptay, „Modelling surface melting of macro-crystals and melting of nano-crystals for the case of perfectly wetting liquids in one-component systems using lead as an example.”, *Calphad (Q1)*, 63 (2018): 37-50., doi: 10.1016/j.calphad.2018.08.007

A. Vegh, G. Kaptay, „Calculation of Phase Diagrams for One Component Macroand Nano-systems Taking into Account the Effect of Surface Melting” In: CALPHAD XLVIII Conference (2019) p. 83 Paper: O64, (long oral)

A. Vegh, G. Kaptay: „The effect of surfaces and interfaces on phase diagrams in metallic systems: surface melting.” 9th International e-Conference on High Temperature Capillarity, online (miskolci szervezés), 2020. június 22-25, (short oral)

A. Vegh, J. Korozs, and G. Kaptay. "Extension of the Gibbs–Duhem Equation to the Partial Molar Surface Thermodynamic Properties of Solutions." *Langmuir (Q1)* 38.16 (2022): 4906-4912., doi: 10.1021/acs.langmuir.2c00229

## *Irodalomjegyzék*

- [1] Kaptay, George. Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions. *Journal of Materials Science* 47.24 (2012): 8320-8335.
- [2] A. Vegh, G. Kaptay, Modelling surface melting of macro-crystals and melting of nano-crystals for the case of perfectly wetting liquids in one-component systems using lead as an example, *Calphad*, 63 (2018) 37-50.
- [3] Tartaglino, U., et al. "Melting and nonmelting of solid surfaces and nanosystems." *Physics Reports* 411.5 (2005): 291-321
- [4] Faraday, Michael, Faraday's Diary. vol. IV. London, England: Bell and Sons. p. 79 (September 8, 1842).
- [5] Colbeck, Samuel C. „Pressure melting of ice skating.” *American Journal of Physics* 63.10 (1995): 888-890.
- [6] Slater, Ben, and Angelos Michaelides. „Surface premelting of water ice.” *Nature Reviews Chemistry* 3.3 (2019): 172-188.
- [7] Thiévenaz, Virgile, Christophe Jossierand, and Thomas Séon. „Retraction and freezing of a water film on ice.” *Physical Review Fluids* 5.4 (2020): 041601.
- [8] Luengo-Márquez, Juan, Fernando Izquierdo-Ruiz, and Luis G. MacDowell. „Intermolecular forces at ice and water interfaces: Premelting, surface freezing, and regelation.” *The Journal of Chemical Physics* 157.4 (2022): 044704.
- [9] Li, Yimin, and Gabor A. Somorjai. „Surface premelting of ice.” *The Journal of Physical Chemistry C* 111.27 (2007): 9631-9637.
- [10] J.W.M. Frenken, J.F. van de Veen, Observation of surface melting, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 134–137.
- [11] Pluis, B., et al. "Crystal-face dependence of surface melting." *Physical Review Letters* 59.23 (1987): 2678.
- [12] Pluis, B., D. Frenkel, and J. F. Van der Veen. „Surface-induced melting and freezing II. A semi-empirical Landau-type model.” *Surface science* 239.3 (1990): 282-300.
- [13] Van Pinxteren, H. M., and J. W. M. Frenken. "Incomplete melting of Pb (001) and vicinal surfaces." *Surface science* 275.3 (1992): 383-394.
- [14] Van der Gon, AW Denier, et al. "Melting of Al surfaces." *Surface Science* 227.1-2 (1990): 143-149.
- [15] Pavlovska, A., et al. "Thermal disordering of the Al (110) surface." *Surface science* 278.3 (1992): 303-316.



- [16] Wang, L., et al. "Second yield via dislocation-induced premelting in copper." *Physical Review B* 93.17 (2016): 174106.
- [17] Barnett, R. N., and Uzi Landman. "Surface premelting of Cu (110)." *Physical Review B* 44.7 (1991): 3226.
- [18] Hakkinen, H., and Uzi Landman. „Superheating, melting, and annealing of copper surfaces.” *Physical review letters* 71.7 (1993): 1023.
- [19] Jayanthi, C. S., Tosatti, and L. Pieronero. „Surface melting of copper.” *Physical Review B* 31.6 (1985): 3456.
- [20] Hoss, A., et al. "Roughening and melting of Au (110) surfaces." *Physical Review B* 45.15 (1992): 8714.
- [21] Carnevali, P., F. Ercolessi, and E. Tosatti. "Melting and nonmelting behavior of the Au (111) surface." *Physical Review B* 36.12 (1987): 6701.
- [22] Bilalbegović, G., and E. Tosatti. "Incomplete melting of the Au (100) surface." *Physical Review B* 48.15 (1993): 11240.
- [23] Cao, Yijian, and Edward Conrad. "Anomalous thermal expansion of Ni (001)." *Physical review letters* 65.22 (1990): 2808.
- [24] Song, H., et al. "A molecular dynamics simulation of (1 1 0) surface premelting in Ni." *Scripta Materialia* 63.1 (2010): 128-131.
- [25] Oliver, P. M., G. W. Watson, and S. C. Parker. "Molecular-dynamics simulations of nickel oxide surfaces." *Physical Review B* 52.7 (1995): 5323.
- [26] Hibino, H., et al. "Disordering of Si (111) at high temperatures." *Physical Review B* 58.19 (1998): 12587.
- [27] Gunnella, Roberto, et al. "Depth profiling of melting and metallization in Si (111) and Si (001) surfaces." *Physical Review Letters* 107.16 (2011): 166103.
- [28] Zhang, S. L., et al. "The study of melting stage of bulk silicon using molecular dynamics simulation." *Physica B: Condensed Matter* 406.13 (2011): 2637-2641.
- [29] Kimura, Masao, and Atsushi Ikari. "In situ observation of Si (001) surface in He atmosphere at high temperatures near the bulk melting temperature." *Journal of Applied Physics* 89.4 (2001): 2138-2145.
- [30] Georgiev, N., A. Pavlovska, and E. Bauer. "Surface disordering without surface roughening." *Physical Review B* 52.4 (1995): 2878.
- [31] Molenbroek, A. M., G. Ter Horst, and J. W. M. Frenken. "Difference in surface melting between indium (110) and (011)." *Surface Science* 365.1 (1996): 103-117.

- [32] Prince, K. C., U. Breuer, and H. P. Bonzel. "Anisotropy of the order-disorder phase transition on the Pb (110) surface." *Physical Review Letters* 60.12 (1988): 1146.
- [33] Sundaram, V. S., et al. "Order-Disorder Transformation at the {100} Surface of Cu<sub>3</sub>Au." *Physical Review Letters* 31.18 (1973): 1136.
- [34] Grutter, Christian. Surface melting and surface reconstructions on gallium surfaces. *Diss. ETH Zurich*, 1997.
- [35] Pavlovska, A., and E. Bauer. "A new surface reconstruction: Pb (110)." *EPL (Europhysics Letters)* 9.8 (1989): 797.
- [36] Plus, B., et al. "X-ray reflectivity study of surface-initiated melting: Density profile at the Pb (110) surface." *Surface Science Letters* 222.2-3 (1989): L845-L852.
- [37] Fuoss, P. H., L. J. Norton, and S. Brennan. "X-ray scattering studies of the melting of lead surfaces." *Physical Review Letters* 60.20 (1988): 2046.
- [38] Pedemonte, L., et al. "A low-energy ion scattering study of Al (1 1 0) surface melting." *Surface Science* 532 (2003): 13-18.
- [39] Pedemonte, L., et al. "Residual order within the molten Al (110) surface layer." *Physical Review B* 65.24 (2002): 245406.
- [40] Van der Gon, AW Denier, et al. "Order-disorder transitions at the Ge (111) surface." *Surface Science* 241.3 (1991): 335-345.
- [41] Stoltze, Per, Jens Kehlet Norskov, and U. Landman. "Disordering and melting of aluminum surfaces." *Physical Review Letters* 61.4 (1988): 440.
- [42] Hakkinen, H., and M. Manninen. "Computer simulation of disordering and premelting of low-index faces of copper." *Physical Review B* 46.3 (1992): 1725.
- [43] Chen, E. T., R. N. Barnett, and Uzi Landman. "Surface melting of Ni (110)." *Physical Review B* 41.1 (1990): 439.
- [44] Zivieri, Roberto, G. Santoro, and V. Bortolani. "Premelting of the Al (110) surface from a local perspective." *Physical Review B* 62.15 (2000): 9985.
- [45] Frenken, Joost WM, Peter MJ Maree, and J. Friso van der Veen. "Observation of surface-initiated melting." *Physical Review B* 34.11 (1986): 7506.
- [46] Takagi, Mieko. "Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films." *Journal of the Physical Society of Japan* 9.3 (1954): 359-363.
- [47] Kofman, R., et al. "Surface melting enhanced by curvature effects." *Surface Science* 303.1-2 (1994): 231-246.
- [48] Pawlow, P. "The dependency of the melting point on the surface energy of a solid body." *Z. Phys. Chem.* 65.5 (1909): 545-548.

- [49] Peters, Kevin F., Jerome B. Cohen, and Yip-Wah Chung. "Melting of Pb nanocrystals." *Physical Review B* 57.21 (1998): 13430.
- [50] Parravicini, G. B., et al. "Insight into the premelting and melting processes of metal nanoparticles through capacitance measurements." *Applied Physics Letters* 82.9 (2003): 1461-1463.
- [51] Young T. „An essay on the cohesion of fluids.” *Philos Trans* 1805:65–87.
- [52] Kaptay, George. "The chemical (not mechanical) paradigm of thermodynamics of colloid and interface science." *Advances in Colloid and Interface Science* 256 (2018): 163-192.
- [53] Overbury, S. H., P. A. Bertrand, and G. A. Somorjai. "Surface composition of binary systems. Prediction of surface phase diagrams of solid solutions." *Chemical Reviews* 75.5 (1975): 547-560.
- [54] Tyson, W. R. "Surface energies of solid metals." *Canadian Metallurgical Quarterly* 14.4 (1975): 307-314.
- [55] Aqra, Fathi, and Ahmed Ayyad. "Surface tension ( $\gamma_{LV}$ ), surface energy ( $\gamma_{SV}$ ) and crystal-melt interfacial energy ( $\gamma_{SL}$ ) of metals." *Current Applied Physics* 12.1 (2012): 31-35.
- [56] Mezey, L. Z., and W. Hofer. "An improved thermodynamic calculation of interface properties and its application for low-index and polycrystalline surfaces of PtNi." *Surface Science* 269 (1992): 1135-1141.
- [57] Jones, H. "The surface energy of solid metals." *Metal Science Journal* 5.1 (1971): 15-18.
- [58] Belton, G. R. "Langmuir adsorption, the Gibbs adsorption isotherm, and interfacial kinetics in liquid metal systems." *Metallurgical and Materials Transactions B* 7 (1976): 35-42.
- [59] Iida, T., and R. I. L. Guthrie. "The Physical Properties of Liquid Metals", *Clarendon Press, Oxford* (1993).
- [60] Egry, Ivan. "On the relation between surface tension and viscosity for liquid metals." *Scripta Metallurgica et Materialia* 28.10 (1993): 1273-1276.
- [61] Keene, B. J. "Review of data for the surface tension of pure metals." *International Materials Reviews* 38.4 (1993): 157-192.
- [62] Lu, H. M., and Q. Jiang. "Surface tension and its temperature coefficient for liquid metals." *The Journal of Physical Chemistry B* 109.32 (2005): 15463-15468.

- [63] Brillo, Jürgen, D. Chatain, and Ivan Egry. "Surface tension of liquid binary alloys—theory versus experiment." *International Journal of Materials Research* 100.1 (2009): 53-58.
- [64] Iida, Takamichi, and Roderick IL Guthrie. "The Thermophysical Properties of Metallic Liquids: Volume 1: Fundamentals." *Oxford University Press*, (2015).
- [65] Chatain, Dominique, Nicolas Eustathopoulos, and Pierre Desre. "The interfacial tensions and wetting in the two-liquids region of a regular solution." *Journal of Colloid and Interface Science* 83.2 (1981): 384-392.
- [66] Brillo, Jürgen, and Rainer Schmid-Fetzer. "A model for the prediction of liquid–liquid interfacial energies." *Journal of Materials Science* 49 (2014): 3674-3680.
- [67] Hoyer, Walter, and Ivan Kaban. "Experimental and calculated liquid-liquid interfacial tension in demixing metal alloys." *Rare Metals* 25.5 (2006): 452-456.
- [68] Egry, I., et al. "Interfacial properties of immiscible Co–Cu alloys." *Journal of Materials Science* 45 (2010): 1979-1985.
- [69] Turnbull, David. "Correlation of liquid-solid interfacial energies calculated from supercooling of small droplets." *The Journal of Chemical Physics* 18.5 (1950): 769-769.
- [70] Hilliard, J. E., and J. W. Cahn. "On the nature of the interface between a solid metal and its melt." *Acta Metallurgica* 6.12 (1958): 772-774.
- [71] Jones, D. R. H. "The free energies of solid-liquid interfaces." *Journal of Materials Science* 9 (1974): 1-17.
- [72] Jiang, Xiaobao, et al. "Estimation of the solid-liquid interface energy for metal elements." *Computational Materials Science* 170 (2019): 109174.
- [73] Lippmann, Stephanie, et al. "Modelling temperature and concentration dependent solid/liquid interfacial energies." *Philosophical Magazine* 96.1 (2016): 1-14.
- [74] Warren, Richard. "Solid-liquid interfacial energies in binary and pseudo-binary systems." *Journal of Materials Science* 15 (1980): 2489-2496.
- [75] Owolabi, Taoreed O., Kabiru O. Akande, and Sunday O. Olatunji. "Computational intelligence method of estimating solid-liquid interfacial energy of materials at their melting temperatures." *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems* 31.1 (2016): 519-527.
- [76] Kaptay, George. "A coherent set of model equations for various surface and interface energies in systems with liquid and solid metals and alloys." *Advances in Colloid and Interface Science* 283 (2020): 102212.

- [77] Butler, John Alfred Valentine. "The thermodynamics of the surfaces of solutions." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 135.827 (1932): 348-375.
- [78] Korozs, J., and G. Kaptay. "Derivation of the Butler equation from the requirement of the minimum Gibbs energy of a solution phase, taking into account its surface area." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 533 (2017): 296-301.
- [79] Tolman, Richard C. "The effect of droplet size on surface tension." *The Journal of Chemical Physics* 17.3 (1949): 333-337.
- [80] Jiang, Q., and H. M. Lu. "Size dependent interface energy and its applications." *Surface Science Reports* 63.10 (2008): 427-464.
- [81] Kalová, Jana, and Radim Mareš. "Size dependences of surface tension and measurement accuracy." *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2189. No. 1. AIP Publishing LLC, 2019.
- [82] Aqra, Fathi, and Ahmed Ayyad. "Surface free energy of alkali and transition metal nanoparticles." *Applied Surface Science* 314 (2014): 308-313.
- [83] Samsonov, V. M. "Size Dependence of the Surface Tension of Nanoparticles." *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 83.6 (2019): 784-787.
- [84] Kalová, Jana, and Radim Mareš. "Tolman length for water nanodroplets." *15th Conference on Power System Engineering, Thermodynamics & Fluid Flow–ES 2016, June 2016, Pilsen*. (2016).
- [85] Rekhviashvili, S. Sh, et al. "Calculating the Tolman constant." *Technical Physics Letters* 33 (2007): 48-50.
- [86] Abdul-Hafidh, Esam H., and Brahim Aïssa. "A theoretical prediction of the paradoxical surface free energy for FCC metallic nanosolids." *Applied Surface Science* 379 (2016): 411-414.
- [87] Davari, Mohadeseh, and Mohammad Amin Jabbareh. "Modeling the interfacial energy of embedded metallic nanoparticles." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 138 (2020): 109261.
- [88] Nanda, Karuna Kar. "Liquid-drop model for the surface energy of nanoparticles." *Physics Letters A* 376.19 (2012): 1647-1649.

- [89] Kaptay, George. "Classification and general derivation of interfacial forces, acting on phases, situated in the bulk, or at the interface of other phases." *Journal of Materials Science* 40 (2005): 2125-2131.
- [90] Gibbs JW. „On the equilibrium of heterogeneous substances”, *Trans. Conn. Acad. Arts Sci.* 1875–1878,
- [91] Tamás, Mende, and András Roósz. “Az ESTPHAD módszer fejlesztése és alkalmazása kettő-, három-és négyalkotós rendszerek likvidusz hőmérsékletének közelítésére.” *Diss. PhD értekezés*, Miskolci Egyetem, (2010).
- [92] <https://thermocalc.com/>
- [93] <https://computherm.com/software>
- [94] <https://www.factsage.com/>
- [95] Dinsdale, Alan T. "SGTE data for pure elements." *Calphad* 15.4 (1991): 317-425.
- [96] Barin, Ihsan, and Gregor Platzki. “Thermochemical data of pure substances.” Vol. 304. No. 334. *Weinheim: VCh*, (1989).
- [97] Löwen, Hartmut. "Melting, freezing and colloidal suspensions." *Physics Reports* 237.5 (1994): 249-324.
- [98] Jagla, E. A., and Erio Tosatti. "Surface defreezing of glasses." *Europhysics Letters* 51.6 (2000): 648.
- [99] Tartaglino, U., et al. "Melting and nonmelting of solid surfaces and nanosystems." *Physics reports* 411.5 (2005): 291-321.
- [100] Sazaki, Gen, et al. „The emergence of drop-type and thin-layer-type quasi-liquid layers on ice crystal surfaces and their thermodynamic origin.” *Journal of Crystal Growth* (2022). 126853
- [101] Wang, G-X., and E. F. Matthys. "Modeling of nonequilibrium surface melting and resolidification for pure metals and binary alloys." *ASME. J. Heat Transfer.* (1996): 944-951.
- [102] Schubert, E., and H. W. Bergmann. "Rapidly solidified surface layers by laser melting." *Rapidly Solidified Alloys: Processes, Structures, Properties & Applications* (1993): 195-230.
- [103] Zhang, Yun-Zhuo, et al. "Laser surface nanocrystallization of oxide ceramics with eutectic composition: a comprehensive review." *Heat Treatment and Surface Engineering* 3.1 (2021): 37-54.

- [104] Zhang, Lingyan, et al. "Surface alloying of Cr on Ti6Al4V alloy induced by high-current pulse electron beam." *Surface and Coatings Technology* 370 (2019): 288-297.
- [105] Manne, Bhaskar, et al. "Surface design of Mg-Zn alloy temporary orthopaedic implants: Tailoring wettability and biodegradability using laser surface melting." *Surface and Coatings Technology* 347 (2018): 337-349.
- [106] Zhang, Litian, et al. "The effect of laser surface melting on grain refinement of phase separated Cu-Cr alloy." *Optics & Laser Technology* 119 (2019): 105577.
- [107] Kavousi, Sepideh, et al. "Interface kinetics of rapid solidification of binary alloys by atomistic simulations: Application to Ti-Ni alloys." *Computational Materials Science* 184 (2020): 109854.
- [108] Kaptay, G. "Modelling equilibrium grain boundary segregation, grain boundary energy and grain boundary segregation transition by the extended Butler equation." *Journal of Materials Science* 51 (2016): 1738-1755.
- [109] Cantwell, Patrick R., et al. "Grain boundary complexions." *Acta Materialia* 62 (2014): 1-48.
- [110] Zhou, Naixie. "Thermodynamic Modeling of Grain Boundary Complexions and Developing Grain Boundary Complexion Diagrams for Multicomponent Metallic Systems." *University of California, San Diego*, (2017).
- [111] Li, Huaming. "Theory of phase transitions in disordered crystal solids." *Georgia Institute of Technology*, (2009).
- [112] Alsayed, Ahmed M., et al. "Premelting at defects within bulk colloidal crystals." *Science* 309.5738 (2005): 1207-1210.
- [113] Shi, Xiaomeng, and Jian Luo. "Developing grain boundary diagrams as a materials science tool: a case study of nickel-doped molybdenum." *Physical Review B* 84.1 (2011): 014105.
- [114] Kaptay, György. "A method to calculate equilibrium surface phase transition lines in monotectic systems." *Calphad* 29.1 (2005): 56-67.
- [115] Mekler, C., and G. Kaptay. "Calculation of surface tension and surface phase transition line in binary Ga-Tl system." *Materials Science and Engineering: A* 495.1-2 (2008): 65-69.
- [116] Adam Vegh, Csaba Mekler, and György Kaptay. "A unified theoretical framework to model bulk, surface and interfacial thermodynamic properties of immiscible liquid alloys." *Materials Science Forum*. Vol. 752. Trans Tech Publications Ltd, 2013.

- [117] Cahn, John W. "Critical point wetting." *The Journal of Chemical Physics* 66.8 (1977): 3667-3672.
- [118] Chatain, Dominique, and Paul Wynblatt. "Experimental evidence for a wetting transition in liquid Ga-Pb alloys." *Surface science* 345.1-2 (1996): 85-90.
- [119] Kaban, I., et al. "Surfaces, interfaces and phase transitions in Al–In monotectic alloys." *Acta materialia* 58.9 (2010): 3406-3414.
- [120] Wang, Cong, Detlef Nattland, and Werner Freyland. "Surface phase transitions in liquid Ga-Bi alloys studied by optical second harmonic generation." *Journal of Physics: Condensed Matter* 12.28 (2000): 6121.
- [121] Huber, Patrick, et al. "Wetting behavior at the free surface of a liquid gallium–bismuth alloy: an X-ray reflectivity study close to the bulk monotectic point." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 206.1-3 (2002): 515-520.
- [122] Kaban, Ivan, et al. "Interfacial tension, wetting and nucleation in Al–Bi and Al–Pb monotectic alloys." *Acta materialia* 59.18 (2011): 6880-6889.
- [123] Sándor, T., et al. "An improved theoretical model for A-TIG welding based on surface phase transition and reversed Marangoni flow." *Metallurgical and Materials Transactions A* 44 (2013): 351-361.
- [124] Kaptay, George. "The extension of the phase rule to nano-systems and on the quaternary point in one-component nano phase diagrams." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10.12 (2010): 8164-8170.
- [125] Wautelet, M., J. P. Dauchot, and M. Hecq. "Phase diagrams of small particles of binary systems: a theoretical approach." *Nanotechnology* 11.1 (2000): 6.
- [126] Tanaka, Toshihiro, and Shigeta Hara. "Thermodynamic evaluation of nano-particle binary alloy phase diagrams." *International Journal of Materials Research* 92.11 (2001): 1236-1241.
- [127] Lee, Joonho, and Ki Joo Sim. "General equations of CALPHAD-type thermodynamic description for metallic nanoparticle systems." *Calphad* 44 (2014): 129-132.
- [128] Lee, Joonho, Joongchul Park, and Toshihiro Tanaka. "Effects of interaction parameters and melting points of pure metals on the phase diagrams of the binary alloy nanoparticle systems: A classical approach based on the regular solution model." *Calphad* 33.2 (2009): 377-381.
- [129] Zhang, C., et al. "Melting and phase diagram of Au–Co alloy at nanoscale by thermodynamic modeling and key experiments." *Calphad* 78 (2022): 102438.



- [130] Ram, HR Aniruddha, et al. "Merging of Solidus and Liquidus Curves in Copper–Nickel Nanophase Diagram due to Segregation." *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D* 100 (2019): 243-253.
- [131] Liu, Xing Jun, et al. "Thermodynamic calculation of phase diagram and phase stability with nano-size particles." *International Journal of Modern Physics B* 19.15n17 (2005): 2645-2650.
- [132] Garzel, Grzegorz, Jolanta Janczak-Rusch, and Leszek Zabdyr. "Reassessment of the Ag–Cu phase diagram for nanosystems including particle size and shape effect." *Calphad* 36 (2012): 52-56.
- [133] Guisbiers, G., et al. "Size and shape effects on the phase diagrams of nickel-based bimetallic nanoalloys." *The Journal of Physical Chemistry C* 121.12 (2017): 6930-6939.
- [134] Tanaka, Toshihiro. "Prediction of phase diagrams in nano-sized binary alloys." *Materials Science Forum*. Vol. 653. *Trans Tech Publications Ltd*, (2010).
- [135] Vanfleet, Richard R., and J. M. Mochel. "Thermodynamics of melting and freezing in small particles." *Surface Science* 341.1-2 (1995): 40-50.
- [136] Coombes, C. J. "The melting of small particles of lead and indium." *Journal of Physics F: Metal Physics* 2.3 (1972): 441.
- [137] Samsonov, Vladimir M., and Oleg A. Malkov. "Thermodynamic model of crystallization and melting of small particles." *Central European Journal of Physics* 2 (2004): 90-103.
- [138] McCue, Scott W., Bisheng Wu, and James M. Hill. "Micro/nanoparticle melting with spherical symmetry and surface tension." *IMA Journal of Applied Mathematics* 74.3 (2009): 439-457.
- [139] Wu, Bisheng, et al. "Single phase limit for melting nanoparticles." *Applied Mathematical Modelling* 33.5 (2009): 2349-2367.
- [140] Couchman, P. R., and W. A. Jesser. "Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals." *Nature* 269.5628 (1977): 481-483.
- [141] Shirinyan, A. S., and A. M. Gusak. "Phase diagrams of decomposing nanoalloys." *Philosophical Magazine* 84.6 (2004): 579-593.
- [142] Shirinyan, Aram, Gerhard Wilde, and Yuriy Bilogorodskyy. "Solidification loops in the phase diagram of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision." *Journal of Materials Science* 53.4 (2018): 2859-2879.

- [143] Shirinyan, A. S., and M. Wautelet. "Phase separation in nanoparticles." *Nanotechnology* 15.12 (2004): 1720.
- [144] Shirinyan, A. S., A. M. Gusak, and M. Wautelet. "Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems?" *Acta Materialia* 53.19 (2005): 5025-5032.
- [145] Taranovskyy, Andriy, et al. "3D phase diagrams and the thermal stability of two-component Janus nanoparticles: effects of size, average composition and temperature." *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.10 (2021): 6116-6127.
- [146] Bogatyrenko, Sergiy I., Aleksandr P. Kryshchal, and Adam Kruk. "Effect of Size on the Formation of Solid Solutions in Ag–Cu Nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry C* (2023).
- [147] Shirinyan, Aram, Gerhard Wilde, and Yuriy Bilogorodskyy. "Melting loops in the phase diagram of individual nanoscale alloy particles: completely miscible Cu–Ni alloys as a model system." *Journal of Materials Science* 55.26 (2020): 12385-12402.
- [148] Wilde, Gerhard. "Structural phase transformations in nanoscale systems." *Advanced Engineering Materials* 23.5 (2021): 2001387.
- [149] Mackenzie, J. D., and R. L. Cormia. "Melting of gallium and bismuth." *The Journal of Chemical Physics* 39.1 (1963): 250-250.
- [150] Abbaschian, G. J., and S. F. Ravitz. "Melting kinetics of gallium single crystals." *Journal of Crystal Growth* 28.1 (1975): 16-20.
- [151] Kaptay, George. "Approximated equations for molar volumes of pure solid fcc metals and their liquids from zero Kelvin to above their melting points at standard pressure." *Journal of Materials Science* 50 (2015): 678-687.
- [152] Kaptay, George. "On the solid/liquid interfacial energies of metals and alloys." *Journal of Materials Science* 53.5 (2018): 3767-3784.
- [153] Kofman, R., et al. "Melting of clusters approaching 0D." *The European Physical Journal D: Atomic, molecular and optical physics*. Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [154] Kaptay, G. "Materials equilibria in macro-, micro- and nano-systems." *Raszter Nyomda* (2011).
- [155] Kaptay, G. "On the interfacial energy of coherent interfaces." *Acta Materialia* 60.19 (2012): 6804-6813.
- [156] Campbell, Charles T., Stephen C. Parker, and David E. Starr. "The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering." *Science* 298.5594 (2002): 811-814.

- [157] Wang, Jiadao, et al. "Approach and coalescence of gold nanoparticles driven by surface thermodynamic fluctuations and atomic interaction forces." *ACS nano* 10.2 (2016): 2893-2902.
- [158] Chen, Gang, Chuan Jie Wang, and Peng Zhang. "Molecular dynamics simulation of the coalescence and melting process of Au and Cu nano-clusters." *International Journal of Modern Physics B* 32.06 (2018): 1850061.
- [159] Tsukanov, Alexey, et al. "Effect of cold-sintering parameters on structure, density, and topology of Fe–Cu nanocomposites." *Materials* 13.3 (2020): 541.
- [160] Czagány, M., et al. "Synthesis, characterisation and thermal behaviour of Cu-based nano-multilayer." *Journal of Materials Science* 56 (2021): 7823-7839.
- [161] Janczak-Rusch, J., G. Kaptay, and L. P. H. Jeurgens. "Interfacial design for joining technologies: an historical perspective." *Journal of Materials Engineering and Performance* 23 (2014): 1608-1613.
- [162] Sáenz-Trevizo, A., and A. M. Hodge. "Nanomaterials by design: a review of nanoscale metallic multilayers." *Nanotechnology* 31.29 (2020): 292002.
- [163] L. Somlyai-Sipos, D. Janovszky, P. Baumli, "Synthesis and Investigation of Nickel and Copper Nanoparticles", *NanoBoston Conference*, April 22-24, (2019), Boston, Massachusetts, USA, poszter előadás
- [164] Somlyai-Sipos, L., et al. "Investigation of the melting point depression of copper nanoparticles." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 903. No. 1. *IOP Publishing*, (2020).
- [165] Jamkhande, Prasad Govindrao, et al. "Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications." *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 53 (2019): 101174.
- [166] Astruc, Didier. "Introduction: nanoparticles in catalysis." *Chemical Reviews* 120.2 (2020): 461-463.
- [167] Xie, Chenlu, et al. "Surface and interface control in nanoparticle catalysis." *Chemical Reviews* 120.2 (2019): 1184-1249.
- [168] Sikora, Emőke, et al. "Hydrogenation of chlorate ions by commercial carbon supported palladium catalysts - a comparative study." *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 131 (2020): 129-137.

## ***Melléklet: A nano-CALPHAD szoftver rövid leírása***

Ahhoz, hogy olyan egyensúlyi fázisdiagramok számítását is el lehessen végezni, ahol egyszerre kell figyelembe vennünk az egymással fizikai kontaktusban lévő fázisokat, a köztük lévő határfelületek energiáit és nagyságát, a fázisok morfolófiáját és a fázisok egymáshoz képesti elhelyezkedését is, új szoftverre volt szükség, ugyanis a piacon eddig ismert nagyobb szoftverek közül (Thermo-Calc, Pandat, FactSage) legjobb ismereteim szerint ezekre nem képesek. Az előbb felsorolt szoftverek ugyanis főleg a makroszkopikus rendszerek fázis egyensúlyainak számításaira vannak optimalizálva. Ezért arra is vállakoztam, hogy írok egy nano-CALPHAD nevezetű szoftvert, amely képes az előbb felsorolt hiányosságokat betölteni.

A szoftvert Python (3.8.3. verziószámú) nyelven írtam a Spyder (4.1.4. verziószámú) tudományos fejlesztői környezet segítségével. Azért ezt a nyelvet választottam, mert könnyű megtanulni, használni, másrészt egy olyan tudományos könyvtárral rendelkezik (SciPy), aminek a használatával könnyebben meg lehetett írni a nano-CALPHAD szoftvert. Jelen fejezetben bemutatok a szoftverből néhány fontosabb algoritmust a teljesség igénye nélkül, amely fontos részét képezi a program működésének.

A szoftver három fontosabb kódegységből áll: a szoftver megjelenítését leíró kódsorokból, a termodinamikai egyenleteket és számításokat tartalmazó kódsorokból és az adatbankokból.

A termodinamikai számításokat tartalmazó kódsorokban találhatóak mindazok az egyenletek, amelyeket az eddigi kutatásaim során levezettem vagy használtam. Ebben a részben található még a fontosabb természeti állandók ( $R = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  egyetemese gázállandó,  $N_{\text{Av}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$  Avogadro-szám) és a számítási algoritmusok (például moláris Gibbs-energia minimumának keresése adott feltételek mellett, szolidusz és likvidusz hőmérsékletek számítása) is. Az M.1. ábrán láthatjuk például a különböző fázisok közti felületek (szilárd/gőz, olvadék/gőz, szilárd/olvadék, olvadék/olvadék) integrális határfelületi energiáit leíró függvényét a hőmérséklet ( $T$ ), a fázisok felületi ( $x_{Bsg}$ ,  $x_{Bsl}$ ,  $x_{Blg}$ ,  $x_{BlI}$ ) és térfogati ( $x_{Bsb}$ ,  $x_{Blb}$ ) összetételének, az első és a második komponens ( $e1$ ,  $e2$ ), valamint a kölcsönhatási energiákat tartalmazó paraméterek (*binary*) függvényében. Az integrális határfelületi energiának a függvénye a [78] hivatkozásban lévő függvénnyel egyezik meg.

Az M.2. ábrán látható metódus az adott átlagos molarányú és méretű rendszerhez keresi meg annak likvidusz hőmérsékletét. A benne lévő algoritmus a fokozatos közelítés módszerét alkalmazva határozza meg azt a hőmérsékleti értéket, amin már nem található a

rendszerben szilárdfázis (az iterációból való kilépési feltétel:  $ys_{min} \leq 0.05$ , 968. sor az M.2. ábrán). A szilárdfázis arányát a rendszer Gibbs-energiájához tartozó függvény minimumának keresésével határozza meg. Hasonló felépítésű algoritmus számítja ki az adott rendszerhez tartozó szolidusz hőmérsékletét is.

```

569
570
571 @classmethod
572 def st_sg(cls, T, xBsb, xBsg, el1, el2, binary):
573     return ((1-xBsg)*cls.omega_sg0(T,el1)*cls.st_sga(T,xBsb,xBsg,el1,el2,binary) + \
574            xBsg*cls.omega_sg0(T,el2)*cls.st_sgb(T,xBsb,xBsg,el1,el2,binary))/cls.omega_sg(T,xBsb,el1,el2) \
575            if 0 < xBsb < 1 else (cls.st_sg0(T,el1) if xBsb > 1 else cls.st_sg0(T,el2))
576
577 @classmethod
578 def st_lg(cls, T, xBlb, xBlg, el1, el2, binary):
579     return ((1-xBlg)*cls.omega_lg0(T,el1)*cls.st_lga(T,xBlb,xBlg,el1,el2,binary) + \
580            xBlg*cls.omega_lg0(T,el2)*cls.st_lgb(T,xBlb,xBlg,el1,el2,binary))/cls.omega_lg(T,xBlg,el1,el2) \
581            if 0 < xBlb < 1 else (cls.st_lg0(T,el1) if xBlb > 1 else cls.st_lg0(T,el2))
582
583 @classmethod
584 def st_sl(cls, T, xBsb, xBlb, xBsl, el1, el2, binary):
585     return ((1-xBsl)*cls.omega_sl0(T,el1)*cls.st_sla(T,xBsb,xBlb,xBsl,el1,el2,binary) + \
586            xBsl*cls.omega_sl0(T,el2)*cls.st_slb(T,xBsb,xBlb,xBsl,el1,el2,binary))/cls.omega_sl(T,xBsl,el1,e
587            if (0 < xBsb < 1 and 0 < xBlb < 1) else (cls.st_sl0(T,el1) if (xBsb < 1 and xBlb < 1) else c
588
589 @classmethod
590 def st_ll(cls, T, xBlb, xBl1, el1, el2, binary):
591     return ((1-xBl1)*cls.omega_lg0(T,el1)*cls.st_l1a(T,xBlb,xBl1,el1,el2,binary) + \
592            xBl1*cls.omega_lg0(T,el2)*cls.st_l1b(T,xBlb,xBl1,el1,el2,binary))/cls.omega_lg(T,xBl1,el1,el2) \
593            if 0 < xBlb < 1 else (0 if xBlb < 1 else 0)
594
595 @classmethod
596 def Dst(cls, T, xBsb, xBlb, xBsg, xBlg, xBsl, el1, el2, binary):
597     return cls.st_sg(T,xBsb,xBsg,el1,el2,binary) - cls.st_sl(T,xBsb,xBlb,xBsl,el1,el2,binary) - cls.st_lg(T,
598
599 @classmethod
600 def Dst_2(cls, T, xBl1b, xBl1g, xBl1l, xBl2b, xBl2g, xBl2l, el1, el2, binary):
601     return cls.st_lg(T,xBl1b,xBl1g,el1,el2,binary) - cls.st_ll(T,xBl2b,xBl1l,el1,el2,binary) - cls.st_lg(T,x
602
603
604
605

```

M.1. ábra: Az integrális határfelületi energiákat leíró függvények kódja a szoftverben

```

950
951 @classmethod
952 def T_lik(cls, xB, n, Tsol, el1, el2, binary):
953     T0 = Tsol
954     Gms0 = cls.Gms0(xB, T0, n, el1, el2, binary).fun
955     DGms_info = cls.DGm_mins_info_T(xB, T0, n, Gms0, el1, el2, binary)
956     ys_min = cls.abs_DGm_min_T(DGms_info)['ys']
957     if ys_min <= 0.05:
958         return T0
959     dt = 0.1
960     while True:
961         T0 = T0 + dt
962         print("Tlik = {}".format(T0))
963         Gms0 = cls.Gms0(xB, T0, n, el1, el2, binary).fun
964         DGms_info = cls.DGm_mins_info_T(xB, T0, n, Gms0, el1, el2, binary)
965         ys_min = cls.abs_DGm_min_T(DGms_info)['ys']
966         #print("ys_min = {}".format(ys_min))
967         #print("DG = {}".format(abs_DGm_min_T(DGms_info)['DG']))
968         if ys_min <= 0.05:
969             if dt > 0.5:
970                 T0 = T0 - dt
971                 dt = dt / 3
972             else:
973                 break
974     return T0

```

M.2. ábra: A likvidusz hőmérsékletet számító algoritmus kódja a szoftverben

Az M.3. ábrán a szoftver megjelenítésért felelő kódsorok egy részét láthatjuk. Ezt a kódsort nem manuálisan írtam meg, hanem először egy Qt5 Designer nevű külső program segítségével megterveztem a szoftver kinézetét, majd az ennek eredményeképpen kapott xml-fájlt konvertáltam át py-kiterjesztésűvé a PyQt5 kódgenerátorának segítségével. Ebben a kódrészben található az ablakok méreteinek beállítása, a háttérszín beállítása, a betűk típusai és méretei, a szövegdobozok elhelyezése, stb.

```

1  # -*- coding: utf-8 -*-
2
3  # Form implementation generated from reading ui file 'main.ui'
4  #
5  # Created by: PyQt5 UI code generator 5.10.1
6  #
7  # WARNING: All changes made in this file will be lost!
8
9  from PyQt5 import QtCore, QtGui, QtWidgets, Qt
10
11 class Ui_MainWindow(object):
12     def setupUi(self, MainWindow):
13         MainWindow.setObjectName("MainWindow")
14         MainWindow.setEnabled(True)
15         MainWindow.resize(740, 445)
16         sizePolicy = QtWidgets.QSizePolicy(QtWidgets.QSizePolicy.MinimumExpanding, QtWidgets.QSizePolicy.Minimum)
17         sizePolicy.setHorizontalStretch(0)
18         sizePolicy.setVerticalStretch(0)
19         sizePolicy.setHeightForWidth(MainWindow.sizePolicy().hasHeightForWidth())
20         MainWindow.setSizePolicy(sizePolicy)
21         MainWindow.setStyleSheet("background-color: rgb(85, 255, 255);\n"
22 "background-color: rgb(111, 252, 255);")
23         self.centralwidget = QtWidgets.QWidget(MainWindow)
24         self.centralwidget.setObjectName("centralwidget")
25         self.gridLayout = QtWidgets.QGridLayout(self.centralwidget)
26         self.gridLayout.setObjectName("gridLayout")
27         self.horizontalLayout_3 = QtWidgets.QHBoxLayout()
28         self.horizontalLayout_3.setObjectName("horizontalLayout_3")
29         self.label_title = QtWidgets.QLabel(self.centralwidget)
30         font = QtGui.QFont()
31         font.setFamily("Manjari Bold")
32         font.setPointSize(18)
33         font.setBold(True)
34         font.setWeight(75)
35         self.label_title.setFont(font)
36         self.label_title.setObjectName("label_title")
37         self.horizontalLayout_3.addWidget(self.label_title, 0, QtCore.Qt.AlignCenter)

```

M.3. ábra: A szoftver megjelenítésért felelő kódsorok egy része

Az M.4. ábrán látható kódsor az adott egykomponensű rendszer különböző fázisainak moláris Gibbs-energiájának hőmérsékletfüggését jeleníti meg grafikusán. Itt az előzőleg kiválasztott adatbázisból nyeri ki az adott elem lehetséges fázisait, és ha az nem gőz- vagy gázfázis, akkor adott intervallumban megjeleníti annak a moláris Gibbs-energiáját a hőmérséklet függvényében.

```

1018     def Gn_T_graph(self):
1019         self.lineEdit.setEnabled(True)
1020         self.pushButton.setEnabled(True)
1021         if self.gridLayout.itemAt(0) == None:
1022             Gn_T_list = []
1023             for ph in self.relPhasesName:
1024                 if ph != "GAS":
1025                     phs = CalcServ.getPhasesOfPhase(self.phases, ph)
1026                     Tinterval = CalcServ.getTempIntervalOfPhase(phs)
1027                     Gn_list = []
1028                     T_list = np.arange(np.round(Tinterval["Tmin"]), np.round(Tinterval["Tmax"]))
1029                     for T in T_list:
1030                         Gn_list.append(CalcServ.relativeGn(phs, self.absPhases, T))
1031                     Gn_T_list.append([T_list, Gn_list, ph])
1032             self.activeGraphData = Gn_T_list
1033             self.updateGraph(self, "T [K]", "G_m [J/mol]")
1034         else:
1035             self.gridLayout.itemAt(0).widget().setParent(None)
1036

```

M.4. ábra: Az adott egykomponensű rendszer különböző fázisainak moláris Gibbs-energiájának hőmérsékletfüggését megjelenítő kódrész

Az M.5. ábrán az adott elem egykomponensű nano-fázisdiagramjának megjelenítéséért felelős kódsorokat láthatjuk. A felhasználó által megadott anyagmennyiséget először beolvassa az algoritmus (1092. sor M.5. ábra), majd  $1e-12$  és  $100$  bar között megkeresi az átalakulási hőmérsékleteket, amiket aztán megjelenít a felhasználónak  $\lg(p/p_0)$ -T fázisdiagram formájában.

```

1091     def showNanoPD(self):
1092         self.n = float(str(self.lineEdit.text()))
1093         self.gridLayout.removeAt(self.gridLayout.itemAt(0))
1094         lgp_list = np.arange(-12.0, 2.0, 1)
1095         self.progressBar.emit(0)
1096         for index, lgp in enumerate(lgp_list):
1097             print("lgp: " + str(lgp))
1098             for trans in CalcServ.transitionTemps(self.phases, self.n, math.pow(10, lgp)):
1099                 print(trans[0])
1100                 self.lgp_T_list.append([trans[0], lgp, trans[0]])
1101                 self.progressBar.emit(index/len(lgp_list)*100)
1102         self.progressBar.emit(100)
1103         self.activeGraphData = self.converter(self.lgp_T_list)
1104         self.updateGraph(self, "T [K]", "lg(p/p0)")

```

M.5. ábra: Az adott egykomponensű rendszer nano-fázisdiagramjának megjelenítéséért felelős kódsorok

Az M.6. ábrán a binér rendszerekhez tartozó fázisegyensúlyi diagramokat megjelenítő algoritmust láthatjuk. A számítás  $0$  és  $1$  molarányok között  $0,1$  lépésközzel történik (1169. sor M.6. ábra)  $600$  K-es hőmérsékleti értéktől kezdődően. Az M.7. ábrán az előző párját, a fázisösszetételi diagramot megjelenítő algoritmust láthatjuk. Itt az előző kódsor eredményeképpen kiszámított szolidusz és likvidusz hőmérsékletek között számítja ki az algoritmus a szilárd- és az olvadékfázisok összetételét.



```

1164     def showPTdiagram(self):
1165         if self.lastCanvas:
1166             self.gridLayout.removeWidget(self.lastCanvas)
1167         self.progressChanged.emit(0)
1168         self.n = float(str(self.lineEdit_2.text()))
1169         xB_range = np.arange(0, 1.01, 0.1)
1170         TB = 600
1171         PED = CalcServ.phase_equilibrium_xB_T(xB_range, self.n, TB, self.e11, self.e12,
1172                                             self.binary, self.progressChanged)
1173         self.activeGraphData = [[xB_range, PED['Tsol']], [xB_range, PED['Tlik']]]
1174         self.updateGraph(self, f"x_{self.elements[1]}", "T", False)
1175         self.pushButton.setEnabled(True)
1176         self.lineEdit.setEnabled(True)
1177

```

M.6. ábra: A binér rendszerekhez tartozó fázisegyensúlyi diagramokat megjelenítő algoritmus

```

1178     def showCdLagran(self):
1179         xBstr = self.lineEdit.text()
1180         xB = float(str(xBstr.replace(',', '.')))
1181         Tsol = 500
1182         xBs_sol_list = []
1183         xBl_sol_list = []
1184         xBsb_sol_list = []
1185         xBlb_sol_list = []
1186         xBlg_sol_list = []
1187         xBs1_sol_list = []
1188         DGn_sol_list = []
1189         ys_sol_list = []
1190         Tsol = CalcServ.T_sol(xB, self.n, Tsol=0.5, self.e11, self.e12, self.binary, self.progressChanged, True)+1
1191         Tlik = CalcServ.T_lik(xB, self.n, Tsol, self.e11, self.e12, self.binary)
1192         T_list = np.concatenate((np.linspace(Tsol, Tlik, 11), [Tlik-1]))
1193         for index, T in enumerate(T_list):
1194             print("T = " + str(T) + " K")
1195             self.progressChanged.emit((index/len(T_list))*100)
1196             Gns0 = CalcServ.Gns0(xB, T, self.n, self.e11, self.e12, self.binary).fun
1197             DGn_mins_info = CalcServ.DGn_mins_info.T(xB, T, self.n, Gns0, self.e11, self.e12, self.binary)
1198             abs_DGn_min = CalcServ.abs_DGn_min_T(DGn_mins_info)
1199             xBs_sol = abs_DGn_min['xBs']
1200             xBl_sol = abs_DGn_min['xBl']
1201             xBsb_sol = abs_DGn_min['xBsb']
1202             xBlb_sol = abs_DGn_min['xBlb']
1203             xBlg_sol = abs_DGn_min['xBlg']
1204             xBs1_sol = abs_DGn_min['xBs1']
1205             DGn_sol = abs_DGn_min['DGn']
1206             ys_sol = abs_DGn_min['ys']
1207             xBs_sol_list.append(xBs_sol)
1208             xBl_sol_list.append(xBl_sol)
1209             xBsb_sol_list.append(xBsb_sol)
1210             xBlb_sol_list.append(xBlb_sol)
1211             xBlg_sol_list.append(xBlg_sol)
1212             xBs1_sol_list.append(xBs1_sol)
1213             DGn_sol_list.append(DGn_sol)
1214             ys_sol_list.append(ys_sol)
1215         self.progressChanged.emit(100)
1216         self.activeGraphData = [[xBs_sol_list, T_list], [xBl_sol_list, T_list]]
1217         self.updateGraph(self, f"x_{self.elements[1]}", "T", True)

```

M.7. ábra: A binér rendszerekhez tartozó fázisösszetételi diagramot megjelenítő algoritmus

Az M.8. és M.9. ábrákon az adatbázisok egy része látható, pontosabban a tiszta ezüst felületen középpontos kockarácsú fázisaira és az olvadékfázisára vonatkozó adatok egy része. Az M.8. ábra a Barin-féle [96], míg az M.9. ábra a Dinsdale-féle [95] adatbázis json-formátumba mentve. Ezen adatok segítségével lehet kiszámítani egy tiszta komponens moláris Gibbs-energiáját mind makroszkopikus, mind nanoméretű tartományban. Látható, hogy a két adatsor nem egyezik meg, hiába ugyanazon elem ugyanazon fázisának paramétereit olvashatjuk. Ezek ellenére a számítások csak kis mértékben különböznek egymástól.



Az M.10. ábrán a json-formátumként lementett binér rendszerek komponensei közti kölcsönhatási energiák paramétereinek egy részét láthatjuk különböző fázisok esetén. Ez az adatbank csak a kétkomponensű rendszerek számításaihoz szükséges.

```

1 {
2   "Element": "Ag",
3   "Phase": "FCC",
4   "Tlower": 288,
5   "Thigher": 1300,
6   "const": -3250.930475002004,
7   "T": 85.63621654590142,
8   "T*lnT": -18.6659,
9   "T^2": -0.00096485,
10  "T^3": 0.0000020033166666666667,
11  "T^4": -4.1836333333333334e-10,
12  "T^5": 0,
13  "T^6": 0,
14  "T^(-1)": -198820.5,
15  "T^(-2)": 9009600,
16  "T^(-3)": 0,
17  "T^(-9)": 0,
18  "V00": 10.146,
19  "V0beta": 0.00007077,
20  "nVn": 1.314,
21  "ST0_sq": 1.037,
22  "dST0_sq_dT": -0.0003735,
23  "ST0_sl": 0.07935,
24  "dST0_sl_dT": 0.00007737
25 },
26 {
27   "Element": "Ag",
28   "Phase": "LIQUID",
29   "Tlower": 299,
30   "Thigher": 3000,
31   "const": -1593.7744000000007,
32   "T": 100.03988243851608,
33   "T*lnT": -33.472,
34   "T^2": 0,
35   "T^3": 0

```

M.8. ábra: A szoftver Barin-féle adatbankjának egy része

```

1 {
2   "Element": "Ag",
3   "Phase": "FCC_A1*",
4   "Tlower": 290,
5   "Thigher": 1234.93,
6   "const": -7209.512,
7   "T": 118.262013,
8   "T*lnT": -23.8403314,
9   "T^2": -0.001790585,
10  "T^3": -3.98387e-7,
11  "T^4": 0,
12  "T^5": 0,
13  "T^6": 0,
14  "T^(-1)": -12011,
15  "T^(-2)": 0,
16  "T^(-3)": 0,
17  "T^(-9)": 0,
18  "V00": 10.146,
19  "V0beta": 0.00007077,
20  "nVn": 1.314,
21  "ST0_sq": 1.037,
22  "dST0_sq_dT": -0.0003735,
23  "ST0_sl": 0.07935,
24  "dST0_sl_dT": 0.00007737
25 },
26 {
27   "Element": "Ag",
28   "Phase": "FCC_A1*",
29   "Tlower": 1234.93,
30   "Thigher": 3000,
31   "const": -15995.252,
32   "T": 190.256404,
33   "T*lnT": -33.472,
34   "T^2": 0,
35   "T^3": 0

```

M.9. ábra: A szoftver Dinsdale-féle adatbankjának egy része

```
1 [
2 {
3   "Elements": {
4     "e1": "Ag",
5     "e2": "Cu"
6   },
7   "Phases": {
8     "FCC": {
9       "L0": {
10        "I": 36772.58,
11        "T": -11.02847,
12        "TlnI": 0
13      },
14      "L1": {
15        "I": -4512.43,
16        "T": 0.28869,
17        "TlnI": 0
18      },
19      "L2": {
20        "I": 0,
21        "T": 0,
22        "TlnI": 0
23      },
24      "L3": {
25        "I": 0,
26        "T": 0,
27        "TlnI": 0
28      }
29    },
30    "LIQUID": {
31      "L0": {
32        "I": 17384.37,
33        "T": -4.46438,
34        "TlnI": 0
35      },
36      "L1": {
37        "I": 1660.74,
38        "T": -2.31516,
39        "TlnI": 0
40      },
41      "L2": {
42        "I": 0,
```

M.10. ábra: A binér rendszerek komponensei közti kölcsönhatási energiák paramétereinek egy része