

Miskolci Egyetem
Anyag- és Vegyészmérnöki Kar
Fémteni, 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**

Tézisfüzet

Készítette:
Végh Ádám

Tudományos vezető:
Dr. Kaptay György

Miskolc, 2023

Bevezetés

A különböző mérnöki tudományok használnak olyan modelleket, melyek segítségével könnyebb egyes problémákat megoldani. Ilyen például (ha csak a Miskolci Egyetem mérnökképzéseit vesszük) a gépészmérnökök 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 anyagkutatásokban, ezért fontos az ilyen rendszerek fázisegyensúlyainak és így az ezekből megalkotható egyensúlyi fázisdiagramok számítása is, ahol a fázisok vagy makroszkopikusak, de a határfelületek létevel 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 olvadék fázis 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.

Célkritikák

Az irodalomban a felületi olvadás nanoméretű rendszerekre kiterjesztett termodinamikai modellegeken nem elégséges 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.

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.

Ahhoz, hogy az olyan kétkomponensű rendszerek fázisegyensúlyait is modellezni lehessen a felületi olvadás figyelembevételével, amelyekben fázisátváltás lehetséges, meg kell határoznunk a rendszer különböző határfelületi energiái közti összefüggéseket. Megmutatható, hogy kétkomponensű monotektikus rendszer esetén, ha a két olvadásfázis 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.

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.

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.

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. Fontos kérdés még a nano-fázisdiagramok 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.

1. A felületi olvadás modellezése

Ebben a fejezetben a felületi olvadással kapcsolatos egyszerű modelleket mutatom be először makroszkopikus, majd nanoméretű rendszerekben. Megmutattam, 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.

1.1. Makroszkopikus rendszerek

A makroszkopikus rendszer modellezésénél a lehető legegyszerűbb modell felállításával kezdtem. 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.

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 kristályt annak olvadáspontja alatt (lásd 1.1 ábra).



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

A modellezéshez az egységnyi felületre vonatkoztatott felületi olvadást kísérő Gibbs-energia változásának ($\frac{\Delta_{sm}G_i^0}{A}$, J) függvényét használtam:

$$\frac{\Delta_{sm}G_i^0}{A} = \frac{d}{V_{m,i}^0} \cdot \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) - \Delta\sigma_i^0 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) \right] \quad (1.1)$$

ahol d az olvadékréteg vastagsága (m), $V_{m,i}^0$ a standard moláris térfogat ($\frac{m^3}{mol}$), $\Delta_m S_{m,i}^0$ a felületi olvadást kísérő moláris entrópiaváltozás ($\frac{J}{mol \cdot K}$), $T_{m,i}^0$ a standard olvadáspont (K), T a hőmérséklet (K), ξ a határfelületen lévő atomi kölcsönhatás hossza (m), $\Delta\sigma_i^0$ pedig az alábbi egyenlettel definiált Hamaker-állandó ($\frac{J}{m^2}$):

$$\Delta\sigma_i^0 \equiv \sigma_{i,s/g}^0 - \sigma_{i,s/l}^0 - \sigma_{i,l/g}^0 \quad (1.2)$$

ahol $\sigma_{i,s/g}^0$ a standard szilárd/gőz felületi energia, $\sigma_{i,s/l}^0$ a standard szilárd/olvadék határfelületi energia, $\sigma_{i,l/g}^0$ pedig a standard felületi feszültség, mértékegységük egyaránt $\frac{J}{m^2}$. Felületi olvadás akkor lehetséges, ha ennek az (1.2) egyenlettel definiált Hamaker-állandónak az értéke pozitív. Az (1.1) a legegyszerűbb modell a makroszkopikus rendszerek felületi olvadásának leírására. Ennek a kifejezésnek a d olvadékvastagságtól való függését különböző hőmérsékleteken mutatja a 1.2. ábra a tiszta ólomra vonatkozóan. Az (1.1) egyenletből levezettem az egyensúlyi olvadékvastagság (d_{eq} , m) hőmérsékletfüggését:

$$d_{eq} = \xi \cdot \ln \frac{V_{m,i}^0 \cdot \Delta\sigma_i^0}{\xi \cdot \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T)} \quad (1.3)$$

ahol ξ a felületi atomok kölcsönhatásának hossza (m).

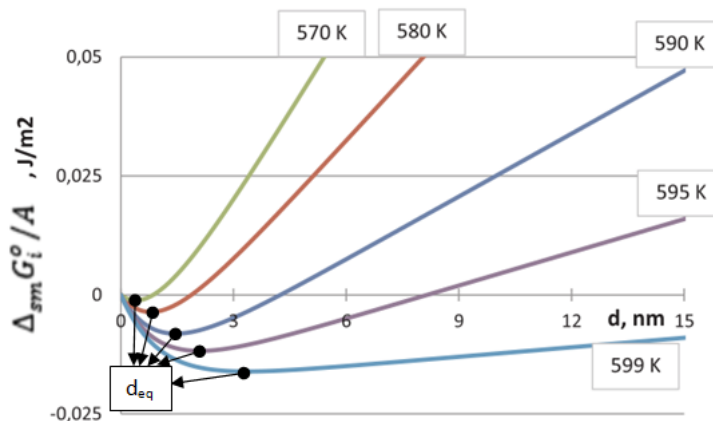
Ezen egyenletek segítségével modelleztem a felületi olvadást makroszkopikus rendszereken irodalomból vett kísérleti adatok felhasználásával. Disszertációmban az egykomponensű ólom felületi olvadását vizsgáltam. A tiszta ólom felületi olvadásának modellezéséhez használt paraméterek a következők:

- $\Delta_m S_{m,i}^0 = 7,94 \frac{J}{mol \cdot K}$ [3]
- $T_{m,i}^0 = 600,6 K$ [3]
- $V_{m,i}^0 = 19,1 \frac{cm^3}{mol}$ [4]
- $\sigma_{i,s/l}^0 = 0,056 \frac{J}{m^2}$ [5]
- $\sigma_{i,l/g}^0 = 0,458 \frac{J}{m^2}$ [6, 7]
- $\sigma_{i,s/g}^0 = 0,533 \frac{J}{m^2}$ (illesztett)
- $\Delta\sigma_i^0 = 0,019 \frac{J}{m^2}$ (illesztett)
- $\xi = 0,47 nm$ (illesztett)
- $d_0 = 0,47 nm$ (illesztett)

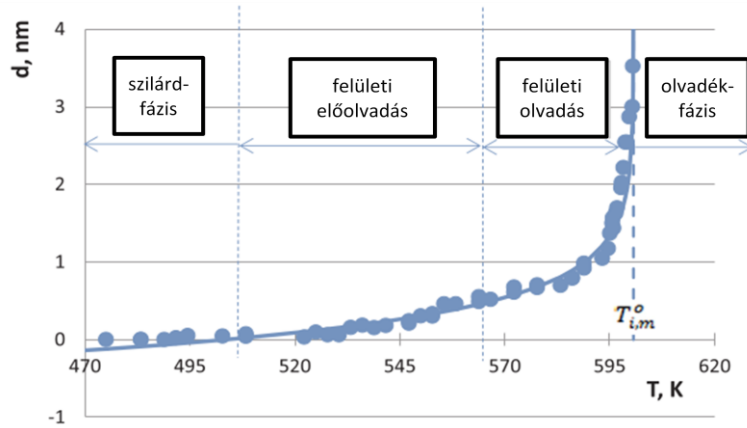
ahol d_0 a lehető legkisebb olvadékvastagság (m).

Az előbb felsorolt paraméterek közül, melyeket nem az irodalomból vettünk, hanem illesztett értékek, kísérleti eredményekre illesztett függvény paramétereinek legoptimálisabb értékeiként határoztuk meg. Az (1.3) egyenlettel való függvényillesztés segítségével két paraméter értékét határoztunk meg, az egyik a $\Delta\sigma_i^0$, melyből közvetlenül kiszámolható $\sigma_{i,s/g}^0$ értéke, a másik a ξ . Ezeket az értékeket használtam fel a nanoméretű rendszerek termodinamikai modellezésénél is.

A 1.2. ábrán láthatjuk az egységnyi felületre vonatkoztatott felületi olvadást kísérő Gibbs-energia változásokat az olvadékvastagság függvényében tiszta makroszkopikus ólom esetén különböző hőmérsékleteken. Minden görbének van minimumpontja (a térfogati olvadáspont alatt), ami kijelöli az egyensúlyi olvadékréteg vastagságát (d_{eq}). Ha ezeket a d_{eq} értékeket összekötnénk és ábrázolnánk a hőmérséklet függvényében, akkor megkapnánk a 1.3. ábrán látható függvény görbéjét.



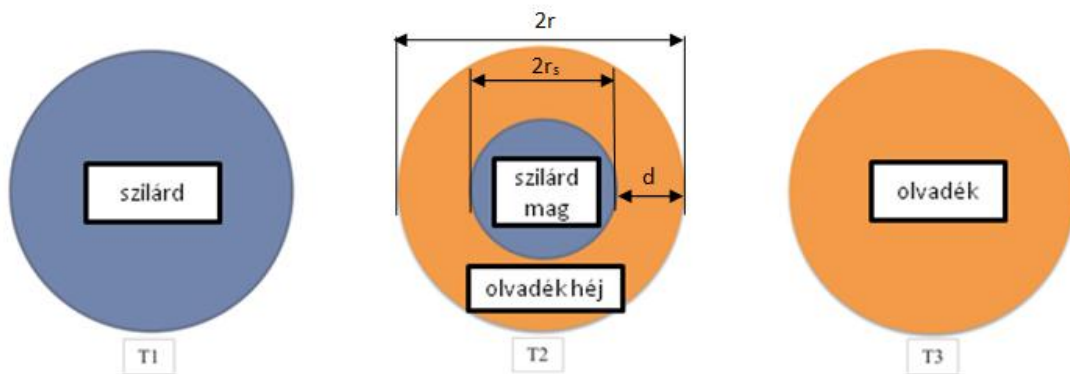
1.2. ábra: A makroszkopikus méretű tiszta ólom felületi olvadást kísérő Gibbs-energia változása egységnyi felületre vonatkoztatva az olvadékréteg vastagságának a függvényében különböző hőmérsékleteken az (1.1) egyenlettel számolva [2]



1.3. ábra: A makroszkopikus méretű tiszta ólom egyensúlyi olvadékvastagságának hőmérsékletfüggése az (110) kristálysíkján [2]. Pontok: mérési adatok [8], görbe: a mérési adatokra illesztett függvény az (1.3) egyenlet felhasználásával

1.2. Nanoméretű rendszerek

A nanoméretű rendszerek termodinamikai modellezésénél feltételeztem, hogy a kondenzált fázisok gömb alakúak. Mivel úgy vettem első közelítésben, hogy a szilárd- és az olvadékfázis moláris térfogata megegyezik, ezért ebből az következik, hogy az olvadás különböző fázisaiban (lásd 1.4. ábra) a vizsgált gömb térfogata és sugara mindvégig állandó lesz.



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

A különböző fázisok egységnyi felületre vett Gibbs-energiáinak egyenletei a következők:

$$\frac{G_{i,s}}{A} = \sigma_{i,s/g}^0 \quad (1.4)$$

$$\frac{G_{i,l}}{A} = \frac{r}{3 \cdot V_{m,i}^0} \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) + \sigma_{i,l/g}^0 \quad (1.5)$$

$$\frac{G_{i,s+l}}{A} = (1 - y) \frac{r}{3 \cdot V_{m,i}^0} \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) + \sigma_{i,l/g} + y^{\frac{2}{3}} \cdot \sigma_{i,s/l} \quad (1.6)$$

ahol $G_{i,s}$, $G_{i,l}$, $G_{i,s+l}$ a szilárd-, az olvadék- és a szilárd+olvadékfázis Gibbs-energiája (J), A a fázis felülete (m^2), r a fázis sugara (m), y a szilárdfázis fázisaránya ($-$), $\sigma_{i,l/g}$ és $\sigma_{i,s/l}$ pedig az olvadék felületi feszültsége és a szilárd/olvadék felület határfelületi energiája ($\frac{J}{m^2}$), amik függenek a fázisaránytól.

A következő lépés a határfelületi energiák távolságfüggésének meghatározása volt. Ezt azért kellett módosítani, mert a szilárd+olvadékfázisok esetén a határfelületek nem egymással párhuzamos síkok (mint a makroszkopikus rendszer esetében), hanem koncentrikus gömbfelületek. A legegyszerűbb függvény ezekre a határfelületi energiák leírására a következő:

$$\sigma_{i,s/l} = \sigma_{i,s/l}^0 + \frac{\Delta\sigma_i^0}{2} \cdot \exp\left[\frac{r}{\xi}\left(y^{\frac{1}{3}} - 1\right)\right] \quad (1.7)$$

$$\sigma_{i,l/g} = \sigma_{i,l/g}^0 + \frac{\Delta\sigma_i^0}{2} \cdot \exp\left[\frac{r}{\xi}\left(y^{\frac{1}{3}} - 1\right)\right] \quad (1.8)$$

Ezek behelyettesítésével a legegyszerűbb függvény a szilárd+olvadékfázis Gibbs-energiájára:

$$\begin{aligned} \frac{G_{i,s+l}}{A} = & (1-y) \frac{r}{3 \cdot V_{m,i}^0} \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) + \sigma_{i,l/g}^0 + y^{\frac{2}{3}} \cdot \sigma_{i,s/l}^0 + \\ & + \frac{\Delta\sigma_i^0}{2} \cdot (1 + y^{\frac{2}{3}}) \cdot \exp\left[\frac{r}{\xi}\left(y^{\frac{1}{3}} - 1\right)\right] \end{aligned} \quad (1.9)$$

Ennek a kifejezésnek a helyességét úgy tudjuk első körben ellenőrizni, hogy megnézzük, kielégíti-e a szükséges peremfeltételeket. Mivel az (1.9) egyenlet $y = 0$ esetén nem adta vissza az olvadék Gibbs-energiájára vonatkozó szükséges (1.5) összefüggést, mert az exponenciális rész nem tűnik el ebben az esetben, ezért a olvadék felületi feszültségének (1.8) képletét a következőképpen módosítottuk:

$$\sigma_{i,l/g} = \sigma_{i,l/g}^0 + y^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\Delta\sigma_i^0}{2} \cdot \exp\left[\frac{r}{\xi}\left(y^{\frac{1}{3}} - 1\right)\right] \quad (1.10)$$

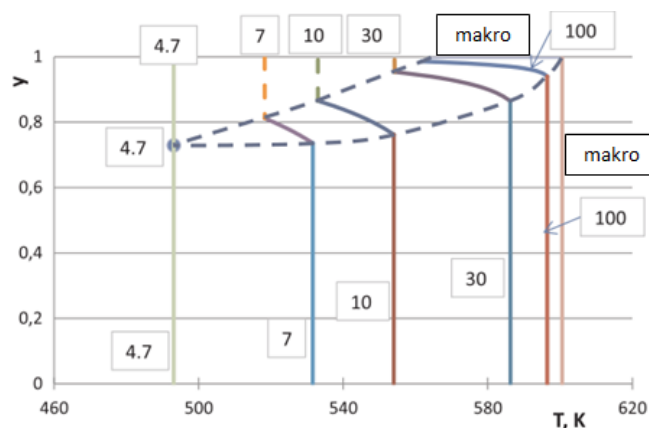
Ha ezt függvényt a (1.6) egyenletbe behelyettesítjük, akkor a (1.9) egyenlet utolsó tagja a következőképpen módosul:

$$\begin{aligned} \frac{G_{i,s+l}}{A} = & (1-y) \frac{r}{3 \cdot V_{m,i}^0} \Delta_m S_{m,i}^0 \cdot (T_{m,i}^0 - T) + \\ & + \sigma_{i,l/g}^0 + y^{\frac{2}{3}} \cdot \left\{ \sigma_{i,s/l}^0 + \Delta\sigma_i^0 \cdot \exp\left[\frac{r}{\xi}\left(y^{\frac{1}{3}} - 1\right)\right] \right\} \end{aligned} \quad (1.11)$$

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 [9, 10, 11], ami hiba az (1.11) egyenlet alkalmazásával kijavítható.

1.3. Az egykomponensű ólom hőmérséklet-fázissugar egyensúlyi fázisdiagramja

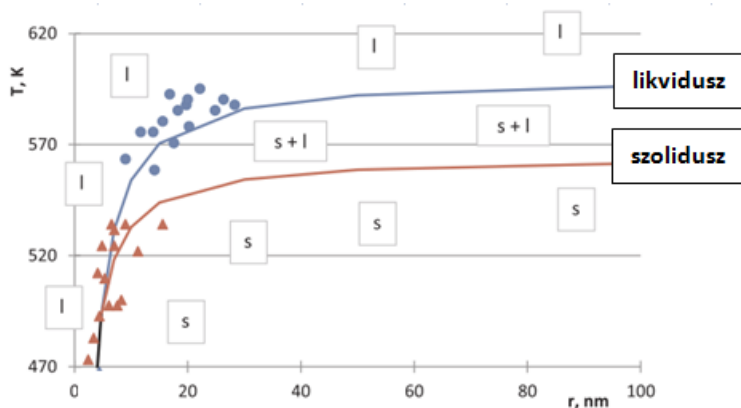
Ezek után a makroszkopikus egykomponensű ólom paramétereinek felhasználásával megvizsgáltam a különböző fázisok Gibbs-energiáit a szilárd mag fázisarányának függvényében különböző fázisméret és hőmérséklet esetén. Állandó fázisméret esetén különböző hőmérsékleti értékekre meghatároztam a legkisebb Gibbs-energiával rendelkező kondenzált rendszer fázisarányát, amiket diagramokon ábrázoltam. Ha ezeket a fázisarány-hőmérséklet diagramokat kiszámoljuk különböző fázisméretetek esetén és ezeket összegyűjtjük egy diagramon, akkor megkapjuk az 1.5. 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.



1.5. 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 fázistartományokról a hőmérséklet-fázissugár fázisdiagram (lásd 1.6. ábra). Az ilyen típusú diagramon mindkét tengelyen független állapotváltozók vannak, ezért nevezhetjük ezt fázisdiagramnak.



1.6. 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 [11]

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. Látható, hogy a görbék ezzel az egyszerű modellel is jól illeszkednek a kísérleti pontokra, ami ismét a modellünk helyességét bizonyítja.

2. A határfelületi energiák modellegyenletei

2.1. 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 visszkapjuk 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 kerestem, amikből ezek a módosítások levezethetők.

2.1.1. Az általános távolságfüggést leíró függvény, avagy az egységnyi felület által indukált határfelületi energiatöbblet meghatározása a távolság függvényében

Az olvadék/gőz és szilárd/olvadék határfelületi energiák távolságfüggése (σ_{lg} és σ_{sl} , $\frac{J}{m^2}$) 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 nagyoknak tekinthetők) [1]:

$$\sigma_{lg} = \sigma_{lg}^0 + (p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0) \cdot \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) \quad (2.1)$$

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sl}^0 + [(1-p) \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{sl}^0] \cdot \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) \quad (2.2)$$

ahol σ_{sg}^0 , σ_{lg}^0 és σ_{sl}^0 a standard szilárd/gőz, olvadék/gőz és szilárd/olvadék határfelületi energiák ($\frac{J}{m^2}$), d a szilárd/olvadék és az olvadék/gőz határfelületek közti távolság (m), p egy 0 és 1 közötti értékű paraméter. A (2.1) és a (2.2) egyenleteket megfigyelve láthatjuk, hogy két tag összegéből állnak, amit általánosan így is felírhatunk:

$$\sigma_{\phi\psi} = \sigma_{\phi\psi}^0 + \Delta\sigma_{\phi\psi} \quad (2.3)$$

Az első tag ($\sigma_{\phi\psi}^0$, $\frac{J}{m^2}$) 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 ($\Delta\sigma_{\phi\psi}$, $\frac{J}{m^2}$) írja le annak a határfelületi energiatöbbletnek a távolságfüggését, ami a másik határfelület hatására jön létre.

Ahhoz, hogy kiszámítható legyen a határfelületi energiatöbbletnek az egymással kölcsönható határfelületek közti távolságfüggése, levezettem egy függvényt, mely tetszőleges alakú határfelületek számításához lehet alkalmazni. Ha például a felületi olvadás esetén a szilárd/olvadék határfelület többlethatását akarjuk kiszámítani az olvadék felületi feszültségén, akkor a ezt a függvényt $F_{lg}^{sl}(\varrho)$ -val jelöltem, míg az olvadék/gőz határfelület többlethatását a szilárd/olvadék határfelületi energiára leíró függvényt $F_{sl}^{lg}(\varrho)$ -val jelöltem, ahol ϱ két infinitezimálisan kicsi határfelület közti távolság méterben megadva. Előbbi esetben ha ezeket a határfelületi energiatöbbleteket integráljuk az egész szilárd/olvadék határfelületen, akkor megkapjuk a szilárd/olvadék felület által keltett összes energiatöbbletet az olvadék/gőz felületére:

$$\Delta\sigma_{lg} = \iint_{A_{sl}} F_{lg}^{sl}(\varrho) dA_{sl} \quad (2.4)$$

A (2.4) egyenletből látható, hogy ennek a hatásfüggvénynek ($F_{lg}^{sl}(\varrho)$) 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.

A $F_{lg}^{sl}(\varrho)$ és a $F_{sl}^{lg}(\varrho)$ hatásfüggvényeket a (2.1) és a (2.2) egyenletek felhasználásával számoltam ki. Az olvadék/gőz határfelület egy pontjában indukált határfelületi energiátöbblet a szilárd/olvadék határfelület egy pontja által a távolságának függvényében a következő:

$$F_{lg}^{sl}(\varrho) = \frac{p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0}{2\pi \cdot \xi} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\varrho}{\xi}\right)}{\varrho} \quad (2.5)$$

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

$$F_{sl}^{lg}(\varrho) = \frac{(1-p) \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{sl}^0}{2\pi \cdot \xi} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\varrho}{\xi}\right)}{\varrho} \quad (2.6)$$

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

Külön megvizsgáltam 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 [12] értelmében a határfelületi energia is változni, pontosabban csökkenni fog. Céлом az volt, hogy felírjak egy olyan egyenletet, ami a határfelületi energia méretfüggését írja le.

Ebben az esetben a hatásfüggvény a (2.5) és a (2.6) egyenlethez hasonló lesz, azonban a standard határfelületi energiák különbsége helyett a felület standard határfelületi energiáját ($\sigma_{\phi\psi}^0, \frac{J}{m^2}$) használjuk a képletben:

$$F_{\phi\psi}^0(\varrho) = \frac{\sigma_{\phi\psi}^0}{2\pi \cdot \xi} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\varrho}{\xi}\right)}{\varrho} \quad (2.7)$$

Ebből a határfelületi energiára a következő méretfüggést kapjuk:

$$\sigma_{\phi\psi}(r) = \sigma_{\phi\psi}^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{2r}{\xi}\right) \right] \quad (2.8)$$

Az irodalomban jól ismert Tolman-egyenlet [12] alakja hasonló:

$$\sigma_{\phi\psi}(r) = \frac{\sigma_{\phi\psi}^0}{1 + \frac{2\delta}{r}} \quad (2.9)$$

A (2.8) egyenletből tehát akkor következik a (2.9) Tolman-egyenlet, ha a Tolman-hosszt (δ, m) úgy definiáljuk, hogy az egyenlő a kölcsönhatás hosszának (ξ, m) negyedével, és ha a (2.8) egyenletet Taylor-sorba fejtsük az elsőfokú Taylor-polinomig.

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

Ha az olvadék a szilárd kristályát 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. Mivel az olvadéknak véges sugara van, ezért a felületi feszültség méretfüggésével is számolnunk kell. Az előző egyenletek felhasználásával a következőt kapjuk a felületi feszültségre:

$$\sigma_{lg} = \sigma_{lg}^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{2(r_s + d)}{\xi}\right) \right] + \frac{r_s}{r_s + d} (p \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{lg}^0) \left[\exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) - \exp\left(-\frac{2r_s + d}{\xi}\right) \right] \quad (2.10)$$

ahol r_s a szilárdfázis sugara (m). Hasonlóan az előző egyenlethez kiszámíthatjuk a szilárd/olvadék határfelületi energiájának a függvényét:

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sl}^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{2r_s}{\xi}\right) \right] + \frac{r_s + d}{r_s} [(1 - p) \cdot \sigma_{sg}^0 - \sigma_{sl}^0] \left[\exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) - \exp\left(-\frac{2r_s + d}{\xi}\right) \right] \quad (2.11)$$

Belátható, hogy ezek a képletek kielégítik a szükséges peremfeltételeket.

2.2. Határfelületi energiák közti összefüggések többfázisú kétkomponensű egyensúlyi rendszerekben

2.2.1. Koherens fázisok határfelületi energiája és összetétele

Általánosan vizsgáltam két egymással termodinamikai egyensúlyban lévő koherens fázist is. 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. Kezdetben felírtam a két fázisra vonatkozó integrális határfelületi energia ($\sigma_{\alpha/g}$ és $\sigma_{\beta/g}$, $\frac{J}{m^2}$) képletét [13]:

$$\sigma_{\alpha/g} = \frac{(1 - x_{B(\alpha/g)}) \cdot (\mu_{A(\alpha/g)} - \mu_{A(\alpha),b}) + x_{B(\alpha/g)} \cdot (\mu_{B(\alpha/g)} - \mu_{B(\alpha),b})}{(1 - x_{B(\alpha/g)}) \cdot \omega_{A(\alpha/g)} + x_{B(\alpha/g)} \cdot \omega_{B(\alpha/g)}} \quad (2.12)$$

$$\sigma_{\beta/g} = \frac{(1 - x_{B(\beta/g)}) \cdot (\mu_{A(\beta/g)} - \mu_{A(\beta),b}) + x_{B(\beta/g)} \cdot (\mu_{B(\beta/g)} - \mu_{B(\beta),b})}{(1 - x_{B(\beta/g)}) \cdot \omega_{A(\beta/g)} + x_{B(\beta/g)} \cdot \omega_{B(\beta/g)}} \quad (2.13)$$

ahol $x_{B(\alpha/g)}$ és $x_{B(\beta/g)}$ a B komponens móltörtje az α/g és a β/g határfelületen ($-$), $\mu_{i(\Phi/g)}$ az $i(= A, B)$ komponens kémiai potenciálja a Φ/g ($\Phi = \alpha, \beta$) határfelületen ($\frac{J}{mol}$), $\mu_{i(\Phi),b}$ az $i(= A, B)$ komponens kémiai potenciálja a $\Phi(= \alpha, \beta)$ fázis térfogatában ($\frac{J}{mol}$), $\omega_{i(\Phi/g)}$ pedig az $i(= A, B)$ komponens parciális moláris felülete a Φ/g ($\Phi = \alpha, \beta$) határfelületen ($\frac{m^2}{mol}$). Ebből kiindulva bebizonyítottam, hogy ezen két fázis felületi energiája és felületi összetétele is meg kell egyezzen egymással az oldhatatlansági tartományon belül, azaz:

$$\sigma_{\alpha/g} = \sigma_{\beta/g} \quad (2.14)$$

$$x_{B(\alpha/g)} = x_{B(\beta/g)} \quad (2.15)$$

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

A koherens fázishatár-energia ($\sigma_{l1/l2}, \frac{J}{m^2}$) számításához levezettem egy zárt alakú függvényt, melyhez szintén az integrális határfelületi energia kifejezését használtam fel [13]:

$$\sigma_{l1/l2} = \frac{(1 - x_{B(l1/l2)}) \cdot \omega_{A(l1/l2)} \cdot \sigma_{A(l1/l2)} + x_{B(l1/l2)} \cdot \omega_{B(l1/l2)} \cdot \sigma_{B(l1/l2)}}{(1 - x_{B(l1/l2)}) \cdot \omega_{A(l1/l2)} + \omega_{B(l1/l2)} \cdot \sigma_{B(l1/l2)}} \quad (2.16)$$

ahol $x_{B(l1/l2)}$ a B komponens móltörtje az $l1/l2$ határfelületen (-), $\omega_{A(l1/l2)}$ és $\omega_{B(l1/l2)}$ az A és a B komponens parciális moláris felülete az $l1/l2$ határfelületen ($\frac{m^2}{mol}$), $\sigma_{A(l1/l2)}$ és $\sigma_{B(l1/l2)}$ pedig az A és a B komponens parciális fázishatár-energiája az $l1/l2$ határfelületen ($\frac{J}{m^2}$). Felhasználva a parciális határfelületi energiák képletét reguláris oldatmodell esetén [14], majd élve azzal az egyszerűsítéssel, hogy a két komponens moláris felülete megegyezik, valamint behelyettesítve a binér monotektikus rendszerek fázisszétválási görbéjének egyenletét kapjuk a koherens fázishatár-energia zárt alakú képletét:

$$\sigma_{l1/l2} = \frac{L_{0(l)}}{\omega_{l1/l2}} \cdot \left[x_{B(l),b} \cdot (1 - x_{B(l),b}) - \frac{1}{4} + \frac{1 - 2 \cdot x_{B(l),b}}{\ln\left(\frac{x_{B(l),b}}{1 - x_{B(l),b}}\right)} \cdot \ln\left(2 \cdot \sqrt{x_{B(l),b} \cdot (1 - x_{B(l),b})}\right) \right] \quad (2.17)$$

ahol $L_{0(l)}$ a két komponens közti kölcsönhatási energia az olvadékfázisban ($\frac{J}{mol}$), $\omega_{l1/l2}$ az $l1/l2$ koherens fázishatár integrális moláris felülete ($\frac{m^2}{mol}$), $x_{B(l),b}$ pedig a B komponens móltörtje az olvadékfázis térfogatában (-).

A függvény alakja megegyezik a [14] és a [15] cikkben található koherens fázishatárok közti határfelületi energiák hőmérsékletfüggését leíró függvény alakjával. A [15] 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.

Megmutatható ezen és az előző alfejezet eredményeiből, hogy kétkomponensű oldatok estén az egymással termodinamikailag egyensúlyban lévő olvadékfázisok egymást nem nedvesítik tökéletesen.

3. A felületi olvadás hatása a fázisdiagramokra

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.

3.1. Egykomponensű fázisegyensúlyok

3.1.1. Felületen olvadó komponensek fázisdiagramjainak számításához szükséges egyenletek

A fázisdiagramok számításához először felírtam a rendszer teljes Gibbs-energiájának (G_{s+l+g}, J) képletét figyelembe véve a határfelületek léte miatt létrejövő plusz határfelületi energiákat is:

$$G_{s+l+g} = n_s \cdot G_{m,s}^0 + (n_0 - n_s) \cdot G_{m,l}^0 + (n - n_0) \cdot G_{m,g}^0 + \sum_{\Phi\Psi} A_{\Phi\Psi} \cdot \sigma_{\Phi\Psi} \quad (3.1)$$

ahol n , n_0 és n_s a rendszer, a kondenzált fázis és a szilárdfázis anyagmennyisége (mol), $G_{m,s}^0$, $G_{m,l}^0$ és $G_{m,g}^0$ a szilárd-, az olvadé- és gőzfázis moláris Gibbs-energiája ($\frac{J}{mol}$), $A_{\Phi\Psi}$ a $\Phi\Psi$

határfelület nagysága (m^2), $\sigma_{\Phi\Psi}$ pedig a $\Phi\Psi$ felület határfelületi energiája ($\frac{J}{m^2}$). Számításaimat a gőzfázis Gibbs-energiájához viszonyítva végeztem, így a (3.1) egyenlet helyett a következő egyenleteket használtam:

- szilárd+olvadék+gőzfázisra:

$$G_{s+l+g}^g = n_s \cdot (G_{m,s}^0 - G_{m,l}^0) + n_o \cdot (G_{m,l}^0 - G_{m,g}^0) + \sum_{\Phi\Psi} A_{\Phi\Psi} \cdot \sigma_{\Phi\Psi} \quad (3.2)$$

- folyadék+gőzfázisra:

$$G_{l+g}^g = n_o \cdot (G_{m,l}^0 - G_{m,g}^0) + A_{lg} \cdot \sigma_{lg} \quad (3.3)$$

- szilárd+gőzfázisra:

$$G_{s+g}^g = n_o \cdot (G_{m,s}^0 - G_{m,g}^0) + A_{sg} \cdot \sigma_{sg} \quad (3.4)$$

Ezekkel az egyenletekkel már meg tudjuk szerkeszteni az egykomponensű egy allotróp módosulattal rendelkező felületen olvadó rendszerek nyomás-hőmérséklet fázisdiagramjait. Első lépésként egy egyszerű modellrendszert választottam, amely segítségével be lehet mutatni a fázisdiagramokkal kapcsolatos számításokat. Az adatok a következők voltak:

- 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:

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

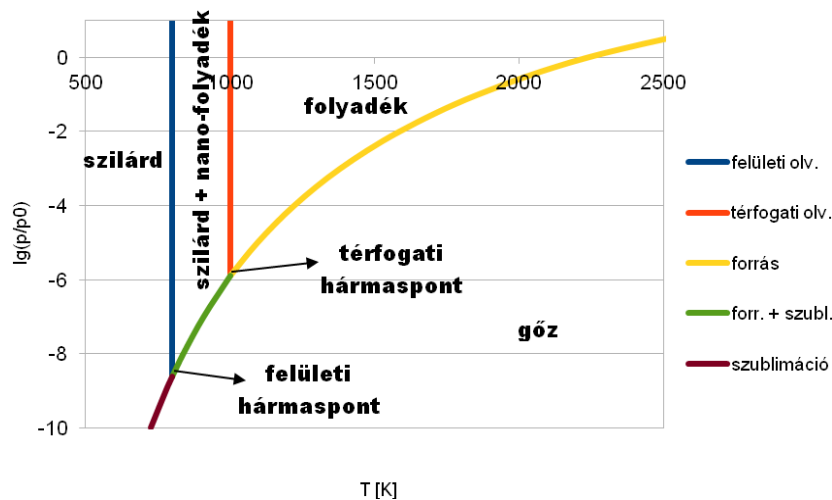
ahol T az abszolút hőmérséklet K-ben, p a nyomás bar-ban, p_0 a standard nyomás (1 bar), R pedig az egyetemes gázállandó (8,3145 J/(mol K)).

3.1.2. Makroszkopikus rendszerek vizsgálata

Először a makroszkopikus rendszereket vizsgáltam meg, melyeknél az előzőekben felsorolt egyenletekben való méretfüggés/atomszámfüggés elhanyagolható. Hat különböző esetet vizsgáltam abból a szempontból, hogy az előző fejezetben felsorolt egyenletek visszadják-e a makroszkopikus rendszerek egyensúlyi termodinamikai feltételeit a (3.2), a (3.3) és a (3.4) összefüggéseket felhasználva: felületi és térfogati olvadáspont, forráspont, szublimációs pont, a felületi és térfogati olvadáshoz tartozó hármaspontok. Minden ilyen pontban ábrázoltam a különböző fázisokhoz tartozó Gibbs-energia görbéket a szilárdfázis molarányának (y_s) függvényében. Ezután az (3.2)-(3.4) egyenletek felhasználásával és szélsőértékek keresésével megszerkesztettem a rendszer felületi olvadással rendelkező egykomponensű makroszkopikus fázisdiagramját.

A 3.1. 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 (3.1. ábra, zöld görbe). Utóbbit azért érdemes kiemelni, mert ebben az esetben két fázisátalakulás is végbemegy egyszerre: egyrészt a vékony nanoméretű folyadék réteg elforr a szilárdfázis felszínéről, másrészt maga a szilárd kristály is elszublimál. Ez egy minőségileg új fázisátalakulás, a korábbi megszokott egykomponensű fázisdiagramokon ilyen nem

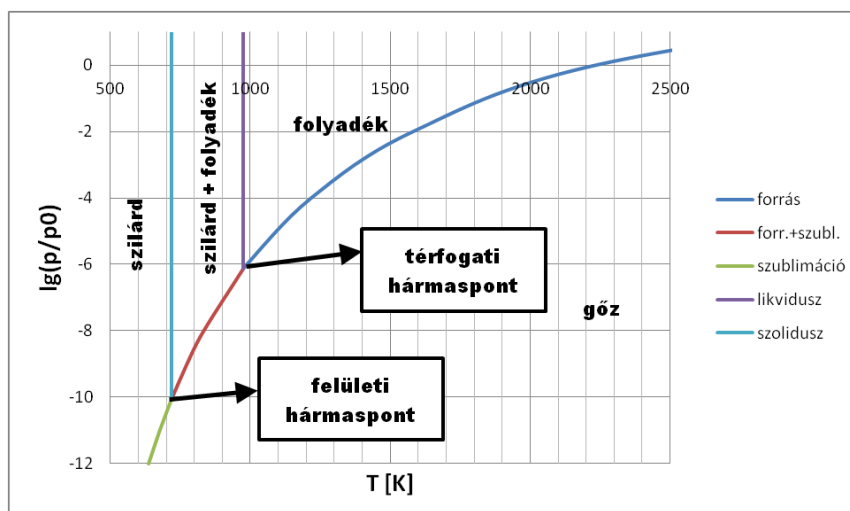
tapasztalhattunk. A felületi hármaspont (vagy pontosabban a felületi olvadáshoz tartozó hármaspont) szintén egy eddig nem ismert része az egykomponensű fázisdiagramoknak. A felületi hármaspont a felületi olvadási vonal és a szublimációs görbe találkozási pontja.



3.1. ábra: A modellrendszer adataival számolt egykomponensű makroszkopikus fázisdiagram $r_0 = 1 \text{ mm}$ esetén

3.1.3. Nanoméretű rendszerek vizsgálata

A modell paraméterei szintén ugyanazok voltak, mint amit a makroszkopikus rendszernél használtam. Az (3.2)-(3.4) egyenletek felhasználásával és szélsőértékeik keresésével ábrázoltam az egykomponensű felületi olvadással rendelkező nanoméretű rendszer fázisdiagramját. A 3.2. ábrán a 10 nm sugarú rendszerhez tartozó fázisdiagramot láthatjuk. 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).



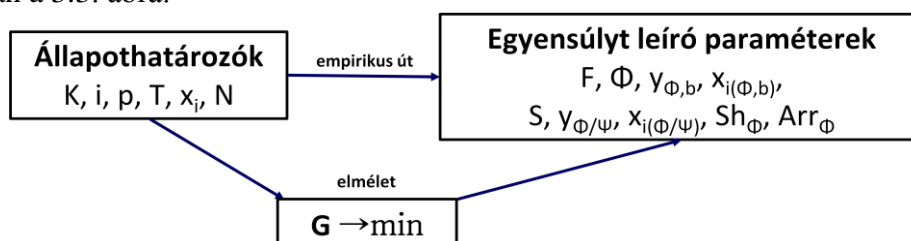
3.2. ábra: A modellrendszer adataival számolt egykomponensű nanoméretű rendszer fázisdiagramja $r_0 = 10 \text{ nm}$ esetén

3.2. Kétkomponensű fázisegyensúlyok

3.2.1. Felületen olvadó komponensekből álló kétkomponensű fázisdiagramok számításához szükséges egyenletek

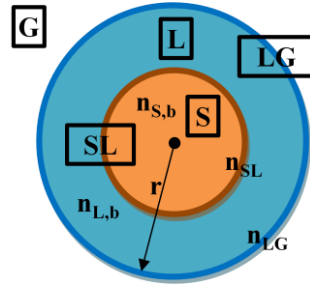
Ahhoz, hogy a CALPHAD-módszer segítségével meg tudjuk szerkeszteni a makroszkopikus és nanoméretű rendszerek fázisdiagramjait, szükségünk van egyrészt a rendszer bemenő paramétereire, amik az állapothatározók, és a rendszer kimeneti paramétereire, amik az egyensúlyi állapotot írják le.

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 (Φ), a fázisarányok (y_Φ) és az egyes fázisok összetétele ($x_{i(\Phi)}$) [16]. 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 [16]. A határfelület figyelembevételé miatt a határfelületek száma (S), az egyes határfelületek összetétele ($x_{i(\Phi/\Psi)}$) és fázisaránya ($y_{\Phi/\Psi}$), valamint a fázisok alakja (Sh_Φ) és egymáshoz képesti elrendeződése (Arr_Φ) 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. 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 [17]. Ezen elhanyagolások nélkül viszont a termodinamikai modellekkel való CALPHAD-számítások kevésbé lesznek pontosak, hiszen sem a felületi olvadást, sem a komponensek szegregációját nem lehet ezen paraméterek nélkül leírni. Ezt mutatja sematikusán a 3.3. ábra.



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

A fázisdiagram számításához szükséges egyenleteket egy kétkomponensű (A és B) és három fázist (egy gőzfázist és két kondenzált fázist) tartalmazó rendszerre (lásd 3.4. ábra) írtam fel, ahol a gőzfázis hatását a termodinamikai egyensúlyra elhanyagoltam.



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

Ezen rendszer anyagmérleg-egyenletei:

$$x_B = x_{B(S,b)} \cdot (1 - y_{L,b} - y_{L/G} - y_{S/L}) + x_{B(L,b)} \cdot y_{L,b} + x_{B(L/G)} \cdot y_{L/G} + x_{B(S/L)} \cdot y_{S/L} \quad (3.5)$$

$$y_{L/G} = \frac{n_{L/G}}{n} = \frac{A_{L/G}}{\omega_{L/G}} \cdot \frac{V_{m,S+L}}{V} = \frac{3}{r} \cdot \frac{V_{m,S+L}}{\omega_{L/G}} \quad (3.6)$$

$$y_{S/L} = \frac{n_{S/L}}{n} = \frac{A_{S/L}}{\omega_{S/L}} \cdot \frac{V_{m,S+L}}{V} = \frac{6}{r} \cdot \frac{V_{m,S+L}}{\omega_{S/L}} \cdot y_S^{2/3} \quad (3.7)$$

$$y_S = (1 - y_{L,b} - y_{L/G} - y_{S/L}) + \frac{y_{S/L}}{2} \quad (3.8)$$

ahol x_B , $x_{B(S,b)}$, $x_{B(L,b)}$, $x_{B(L/G)}$ és $x_{B(S/L)}$ a B komponens átlagos, szilárdfázisban lévő térfogati, olvadékfázisban lévő térfogati, olvadék/gőz határfelületben lévő és a szilárd/olvadék határfelületben lévő móltörtje (-); $y_{L,b}$, $y_{L/G}$, $y_{S/L}$ és y_S az olvadék térfogatának, az olvadék/gőz határfelületnek, a szilárd/olvadék határfelületnek és a szilárdfázisnak a fázisaránya (-); $n_{L/G}$, $n_{S/L}$ és n az olvadék/gőz határfelületben, a szilárd/olvadék határfelületben és a rendszerben lévő komponensek anyagmennyisége (mol), $A_{L/G}$ és $A_{S/L}$ az olvadék/gőz és a szilárd/olvadék határfelület nagysága (m^2), $\omega_{L/G}$ és $\omega_{S/L}$ az olvadék/gőz és a szilárd/olvadék határfelület moláris felülete ($\frac{m^2}{mol}$), $V_{m,S+L}$ a szilárd+olvadék rendszer moláris térfogata ($\frac{m^3}{mol}$), V a rendszer térfogata (m^3), r a rendszer sugara (m).

A rendszer termodinamikai egyensúlyát leíró egyenletek:

$$G_{m,A(S,b)} = G_{m,A(L,b)} \quad (3.9)$$

$$G_{m,B(S,b)} = G_{m,B(L,b)} \quad (3.10)$$

$$\sigma_{A(L/G)} = \sigma_{B(L/G)} \quad (3.11)$$

$$\sigma_{A(S/L)} = \sigma_{B(S/L)} \quad (3.12)$$

ahol $G_{m,i(\Phi,b)}$ az $i(= A, B)$ komponens parciális moláris Gibbs-energiája a Φ fázis térfogatában ($\frac{J}{mol}$), $\sigma_{i(\Phi/\Psi)}$ az $i(= A, B)$ komponens parciális határfelületi energiája a $\Phi/\Psi(= L/G, S/L)$ határfelületen ($\frac{J}{m^2}$). Ha a (3.5) egyenletből kifejezzük az olvadék térfogati fázisarányát, akkor a következő egyenletet kapjuk:

$$y_{L,b} = \frac{x_B - x_{B(S,b)}}{x_{B(L,b)} - x_{B(S,b)}} - \frac{x_{B(S/L)} - x_{B(S,b)}}{x_{B(L,b)} - x_{B(S,b)}} - \frac{x_{B(L/G)} - x_{B(S,b)}}{x_{B(L,b)} - x_{B(S,b)}} \quad (3.13)$$

Ebből látható, hogy ha a rendszer sugara (r) a végtelenhez tart, akkor az egyenlet utolsó két tagja zérus lesz a (3.6) és a (3.7) kifejezések miatt. Ez azt jelenti, hogy makroszkopikus rendszer esetén visszakapjuk a jól ismert fázisarány képletét, avagy az úgynevezett “emelőszabályt”:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} y_{L,b} = \frac{x_B - x_{B(S,b)}}{x_{B(L,b)} - x_{B(S,b)}} \quad (3.14)$$

A (3.13) és a (3.14) 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.

A parciális moláris Gibbs-energiák (3.9) és (3.10) egyenletrendszerének megoldása helyett matematikai szempontból érdekesebb a rendszer totális Gibbs-energia függvényének minimumát megkeresni:

$$G = y_S \cdot (x_{A(S)} \cdot G_{m,A(S,b)} + x_{B(S)} \cdot G_{m,B(S,b)}) + y_L \cdot (x_{A(L)} \cdot G_{m,A(L,b)} + x_{B(L)} \cdot G_{m,B(L,b)}) + \frac{3}{r} \cdot V_{m,S+L} \cdot (\sigma_{LG} + y_S^{2/3} \cdot \sigma_{SL}) \quad (3.15)$$

ahol σ_{LG} és σ_{SL} távolségtól függő olvadék/gőz és szilárd/olvadék határfelületi energiák ($\frac{J}{m^2}$). Innen is látszik, hogy makroszkopikus rendszer esetén ($r \rightarrow \infty$) visszakapjuk a klasszikus egyenletet a kétkomponensű és kétfázisú rendszer moláris Gibbs-energiájára. A (3.5) egyenletbe behelyettesíthetők a (3.6)-(3.8) kifejezések úgy, hogy a B komponens különböző móltörtjein kívül csak az y_S változó maradjon a fázisarányok közül. A (3.11) és a (3.12) Butler-egyenletekből kiszámítható felületi móltörtek függnek a térfogati koncentrációktól, így a (3.5) egyenlet formálisan a következő implicit kifejezés lesz:

$$x_B = f(x_{B(L,b)}, x_{B(S,b)}, y_S) \quad (3.16)$$

A (3.15) függvény minimumának a keresése mellett a (3.16) egyenletnek is ki kell elégülnie, azaz a problémánk egy feltételes szélsőérték-keresésnek felel meg.

3.2.2. 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. Hanyagoljuk el a moláris térfogatok és a határfelületi energiák hőmérsékletfüggését és a kölcsönhatási energiáktól is tekintsünk el. A számításom során felhasznált modellparaméterek és egyenletek a következők voltak:

- 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: $\Delta_m S_{m,A}^0 = \Delta_m S_{m,B}^0 = 20 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
- 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 olvadék fázisok térfogatában:

- $G_{m,A(s)}^b = G_{m,A(s)}^0 + RT \ln(1 - x_{B(s)}^b)$ [J/mol];
- $G_{m,B(s)}^b = G_{m,B(s)}^0 + RT \ln(x_{B(s)}^b)$ [J/mol];
- $G_{m,A(l)}^b = G_{m,A(l)}^0 + RT \ln(1 - x_{B(l)}^b)$ [J/mol];
- $G_{m,B(l)}^b = G_{m,B(l)}^0 + RT \ln(x_{B(l)}^b)$ [J/mol]

- moláris felületek [14]:

- $\omega_{A(sg)}^0 = \omega_{B(sg)}^0 \equiv \omega_{sg} = 1,09 \cdot V_m^{\frac{2}{3}} \cdot N_{Av}^{\frac{1}{3}}$ [m²/mol];
- $\omega_{A(sl)}^0 = \omega_{B(sl)}^0 \equiv \omega_{sl} = 1,045 \cdot V_m^{\frac{2}{3}} \cdot N_{Av}^{\frac{1}{3}}$ [m²/mol];
- $\omega_{A(lg)}^0 = \omega_{B(lg)}^0 \equiv \omega_{lg} = 1,00 \cdot V_m^{\frac{2}{3}} \cdot N_{Av}^{\frac{1}{3}}$ [m²/mol]

- a határfelületi energiák:

- $\sigma_{A(sg)} = \sigma_{A(sg)}^0 - \frac{RT}{\omega_{sg}} \ln(1 - x_{B(s)}^b + K_{B(sg)} x_{B(s)}^b)$ [J/m²];
- $\sigma_{A(lg)} = \sigma_{A(lg)}^0 - \frac{RT}{\omega_{lg}} \ln(1 - x_{B(l)}^b + K_{B(lg)} x_{B(l)}^b)$ [J/m²];
- $\sigma_{A(sl)} = \sigma_{A(sl)}^0 - \frac{RT}{\omega_{sl}} \ln \left[\sqrt{(1 - x_{B(s)}^b)(1 - x_{B(l)}^b)} + K_{B(sl)} \sqrt{x_{B(s)}^b x_{B(l)}^b} \right]$ [J/m²]

- a határfelületi energiák távolságfüggését és méretét leíró egyenlet (a (3.15) egyenlet utolsó zárójeles része):

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

- $\sigma_{LG} + y_s^{2/3} \cdot \sigma_{SL} =$
 $+ y_s^{\frac{1}{3}} \Delta\sigma \left[1 - \exp\left(-\frac{2ry_s^{\frac{1}{3}}}{\xi}\right) \right] \exp\left(\frac{r\left(y_s^{\frac{1}{3}} - 1\right)}{\xi}\right)$ [J/m²]

- $\Delta\sigma \equiv \sigma_{sg} - \sigma_{sl} - \sigma_{lg}$ [J/m²]

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

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

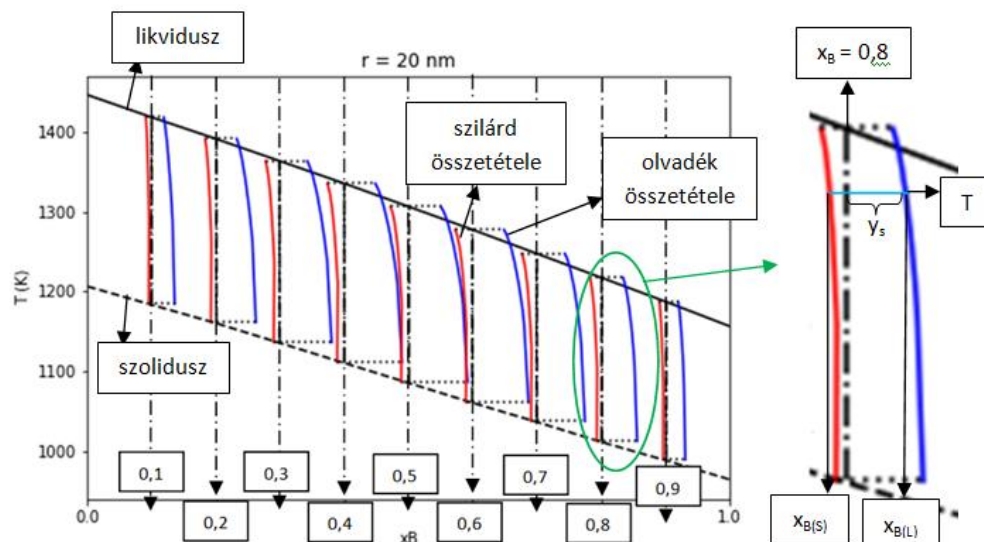
- a B komponens szegregációs koefficiensei különböző határfelületeken:

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

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

Ezekhez még hozzá kellett vennem a (3.5)-(3.8) anyagegyenleteket és a minimalizálandó (3.15) 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 nanoméretű rendszerek fázisdiagramjainak számítására alkalmas szoftvert (nano-CALPHAD). 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 3.5. ábra).



3.5. 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 $x_B = 0,8$ mólarányú ötvözet fázisösszetételi görbéi. Függőleges pontozott vonalak: az adott ötvözet átlagos mólarányát 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 összetételnél 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 3.5. 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 a (3.5) anyagmérleg-egyenletet helyett a következő is felírható:

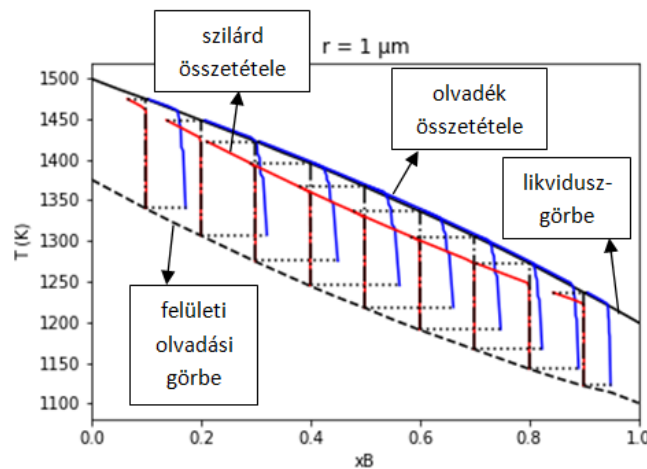
$$x_B = y_L \cdot x_{B(L)} + (1 - y_L) \cdot x_{B(S)} \quad (3.17)$$

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

$$y_L = \frac{x_B - x_{B(S)}}{x_{B(L)} - x_{B(S)}} \quad (3.18)$$

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 a (3.13) 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 fázisösszetéti diagramját. Az azonos komponensekből álló, de különböző átlagos összetételű nanoméretű rendszerek esetén csak a fázisegyensúlyi görbék lesznek azonosak (lásd 3.5. ábra folytonos és szaggatott görbéi), viszont a fázisösszetéti görbék (lásd 3.5 ábra piros és kék görbéi) különbözni fognak. Makroszkopikus és mikroméretű rendszerekben ezek a görbék egymásba simulnak (lásd 3.6. ábra).



3.6. ábra: A modellrendszerünk fázisdiagramja 1 μm sugarú rendszer esetén. A jelölések az 3.5. ábrán láthatókkal egyeznek meg

Azon makroszkopikus rendszereknél, ahol mindkét komponens felületen olvad, a szilárdus görbe alatt megjelenik egy újabb görbe, ez a felületi olvadási görbe (lásd 3.6. ábra szaggatott görbéje). Amely hőmérsékleteken a fázisösszetéti görbék megtörnek, azok a hőmérsékleti pontok alkotják a szilárdus és a likvidusz görbéket (lásd 3.6. ábra piros és kék görbék). Az ábráról az is leolvasható, hogy a felületi olvadási hőmérséklet felett a szilárdus 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.

Új tudományos eredmények, tézisek

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

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

- d) és ami kielégíti a szükséges peremfeltételeket is.

Jelölések:

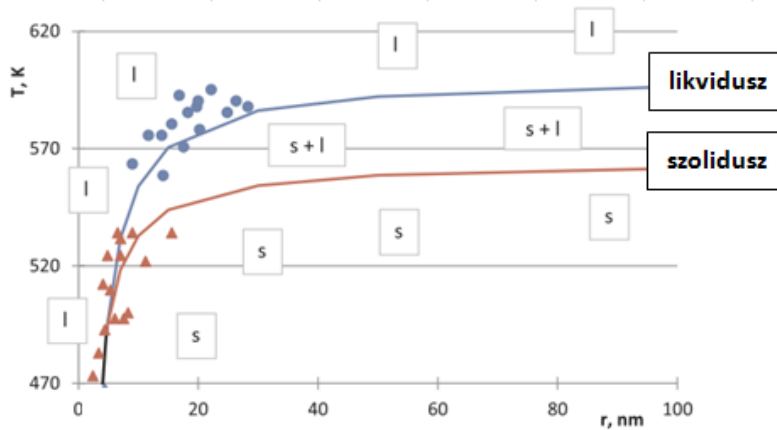
- $G_{i,s+l}$: az i komponensből álló szilárd mag-olvadék héj struktúra totális Gibbs-energiája, J
- A : a szilárd mag-olvadék héj struktúra külső felülete, m^2
- y : a szilárdfázis fázisaránya
- r : a szilárd mag-olvadék héj struktúra sugara, m
- $V_{m,i}^0$: a tiszta i komponens standard moláris térfogata, 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, J/m^2
- $\sigma_{i,s/g}^0$: a tiszta i komponensből álló szilárdfázis standard felületi energiája, J/m^2
- $\sigma_{i,s/l}^0$: a tiszta i komponens standard szilárd/olvadék határfelületi energiája, J/m^2
- $\Delta\sigma_i^0$: a tiszta i komponensből álló határfelületek szétterülési koefficiense (Hamaker-állandó):

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

- ξ : a szilárd/olvadék és olvadék/gőz felületek közti kölcsönhatás hossza, m

2. tézis: Az egykomponensű, nanoméretű, gömb alakú ólom fázis hőmérséklet-fázissugár fázisdiagramját mutatja a T.1. ábra atmoszférikus nyomáson, ahol a számításhoz szükséges paramétereket pedig a következők:

- a tiszta ólom olvadását kísérő moláris entrópiaváltozás: $\Delta_m S_{m,i}^0 = 7,94 \frac{J}{mol \cdot K}$ [3]
- a tiszta ólom olvadáspontja: $T_{m,i}^0 = 600,6 K$ [3]
- a tiszta ólom moláris térfogata: $V_{m,i}^0 = 19,1 \frac{cm^3}{mol}$ [4]
- a tiszta ólom szilárd/olvadék határfelületi energiája: $\sigma_{i,s/l}^0 = 0,056 \frac{J}{m^2}$ [5]
- a tiszta folyékony ólom felületi feszültsége: $\sigma_{i,l/g}^0 = 0,458 \frac{J}{m^2}$ [6, 7]
- a tiszta szilárd ólom felületi energiája: $\sigma_{i,s/g}^0 = 0,533 \frac{J}{m^2}$ (illesztett)
- a tiszta ólom Hamaker-állandója: $\Delta\sigma_i^0 = 0,019 \frac{J}{m^2}$ (illesztett)
- a tiszta ólom atomok közti kölcsönhatás hossza: $\xi = 0,47 nm$ (illesztett)
- a tiszta ólom lehetséges legkisebb olvadékvastagsága: $d_0 = 0,47 nm$ (illesztett)



T.1. ábra: A tiszta ólom egykomponensű hőmérséklet-fázissugár 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 [11] 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:

- ρ : 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
- ξ : 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
- ξ : a $\Phi\Psi$ felület kölcsönhatásának hossza, m.

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

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

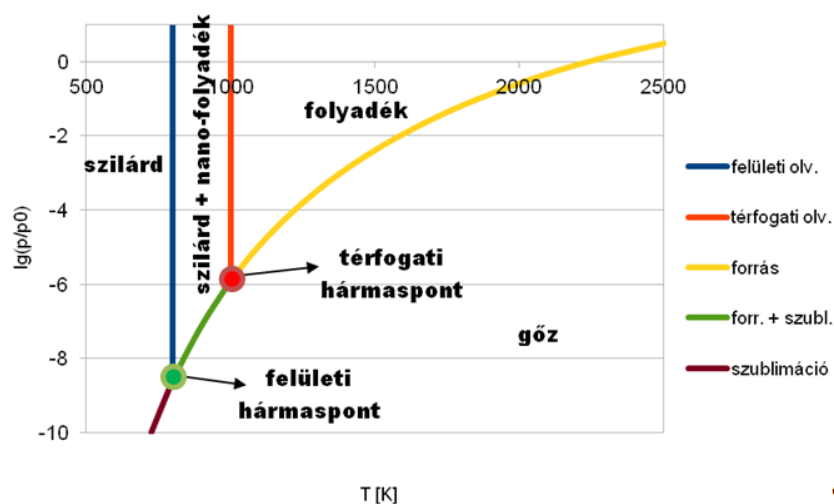
Hasonlóan levezethető egy gömb-szimmetrikus r_s sugarú szilárd mag-olvadék héj struktúrával rendelkező fázis szilárd/olvadék határfelületi energiája (σ_{sl} , J/m^2) az olvadék/gőz határfelülettől mért d távolságának a függvényében:

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

ahol:

- $\sigma_{\Phi\Psi}^0$: a $\Phi\Psi$ ($= lg, sl, sg$) síkok határfelületi energiái, J/m^2
- p : határfelületi paraméter, 0 és 1 közötti szám
- ξ : 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/m²), 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/m²) zárt alakú kifejezése a legegyszerűbb reguláris oldatmodell esetén, azaz ha még azt is feltételezzük, hogy a két komponens parciális moláris felületei egymással megegyeznek ($\omega_{A(l1/l2)} = \omega_{B(l1/l2)} \equiv \omega_{l1/l2}$, m²/mol):

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

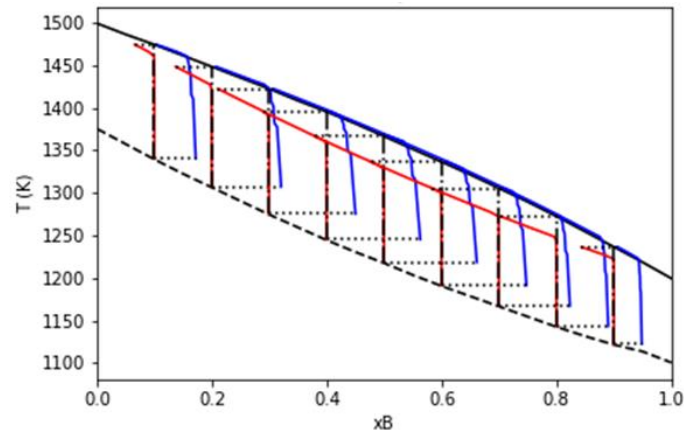
ahol $L_{0(l)}$ (J/mol) a komponensek közti kölcsönhatási energia az olvadékban; $x_{B(l),b}$ a B komponens térfogati móltörtje az olvadékban.

5c tézis: Kétkomponensű, heterogén többfázisú olvadék rendszerek esetén az egymással termodinamikailag egyensúlyban lévő olvadékfázisok egymást nem nedvesítik tökéletesen, ugyanis ebben a rendszerben a határfelületek szétterülési koefficiensének (Hamaker-konstans: $\Delta\sigma$, J/m²) értéke negatív:

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

ahol $\sigma_{\phi/g}$ (J/m²) a Φ ($= l1, l2$) olvadékfázis felületi feszültsége, $\sigma_{l1/l2}$ (J/m²) 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 likvidusgörbét 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 oladási 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):

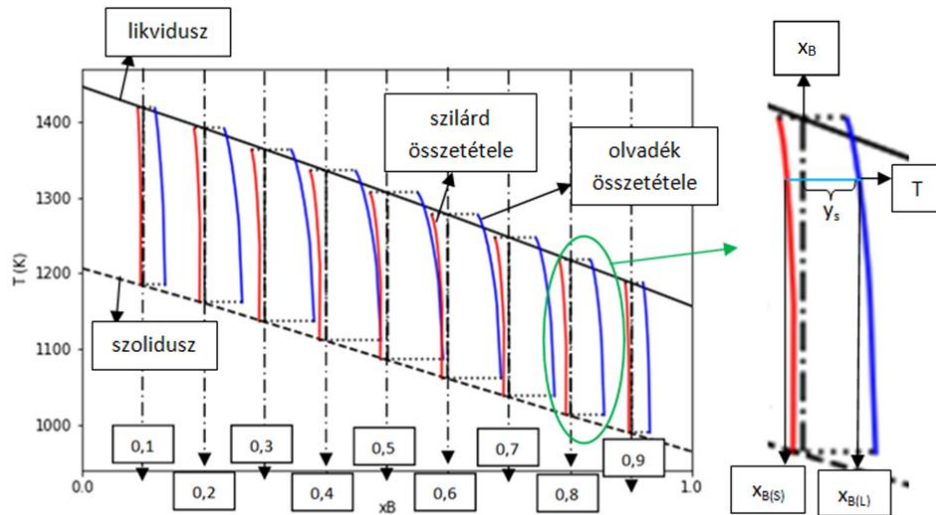
$$y_L = \frac{x_B - x_{B(S)}}{x_{B(L)} - x_{B(S)}}$$

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 szilárdus- és likvidusgörbéje).

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)

Összefoglalás

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 modelltől 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 adhézió energiátöbblet 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 léteznie 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.

Summary

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.

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

Felhasznált irodalom

- [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] Barin, Ihsan, and Gregor Platzki. "Thermochemical data of pure substances." Vol. 304. No. 334. *Weinheim: VCh*, (1989).
- [4] 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.
- [5] Kaptay, George. "On the solid/liquid interfacial energies of metals and alloys." *Journal of Materials Science* 53.5 (2018): 3767-3784.
- [6] Iida, T., and R. I. L. Guthrie. "The Physical Properties of Liquid Metals", *Clarendon Press, Oxford* (1993).
- [7] Keene, B. J. "Review of data for the surface tension of pure metals." *International Materials Reviews* 38.4 (1993): 157-192.
- [8] J.W.M. Frenken, J.F. van de Veen, Observation of surface melting, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 134–137.
- [9] Kofman, R., et al. "Surface melting enhanced by curvature effects." *Surface Science* 303.1-2 (1994): 231-246.
- [10] Peters, Kevin F., Jerome B. Cohen, and Yip-Wah Chung. "Melting of Pb nanocrystals." *Physical Review B* 57.21 (1998): 13430.
- [11] Kofman, R., et al. "Melting of clusters approaching 0D." *The European Physical Journal D: Atomic, molecular and optical physics*. Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [12] Tolman, Richard C. "The effect of droplet size on surface tension." *The Journal of Chemical Physics* 17.3 (1949): 333-337.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Kaptay, G. "On the interfacial energy of coherent interfaces." *Acta Materialia* 60.19 (2012): 6804-6813.
- [16] Kaptay, G. "Materials equilibria in macro-, micro- and nano-systems." *Raszter Nyomda* (2011).
- [17] Carnevali, P., F. Ercolessi, and E. Tosatti. "Melting and nonmelting behavior of the Au (111) surface." *Physical Review B* 36.12 (1987): 6701.