

MEKLER CSABA – BARANYAI VIKTOR – DEZSŐ ANDRÁS – TRAMPUS PÉTER – KRESZ NORBERT – KAPTAY GYÖRGY

## A szemcsehatár-energia, a szemcsehatár-szegregáció és a szemcsehatár-átalakulás modellezése többkomponensű ötvözetekben

*A szerzők bemutatják, hogyan lehet a Butler-egyenletet úgy kiterjeszteni, hogy segítségével képesek legyünk leírni többkomponensű polikristályos ötvözetek szemcsehatárainak határfelületi energiáját és a szemcsehatár-szegregációt, illetve a szemcsehatáron esetenként megjelenő szegregációs átalakulást. A szemcsehatár szegregációs átalakulás egy elsőrendű, határfelületi átalakulás, ami olyan ötvözetekben lép fel, melyekben a komponensek erősen taszítják egymást, és ezért nagyobb szegregáló komponens koncentrációknál szilárd fázisú fázis-szétválás is fellép.*

### 1. Bevezetés

A polikristályos anyagok tulajdonságait nagyrészt a szemcsehatárok relatív orientációja, szerkezete és határfelületi energiája határozza meg [1–6]. Többkomponensű anyagokban a helyzet tovább bonyolódik a szemcsehatár-összetétellel, ami ugyan függvénye a szemcsék térfogati összetételének, de általában nem azonos azzal. Általában az ötvözet fő komponensénél kisebb kohéziós energiájú (vagy ami közel ugyanaz: kisebb olvadáspontú) komponensre

jellemző, hogy a határfelületre szegregálódnak, azaz határfelületi koncentrációja lényegesen nagyobb, mint a térfogati koncentrációja. Ez egyrészt „a köz érdekében” történik, hiszen ezzel csökken a szemcsehatár határfelületi energiája, ami az ötvözetet stabilabb termodinamikai állapotba hozza, másrészt azonban a kis kohéziós energiájú (gyenge) komponensek koncentrációja az egyébként erős szemcsék határfelületén a teljes rendszer gyengüléséhez vezet.

Célunk ebben a cikkben egy olyan általános módszer bemutatása, ami

alkalmas a szemcsehatár-energiák, a szegregáció és (ha szükséges), a szemcsehatár szegregációs átalakulás számítására is. Ennek a módszernek gyakorlati haszna is van, hiszen segít előre látni például azt, hogy az atomerőművek reaktortartályait alkotó ferrites acélban oldott foszfor hogyan, milyen mértékben és milyen sebességgel szegregálódik a ferriszemcsék határfelületére, és ott potenciálisan milyen kárt okoz [7].

### 2. A szakirodalom áttekintése

A szemcsehatár egy a sokfajta határfelület között, így érvényesek rá az egyszerűbben mérhető és modellezhető folyadék–gáz határfelületre megállapított általános törvényszerűségek. Történelmileg az első ilyen az ún. Gibbs-féle adszorpciós egyenlet volt [8]:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i \quad (1)$$

ahol  $\sigma$  (J/m<sup>2</sup>) a többkomponensű oldat felületi feszültsége,  $\Gamma_i$  (mol/m<sup>2</sup>) az  $i$  komponens felületi többlete,  $\mu_i$  (J/mol) az  $i$  komponens (térfogati) kémiai potenciálja. Gibbs a felületi többletet ugyan nem definiálta egyenlettel, de mi a közérthetőség kedvéért a következő definíciót használjuk:

$$\Gamma_i \equiv \frac{x_{i,s} - x_i}{\omega_i} \quad (2)$$

ahol  $x_i$  (dimenzió nélküli) az  $i$  komponens móltörtje az oldat térfogatában,  $x_{i,s}$  (dimenzió nélküli) az  $i$  komponens móltörtje az oldat felületén,  $\omega_i$  (m<sup>2</sup>/mol) az  $i$  komponens moláris felülete; ez utóbbi mennyiség arra a kérdésre adja meg a választ, hogy

**Mekler Csaba** a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán végzett kohómérnök szakon, energiagazdálkodás ágazaton és metallurgia és öntészet szakirányon 2008-ban. Azóta a Bay Zoltán Nonprofit Kft. tudományos munkatársa. Jelenleg a Korszerű Anyagok Osztályán dolgozik. Kutatási területei: termodinamikai modellezés, fémmátrixú kompozitok, fémhabok, anyagvizsgálat.

**Baranyai Viktor Zsolt** a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán végzett kohómérnök szakon, energiagazdálkodás ágazaton, metallurgia szakirányon 2005-ben. 2008-ig doktorandusz volt, majd az ME Energia- és Minőségügyi Intézetében és az Uni-Flexys Kft.-nél dolgozott. 2013 szeptemberétől a Bay Zoltán Nonprofit Kft. tudományos munkatársa a Korszerű Anyagok Osztályán. Főbb feladatai: anyagfejlesztés, anyagvizsgálat, modellezés.

**Dezső András** szakmai életrajzát 2015/2. számunkban közzétettük.

**Trampus Péter** szakmai életrajzát 2014/5-6. számunkban közzétettük.

**Kresz Norbert Róbert** okleveles fizikusként végzett, majd 2009-ben PhD-fokozatot szerzett. Jelenleg MVM Paksi Atomerőmű Zrt. Anyagvizsgáló Osztályán laboratóriumvezető.

**Kaptay György** szakmai életrajzát 2015/2. számunkban közzétettük.

vajon mekkora felületet foglal el 1 mólnyi, monoatomos (monomolekuláris) rétegbe kiterített  $i$  komponens? A (2) egyenletről láthatjuk, hogy a Gibbs-féle felületi többlet akkor pozitív, ha az adott komponensnek nagyobb a móltörtje az oldat felületén, mint annak térfogatában; az ilyen komponenszt nevezzük „felületaktív” komponensnek, és ez az a komponens, amelyik a felületre szegregálódik (valójában persze nem „aktív” csak gyenge és nem magától szegregálódik, hanem az erősebbek szorítják ki a felületre). A (2) egyenletről azt is látjuk, hogy a felületi többlet lehet negatív is, ha az adott komponensből kevesebb van az oldat felületén, mint az oldat térfogatban. Ezek a pozitív és negatív értékek a teljes oldatra nézve kiegyenlítik egymást, hiszen ha a felületi többletek és moláris felületek szorzatait minden komponensre összeadjuk, akkor a (2) egyenlet szerint zérust kapunk, ugyanis mind a térfogati, mind a felületi móltörtek összege definíció szerint 1.

A Gibbs-féle adszorpciós egyenlet (1) Gibbs sok zseniális meglátása közül az egyik. Sajnos azonban ez egy differenciálegyenlet, ezért a közoktatásban nehezen tanítható. Ezen túl önmagában a Gibbs-féle adszorpciós egyenlet haszontalan, ugyanis két ismeretlent tartalmaz: a felületi feszültséget és felületi összetételt. Emiatt az (1) egyenlet csak akkor használható a felületi feszültség modellezésére, ha összekapcsoljuk egy másik, tőle független egyenlettel, amely a felületi és térfogati összetételeket köti össze egymással. Ilyen egyenletet először *Langmuir* vezetett le [9], ideális oldatként kezelve a felületi réteget. Az ötvözetek szemcsehatár-energiájának becslésére ma a szakirodalom jellemzően a Gibbs-féle adszorpciós egyenlet és a *Langmuir*-egyenlet kombinációját használja. Érdekes módon ezt kevesen tudják, mivel a szemcsehatár-szakértők ezt az egyenletet *McLean* 1956-os könyvére vezetik vissza [10], aki a „saját” egyenletét a Gibbs- és a *Langmuir*-egyenletek összekapcsolásával „alkotta” (ez az egyenlet *McLean* idejében kb. 30 éve ismert volt a kémikusok körében). *McLean* ezzel átvette *Langmuir* ideális oldatokra kidolgo-

zott felületmodelljét is, és ezért modellje szerint egy komponens térfogati és szemcsehatár koncentrációi között csak szakadásmentes kapcsolat képzelhető el. Ezzel megfosztotta mind önmagát, mind mai követőit attól, hogy felismerje és megértse a szemcsehatár szegregációs átalakulás mibenlétét. Ezért ez utóbbi jelenség ma jellemzően ismeretlen a szakirodalomban. Persze azok se jártak jobban, akik letértek erről az útról, mivel az irodalmat és a folyóiratokat ma is a lelkes *McLean*-követők uralják, akik az újnak tűnő nézetek publikálása elől elzárkóznak. No de nézzük ennek a jó oldalát: ennek a helyzetnek és e folyóirat felvilágosult szerkesztőinek köszönhető, hogy a lenti gondolatok először a *BKL Koházat* hasábjain jelennek meg.

A félreértések elkerülése érdekében azonban tisztázzuk: a maga idejében *McLean* jelentős dolgot tett azzal, hogy az addig csak a kolloid-kémiában ismert Gibbs- és *Langmuir*-egyenletek esszenciáját beemelte az anyagtudományba. A hibát nem *McLean*, hanem kései vak követői követik el azzal, hogy 60 évvel *McLean* könyve után görcsösen ragaszkodnak az ideális felületi modellhez és ezzel gátolják tudományáguk további fejlődését.

### 3. Az új megközelítés

Az új megközelítés gyökerei messzire nyúlnak vissza, *Butler* 1932-es cikkéig [11]. *Butler* egy nagyon nehezen érthető és nyakatekert cikket írt, amit emiatt akkor is, azóta is jobbra semmibe vesznek, különösen, ha annak elfogadottságát Gibbs, *Langmuir* és *McLean* egyenleteihez hasonlítjuk. Ennek ellenére *Butler* egyenlete egyszerű és zseniális:

$$\sigma = \sigma_i \quad (3)$$

ahol  $\sigma_i$  ( $J/m^2$ ) az  $i$  komponens parciális felületi feszültsége. Javasoljuk a *T. Olvasónak*, hogy ne merüljön el *Butler* levezetésének részleteiben, hanem koncentráljon a következő logikai levezetésre. Először is definiáljuk a parciális felületi feszültséget (amit *Butler* elfelejtett megtenni) úgy, mint az  $i$  komponens által elfoglalt felületrész felületi feszültségét. Aztán emlékezzünk a *Marangoni*-áramlásra [12], ami akkor lép fel, ha a felület

mentén felületi feszültségkülönbség (gradiens) van. A *Marangoni*-áramlás célja, hogy ezt a nemegyensúlyi állapotot megszüntesse; a felületi *Marangoni*-áramlás (mint minden áramlás) addig zajlik, amíg meg nem szűnik az őt létrehozó hajtóerő, azaz az őt hajtó nemegyensúlyi állapot. A hőáramlás esetén ez a hajtóerő két pont hőmérséklet-különbsége, a *Marangoni*-áramlás esetén pedig ez a hajtóerő két felületi pont felületi feszültségkülönbsége. Tehát egy felület akkor van egyensúlyban, ha minden pontjának felületi feszültsége azonos. Márpedig egy oldat felületének különböző részeit különböző komponensek fedik. Innen logikusan következik, hogy egy oldat felülete csak akkor lehet egyensúlyban, ha annak felületi feszültsége megegyezik az oldat összes komponensének parciális felületi feszültségével, lásd (3) egyenlet. Feltehetőleg minden *T. Olvasó* belátja, mennyivel emberbarátabb a (3) egyenlet az (1) differenciálegyenlethez képest. Ami a (3) egyenlet egyszerűségét illeti: nehéz lenne olyan egyenletet találni, ami az egyenlőségjelen kívül a (3) egyenletben szereplő három karakternél kevesebbet tartalmazna (az ugyanis már nem egyenlőség lenne, hanem azonosság, pl.  $a \equiv b$ ).

*Butler* (3) egyenlete mérnöki számításokra még nem alkalmas. Azonban a parciális felületi feszültség a következő termodinamikai egyenlettel írható le [11, 13]:

$$\sigma_i = \sigma_i^o + \frac{R \cdot T}{\omega_i} \cdot \ln \frac{x_{i,s}}{x_i} + \frac{\Delta G_{i,s}^E - \Delta G_i^E}{\omega_i} \quad (4)$$

ahol  $\sigma_i^o$  ( $J/m^2$ ) a tiszta  $i$  komponens felületi feszültsége,  $R = 8,3145$  ( $J/mol \cdot K$ ) az egyetemes gázállandó,  $T$  ( $K$ ) az abszolút hőmérséklet,  $\Delta G_f^E$  ( $J/mol$ ) az  $i$  komponens többlet oldódási Gibbs-energiája a térfogati fázisban annak összetétele mellett,  $\Delta G_{i,s}^E$  ( $J/mol$ ) az  $i$  komponens többlet oldódási Gibbs-energiája a felületen annak összetétele mellett. A (3–4) egyenletek összekapcsolásával meghatározható egy oldat felületi összetétele és felületi feszültsége is. Ehhez persze először a (4) egyenletet fel kell tölteni az adott oldatot jellemző fizikai mennyiségekkel: ismerni kell az összes komponens felületi feszültségét és moláris felületét, illetve a többlet Gibbs-energia hőmérséklet- és

koncentrációfüggését a térfogati fázisban és a felületi rétegben. Tegyük fel, hogy mindez ismert egy K-komponensű oldatra. Ekkor a parciális felületi feszültségek között (K-1) független egyenlet írható fel oly módon, hogy a (4) egyenlettel modellezett parciális felületi feszültség képleteket a (3) egyenlet értelmében egyenlővé tesszük egymással. Most rögzítsük le egy számítási kör erejéig az oldat térfogati összetételét és a hőmérsékletet. Ekkor a (K-1) független egyenletből (K-1) komponens felületi móltörtjét határozhatjuk meg, míg a K-adik komponens felületi móltörtje az anyagmérlegből következik, miszerint a felületi móltörtek összege 1. Az így kiszámolt értékeket visszahelyettesítve a (4) egyenletbe, kiszámítható az összes komponens parciális felületi feszültsége, melyekből a (3) egyenlet szerint következik az oldat felületi feszültsége is. Ugyanezt megismételve különböző értékeken rögzített térfogati összetétel és hőmérséklet mellett, számíthatóvá válik a K-komponensű oldat felületi feszültségének koncentráció- és hőmérsékletfüggése. A fenti egyenleteknek általában nincs analitikai megoldásuk, ezért azokat numerikusan oldjuk meg. Ezért a különböző komponensek parciális felületi feszültségei minimálisan különböznek egymástól, ami a numerikus megoldás hibája miatt van. Analitikai megoldása a (3–4) egyenleteknek csak egyszerűsített esetben van [13], de ez most számunkra érdektelen, hiszen ezzel visszajutnánk a Langmuir- és McLean-egyenletek túlegyszerűsített formájához.

A Butler-egyenlet fenti levezetése semmilyen specifikumot nem tartalmaz, azaz a (3–4) egyenletek azonosan érvényesek mindenfajta határfelületre, beleértve a szemcsehatárokat is. Ezért szerzők a (3–4) egyenletet sikeresen használták folyadék/gáz határfelületek felületi fázisátalakulásának modellezésére [14–17], folyadék/folyadék [18–19], koherens szilárd/szilárd [19], illetve folyadék/szilárd határfelületekre is [20], ami lehetővé tette a peremszög modellezését is [20]. Most használjuk a (3–4) egyenleteket egy polikristályos, kétkomponensű (A-B) szilárd oldat szemcsehatár-energiájának modellezésére. A B komponens térfogati (szemcsén

belüli) móltörtjét jelöljük  $x$ -szel, szemcsehatár móltörtjét pedig jelöljük  $x_{GB}$ -vel (ahol GB = grain boundary = szemcsehatár). Ekkor a (4) egyenlet a B komponensre a következő formában írható fel:

$$\sigma_B = \sigma_B^o + \frac{2 \cdot R \cdot T}{\omega_B} \cdot \ln \frac{x_{GB}}{x} + \frac{2}{\omega_B} \cdot (\Delta G_{B(GB)}^E - \Delta G_B^E) \quad (5)$$

ahol a 2-es szorzók oka az, hogy a szemcsehatárt (szemben a folyadék szabad felületével) két kondenzált fázis veszi körül. Az egyszerűség kedvéért használjuk a reguláris elegymodellt, melynek értelmében a többlet Gibbs-energiák képletei:

$$\Delta G_B^E = \Omega \cdot (1 - x)^2 \quad (6a)$$

$$\Delta G_{B(GB)}^E = \beta \cdot \Omega \cdot (1 - x_{GB})^2 \quad (6b)$$

ahol  $\Omega$  (J/mol) a komponensek közötti kölcsönhatási energia a reguláris elegymodellben (ha  $\Omega = 0$ , akkor az oldat ideális, ha  $\Omega > 0$ , akkor a komponensek taszítják egymást, míg ha  $\Omega < 0$ , akkor a komponensek vonzzák egymást),  $\beta$  (dimenzió nélküli) a szemcsehatáron érvényes koordinációs szám és a szemcsén belül érvényes koordinációs szám hányadosa. A moláris felület képlete:

$$\omega_B = f \cdot (V_B)^{2/3} \cdot N_{Av}^{1/3} \quad (7)$$

ahol  $V_B$  ( $m^3/mol$ ) a B komponens parciális moláris térfogata, ami közelítőleg megegyezik a tiszta B komponens moláris térfogatával,  $N_{Av} =$

$6,022 \cdot 10^{23}$  1/mol az Avogadro-szám,  $f$  (dimenzió nélküli) definíciója: [21]:

$$f = \left( \frac{3 \cdot f_b}{4} \right)^{2/3} \cdot \frac{\pi^{1/3}}{f_{GB}} \quad (8)$$

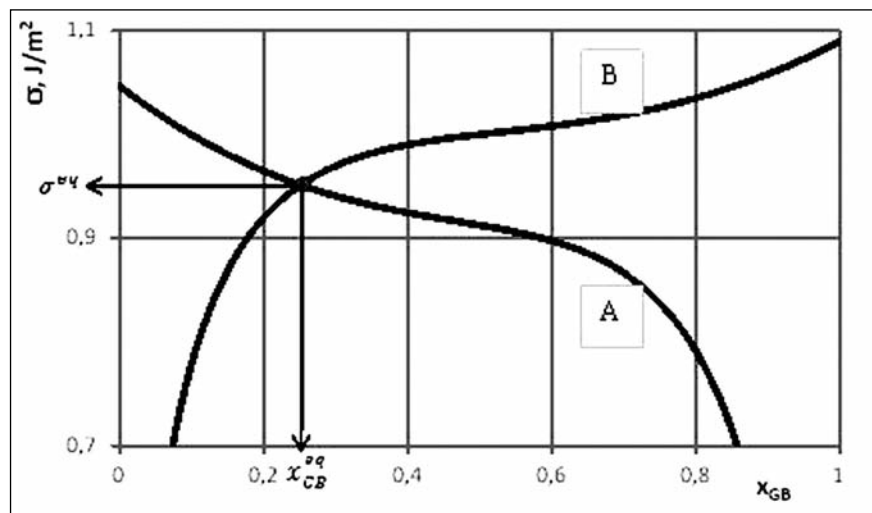
ahol  $f_b$  (dimenzió nélküli) a szemcse térfogat-kitöltési tényezője,  $f_{GB}$  (dimenzió nélküli) a szemcsehatár térfogat-kitöltési tényezője. Behelyettesítve a (6a-b, 7) egyenleteket az (5) egyenletbe:

$$\sigma_B = \sigma_B^o + \frac{2}{f \cdot (V_B)^{2/3} \cdot N_{Av}^{1/3}} \cdot \left\{ R \cdot T \cdot \ln \frac{x_{GB}}{x} + \Omega \cdot [\beta \cdot (1 - x_{GB})^2 - (1 - x)^2] \right\} \quad (9)$$

Az A komponensre levezethető analóg egyenlet:

$$\sigma_A = \sigma_A^o + \frac{2}{f \cdot (V_A)^{2/3} \cdot N_{Av}^{1/3}} \cdot \left[ R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{1 - x_{GB}}{1 - x} \right) + \Omega \cdot (\beta \cdot x_{GB}^2 - x^2) \right] \quad (10)$$

Most bemutatjuk a (3, 9–10) egyenletek együttes működését néhány egyszerű példán. Az 1. ábrán a két komponens parciális szemcsehatár-energiáit látjuk a szemcsehatár-koncentráció függvényében, rögzített térfogati koncentráció és hőmérsékletértékek mellett. Láthatjuk, hogy a két görbe egy pontban metszi egymást, ami a (3, 9–10) egyenletek grafikus megoldása: az 1. ábra  $x$  tengelye mentén olvasható le a B komponens egyensúlyi szemcsehatár móltörtje (0,25), az 1. ábra  $y$  tengelye mentén pedig a két komponens parci-



■ 1. ábra. A (3, 9–10) egyenletek működésének, azaz  $x_{GB}^{eq}$  és  $\sigma^{eq}$  grafikus meghatározásának demonstrációja egy egyszerű esetben. Paraméterek:  $\sigma_A^o = 1,00$  J/m<sup>2</sup>,  $\sigma_B^o = 0,80$  J/m<sup>2</sup>,  $\omega_A^o = 40.000$  m<sup>2</sup>/mol,  $\omega_B^o = 60.000$  m<sup>2</sup>/mol,  $\beta = 0,96$ ,  $\Omega = 20.000$  J/mol,  $x = 0,10$ ,  $T = 1300$  K. Eredmény:  $x_{GB}^{eq} = 0,25$ ,  $\sigma^{eq} = 0,95$  J/m<sup>2</sup>. Vegyük észre, hogy:  $x_{GB}^{eq} = 0,25 > x = 0,10$

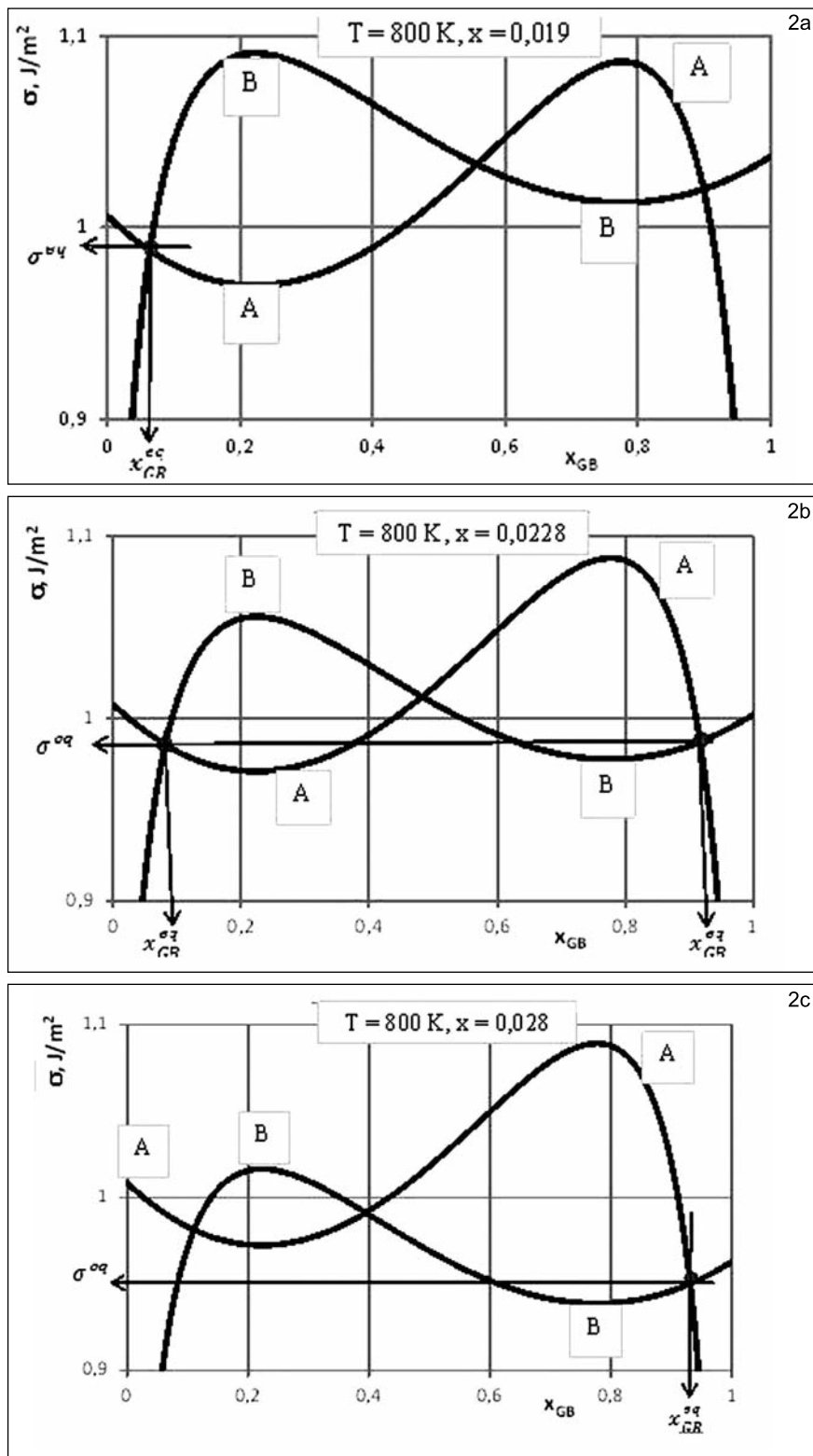
ális szemcsehatár-energiája, ami megegyezik a szemcsehatár-energiával ( $0,95 \text{ J/m}^2$ ). A felületi és térfogati összetételek összehasonlításából kiderül, hogy az 1. ábra adatai alapján a *B* komponens a „szemcsehatár-aktív” komponens, hiszen ez a komponens szegregálódott a szemcsehatárra. Ennek oka, hogy ebben a példában a *B* komponens határfelületi energiája kisebb, mint az *A* komponensé.

Az 1. ábrához hasonló ábrákat kapunk minden esetben, ha a komponensek ideális szilárd oldatot alkotnak vagy vonzzák egymást. Ennek az a következménye, hogy a szemcsehatár-összetétel folytonos függvénye lesz a térfogati összetételnek, hasonlóan a McLean-modellhez (de azal nem azonosan). Abban az esetben azonban, amikor a komponensek taszítják egymást, nem minden térfogati összetétel-hőmérséklet értékpár mellett kapunk az 1. ábrán látható megoldást. Van egy olyan szűk hőmérséklet-térfogati összetétel intervallum, amikor a (3, 9–10) egyenleteknek nem egy, hanem három matematikai megoldása lesz, mint ahogy azt a 2. ábrán mutatjuk be.

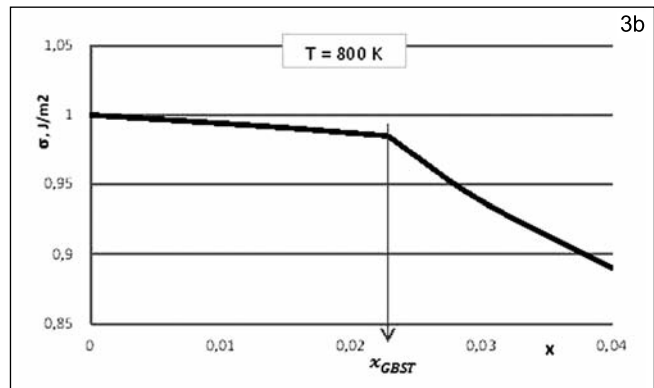
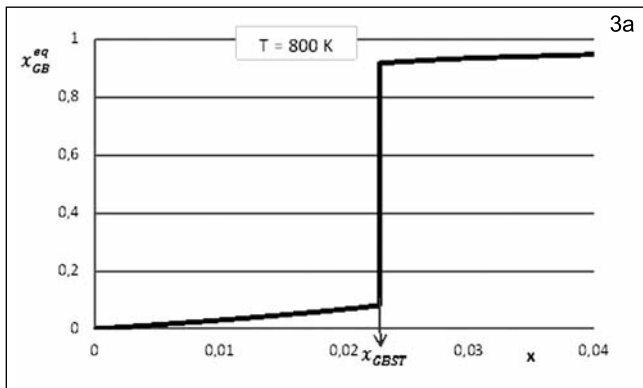
A 2. ábrán látható három-három matematikai megoldás közül az fog fizikailag megvalósulni, amelyik megfelel a termodinamika alapvető egyensúlyi feltételének, miszerint a rendszer egyensúlyi állapota a minimális Gibbs-energiához, azaz a minimális szemcsehatár-energiához tartozik. Ezért a 2a ábrán a bal szélső, míg a 2c ábrán a jobb szélső megoldás fog fizikailag megvalósulni. Azonban a köztes 2b ábrát tudatosan olyan térfogati koncentráció mellett szerkesztettük meg, hogy a bal és a jobb szélső megoldások szemcsehatár-energiái megegyezzenek; nyilvánvaló, hogy a 2a és 2c jellegű ábrákhoz tartozó térfogati koncentrációk által határolt intervallumban mindig létezik egy ilyen speciális térfogati koncentráció érték adott konstans hőmérsékleten. A 2b ábra esetében tehát a természet nem tudja eldönteni, hogy vajon melyik az egyensúlyi állapot, miközben az egyik állapotban relatíve kevés *B* komponens van a szemcsehatáron, míg a másik állapotban relatíve sok. Tehát e két állapotnak azonos a valószínűsége.

Ezért a legvalószínűbb az, hogy az ötvözetben a szemcsehatárok egy részének összetétele a 2b ábra bal oldali megoldásának felel meg, míg a szemcsehatárok másik részének összetétele a 2b ábra jobb oldali megoldásának felel meg. E két álla-

pot közötti átmenetet nevezzük szemcsehatár szegregációs átalakulásnak (GBST = grain boundary segregation transition). Lényegét tekintve ez az átalakulás hasonlít az olvadásra; amikor egy tiszta fázist az olvadáspontján tartunk, akkor annak



■ 2. ábra. Ugyanaz, mint az 1. ábra, de attól eltérő térfogati koncentráció és hőmérséklet értékek mellett számítva (lásd az ábrák tetején a feliratokat). A szemcsehatár szegregációs átalakulást a 2b ábrán látjuk,  $x_{GBST} = 0,0228$  érték mellett



■ **3. ábra.** A szemcsehatár-összetétel (3a ábra) és a felületi feszültség (3b ábra) függése a szemcsék összetételétől  $T = 800$  K konstans hőmérséklet mellett számítva. A többi paraméter megegyezik az 1-2. ábrákon használtakkal

két állapota (szilárd és folyadék) azonos Gibbs-energiával bír, és a természet nem tudja eldönteni, hogy melyiket preferálja; ekkor általában az anyag egy része szilárd, a másik része pedig folyékony állapotú lesz. Mind az olvadás, mind a GBST első rendű fázisátalakulás, de amíg az olvadás a fázis térfogatában, addig a GBST a szemcsehatáron valósul meg.

A 3a ábrán a szemcsehatár összetételének függését mutatjuk be a szemcse térfogati összetételének függvényében, konstans hőmérsékleten. Az ábra legfontosabb tanulsága, hogy a szemcsehatár-összetételnek a fent talált GBST-összetételnél szakadáspontja van. Ez minőségi eltérés a McLean-modellhez és minden hasonló modellhez képest, és azt mutatja, hogy a kiterjesztett Butler-egyenlet a McLean-egyenlethez képest lényegesen szofisztikáltabb jelenségek modellezésére is alkalmas. Ennek fő oka az, hogy a McLean-egyenlet (a Langmuir-egyenlettel azonosan) ideális felületi koncentrációval számol, míg a Butler-egyenlet esetében az oldat termodi-

namikai modellje szabadon megválasztható úgy, hogy az a lehető legközelebb legyen a valósághoz. A 3b ábra a szemcsehatár-energia függését mutatja a térfogati koncentrációtól, konstans hőmérsékleten. A fent talált speciális GBST-összetételnél a függvénynek töréspontja van. Ez hasonlít ahhoz, ahogy a standard térfogati Gibbs-energiának töréspontja van az olvadásponton, míg a többi fizikai mennyiségnek szakadáspontja van. Ez is megerősít bennünket abban, hogy a GBST egy elsőrendű fázisátalakulás.

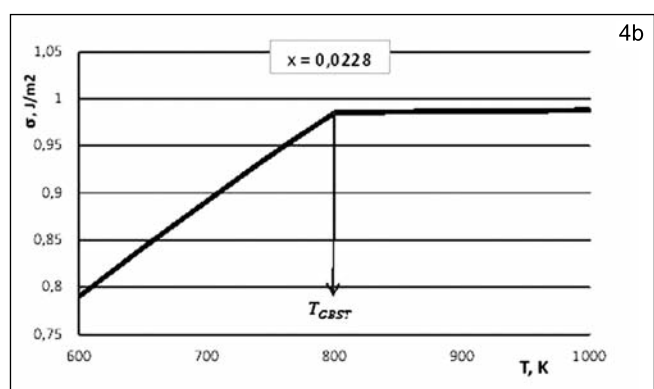
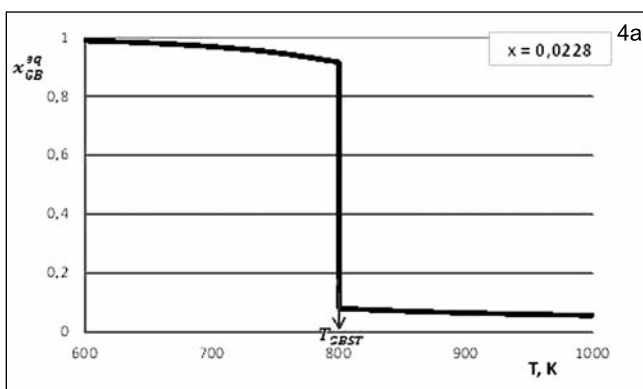
A 4. ábra diagramjain a 3. ábra diagramjainak „inverzét” látjuk: itt a térfogati összetételt rögzítettük, és a hőmérséklet függvényében vizsgáljuk a szemcsehatár-összetétel és a szemcsehatár-energia változását. A lényeg itt is ugyanaz: egy speciális hőmérsékletnél (amit most GBST-hőmérsékletnek hívunk és a megadott összetétel mellett értéke  $800$  K) a szemcsehatár-összetételnek szakadáspontja van, míg a szemcsehatár-energiának töréspontja.

Ha a 2a-2c ábrákon bemutatott

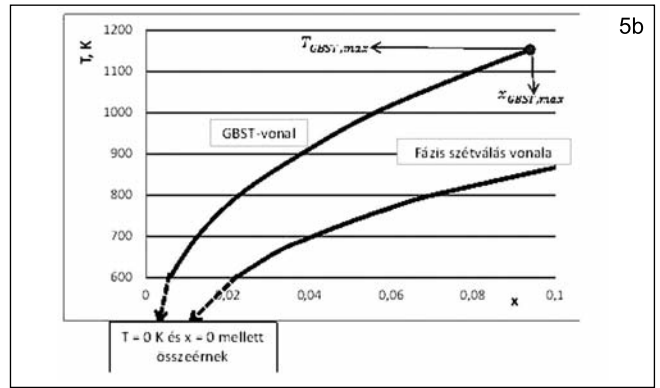
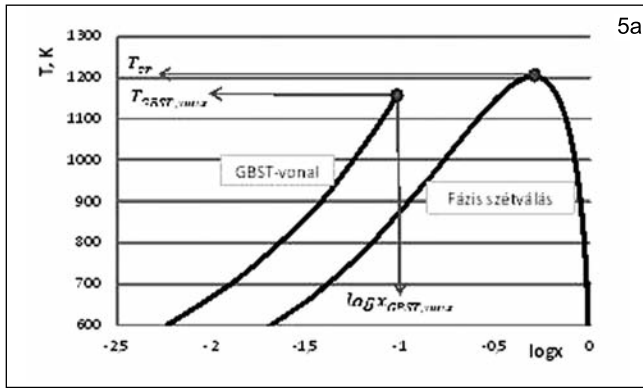
eljárást megismételjük különböző hőmérsékleteken és minden hőmérsékletre megkeressük a 2b ábrával analóg GBST-összetételt, akkor ezzel megkapjuk a GBST-összetétel hőmérsékletfüggését, vagy a GBST-hőmérséklet-térfogati összetétel-függését (ahogy tetszik). Ezt az összefüggést grafikusán az 5. ábrán mutatjuk be és GBST-vonalnak nevezzük. A GBST-vonalon kívül az 5. ábrán bemutatjuk a szilárd fázis térfogati szétválásának vonalait is, melyek a reguláris elegymodell keretein belül a következő egyenlettel számíthatók [13]:

$$T = \frac{\Omega(2 \cdot x_{sat} - 1)}{R \cdot \ln\left(\frac{x_{sat}}{1 - x_{sat}}\right)} \quad (11)$$

ahol  $x_{sat}$  a  $B$  komponens telítettségi (= saturated = sat) móltörtje, azaz a térfogati fázisszétválás móltörtje; a (11) egyenlet csak a  $0,5 > x_{sat} > 0$ , vagy  $1 > x_{sat} > 0,5$  intervallumban használható és az  $x_{sat} = 0,5$  értékre szimmetrikus eredményeket ad, bár ez az 5a ábra logaritmikus léptékű  $x$  tengelye miatt nem egyértelmű. Az  $x_{sat} = 0,5$  helyen a görbének maxi-



■ **4. ábra.** A szemcsehatár-összetétel (4a ábra) és a felületi feszültség (4b ábra) hőmérsékletfüggése, konstans térfogati összetétel mellett ( $x = 0,0228$ ). A többi paraméter értéke megegyezik az 1-3. ábrához használtakkal



■ 5. ábra. Az A-B rendszer fázisdiagramja féllogaritmusos (5a ábra) és annak részlete lineáris (5b ábra) koordináta-rendszerekben, feltüntetve a GBST-vonalat is. A számítási paraméterek megegyeznek az 1-4 ábrákon használtakkal

muma van, ami a kritikus hőmérséklet:

$$T_{cr} = \frac{\Omega}{2 \cdot R} \quad (12)$$

Az 1–6. ábrákon használt  $\Omega = 20\,000$  J/mol értékhez a (12) egyenlet szerint a  $T_{cr} = 1202,7$  K érték tartozik. Az 5. ábrán azt látjuk, hogy a GBST-vonal a térfogati fázisszétválsási tartománynak azon az oldalán helyezkedik el, amelyik oldalon a nagyobb szemcsehatár-energiájú A komponens van, és ahol a szemcsehatár-aktív, kisebb szemcsehatár-energiájú B komponens adagoljuk. Ezek szerint a GBST nem más, mint a komponensek tasztítása által felerősített szemcsehatár-szegregáció. Alapvetően a szegregáció oka a komponensek szemcsehatár-energiái közötti különbség. Ha ez még ráadásul a komponensek kölcsönös tasztításával is társul, akkor a szegregációból határfelületi fázisátalakulás lesz.

Az 5. ábrán azt is láthatjuk, hogy a GBST-vonalnak is van egy kritikus hőmérséklete, ami felett ez a vonal már nem létezik. Ennek megértésé-

hez szerkesztettük meg a 6. ábrát. A 6. ábra diagramjai a 2b ábrával analóg ábrák, fokozatosan növekvő hőmérséklettel. A 2b - 6a - 6b ábrák mentén a hőmérséklet növelésével a GBST-hez tartozó kis és nagy határfelületi B-koncentrációk fokozatosan összecusznak. Ennek következtében a két parciális görbe három metszéspontja  $T = 1154,6$  K-en és  $x = 0,0947$  térfogati móltört mellett egy megoldásba csúszik össze. Ezért e hőmérséklet felett már nincs szemcsehatár szegregációs átalakulás. Érdeemes azt is megjegyezni, hogy az egyszerűsített reguláris elegymodell keretein belül a GBST-vonal kritikus hőmérsékletének (1154,6 K) és a térfogati fázisszétválás kritikus hőmérsékletének (1202,7 K) a hányadosa megegyezik a  $\beta$  paraméter értékével (0,96).

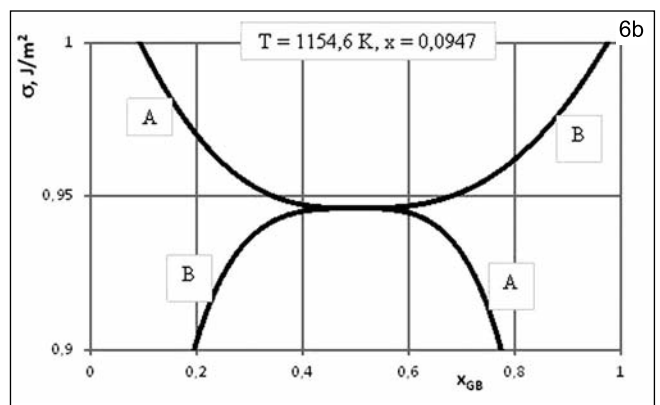
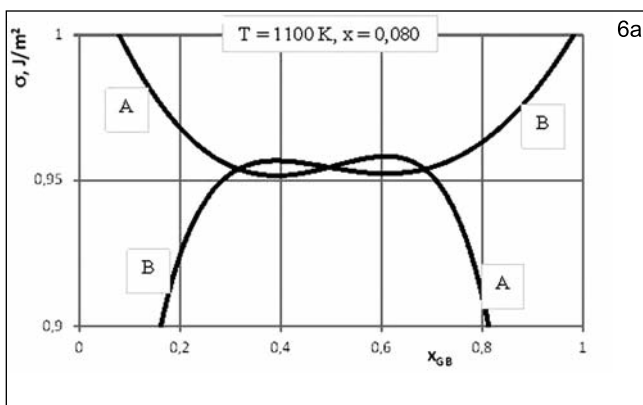
Végeredményben érdemes felírni a (9–11) egyenletek azon egyszerűsített verzióit, melyek a relatíve erős tasztító kölcsönhatások esetén érvényesek relatíve kis hőmérsékleteken, amikor teljesül az  $x_{sat} < 1$  feltétel:

$$x_{sat} \cong \exp\left[\frac{-\Omega}{R \cdot T}\right] \quad (13)$$

$$x_{GBST} \cong K_{GBST} \cdot x_{sat} \quad (14)$$

$$K_{GBST} \cong \exp\left[\frac{\omega_B^0 \cdot (\sigma_B^0 - \sigma_A^0)}{2 \cdot R \cdot T}\right] \quad (15)$$

Itt  $K_{GBST}$  (dimenzió nélküli) a B komponens szemcsehatár szegregációs együtthatója az A-B szilárd oldatban. A 7. ábrán az eddig tárgyalt, a (9–11) egyenletekkel számolt pontos matematikai megoldásokat hasonlítjuk össze a (13–15) egyenletek közelítő megoldásaival. A 7. ábráról megállapíthatjuk, hogy 600 K alatt a (13–15) egyenletek megfelelően pontos értékeket adnak, legalábbis az 1. ábrán megadott paraméterértékek mellett. A (13–15) közelítő egyenletek megerősítik azt a sejtést (lásd 5b ábra), hogy a térfogati és szemcsehatár fázisátalakulások görbéi a hőmérséklet csökkentésével aszimptotikusan tartanak egymáshoz és a  $T = 0$  K /  $x = 0$  pontokban találkoznak. Érdeemes még megjegyezni, hogy a

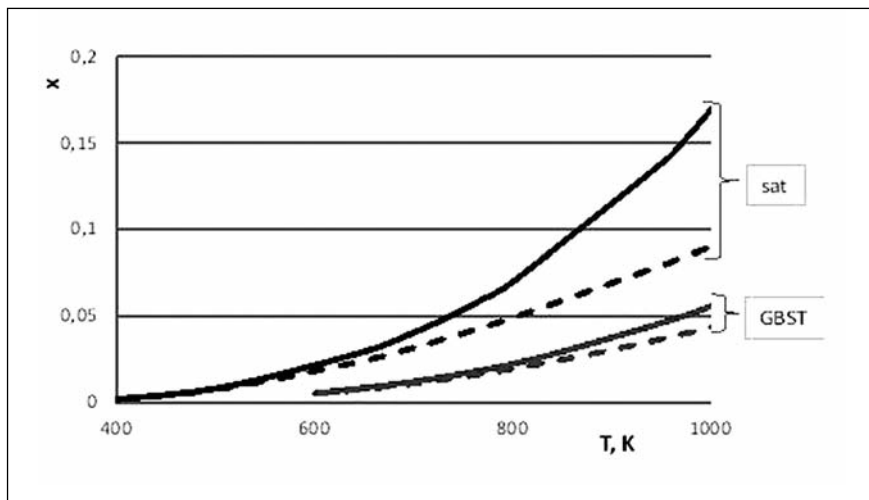


■ 6. ábra. A 2b. ábrához hasonló ábrák, fokozatosan növekvő hőmérséklet mellett és a hozzájuk tartozó GBST-összetételek mellett számolva. Vegyük észre, hogy a hőmérséklet növelésével a három megoldás fokozatosan egy megoldássá szelődül. Az 5a ábrán látható GBST-vonal kritikus hőmérséklete és összetétele a 6b ábra szerint: 1154,6 K és  $x = 0,0947$

(14–15) egyenletekből kiesett a  $\beta$  szerkezeti paraméter, ami előnyös, hiszen – legalábbis kis hőmérsékleten – egy bizonytalan paraméterrel kevesebb fogja befolyásolni a modell eredményeit.

### Köszönetnyilvánítás

Ezt a munkát a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0027 projekt támogatta, és az Európai Unió, valamint az Európai Szociális Alap finanszírozta. A kutatómunka részben a Miskolci Egyetem stratégiai kutatási területén működő Alkalmazott Anyagtudomány és Nanotechnológia Kiválósági Központ keretében valósult meg. A kutatók köszönik az OTKA K101781 projekt támogatását.



■ 7. ábra. A térfogati fázisszétválás (sat) és a szemcsehatár szegregációs átalakulás (GBST) egyensúlyi koncentrációk hőmérsékletfüggése a pontos számítás alapján (folytonos vonalak) és a közelítő (13–15) egyenletek alapján (szaggatott vonalak). A paraméterek ugyanazok, mint az 1-6 ábrákon

### Irodalom

- [1] L. Z. Mezey, J. Giber: New, simple rules of interface segregation. Surf Sci 1985, vol.162, pp. 514–518.
- [2] M. Menyhard: Phosphorus on non-brittle grain boundaries of iron. ScrMetall Mater, 1992, vol. 26, pp. 1695–1700.
- [3] B. S. Bokstein, V. E. Fradkov, D. L. Beke: Grain boundary segregation and grain-boundary heterodiffusion. Phil. Mag A, 1992, vol. 65, pp. 277–286.
- [4] P. Simonis, C. Goffaux, P. A. Thiry, L. P. Biró, Ph. Lambin, V. Meunier: STM study of a grain boundary in graphite. Surface Science, 2002, vol. 511, pp. 319–322.
- [5] Lőrinc Zs., Buza G., Csizmazia J., Bitay E., Dobránszky J.: Duplex acél vékony lemezek vegyes kötésének hegesztése. Hegesztéstechnika, 2014, 25. évf., 41–46.
- [6] Szabó P. J., Varga P.: Mechanikus és termikus kezelések hatása réz próbatetek szemcsehatárainak tulajdonságaira. XIV. FMTÜ, Kolozsvár, 2009, pp. 205–208.
- [7] Kaptay Gy., Trampus P., Mekler Cs., Végh Á., Dezső A., Kresz N.: Szerkezeti acélok károsodási mechanizmusa neutronsugárzás hatására, In: A jelen tudománya – A jövő gyakorlata (szerk.: Ladányi G., Trampus P.), Dunakavics Könyvek 4., Új Mandátum Könyvkiadó, Budapest, 2014, 56–66.
- [8] J. W. Gibbs: On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, Trans. Conn. Acad. Arts Sci. 1875–1878, vol. 3, pp. 108–248, pp. 343–524.
- [9] I. Langmuir: The adsorption of gases on plate surface of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 1918, I. v 40, pp. 1361–1403.
- [10] D. McLean: Grain Boundaries in Metals (Oxford, 1956) ch. 5.
- [11] J. A. V. Butler: The thermodynamics of the surfaces of solutions. Proc. Roy. Soc. 1932, vol. A135, pp. 348–375.
- [12] C. Marangoni: Difesa della teoria dell'elasticità superficiale dei liquidi. Plasticità superficiale. PelDott. – Nuovo Chim. Ser. 3, 1878, vol. 3, pp. 97–115.
- [13] Kaptay Gy.: Anyagegyensúlyok (makro-, mikro- és nanoméretű rendszerekben) – Raszter Nyomda, 2011, 359 oldal
- [14] G. Kaptay: A method to calculate equilibrium surface phase transition lines in monotectic systems – CALPHAD, 2005, vol. 29, pp. 56–67
- [15] C. Mekler, G. Kaptay: Calculation of surface tension and surface phase transition line in binary Ga-Tl system – Mater SciEng A, 2008, vol. 495, pp.65–69.
- [16] T. Sándor, C. Mekler, J. Dobránszky, G. Kaptay: An improved theoretical model for A-TIG welding based on surface phase transition and reversed Marangoni flow – Metall Mater Trans A, 2013, vol.44A, pp. 351–361.
- [17] A. Vegh, C. Mekler, G. Kaptay: A unified theoretical framework to model bulk, surface and interfacial thermodynamic properties of immiscible liquid alloys – Mater Sci Forum, 2013, vol.752, pp.10–19.
- [18] G. Kaptay: A CALPHAD-compatible method to calculate liquid/liquid interfacial energies in immiscible metallic systems – Calphad, 2008, vol. 32, pp. 338–352.
- [19] G. Kaptay: On the interfacial energy of coherent interfaces. Acta Mater, 2012, vol. 60, pp. 6804–6813.
- [20] Z. Weltsch, A. Lovas, J. Takács, Á. Cziráki, A. Tóth, G. Kaptay: Measurement and Modelling of the Wettability of Graphite by a Silver-Tin (Ag-Sn) Liquid Alloy – Applied Surface Science, 2013, vol. 268, pp.52–60.
- [21] G. Kaptay: A unified model for the cohesive enthalpy, critical temperature, surface tension and volume thermal expansion coefficient of liquid metals of bcc, fcc and hcp crystals – Mater SciEng A, 2008, vol.495, pp. 19–26.