

Az ESTPHAD koncepció*

I. rész: Kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram

KÖRÖSY GERGELY, ROÓSZ ANDRÁS[@], MENDE TAMÁS[@]
Miskolci Egyetem, Anyag- és Vegyészmérnöki Kar, Fémteni, Képlékenyalakítási
és Nanotechnológia Intézet, 3515 Miskolc
[@]E-mail: andras.roosz@uni-miskolc.hu

Másodközlés – Eredeti közlemény:

The Concept of the Estimation of Phase Diagrams (An Optimised Set of Simplified Equations to Estimate Equilibrium Liquidus and Solidus Temperatures, Partition Ratios, and Liquidus Slopes for Quick Access to Equilibrium Data in Solidification Software) Part I: Binary Equilibrium Phase Diagrams

Gergely Körösy, András Roósz*, Tamás Mende

Metals 2024, 14(11), 1266.
<https://doi.org/10.3390/met14111266>

A cikk termodinamikai egyenletekből származó egyenleteket mutat be a likvidusz- és a szolidusz-hőmérséklet, a likvidusz meredekségének és a kristályosodás szimulációjához szükséges megoszlási hányados kiszámításához. Az egyenletek állandói könnyen meghatározhatók az ismert diagramok digitalizálásával nyert vagy CALPHAD alapú szoftverrel számított adatokból. Az ESTPHAD hierarchikus felépítéssel rendelkezik, a kétalkotós (binér) rendszerek függvényeit a háromalkotós (ternér) rendszerek függvényeinek kiszámítására, a háromalkotós rendszerek függvényeit a négyalkotós (kvaternér) rendszerek függvényének számításánál használjuk fel, és így tovább. A módszert a Si-Ge izomorf, az Al-Mg és az Al-Si eutektikus típusú egyensúlyi fázisdiagramok likviduszának és szoliduszának feldolgozásával mutatjuk be. A háromkomponensű rendszerek függvényeinek kiszámítására szolgáló módszer alkalmazását a II. részben fogjuk ismertetni. Ennek a módszernek az az előnye, hogy a függvények egyszerűek, az állandók nagyon gyorsan meghatározhatók, és nagyon könnyen beépíthetők a szimulációs szoftverbe. A legjelentősebb előnye, hogy a számítási idő minimum három nagyságrenddel rövidebb, mint a CALPHAD típusú számításé.

Kulcsszavak: termodinamikai alapú függvények, likvidusz, szolidusz, megoszlási arány, CALPHAD

* ESTPHAD (ESTimation of the PHase Diagram): Egyszerű függvények optimalizált rendszere a likvidusz és a szolidusz egyensúlyi hőmérséklet, megoszlási hányados a likvidusz meredekségének számítására a kristályosodási szoftverben lévő egyensúlyi adatokhoz való gyors hozzáféréshez.

Jelölések

G : az ötvözet szabad energiája

$G_A, G_B, \dots, G_N$: A, B szabad entalpiája, N elem

$G_A^l, G_B^l, \dots, G_N^l$: $A, B, \dots, N$ elem szabad energiája az olvadék fázisban

$G_A^s, G_B^s, \dots, G_N^s$: $A, B, \dots, N$ elem szabad energiája a szilárd fázisban

$X_A, X_B, \dots, X_N$: $A, B : A, B, \dots, N$ elem koncentrációja az ötvözetben

$X_A^l, X_B^l, \dots, X_N^l$: $A, B, \dots, N$ elem koncentrációja az olvadék fázisban

$X_A^s, X_B^s, \dots, X_N^s$: $A, B, \dots, N$ elem koncentrációja a szilárd fázisban

$\mu_A^l, \mu_B^l, \dots, \mu_N^l$: $A, B, \dots, N$ elem parciális moláris szabadenergiája a folyékony fázisban

$\mu_A^s, \mu_B^s, \dots, \mu_N^s$: $A, B, \dots, N$ elem parciális moláris szabadenergiája a szilárd fázisban

$\Delta G_A^{(l \rightarrow s)}, \Delta G_B^{(l \rightarrow s)}$: az A és B elemek szabad energiájának változása kristályosodáskor

T : abszolút hőmérséklet

$\Delta H_A^{(l \rightarrow s)}, \Delta H_B^{(l \rightarrow s)}$: A és B elemek entalpiaváltozása kristályosodáskor

T_A, T_B : A és B elemek olvadási hőmérséklete

T_L, T_S : az ötvözet likvidusz- és szolidusz-hőmérséklete

R : egyetemes gázállandó

k_{AB}^B : a B elem megoszlási hányadosa az AB ötvözetben

M : a likvidusz lejtése

$a_{AB}^l(i)$ és $a_{AB}^s(i) : f_{AB}^l(X_B^l)$ és $f_{AB}^s(X_B^s)$ polinomok állandói
 $A_{AB}^l(i)$ és $A_{AB}^s(i) : F_{AB}^l(X_B^l)$ és $F_{AB}^s(X_B^s)$ polinomok állandói

$B_{AB}^l(i)$ és $B_{AB}^s(i) : \ln k_{AB}^B(X_B^l)$ és $\ln k_{AB}^B(X_B^s)$ polinomok állandói

Indexek

m, i : $a_{AB}^l, a_{AB}^s, A_{AB}^l, A_{AB}^s, B_{AB}^l, B_{AB}^s$ állandók száma

AB : AB ötvözet

Felső indexek

l, s : olvadék, szilárd

1. Bevezetés

A kristályosodási szimulációkban általában az olvadék/szilárd határfelületen a koncentrációk egyensúlyát tételezik fel. Ezért a szimuláció során ismerni kell az egyensúlyi átalakulási (azaz likvidusz és szolidusz) hőmérsékletet a koncentráció függvényében, a fázisok egyensúlyi koncentrációját egy adott hőmérsékleten, és a megoszlási hányadost [1–4]. Ez a probléma többféleképpen megoldható.

A legpontosabb, de legbonyolultabb lehetőség a CALPHAD típusú szoftverek (például THERMOCALC, TC) használata a szimulációs szoftver szubrutinjaként. A CALPHAD típusú szoftver azonban tar-

talmaz egy iterációs eljárást, amely a helyi egyensúly viszonylag hosszú számítási idejét eredményezi. Így a CALPHAD típusú szoftver szubrutin számítási időigénye jelentősen meghaladhatja a folyamat szimulációját végző szoftverét. Ezért a szimuláció hatékonyabbá, gyorsabbá tételének érdekében egyszerűbb módszerre van szükség.

A legegyszerűbb módszer a likvidusz és a szolidusz egyenessel való közelítése. Sok szerző használta ezt a módszert a kristályosodási folyamatok különböző típusainak leírására (lásd a kristályosodásról szóló könyveket [5–7]). Valamivel bonyolultabb módszer, ha a likviduszt és a szoliduszt polinommal [8–10] vagy spline-módszerrel [11] közelítjük. Egyes szimulációk számos hőmérsékletre tartozó koncentrációból álló adat táblát használnak. A táblák adatai származhatnak a grafikus fázisdiagramokból azok digitalizálásával, vagy egy CALPHAD típusú számítás eredményeiből. Ezeknek a tábláknak az adataiból polinomot hozhatnak létre a likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletek, valamint a megoszlási hányados leírására regressziós analízissel [12–15].

A cikkben egy új típusú megoldását mutatjuk be ennek a problémának, az úgynevezett ESTPHAD módszert, amely a következő tulajdonságokkal rendelkezik:

1. az ötvözet adott koncentrációja esetében közvetlen algoritmust biztosít (iterációs eljárás nélkül) a likvidusz és a szolidusz egyensúlyi hőmérsékletek, a megoszlási hányados és a likviduszlejtés számítására,
2. az ötvözet adott koncentráció tartományára vonatkozóan a kísérletileg meghatározott vagy a CALPHAD típusú szoftverrel kiszámított/optimalizált adatokkal összehasonlítható pontosságú becslést eredményeket szolgáltat,
3. az ESTPHAD algoritmus hierarchikus módon épül fel, a kétalkotós diagramok függvényeit felhasználja a három, négy vagy N alkotós diagramok számításánál.

Egy korábbi cikkben [16] egy egyszerű formalizmust és módszert javasoltunk a megoszlási hányados meghatározására az olvadék fázis koncentrációjának függvényében a kétalkotós és háromalkotós ötvözetrendszerek esetében a kristályosodási folyamatok szimulációjának eszközeként. Jelen cikk célja, hogy javaslatot tegyen az ESTPHAD általános formalizmusára, azaz a likvidusz- és a szolidusz-hőmérséklet, valamint a megoszlási hányados egyszerűsített, de termodinamikailag alátámasztott függvényeinek optimalizált változatára a koncentráció függvényében egy általános A-B rendszerben. A függvények alkalmazhatóságát izomorf (korlátlan oldha-

tóságú), valamint eutektikus kétalkotós ötvözetek esetében mutatjuk be.

A fázisok egyensúlyi koncentrációja egy adott hőmérsékleten elvileg kiszámítható, ha a fázisok szabad energia függvényei ismertek. Mivel ezek a szabad energia függvények túl bonyolultak a reguláris oldatok esetében, az ESTPHAD termodinamikai alapjait az ideális kétalkotós ötvözet esetében mutatjuk be. A likvidusz, szolidusz, a megoszlási hányados és a likviduszlejtés kiszámítására szolgáló egyenletek formalizmusának meghatározásánál figyelmen kívül hagytuk a keveredésből származó szabad energiát és entrópiát. A kidolgozott formalizmus reguláris oldatoknál is használható, de a függvények állandóit az egyensúlyi fázisdiagram mért adataiból, vagy valamely CALPHAD típusú számítás eredményeiből lehet meghatározni.

2. Az ESTPHAD formalizmus termodinamikai alapjai

Ideális kétalkotós ötvözetrendszer esetén a folyékony vagy szilárd oldatok szabad energiája a koncentráció függvényében a következőképpen közelíthető meg:

$$G = G_A X_A + G_B X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \quad (1)$$

Az A és B elem parciális moláris szabad energiája a következő:

$$\mu_A = G_A + RT \ln X_A \quad \text{és} \quad \mu_B = G_B + RT \ln X_B. \quad (2)$$

Feltételezve, hogy az ötvözetrendszer folyékony (l) és szilárd (s) fázisokat tartalmaz, amelyek egyensúlyban vannak, Gibbs szerint az egyensúlyi feltétel a következőképpen írható fel:

$$\mu_A^l = \mu_A^s \quad \text{és} \quad \mu_B^l = \mu_B^s. \quad (3)$$

A (2) és (3) egyenletből a likvidusz és a szolidusz hőmérséklete, a megoszlási együttható és a likvidusz meredeksége kiszámítható egy adott koncentrációnál, ha a (2) és (3) egyenlet állandói ismertek.

3. A likvidusz- (T_L) és a szolidusz- (T_s) hőmérséklet kiszámítása

3.1. Likvidusz-hőmérséklet

A (3) egyenlet alapján írható:

$$G_A^l + RT_L \ln X_A^l = G_A^s + RT_L \ln X_A^s \quad (4)$$

$$G_A^l - G_A^s = \Delta G_A^{l \rightarrow s} = RT_L \ln(X_A^s / X_A^l). \quad (5)$$

és

$$\Delta G_A^{l \rightarrow s} = \Delta H_A^{l \rightarrow s} (T_A - T_L) / T_A. \quad (6)$$

Az (5) és (6) egyenlet használatával a következő írható:

$$\frac{\Delta H_A^{l \rightarrow s} (T_A - T_L)}{T_A} = RT_L \ln \left(\frac{X_A^s}{X_A^l} \right) = RT_L \ln k_A, \quad (7)$$

$$T_L = T_A \left[\frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} \ln(X_A^s / X_A^l) + 1 \right]^{-1}. \quad (8)$$

Figyelembe véve, hogy

$$X_A^l = 1 - X_B^l, \quad X_A^s = 1 - X_B^s, \quad X_B^s = k_B X_B^l,$$

$$T_L(X_B^l) = T_A \left[\frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} \{ \ln(1 - X_B^s) - \ln(1 - X_B^l) \} + 1 \right]^{-1}, \quad (9)$$

$$T_L(X_B^l) = T_A \left[\frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} \{ \ln(1 - k_B X_B^l) - \ln(1 - X_B^l) \} + 1 \right]^{-1}. \quad (10)$$

A Taylor-sorbafejtés felhasználásával a (10) egyenlet $\ln$ része polinommal alakítható:

$$\ln(1 - X) = - \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} X^i, \quad (11)$$

$$T_L(X_B^l) = T_A \left[\frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} \left\{ - \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (k_B X_B^l)^i + \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (X_B^l)^i \right\} + 1 \right]^{-1}, \quad (12)$$

$$T_L(X_B^l) = T_A \left[\frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} \left\{ \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (X_B^l)^i (1 - k_B^i) \right\} + 1 \right]^{-1} \quad (13)$$

$$= T_A \left[\frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} f_{AB}^l(X_B^l) + 1 \right]^{-1},$$

ahol

$$f_{AB}^l(X_B^l) = \left\{ \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (X_B^l)^i (1 - k_B^i) \right\}$$

$$= (X_B^l)^1 (1 - k_B^1) / 1 + (X_B^l)^2 (1 - k_B^2) / 2$$

$$+ (X_B^l)^3 (1 - k_B^3) / 3 + \dots \quad (14)$$

$$= \sum_{i=1}^m a_{AB}^l(i) (X_B^l)^i = a_{AB}^l(1) (X_B^l)^1 + a_{AB}^l(2) (X_B^l)^2$$

$$+ a_{AB}^l(3) (X_B^l)^3 + \dots$$

és

$$F_{AB}^l(X_B^l) = \frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} f_{AB}^l(X_B^l). \quad (15)$$

Végül

$$T_L(X_B^l) = T_A \left[F_{AB}^l(X_B^l) + 1 \right]^{-1}, \quad (16)$$

ahol

$$F_{AB}^l(X_B^l) = \sum_{i=1}^m A_{AB}^l(i)(X_B^l)^i \\ = A_{AB}^l(1)(X_B^l)^1 + A_{AB}^l(2)(X_B^l)^2 \\ + A_{AB}^l(3)(X_B^l)^3 + \dots, \quad (17)$$

ha $X_B^l = 0$ (tisztan A elem esetén), $T_L = T_A$.

Van egy lényeges különbség a (16) egyenlet és a szakirodalomban használt egyszerű polinomiális egyenlet között [8–10], ahol

$$T_L(X_B^l) = \\ = T_A - A^l(X_B^l)^1 + A^l(2)(X_B^l)^2 \\ + A^l(3)(X_B^l)^3 \dots + \quad (18) \\ = T_A - \sum_{i=1}^m A^l(i)(X_B^l)^i.$$

Csak az első közelítést ($i = 1$) használva a (18) egyenlet az [5–7] szakirodalomban általában használatos képest egyszerűbb alakú lesz, ami azt jelenti, hogy a likvidusz egyenes:

$$T_L(X_B^l) = T_A - A^l(1)(X_B^l)^1, \quad (19)$$

ahol $A^l(1)$ az egyenes likvidusz meredeksége (M).

3.2. Szolidusz hőmérséklet

A likvidusz-hőmérséklethez hasonlóan a szolidusz-hőmérséklet is kiszámítható az (5) és (6) egyenlet alapján. Ebben az esetben $X_B^s = X_B^l/k_B$, és

$$T_s(X_B^s) = \\ = T_A \left[\frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} \left\{ \ln(1 - X_B^s/k_B) - \ln(1 - X_B^s) \right\} + 1 \right]^{-1} \quad (20)$$

A Taylor-sorbafejtést használva a (20) egyenlet $\ln$ része polinommal alakítható hasonlóan a (14) egyenlethez:

$$f_{AB}^s(X_B^s) = \left\{ \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (X_B^s)^i \left[1 - (1/k_B)^i \right] \right\} \\ = (X_B^s)^1 \left[1 - (1/k_B)^1 \right] / 1 + (X_B^s)^2 \left[1 - (1/k_B)^2 \right] / 2 \\ + (X_B^s)^3 \left[1 - (1/k_B)^3 \right] / 3 + \dots, \quad (21)$$

és ismét:

$$T_s(X_B^s) = T_A \left[\frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} f_{AB}^s(X_B^s) + 1 \right]^{-1}, \quad (22)$$

ahol

$$f_{AB}^s(X_B^s) = \left\{ \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (X_B^s)^i (1 - (1/k_B)^i) \right\} \\ = (X_B^s)^1 (1 - (1/k_B)^1) / 1 + (X_B^s)^2 (1 - (1/k_B)^2) / 2 \\ + (X_B^s)^3 (1 - (1/k_B)^3) / 3 + \dots \quad (23)$$

$$= \sum_{i=1}^m a_{AB}^s(i)(X_B^s)^i = a_{AB}^s(1)(X_B^s)^1 + a_{AB}^s(2)(X_B^s)^2 \\ + a_{AB}^s(3)(X_B^s)^3 + \dots,$$

$$F_{AB}^s(X_B^s) = \frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} f_{AB}^s(X_B^s). \quad (24)$$

Végül

$$T_s(X_B^s) = T_A \left[F_{AB}^s(X_B^s) + 1 \right]^{-1}, \quad (25)$$

ahol

$$F_{AB}^s(X_B^s) = \sum_{i=1}^m A_{AB}^s(X_B^s)^i = A_{AB}^s(1)(X_B^s)^1 \\ + A_{AB}^s(2)(X_B^s)^2 + A_{AB}^s(3)(X_B^s)^3 + \dots \quad (26)$$

4. Megoszlási hányados (k)

4.1. A megoszlási hányados az olvadék koncentráció függvényében

A (2) és (3) egyenletek alapján

$$G_B^s - G_B^l = \Delta G_B^{l \rightarrow s} = RT_L \ln(X_B^l/X_B^s) \\ = RT_L \ln(1/k_B) = -RT_L \ln(k_B), \quad (27)$$

$$\Delta G_B^{l \rightarrow s} = \Delta H_B^{l \rightarrow s} (T_B - T_L(X_B^l))/T_B \\ = RT_L(X_B^l) \ln k_B, \quad (28)$$

$$\ln k_B = \Delta H_B^{l \rightarrow s} (T_B - T_L(X_B^l)) / RT_B T_L(X_B^l). \quad (29)$$

Felhasználva a (16) egyenletet

$$\ln k_B (X_B^l) = (\Delta H_B^{l \rightarrow s} / R) \\ \times \left\{ 1/T_B - \left[1 + F_{AB}^l(X_B^l) \right] / T_A \right\}. \quad (30)$$

Ha $X_B^l = X_B^s = 0$, akkor $F_{AB}^l = 0$,

$$\ln k_{B,0} = (\Delta H_B^{l \rightarrow s} / R) (1/T_B - 1/T_A) = Q, \quad (31) \\ \text{ahol } k_{B,0} = \exp(Q).$$

Ha $X_B^l = X_B^s = 1$, akkor

$$T_A / (1 + F_{AB}^l) = T_A / (1 + F_{AB}^s) = T_B,$$

$$\ln k_B = (\Delta H_B^{l \rightarrow s} / R) (1/T_B - 1/T_B) = 0, \quad (32) \\ \text{és } k_B(X_B = 1) = \exp(0) = 1.$$

Ha $0 < X_B^l < 1$

i) ideális oldat estében, amikor T_B ismert (izomorf módszer)

$$\begin{aligned} \ln k_B(X_B^l) &= (\Delta H_B^{l \rightarrow s}/R) \\ &\times \left[(1/T_A - 1/T_B) + F_{AB}^l(X_B^l)/T_A \right] \\ &= \ln k_{B,0} + F_{AB}^l(X_B^l). \end{aligned} \quad (33)$$

Így

$$\begin{aligned} \ln k_B(X_B^l) &= \ln k_{B,0} + A_{AB}^l(1)(X_B^l)^1 + A_{AB}^l(2)(X_B^l)^2 \\ &\quad + A_{AB}^l(3)(X_B^l)^3 + \dots \\ &= \ln k_{B,0} + \sum_{i=1}^m A_{AB}^l(i)(X_B^l)^i. \end{aligned} \quad (34)$$

ii) reális (reguláris) oldatok esetében (izomorf, eutektikus, peritektikus rendszerek), amikor a szilárd oldatra vonatkozó nem egyensúlyi T_B nem ismert:

$$\begin{aligned} \ln k_B(X_B^l) &= B_{AB}^l(0) + B_{AB}^l(1)(X_B^l) \\ &\quad + B_{AB}^l(2)(X_B^l)^2 + B_{AB}^l(3)(X_B^l)^3 + \dots \\ &\quad + \sum_{i=1}^m B_{AB}^l(i)(X_B^l)^i \end{aligned} \quad (35)$$

ahol $B_{AB}^l(i) \neq A_{AB}^l(i)$, mert a (27) egyenlet nem használható a reguláris oldatok esetében.

4.2 A megoszlási hányados a szilárd fázis koncentrációjának a függvényében

A (22) egyenlet alapján

$$\begin{aligned} \ln k_B(X_B^s) &= (\Delta H_B^{l \rightarrow s}/R)[1/T_B - (1 + F_{AB}^s)/T_A] \\ &= \ln k_{B,0} + F_{AB}^s(X_B^s) \end{aligned} \quad (36)$$

i) ideális oldat esetében, amikor T_B ismert (izomorf rendszer):

$$\begin{aligned} \ln k_B(X_B^s) &= \ln k_{AB}^{B,0} + A_{AB}^s(1)(X_B^s)^1 + A_{AB}^s(2)(X_B^s)^2 \\ &\quad + A_{AB}^s(3)(X_B^s)^3 + \dots \\ &= \ln k_{B,0} + \sum_{i=1}^m A_{AB}^s(i)(X_B^s)^i. \end{aligned} \quad (37)$$

ii) reális (reguláris) oldatok (izomorf, eutektikus, peritektikus rendszerek), amikor a szilárd oldatra vonatkozó nem egyensúlyi T_B nem ismert:

$$\begin{aligned} \ln k_B(X_B^s) &= B_{AB}^s(0) + B_{AB}^s(1)(X_B^s)^1 \\ &\quad + B_{AB}^s(2)(X_B^s)^2 + B_{AB}^s(3)(X_B^s)^3 + \dots \\ &= \sum_{i=0}^m B_{AB}^s(i)(X_B^s)^i, \end{aligned} \quad (38)$$

és ismét $B_{AB}^s(i) \neq A_{AB}^s(i)$.

Ha $T_B < T_A$, akkor $k_{AB}^B < 1$, és ha $T_B > T_A$, akkor $k_{AB}^B > 1$.

Megemlítjük, hogy ha a $k_A(T)$ és $k_B(T)$ függvények ismertek, akkor az olvadék és a szilárd fázis koncentrációja a hőmérséklet függvényében kiszámítható:

$$\begin{aligned} X_A^l(T) &= (k_B(T) - 1)/(k_B(T)k_A(T)) \\ \text{és } X_A^s(T) &= k_A(T)X_A^l. \end{aligned} \quad (39)$$

5. A likvidusz meredekségének kiszámítása

A legtöbb kristályosodási modell tartalmazza a likvidusz lejtését. A lejtés (M_B) a $T_L(X_B^l)$ függvény deriváltjaként számítható:

$$M_B(X_B^l) = \frac{\partial T_L}{\partial X_B^l} = \frac{-T_A \frac{\partial(1 + F_{AB}^l(X_B^l))}{\partial X_B^l}}{(1 + F_{AB}^l(X_B^l))^2}, \quad (40)$$

ahol

$$\begin{aligned} \frac{\partial(1 + F_{AB}^l(X_B^l))}{\partial X_B^l} &= \sum_{i=1}^m i A_{AB}^l(i)(X_B^l)^{i-1} \\ &= 1 A_{AB}^l(1)(X_B^l)^0 + 2 A_{AB}^l(2)(X_B^l)^1 \\ &\quad + 3 A_{AB}^l(3)(X_B^l)^2 + \dots \end{aligned} \quad (41)$$

6. Az állandók kiszámításának módszerei

A reguláris oldatok esetén a likvidusz és szolidusz, valamint a megoszlási hányados függvények állandói a likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletek mért adataiból, vagy a grafikus fázisdiagram digitalizált adataiból, valamint bármely CALPHAD típusú számítással (pl. ThermoCalc) számított adathalmaz felhasználásával kiszámíthatók.

6.1. A likvidusz és a szolidusz állandói kiszámításának lépései

i) A $(T_L(X_B^l), T_L(X_B^s))$ likvidusz- és a szolidusz-hőmérséklet meghatározása sok koncentrációhoz tartozó mért adatból, a digitalizált grafikus fázisdiagramból vagy CALPHAD számításból.

ii) Az $F_{AB}^l(X_B^l)$ és $F_{AB}^s(X_B^s)$ adatok kiszámítása adott koncentrációknál az (16) és (25) egyenletekkel:

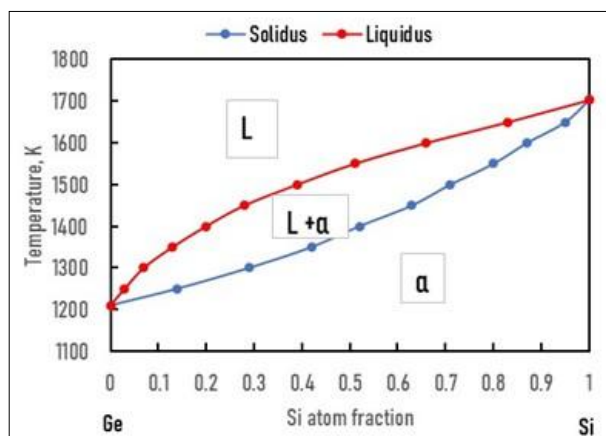
$$\begin{aligned} F_A B^l(X_B^l) &= T_A/T_L(X_B^l) - 1 \\ \text{és } F_A B^s(X_B^s) &= T_A/T_S(X_B^s) - 1. \end{aligned} \quad (42)$$

iii) Az $A_{AB}^l(i)$ és $A_{AB}^s(i)$ állandók kiszámítása regresszióval az $F_{AB}^l(X_B^l)$ és $F_{AB}^s(X_B^s)$ egyenletek által számított adatok felhasználásával.

6.2. A megoszlási hányados állandóinak kiszámítása

Három különböző módszer létezik:

- 1) Feltételezve, hogy az olvadék és a szilárd oldat ideális, és a rendszer izomorf az adatok kiszámíthatók a (34) egyenlettel.
- 2) Reális (reguláris) oldatok esetén. Ha az olvadék és a szilárd fázisok egyensúlyi koncentrációja sok adott hőmérsékleten ismert grafikus egyensúlyi fázisdiagramból vagy a CALPHAD típusú adatokból van meghatározva, akkor ez egyszerű:
 - i) $\ln k_B(X_B^l) = \ln(X_B^s/X_B^l)$ és $\ln k_B(X_B^s) = \ln(X_B^s/X_B^l)$.
 - ii) Ezen adatok felhasználásával a $B_{AB}^l(i)$ és $B_{AB}^s(i)$ állandók regresszióval számíthatók ki.
- 3) A mért adatok esetében, amikor csak az adott koncentrációhoz tartozó likvidusz- és a szolidusz-hőmérsékletek ismertek kísérletekből, az eljárás egy kicsit bonyolultabb, mert az egymással egyensúlyt tartó olvadék és szilárd fázisok koncentrációi egy adott hőmérsékleten nem ismertek. Ez esetben az eljárás a következő:



1. ábra. A mért (digitalizált) Ge–Si egyensúlyi fázisdiagram [17]. A digitalizált hőmérsékletek a piros (likvidusz) és a kék (szolidusz) pontok

1. táblázat. A 11 megadott hőmérsékleten a digitalizálással meghatározott likvidusz- és a szolidusz-koncentrációk, a számított megoszlási (k) hányados és a $T_A/T_L - 1$ függvények adatai (a koncentráció (X) atomfrakció)

$T_L, ^\circ\text{C}$	T_L, K	X_{Si}^l	X_{Si}^s	k_{SiGe}^s	$\ln k_{\text{SiGe}}^s$	X_{Ge}^l	X_{Ge}^s	k_{GeSi}^s	$\ln k_{\text{GeSi}}^s$	$T_{\text{Ge}}/T_L - 1$	$T_{\text{Si}}/T_L - 1$
938	1211	0	0	–	–	1	1	1	0	0	0,40
977	1250	0,03	0,14	4,66	1,54	0,97	0,86	0,88	–0,12	–0,03	0,36
1027	1300	0,07	0,29	4,14	1,42	0,93	0,71	0,76	–0,26	–0,06	0,31
1077	1350	0,13	0,42	3,23	1,17	0,87	0,58	0,66	–0,40	–0,10	0,26
1127	1400	0,20	0,52	2,60	0,95	0,8	0,48	0,60	–0,51	–0,13	0,21
1177	1450	0,28	0,63	2,25	0,81	0,72	0,37	0,51	–0,66	–0,16	0,17
1227	1500	0,39	0,71	1,82	0,59	0,61	0,29	0,47	–0,74	–0,19	0,13
1277	1550	0,51	0,8	1,56	0,45	0,49	0,20	0,40	–0,89	–0,21	0,09
1327	1600	0,66	0,87	1,31	0,27	0,34	0,13	0,38	–0,96	–0,24	0,06
1377	1650	0,83	0,95	1,14	0,13	0,17	0,05	0,29	–1,22	–0,26	0,03
1414	1687	1	1	1	0	0	0	–	–	–0,28	0

- i) A $T_L(X_B^l)$ és $T_s(X_B^s)$ függvények meghatározása a mért adatokból.
- ii) Számos koncentrációnál a $T_L(X_B^l)$ függvény segítségével a likvidusz-hőmérséklet kiszámítása,
- iii) Az X_B^s értékeknek a $T_s(X_B^s)$ függvény iterációjával történő meghatározása (feltétel: $T_L = T_s$).
- iv) Az összetartozó X_B^l és X_B^s értékekből az $\ln k_B(X_B^l) = \ln(X_B^s/X_B^l)$ és $\ln k_B(X_B^s) = \ln(X_B^s/X_B^l)$ adatok kiszámítása.
- v) Ezen adatok felhasználásával az $\ln k_B(X_B^l)$ és $\ln k_B(X_B^s)$ függvények állandóinak regresszióval való kiszámítása.

7. 1. példa: Binér izomorf rendszer, korlátlan oldhatóság az olvadék és a szilárd fázisban

7.1. A Ge–Si egyensúlyi fázisdiagram

Számos binér rendszer tartozik ebbe az ötvözet-csoportba, mint például a Cu–Ni, Au–Cu, Pd–Pt, Fe–Mn és még sok más. Stöhr és Klemm [17] és Thurmond [18] a Ge–Si rendszert termikus analízis módszerrel tanulmányozták. A mért likviduszt és szoliduszt az 1. ábra mutatja, melyet az ESTPAD módszer alkalmazásának bemutatására használunk. A grafikus Ge–Si fázisdiagramot digitalizáltuk, 11 hőmérsékleten meghatározva a likvidusz és a szolidusz koncentrációját (1. táblázat).

7.2. Az F_{AB}^l és F_{AB}^s függvények számítása

A számítást a tiszta Ge-től ($T_A = T_{\text{Ge}}$) vagy a tiszta Si-től ($T_A = T_{\text{Si}}$) lehet kezdeni. Első lépésként az

$$F_{\text{GeSi}}^l(X_{\text{Si}}^l) = \frac{T_{\text{Ge}}}{T_L} - 1, \quad F_{\text{GeSi}}^s(X_{\text{Si}}^s) = \frac{T_{\text{Ge}}}{T_s} - 1,$$

$$F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l) = \frac{T_{\text{Si}}}{T_L} - 1, \quad F_{\text{SiGe}}^s(X_{\text{Ge}}^s) = \frac{T_{\text{Si}}}{T_s} - 1$$

értékeket számítottuk ki 11 hőmérsékleten (lásd az 1. táblázatot). Mivel a hőmérséklet a likvidusz és a szolidusz esetében azonos,

$$F_{\text{GeSi}}^l(X_{\text{Si}}^l) = F_{\text{GeSi}}^s(X_{\text{Si}}^s) \text{ és } F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l) = F_{\text{SiGe}}^s(X_{\text{Ge}}^s),$$

de természetesen a likvidusz és a szolidusz koncentrációja eltérő. Természetesen az F_l és F_s függvények $A_l(i)$, $A_s(i)$ paraméterei is különböznek. A 2a. és 3a. ábrán az

$$F_{\text{GeSi}}^l(X_{\text{Si}}^l), F_{\text{GeSi}}^s(X_{\text{Si}}^s) \text{ és az } F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l), F_{\text{SiGe}}^s(X_{\text{Ge}}^s)$$

függvények láthatók a likvidusz (piros körök) és a szolidusz (kék körök) a Ge és Si koncentrációjának

(atomfrakció) függvényében. Ezekből az adatokból az

$$F_{\text{GeSi}}^l(X_{\text{Si}}^l), F_{\text{GeSi}}^s(X_{\text{Si}}^s), F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l), F_{\text{SiGe}}^s(X_{\text{Ge}}^s)$$

függvényeket multilineáris regresszióval számítottuk ki a likvidusz és a szolidusz esetében. A számított állandók a 2. táblázatban találhatók. Ezen állandók felhasználásával összehasonlítjuk a számított likvidusz- (piros körök) és szolidusz- (kék körök) hőmérsékleteket a mért likvidusz- (piros szaggatott vonal) és szolidusz- (kék szaggatott vonal) hőmérsékletekkel (2b. és 3b. ábra). A mért és a számított hőmérséklet közötti különbség kisebb, mint $\pm 4\text{K}$.

7.3. A likvidusz meredekségének számítása

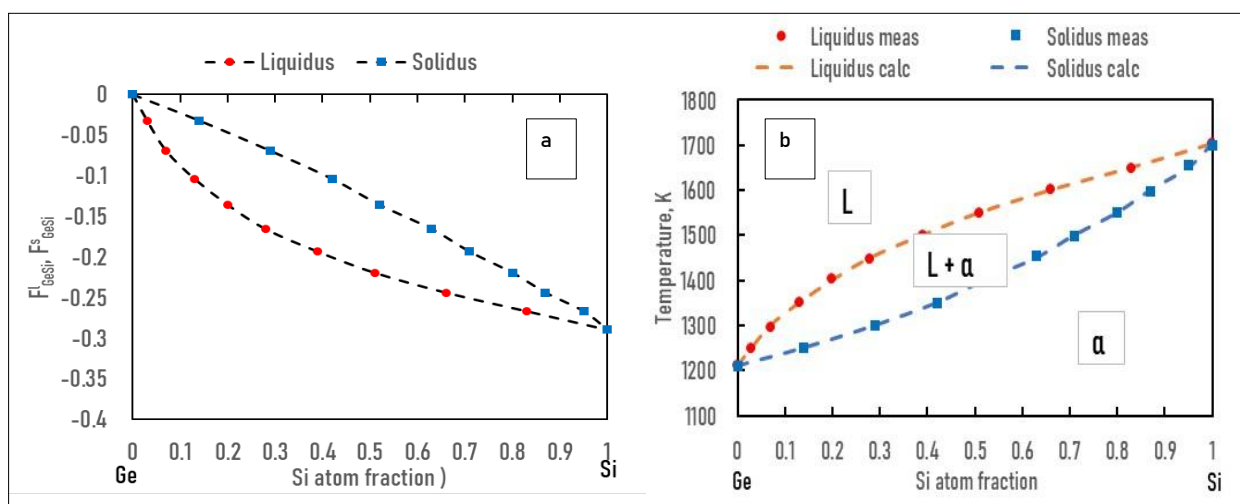
A likvidusz meredeksége (M_B) a (40) egyenlettel számítható ki. A (41) egyenlettel számított állandói a

2. táblázat. Az $F_{\text{GeSi}}^l(X_{\text{Si}}^l)$, $F_{\text{GeSi}}^s(X_{\text{Si}}^s)$, $F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l)$ és $F_{\text{SiGe}}^s(X_{\text{Ge}}^s)$ függvények állandói

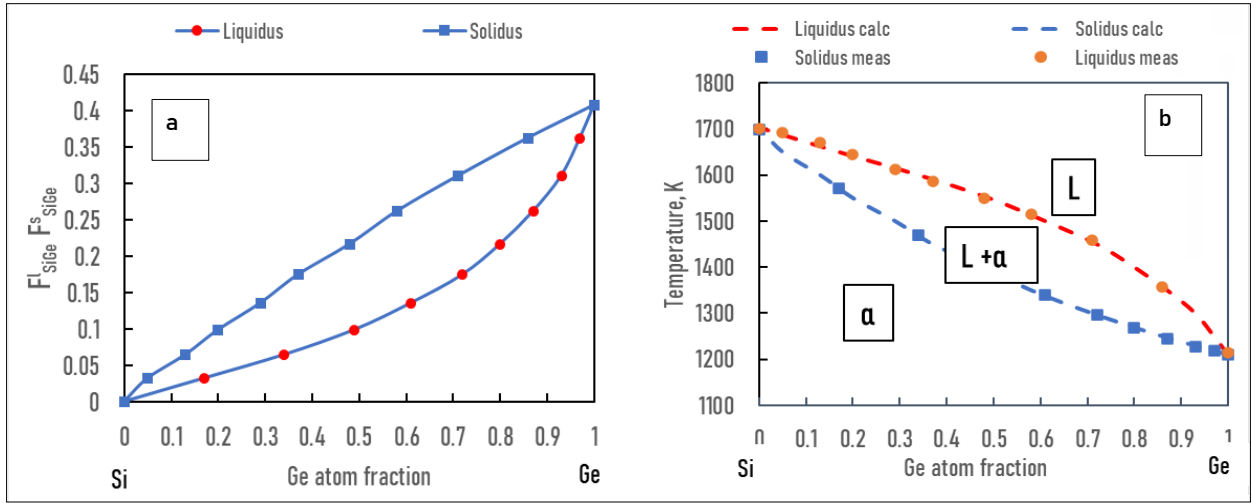
Ge–Si ötvözet	$(X_{\text{Si}})^1$	$(X_{\text{Si}})^2$	$(X_{\text{Si}})^3$	$(X_{\text{Si}})^4$	R^2
$F_{\text{GeSi}}^l(X_{\text{Si}}^l)$	–1,0302	2,088	–2,2043	0,8576	0,9997
$F_{\text{GeSi}}^s(X_{\text{Si}}^s)$	–0,2009	–0,1724	0,1572	–0,0715	0,9991
Si–Ge ötvözet	$(X_{\text{Ge}})^1$	$(X_{\text{Ge}})^2$	$(X_{\text{Ge}})^3$	$(X_{\text{Ge}})^4$	R^2
$F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l)$	0,0851	0,6936	–1,4126	1,0362	0,9992
$F_{\text{SiGe}}^s(X_{\text{Ge}}^s)$	0,54	–0,3016	0,3421	–0,1738	0,9997

3. táblázat. A $\partial(1 + F_{\text{GeSi}}^l(X_{\text{Si}}^l))/\partial X_{\text{Si}}^l$ és $\partial(1 + F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l))/\partial X_{\text{Ge}}^l$ függvények állandói

Ge–Si ötvözet	$(X_{\text{Si}})^0$	$(X_{\text{Si}})^1$	$(X_{\text{Si}})^2$	$(X_{\text{Si}})^3$
$\partial(1 + F_{\text{GeSi}}^l(X_{\text{Si}}^l))/\partial X_{\text{Si}}^l$	–1,0302	$2 \times 2,088$	$-3 \times 2,2043$	$4 \times 0,8576$
Si–Ge ötvözet	$(X_{\text{Ge}})^0$	$(X_{\text{Ge}})^1$	$(X_{\text{Ge}})^2$	$(X_{\text{Ge}})^3$
$\partial(1 + F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l))/\partial X_{\text{Ge}}^l$	0,0851	$2 \times 0,6936$	$-3 \times 1,4126$	$4 \times 1,0362$

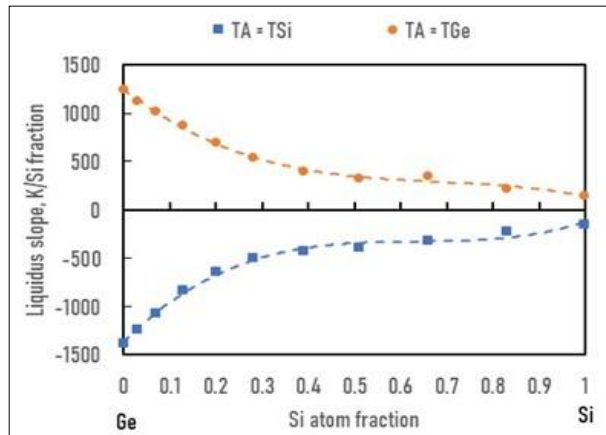


2. ábra. (a) Az F_{SiGe}^l (piros körök) és F_{SiGe}^s (kék négyzet) adatok a digitalizált adatokból számítva 11 hőmérsékleten, és a számított $F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l)$ (piros szaggatott vonal) és $F_{\text{SiGe}}^s(X_{\text{Ge}}^s)$ (kék pontozott vonal) függvények a Si-koncentráció függvényében. (b) A mért (digitalizált) likvidusz (piros körök) és szolidusz (kék körök) összehasonlítása a számított likvidusz- (piros szaggatott vonal) és szolidusz- (kék szaggatott vonal) hőmérsékletekkel

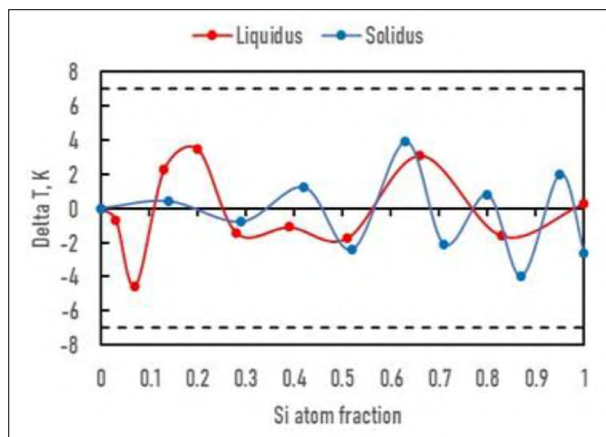


3. ábra. (a) Az F_{SiGe}^l (piros körök) és F_{SiGe}^s (kék négyzet) adatok a digitalizált adatokból számítva 11 hőmérsékleten, valamint számított $F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l)$ (piros szaggatott vonal) és $F_{\text{SiGe}}^s(X_{\text{Ge}}^s)$ (kék szaggatott vonal) függvények a Ge-koncentráció függvényében. (b) A mért (digitalizált) likvidusz (piros körök) és a szolidusz (kék négyzet) hőmérsékletének összehasonlítása a számított likvidusz- (piros szaggatott vonal) és szolidusz- (kék szaggatott vonal) hőmérsékletekkel

$\partial(1 + F_{\text{GeSi}}^l(X_{\text{Si}}^l))/\partial X_{\text{Si}}^l$ és $\partial(1 + F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l))/\partial X_{\text{Ge}}^l$ függvényeknek a 3. táblázatban találhatók. A $T_A = T_{\text{Ge}}$ -től indulva a B elem a Si, és a meredekség pozitív; a $T_A = T_{\text{Si}}$ -től kezdve a meredekség negatív, de ezek az



4. ábra. A likvidusz meredeksége két irányból számítva, Ge-től Si-ig és Si-től Ge-ig



5. ábra. A mért és a számított T_L és T_S közötti különbség

abszolút értékek gyakorlatilag azonosak (4. ábra). A Ge–Si grafikus fázisdiagram digitalizálásánál a hiba körülbelül $\pm 0,01$ atom frakció volt. Mivel az átlagos meredekség ± 700 K/atomfrakció, a 0,01 atomfrakció hiba körülbelül $(700 \times 0,01) \pm 7$ K különbséget okoz. Az 5. ábra a digitalizált és a számított hőmérséklet közötti különbséget mutatja a Si-atom frakció függvényében. Látható, hogy a hőmérséklet-különbség kisebb, mint ± 7 K.

7.4. Az ideális $\ln k_{\text{Ge}}$ és $\ln k_{\text{Si}}$ függvények állandóinak kiszámítása Ge és Si kristályosodásának látens hőjéből

Amint korábban bemutattuk, az $\ln k$ a Ge vagy Si látens hőjéből a (32) és (36) egyenlettel számítható ki feltételezve, hogy az olvadék és szilárd fázis ideális oldat. Ebben az esetben a különböző ideális $\ln k$:

$$\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^l) = \ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge},0} + F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l), \quad (43)$$

$$k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^l) = \exp\{\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^l)\},$$

$$\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^s) = \ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge},0} + F_{\text{SiGe}}^s(X_{\text{Ge}}^s), \quad (44)$$

$$k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^s) = \exp\{\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^s)\},$$

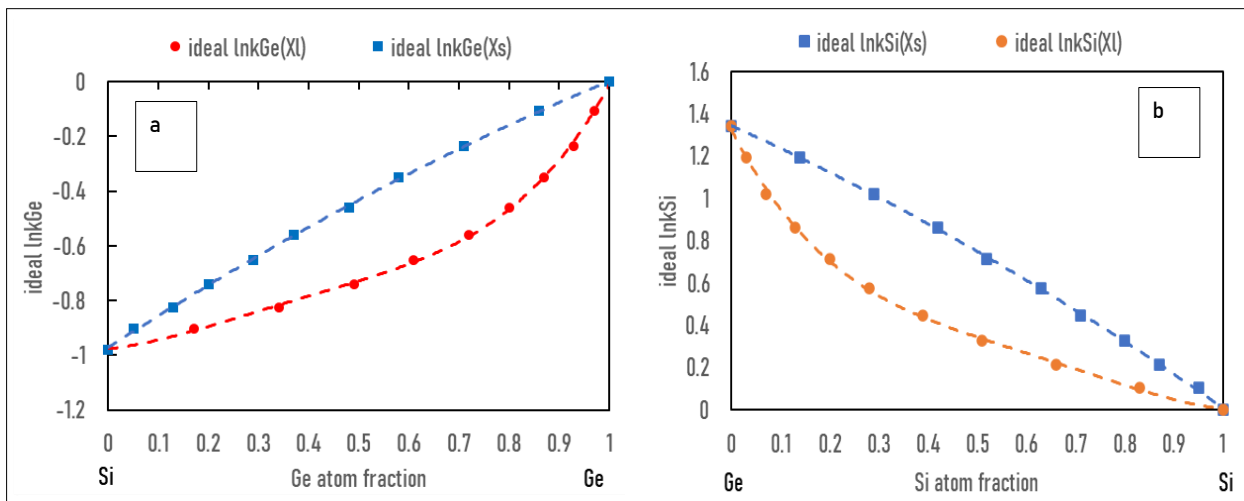
$$\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l) = \ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si},0} + F_{\text{GeSi}}^l(X_{\text{Si}}^l), \quad (45)$$

$$k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l) = \exp\{\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l)\},$$

$$\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s) = \ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si},0} + F_{\text{GeSi}}^s(X_{\text{Si}}^s), \quad (46)$$

$$k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s) = \exp\{\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s)\}.$$

Az ideális $\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^l)$ és $\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^s)$ a Ge-, az ideális $\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l)$ és $\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s)$ a Si-atom frakciója függvényében 6a. és 6b. ábrán látható.



6. ábra. (a) az ideális $\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^l)$ és $\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^s)$ a Ge-atom frakció függvényében, (b) az ideális $\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l)$ és $\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s)$ a Si-atom frakció függvényében

Az olvadáspont (T_A), megszilárdulási hő ($\Delta H_B^{l \rightarrow s}$) és a $\ln k_{AB}^{B,0}$ számított értékei a 4. táblázatban találhatók.

4. táblázat. A tiszta Ge és Si fizikai állandói, valamint a számított $\ln k_{AB}^{B,0}$

B elem	$\Delta H_B^{l \rightarrow s}$, kJ/mol	T_L , K	$\ln k_{AB}^{B,0}$
Ge [19]	36,94	1211	-0,9763
Si [20]	50,21	1687	1,3244

Az 5. táblázat ezeknek a függvényeknek az állandóit és az $X_{\text{Si}} = 0$ ($X_{\text{Ge}} = 1$) és $X_{\text{Si}} = 1$ ($X_{\text{Ge}} = 0$) függvények értékeit mutatja.

A $k_{\text{Ge}}(T)$ és $k_{\text{Si}}(T)$ függvények számíthatók az $F_{\text{SiGe}}^l(X_{\text{Ge}}^l)$, $F_{\text{SiGe}}^s(X_{\text{Ge}}^s)$ és $F_{\text{GeSi}}^l(X_{\text{Si}}^l)$, $F_{\text{GeSi}}^s(X_{\text{Si}}^s)$ függvények ismeretében

A $k_{\text{Ge}}(T)$ és $k_{\text{Si}}(T)$ függvényekkel számított $X_{\text{Ge}}^l(T)$ és $X_{\text{Ge}}^s(T)$:

$$\begin{aligned} X_{\text{Ge}}^l(T) &= (k_{\text{Ge}}(T) - 1) / (k_{\text{Ge}}(T) - k_{\text{Si}}(T)), \\ X_{\text{Ge}}^s(T) &= k_{\text{Ge}}(T) X_{\text{Ge}}^l(T). \end{aligned} \quad (47)$$

Felhasználva a $k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^l)$ és $k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l)$ függvényeket az ideális szoliduszkoncentrációt, a mért likviduszkoncentrációkból, valamint használva a $k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^s)$ és $k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s)$ függvényeket, az ideális lik-

viduszkoncentrációk a mért szoliduszkoncentrációkból számítottuk (7a-b. ábra) [18].

$$\begin{aligned} X_{\text{Ge}}^s(\text{ideal}) &= X_{\text{Ge}}^l(\text{meas.}) \cdot k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^l), \\ X_{\text{Ge}}^l(\text{ideal}) &= X_{\text{Ge}}^s(\text{meas.}) / k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^s), \\ X_{\text{Si}}^s(\text{ideal}) &= X_{\text{Si}}^l(\text{meas.}) \cdot k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l), \\ X_{\text{Si}}^l(\text{ideal}) &= X_{\text{Si}}^s(\text{meas.}) / k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s). \end{aligned} \quad (48)$$

A mért és a számított (ideális) fázisdiagramokat összehasonlítva látható, hogy a mért és a számított likvidusz és szolidusz nem azonos. Tehát a Ge-Si rendszer nem ideális. Ezt a különbséget megmagyarázhatja, hogy az $\ln k$ függvények levezetésénél egy egyszerű szabadenergia-függvényt használtunk, amely csak ideális oldatok esetén érvényes.

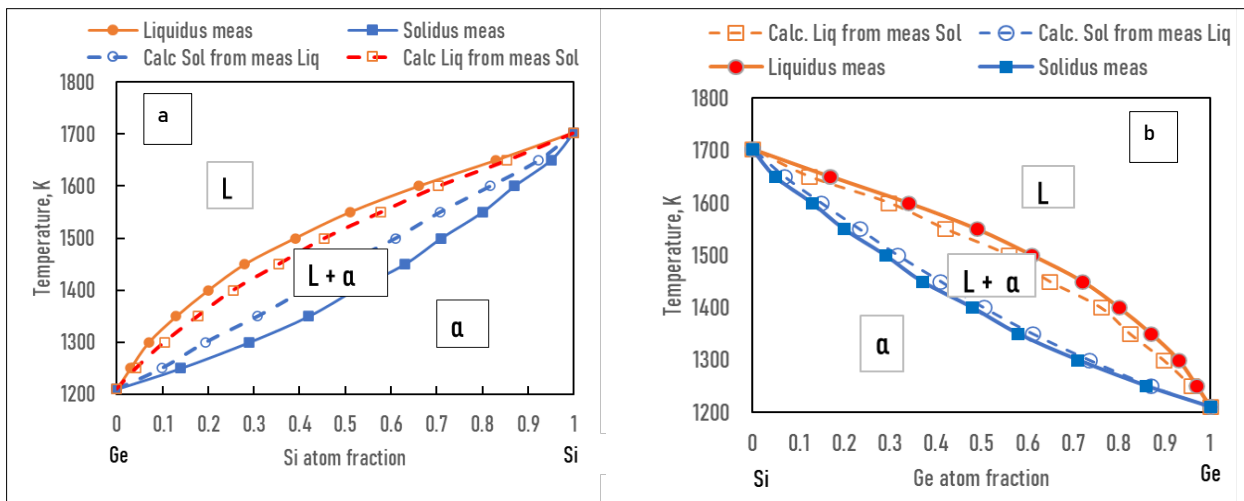
7.5. Az $\ln k_{\text{Ge}}$ és $\ln k_{\text{Si}}$ függvények állandóinak kiszámítása a mért adatokból

Ebben az esetben, a likvidusz és a szolidusz koncentrációit a grafikus egyensúlyi fázisdiagramból határoztuk meg 11 hőmérsékleten, a k_{Ge} és a k_{Si} könnyen kiszámítható:

$$\begin{aligned} \ln k_{\text{Ge}} &= X_{\text{Ge}}^s(T) / X_{\text{Ge}}^l(T), \\ \ln k_{\text{Si}} &= X_{\text{Si}}^s(T) / X_{\text{Si}}^l(T). \end{aligned} \quad (49)$$

5. táblázat. Az ideális $\ln k$ függvények állandói

Si-Ge ötvözet	X^0	X^1	X^2	X^3	X^4	R^2
$\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^l)$	1,3244	-4,5446	8,8304	-9,0623	3,4554	0,9992
$\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^s)$	1,3244	-1,0446	-0,2883	—	—	0,9997
Ge-Si ötvözet	X^0	X^1	X^2	X^3	X^4	R^2
$\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l)$	-0,9763	0,1817	1,7338	-3,473	2,5215	0,9992
$\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s)$	-0,9763	1,1845	-0,2104	—	—	0,9997



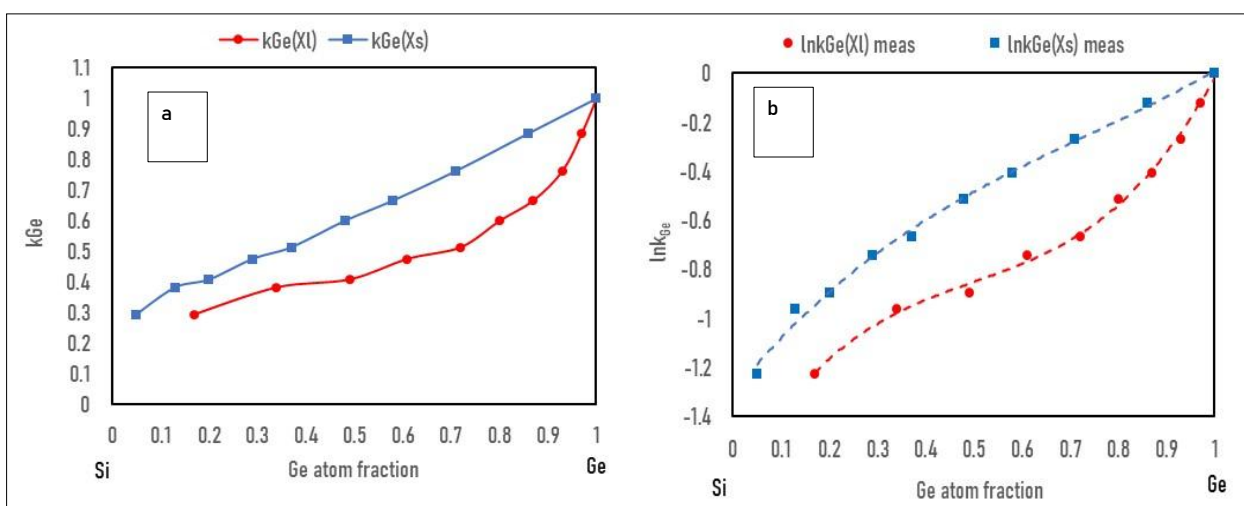
7. ábra. A mért (digitalizált) és a számított ideális fázisdiagram összehasonlítása. (a) Ge–Si, (b) Si–Ge fázisdiagram

A mért k_{Ge} , k_{Si} és az $\ln k_{\text{Ge}}$, $\ln k_{\text{Si}}$ adatok az 1. táblázatban láthatók. Ezen adatok alapján multilineáris regresszióval számítottuk ki az $\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^l)$,

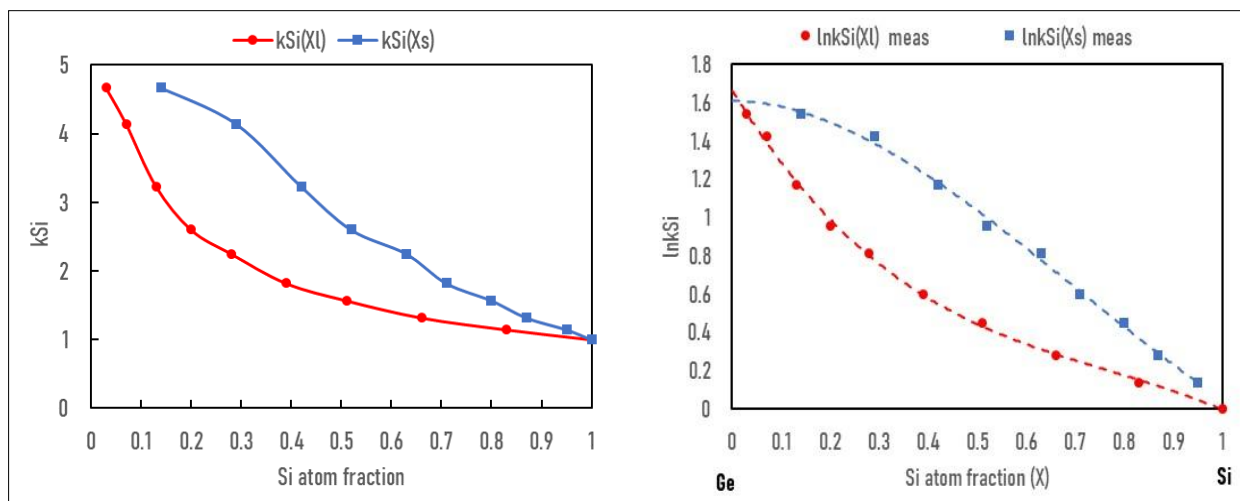
$\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^s)$ és a $\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l)$, $\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s)$ függvényeket (8. és 9. ábra). Ezeknek a függvényeknek a számított állandói a 4. táblázatban találhatók.

6. táblázat. A $\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^l)$, $\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^s)$, $\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l)$ és $\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s)$, valamint a $k_{\text{Ge}}(T)$, $k_{\text{Si}}(T)$ függvények állandói

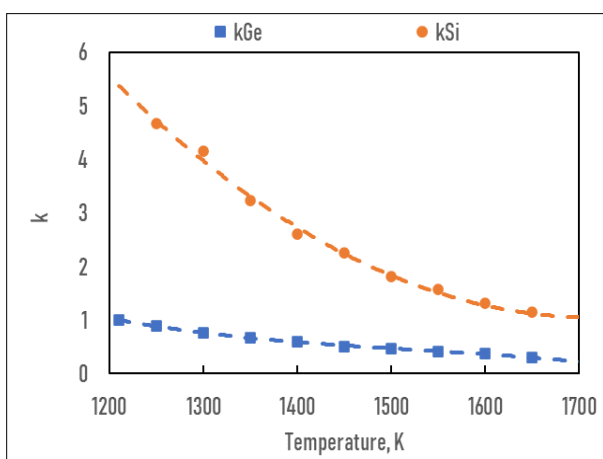
Si–Ge ötvözet	X^0	X^1	X^2	X^3	R^2
$\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^l)$	–1,5389	2,1953	–3,0041	2,3145	0,9940
$\ln k_{\text{SiGe}}^{\text{Ge}}(X_{\text{Ge}}^s)$	–1,3026	2,4257	–2,0343	0,9219	0,9969
Ge–Si ötvözet	X^0	X^1	X^2	X^3	R^2
$\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l)$	1,6650	–4,1961	4,4708	–1,9468	0,9988
$\ln k_{\text{GeSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s)$	1,6411	–0,3214	–2,2471	0,9439	0,9977
	T^0	T^1	T^2	T^3	R^2
$k_{\text{Ge}}(T)$	27,4598	–0,0509	$3,3 \times 10^{-5}$	–	0,9983
$k_{\text{Si}}(T)$	51,0357	–0,0583	$1,7 \times 10^{-5}$	–	0,9959



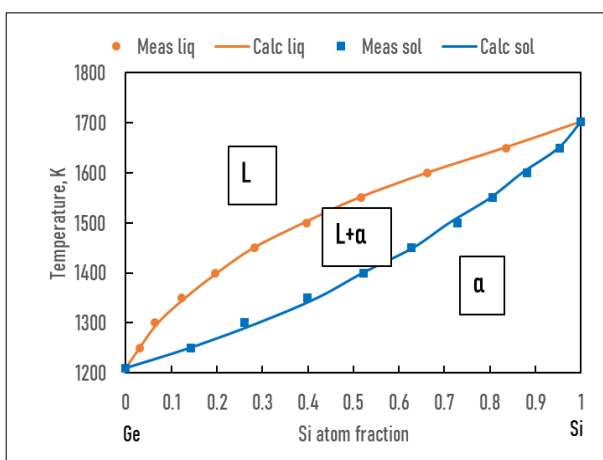
8. ábra. (a) Mért k_{Ge} (piros körök és vonal) X_{Ge}^l és $k_{\text{Ge}}(X_s)$ (kék négyzetek és vonal) X_{Ge}^s függvényében, (b) a $\ln k_{\text{Ge}}$ (piros körök és szaggatott vonal) X_{Ge}^l és (kék négyzetek és szaggatott vonal) X_{Ge}^s függvényében



9. ábra. (a) mért k_{Si} (piros körök és vonal) X_{Si}^l és $k_{Si}(X^s)$ (kék négyzetek és vonal) X_{Si}^s függvényében, (b) a $\ln k_{Si}$ (piros körök és szaggatott vonal) X_{Si}^l és (kék négyzetek és szaggatott vonal) X_{Si}^s függvényében



10 ábra. k_{Ge} és k_{Si} függvények a hőmérséklet függvényében



11. ábra. A mért likvidusz (piros körök) összehasonlítása a mért szoliduskoncentrációból (piros vonal) számított likvidusszal, és a mért szolidusz (kék négyzetek) összehasonlítása a mért likviduszkoncentrációból számított szolidusszal (kék vonal)

Az ötvözet kristályosodásának szimulációja során néha szükség van a megoszlási együtthatók ismeretére a hőmérséklet függvényében (4. táblázat és 10. ábra).

Az ideális esethez hasonlóan a $k_{SiGe}^{Ge}(X_{Si}^l)$ és $k_{GeSi}^{Si}(X_{Si}^l)$ függvényekkel a szoliduskoncentrációt a mért likviduszkoncentrációból, a $k_{SiGe}^{Ge}(X_{Si}^s)$ és $k_{GeSi}^{Si}(X_{Si}^s)$ függvényekkel a likviduszkoncentrációt a mért szoliduskoncentrációból számítottuk ki (11. ábra).

A mért fázisdiagramhoz és a számított likvidusz- és szolidusértékhez képest a különbség elhanyagolható, így a függvények helyesek.

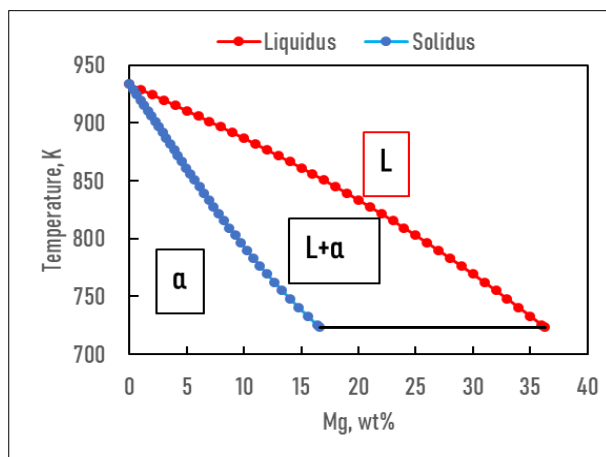
8. 2. példa: Eutektikus típusú binér ötvözetek

Az ötvözetek jelentős része eutektikus vagy peritektikus típusú (Al–Cu, Al–Mg, Mg–Al, Al–Si, Al–Mn, Al–Fe, Pb–Sn, Cu–Sn, Cu–Al, Cu–Zn, Fe–C stb.). Ezeknek az ötvözeteknek a tiszta elemtől az eutektikus vagy peritektikus koncentrációig az első megszilárdult fázis egy α szilárd oldat, korlátozott oldhatósággal. Ebben a fejezetben bemutatjuk az ESTPHAD rendszer képességeit Al–Mg és Al–Si binér ötvözetrendszerek esetében.

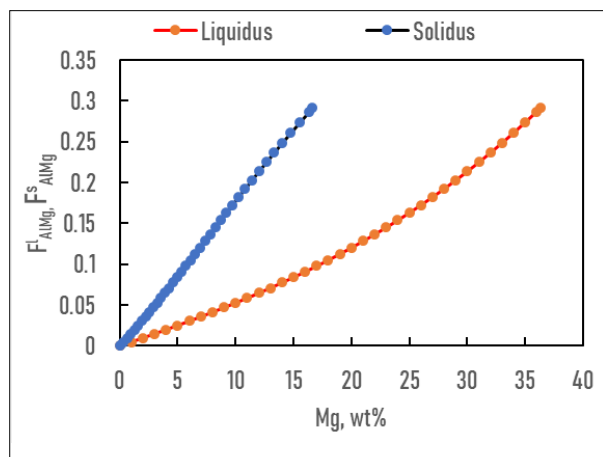
A likvidusz és szolidusz adatait ($T_L(X)$, $T_S(X)$) a THERMOCALC, (TC) segítségével számítottuk ki (Al–Mg ötvözet, 12. ábra, Al–Si ötvözet, 19. ábra).

Ezekben az esetekben a T_A hőmérséklet az Al olvadáspontja (660,32 °C, 933,47 K), a B elem pedig a Mg vagy Si. Mivel a likvidusz és a szolidusz nem éri el a tiszta B elemet, lehetetlen kiszámítani az $\ln \frac{Mg,0}{AlMg}$ és $\ln k_{AlSi}^{Si,0}$ értékeket ((31) egyenlet).

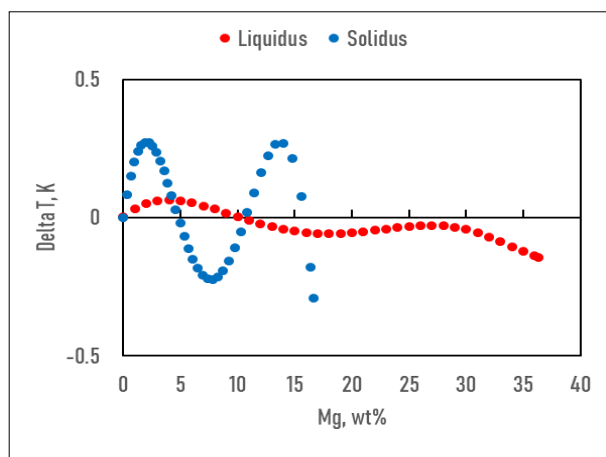
Az $F_{AlMg}^{Al}(X_{Mg}^l)$, $F_{AlMg}^{Al}(X_{Mg}^s)$ és $F_{AlSi}^{Al}(X_{Si}^l)$, $F_{AlSi}^{Al}(X_{Si}^s)$ függvények kiszámítása a 6.1. pontban leírt módszerrel történt. Ezeket a függvényeket a 13. ábra (Al–Mg ötvözet) és a 20. ábra (Al–Si ötvözet) mutatja, míg a számított állandók a 7. táblázatban találhatók. A



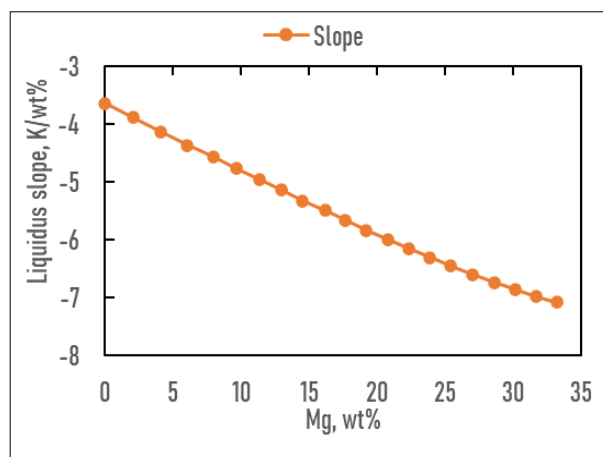
12. ábra. Az Al-Mg fázisdiagram része (0 és 36,3 tömeg% Mg között). A piros és a kék körök a TC-vel számított likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletek, a piros és kék vonalak a (16) és (22) egyenlettel számolt likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletet mutatják



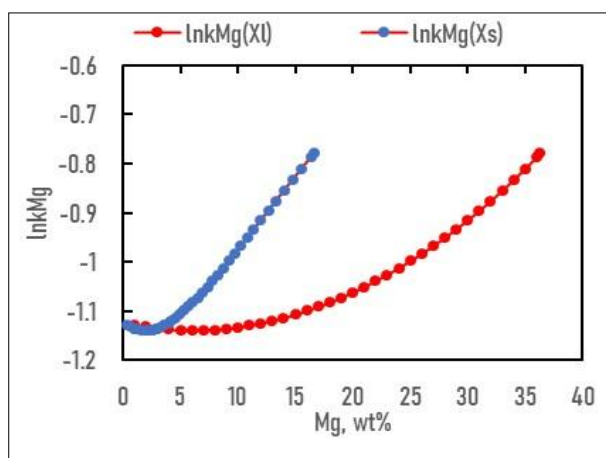
13. ábra. Az $F_{AlMg}^L(X_{Mg}^L)$ és az $F_{AlMg}^S(X_{Mg}^S)$ függvények a Mg-koncentráció függvényében. A piros és kék körök a TC-adatokból a (42) egyenlettel számított értékeket mutatják, a piros és kék vonalak pedig a (15) és (24) egyenlettel számított értékeket



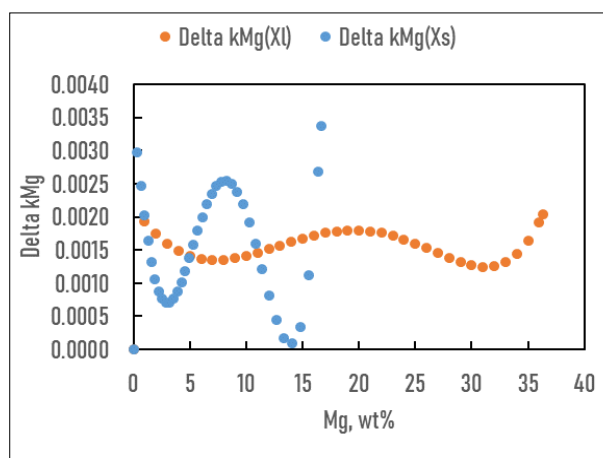
14. ábra. A hőmérséklet-számítás pontossága a Mg-koncentráció függvényében



15. ábra. A likvidusz meredeksége a Mg-koncentráció függvényében a (40) egyenlettel számolva



16. ábra. Az $\ln k_{AlMg}^Mg(X_{Mg}^L)$ és $\ln k_{AlMg}^Mg(X_{Mg}^S)$ a Mg-koncentráció függvényében. A piros és kék köröket a TC adataiból, a piros és kék vonalak pedig a (35) és (38) egyenlettel számítottuk ki



17. ábra. A k_{AlMg}^Mg számítás pontossága a Mg-koncentráció függvényében

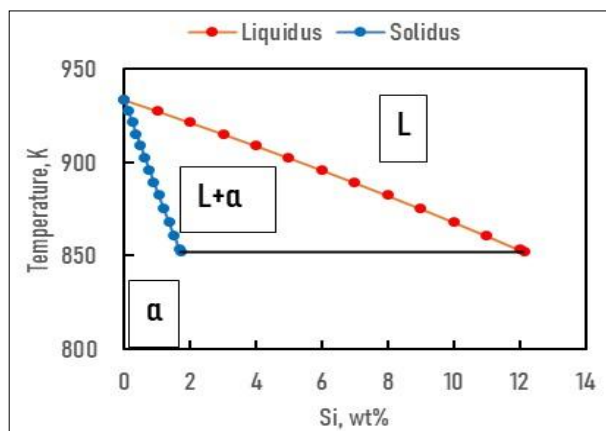
(16) és (22) egyenlettel számított likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet és a TC-adatok közötti különbség (ΔT) kisebb, mint $\pm 0,5$ K (Al–Mg ötvözet, 14. ábra) és $\pm 0,01$ K (Al–Si ötvözet, 21. ábra). Ezek a különbségek kisebbek, mint a Ge–Si ötvözet esetében, mert a TC által kiszámított adatok pontosabbak, mint a digitalizálással kapottak. Ez a különbség megfelelő, mert az abszolút hőmérséklet meghatározásának pontossága a termikus analízis során nem jobb, mint ± 1 K.

A 15. ábra (Al–Mg ötvözet) és a 22. ábra (Al–Si ötvözet) a (40) egyenlettel kiszámított likviduszmerekséget (M_{Mg} , M_{Si}) mutatja, amelyet gyakran használnak a megszilárdulás szimulációjában. Ezeknek a függvényeknek az állandói a 8. táblázatban találhatók.

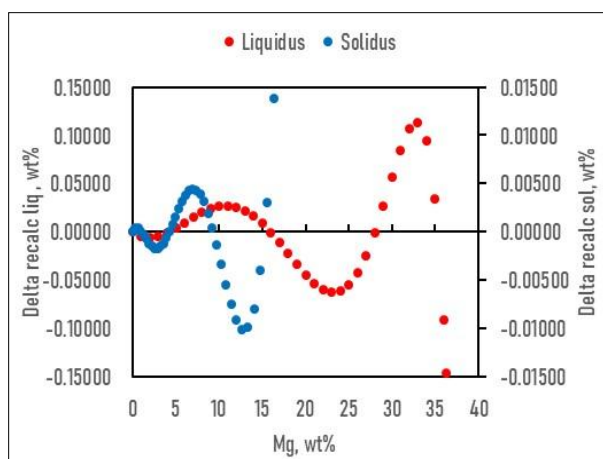
A koncentráció függvényében a megoszlási hányadost a 6.2. fejezetben leírt módszerrel számítottuk ki. A 16. ábra (Al–Mg ötvözet) és a 23. ábra (Al–Si ötvözet) a likvidusz- és a szoliduszkoncentráció függvényében mutatja az $\ln k_{AlMg}^{Mg}(X_{Mg}^l)$, $\ln k_{AlMg}^{Mg}(X_{Mg}^s)$ és $\ln k_{AlSi}^{Si}(X_{Si}^l)$, $\ln k_{AlSi}^{Si}(X_{Si}^s)$ függvényeket. Ezeknek a függvényeknek az állandói a 9. táblázatban találhatók. A 17. ábrán (Al–Mg ötvözet) és a 24. ábrán (Al–Si ötvözet) a függvények által számított megoszlási hányados (k) és a TC-adatok közötti különbséget mutatjuk. A különbség a ezek között kisebb, mint 0,002 ($k_{AlMg}^{Mg}(X_{Mg}^l)$), 0,0035 ($k_{AlMg}^{Mg}(X_{Mg}^s)$) és $-0,0025$ ($k_{AlSi}^{Si}(X_{Si}^l)$), $+0,0015$ ($k_{AlSi}^{Si}(X_{Si}^s)$).

A $k_{AlMg}^{Mg}(X_{Mg}^l)$, $k_{AlMg}^{Mg}(X_{Mg}^s)$ és $k_{AlSi}^{Si}(X_{Si}^l)$, $k_{AlSi}^{Si}(X_{Si}^s)$ függvények használatával a szolidusz- és a likvidusz-koncentrációkat újraszámítottuk a TC likvidusz és szolidusz adataiból:

$$\begin{aligned} X_{Mg}^s &= X_{Mg}^l(TC) \cdot k_{AlMg}^{Mg}(X_{Mg}^l), \\ X_{Mg}^l &= X_{Mg}^s(TC) / k_{AlMg}^{Mg}(X_{Mg}^s), \end{aligned} \quad (50a)$$



19. ábra. Az Al–Si fázisdiagram része (0 és 12,6 tömeg% Si között). A piros és a kék körök a TC-vel számított likvidusz- és szolidusz-hőmérsékleteket, a piros és kék vonalak a (16) és (22) egyenlettel számolt likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletet mutatják



18. ábra. Különbség az újraszámolt és TC likvidusz és a szolidusz adatai között

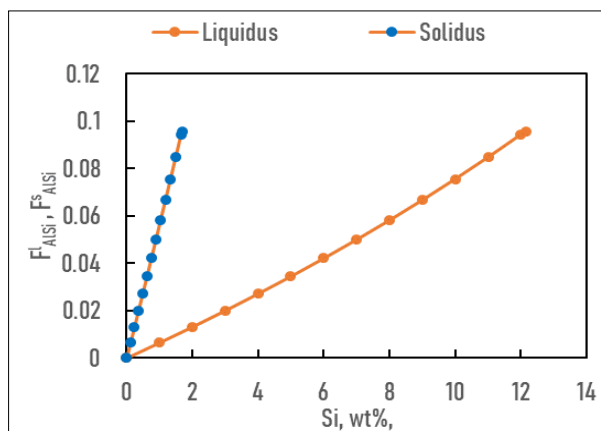
$$\begin{aligned} X_{Si}^s &= X_{Si}^l(TC) \cdot k_{AlSi}^{Si}(X_{Si}^l), \\ X_{Si}^l &= X_{Si}^s(TC) / k_{AlSi}^{Si}(X_{Si}^s). \end{aligned} \quad (50b)$$

A TC-adatok és az újraszámított likvidusz- és szoliduszadatok közötti különbség kisebb, mint $\pm 0,15$ tömeg% Mg és 0,015 tömeg% Si (18. és 25. ábra). Mivel az EDS-sel végzett koncentrációmérés legjobb pontossága körülbelül $\pm 0,1$ tömeg%, a számítás pontossága is megfelelő.

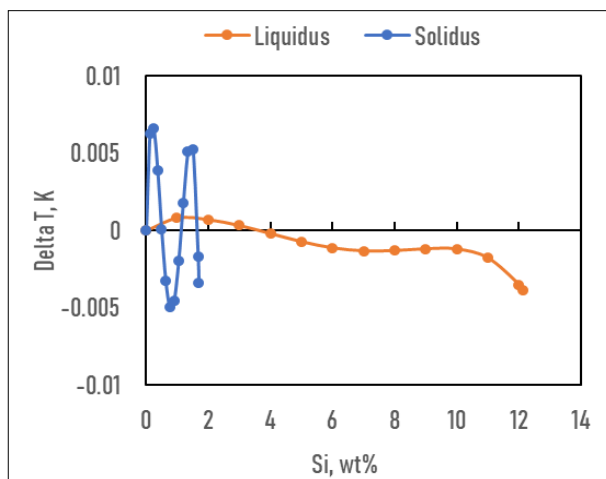
9. Összefoglalás és következtetés

A termodinamikai összefüggések alapján függvényeket vezettünk le a likvidusz és a szolidusz hőmérsékletének, a likvidusz lejtésének és a megoszlási hányadosnak a binér egyensúlyi fázisdiagramok koncentrációjának függvényében.

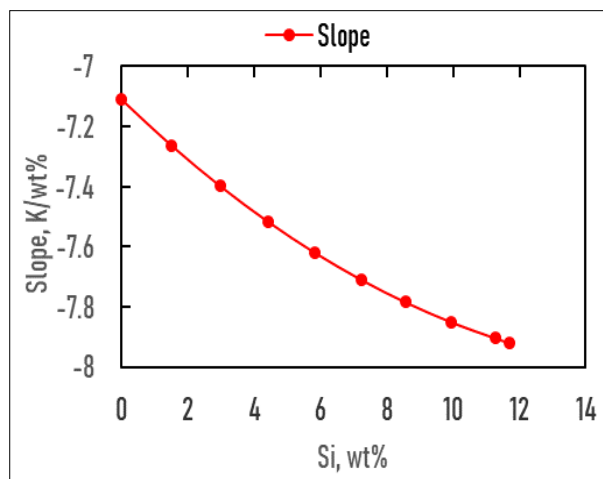
A módszer használhatóságát Si–Ge (Ge–Si) izomorf, valamint az Al–Mg és Al–Si eutektikus típusú egyensúlyi fázisdiagramok esetében mutattuk



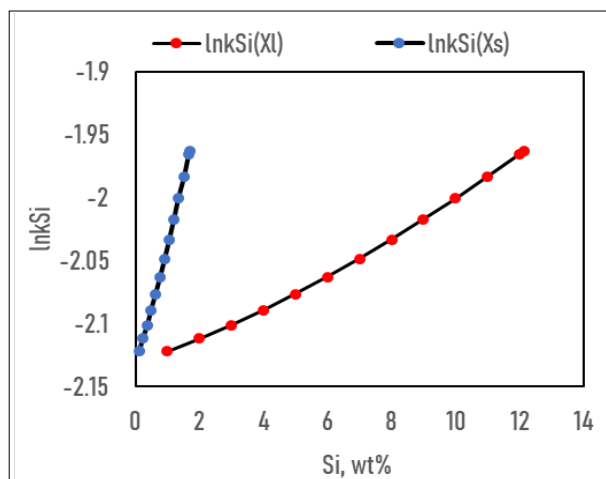
20. ábra. Az $F_{AlSi}^l(X_{Si}^l)$ és $F_{AlSi}^s(X_{Si}^s)$ függvények Mg-koncentráció függvényében. A piros és kék körök a TC-adatból a (42) egyenlettel számított értékeket, a piros és kék vonalak pedig a (15) és (24) egyenlettel számított értékeket mutatják



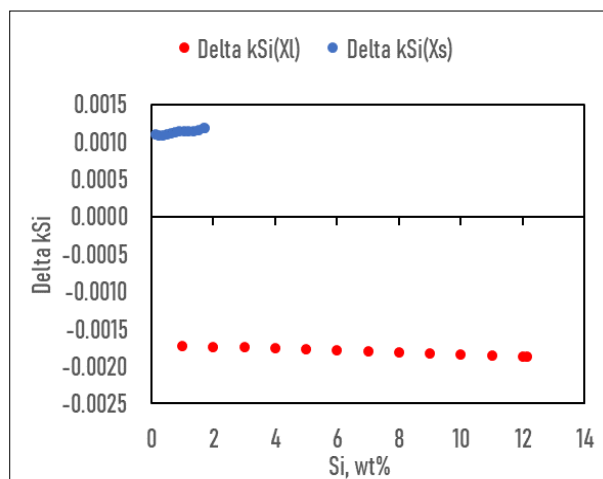
21. ábra. A hőmérséklet-számítás pontossága a Si-koncentráció függvényében



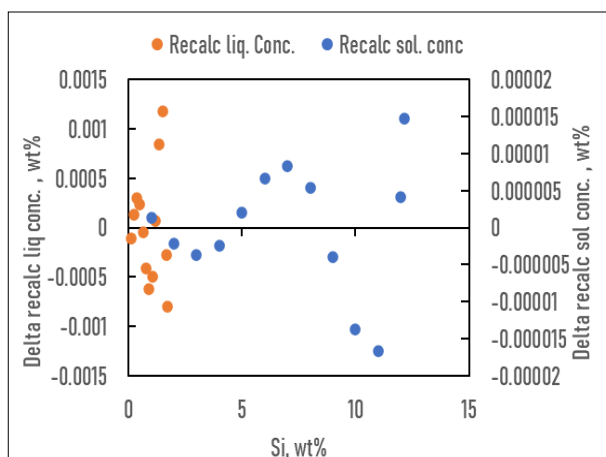
22. ábra. Az Al-Si ötvözet likviduszának meredeksége a (40) egyenlettel számítva a Si-koncentráció függvényében



23. ábra. Az $\ln k_{\text{AlSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^{\text{l}})$ és $\ln k_{\text{AlSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^{\text{s}})$ a Si-koncentráció függvényében. A piros és kék köröket a TC-adatokból, a piros és kék vonalakat a (35) és (38) egyenletekkel számítottuk ki



24. ábra. A $k_{\text{AlSi}}^{\text{Si}}$ számításának pontossága a Si-koncentráció függvényében



25. ábra. Különbség az újrászámított likvidusz és szolidusz, valamint a TC adatai között

be. A függvény állandók meghatározásához szükséges koncentráció-hőmérséklet adatpárokat a Si-Ge ötvözet esetében a grafikus egyensúlyi fázisdiagram-vonalainak digitalizálásával, Al-Si és Al-Mg ötvözetek esetében pedig THERMOCALC szoftverrel számítottuk ki. A függvények állandóit multilineáris regresszióval határoztuk meg.

A Si-Ge izomorf típusú ötvözet esetében kimutatták, hogy

1. a kifejlesztett függvényekkel a likvidusz- és a szolidusz-hőmérséklet, valamint a megoszlási hányados a teljes koncentrációtartományban kiszámítható,
2. a számítás tiszta Si-tól és Ge-től is indítható, az eredmény gyakorlatilag azonos,
3. egy egyszerű egyenlet segítségével kimutattuk, hogy a Si-Ge egyensúlyi fázisdiagram nem ideális,

7. táblázat. Az $F_{\text{AlMg}}^l(X_{\text{Mg}}^l)$, $F_{\text{AlMg}}^s(X_{\text{Mg}}^s)$ és $F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l)$, $F_{\text{AlSi}}^s(X_{\text{Si}}^s)$ függvények állandói

Al–Mg ötvözet	$(X_{\text{Mg}})^1$	$(X_{\text{Mg}})^2$	$(X_{\text{Mg}})^3$	R^2
$F_{\text{AlMg}}^l(X_{\text{Mg}}^l)$	0,00492766	0,00001586	0,00000190	0,9999
$F_{\text{AlMg}}^s(X_{\text{Mg}}^s)$	0,0153169	0,00040696	–0,00001676	0,9999
Al–Si ötvözet	$(X_{\text{Si}})^1$	$(X_{\text{Si}})^2$	$(X_{\text{Si}})^3$	
$F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l)$	0,00638714	0,00008422	0,00000317	0,9999
$F_{\text{AlSi}}^s(X_{\text{Si}}^s)$	0,05387725	0,00194081	–0,00037596	0,9999

8. táblázat. A $\partial(1 + F_{\text{AlMg}}^l(X_{\text{Mg}}^l))/\partial X_{\text{Mg}}^l$ és $\partial(1 + F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l))/\partial X_{\text{Si}}^l$ függvények állandói

Al–Mg ötvözet	$(X_{\text{Mg}})^0$	$(X_{\text{Mg}})^1$	$(X_{\text{Mg}})^2$
$\partial(1 + F_{\text{AlMg}}^l(X_{\text{Mg}}^l))/\partial X_{\text{Mg}}^l$	0,00492766	$2 \times 0,00001586$	$3 \times 0,00000190$
Al–Si ötvözet	$(X_{\text{Si}})^0$	$(X_{\text{Si}})^1$	$(X_{\text{Si}})^2$
$\partial(1 + F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l))/\partial X_{\text{Si}}^l$	0,00638714	$2 \times 0,00008422$	$3 \times 0,00000317$

9. táblázat. A $\ln k_{\text{AlMg}}^{\text{Mg}}(X_{\text{Mg}}^l)$, $\ln k_{\text{AlMg}}^{\text{Mg}}(X_{\text{Mg}}^s)$, $\ln k_{\text{AlSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l)$ és $\ln k_{\text{AlSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s)$ függvények állandói

Al–Mg ötvözet	$(X_{\text{Mg}})^0$	$(X_{\text{Mg}})^1$	$(X_{\text{Mg}})^2$	$(X_{\text{Mg}})^3$	R^2
$\ln k_{\text{AlMg}}^{\text{Mg}}(X_{\text{Mg}}^l)$	–1,12459273	–0,00466183	0,00038853	0,00000002	0,9999
$\ln k_{\text{AlMg}}^{\text{Mg}}(X_{\text{Mg}}^s)$	–1,12878634	–0,01144960	0,00377986	–0,00011094	0,9999
Al–Si ötvözet	$(X_{\text{Si}})^0$	$(X_{\text{Si}})^1$	$(X_{\text{Si}})^2$	$(X_{\text{Si}})^3$	R^2
$\ln k_{\text{AlSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l)$	–2,13100463	0,00833833	0,00053907	–0,00000714	0,99199
$\ln k_{\text{AlSi}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^s)$	–2,13141028	0,07366801	0,02572020	–0,00647442	0,9999

4. a likvidusz- és a szolidusz-hőmérséklet és megoszlási együttható hibája elsősorban a grafikus vonalak digitalizálásának hibájától függ.

Az Al–Mg és Al–Si eutektikus típusú ötvözetek esetében kimutattuk, hogy:

1. a számítást a tiszta Al-tól az első eutektikumig lehet elvégezni (Al+Si az Al–Si ötvözetnél, Al + Al₃Mg₂ az Al–Mg ötvözetnél),
2. a likvidusz- és a szolidusz-hőmérséklet és megoszlási hányados hibája lényegesen alacsonyabb, mint a Si–Ge ötvözet esetében, mivel a THERMOCALC által számított adatok sokkal pontosabbak, mint a digitalizálás során kaptak.

Végül:

1. Ennek a módszernek az az előnye, hogy bármely kutató könnyebben előállíthatja a szükséges egyenleteket a grafikus fázisdiagram digitalizálásával vagy a CALPHAD típusú számításokból származó adatok felhasználásával,

2. a likvidusz-, szolidusz-hőmérséklet és a megoszlási arány kiszámítása sokkal gyorsabb, mint a CALPHAD típusú számítás; ezeknek a függvényeknek a kristályosodási szoftverbe való beépítésével jelentősen csökkenthető a megszilárdulás szimulációjának CPU-ideje.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (ANN 130946 pályázati számú, valamint az Európai Űrügynökség támogatta a CETSOL/HUNGARY ESA PRODEX (No. 4000131880/NL/SH) projektek keretében.

Irodalom

- [1] A. Ludwig, M. Wu: Modelling the columnar-to-equiaxed transition with a three-phase Eulerian approach, Mater.Sci.Eng., A 413–414 (2005) 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.184>

- [2] P. R. Goulart, K. S. Cruz, J. E. Spinelli, I. L. Ferreira, N. Cheung, A. Garcia: Cellular growth during transient directional solidification of hypoeutectic Al–Fe alloys. *J. Alloy. Compd.*, 470 (2009) 589–599. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.026>
- [3] H. Zhang, M. Wu, R. M. G. Christian, A. Ludwig, A. Kharicha, A. Rónaföldi, A. Roósz, Zs. Veres, M. Svéda: Dendrite fragmentation mechanism under forced convection condition by rotating magnetic field during unidirectional solidification of AlSi7 alloy. *Acta Mater.* 241 (2022) article id.118391. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118391>
- [4] A. Roósz, H. E. Exner: Numerical modelling of dendritic solidification in aluminium-rich Al–Cu–Mg alloys. *Acta Metall. Mater.*, (1990) 375–380. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90068-R](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90068-R)
- [5] M. C. Flemings: *Solidification Processing*. McGraw-Hill Book Company, New York, 423., 1974.
- [6] W. Kurz, D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, 4th edition, Trans Tech Publications, Uetikon-Zuerich, Switzerland, 1998
- [7] J. A. Dantzig, M. Rappaz: *Solidification*, EPFL Press, Engineering Science, 2009.
- [8] K. Qiu, R. Wang, C. Peng, X. Lu, N. Wang: Polynomial regression and interpolation of the thermodynamic data in Al–Si–Mg–Fe system. *Calphad: Comput. Coupling Ph. Diagr. Thermochem.*, 48 (2015) 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.01.005>
- [9] I. Vušanović, D. Voronjec, M. J. M. Krane: Microsegregation phenomena in Al–Cu–Mg Alloy with considering of diffusion phenomena in primary phase. *Facta Universitatis, Series: Mechanical Engineering* 1/8 (2001) 965–980. UDC 669.018:678.023.
- [10] G. Zhao, X.Z. Li, D. Xua, J. Guo, H. Fu, Y. Du, Y. He: Numerical computations for temperature, fraction of solid phase and composition couplings in ternary alloy solidification with three different thermodynamic data-acquisition methods. *Calphad: Comput. Coupling Ph. Diagr. Thermochem.*, 36 (2012) 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.07.002>
- [11] I. Kuti: *Modelling of the microstructure of unidirectional solidification of binary solid solution*. PhD dissertation, Miskolc, 2000.
- [12] K. Qiu, R. Wang, C. Peng: Mathematic model of liquidus temperature in quaternary aluminium phase diagram. *Adv. Mat. Res.* 1095 (2015) 545–548. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1095.545>
- [13] X. Doré, H. Combeau, M. Rappaz: Modelling of microsegregation in ternary alloys: application to the solidification of Al–Mg–Si. *Acta Mater.*, 48 (2000) 3951–3962. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00177-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00177-4)
- [14] Q. Du, D. G. Eskin, L. Katgerman: Modelling macrosegregation during direct-chill casting of multicomponent Aluminium alloys. *Metall. Mater. Trans.*, A38 (2007) 180–189. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-9042-0>
- [15] Q. Du, D. G. Eskin, L. Katgerman: An efficient technique for describing a multi-component open system solidification path. *Calphad* 32 (2008) 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.06.007>
- [16] A. Roósz, J. Szőke, M. Rettenmayr: A tool for modelling of microsegregation: An approximation method for partition coefficients in experimentally determined multicomponent phase diagrams. *Z. Metallkd.*, 91/12 (2000)1013–1019. <https://doi.org/10.1515/ijmr-2000-911209>
- [17] H. Stöhr, W. Klemm: Über Zweistoffsysteme mit Germanium. I. Germanium/Aluminium, Germanium/Zinn und Germanium/Silicium. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 241/4 (1939) 305–323. <https://doi.org/10.1002/zaac.19392410401>
- [18] C. D. Thurmond: Equilibrium thermochemistry of solid and liquid alloys of Germanium and of Silicon. I. The solubility of Ge and Si in elements of groups I, II, IV and V. *J. Phys. Chem.*, 57/8 (1953) 827–830. <https://doi.org/10.1021/j150509a019>
- [19] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Germanium>
- [20] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Szilicium>



Article

The Concept of the Estimation of Phase Diagrams (An Optimised Set of Simplified Equations to Estimate Equilibrium Liquidus and Solidus Temperatures, Partition Ratios, and Liquidus Slopes for Quick Access to Equilibrium Data in Solidification Software) Part I: Binary Equilibrium Phase Diagrams

Gergely Kőrösy ¹, András Roósz ^{1,2,*} and Tamás Mende ¹

¹ Institute of Physical Metallurgy, Metal Forming, and Nanotechnology, Faculty of Materials and Chemical Engineering, Egyetemváros, University of Miskolc, 3515 Miskolc, Hungary; valaki121@gmail.com (G.K.); tamas.mende@uni-miskolc.hu (T.M.)

² HUN-REN TKI, Materials Science Research Group, Egyetemváros, 3515 Miskolc, Hungary

* Correspondence: andras.roosz@uni-miskolc.hu