



Az ESTPHAD koncepció*

III. rész: Ternér eutektikus típusú egyensúlyi fázisdiagram

KÖRÖSY GERGELY¹, ROÓSZ ANDRÁS^{1,2,@} , VÉGH ÁDÁM¹, MENDE TAMÁS¹ 

¹Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem Anyag- és Vegyészmérnöki Kar,
3515 Miskolc, Egyetemváros

²HUN-REN TKI, Anyagtudományi Kutatócsoport, 3515 Miskolc, Egyetemváros

[@]E-mail: andras.roosz@uni-miskolc.hu

Másodközlés – Eredeti közlemény:

The ESTPHAD Concept: An Optimised Set of Simplified Equations to Estimate the Equilibrium Liquidus and Solidus Temperatures, Partition Ratios and Liquidus Slopes for Quick Access to Equilibrium Data in Solidification Software Part III: Ternary Eutectic-Type Equilibrium Phase Diagram

Gergely Körösy, András Roósz, Ádám Végh, Tamás Mende

Metals 2026, 16(1), 80.

<https://doi.org/10.3390/met16010080>

A likvidusz- és szolidusz-hőmérsékleteket, a binér eutektikumok megszilárdulásának kezdeti hőmérsékletét, valamint a szilárd oldat megoszlási hányadosait a ternér eutektikus típusú Al-Si-Cu ötvözetrendszer Al-sarkán a termodinamikailag megalapozott ESTPHAD módszerrel számoltuk ki. Kimutattuk, hogy ezek az adatok kiszámíthatók a két binér egyensúlyi fázisdiagram likvidusz- és szoliduszadataiból (elsőrendű becslés), a két binér fázisdiagram és az eutektikus vályúk adataiból (másodrendű becslés), valamint a két binér fázisdiagram, az eutektikus vályúk, valamint egy (harmadrendű becslés) és sok (negyedrendű becslés) likvidusz és szolidusz izoterma adataiból növekvő pontossággal. A számításokhoz egy Thermo-Calc szoftverrel (4.1.0.4995 verzió) működtetett adatbázist használtunk.

Kulcsszavak: likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet, megoszlási hányados, binér és ternér eutektikus típusú egyensúlyi fázisdiagram, Al-Cu-Si ötvözetrendszer

* ESTPHAD (ESTimation of the PHase Diagram) koncepció: Egyszerűsített egyenletek optimalizált rendszere az egyensúlyi likvidusz- és a szolidusz-hőmérsékletnek, a megoszlási hányadosoknak és a likvidusz lejtésének becslésére a kristályosodási szoftver egyensúlyi adatainak gyors meghatározásához

1. Bevezetés

Az anyagtudománnyal (fémötvözetekkel, kerámiákkal, sókkal, polimerekkel vagy szerves vegyületekkel) foglalkozó kutatók számára az egyik legfontosabb információ, annak ismerete, hogy mely fázisok vannak jelen egy anyagrendszerben az állapotváltozók (hőmérséklet, nyomás, koncentrációk) adott értékeinél. Ezt az információt az úgynevezett egyensúlyi fázisdiagramok (EPD) tartalmazzák.

A fázisok termodinamikai szempontból akkor vannak egyensúlyban, amikor minden fázis minden alkotójára nézve igaz, hogy a kémiai potenciálok (μ , parciális moláris szabadenergiák) egyenlők. Az egyensúly utalhat a fázisok teljes tömegére, vagy csak a fázisok határfelületére. Az utóbbi alapján felépített diagramok a korlátozott egyensúlyi fázisdiagramok [1, 2].

Az EPD-ben azok a területek (binér EPD-k) vagy térfogati részek (ternér, kvaternér stb., EPD-k), amelyekben különböző fázisok találhatók, vonalakkal, (binér EPD-k), valamint két- vagy többdimenziós felületekkel (ternér, kvaternér stb., EPD-k) vannak elválasztva. Vonalak vagy felületek metszésénél a fázisok száma eggyel nő vagy csökken egy fázisátalakulás miatt. Ezek a fázisátalakulások rendkívül fontosak különböző ipari technológiákban (pl. forma- és folyamatos öntés, hőkezelés).

Az EPD-k kísérleti meghatározása a 19. század második felében kezdődött, amikor az azok meghatározásához szükséges technikai feltételek (pl. termopárok hőmérsékletméréshez, minta-előkészítő technológiák és megfelelő fénymikroszkópok a mikroszerkezetek elemzéséhez) létrejöttek. Az igazi fellendülést a differenciál termikus analízis (DTA, DSC) fejlődése, a röntgendiffrakciós és az elektronmikroszkópos technikák (TEM, SEM) széles körű elterjedése eredményezte.

2. Az EPD-k számítása

Az EPD-k alapján meghatározható az egymással egyensúlyban lévő fázisok koncentrációja, a fázisok tömegaránya, valamint a fázisátalakulás kezdetének és végének hőmérséklete.

Amíg az EPD-eket csak a technológiai tervezésben igénybe vett átalakulási hőmérsékletek meghatározására használták (például likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletek az öntési gyakorlatban, az acélok hőkezelésénél az $\alpha \leftrightarrow \gamma$ átalakulás kezdő (major) és befejező (minor) hőmérsékletei), elegendő volt a szükséges adatok meghatározása a grafikusan létező EPD-ekből. Az ilyen módon megállapított adatok azonban nem voltak túl pontosak, a hiba akár ± 10 °C-t is elérhetett, ami bizonytalanná tette a technológiák tervezését. Az átalakulási folyamatok elméletének (pl. kristályosodás és szilárd fázisú átalakulások) fejlődése lehe-

tővé tette azok számítógépes szimulációját, amihez pedig szükséges az adatok számítással történő meghatározása.

A fázisdiagramok számítási eljárásának (CALPHAD) megjelenéséig [3] és az ezen alapuló szoftverek (Thermo-Calc, FactSage) bevezetéséig az EPD-k csak a mérési eredmények feldolgozásából készült diagramok formájában voltak elérhetők. A kristályosodás és szilárd fázisátalakulások számításainál az átalakulások kezdeti és vég-hőmérsékleteit (likvidusz, szolidusz, major, minor hőmérsékletek) a koncentráció függvényében egyenesekkel (binér EPD-k [4, 5]) és síkfelületekkel (ternér, kvaternér EPD-k) vagy polinomokkal közelítették. Az átalakulási hőmérsékletek és a megoszlási hányadosok számításához szolgáló regressziós függvények egyszerű polinomok voltak, amelyek nem rendelkeztek termodinamikai háttérrel alumíniumötvözetek [6–9], acélok [10–12], kerámiák [13] és sók [14] esetében.

2.1. A CALPHAD módszer

A CALPHAD módszer alapja, hogy a fázisdiagramban előforduló fázisok szabadenergia G függvényei a hőmérséklet és a koncentrációk függvényében ismertek [15–18].

$$\begin{aligned} G^l &= G_A^l X_A + G_B^l X_B + X_A^l X_B^l \Omega \\ &+ RT \left(X_A^l \ln X_A^l + X_B^l \ln X_B^l \right) \\ G^s &= G_A^s X_A^s + G_B^s X_B^s + X_A^s X_B^s \Omega \\ &+ RT \left(X_A^s \ln X_A^s + X_B^s \ln X_B^s \right) \end{aligned} \quad (1)$$

A tiszta elemek szabadenergia-hőmérséklet függvényei mérésekből ismertek, de az elemek kölcsönhatását leíró Ω nem. A G függvények deriválásával kiszámíthatóak a fázisok parciális moláris szabadenergiafüggvényei az alábbiak szerint:

$$\mu_A^l = G_A^l + RT \ln X_A^l + X_B^l \Omega^l, \quad (2)$$

$$\mu_A^s = G_A^s + RT \ln X_A^s + X_B^s \Omega^s$$

és

$$\begin{aligned} G_B^l + RT \ln X_B^l + X_A^l \Omega^l \\ = G_B^s + RT \ln X_B^s + X_A^s \Omega^s. \end{aligned} \quad (3)$$

A fent említett Gibbs-feltétel szerint a parciális moláris szabad energiáknak egyenlőnek kell lenniük:

$$\begin{aligned} G_A^l + RT \ln X_A^l + X_B^l \Omega^l \\ = G_A^s + RT \ln X_A^s + X_B^s \Omega^s \end{aligned} \quad (4)$$

és

$$\begin{aligned} G_B^l + RT \ln X_B^l + X_A^l \Omega^l \\ = G_B^s + RT \ln X_B^s + X_A^s \Omega^s. \end{aligned} \quad (5)$$

Három vagy több komponensű rendszerek esetében az egyenletek természetesen jelentősen bonyolultabbak.

A G_A^l , G_A^s , G_B^l , G_B^s , értékei a hőmérséklet függvényében ismertek. Az Ω függvények hőmérséklettől való függését iterációval lehet meghatározni a mérésből származó EPD-adatok alapján. Ezek ismeretében kiszámíthatók az egymással egyensúlyt tartó fázisok (pl. olvadék és szilárd) koncentrációi adott hőmérsékleten. A fentiekből következik, hogy a CALPHAD módszer is csak akkor vezet megbízható eredményekhez, ha a méréseken alapuló EPD ismert. Egy átalakulási folyamat szimulációja során minden lépésben meghatározzák a fázisok koncentrációját egy CALPHAD típusú szoftverrel. Néhány legújabb munka szerzői a termodinamikai adatok CALPHAD típusú számítását használták a kristályosodás során kialakuló makrodúsulás [19, 20], mikrodúsulás [21], a keverékszóna [22], valamint a szilárd fázisú átalakulás [23] szimulációjánál. Több szerző megállapította, hogy ez a módszer nem túl hatékony, mivel különösen időigényes három- vagy többkomponensű ötvözeteknél, ahol a CALPHAD típusú számításokhoz szükséges idő hosszú, és minden véges elem koncentrációját többször kell újra számolni egyetlen időlépésen belül [23–26]. Két módszert fejlesztettek ki a probléma megoldására. Mindkét módszer első lépése az, hogy CALPHAD-alapú szoftverrel készítenek hőmérséklet-koncentrációs térképet. Az ún. tábla módszer esetében [27–29] az adott koncentrációhoz legközelebb álló két (binér rendszer) vagy négy (ternér rendszer) koncentrációhoz tartozó hőmérsékletet megkeresik, majd ezek között meghatározzák az adott koncentrációhoz tartozó hőmérsékletet. A másik módszer esetében regresszióval meghatározzák egy $T(X_B, X_C, \dots)$ polinom állandóit, amely polinommal ezt követően kiszámítható az adott koncentrációhoz tartozó hőmérséklet. Ezeknek a polinomoknak azonban nincs termodinamikai alapja [30–33].

2.2. Az ESTHAD módszer

A két korábbi cikkben bemutatott az ESTPHAD módszer alkalmazását Si-Ge izomorf és Al-Si, Al-Mg eutektikus típusú binér [34], illetve Ag-Au-Pd izomorf ternér [35] EPD-k esetében. A gyakorlatilag használt alumíniumötvözetek többsége eutektikus típusú (pl. Al-Mg-Si, Al-Mg-Cu, Al-Mg-Zn, Al-Cu-Mg, Al-Mn-Si, Al-Mn-Fe). Ebben a cikkben az ESTPHAD módszer használhatóságát az eutektikus Al-Si-Cu ötvözetrendszernek a gyakorlatban használt, az Al-sarokhoz közeli koncentráció tartománya esetén mutatjuk be.

A CALPHAD módszer termodinamikai alapja megegyezik a ESTHAD módszerével, azzal a különbséggel, hogy az elemek közötti kölcsönhatást nem vesszük figyelembe a szabadenergia-függvények felírásakor. A függvények levezetésénél a cél nem az volt, hogy azokkal közvetlenül kiszámíthatók legyenek az egymással egyensúlyban lévő fázisok koncent-

rációi, hanem „csak” az EPD-k görbéinek (binér rendszer) vagy felületeinek (ternér rendszerek) leírására szolgáló $T(X_B)$ vagy $T(X_B, X_C)$ függvények alakjának a meghatározása, amelyek alkalmasak az átalakulás kezdő- és vég hőmérsékletének kiszámítására adott koncentrációknál. A függvények állandóit mért, a diagramok digitalizálásából vagy CALPHAD típusú számításokból származó adatokból lehet meghatározni, nagyon hasonlóan a CALPHAD típusú számításokhoz, amelyeknél a szabadenergia Ω függvényeinek állandóit határozzák meg a mért adatokból iterációval.

A ternér Ag-Au-Pd rendszer esetében használt egyenletek felépítésének részletei a [35]-ben láthatók. Ebben a cikkben bemutatjuk azokat az egyenleteket, amelyeket a likvidusz- (T_L) és a szolidusz- (T_S) hőmérsékletek, a binér eutektikum kristályosodás kezdő hőmérsékletének (T_{BE}), a likvidusz (M) lejtéseinek, valamint a megoszlási hányadosoknak (k) a számításához használjuk.

A cikk célja – azon túl, hogy bemutatja az Al-Si-Cu ternér egyensúlyi fázisdiagram Al-sarkánál lévő likvidusz- és szolidusfelületek számítását az ESTPHAD-módszerrel – megmutatni, hogy korlátozott pontosságú információkat lehet szerezni a ternérrendszer likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletéről, valamint a megoszlási hányadosokról, még akkor is, ha csak a ternérrendszert alkotó binérrendszerek és a ternérrendszernek csak bizonyos elemei ismertek (például az eutektikus vályúk adatai, néhány likvidusz- és szolidusz-hőmérsékleti adat). További cél volt annak bemutatása, hogy a számítás pontossága hogyan függ a ternérrendszer likvidusz- és szolidusz-hőmérsékleteinek rendelkezésre álló adataitól.

2.2.1. A likvidusz- (T_L) és szolidusz- (T_S) hőmérsékletek számítása

A T_L és T_S függvények termodinamikai levezetését a [35]-ben bemutatottuk:

$$T_L(X_{Si}^l, X_{Cu}^l) = T_{Al} / \left[F_{AlSi}^l(X_{Si}^l) + F_{AlCu}^l(X_{Cu}^l) + \Delta F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l) + 1 \right], \quad (6)$$

$$F_{AlSi}^l(X_{Si}^l) = A_{AlSi}^l(1,0)X_{Si}^l + A_{AlSi}^l(2,0)(X_{Si}^l)^2 + A_{AlSi}^l(3,0)(X_{Si}^l)^3 + \dots \quad (7)$$

$$F_{AlCu}^l(X_{Cu}^l) = A_{AlCu}^l(0,1)X_{Cu}^l + A_{AlCu}^l(0,2)(X_{Cu}^l)^2 + A_{AlCu}^l(0,3)(X_{Cu}^l)^3 + \dots \quad (8)$$

$$\Delta F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l) = A_{AlSiCu}^l(1,1)X_{Si}^l X_{Cu}^l + A_{AlSiCu}^l(1,2)X_{Si}^l (X_{Cu}^l)^2 + A_{AlSiCu}^l(2,1)(X_{Si}^l)^2 X_{Cu}^l + \dots \quad (9)$$

$$T_s(X_{Si}^s, X_{Cu}^s) = T_{Al} / \left[F_{AlSi}^s(X_{Si}^s) + F_{AlCu}^s(X_{Cu}^s) + \Delta F_{AlSiCu}^s(X_{Si}^s, X_{Cu}^s) + 1 \right], \quad (10)$$

ahol:

$$F_{AlSi}^s(X_{Si}^s) = A_{AlSi}^s(1,0)X_{Si}^s + A_{AlSi}^s(2,0)(X_{Si}^s)^2 + A_{AlSi}^s(3,0)(X_{Si}^s)^3 + \dots, \quad (11)$$

$$F_{AlCu}^s(X_{Cu}^s) = A_{AlCu}^s(0,1)X_{Cu}^s + A_{AlCu}^s(0,2)(X_{Cu}^s)^2 + A_{AlCu}^s(0,3)(X_{Cu}^s)^3 + \dots, \quad (12)$$

$$\Delta F_{AlSiCu}^s(X_{Si}^s, X_{Cu}^s) = A_{AlSiCu}^s(1,1)X_{Si}^s X_{Cu}^s + A_{AlSiCu}^s(1,2)X_{Si}^s (X_{Cu}^s)^2 + A_{AlSiCu}^s(2,1)(X_{Si}^s)^2 X_{Cu}^s + \dots \quad (13)$$

2.2.2. A binér eutektikum kristályosodás T_{BE} kezdő hőmérsékletének számítása

Ha az ötvözet koncentrációja nagyobb, mint a szilárd oldat maximális oldhatósága, a szilárd oldat kristályosodását binér, majd ternér eutektikum kristályosodása követi. A binér eutektikum kristályosodása a T_{BE} kezdő hőmérséklettől a ternér eutektikum T_{TE} hőmérsékletéig tart. Kétféle binér eutektikum kristályosodhat a koncentrációtól függően: $\alpha + Si$ vagy $\alpha + Al_2Cu$.

Ezekben az esetekben a megoszlási hányadosok (és így a konódák) ismertek mind a kísérletileg meghatározott (diagramként ismert), mind a CALPHAD típusú szoftverrel kiszámított TEPD-k esetében. A konódák alkotják a binér eutektikum kristályosodásának kezdetét jelző felületet. Az elmélet szerint a konódák csak akkor találkoznak a sarokpontnál, ha a kristályosodó fázis tiszta elem (ez esetben tiszta Al). Ebben az esetben definiálható a konódák meredeksége (M_{BE}), amely egyenlő X_{Si}^l/X_{Cu}^l vagy X_{Cu}^l/X_{Si}^l értékkel. Ezeket ismerve meghatározható a $T_{BE}(M_{BE})$ függvény. Az ötvözet X_{Si}^l/X_{Cu}^l vagy X_{Cu}^l/X_{Si}^l értékének a behelyettesítése a függvénybe adja a binér eutektikum kristályosodásának kezdeti hőmérsékletét. Ha a konódák nem találkoznak a sarokpontnál, közelítésként használható az átlagos meredekség:

$$M_{BE}^{aver} = (X_{Si}^l/X_{Cu}^l + X_{Si}^s/X_{Cu}^s)/2$$

vagy

$$M_{BE}^{aver} = (X_{Cu}^l/X_{Si}^l + X_{Cu}^s/X_{Si}^s)/2$$

az eutektikum típusától függően. Ha X_{Si}^l/X_{Cu}^l vagy $X_{Si}^l/X_{Cu}^l \approx 0,01$ a hiba elfogadható.

2.2.3. A likviduszfelszín lejtéseinek számítása

A likviduszfelület lejtései számíthatók a likvidusz-hőmérséklet függvényének ($T_L(X_{Si}^l, X_{Cu}^l)$) parciális

deriváltjaként:

$$M_{AlSiCu}^{Si} (X_{Si}^l, X_{Cu}^l = \text{const.}) = \frac{\partial T_L}{\partial X_{Si}^l} = \frac{T_{Al} \frac{\partial (1 + F_{AlSi}^l(X_{Si}^l) + \Delta F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l))}{\partial X_{Si}^l}}{(1 + F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l))^2} \quad (14)$$

$$= \frac{T_{Al} S_{AlSiCu}^{Si} (X_{Si}^l, X_{Cu}^l = \text{const.})}{(1 + F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l))^2},$$

$$M_{AlSiCu}^{Cu} (X_{Si}^l = \text{const.}, X_{Cu}^l) = \frac{\partial T_L}{\partial X_{Cu}^l} = \frac{T_{Al} \frac{\partial (1 + F_{AlCu}^l(X_{Cu}^l) + \Delta F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l))}{\partial X_{Cu}^l}}{(1 + F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l))^2} \quad (15)$$

$$= \frac{T_{Al} S_{AlSiCu}^{Cu} (X_{Si}^l = \text{const.}, X_{Cu}^l)}{(1 + F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l))^2}.$$

2.2.4. A megoszlási hányadosok (k_{Si}^{AlSiCu} és k_{Cu}^{AlSiCu})

Ha az egyenletek állandóit a CALPHAD típusú számítással kapott adatok alapján számítjuk ki, akkor az előző cikkben alkalmazott közelítő módszer nem szükséges a megoszlási hányadosok kiszámításához, mivel az egyensúlyban levő olvadék- és szilárd fázisok koncentrációja ismert. Az egyenletek levezetését [34, 35]-ben részletesen ismertettük.

$$\ln k_{Si}^{AlSiCu} (X_{Si}^l, X_{Cu}^l) = \ln k_{Si}^{AlSi} (X_{Si}^l) + \Delta \ln k_{Si}^{AlSiCu} (X_{Si}^l, X_{Cu}^l), \quad (16)$$

$$k_{Si}^{AlSiCu} (X_{Si}^l, X_{Cu}^l) = \exp(\ln k_{Si}^{AlSi} (X_{Si}^l) + \Delta \ln k_{Si}^{AlSiCu} (X_{Si}^l, X_{Cu}^l)), \quad (17)$$

$$\ln k_{Cu}^{AlSiCu} (X_{Si}^l, X_{Cu}^l) = \ln k_{Cu}^{AlCu} (X_{Cu}^l) + \Delta \ln k_{Cu}^{AlSiCu} (X_{Si}^l, X_{Cu}^l), \quad (18)$$

$$k_{Cu}^{AlSiCu} (X_{Si}^l, X_{Cu}^l) = \exp(\ln k_{Cu}^{AlCu} (X_{Cu}^l) + \Delta \ln k_{Cu}^{AlSiCu} (X_{Si}^l, X_{Cu}^l)), \quad (19)$$

ahol:

$$\ln k_{Si}^{AlSi} (X_{Si}^l) = B_{AlSi}^l(0,0) + B_{AlSi}^l(1,0)(X_{Si}^l)^1 + B_{AlSi}^l(2,0)(X_{Si}^l)^2 + B_{AlSi}^l(3,0)(X_{Si}^l)^3 + \dots, \quad (20)$$

$$\ln k_{Cu}^{AlCu} (X_{Cu}^l) = B_{AlCu}^l(0,0) + B_{AlCu}^l(1,0)(X_{Cu}^l)^1 + B_{AlCu}^l(2,0)(X_{Cu}^l)^2 + B_{AlCu}^l(3,0)(X_{Cu}^l)^3 + \dots, \quad (21)$$

és

$$\begin{aligned} \Delta \ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) &= B_{\text{AlSiCu}}^l(0,1)(X_{\text{Si}}^l)^0 X_{\text{Cu}}^l \\ &+ B_{\text{AlSiCu}}^l(0,2)(X_{\text{Si}}^l)^0 (X_{\text{Cu}}^l)^2 \\ &+ B_{\text{AlSiCu}}^l(0,3)(X_{\text{Si}}^l)^0 (X_{\text{Cu}}^l)^3 + \dots \\ &+ B_{\text{AlSiCu}}^l(1,1)X_{\text{Si}}^l X_{\text{Cu}}^l + B_{\text{AlSiCu}}^l(2,1)(X_{\text{Si}}^l)^2 X_{\text{Cu}}^l \\ &+ B_{\text{AlSiCu}}^l(1,2)X_{\text{Si}}^l (X_{\text{Cu}}^l)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \Delta \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) &= C_{\text{AlSiCu}}^l(0,1)(X_{\text{Cu}}^l)^0 X_{\text{Si}}^l \\ &+ C_{\text{AlSiCu}}^l(0,2)(X_{\text{Cu}}^l)^0 (X_{\text{Si}}^l)^2 \\ &+ C_{\text{AlSiCu}}^l(0,3)(X_{\text{Cu}}^l)^0 (X_{\text{Si}}^l)^3 + \dots \\ &+ C_{\text{AlSiCu}}^l(1,1)X_{\text{Si}}^l X_{\text{Cu}}^l + C_{\text{AlSiCu}}^l(2,1)(X_{\text{Si}}^l)^2 X_{\text{Cu}}^l \\ &+ C_{\text{AlSiCu}}^l(1,2)X_{\text{Si}}^l (X_{\text{Cu}}^l)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (23)$$

3. A függvények állandóinak számítása

3.1. Likvidusz- és szoliduszfüggvények állandóinak kiszámítása

A konstansok kiszámításához egy CALPHAD típusú számításból származó adatbázist használtuk. A Thermo-Calc szoftverrel (4.1.0.4995 verzió) az Si- és Cu-olvadék és szilárd fázisainak egyensúlyi koncentrációit 14 izotermán számoltuk, a Cu-koncentrációt 0,001 mol% lépésenként változtatva. A molfrakciót átszámítottuk tömeg%-ra, mert gyakorlatban a t%-ot használják.

3.1.1. Elsőrendű becslés: csak az Al-Si és az Al-Cu BEPD ismert

Az $F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l)$, $F_{\text{AlCu}}^l(X_{\text{Cu}}^l)$ és $F_{\text{AlSi}}^s(X_{\text{Si}}^s)$, $F_{\text{AlCu}}^s(X_{\text{Cu}}^s)$ függvények adatbázisának a számítása

$$F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l) = \frac{T_{\text{Al}}}{T_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l)} - 1, \quad (24)$$

$$F_{\text{AlSi}}^s(X_{\text{Si}}^s) = \frac{T_{\text{Al}}}{T_{\text{AlSi}}^s(X_{\text{Si}}^s)} - 1$$

és

$$F_{\text{AlCu}}^l(X_{\text{Cu}}^l) = \frac{T_{\text{Al}}}{T_{\text{AlCu}}^l(X_{\text{Cu}}^l)} - 1, \quad (25)$$

$$F_{\text{AlCu}}^s(X_{\text{Cu}}^s) = \frac{T_{\text{Al}}}{T_{\text{AlCu}}^s(X_{\text{Cu}}^s)} - 1.$$

E két adatbázist felhasználva az $F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l)$, $F_{\text{AlCu}}^l(X_{\text{Cu}}^l)$ és $F_{\text{AlSi}}^s(X_{\text{Si}}^s)$, $F_{\text{AlCu}}^s(X_{\text{Cu}}^s)$ függvények állandóját regresszióval számoltuk ki. A kiszámított állandók láthatók az 1., 3. és 5. táblázatokban (likvidusz), valamint a 2., 4. és 6. táblázatokban (szolidusz), (első sor: Al-Si, első oszlop: Al-Cu BEPD).

Az Al-Cu BEPD likvidusz és a szilárd hőmérsékletei a következők:

$$T_L = T_{\text{Al}} / \left[F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l) + F_{\text{AlCu}}^l(X_{\text{Cu}}^l) + 1 \right] \quad (26)$$

és

$$T_s = T_{\text{Al}} / \left[F_{\text{AlSi}}^s(X_{\text{Si}}^s) + F_{\text{AlCu}}^s(X_{\text{Cu}}^s) + 1 \right]. \quad (27)$$

3.1.2. Másodrendű becslés: a BEPD-k és a binér eutektikus vályúk ismertek

Bizonyos esetekben, a BEPD-k mellett csak a binér eutektikus vályúk adatai ismertek. Ebben az esetben az $F_{\text{AlSiCu}}^{l,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}})$ és $F_{\text{AlSiCu}}^{s,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{s,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{s,\text{eut}})$ függvényeket az alábbi adatbázis adataiból számoltuk ki:

$$\begin{aligned} F_{\text{AlSiCu}}^{l,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) &= \frac{T_A}{T_{\text{AlSiCu}}^{l,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}})} - 1 \\ &= F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l) + F_{\text{AlCu}}^l(X_{\text{Cu}}^l) \\ &+ \Delta F_{\text{AlSiCu}}^{l,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) \end{aligned} \quad (28)$$

és így:

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{AlSiCu}}^{l,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) &= F_{\text{AlSiCu}}^{l,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) \\ &- F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l) - F_{\text{AlCu}}^l(X_{\text{Cu}}^l), \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} F_{\text{AlSiCu}}^{s,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{s,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{s,\text{eut}}) &= \frac{T_A}{T_{\text{AlSiCu}}^{s,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{s,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{s,\text{eut}})} - 1 \\ &= F_{\text{AlSi}}^s(X_{\text{Si}}^s) + F_{\text{AlCu}}^s(X_{\text{Cu}}^s) \\ &+ \Delta F_{\text{AlSiCu}}^{s,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{s,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{s,\text{eut}}) \end{aligned} \quad (30)$$

és így:

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{AlSiCu}}^{s,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{s,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{s,\text{eut}}) &= F_{\text{AlSiCu}}^{s,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{s,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{s,\text{eut}}) \\ &- F_{\text{AlSi}}^s(X_{\text{Si}}^s) - F_{\text{AlCu}}^s(X_{\text{Cu}}^s). \end{aligned} \quad (31)$$

A $\Delta F_{\text{AlSiCu}}^{l,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}})$ és $\Delta F_{\text{AlSiCu}}^{s,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{s,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{s,\text{eut}})$ adatbázis adataiból regresszióval számoltuk ki a $\Delta F_{\text{AlSiCu}}^{l,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}})$ és $\Delta F_{\text{AlSiCu}}^{s,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{s,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{s,\text{eut}})$ függvények állandóit (1. és 2. táblázat).

A TEPD likvidusz és szolidusz hőmérsékletei a következők:

$$\begin{aligned} T_L &= T_{\text{Al}} / \left[F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l) + F_{\text{AlCu}}^l(X_{\text{Cu}}^l) \right. \\ &\left. + \Delta F_{\text{AlSiCu}}^{l,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) + 1 \right] \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} T_s &= T_{\text{Al}} / \left[F_{\text{AlSi}}^s(X_{\text{Si}}^s) + F_{\text{AlCu}}^s(X_{\text{Cu}}^s) \right. \\ &\left. + \Delta F_{\text{AlSiCu}}^{s,\text{eut}}(X_{\text{Si}}^{s,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{s,\text{eut}}) + 1 \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

3.1.3. A BEPD-k, a binér eutektikus vályúk és néhány adat (harmadrendű becslés), illetve sok adat (negyedrendű becslés) ismert a TEPD likvidusz- és szolidusz-felületeiről

1. táblázat. Likvidusz-hőmérséklet a BEPD-k és az eutektikus vályúk adatai alapján számítva. Elsőrendű és másodrendű becslés

T_{AlCuSi}^l	$(X_{\text{Si}}^l)^0$	$(X_{\text{Si}}^l)^1$	$(X_{\text{Si}}^l)^2$	$(X_{\text{Si}}^l)^3$	
$(X_{\text{Cu}}^l)^0$	0	0,006259277	9,09114E-05	2,84167E-06	Binary Al-Si
$(X_{\text{Cu}}^l)^1$	0,002928252	0,000146803	-2,54818E-06		
$(X_{\text{Cu}}^l)^2$	-5,17929E-06	5,40796E-06			
$(X_{\text{Cu}}^l)^3$	1,23057E-06	-7,59466E-08			
	Binary Al-Cu				

2. táblázat. Szolidusz-hőmérséklet a BEPD-k és az eutektikus vályúk adatai alapján számítva. Elsőrendű és másodrendű becslés

T_{AuCuSi}^s	$(X_{\text{Si}}^s)^0$	$(X_{\text{Si}}^s)^1$	$(X_{\text{Si}}^s)^2$	
$(X_{\text{Cu}}^s)^0$	0	0,062168995	0,000768388	Binary Al-Si
$(X_{\text{Cu}}^s)^1$	0,027873196	0,001484473		
$(X_{\text{Cu}}^s)^2$	3,59926E-05	-0,000763994		
$(X_{\text{Cu}}^s)^3$	-0,000128955			
	Binary Al-Cu			

A legtöbb esetben a TEPD merőleges vetületben, izotermákkal ismert. Ebben az esetben a BEPD-k mellett ismertek a binér eutektikus vályúk és néhány likvidusz- és szolidusz-hőmérsékleti adat (pl. csak egy izoterma, harmadrendű becslés), negyedrendű becslés (14 izoterma). Ebben az esetben az $F_{\text{AlSiCu}}^l(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l)$ és $F_{\text{AlSiCu}}^s(X_{\text{Si}}^s, X_{\text{Cu}}^s)$ értékeket ezekből az adatokból számoltuk ki.

$$\begin{aligned}
 F_{\text{AlSiCu}}^l(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) &= \frac{T_A}{T_{\text{AlSiCu}}^l(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l)} - 1 \\
 &= F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l) + F_{\text{AlCu}}^l(X_{\text{Cu}}^l) \\
 &\quad + \Delta F_{\text{AlSiCu}}^l(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l)
 \end{aligned} \quad (34)$$

és így

$$\begin{aligned}
 \Delta F_{\text{AlSiCu}}^l(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) &= F_{\text{AlSiCu}}^l(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) \\
 &\quad - F_{\text{AlSi}}^l(X_{\text{Si}}^l) - F_{\text{AlCu}}^l(X_{\text{Cu}}^l),
 \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned}
 F_{\text{AlSiCu}}^{s, \text{eut}}(X_{\text{Si}}^s, X_{\text{Cu}}^s) &= \frac{T_A}{T_{\text{AlSiCu}}^s(X_{\text{Si}}^s, X_{\text{Cu}}^s)} - 1 \\
 &= F_{\text{AlSi}}^s(X_{\text{Si}}^s) + F_{\text{AlCu}}^s(X_{\text{Cu}}^s) \\
 &\quad + \Delta F_{\text{AlSiCu}}^s(X_{\text{Si}}^s, X_{\text{Cu}}^s)
 \end{aligned} \quad (36)$$

és így

$$\begin{aligned}
 \Delta F_{\text{AlSiCu}}^s(X_{\text{Si}}^s, X_{\text{Cu}}^s) &= F_{\text{AlSiCu}}^s(X_{\text{Si}}^s, X_{\text{Cu}}^s) \\
 &\quad - F_{\text{AlSi}}^s(X_{\text{Si}}^s) - F_{\text{AlCu}}^s(X_{\text{Cu}}^s).
 \end{aligned} \quad (37)$$

A $\Delta F_{\text{AlSiCu}}^l(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l)$ és $\Delta F_{\text{AlSiCu}}^s(X_{\text{Si}}^s, X_{\text{Cu}}^s)$ adatbázis adataiból a $\Delta F_{\text{AlSiCu}}^l(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l)$ és $\Delta F_{\text{AlSiCu}}^s(X_{\text{Si}}^s, X_{\text{Cu}}^s)$ függvények állandóit regresszióval számoltuk ki (harmadrendű becslés: 3. táblázat: likvidusz, 4. táblázat: szolidusz, negyedrendű becslés: 5. táblázat: likvidusz, 6. táblázat: szolidusz).

3. táblázat. Likvidusz-hőmérséklet a BEPD-k, az eutektikus vályúk és egy (830 K) izoterma adataiból számítva. Harmadrendű becslés

T_{AlCuSi}^l	$(X_{\text{Si}}^l)^0$	$(X_{\text{Si}}^l)^1$	$(X_{\text{Si}}^l)^2$	$(X_{\text{Si}}^l)^3$	
$(X_{\text{Cu}}^l)^0$	0	0,006259277	9,09114E-05	2,84167E-06	Binary Al-Si
$(X_{\text{Cu}}^l)^1$	0,002928252	5,5654E-05	5,9301E-06		
$(X_{\text{Cu}}^l)^2$	-5,17929E-06	5,22492E-06			
$(X_{\text{Cu}}^l)^3$	1,23057E-06				
	Binary Al-Cu				

4. táblázat. Szolidusz-hőmérséklet a BEPD-k, az eutektikus vályúk és egy (830 K) izoterma adataiból számítva. Harmadrendűbecslés

T_{AuCuSi}^s	$(X_{\text{Si}}^s)^0$	$(X_{\text{Si}}^s)^1$	$(X_{\text{Si}}^s)^2$	
$(X_{\text{Cu}}^s)^0$	0	0,062168995	0,000768388	Binary Al-Si
$(X_{\text{Cu}}^s)^1$	0,027873196	0,001484473		
$(X_{\text{Cu}}^s)^2$	3,59926E-05	-0,000763994		
$(X_{\text{Cu}}^s)^3$	-0,000128955			
	Binary Al-Cu			

5. táblázat. Likvidusz-hőmérséklet a BEPD-k, az eutektikus vályúk 14 izoterma adataiból számítva. Negyedrendű becslés

T_{AuCuSi}^l	$(X_{\text{Si}}^l)^0$	$(X_{\text{Si}}^l)^1$	$(X_{\text{Si}}^l)^2$	$(X_{\text{Si}}^l)^3$	
$(X_{\text{Cu}}^l)^0$	0	0,006259277	9,09114E-05	2,84167E-06	Binary Al-Si
$(X_{\text{Cu}}^l)^1$	0,002928252	5,5654E-05	5,9301E-06		
$(X_{\text{Cu}}^l)^2$	-5,17929E-06	5,22492E-06			
$(X_{\text{Cu}}^l)^3$	1,23057E-06				
	Binary Al-Cu				

6. táblázat. Szolidusz-hőmérséklet a BEPD-k, az eutektikus vályúk és 14 izoterma adataiból számítva. Negyedrendű becslés

T_{AuCuSi}^s	$(X_{\text{Si}}^s)^0$	$(X_{\text{Si}}^s)^1$	$(X_{\text{Si}}^s)^2$	
$(X_{\text{Cu}}^s)^0$	0	0,062168995	0,000768388	Binary Al-Si
$(X_{\text{Cu}}^s)^1$	0,027873196	0,002143483	-0,000655231	
$(X_{\text{Cu}}^s)^2$	3,59926E-05	-0,000687929		
$(X_{\text{Cu}}^s)^3$	-0,000128955			
	Binary Al-Cu			

A TEPD likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletei a következők:

$$T_L = T_{\text{Al}} / \left[F_{\text{AlSi}}^l (X_{\text{Si}}^l) + F_{\text{AlCu}}^l (X_{\text{Cu}}^l) + \Delta F_{\text{AlSiCu}}^l (X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) + 1 \right] \quad (38)$$

$$T_s = T_{\text{Al}} / \left[F_{\text{AlSi}}^s (X_{\text{Si}}^s) + F_{\text{AlCu}}^s (X_{\text{Cu}}^s) + \Delta F_{\text{AlSiCu}}^s (X_{\text{Si}}^{s,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{s,\text{eut}}) + 1 \right]. \quad (39)$$

3.1.4. A binér eutektikumkristályosodás kezdő hőmérséklete ($T_{BE}(M_{BE})$) állandóinak számítása

Ahogy a 2.2.2. pontban említettük, két különböző binér eutektikum kristályosodhat, ha az ötvözet koncentrációja nagyobb, mint a szilárd oldat maximális

oldhatósága. A binér eutektikum kristályosodásánál a konódák mind a CALPHAD típusú számítással, mind a diagramok digitalizálása útján kapott adatok esetében ismertek. Megállapítottuk, hogy a konódák meredekségének a hőmérséklet függése egy egyszerű függvénnyel megadható, amellyel a binér eutektikum kristályosodásának kezdő hőmérséklete kiszámítható. A számítás részletei az Eredmények pontban találhatóak.

3.2. Likviduszfelületi lejtések állandóinak számítása

Az $M_{\text{AlSiCu}}^{\text{Si}}$ és $M_{\text{AlSiCu}}^{\text{Cu}}$ likviduszfelületi lejtések a $T_L(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l)$ függvény parciális deriváltjai. Mivel a függvények nevezőjének állandói ismertek, csak a számláló deriváltjának állandói láthatók alább:

7. táblázat. Az $S_{\text{AlSiCu}}^{\text{Cu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l = \text{const.})$ függvény állandói a BEPD-ek, az eutektikus vályúk és a 14 izoterma adataiból számítva, a likvidusz-hőmérséklet számításnál negyedrendű becslést használva

$S_{\text{AlSiCu}}^{\text{Cu}}$	$(X_{\text{Cu}}^l)^0$	$(X_{\text{Cu}}^l)^1$	$(X_{\text{Cu}}^l)^2$	
$(X_{\text{Si}}^l)^0$	0,002928252	$2 \times -5,17929\text{E-}06$	$3 \times 1,23057\text{E-}06$	Binary Al-Cu
$(X_{\text{Si}}^l)^1$	5,5654E-05	$2 \times 5,22492\text{E-}06$		
$(X_{\text{Si}}^l)^2$	5,9301E-06			

8. táblázat. Az $S_{\text{AlSiCu}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l = \text{const.})$ függvény állandói a BEPD-ek, az eutektikus vályúk és a 14 izoterma adataiból számítva, a likvidusz-hőmérséklet számításnál negyedrendű becslést használva

$S_{\text{AlSiCu}}^{\text{Si}}$	$(X_{\text{Si}}^l)^0$	$(X_{\text{Si}}^l)^1$	$(X_{\text{Si}}^l)^2$	
$(X_{\text{Cu}}^l)^0$	0.006259277	$2 \times 9.09114\text{E-}05$	$3 \times 2.84167\text{E-}06$	Binary Al-Si
$(X_{\text{Cu}}^l)^1$	5.5654E-05	$2 \times 5.9301\text{E-}06$		
$(X_{\text{Cu}}^l)^2$	5.22492E-06			

$$\begin{aligned}
 S_{\text{AlSiCu}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l = \text{const.}) &= \frac{\partial}{\partial X_{\text{Si}}^l} F_{\text{AlSiCu}}^l(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) \\
 &= A_{\text{AlSi}}^l(1,0) + 2A_{\text{AlSi}}^l(2,0)(X_{\text{Si}}^l)^1 + \\
 &+ 3A_{\text{AlSi}}^l(3,0)(X_{\text{Si}}^l)^2 + A_{\text{AlSiCu}}^l(1,1)X_{\text{Cu}}^l \\
 &+ A_{\text{AlSiCu}}^l(1,2)(X_{\text{Cu}}^l)^2, \\
 &+ 2A_{\text{AlSiCu}}^l(2,1)(X_{\text{Si}}^l)^1 X_{\text{Cu}}^l + \dots,
 \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned}
 S_{\text{AlSiCu}}^{\text{Cu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l = \text{const.}) &= \frac{\partial}{\partial X_{\text{Cu}}^l} F_{\text{AlSiCu}}^l(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) \\
 &= A_{\text{AlCu}}^l(0,1) + 2A_{\text{AlCu}}^l(0,2)(X_{\text{Cu}}^l)^1 + \\
 &+ 3A_{\text{AlCu}}^l(0,3)(X_{\text{Cu}}^l)^2 + A_{\text{AlSiCu}}^l(1,1)X_{\text{Si}}^l \\
 &+ 2A_{\text{AlSiCu}}^l(1,2)X_{\text{Si}}^l(X_{\text{Cu}}^l)^2 \\
 &+ A_{\text{AlSiCu}}^l(2,1)(X_{\text{Si}}^l)^2 + \dots
 \end{aligned} \quad (41)$$

Az $S_{\text{AlSiCu}}^{\text{Si}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l = \text{const.})$ és $S_{\text{AlSiCu}}^{\text{Cu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l = \text{const.})$ függvények állandói a 7. és 8. táblázatban található (TL Negyedrendű becslése). Ezeknek a táblázatoknak az Elsőrendű sora mutatja a BEPD-k esetén az állandókat.

3.3. A megoszlási hányados függvények állandóinak számítása

Ahogy a 3.1. szakaszban is említettük, az egyensúlyi Si- és Cu-koncentrációkat a Thermo-Calc-kal számoltuk ki, így a k_{Si} és k_{Cu} közvetlenül az X_{Si}^s , X_{Si}^l és X_{Cu}^s , X_{Cu}^l koncentrációs párokból számíthatók voltak:

$$\begin{aligned}
 k_{\text{Si}} &= X_{\text{Si}}^s / X_{\text{Si}}^l, & k_{\text{Cu}} &= X_{\text{Cu}}^s / X_{\text{Cu}}^l, \\
 X_{\text{Si}}^s &= X_{\text{Si}}^l k_{\text{Si}}, & X_{\text{Cu}}^s &= X_{\text{Cu}}^l k_{\text{Cu}}.
 \end{aligned} \quad (42)$$

3.3.1. Elsőrendű becslés

Hasonlóan a likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletéhez,

9. táblázat. $\ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSi}}$ a BEPD-k és az eutektikus vályúk adataiból számítva. Másodrendű becslés

$\ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSi}}$	$(X_{\text{Si}}^l)^0$	$(X_{\text{Si}}^l)^1$	$(X_{\text{Si}}^l)^2$	$(X_{\text{Si}}^l)^3$
$(X_{\text{Cu}}^l)^0$	-2,288892406	0,01197891	0,00032586	Binary Al-Si
$(X_{\text{Cu}}^l)^1$	0,005118707	0,000448357	-2,20231E-06	
$(X_{\text{Cu}}^l)^2$	0,00035785			

10. táblázat. $\ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlCu}}$ a BEPD-k és az eutektikus vályúk adataiból számítva. Másodrendű becslés

$\ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlCu}}$	$(X_{\text{Cu}}^l)^0$	$(X_{\text{Cu}}^l)^1$	$(X_{\text{Cu}}^l)^2$	
$(X_{\text{Si}}^l)^0$	-2.280465486	-2.25824E-05	0.000453888	Binary Al-Si
$(X_{\text{Si}}^l)^1$	0.043426906	0.0002552	2.50114E-06	
$(X_{\text{Si}}^l)^2$	-0.002892515			

11. táblázat. $\ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}$ a BEPD-k és az eutektikus vályúk és 14 izoterma adataiból számítva. Negyedrendű becslés

$\ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}$	$(X_{\text{Si}}^l)^0$	$(X_{\text{Si}}^l)^1$	$(X_{\text{Si}}^l)^2$	$(X_{\text{Si}}^l)^3$
$(X_{\text{Cu}}^l)^0$	-2,288892406	0,01197891	0,00032586	Binary Al-Si
$(X_{\text{Cu}}^l)^1$	0,005118707	0,000448357	-2,20231E-06	
$(X_{\text{Cu}}^l)^2$	0,00035785			

12. táblázat. $\ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}$ a BEPD-k és az eutektikus vályúk és 14 izoterma adataiból számítva. Negyedrendű becslés

$\ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}$	$(X_{\text{Cu}}^l)^0$	$(X_{\text{Cu}}^l)^1$	$(X_{\text{Cu}}^l)^2$	$(X_{\text{Cu}}^l)^3$
$(X_{\text{Si}}^l)^0$	-2.280465486	-2.25824E-05	0.000453888	Binary Al-Cu
$(X_{\text{Si}}^l)^1$	0.022447756	-6.438E-05	2.63906E-05	
$(X_{\text{Si}}^l)^2$	-0.001012122			

csak az Al-Si és Al-Cu BEPD-adatokat használtuk fel a megoszlási hányadosok meghatározásához. A $\ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l)$ és a $\ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Cu}}^l)$ függvények (B_{AlSi}^l és B_{AlCu}^l) állandóit regresszióval határozták meg. A 9. és 11. táblázat első sorában a $\ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}$, a 10. és 12. táblázat első sorában a $\ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}$ látható.

3.3.2. Másodrendű becslés

A megoszlási hányadosokat a BEPD-k megoszlási hányadosaiból és az eutektikus vályúk koncentráció párjaiból határoztuk meg. Ez a számítási verzió azért érdekes, mert grafikus TEPD esetén csak ezek a konódák ismertek a TEPD-ekben.

$$k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) = X_{\text{Si}}^{s,\text{eut}} / X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, \quad (43)$$

$$k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) = X_{\text{Cu}}^{s,\text{eut}} / X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}},$$

$$\ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) = \ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSi}}(X_{\text{Si}}^l) + \Delta \ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}), \quad (44)$$

$$\Delta \ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) = \ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) - \ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSi}}(X_{\text{Si}}^l) \quad (45)$$

és

$$\ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) = \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSi}}(X_{\text{Cu}}^l) + \Delta \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}), \quad (46)$$

$$\Delta \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) = \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}}) - \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSi}}(X_{\text{Cu}}^l). \quad (47)$$

A $\Delta \ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}})$ és $\Delta \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^{l,\text{eut}}, X_{\text{Cu}}^{l,\text{eut}})$ függvények állandóit regresszióval határoztuk meg, és a 9. táblázatban ($\ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}$), illetve a 10. táblázatban ($\ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}$) láthatók.

3.3.3. Harmadrendű becslés

Ebben az esetben a konódák ismertek a BEPD-ekben, az eutektikus vályúkban és a likvidusz és szolidusz felületek (izotermák) között.

$$k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) = X_{\text{Si}}^s / X_{\text{Si}}^l, \quad (48)$$

$$k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) = X_{\text{Cu}}^s / X_{\text{Cu}}^l,$$

$$\ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) = \ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSi}}(X_{\text{Si}}^l) + \Delta \ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l), \quad (49)$$

$$\ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) = \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSi}}(X_{\text{Cu}}^l) + \Delta \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l), \quad (51)$$

$$\Delta \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) = \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) - \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSi}}(X_{\text{Cu}}^l). \quad (52)$$

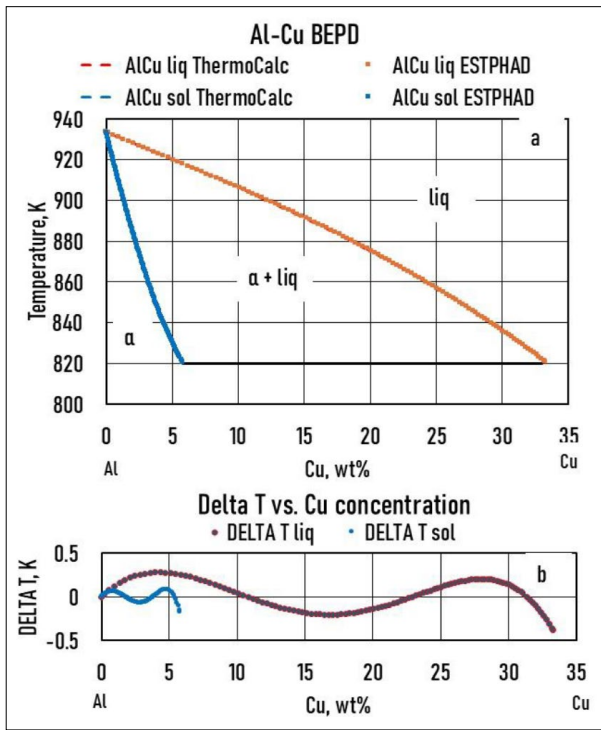
A $\Delta \ln k_{\text{Si}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l)$ és $\Delta \ln k_{\text{Cu}}^{\text{AlSiCu}}(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l)$ függvények állandóit regresszióval határoztuk meg, és a 11. és 12. táblázatban szerepelnek.

4. Eredmények

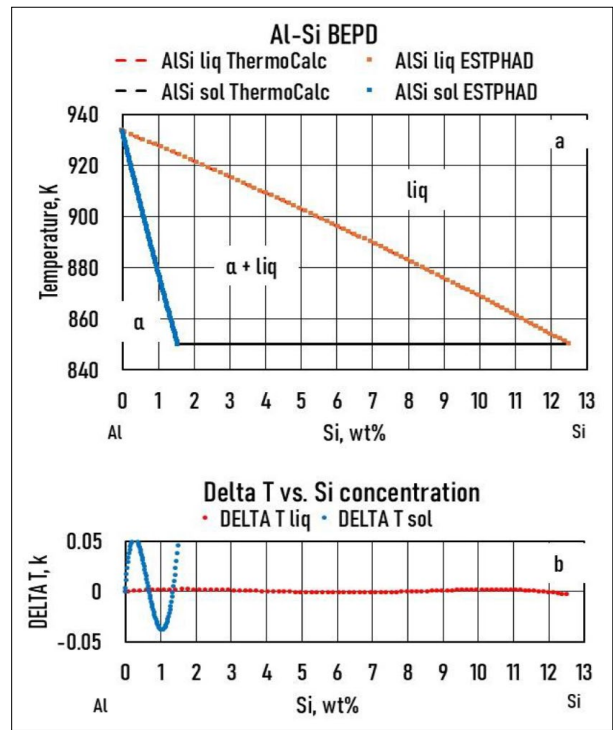
4.1. Likvidusz- és szoliduszizotermák

4.1.1. Elsőrendű becslés

A BEPD-k likvidusz- és szoliduszfüggvényeinek ismeretében kiszámítottuk az Al-Si-Cu TEPD likvidusz és szolidusz izotermáit, feltételezve, hogy a Si- és Cu-atomok kölcsönhatása az olvadék és a szilárd fázisokban elhanyagolható, azaz $\Delta F_{\text{AlSiCu}}^l(X_{\text{Si}}^l, X_{\text{Cu}}^l) = 0$, és $\Delta F_{\text{AlSiCu}}^s(X_{\text{Si}}^s, X_{\text{Cu}}^s) = 0$. Az Al-Si és Al-Cu BEPD-k számított likvidusza és szolidusza az 1a. és 2a. ábrán látható, az 1b. és 2b. ábra a Thermo-Calc és az EST-PHAD számítások eredményei közötti különbséget



1. ábra. (a): Az Al-Cu BEPD likvidusza (piros vonal) és szolidusza (kék vonal), amelyeket Thermo-Calc (folytonos vonal) és ESTPHAD (jelölők) számítottunk ki. (b): a két számítás eredménye közötti különbség (DELTA T)

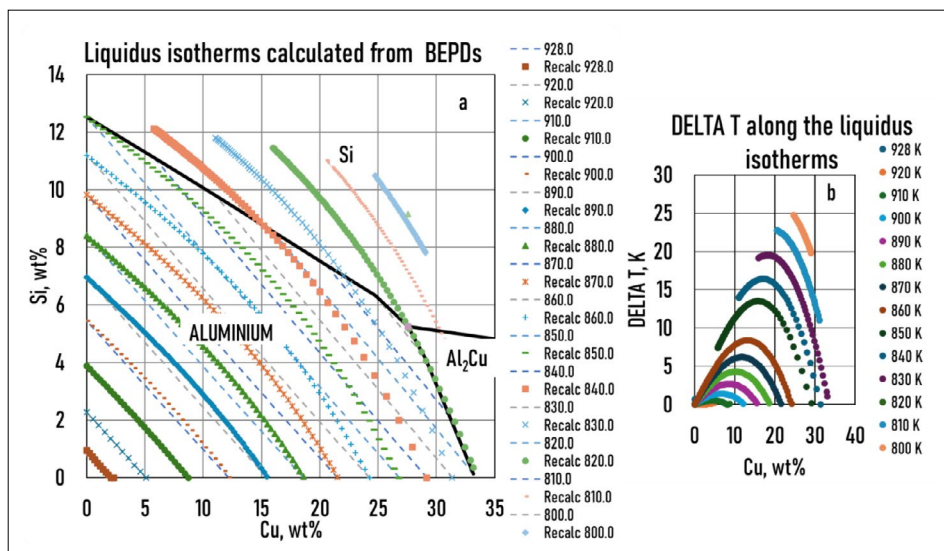


2. ábra. (a): Az Al-Si BEPD likvidusza (piros vonal) és szolidusza (kék vonal), amelyeket Thermo-Calc (folytonos vonal) és ESTPHAD (jelölők) számítottunk ki. (b): a két számítás eredménye közötti különbség (DELTA T)

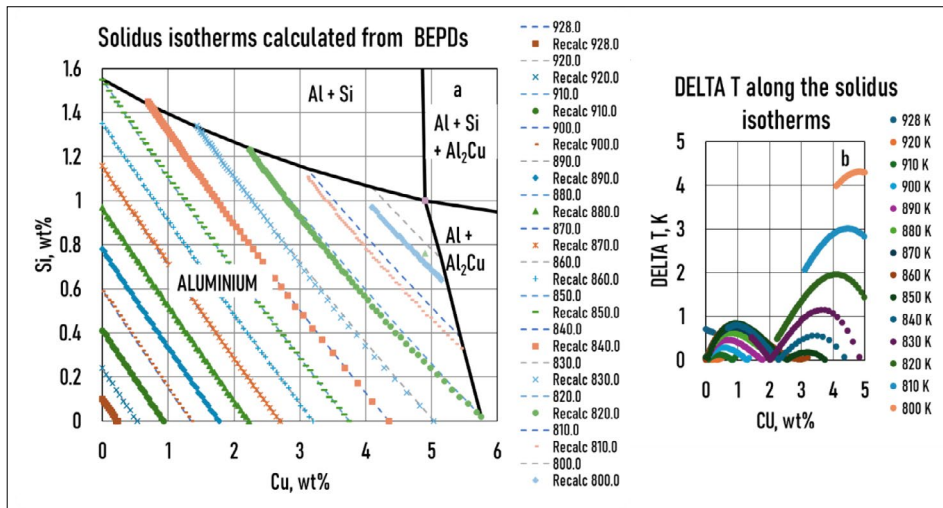
(DELTA T) mutatják. A két BEPD-függvény segítségével kiszámíthatók a TEPD likvidusz- ((27) egyenlet) és szolidusz- ((28) egyenlet) hőmérsékletei. Az Al-sarokban kiszámított likvidusz- és szoliduszizotermák a 3a. és 4a. ábrán láthatók. A 3b. és 4b. ábra a Thermo-Calc és az ESTPHAD számítások közötti hőmérséklet-különbséget (DELTA T) mutatják az izotermák mentén a Cu-koncentráció függvényében.

4.1.2. Másodrendű becslés

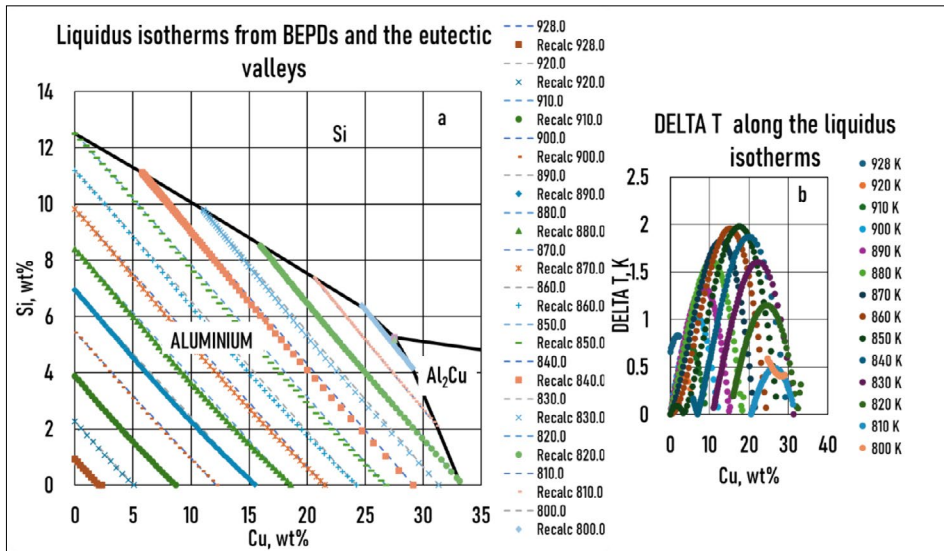
Számos esetben csak a BEPD-k és az eutektikus vályúk koncentrációs párpai ismertek. Ezekben az esetekben az eutektikus vályúk adatai arra is használhatók, hogy a likvidusz- ((33) egyenlet) és a szolidusz- ((34) egyenlet) hőmérsékleteket az elsőrendű becslésnél pontosabban kiszámítsuk. Az Al-sarokban számított likvidusz- és szoliduszizotermák az 5a. és



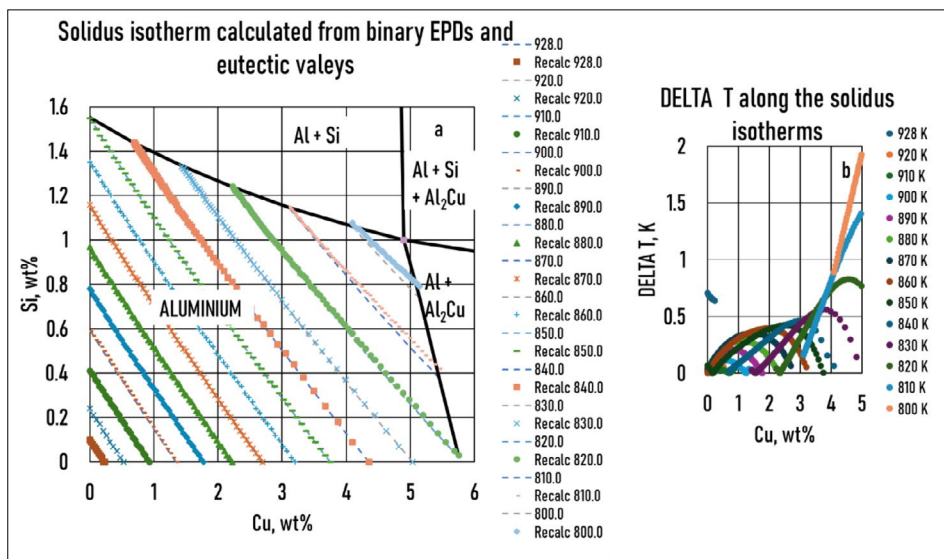
3. ábra. (a): Likviduszizotermák elsőrendű becslése. (b): hőmérséklet-különbség (DELTA T) a Thermo-Calc és az ESTPHAD számítások eredményei között az izotermák mentén



4. ábra. (a): Szoliduszizotermák elsőrendű becslése. (b): hőmérséklet-különbség (DELTA T) a Thermo-Calc és az ESTPHAD számítások eredményei között az izotermák mentén



5. ábra. (a): Likviduszizotermák másodrendű becslése. (b): hőmérséklet-különbség (DELTA T) a Thermo-Calc és az ESTPHAD számítások eredményei között az izotermák mentén



6. ábra. (a): Szoliduszizotermák másodrendű becslése. (b): hőmérséklet-különbség (DELTA T) a Thermo-Calc és az ESTPHAD számítások között az izotermák mentén

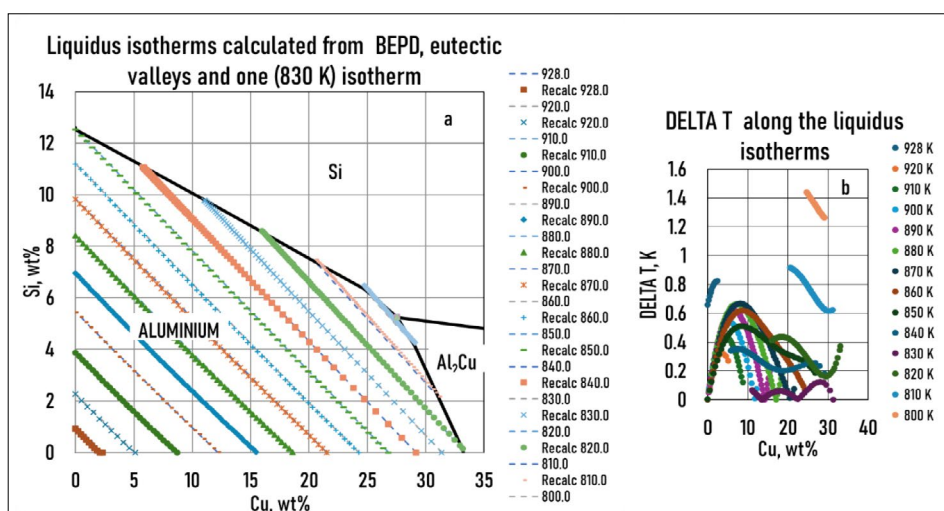
13. táblázat. A számításnál használt izotermák száma és adataik

Hőmérséklet, K	Harmad és negyedrendű becslés							Másodrendű becslés	Elsőrendű becslés
	Az izotermák száma								
	14	7	5	4	3	2	1		
928	X	X	X	X	X	X			
920	X								
910	X	X							
900	X		X						
890	X	X		X					
880	X				X				
870	X	X	X						
860	X								
850	X	X		X					
840	X		X						
830	X	X			X	X	X		
820	X								
810	X	X	X	X					
800	X								
Az izotermák adatainak a száma	722	349	254	194	74	75	63		
Eut. vályú adata	10	10	10	10	10	10	10		
Al-Cu adata	123	123	123	123	123	123	123	123	
Al-Si adata	83	83	83	83	83	83	83	83	
Összes adat	938	565	470	410	354	291	279	216	
DELTA T *, K likv.	0.083	0.088	0.087	0.09	0.12	0.126	0.128	0.79	
DELTA T *, K szol.	0.147	0.15	0.175	0.18	0.22	0.23	0.23	0.35	
DELTA T * _{aver} a különbség az összes adattal számolt ESTPHAD és CALPHAD eredményei között									

6a. ábrán láthatók. Az 5b. és 6b. ábra a Thermo-Calc és az ESTPHAD számítások közötti hőmérséklet-különbséget (DELTA T) mutatják az izotermák mentén a Cu-koncentráció függvényében.

4.1.3. Harmadrendű és negyedrendű becslés

A mért TEBD diagramok esetében ismert néhány likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet vagy néhány izoterma a likvidusz- és szolidusfelületen. A Thermo-Calc



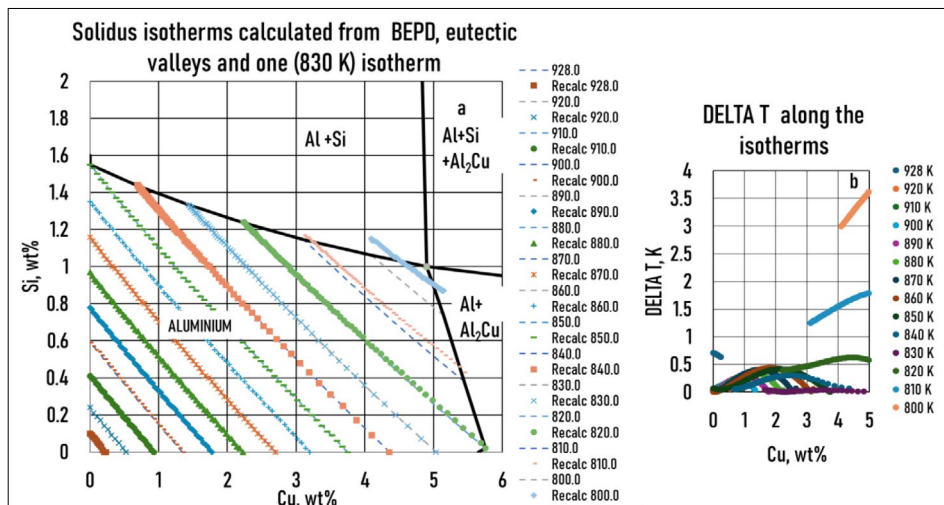
7. ábra. (a): Likviduszizotermák harmadrendű becslése egy (830 K) izoterma adatainak használatával, (b): hőmérséklet-különbség (DELTA T) a Thermo-Calc és az ESTPHAD számítások adatai között az izotermák mentén

számítások esetében mindkét felületen ismert néhány izoterma. Az adatok mennyisége befolyásolja a számítás pontosságát. Az adatszám hatásának vizsgálatához számításokat végeztünk a BEPD-k, az eutektikus vályúk és az 1, 2, 3, 4, 5 és 14 (mind) izotermák adatainak felhasználásával. A hőmérséklet, az izotermák száma és a számításoknál használt adatok száma a 13. táblázatban látható. A számítást a (39) és (40) egyenletekkel végeztük. A számított likvidusz- és szoliduszizotermák a BEPD-k, az eutektikus vályúk és egy izoterma (850 K) adatai alapján a 7a. és 8a. ábrán (harmadrendű becslés) láthatók, valamint amikor a (negyedrendű becslés) minden 14 izoterma adatit használtuk (9a. és 10a. ábra). A Termo-Calc és az ESTPHAD számítások közötti hőmérséklet-különbség (DELTA T) az izotermák mentén látható a 7b. és 8b. ábrán (harmadrendű becslés), a 9b. és 10b. ábrán (negyedrendű becslés) a likvidusz és a szolidusz esetében.

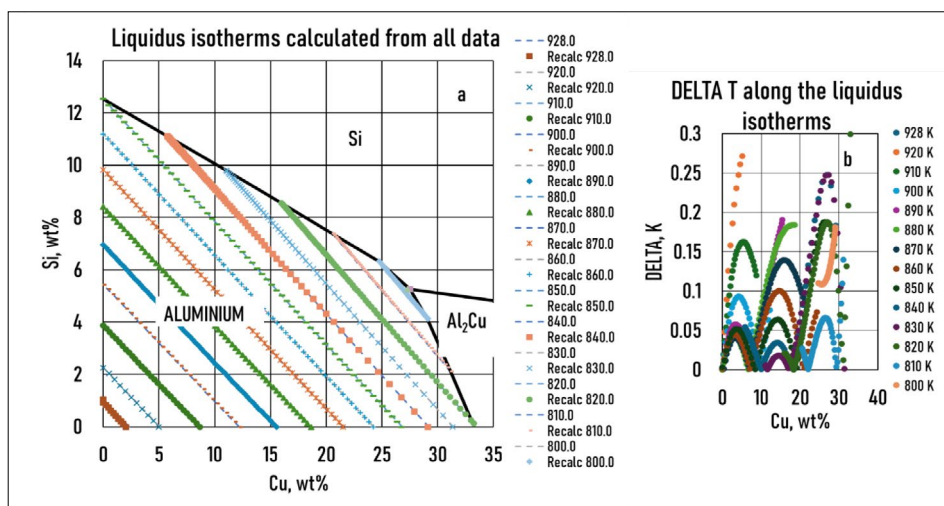
A ternér diagramokban, a DELTA T és DELTA Si táblázatokban Cu-koncentráció az abszolút értékeket jelenti!

4.2. A binér eutektikumok megszilárdulásának kezdeti hőmérséklete

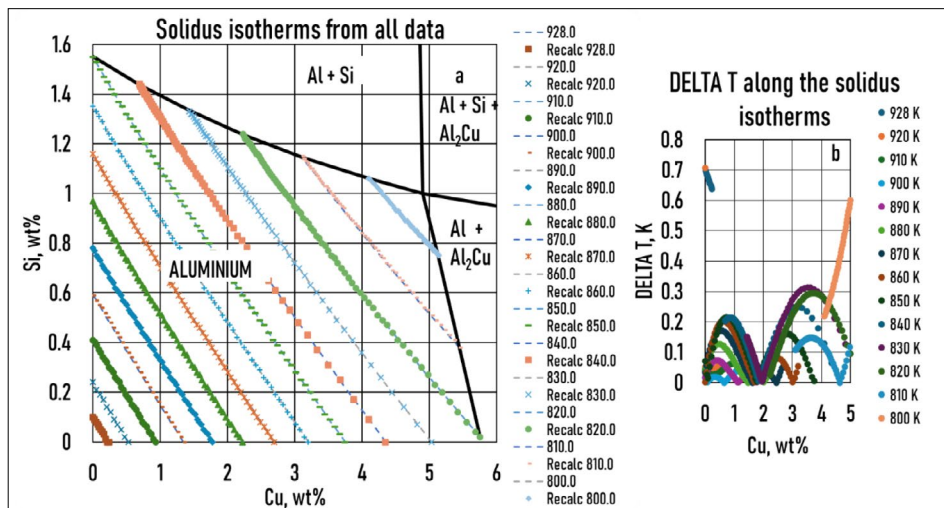
A két binér eutektikum kristályosodásának felületét a ternér eutektikus vályú kanódája választja el, amely felett az Al+Si eutektikum, alatta pedig az Al+Al₂Cu eutektikum kristályosodik. A lejtés kiszámítását úgy kell megválasztani, hogy nulla koncentrációnál (BEPD) értéke ne végtelen, hanem nulla legyen. Ezért a ternér eutektikum vályú feletti (X_{Cu}^l/X_{Si}^l) értékét alatta pedig (X_{Si}^l/X_{Cu}^l) értékét számítottuk ki (14. táblázat). Az X_{Cu}^s/X_{Si}^s és X_{Si}^s/X_{Cu}^s értékeket is kiszámították, amelyek gyakorlatilag megegyeztek az X_{Cu}^l/X_{Si}^l és X_{Si}^l/X_{Cu}^l értékeivel. Ennek következtében igazolódott, hogy a konódák a sarokpontnál találkoznak. Ezeknek az ada-



8. ábra. (a): Szoliduszizotermák harmadrendű becslése egy (830 K) izoterma adatainak használatával. (b): hőmérséklet-különbség (DELTA T) a Termo-Calc és az ESTPHAD számítások adatai között az izotermák mentén



9. ábra. (a): Likviduszizotermák negyedrendű becslése minden (14) izoterma adatainak használatával. (b): hőmérséklet-különbség (DELTA T) a Termo-Calc és az ESTPHAD számítások adatai között az izotermák mentén



10. ábra. (a): Szoliduszizotermák negyedrendű becslése minden (14) izoterma adatainak használatával. (b): hőmérséklet-különbség (DELTA T) a Thermo-Calc és az ESTPHAD számítások adatai között az izotermák mentén

14. táblázat. A binér eutektikus konódák meredeksége

M_{BE}	T, K
X_{Cu}^l/X_{Si}^l	
0	850
0,519474	840
1,128312	830
1,868701	819
2,780053	809
3,904228	801
5,245714	798,5
X_{Si}^l/X_{Cu}^l	
0,19	798.5
0,142	800
0,068	810
0	820

toknak a felhasználásával két $T_{BE}(M_{TB})$ függvény állandóit regresszióval határoztuk meg.

A ternér eutektikus vályú felett:

$$T_{BE} = 1,9097 M_{BE}^2 - 19,944 M_{BE} + 850,08, \quad (53)$$

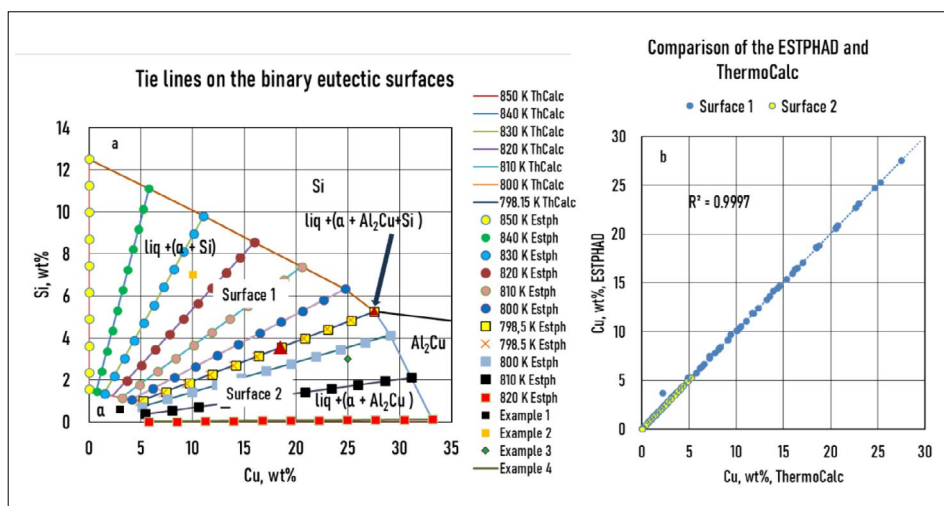
A ternér eutektikus vályú alatt:

$$T_{BE} = 3787,4 M_{BE}^3 - 663,43 M_{BE}^2 - 126,27 M_{BE} + 820,46. \quad (54)$$

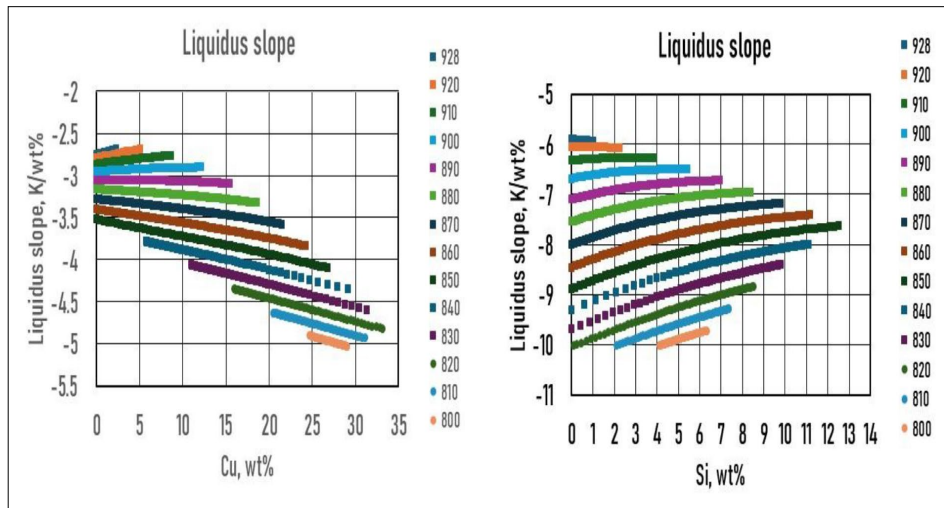
A kristályosodás szimulációnál hasznosak a binér eutektikus vályúk $X_{Si}(X_{Cu})$ függvényei, melyek ismeretében adott X_{Cu} -koncentrációhoz kiszámítható az X_{Si} -koncentráció, és a $T_L(X_{Si}, X_{Cu})$ függvény felhasználásával a koncentrációpárhoz tartozó hőmérséklet.

$$X_{Si}(X_{Cu}) = -0,0006 X_{Cu}^2 - 0,2422 X_{Cu} + 12,563 \quad (\alpha + Si \text{ binér eutektikum}), \quad (55)$$

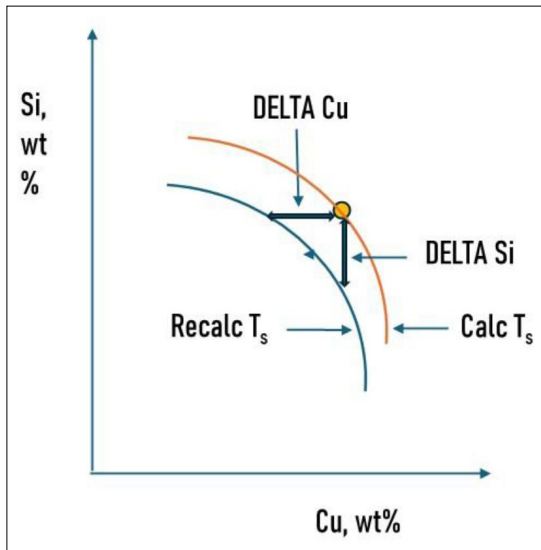
$$X_{Si}(X_{Cu}) = -0,0025 X_{Cu}^2 - 0,8534 X_{Cu} + 31,082 \quad (\alpha + Al_2Cu \text{ binér eutektikum}). \quad (56)$$



11. ábra. (a): Thermo-Calc-cal és ESTPHAD-dal számított konódák. (b): a Thermo-Calc-kal és az ESTPHAD-dal számított konódák adatainak összehasonlítása



12. ábra. (a): $\partial T_L / \partial X_{Si}$ a Cu-koncentráció függvényében. (b): $\partial T_L / \partial X_{Cu}$ szemben a Si-koncentráció függvényével



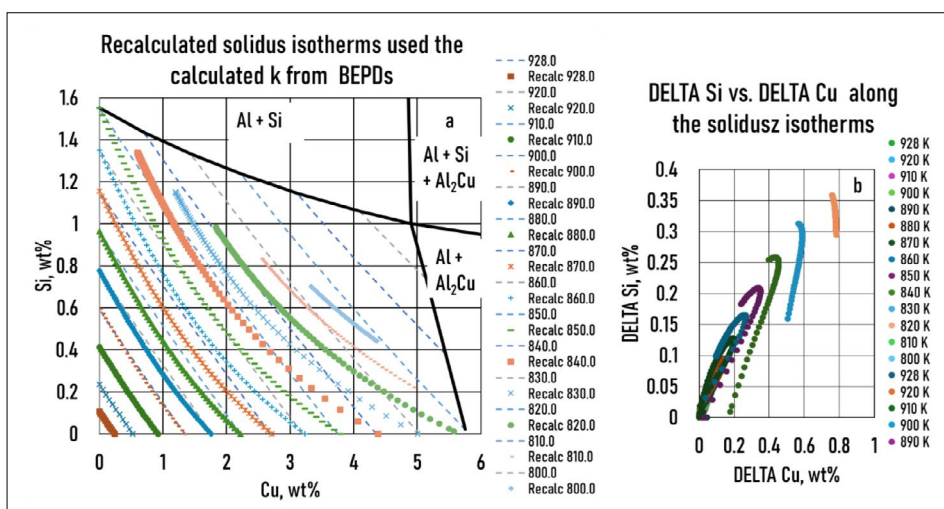
13. ábra. A DELTA Cu és a DELTA Si meghatározásának módszere

4.3. Likviduszlejtés

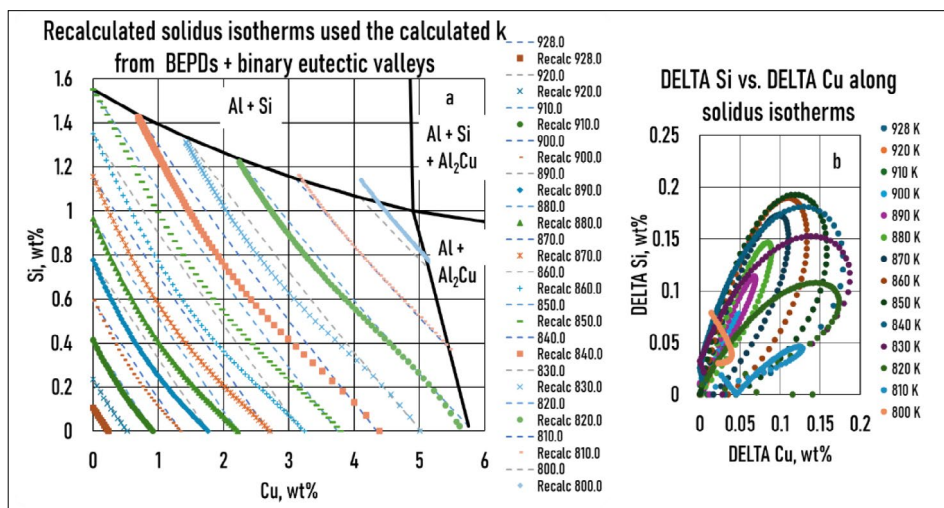
A kristályosodás szimulációja során gyakran szükséges kiszámítani a likviduszfelület lejtéseit. A 7. és 8. táblázat tartalmazza az M_{AlSiCu}^{Si} és M_{AlSiCu}^{Cu} lejtésfüggvények $S_{AlSiCu}^{Si}(X_{Si}^l, X_{Cu}^l = \text{const.})$ és $S_{AlSiCu}^{Cu}(X_{Si}^l, X_{Cu}^l = \text{const.})$ számlálójának az állandóit, amelyeket a likvidusz-hőmérséklet negyedrendű becslése alapján számoltunk ki, az összes izotermát használva. A 12a., b. ábra az M_{AlSiCu}^{Si} és M_{AlSiCu}^{Cu} lejtésfüggvények értékeit a Cu- és Si-koncentrációk függvényében mutatja az adott izotermá mentén.

4.4. A szoliduszizotermák újraszámítása a likviduszizotermákból a megoszlási hányadosokkal

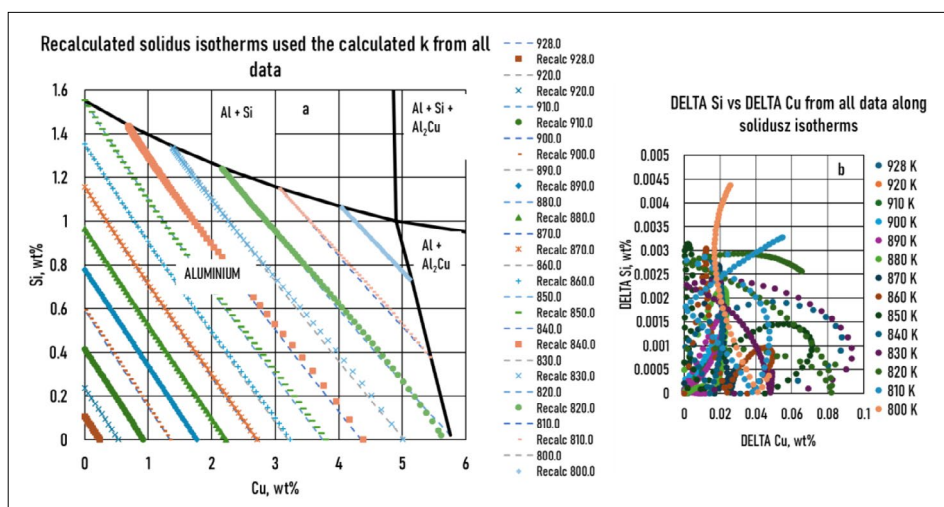
Az újraszámítás célja az volt, hogy meghatározzuk azokat az ötvözetkoncentrációkat, amelyekben elfogadható szoliduszkoncentrációt lehet kapni a (43) egyenlet alapján. Az újraszámítás során a szolidusz-



14. ábra. (a): A szoliduszizotermák újraszámolt eredményei a BEPD-k megoszlási hányadosaival számolva. (b): DELTA Si-koncentráció a DELTA Cu-koncentráció függvényében az izotermák mentén



15. ábra. (a): Újrászámolt szoliduszizotermák a BEPD-k és a binér eutektikus vályúk megoszlási hányadosaival számolva. (b): DELTA Si-koncentráció kontra DELTA Cu-koncentráció az izotermák mentén



16. ábra. (a): Újrászámolt szoliduszizotermák a BEPD, a binér eutektikus vályúk és minden izoterma megoszlási hányadosát használva. (b): DELTA Si-koncentráció a DELTA Cu-koncentráció függvényében az izotermák mentén

koncentrációkat a negyedrendű becsült likvidusz-koncentrációkból újrászámoltuk a likviduszizotermák mentén a megoszlási hányadosokkal. A (34) egyenlet által kiszámított izotermák és az újrászámított izotermák összehasonlításához a DELTA Cu- és DELTA Si-értékeket használtuk (lásd 13. ábra). Az újrászámított koncentrációk felhasználásával újrászámított izotermákat hoztunk létre (14a., 15a. és 16a. ábra). A DELTA Cu és DELTA Si változásának tanulmányozására az izotermák mentén a DELTA Si- és DELTA Cu-értékeket a 14b., 15b. és 16b. ábrákon mutatjuk be.

4.4.1. Elsőrendű becslés

A TEPD megoszlási hányadosait a BEPD-k megoszlási hányadosai alapján becsültük. A szoliduszizotermák koncentrációját ezen két megoszlási hányados alapján újrászámoltuk a likviduszizotermák koncentrációjából az izotermák mentén. Az újra-

számolt szoliduszizotermákat összehasonlítottuk a negyedrendű becsléssel (14. ábra) számított szilárd izotermákkal.

4.4.2. Másodrendű becslés

A TEPD megoszlási hányadosait a BEPD-k megoszlási hányadosainak és a binér eutektikus vályúk konódáiból számított megoszlási hányadosok adataiból számoltuk ki. A szoliduszizotermák koncentrációját ezekkel a megoszlási hányadosokkal újrászámoltuk, a likviduszizotermák koncentrációjából az izotermák mentén. Az újrászámolt szoliduszizotermákat összehasonlítottuk a negyedrendű becsléssel (15. ábra) kiszámított szolidusz izotermákkal.

4.4.3. Harmadrendű becslés

A TEPD megoszlási hányadosait a BEPD-k megoszlási hányadosainak, a binér eutektikus vályúk meg-

oszlási hányadosainak és az összes izoterma adataiból származó számított megoszlási hányadosok adataiból határoztuk meg. A szoliduszizotermák koncentrációját ezekkel a megoszlási hányadosokkal újraszámoltuk a likviduszizotermák koncentrációiból. Az újraszámított szoliduszizotermákat összehasonlítottuk a negyedrendű becsléssel számított szoliduszizotermákkal (16. ábra).

5. Az eredmények értékelése

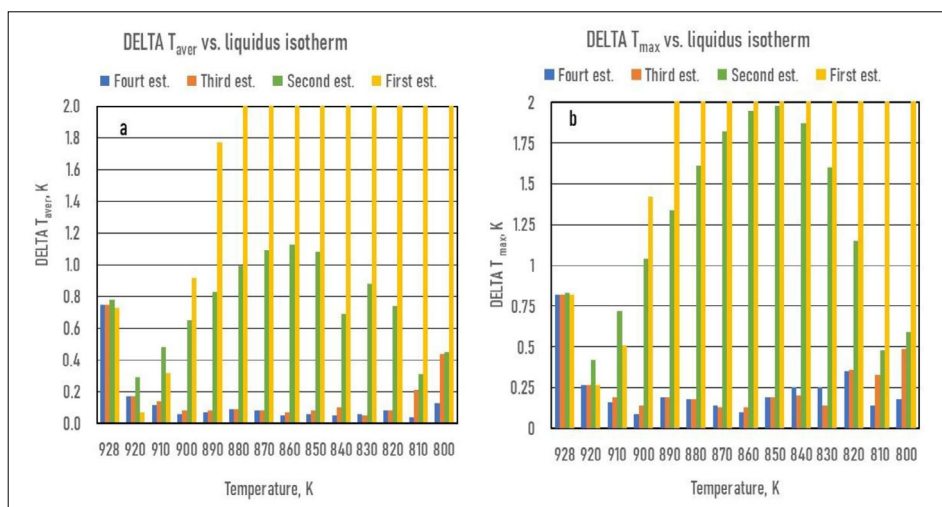
5.1. A BEPD-ok likvidusz- és szoliduszvonalainak számítása

Az ESTPHAD számítás közelíti a Thermo-Calc eredményeit $\pm 0,5$ K (likvidusz) és $0,1$ K (szolidusz) értékekkel Al-Cu BEPD esetében, míg $\pm 0,005$ K (likvidusz) és $0,05$ K (szolidusz) Al-Si BEPD esetében (1b. ábra (Al-Cu) és 2b. ábra (Al-Si)).

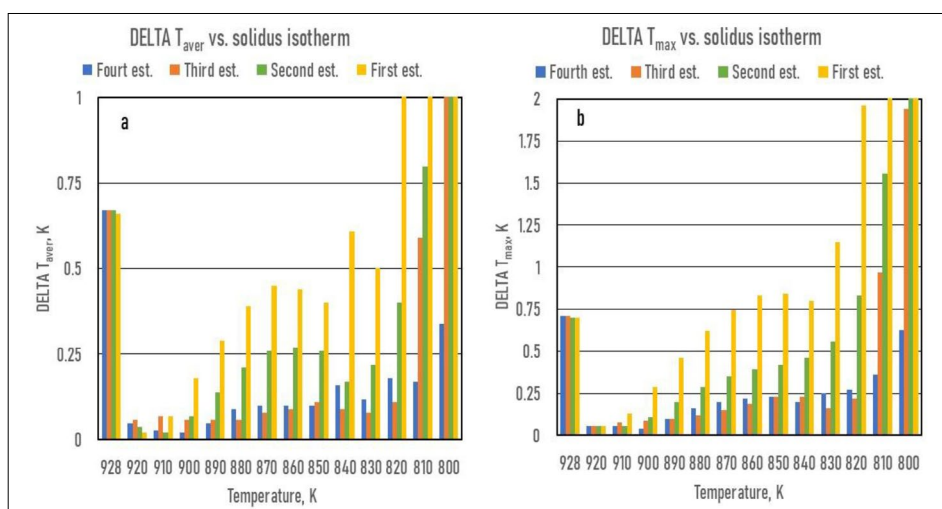
5.2. A TEPD likvidusz- és szoliduszfelületeinek számítása

5.2.1. Elsőrendű becslés

A T_L és T_S függvények állandóit kizárólag a BEPD-ok adatai alapján számítottuk ki ((27) és (28) egyenlet). A likviduszizotermák mentén (3a. ábra) a DELTA T folyamatosan változik két T_{\min} között a Cu-koncentráció függvényében (3b. ábra). Az Al-Si BEPD-nél ($X_{Cu} = 0$) kezdődő és Al-Cu BEPD-nél ($X_{Si} = 0$) végződő izotermánál (928 K és 850 K között) a DELTA T_{\min} -t a BEPD adatok határozzák meg, amelyek nagyon kicsik (lásd 5.1. pont). 850 K alatt a DELTA T_{\min} az Al-Cu BEPD-nél található. Az első izotermánál (928 K) a DELTA T_{\max} és a DELTA T_{aver} közel egyforma, $0,82$ K és $0,73$ K, és nagyobbak, mint a második izotermánál (920 K), ahol $0,27$ K és $0,17$ K. Ahogy a hőmérséklet csökken, a DELTA T_{\max} és a DELTA T_{aver} nő. A DELTA T_{\max} és DELTA T_{aver} 910 K és 900 K alatt kisebbek,



17. ábra. Likvidushőmérséklet-különbség a Thermo-Calc és az ESTPHAD számítások között négy különböző becslésnél az izoterma-hőmérsékletek függvényében. (a): átlag, (b): maximum



18. ábra. A Thermo-Calc és az ESTPHAD számítások közötti szolidushőmérséklet-különbség négy különböző becslésnél az izoterma-hőmérsékletek függvényében. (a): átlag, (b): maximum

mint 1 K, így az ezen izotermák által határolt koncentrációtartományban az elsőrendű becslés alkalmas a kristályosodás szimulációjához. Természetesen a DELTA T_{\max} nagyobb, mint a DELTA T_{aver} (17. ábra).

A szoliduszizotermák mentén (4a. ábra) a DELTA T folyamatosan változik két DELTA T_{\min} között a Cu-koncentráció függvényében (4b. ábra). Akárcsak a likviduszizotermáknál, az Al-Si BEPD-nél ($X_{\text{Cu}} = 0$) kezdődő és Al-Cu BEPD-nél ($X_{\text{Si}} = 0$) végződő izotermáknál (928 K és 850 K között) a DELTA T_{\min} -t a BEPD adatai határozzák meg, amelyek nagyon kicsik (lásd 5.1. szakasz). 840 K-tól 820 K-ig az izotermák az Al+Si binér eutektikus vályúnál indulnak, és az Al-Cu BEPD-nél érnek véget, míg 810 K és 800 K-nél az izotermák a két binér eutektikus vályú között helyezkednek el. Az első izotermánál (928 K) a DELTA T_{\max} és a DELTA T_{aver} közel egyforma, 0,7 K és 0,66 K, és nagyobb, mint a második izotermánál (920 K), 0,06 K és 0,02 K. Ahogy a hőmérséklet csökken, a DELTA T_{\max} és a DELTA T_{aver} 0,06 K-ról 4,31 K-re, illetve 0,02 K-ról 4,23 K-re nő. A DELTA T_{\max} és a DELTA T_{aver} 840 K-ig, illetve 830 K-ig 1 K-nél kisebb marad (18. ábra).

5.2.2. Másodrendű becslés

A T_L és T_S függvények állandóit a BEPD-k és a két binér eutektikus vályú adatai alapján számoltuk ki. A likviduszizotermák mentén (5a. ábra), ahogy az elsőrendű becslés alapján, a DELTA T két T_{\min} között változik a Cu-koncentráció függvényében (5b. ábra). A másodrendű és az elsőrendű becslés közötti különbség az, hogy minden izoterma az Al-Si BEPD-nél vagy az Al+Si eutektikus vályúnál kezdődik, és az Al-Cu BEPD-nél vagy az Al+Al₂Cu eutektikus vályúnál ér véget, amelyeknél a DELTA T nagyon kicsi. Az első izotermánál (928 K) a DELTA T_{\max} és a DELTA T_{aver}

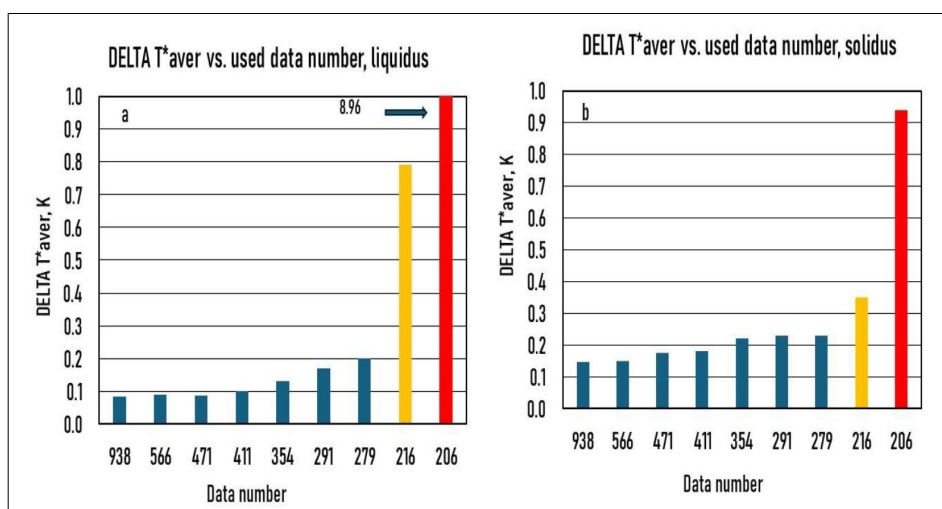
a két becslés típusban, 0,83 K és 0,78 K, és magasabbak, mint a második izotermánál (920 K), 0,42 K és 0,29 K. A DELTA T_{\max} és DELTA T_{aver} folyamatosan nő a hőmérséklet csökkenésével; a DELTA T_{\max} kisebb, mint ~1 K 900 K-ig, de nem haladja meg a 2 K-t, míg a DELTA T_{aver} az izotermák egész tartományában kisebb, mint ~1 K (17. ábra).

Szoliduszizotermák esetében (6a. ábra) a DELTA T_{\max} és DELTA T_{aver} hasonlóan változnak, mint a likviduszizotermák esetében (6b. ábra). A DELTA T_{\max} és DELTA T_{aver} folyamatosan nő a hőmérséklet csökkenésével. A DELTA T_{\max} 820 K-ig míg a DELTA $T_{\text{átlag}}$ 810 K-ig kisebb, mint 1 K. A ternér eutektikus pontnál ezek 2,1 K és 1,6 K (18. ábra).

5.2.3. Harmadrendű és negyedrendű becslések

A T_L és T_S függvények állandóit a BEPD-k, a két binér eutektikus vályú adatai alapján számoltuk ki. Ebből a számításból kettőt (a harmadrendű becslés, amelyet csak a 830 K izoterma adataival (7a. ábra, likvidusz, 8a. ábra, szolidusz), és a negyedrendű becslés, amelyet 14 izoterma adataival számoltuk ki (9a. ábra, likvidusz, 10a. ábra, szolidusz) részletesen bemutatunk. A munka ezen részének célja, tanulmányozni a likvidusz- és szolidusfelületek (izotermák) adataiból származó adatok hatását. A 13. táblázatban a használt izotermák és a számításokban használt adatok száma látható. A harmadrendű és negyedrendű becslés esetén a felhasznált adatok összesített száma rendre 279, illetve 938.

Likvidusz esetében a DELTA T függvényének alakja, mint a Cu-koncentráció függvénye, mindkét esetben hasonló a másodrendű becsléshez (7b. és 9b. ábra). A harmadrendű becslés esetében a DELTA T_{\max} és a DELTA T_{aver} kisebb, mint a másodrendű becslés esetében. Figyelembe véve a 14 izotermát, a DELTA



19. ábra. A hőmérséklet-különbség a Thermo-Calc és az ESTPAD között az adatszám függvényeként (a): likvidusz, (b): szolidusz

15. táblázat. Számított likvidusz-, szolidusz-, binér és ternér eutektikus hőmérsékletek, likviduszlejtések és megoszlási hányadosok

	C_{Cu} t%	C_{Si} t%	T_L K	T_s K	T_{BE} K	T_{TE} K	Lejtés 1, K/t% Si	Lejtés 2, K/t% Cu	k_{Cu}	k_{Si}
Példa1	3	0,6	921,8	835,3	–	–	–6,01	–2,72	0,10	0,10
Példa 2	10	7	856,6	–	825,4	798,5	–7,75	–3,62	0,12	0,12
Példa 3	25	3	830,4	–	802,3	798,5	–9,18	–4,42	0,15	0,15
Példa4	18,48	3,54	852,6	–	–	798,5	–8,25	–3,86	0,13	0,13

T_{max} és a DELTA T_{aver} rendre kevesebb, mint 0,49 K és 0,44 K, kivéve az első izotermát, ahol ezek rendre 0,82 K és 0,77 K (17. ábra).

A szolidusz-hőmérséklet esetében, amikor csak 1 izoterma adatait használtunk (harmadrendű becslés), a DELTA T_{max} és a DELTA T_{aver} kevesebb, mint 1 K, kivéve a ternér eutektikus pont közelében (810 K és 800 K), ahol ezek rendre 1,94 K és 1,65 K (7b. ábra). Mind a 14 izotermát használva (negyedrendű becslés) a DELTA T_{max} és DELTA T_{aver} számításához, azok kisebbek, mint 0,63 és 0,34 K (18. ábra).

A binér eutektikum megszilárdulásának kezdeti hőmérséklete kiszámítható, mivel ebben az esetben a binér eutektikus vályúk ismertek.

A számítás hibája az ESTPHAD és a Thermo-Calc által számított adatok közötti különbséggel is jellemezhető (DELTA T_{aver}^* a 13. táblázatban).

A 19a. és 19b. ábra a Delta T_{aver}^* -t (a DELTA T_{aver}^* egy becsléstípus átlaga) az adatszám függvényeként mutatják a likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet esetén. Egyértelműen látható, hogy a DELTA T_{aver}^* drasztikusan csökken, ahogy a becsléshez használt adatok száma nő (lásd a 13. táblázat adatai számát).

5.3. A binér eutektikum kristályosodásának kezdő hőmérsékletének (T_{BE}) kiszámítása

A 11a. ábra az ESTPHAD és a Thermo-Calc számítások összehasonlítását mutatja. Az 1. és 2. felületek az $\alpha+Si$ és $\alpha+Al_2Cu$ binér eutektikumok kezdő kristályosodási hőmérsékletét mutatják. A 11b. ábrán az ESTPHAD és a termokalkulus kiszámított eredményeit hasonlítjuk össze. Látható, hogy az illeszkedés elfogadható ($R^2 \sim 1$). Ez a tény bizonyítja, hogy az a feltételezés, hogy a konódák az origónál metszik egymást, helyes volt.

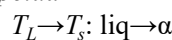
5.4. Likvidusz lejtések számítása

A 12. ábra a kiszámított két likviduszlejtést mutatja az izotermák mentén. Az abszolút $\partial T_L / \partial X_{Si}$ értéke folyamatosan nő (12a. ábra), míg az $\partial T_L / \partial X_{Cu}$ abszolút értéke folyamatosan csökken (12b. ábra) a Cu- és Si-koncentráció növekedésével. Mindkét érték nő, ahogy csökken a hőmérséklet.

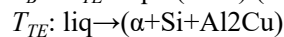
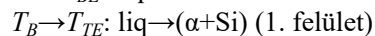
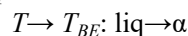
5.5. Néhány példa

A 11a. ábrán négy összetételt választottunk ki, hogy bemutassák az ESTPHAD módszer használatát. A kiválasztott ötvözetek esetében a kristályosodási folyamatok a következők:

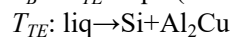
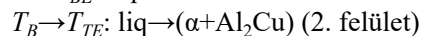
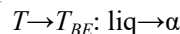
1. példa



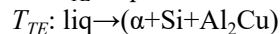
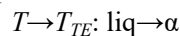
2. példa



3. példa



4. példa

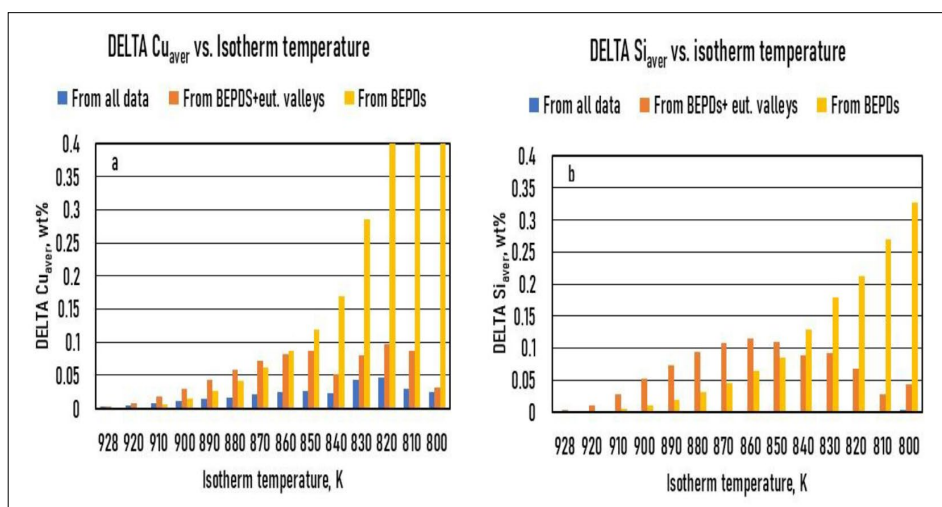


A 15. táblázat a kiszámított eredményeket mutatja.

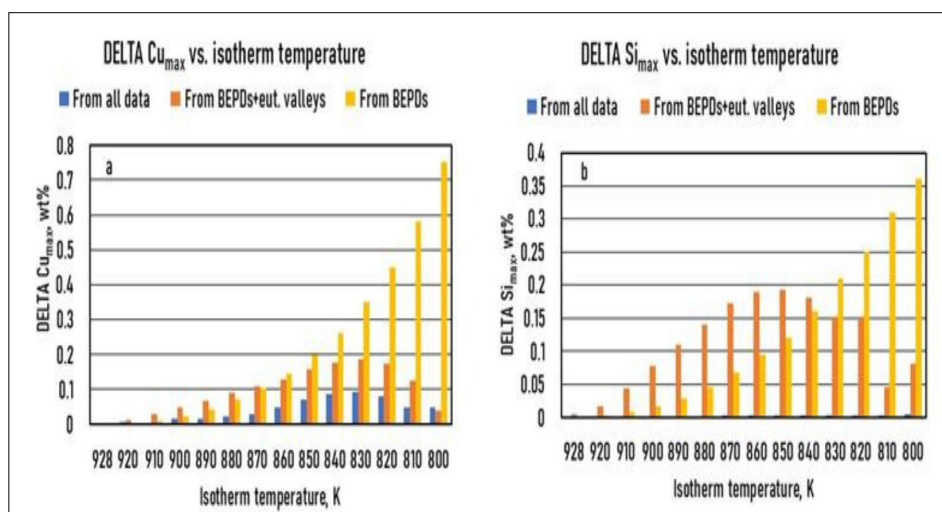
5.6. A szoliduszizoterma újraszámítása a likvidusz-izotermákból megoszlási hányadosok felhasználásával

A megoszlási hányadosok számításának hibája a maximális DELTA Cu_{max} , DELTA Si_{max} és az átlagos DELTA Cu_{aver} , DELTA Si_{aver} értékekkel jellemezhető. Mindkét módszert használjuk. A megoszlási hányadosok értékeit a kristályosítás szimulációjában használják; a gyakorlatban ezek kevésbé érdekesek. A gyakorlatban a fontos adatok a kristályosodás kezdő- és véghőmérsékletei. A szimulációs eredményeket validálni lehet azzal, hogy a számított koncentrációeloszlásokat összehasonlítják a mért értékekkel. Az EDS mikroszondával megbízhatóan mérhető minimum koncentráció $\sim 0,1$ t%. Ezért ezt az értéket használtuk a különböző becslések értékelésekor.

A négyféle becslés eredményei a 20. és 21. ábrán találhatóak.



20. ábra. A számított és újraszámított koncentrációk közötti maximális különbség három különböző típusú becslésnél az izoterma-hőmérsékletek függvényében: (a) $DELTA Cu_{max}$ (b) $DELTA Si_{max}$



21. ábra. A számított és újraszámított koncentrációk közötti átlagkülönbség három különböző típusú becslésnél az izoterma-hőmérsékletek függvényében. (a) $DELTA Cu_{aver}$ (b) $DELTA Si_{aver}$

5.6.1. Elsőrendű becslés

A megoszlási hányadosokat a két BEPD adataiból számítottuk ki. Az újraszámolt szoliduszizotermák eredményei a 14a. ábrán láthatóak. Az izotermák az egyik BEPD-től (pl. Al-Cu) indulnak, $DELTA Cu$ és $DELTA Si$ az izotermák mentén folyamatosan nő egy maximumig ($DELTA Cu_{max}$ és $DELTA Si_{max}$), majd csökken a másik BEPD-ig (Al-Si) (14b. ábra). Ha az izoterma nem két BEPD között van, a $DELTA Cu_{max}$ és a $DELTA Si_{max}$ értéke jelentősen nő, 800 K-nél 0,78 t% és 0,36 t%. 870 K-nál a $DELTA Cu_{max}$ és a $DELTA Si_{max}$ 0,103 t% és 0,068 t%. Így azoknál az ötvözeteknél, amelyek koncentrációja a tiszta Al olvadási hőmérséklete (933 K) és a 870 K likviduszizoterma között van, az elsőrendű becslés alkalmazható a szimulációban. Mivel a $DELTA Cu_{aver}$ és $DELTA Si_{aver}$ kisebb, mint a 860 K-nél kapott maximumnál, (0,086 t% és 0,0631 t%), az átlagot tekintve a határ 860 K (16. ábra).

5.6.2. Másodrendű becslés

A megoszlási hányadosokat a két BEPD és a binér eutektikus vályúk adataiból számítottuk ki. Az újraszámított szoliduszizotermák eredményei a 15a. ábrán találhatóak. Az izotermák mentén a $DELTA Cu$ és $DELTA Si$ hasonlóan változnak, mint az elsőrendű becslésnél, de ezek valamivel nagyobbak, mint az elsőrendű becslés esetében 860 K-ig (15b. ábra). Ennek a magyarázata az, hogy a binér eutektikus vályúk adatainak figyelembe vétele valamivel rontja a számítás pontosságát az Al-sarokhoz közeli izotermák esetében, míg a pontosság jelentősen nő a hármas eutektikus pont közelében.

Az átlagos körülményeket figyelembe véve, a 0,1 t% határ az egész koncentrációs tartományban elérhető (16. ábra).

5.6.3. Harmadrendű becslés

Ezt a típusú újraszámítást nem vizsgáltuk.

5.6.4. Negyedrendű becslés

A megoszlási hányadosokat a két BEPD, a binér eutektikus vályúk és mind a 14 izoterma adataiból számítottuk ki. Az újraszámolt szoliduszizotermák eredményei a 16a. ábrán található. Az izotermák mentén a DELTA Cu és DELTA Si kissé zavarosan változik, de a DELTA Cu_{max} és DELTA Si_{max} kisebbek, mint a másodrendű becslés esetében (16b. ábra).

A DELTA Cu és a DELTA Si mindkét esetben a teljes koncentrációs tartományban kevesebb, mint 0,1 t%.

6. Összefoglalás, következtetések

Az előző két cikkben [34, 35] bemutattuk a fázisdiagramok becslésének elvét ESTPHAD módszerrel binér és ternér egyensúlyi fázisdiagramok esetében. A módszer használhatóságát binér és ternér izomorf és binér eutektikus egyensúlyi fázisdiagramok esetében igazoltuk. Ebben a cikkben leírtuk a likvidusz, a szolidusz, a binér eutektikumok kristályosodásának kezdeti hőmérsékletének, valamint a megoszlási hányadosoknak a számítási eljárását az Al-Si-Cu eutektikus ternér egyensúlyi fázisdiagramok esetében. A számításokhoz a Thermo-Calc szoftverrel létrehozott adatbázist használtuk. Mind a négy becsléstípus esetén kimutattuk a közelítési hibát. A hibák nagysága alapján meghatároztuk az ötvözetek koncentrációs tartományát, ahol a maximális és átlagos hiba kevesebb, mint 1 K, illetve kevesebb, mint 0,1 t%.

Az Al-Si-Cu TEPD megoszlási hányadosait három különböző becsléssel számítottuk ki az Al-sarokban, ahol a kristályosodás egy Al-szilárd oldattal kezdődik. Ezeknek a megoszlási hányadosoknak a felhasználásával a szoliduszkoncentrációkat újraszámoltuk az izotermák mentén a likviduszkoncentrációkból. Meghatároztuk a maximális és átlagos hibákat az izotermák mentén. Feltételezve, hogy az újraszámított Cu- és Si-koncentrációkban 0,1 wt% az elfogadható hiba (összehasonlítva a kiszámított szilárd izotermák koncentrációjával), nemcsak a gyakorlatban, hanem a kristályosodási szimulációkhoz is megfelel a számítás.

Megállapítottuk, hogy

- i) Egy korlátozott koncentrációs tartományban, az Al-sarok körül (izotermával határolva) az Al-Si-Cu ternér ötvözet szilárd oldatának likvidusz- és szolidusz-hőmérséklete kiszámítható a binér Al-Si és Al-Cu EPD likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletei ismeretében, 1 K pontossággal (elsőrendű becslés). A szoliduszfelületen az izotermákkal határolt koncentrációtartomány sokkal kisebb, mint a lik-

viduszfelületen, amelyet ugyanaz az izoterma határol. Ez a becslő eljárás alkalmazható más TEPD esetén is, ahol csak a két BEEPDP ismert.

- ii) Számos esetben a binér eutektikus vályúk is ismertek a BEPD-k mellett, és ezek hőmérséklet-koncentrációs adatai alapján a szilárd oldat likvidusz- és szolidusz-hőmérséklete 2 K pontossággal kiszámítható az eutektikus vályúk által határolt teljes koncentrációtartományban (másodrendű becslés). A másodrendű becslés kisebb koncentrációs tartományban használható, mint az elsőrendű az Al-sarok közelében, a maximális hibafeltétel alapján. Az átlagos hibafeltételt figyelembe véve, a másodrendű becslés a teljes koncentrációtartományban használható.
- iii) A likvidusz- és a szoliduszfelületek eutektikus vályúinak ismeretében a binér eutektikum kristályosodásának kezdeti hőmérséklete is kiszámítható annak a feltételezésével, hogy az eutektikus vályúk konodái az Al-sarokban metszik egymást.
- iv) A likvidusz- és szoliduszfelületek adatainak (egy vagy néhány izoterma) ismerete alapján a számítás hibája drasztikusan csökken (kisebb mint 1 K) (harmadrendű becslés). Nagy mennyiségű adat (~1000, sok izoterma) (negyedrendű becslés) használatával a pontosság tovább növelhető (ΔT_{aver}^* likvidusz: 0,083 K, szolidusz: 0,147 K), és a számított hőmérsékletek alkalmasak szimulációkhoz.
- v) A megoszlási hányadosok negyedrendű becslése az egész koncentrációs tartományra alkalmazható, figyelembe véve mind a maximális, mind az átlagos hibát. Megjegyezzük, hogy korrekt megoszlási hányadosok csak a számított TEPD-ből számíthatók.

Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy az ESTPHAD eredményének hibája (mért értékek és az ESTPHAD számított értékei közötti különbség) erősen függ a Thermo-Calc számítás pontosságától.

Az ESTPHAD módszer főbb előnyei:

- i) A likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletek és a megoszlási hányadosok kiszámításához használt egyenleteket termodinamikai alapon dolgoztuk ki más közelítő eljárásokkal szemben;
- ii) Az egyenletek állandói közvetlenül a likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletek mért eredményeiből, grafikusan ismert diagramok digitalizálásával szerzett vagy CALPHAD típusú számítások adataiból számíthatók még Excel-lel is, és nincs szükség más szoftverre;
- iii) Az egyenletek használata több nagyságrenddel gyorsítja fel a kristályosodás szimulációját, a CALPHAD típusú számítással azonos pontosság mellett.

Finanszírozás: Ezt a kutatást az Európai Űrgyűzőség finanszírozta a CETSOL/HUNGARY ESA PRODEX (No. 4000131880/NL/SH) projektek keretében.

Jelölések

<i>Betűszavak</i>	
CALPHAD	CALculation of PHAse Diagram
ESTPHAD	ESTimation of PHAse Diagram
EPD	egyensúlyi fázisdiagram
BEPD	kétalkotós (binér) egyensúlyi fázisdiagram
TEPD	háromalkotós (ternér) egyensúlyi fázisdiagram
<i>Szimbólumok</i>	
G	az ötvözet szabad energiája
μ_A, μ_B, μ_C	kémiai potenciál
G_A, G_B	az A és B elemek szabad energiája
G_A^l, G_B^l	az A és B elemek szabad energiája olvadékfázisban
G_A^s, G_B^s	az A és B elemek szabad energiája szilárd fázisban
X_A, X_B	az A és B elemek koncentrációja az ötvözetben
X_{Si}^l, X_{Cu}^l	az A, B és C elemek koncentrációja az olvadékfázisban
X_{Si}^s, X_{Cu}^s	az A, B és C elemek koncentrációja a szilárd fázisban
μ_A^l, μ_B^l	az A, B és C elemek parciális moláris szabad energiája az olvadékfázisban
μ_A^s, μ_B^s	az A, B és C elemek parciális moláris szabad energiája a szilárd fázisban
Ω^l, Ω^s	interakciós paraméter az olvadék és szilárd fázisban
T	abszolút hőmérséklet
T_{Al}	az alumínium olvadáspontja
$T_L(X_{Si}^l, X_{Cu}^l)$	az A – B TEPD likvidusz- és szolidusz-hőmérséklete
R	általános gázállandó
$k_{Si}^{AlSi}, k_{Cu}^{AlCu}$	a Si és Cu elemek megoszlási hányadosa az Al-Si és Al-Cu ötvözetekben
$k_{Si}^{AlSiCu}, k_{Cu}^{AlSiCu}$	a Si és Cu elemek megoszlási hányadosa az Al-Si-Cu ötvözetben
$M_{AlSiCu}^{Si}, M_{AlSiCu}^{Cu}$	likviduszlejtés az Al-Si-Cu TEPD-ben
$S_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l)$	számláló a lejtés számításánál
$F_{AlSi}^l(X_{Si}^l), F_{AlSi}^l(X_{Cu}^l)$ és $F_{AlSi}^s(X_{Si}^s), F_{AlSi}^s(X_{Cu}^s)$	adatbázis az $F_{AlSi}^l(X_{Si}^l), F_{AlSi}^l(X_{Cu}^l)$ és $F_{AlSi}^s(X_{Si}^s), F_{AlSi}^s(X_{Cu}^s)$ függvények állandóinak a számításához
$F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l), F_{AlSiCu}^s(X_{Si}^s, X_{Cu}^s)$	adatbázis a $F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l), F_{AlSiCu}^s(X_{Si}^s, X_{Cu}^s)$ függvények állandóinak a számításához
$\Delta F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l), \Delta F_{AlSiCu}^s(X_{Si}^s, X_{Cu}^s)$	adatbázis a $\Delta F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l), \Delta F_{AlSiCu}^s(X_{Si}^s, X_{Cu}^s)$ függvények állandóinak a számításához
$A_{AB}^l(i)$ és $A_{AB}^s(i)$	az $F_{AB}^l(X_B^l)$ és $F_{AB}^s(X_B^s)$ függvények állandói
$A_{AlSi}^l(i)$ és $A_{AlSi}^s(i)$	az $F_{AlSi}^l(X_{Si}^l)$ és $F_{AlSi}^s(X_{Si}^s)$ függvények állandói
$A_{AlCu}^l(i)$ és $A_{AlCu}^s(i)$	az $F_{AlCu}^l(X_{Cu}^l)$ és $F_{AlCu}^s(X_{Cu}^s)$ függvények állandói
$A_{AlSiCu}^l(i)$ és $A_{AlSiCu}^s(i)$	a $\Delta F_{AlSiCu}^l(X_{Si}^l, X_{Cu}^l)$ és $\Delta F_{AlSiCu}^s(X_{Si}^s, X_{Cu}^s)$ függvények állandói
$\ln k_{Si}^{AlSi}(X_{Si}^l), \ln k_{Cu}^{AlCu}(X_{Cu}^l)$	adatbázis a $\ln k_{Si}^{AlSi}(X_{Si}^l)$ és $\ln k_{Cu}^{AlCu}(X_{Cu}^l)$ függvények állandóinak a számításához
$B_{AB}^l(i)$ és $B_{AB}^s(i)$	a $\ln k_{Si}^{AlSi}(X_{Si}^l)$ függvény állandói
$B_{AC}^l(i)$ és $B_{AC}^s(i)$	a $\ln k_{Cu}^{AlCu}(X_{Cu}^l)$ függvény állandói
$\Delta \ln k_{Si}^{AlSiCu}(X_{Si}^l, X_{Cu}^l), \Delta \ln k_{Cu}^{AlSiCu}(X_{Si}^l, X_{Cu}^l)$	adatbázis a $\Delta \ln k_{Si}^{AlSiCu}(X_{Si}^l, X_{Cu}^l)$ és $\Delta \ln k_{Cu}^{AlSiCu}(X_{Si}^l, X_{Cu}^l)$ függvények állandóinak a számításához
$B_{AlSiCu}^l(i)$	a $\Delta \ln k_{Si}^{AlSiCu}(X_{Si}^l, X_{Cu}^l)$ függvény állandói
$C_{AlSiCu}^l(i)$	a $\Delta \ln k_{Cu}^{AlSiCu}(X_{Si}^l, X_{Cu}^l)$ függvény állandói
<i>Alsó indexek</i>	
m, i	az állandók számai
<i>Felső indexek</i>	
l, s	olvadék, szilárd

- [1] Roósz, A.; Exner, H. E. Ternary restricted-equilibrium phase diagram-I. A first report: General principles and definitions. *Acta Metall. Et Mater.* 1990, 38, 2003-2008. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90311-4](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90311-4)
- [2] Roósz, A.; Exner, H. E. Ternary restricted-equilibrium phase diagram-II. Practical application: Aluminium-rich corner of the Al-Cu-Mg system. *Acta Metall. Et Mater.* 1990, 38, 2009-2016. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90312-5](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90312-5)
- [3] Kaufman, L.; Bernstein, H. *Computer Calculation of Phase Diagrams*. Academic Press: New York, NY, USA, 1970.
- [4] Kuz, W.; Fisher, D. J. *Fundamentals of Solidification*, 3rd ed., Trans. Tech. Publications: Bäch, Switzerland, 1992.
- [5] Danntzig, J. A.; Rappaz, M. *Solidification Engineering Science, Materials*; EPFL Press: Lausanne, Switzerland, 2009.
- [6] Zhao, G.; Li, X. Z.; Xu, D.; Guo, J.; Fu, H.; Du, Y.; He, Y. Numerical computations for temperature, fraction of solid phase and composition coupling in ternary alloy solidification with three different thermodynamic data-acquisition method. *Calphad* 2012, 36, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.07.002>
- [7] Djurdjevic, M. B.; Manasijevic, A.; Odonovic, Z.; Dolic, N. Calculation of likvidusz temperature for aluminium and magnesium alloys applying method of equivalency. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013, 2013, 170527. <https://doi.org/10.1155/2013/170527>
- [8] Robles Hernandez, F. C.; Djurdjevic, M. B.; Kierkus, W. T.; Sokolowski, J. H. Calculation of the likvidusz temperature for hypo and hypereutectic aluminium silicon alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 2005, 396, 271–276. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.024>
- [9] Farahany, S.; Erfani, M.; Karamoozia, A.; Ourdjini, A.; Idris, M. H. Artificial neural networks to predict of likvidusz temperature in hypoeutectic Al-Si cast alloys. *J. Appl. Sci.* 2010, 10, 3243–3249. <https://doi.org/10.3923/jas.2010.3243.3249>
- [10] Wang, X.; Wang, X.; Wang, B.; Wang, B.; Liu, Q. Differential calculation model for likvidusz temperature of steel. *Steel Res. Int.* 2011, 82, 164–168. <https://doi.org/10.1002/srin.201000080>
- [11] Min, L.; Hongbo, L.; Rongyuan, X.; Xiaorui, C.; Ying, L.; Hao, X.; Caidong, Z.; Zhiqiang, T. Investigation of the likvidusz temperature calculation method for medium manganese steel. *High Temp. Mater. Process.* 2023, 42, 20220285
- [12] Sertucha, J.; Lacaze, J.; Regordosa, A.; Suarez, R. Polynomial description of the Fe-C-Si stable phase diagram for up to 4.5 Wt% Si, including the effect of Cr, Cu, Mn and P. *Int. J. Met.* 2025, 19, 1847–1856. <https://doi.org/10.1007/s40962-024-01428-z>
- [13] Vorozhtcov, V. A.; Pavelina, M. E.; Stolyarova, V. L.; Fedorova, A. V.; Sinelshchikova, O. Y.; Almjashv, V. I. Likvidusz temperatures in the La₂O₃-SrO-TiO₂-ZrO₂-Fe₂O₃ system: Calculation and experiment. *Ceram. Int.* 2025, 51, 320-330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.463>
- [14] Afanasyev, O. S.; Afanasyeva, E. A.; Egorov, G.F. Analytical approximation and numerical simulation of liquid for nonequilibrium multicomponent eutectic systems. *Vestn. Samara State Tech. Univ. Tech. Sci. Ser.* 2022, 30, 6–19. <https://doi.org/10.14498/tech.2022.1.1>
- [15] Zhang, Y.; Hu, B.; Zeng, G.; Liu, S.; Du, Y.; Yin, H. Experimental investigation, thermodynamic modelling and solidified microstructure of the Cu-Ti-Nb ternary system. *Calphad* 2022, 76. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2022.102395>
- [16] Jin, C.; Hu, B.; Zeng, G.; Jing Xie Sheng, S.; Liu, S.; Hu, J. Experimental investigation and CALPHAD modelling of phase equilibria of the Cu-Ag-Zr system. *Calphad* 2022, 79, 102487. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2022.102487>
- [17] Zhang, Y.; Hu, B.; Li, B.; Zhang, M.; Wang, Q.; Du, Y. Experimental investigation and CALPHAD modelling of the Cu-Cr-Si ternary system. *Calphad* 2021, 74, 102324. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102324>
- [18] Zhou, J.-Q.; Hu, B.; Li, B.-F.; Du, Y.; Wang, J. Experimental investigation and thermodynamic modelling of Cu-Nb-Si system. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2023, 33, 824–838. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66149-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66149-7)
- [19] Ferreira, I. L.; Garcia, A.; Nestler, B. On macrosegregation in ternary Al-Cu-Si alloys: Numerical and experimental analysis. *Scr. Mater.* 2004, 50, 407–411. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.11.012>
- [20] Du, Q.; Eskin, D. G.; Katgerman, L. Modeling Macroseggregation during direct-chill casting of multi-component aluminium alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 2007, 38, 180–189. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-9042-0>
- [21] Zhang, C.; Miao, J.; Chen, S.; Zhang, F.; Luo, A. A. CALPHAD-based modelling and experimental validation of microstructural evaluation and microsegregation in magnesium alloys during solidification. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019, 40, 495–507. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00732-0>
- [22] Mikolajczak, P.; Geanau, A.; Ratke, L. Mushy zone calculation with application of CALPHAD technique. *Metals* 2017, 7, 363. <https://doi.org/10.3390/met7090363>
- [23] Grafe, U.; Böttger, B.; Tieden, J.; Fries, S.G. Coupling of multicomponent thermodynamic databases to a phase field model: Application to solidification and solid state transformations of superalloys. *Scr. Mater.* 2000, 42, 1179-1186. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00355-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00355-9)
- [24] Kattner, U. The thermodynamic modelling of multi-component phase equilibria. *JOM* 1997, 49, 14–19. <https://doi.org/10.1007/s11837-997-0024-5>
- [25] Greven, K.; Ludwig, A.; Hofmeister, T.; Sahm, R. *Solidification of Metallic Melts in Research and Technology*. Ludwig, A., ed.; Wiley VCH: Weinheim, Germany, 1999; p.119.
- [26] Du, Q.; Eskin, D.G.; Katgerman, L. Modeling macrosegregation during direct-chill casting of multi-component aluminium alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 2007, 38, 180–189. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-9042-0>
- [27] Dore, X.; Combeau, H.; Rappaz, M. Modelling of microsegregation in ternary alloys: Application to the solidification of Al-Mg-Si. *Acta. Mater.* 2000, 48, 3951–3962. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00177-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00177-4)

- [28] Du, Q.; Eskin, D.G.; Katgerman, L. An efficient technique for describing a multi-component open system solidification path. *Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 2008, 32, 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.06.007>
- [29] Zhao, G.; Xu, D.; Fu, H. Thermo-Calc-based numerical computations for temperature, fraction of solid phase and composition couplings in alloy solidification. *Int. J. Mater. Res.* 2008, 99, 680–688. <https://doi.org/10.3139/146.101675>
- [30] Zhao, G.; Li, X.Z.; Xu, D.; Guo, J.; Fu, H.; Du, Y.; He, Y. Numerical computations for temperature, fraction of solid phase and composition coupling in ternary alloy solidification with three different thermodynamic data-acquisition method. *Calphad* 2012, 36, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.07.002>
- [31] Qiu, K.; Wang, R. C.; Peng, C. Q. Mathematical model of likvidusz temperature in quaternary aluminium phase diagram. *Adv. Mater. Res.* 2015, 1095, 545–548. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1095.545>
- [32] Qiu, K.; Wang, R.; Peng, C.; Lu, X.; Wang, N. Polynomial regression and interpolation of thermodynamic data in Al-Si-Mg-Fe system. *Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 2015, 48, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.01.005>
- [33] Djurdjevic, M. B.; Manasijevic, A.; Odonovic, Z.; Dolic, N. Calculation of likvidusz temperature for aluminium and magnesium alloys applying method of equivalency. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013, 2013, 170527. <https://doi.org/10.1155/2013/170527>
- [34] Kőrösy, G.; Roósz, A.; Mende, T. The ESTPHAD Concept: An optimised set of simplified equations to estimate the equilibrium likvidusz and szolidusz temperatures, partition ratio and likvidusz slope for quick access to equilibrium data in solidification software, Part I: Binary equilibrium phase diagram. *Metals* 2024, 14, 1266. <https://doi.org/10.3390/met14111266>
- [35] Kőrösy, G.; Roósz, A.; Mende, T. An optimised set of simplified equations to estimate the equilibrium likvidusz and szolidusz temperatures, partition ratio and likvidusz slope for quick access to equilibrium data in solidification software, Part II, Ternary isomorphous equilibrium phase diagram. *Metals* 2025, 15, 803. <https://doi.org/10.3390/met15070803>



Article

The ESTPHAD Concept: An Optimised Set of Simplified Equations to Estimate the Equilibrium Liquidus and Solidus Temperatures, Partition Ratios and Liquidus Slopes for Quick Access to Equilibrium Data in Solidification Software Part III: Ternary Eutectic-Type Equilibrium Phase Diagram

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

¹ Institute of Physical Metallurgy, Metal Forming and Nanotechnology, Faculty of Materials and Chemical Engineering, University of Miskolc, 3515 Miskolc, Hungary

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

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