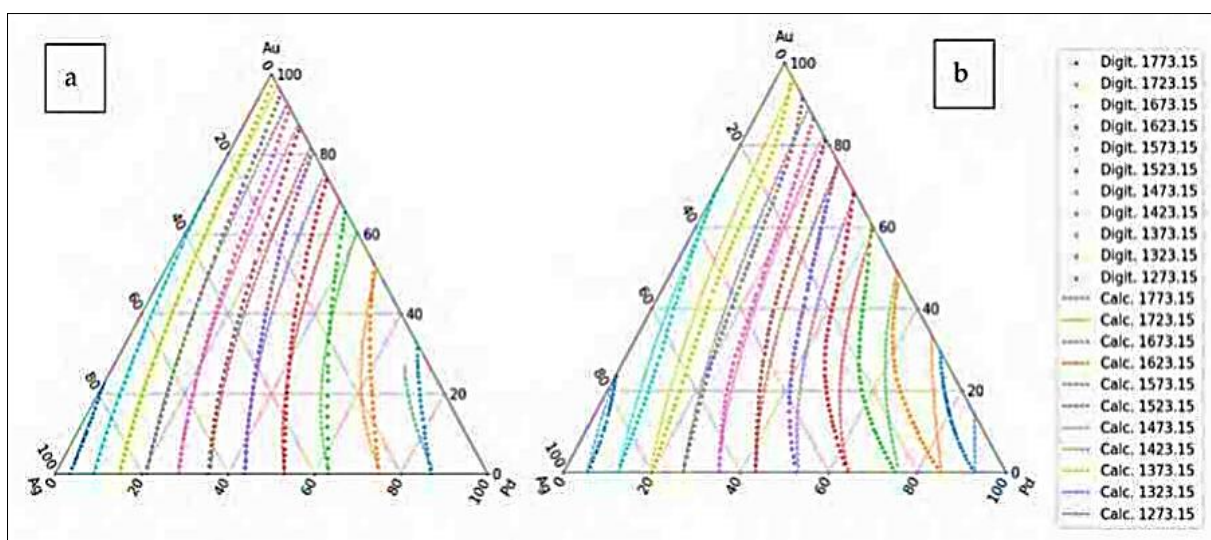


**Az ESTPHAD koncepció: Egyszerűsített egyenletek optimalizált rendszere az egyensúlyi likvidusz- és a szolidusz-hőmérsékletnek, megoszlási hányadosoknak és likviduszmeredekségnek becslésére a kristályosodási szoftver egyensúlyi adatainak gyors meghatározásához II. rész: Ternér izomorf egyensúlyi fázisdiagram**



A likvidusz- és szoliduszizotermák első becslése Ag–Au és Ag–Pd BEPD-kből számítva.  
(a) Likviduszizotermák és (b) szoliduszizotermák

## FROM THE CONTENTS

**GYÖRGY KAPTAY:** Rethinking the phase rule and degrees of freedom. My third article on the 150th anniversary of Gibbs's masterpiece ... .. 2

**GERGELY KÓRÖSY, ANDRÁS ROÓSZ, TAMÁS MENDE:** 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 II:

Ternary Isomorphous Equilibrium Phase Diagram Phase Diagrams ... .. 13

**ÁRPÁD ÓSZ SR.:** Drill string check and inspection ... .. 30

**CSENGE NAGY, ZOLTÁN TASZNER, OSZKÁR GREGA:** From the Critical Raw Materials Hungary The impact of the European Union's climate policy on the EU steel industry II. .... 43

**GYULA VALCZ:** The Shale – Review ... .. 50

## Támogatóink



Magyar Tudományos Akadémia



FémAlk Zrt.



ACUFER Kft.



Magyar Villamos Művek



OMYA Hungária Kft.



Ózdi Acélművek Kft.



MOL Magyarország

**Felelős szerkesztő:**

**Hajnal József**

E-mail:  
hirfor2000@gmail.com

**A Szerkesztőbizottság tagjai:**

Bariczáné Szabó Szilvia, Bíró Nóra,  
Dr. Dovrtel Gusztáv, Fisch Iván,  
Dr. Földessy János,  
Dr. Harcsik Béla, Dr. Kóródi István,  
Dr. Ladányi Gábor, Livó László,  
Lois László, Molnár József,  
Molnár Zsolt, Pali Sándor,  
Schudich Anna, Dr. Szabó Tibor,  
Székács Annamária,  
Dr. Szunyogh István, Dr. Tardy Pál,  
Dr. Török Tamás, Dr. Vadászi Marianna  
Dr. Vojuczki Péter

**Magyar nyelvi lektorálás:**

Keményváriné Nagy Alexandra

**Kiadja:**

Országos Magyar Bányászati és  
Kohászati Egyesület (OMBKE),  
1107 Budapest, Hizláló tér 1.  
Telefon/Fax: 1-201-7337  
www.ombke.hu

**A kiadásért felel:**

Dr. Szombatfalvy Anna,  
Jármai Gábor

Belső tájékoztatásra,  
kereskedelmi forgalomba nem kerül.  
A közölt cikkek fordítása, utánnomása,  
sokszósítása és adatrendszerekben való  
tárolása kizárólag a kiadó engedélyével  
történhet.

A BKL lapszámait az OMBKE  
honlapján – www.ombke.hu –  
érhetők el.

**HU ISSN 3057-9899 (Online)**

## TARTALOM

**KAPTAY GYÖRGY:**

A fázisszabály és a szabadságfok újragondolása. Harmadik  
cikkek Gibbs főművének 150. évfordulójára ..... 2

**KÖRÖSY GERGELY, ROÓSZ ANDRÁS, MENDE TAMÁS:**

Az ESTPHAD koncepció II. rész: Ternér izomorf egyensúlyi  
fázisdiagram ..... 13

**ID. ŐSZ ÁRPÁD:**

Fúrósár ellenőrzése és felülvizsgálata ..... 30

**NAGY CSENGE, TASZNER ZOLTÁN, GREGA OSZKÁR:**

Az Európai Unió klímapolitikájának hatása az EU acéliparára II. . . 43

**VALCZ GYULA:**

A shale ..... 50

*(for English titles see B2 page)*

*Címlapon: Az ESTPHAD koncepció II. rész: Ternér izomorf egyensúlyi  
fázisdiagram (Publikáció a 13. oldalon)*

*A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával jelenik meg.*

# A fázisszabály és a szabadságfok újragondolása. Harmadik cikkem Gibbs főművének 150. évfordulójára

## Rethinking the phase rule and degrees of freedom. My third article on the 150th anniversary of Gibbs's masterpiece

KAPTAY GYÖRGY<sup>1,2</sup>@

<sup>1</sup>Miskolci Egyetem, Fémtechnológiai, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolc-Egyetemváros

<sup>2</sup>HUN-REN Anyagtudományi Kutatócsoport, Miskolc -Egyetemváros

@E-mail: kaptay@hotmail.com



*Ez a cikk ugyanezen folyóirat 2024-es és 2025-ös évfolyamainak IV. számaiban megjelent cikkek részletes továbbfejlesztése az egyik lehetséges irányba. A fázisszabály és a szabadságfok újragondolásának hat lényegi eleme: a) egy rendszerben egymással egyensúlyt tartani maximum annyi fázis tud, amennyi a komponensek számának és a nem-koncentráció-jellegű független állapotváltozóknak (pl. nyomás, hőmérséklet, de lehet más is) az összege; b) a szabadságfok az így meghatározott maximális fázisszám mínusz a rendszerben jelenlévő fázisok száma, vagy a kémiai potenciálokat determináló paraméterek száma mínusz a heterogén egyensúlyt biztosító egyenletek száma; c) a szabadságfok azon független állapotváltozók számával egyenlő, melyek (legalábbis egy véges értéktartományon belül) szabadon változtathatóak meg anélkül, hogy megváltozna a rendszer egyensúlyi állapota, azaz megváltozna az egyensúlyi fázisok száma, azok mibenléte és egyensúlyi fázisaránya; d) ha a fázisdiagram egy speciális pontjában két fázis összetétele megegyezik (ami nem jellemző), akkor a szabadságfok értékét ebben (és csak ebben) a speciális pontban le kell csökkenteni ezen független egvezések számával; e) egy rendszerben az elméletileg meghatározható egyensúlyi fázisarányok száma a komponensek számával egyenlő; ha több fázis van jelen, akkor a többi fázis fázisarányát a mérnök szabadon beállíthatja a rendszer entalpiáján, és/vagy térfogatán keresztül; f) ha a komponensek rendszerre vonatkozó átlagos koncentrációira matematikai szabályokat kényszerítünk azért, hogy a többkomponensű fázisdiagramot kétdimenziós fázisdiagram-metszeten tudjam bemutatni, ez se a maximális fázisszámot, se a szabadságfokok számát nem változtatja meg; ekkor azonban a maximális szabadságfok nagyobb lesz, mint a független állapotváltozók száma, de ez csak azt jelenti, hogy az adott egyfázisú koncentráció-tartomány (ami a maximális szabadságfokhoz tartozik) szélesebb, mint ami az adott fázisdiagram-metszeten látszik, azaz stabilitási tartománya kiterjed a fázisdiagram metszeten be nem mutatott állapotváltozók mentén is. A cikk végén megállapítom, hogy a mesterséges intelligencia nem intelligens, csak gyorsan keres.*

**Kulcsszavak:** Gibbs kémiai termodinamikája, fázisszabály, szabadságfok

*This article is a detailed development of the articles published in the IV. issues of the same journal in 2024 and 2025 in one possible direction. The six essential elements of the rethinking of the phase rule and degrees of freedom are: a) the maximum number of phases that can maintain equilibrium with each other in a system is the sum of the number of components and the number of independent noncompositional state variables ( e.g., pressure, temperature, but there may be others); b) the degree of freedom is the maximum number of phases thus determined minus the number of phases present in the system, or the number of parameters determining the chemical potentials minus the number of equations ensuring heterogeneous equilibrium; c) the degree of freedom is equal to the number of independent state variables that can be freely changed (at least within a finite range of values) without changing the equilibrium state of the system, i.e. the number of equilibrium phases, their nature and their equilibrium phase ratios; d) if at a special point of the phase diagram the compositions of two phases are the same (which is not typical), then the value of the degree of freedom at this (and only this) special point must be reduced by the number of these independent matches; e) the number of theoretically determinable equilibrium phase ratios in a system is equal to the number of components; if more phases are present, then the phase ratios of the other phases can be freely set by the engineer through the enthalpy and/or volume of the system; f) if mathematical rules are imposed between the average concentrations of the components to represent a 2D*

section of a multi-component phase diagram, this does not change either the maximum number of phases or the number of degrees of freedom; however, in this case the maximum degree of freedom will be greater than the number of independent state variables, but this only means that the given 1-phase concentration range (which corresponds to the maximum degree of freedom) is wider than what is shown on the given phase diagram section, i.e. its stability range extends along the state variables not shown on the phase diagram section. It is also stated that artificial intelligence is not intelligent, it only searches fast.

**Keywords:** Gibbs' chemical thermodynamics, phase rule, degrees of freedom

## 1. Bevezetés

A cikksorozat első két részében bemutattam a Gibbs által 1875–1878 között publikált mű [1] lényegét, amelynek segítségével többkomponensű és többfázisú rendszerek egyensúlyi állapota számolható ki (lásd [2]). A cikkek végén megígértem, hogy a jövőben ezt az alapművet a legkülönbözőbb irányokban fogom kiterjeszteni, azaz nem javítom (hiszen nem nagyon van rajta javítanivaló), hanem olyan új kérdésekre fogok válaszolni, amelyekre minden bizonnyal Gibbs is tudott volna, ha feltette volna neki valaki ezeket a kérdéseket (de nem tette fel, ezért az új kérdések feltétele és az új válaszok megtalálása rám maradt, meg persze mindenki másra, aki hajlandó ezeket a kérdéseket behatóan vizsgálni). Mivel Gibbs főműve 1875–1878 között jelent meg részletekben, ezzel a harmadik cikkel is a megjelenés 150. évfordulója előtt tisztelgek.

Ebben a cikkben a fázisszabállyal fogok foglalkozni, amely matematikailag primitívnek tűnhet, hiszen pozitív, egész, 10-nél kisebb számokat kell összeadogatni és kivonogatni egymásból. A bonyodalom e mennyiségek precíz definiálásában és értelmezésében rejlik, amibe sajnos szinte mindenkinek így vagy úgy beletört eddig a bicskájá. Amit Gibbs a témáról írt, az ugyan tökéletes, de annyira tömör, hogy tág teret hagyott az utódok helyes és helytelen továbbgondolására (ez a mondat persze Gibbs szinte bármelyik kijelentésére igaz). Ugyanakkor talán ez a legszebb példája annak, hogy még a legprimitívebb matematika is milyen mértékben tudja feltárni az anyag működésének titkait. Mivel e cikkben különböző mennyiségek darabszámaival fogok foglalkozni, ezért ezeket hasonlóan  $N_{xxx}$  jelekkel fogom jelölni, ahol „xxx” az adott mennyiség rövidítése lesz, és minden ilyen mennyiség mértékegység nélküli szám lesz, mivel a „darab” nem SI mértékegység.

Kezdjük azzal, hogy újraírom az első rész [2] három egyenletét az új jelölésekkel:

$$N_{P-\max} = N_C + 2, \quad (1a)$$

$$N_F \equiv N_{P-\max} - N_P, \quad (1b)$$

$$N_F = N_C + 2 - N_P, \quad (1c)$$

ahol  $N_C$  a független komponensek száma (melyek maximális száma a „komponensszabály” szerint a kémiai elemek számával egyenlő [3]);  $N_P$  a rendszerben egymás mellett létező, egymással egyensúlyt tartó fázisok száma;  $N_{P-\max}$  a rendszerben egymás mellett létező, egymással egyensúlyt tartó fázisok maximális száma;  $N_F$  a szabadságfok (értsd: azok száma), amelynek klasszikus definíciója: „azon paraméterek száma, melyek értéke (általában bizonyos véges határok között) szabadon változtatható anélkül, hogy a rendszer egyensúlyi állapotában változás következne be, azaz anélkül, hogy megváltozna az egyensúlyi fázisok száma és mibenléte”. A „2” az (1a), (1c) egyenletekben a nyomást és a hőmérsékletet jelenti, azaz a Gibbs által használt alapvetően fontos két (= 2) állapothatározót. Láthatjuk, hogy ha a rendszerben a maximális számú fázis van jelen, akkor az (1b) egyenletből  $N_F = 0$ ; a rendszer ekkor non-variáns, azaz semmilyen paraméter nem változtatható meg anélkül, hogy a rendszerben minőségi változás ne állna be.

Ez a cikk nem született volna meg, ha a szerző maradéktalanul elégedett lenne a fenti egyenletekkel és definíciókkal. Lássuk elégedetlenkedéseim lényegét hat kérdésben.

1. Az (1a), (1c) egyenletekben használt „2” érték általában nem igaz. Azt az esetek többségében meg kell változtatni még azt megelőzően, hogy ezekben az egyenletekbe behelyettesítsünk; ez egyrészt teljesen szokatlan (én ugyanis csak olyan egyenleteket szoktam publikálni, amelyekbe elegendő behelyettesíteni, és nem kell azokat megváltoztatni a behelyettesítést megelőzően), másrészt ez a dolog

lényegéből fakadóan rengeteg hibás értelmezéshez és bukott vizsgálóhoz vezet, pedig ez elkerülhető lenne, ha a 2-est egy általánosan érvényes fizikai mennyiségre cserélnék. No, de melyikre?

- Olyan speciális egyensúlyi pontok is léteznek egyes fázisdiagramokon, amikor szokatlan módon két vagy több egyensúlyi fázisnak azonos az egyensúlyi összetétele – ekkor az (1c) egyenlet nem érvényes. Vajon milyen egyenletet kell ilyenkor használni?
- A szabadságfok definíciójában vajon mire vonatkozik a „paraméterek” kifejezés, azaz vajon a paraméterek mely listájából választandóak ki a szabadságfokok; avagy ezen paraméterek száma és mibenléte tetszőleges?
- A szabadságfok definíciójában vajon valóban elég-e az egyensúlyi állapot változását csak attól függővé tenni, hogy megváltozik-e az egyensúlyi fázisok száma és mibenléte?
- Nem minden esetben következik a Gibbs-féle termodinamikából minden egyensúlyi fázisarány. Vajon mennyi azon fázisok maximális száma, melyekre ez a számítás elvégezhető, és mit tehet a mérnök azokkal a fázisokkal, melyekre ez a számítás nem végezhető el?
- Mi történik a fázisszabállyal akkor, ha a komponensek átlagos koncentrációira vezetnek be korlátozásokat, mert pl. egy többkomponensű, és ezért sokdimenziós fázisdiagram metszetét akarom bemutatni abból a célból, hogy a kétdimenziós metszeten jól lehessen látni mindent? (Avagy amikor egy sokdimenziós fázisdiagramot egy kétdimenziós lapra rajzolva mutatunk be, ott rengeteg vonal átlapolódik, és emiatt a lényeg zavarossá válik.)

Ez a cikk ezekre a kérdésekre adja meg a választ, részben a szerző előzőleg angol nyelven publikált cikke alapján [3]. Itt meg kell jegyezni, hogy a fázisszabályról jelentős számú írás született az elmúlt 150 évben [4–26], de ezek közül egyik sem tisztázta a fenti összes kérdést számomra is megnyugtató és általánosan érvényes módon (lásd a [3] cikkemre az elmúlt egy évben érkezett hivatkozásokat is [27–32]).

## 2. Néhány alaplennyiség definíciója

Hadd kezdjem azzal az állítással, hogy a fázisszabályban használatos mennyiségek szabatos definíciója nélkül a fázisszabályban óhatatlanul zavarok támadnak, mint ahogy az az irodalomban sajnos megfigyelhető. Ezért szentelek ennek a kérdésnek külön figyelmet.

Csak azok az állapothatározók számítanak a fázisszabály általános levezetésénél, melyek értéke nincs lefixálva egy fázisdiagramon, azaz amelyek változók, ezért ezeket ebben a cikkben állapotváltozóknak nevezem. Innen következik az, hogy minden állapotváltozó egyben állapothatározó is, de nem minden állapothatározó állapotváltozó, hiszen lehetnek konstans értékűre választott állapothatározók is. Az állapotváltozók azok a mennyiségek, melyek értékét a mérnök dönti el a számítás megkezdése előtt, és szignifikáns hatással vannak a fázisegyensúlyokra.

Az általánosított fázisszabály általános levezetésének kulcsa az, hogy kettéválasszuk az állapotváltozókat „koncentrációjellegű” és „nem koncentrációjellegű” állapotváltozókra; ennek a lépésnek a hiánya okozta azt, hogy az elmúlt 150 évben senkinek sem sikerült a fázisszabályt általánosítani, pedig többen nekifutottak. A független állapotváltozók számának képlete ( $N_{ISV}$ , ahol az „ISV” az angol „independent state variables” = „független állapotváltozók” kifejezés rövidítése):

$$N_{ISV} = N_C - 1 + N_{NC-ISV}, \quad (2)$$

ahol az „NC – ISV” az angol „non-compositional independent state variables” = „nem koncentrációjellegű független állapotváltozók” kifejezés rövidítése. Ilyenek pl. a nyomás és a hőmérséklet, de vannak más hasonló mennyiségek is, mint pl. a külső mágneses erőter stb. (részletesen lásd [3]). A (2) egyenlet jobb oldalán látható ( $N_C - 1$ ) a koncentrációjellegű független állapotváltozók száma; ezek a komponensek átlagos móltörtjei a rendszerben, melyek száma azért kisebb a komponensek számánál, mert ezek összege 1 kell, hogy legyen (= 100%), azaz az utolsó komponens átlagos móltörtje = 1 mínusz a többi összege, azaz ezen utolsó érték nem választható meg szabadon, a többitől függetlenül a mérnök által. A (2) egyenlet felírásakor átmenetileg elhanyagoltam azt az esetet, amikor a komponensek átlagos móltörtjeire kényszerítünk rá valamilyen matematikai feltételt (lásd lent).

A (2) egyenlettel definiált független állapothatározók értékei determinálják az egyensúlyi állapotot jellemző paramétereket, amelyek az egyensúlyi fázisok összetételei (ezek száma a (3) egyenlet első tagja) és fázisarányai (ezek száma a (3) egyenlet második tagja):

$$N_{CES} = N_P \cdot (N_C - 1) + (N_P - 1) = N_P \cdot N_C - 1, \quad (3)$$

ahol „CES” az angol „characteristics of equilibrium state” = „az egyensúlyi állapot jellemzői” kifejezés rövidítése. Ezek az egyensúlyi jellemzők a fázisegyensúly számítás ismeretlenjei. Magyarul a mérnök nem tudja rákényszeríteni a rendszerre az egyensúlyi fázisok jellemzőit, esetleg csak okosan tervezheti azokat Gibbs (és szerénységem) tanításait követve.

A heterogén fázisegyensúlyok feltétele szintén Gibbs után az, hogy az egyes komponensek kémiai potenciáljainak meg kell egyezniük egymással minden fázisban (lásd [2] cikkek); ezen független egyenletek száma:

$$N_{\text{EQ-HE}} = N_C \cdot (N_P - 1), \quad (4)$$

ahol „EQ – HE” az angol „equations for heterogeneous equilibria” = „a heterogén egyensúlyok számításához szükséges egyenletek” kifejezés rövidítése. A (4) egyenlet szerint ezen egyenleteknek minden komponensre érvényesülniük kell, de pl. három fázis ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) esetén elegendő, ha a kémiai potenciálok azonossága az  $\alpha$ - $\beta$  fázispárra és az  $\alpha$ - $\gamma$  fázispárra érvényesül, hiszen ekkor a harmadik,  $\beta$ - $\gamma$  fázispárra a kémiai potenciálok azonossága automatikusan teljesülni fog – innen következik a (4) egyenlet ( $N_P - 1$ ) tagja. Most vizsgáljuk meg, hogy az ezekben az egyensúlyi feltételekben szereplő kémiai potenciálok vajon hány paraméter függvényei. Átmenetileg elhanyagolva azt a ritka esetet, amikor az egyensúlyi fázisok összetételei megegyeznek (lásd lent), ezen paraméterek száma:

$$N_{\text{PAR}} = N_P \cdot (N_C - 1) + N_{\text{NC-ISV}}, \quad (5)$$

ahol „PAR” = az angol „parameter” = „paraméter” szó rövidítése. Mint látjuk, ezek a paraméterek a fázisok összetételei (vesd össze a (3) és (5) egyenletek első tagjait) és a fent definiált nem koncentrációjellegű független állapotváltozók, mint pl. a nyomás és/vagy a hőmérséklet stb. Ezen a ponton érdemes vizsgatérni a fenti 3. számú kérdésre és kiegészíteni azt: a szabadságfok definíciójában vajon mire vonatkozik a „paraméterek” kifejezés? – a (2), a (3) vagy az (5) egyenletekkel leírt paraméterekre? Pl. egy kétkomponensű, kétfázisú esetben, konstans nyomáson, de változó hőmérsékleten ábrázolt fázisdiagram részleten  $N_C = 2$ ,  $N_P = 2$ ,  $N_{\text{NC-ISV}} = 1$ ; ezeket az értékeket behelyettesítve a (2), (3), (5) egyenletekbe:  $N_{\text{ISV}} = 2 - 1 + 1 = 2$ ,  $N_{\text{CES}} = 2 \cdot 2 - 1 = 3$ ,  $N_{\text{PAR}} = 2 \cdot (2 - 1) + 1 = 3$ . A kérdés talán eldönthető azzal, ha meghatározzuk a szabadságfokok maximális számát, lásd lent.

### 3. A általánosított fázisszabály levezetése

Most határozzuk meg az egyensúlyi fázisok maximális számát, amihez zéró szabadságfok tartozik (lásd fent), és ezért az (5) egyenlettel leírt paraméterek mindegyike valójában egy-egy ismeretlen. Ahhoz, hogy ezek értékei meghatározhatóak legyenek, teljesülnie kell az  $N_{\text{EQ-HE}} = N_{\text{PAR}}$  egyenlőségnek. Behelyettesítve ide a (4), (5) egyenleteket:

$$N_C \cdot (N_{P-\text{max}} - 1) = N_{P-\text{max}} \cdot (N_C - 1) + N_{\text{NC-ISV}}, \quad (6a)$$

ahol az általános  $N_P$  értéket a konkrét  $N_{P-\text{max}}$  értékekre cseréltem, hiszen az  $N_{\text{EQ-HE}} = N_{\text{PAR}}$  egyenlőség csak ebben a konkrét esetben teljesül. A (6a) egyenletből

kifejezhető az egyensúlyi fázisok maximális száma, azaz a fázisszabály első általános egyenlete:

$$N_{P-\text{max}} = N_C + N_{\text{NC-ISV}}. \quad (6b)$$

Láthatjuk, hogy az általános érvényű (6b) egyenlet megegyezik Gibbs konkrét (1a) egyenletével, ha a (6a) egyenletbe a konkrét  $N_{\text{NC-ISV}} = 2$  értéket helyettesítjük, ami a Gibbs által választott két mennyiségre, a nyomásra és a hőmérsékletre utal. Tehát az új (6b) egyenletünk nem mond ellent Gibbs általánosan elfogadott konkrét (1a) egyenletének.

A fenti logikából következik a szabadságfok másik definíciója: ha több paraméterünk van, mint egyenletünk, akkor e kettő különbsége adja a szabadon választható paraméterek, azaz a szabadságfokok számát:

$$N_F \equiv N_{\text{PAR}} - N_{\text{EQ-HE}}. \quad (7a)$$

Behelyettesítve a (7a) egyenletbe a (4-5) egyenleteket:

$$\begin{aligned} N_F &= N_P \cdot (N_C - 1) + N_{\text{NC-ISV}} - N_C \cdot (N_P - 1) \\ &= N_C + N_{\text{NC-ISV}} - N_P. \end{aligned} \quad (7b)$$

Ugyancsak a (7b) jobboldali egyenlethez jutunk, ha a (6b) egyenletet helyettesítjük az (1b) egyenletbe, azaz az (1b) és a (7a) definíciók azonosak egymással. Vegyük észre, hogy az általános (7b) egyenlet megegyezik Gibbs konkrét (1c) egyenletével, ha a (7b) egyenletbe a konkrét  $N_{\text{NC-ISV}} = 2$  értéket helyettesítjük, amely a Gibbs által választott két mennyiségre, a nyomásra és a hőmérsékletre utal. Ez azt jelenti, hogy a (7b) egyenlet az általános fázisszabály második egyenlete. Megjegyzem, hogy az új (7b) egyenletünk nem mond ellent Gibbs általánosan elfogadott konkrét (1c) egyenletének.

Végeredményben az (1a), (1c) egyenletek helyett eljutottunk a (6b), (7b) egyenletekhez, melyekbe csak be kell helyettesíteni a komponensek számát, a fázisok számát és a nem koncentrációjellegű állapotváltozók számát ahhoz, hogy megkapjuk a keresett értékeket, azaz az egyensúlyi fázisok maximális számát és a szabadságfokok számát. Fontos tulajdonsága a (6b), (7b) egyenleteknek, hogy ezeket nem kell megváltoztatni a használatuk előtt, mint ahogy azt szinte minden alkalommal meg kell tenni az (1a), (1c) egyenletekkel. Ez könnyebb használatot és remélhetőleg kevesebb vizsga-bukást jelent.

Ezek szerint a Gibbs-féle „2” (= nyomás és hőmérséklet) a nem koncentrációjellegű állapotváltozók számával egyezik meg: ez a válaszom a fenti 1. számú kérdésre. Ez az eredmény ellentmondásmentes abból a szempontból is, hogy a Gibbs-féle „2” is a „nem koncentrációjellegű állapotváltozók számára” utal, de konkrétan csak a nyomásra és a hőmérsékletre, és nem általánosan; utóbbi azért fontos, mert kettőnél több ilyen állapotváltozó van. Ez az általános eredmény abból a szempontból is megegyezik a mai

gyakorlattal, hogy azokban az esetekben, amikor egy fázisdiagramon a nyomás értékét konstansra választjuk, de a hőmérséklet változó, az (1a), (1c) egyenletekben a „2”-t általában „1”-re cseréljük, és ezt valóban jól teszik, hiszen ekkor  $N_{NC-ISV} = 1$ . Ugyanezek az egyenletek érvényesek a nano-egyensúlyokra általánosan régebben levezetett konkrét esetre is [33], amikor  $N_{NC-ISV} = 3$  (a nyomás, a hőmérséklet és az atomok száma a nano-szemcsében), és innen az egykomponensű rendszerekre:  $N_{P-max} = 1 + 3 = 4$ : és valóban, az egykomponensű nano-fázisdiagramokon akár négyes pont is lehet, ami a makroanyagok esetében nem lehetséges. A (6b), (7b) egyenletek érvényességét további nem koncentrációjellegű állapotváltozókra a [3] cikkemben mutattam be részletesen.

#### 4. A szabadságfokok maximális száma és azok „paraméterei”

Egy rendszerben tehát maximum annyi fázis lehet egyensúlyban, amennyit a (6b) egyenlet megenged. Ahhoz azonban nem kell egyenletet levezetni, hogy belássuk: egy rendszerben minimum egy fázisnak jelen kell lennie, ellenkező esetben nem létezne a rendszer, azaz  $N_{P-min} = 1$ . Behelyettesítve ezt az értéket a (7b) egyenletbe, a szabadságfokok maximális számát kapjuk:

$$N_{F-max} = N_C + N_{NC-ISV} - 1, \quad (8a)$$

ahol azért adódik maximális szabadságfok a minimális fázisszámból, mert a (7b) egyenletben a fázisszám előtt negatív előjel van. Most hasonlítsuk össze a (8a) egyenletet a (2), (3), (5) egyenletekkel, ahonnan a következő egyenlőség és egyenlőtlenségek következnek:

$$N_{F-max} = N_{ISV}, \quad (8b)$$

$$N_{F-max} \neq N_{CES}, \quad (8c)$$

$$N_{F-max} \neq N_{PAR}. \quad (8d)$$

A (8a)–(8d) egyenletek újak az irodalomban, azok az előző cikkekben sem szerepelnek. Mivel a (8b) egyenlet szerint a szabadságfokok maximális száma megegyezik a független állapotváltozók számával, de a (8c)–(8d) egyenletek szerint a szabadságfokok maximális számának semmi köze se az egyensúlyi állapot jellemzőihez, se a kémiai potenciál értékét meghatározó paraméterekhez, ezért nyilvánvaló, hogy a szabadságfokot csak a független állapotváltozók listájából lehet kiválasztani, azaz a szabadságfok rövid definíciója: „azon független állapotváltozók száma, melyek értéke (általában bizonyos véges határok között) szabadon változtatható anélkül, hogy a rendszer egyensúlyi állapotában változás következne be”. Tehát a fenti 3. kérdésben megadott bizonytalan defi-

nícióban lévő „paraméter” szót lecseréltük a konkrét „független állapotváltozók száma” kifejezésre. Ez praktikusán a következőket jelenti:

- 1) Szabadságfok csak az egyik komponens átlagos móltörtje lehet a rendszerben, vagy az egyik nem koncentrációjellegű független állapotváltozó (vagy mindezek együtt), azaz csak az olyan szabadságfok interpretációk helyesek, melyek csak ezekkel a mennyiségekkel operálnak.
- 2) Szabadságfok nem lehet egyik komponens egyensúlyi móltörtje sem, egyik egyensúlyi fázisban sem, azaz minden olyan szabadságfok interpretáció hibás, ami ezekkel a mennyiségekkel operál (és sajnos van ilyen az irodalomban – lásd lent).

#### 5. Egy példa a szabadságfok hibás interpretációjára és annak új definíciója

Az *1. ábrán* egy eutektikus, kétalkotós ( $N_C = 2$ ) egyensúlyi fázisdiagramot mutatok be, és ennek egyik két-fázisú ( $N_P = 2$ ) tartományában (konkrétan a két szilárd oldat keverékében) fogom használni a fázisszabályt. Mivel az *1. ábra* konstans nyomáson érvényes, ezért  $N_{NC-ISV} = 1$  (= hőmérséklet). Most helyettesítsük be ezeket az értékeket a (2)–(8) egyenletekbe:

- A független állapotváltozók száma a (2) egyenlet szerint:  $N_{ISV} = 2 - 1 + 1 = 2$ , ami a hőmérséklet és a B komponens átlagos móltörtje a rendszerben; ezek a független állapotváltozók vannak felmérve az *1. ábra*  $x$  és  $y$  tengelyei mentén.
- Az egyensúlyi állapot jellemzőinek száma a (3) egyenlet szerint:  $N_{CES} = 2 \cdot 2 - 1 = 3$ , amelyek a B komponens egyensúlyi móltörtjei a két egyensúlyi fázisban és az egyik fázis egyensúlyi fázisaránya.
- A fázisegyensúly feltételeinek független egyenletei a (4) egyenlet szerint:  $N_{EQ-HE} = 2 \cdot (2 - 1) = 2$ , amely az A komponens kémiai potenciáljainak egyenlősége a két egyensúlyi fázisban, és a B komponensre érvényes hasonló egyenlet.
- A fent használt kémiai potenciál értékeket meghatározó független paraméterek száma az (5) egyenlet szerint:  $N_{PAR} = 2 \cdot (2 - 1) + 1 = 3$ , amelyek a B komponens egyensúlyi móltörtjei a két fázisban és a hőmérséklet.
- A rendszerben egymással egyensúlyt tartani képes fázisok maximális száma a (6b) egyenlet szerint:  $N_{P-max} = 2 + 1 = 3$ , amely az *1. ábrán* az eutektikus pontban látszik is (lásd az  $L + \alpha + \beta$  feliratot).
- A szabadságfokok száma a kérdéses pontban a (7b) egyenlet szerint:  $N_F = 2 + 1 - 2 = 1$ , amelyet a fentiek szerint a független állapot-

változók közül kell kiválasztani, tehát a mérnök tetszése szerint, ez vagy a hőmérséklet vagy a B komponens átlagos móltörtje a rendszerben (de semmiképpen sem a B komponens egyensúlyi móltörtje bármelyik fázisban); vegyük észre, hogy ugyanez az érték jön ki az (1b) egyenletből ( $N_F = 3 - 2 = 1$ ) és a (7a) egyenletből is ( $N_F = 3 - 2 = 1$ ).

- A szabadságfokok maximális száma a (8a) egyenlet szerint:  $N_{F-\max} = 2 + 1 - 1 = 2$ , amely a (8b) egyenlet szerint megegyezik a fenti kiszámolt  $N_{ISV} = 2$  értékkel, de a (8c)–(8d) egyenletek szerint nem egyezik meg se a fent kiszámolt  $N_{CES} = 3$ , se a fent kiszámolt  $N_{PAR} = 3$  értékkel.

Most lássuk, hogy hogyan interpretálja ugyanezt a pontot az *1. ábrán* a rendelkezésre álló irodalom (példaként lásd a nemzetközileg elismert [8] monográfiát). Abban ők is egyetértenek, hogy a szabadságfok ebben a pontban  $N_F = 1$ . Azonban interpretációjuk szerint azt úgy kell érteni, hogy csak a hőmérséklet értéke változtatható meg a mérnök által szabadon, de „a hőmérséklet függvényében a konóda le-fel csúszkál, és ezzel balra-jobbra csúszkálnak az egyensúlyi fázisok egyensúlyi összetételei is”. Szűk értelemben az utóbbi idézőjeles kijelentés igaz ugyan, csak sajnos semmi köze a fázisszabályhoz és a szabadságfokhoz. A hiba az, hogy a szerzők ezzel az interpretációval potenciális szabadságfoknak tekintik az egyensúlyi fázisok összetételeit is, pedig azok nem tartoznak a mérnök által szabadon megválasztható független állapotváltozók listájához. Van még egy hiba ebben az interpretációban: innen úgy tűnik, mintha maximum három szabadságfok lenne (a hőmérséklet és a két egyensúlyi fázis két egyensúlyi összetétele), de a fentiek szerint csak kettő van (a hőmérséklet és a B komponens átlagos összetétele a rendszerben).

Ennek (és a hasonló) hibás interpretációknak persze mélyebb oka van, amire a fenti 4. kérdésben kérdeztem rá: „a szabadságfok definíciójában vajon valóban elégséges-e az egyensúlyi állapot változását csak attól függővé tenni, hogy megváltozik-e az egyensúlyi fázisok száma és mibenléte?”. Ha a válasz igen, akkor a fenti hibás interpretációból nincs menekvés. Ha viszont örökké mindenben kételkedő tudósként megengedjük magunknak azt is (mint általában szinte mindent), hogy ezt a definíciót kiegészítsük, akkor a megoldás a következő: a szabadságfok definíciójában az egyensúlyi állapot akkor marad változatlan, ha változatlan marad az egyensúlyi fázisok számán és mibenlétén túl azok egyensúlyi fázisaránya is [3]. Kombinálva ezt az előző fejezet végén adott definíció-részlettel, a szabadságfok végső és teljes definíciója szerintem: „a szabadságfok azon független állapot-

változók száma, melyek értéke (általában bizonyos, véges határok között) szabadon változtatható anélkül, hogy a rendszer egyensúlyi állapotában változás következne be, azaz változás következne be az egyensúlyi fázisok számában, azok mibenlétében és azok egyensúlyi fázisarányában”. Ez a válaszom a fent fel-tett 3. és 4. számú kérdésekre.

Most lássuk, hogyan biztosítható az *1. ábrán* bemutatott pontban érvényes fázisarány konstans értéke a kétfázisú egyensúlyi tartományon belül. Ehhez írjuk újra a [2] cikkben bemutatott anyagmérleg egyenletet két fázisra ( $\alpha$  és  $\beta$ ) és a B komponensre!

$$x_B = y_\alpha \cdot x_{B(\alpha)} + y_\beta \cdot x_{B(\beta)}, \quad (9a)$$

ahol  $y_\alpha$  az  $\alpha$  fázis egyensúlyi fázisaránya,  $y_\beta$  a  $\beta$  fázis egyensúlyi fázisaránya,  $x_{B(\alpha)}$  a B komponens egyensúlyi móltörtje az  $\alpha$  fázisban, míg  $x_{B(\beta)}$  a B komponens egyensúlyi móltörtje a  $\beta$  fázisban. Vegyük észre, hogy két fázis fázisarányainak összege 1 kell legyen (mivel nincs harmadik fázis), ezért  $y_\alpha = 1 - y_\beta$ . Behelyettesítve ezt az egyenletet a (9a) egyenletbe:

$$x_B = (1 - y_\beta) \cdot x_{B(\alpha)} + y_\beta \cdot x_{B(\beta)}. \quad (9b)$$

A (9b) egyenletből az ismeretlen fázisarány kifejezhető:

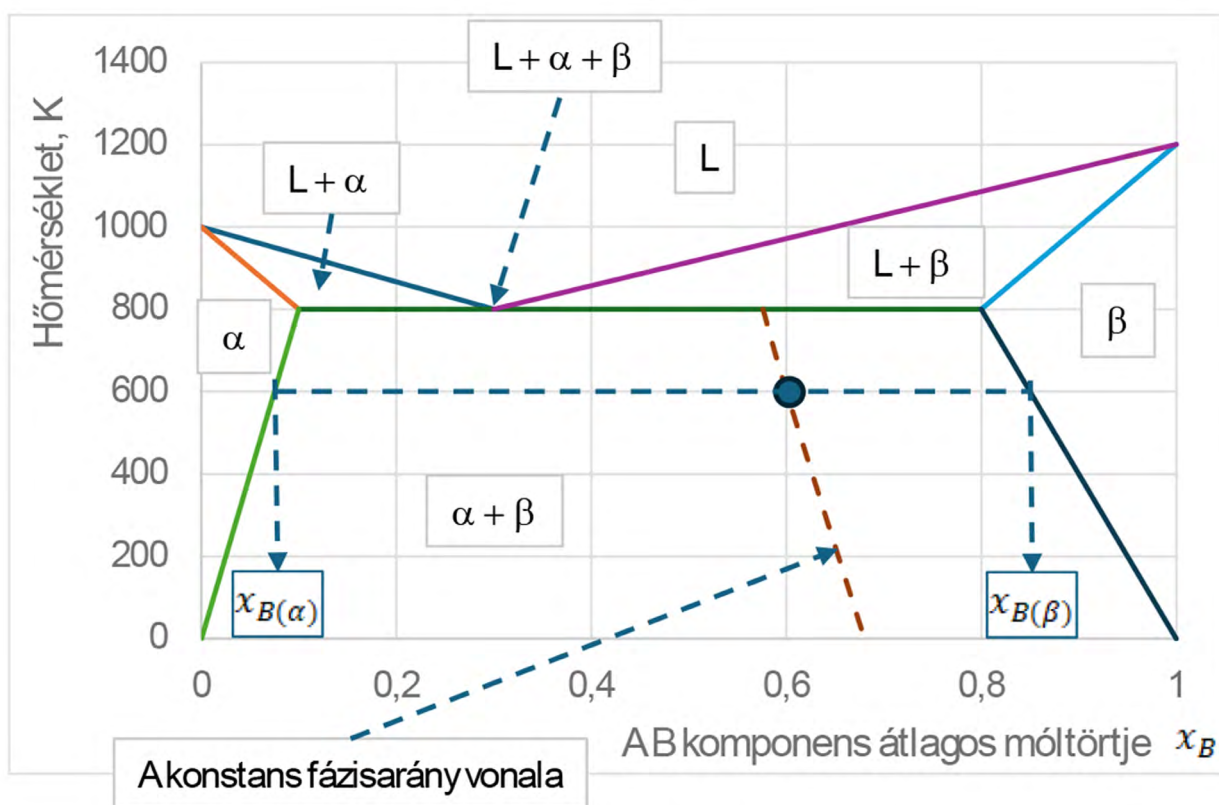
$$y_\beta = (x_B - x_{B(\alpha)}) / (x_{B(\beta)} - x_{B(\alpha)}). \quad (9c)$$

A (9c) egyenlet közismert az irodalomban, bár általában mechanikai analógián keresztül „vezetik le”, de az anyagtudományi képletek mechanikai analógiák nélkül is levezethetőek, sőt, szerintem minden anyagtudományi képletet meg kell tisztelni azzal, hogy anyagtudományi levezetést helyezünk mögéjük. Használjuk a (9c) egyenletet az *1. ábrán* látható pontra. Ehhez olvassuk le az *1. ábráról* a három móltört értékeit:  $x_B = 0,600$ ,  $x_{B(\alpha)} = 0,0727$ ,  $x_{B(\beta)} = 0,849$ . Behelyettesítve ezeket az értékeket a (9c) egyenletbe:  $y_\beta = 0,680$  eredményt kapunk, ahonnan az  $y_\alpha = 1 - y_\beta = 1 - 0,680 = 0,320$  eredmény is következik. Sőt, felhasználva azt, hogy csak két komponensünk van, a másik komponens két egyensúlyi móltörtje is kiszámítható az előző értékekből:  $x_{A(\alpha)} = 1 - x_{B(\alpha)} = 1 - 0,0727 = 0,9273$  és  $x_{A(\beta)} = 1 - x_{B(\beta)} = 1 - 0,849 = 0,151$ . Megjegyzem, hogy a (3) egyenletből kiszámolt  $N_{CES} = 3$  értékhez tartozó, az egyensúlyi állapotot jellemző három, egymástól független ismeretlen a következő:  $x_{B(\alpha)} = 0,0727$ ,  $x_{B(\beta)} = 0,849$  és  $y_\beta = 0,680$ , mely értékek pl. az *1. ábrán* bemutatott egyensúlyi fázisdiagramról a fent bemutatott módszerrel határozhatóak meg. Megjegyzem azt is, hogy a fent szintén kiszámolt  $x_{A(\alpha)} = 0,9273$ ,  $x_{A(\beta)} = 0,151$  és  $y_\alpha = 0,320$  értékek nem függetlenek, hanem az előző háromból következnek, azaz függő mennyiségek (persze, hogy a hat ismeretlennél melyik hármatot tekinti ismeretlennek, azt a mérnök szabadon eldönt-

heti, de csak úgy, hogy döntésében szerepeljen két összetétel és egy fázisarány).

Most használjuk fel a (9b) egyenletet arra, hogy belőle meghatározzuk azt az átlagos B móltörtöt, mely mentén a hőmérséklet függvényében konstans,  $y_\beta = 0,680$  fázisarányt kapunk! Ez azért lehetséges, mert az  $x_{B(\alpha)}$  és  $x_{B(\beta)}$  mennyiségek hőmérsékletfüggőek, amelyek egyébként Gibbs heterogén egyensúlyfeltételeiből adódnak (a kémiai potenciálok egyenlősége ugyanarra a komponensre különböző fázisokban, lásd fent). Leolvassa tehát az 1. ábráról a különböző hőmérsékletekhez tartozó  $x_{B(\alpha)}$  és  $x_{B(\beta)}$  értékeket és behelyettesítve azokat a konstans  $y_\beta = 0,680$  értékkel együtt a (9b) egyenletbe, megkapjuk a „konstans fázisarány vonalát”, amelyet az 1. ábrán a nem vízszintes, szaggatott vonallal mutatnak be. E vonal általánosan kétféleképpen írható fel:  $x_B = f(T)$  vagy  $T = f(x_B)$ , ahol  $T$  és  $x_B$  a két független állapotváltozó az 1. ábrán.

Akkor végre lássuk, hogy a fentiek ismeretében hogyan kell helyesen értelmezni azt az eredményt, hogy egyrészt az 1. ábra „ $\alpha + \beta$ ” feliratú kétfázisú tartományában a fázisszabály szerint  $N_F = 1$ , másrészt a rendszerben  $N_{ISV} = 2$  (ami  $T$  és  $x_B$ ), harmadrészt szerintem (lásd fent) „a szabadságfok azon független állapotváltozók száma, melyek értéke (általában bizonyos véges határok között) szabadon változtatható anélkül, hogy a rendszer egyensúlyi állapotában változás következne be, azaz változás következne be az egyensúlyi fázisok számában, azok mibenlétében és azok egyensúlyi fázisarányában”. Innen következik az, hogy a mérnök szabadon kiválaszthatja a két független állapotváltozó közül ( $T$  vagy  $x_B$ ), hogy melyiket akarja szabadságfoknak tekinteni, így a másik értékét óhatatlanul a természettörvények fogják meghatározni, ha a mérnök ugyanabban az egyensúlyi állapotban akar maradni. Válasszuk elsőként a hőmérsékletet, mint szabadságfokot. Az 1. ábra szerint a hőmérséklet



**1. ábra.** Egy A–B kétalkotós eutektikus egyensúlyi fázisdiagram sematikusan, konstans nyomáson. Rövidítések: „L” = liquid = folyékony oldat, az egyfázisú folyékony oldatfázis egyensúlyi tartományát jelöli; „ $\alpha$ ” = az A komponensben gazdag, egyfázisú szilárd oldatfázis egyensúlyi tartományát jelöli; „ $\beta$ ” = a B komponensben gazdag, egyfázisú szilárd oldatfázis egyensúlyi tartományát jelöli; „L +  $\alpha$ ” a kétfázisú (folyékony oldatfázis + A-ban gazdag szilárd oldatfázis) keverékének egyensúlyi tartományát jelöli; „L +  $\beta$ ” a kétfázisú (folyékony oldatfázis + B-ben gazdag szilárd oldatfázis) keverékének egyensúlyi tartományát jelöli; „ $\alpha + \beta$ ” = a kétfázisú (A-ban gazdag szilárd oldatfázis + B-ben gazdag szilárd oldatfázis) keverékének egyensúlyi tartományát jelöli; „L +  $\alpha + \beta$ ” a három fázis (folyékony oldatfázis + A-ban gazdag szilárd oldatfázis + B-ben gazdag szilárd oldatfázis) keverékének egyensúlyi, „eutektikus”-nak nevezett pontját jelöli. A vízszintes szaggatott vonal az „ $\alpha + \beta$ ” tartományban lévő ponton át húzott konóda, aminek metszéspontja a két szolvusz görbével megadja a két szilárd oldatfázis egyensúlyi móltörtjeit ( $x_{B(\alpha)}$  és  $x_{B(\beta)}$ ). A nem vízszintes szaggatott vonal a konstans fázisarány vonala, amely mentén a fázisarányok megegyeznek azzal az értékkel, ami a jelölt pontban érvényes

értéke szabadon megváltoztatható a 0 K és az eutektikus hőmérséklet közötti intervallumban anélkül, hogy a rendszer egyensúlyi állapotában változás állna be, de csak akkor, ha  $x_B$  értékét a fent talált  $x_B = f(T)$  függvény szerint igazítjuk a szabadon választott hőmérsékletértékhez, ami a természettörvényekből jött ki, és ami azt biztosítja, hogy az egyensúlyi fázisok fázisarányai változatlanok maradjanak (lásd a nem vízszintes szaggatott vonalat az 1. ábrán). Válasszuk másodjára a B komponens átlagos móltörtjét a rendszerben, mint szabadságfokot. Az 1. ábra szerint ennek értéke szabadon megváltoztatható a 0,58 ... 0,65 tartományban anélkül, hogy a rendszer egyensúlyi állapotában változás állna be, de csak akkor, ha  $T$  értékét a fent talált  $T = f(x_B)$  függvény szerint igazítjuk a szabadon megválasztott  $x_B$  értékhez, ami a természettörvényekből jött ki, és ami azt biztosítja, hogy az egyensúlyi fázisok fázisarányai változatlanok maradjanak (lásd a nem vízszintes szaggatott vonalat az 1. ábrán). Mint a [3] cikkemben több példán bemutattam, a szabadságfok általam javított definíciója minden esetben működik, és nem okoz újabb ellentmondást.

## 6. A módosított fázisszabály a fázisdiagram speciális pontjaiban

Ritkán, de előfordulnak olyan esetek, amikor az egymással egyensúlyt tartó fázisok összetételei megegyeznek, azaz pl. egy kétkomponensű és kétfázisú esetre előfordulhat, hogy  $x_{B(\alpha)} = x_{B(\beta)}$ . Ilyen pl. az azeotrópos pont, vagy a kongruensen olvadó vegyületek olvadáspontja. Jelöljük  $Z$ -vel az  $x_{B(\alpha)} = x_{B(\beta)}$  típusú, egymástól független feltételek darabszámát (egy binér rendszer egy speciális pontjában  $Z = 1$ )! Kezdjük azzal, hogy ez a speciális feltétel kizárólag a fázisdiagram speciális pontjában igaz, de ugyanazon fázisdiagram összes többi pontjában nem! Tehát a speciális pontot tartalmazó fázisdiagram összes pontjára, a speciális pontot leszámítva a fent levezetett (6b), (7b) egyenletek érvényesek. Most vezessük le a speciális pontban érvényes egyenletet!

Kezdjük azzal, hogy az  $x_{B(\alpha)} = x_{B(\beta)}$  típusú egyenlőségek nem változtatják meg a (4) egyenletet, azaz a heterogén egyensúly feltételeként felírható független egyenletek száma változatlan marad. Az egyetlen dolog, amit az  $x_{B(\alpha)} = x_{B(\beta)}$  típusú egyenlőségek lecsökkentenek, az a (4) egyenlet mögött szereplő kémiai potenciálokat meghatározó független paraméterek száma, hiszen ebben az esetben  $x_{B(\alpha)}$  és  $x_{B(\beta)}$  értékei már nem lesznek függetlenek egymástól. Ezért erre az esetre az (5) egyenlet a következőképpen módosul:

$$N_{\text{PAR}}^* = N_P \cdot (N_C - 1) + N_{\text{NC-ISV}} - Z, \quad (10a)$$

ahol a felső csillag olyan mennyiségeket jelöl, melyek csak azokban a pontokban igazak, melyekben legalább egy  $x_{B(\alpha)} = x_{B(\beta)}$  típusú egyenlőség érvényes. Most

elvileg be lehetne helyettesíteni a (4, 10a) egyenleteket a fent bemutatott  $N_{\text{EQ-HE}} = N_{\text{PAR}}$  egyenlőségbe, és innen ki lehetne fejezni a maximális fázisszám korigált egyenletét. Ennek azonban azért nincs értelme, mert a maximális fázisszám a teljes fázisdiagramot jellemzi, míg ebben a fejezetben csak a speciális pontra vonatkozó korrekciókra vezetnek le egyenleteket.

A (7a) egyenletbe ( $N_F = N_{\text{PAR}} - N_{\text{EQ-HE}}$ ) azonban van értelme behelyettesíteni a (4), (10a) egyenleteket, és ekkor a szabadságfok korigált képlete:

$$N_F^* = N_C + N_{\text{NC-ISV}} - N_P - Z. \quad (10b)$$

A (10b) egyenlet az a korigált egyenlet, ami a fenti 2. kérdésre adja meg a választ. Lássuk, hogyan működik a (10b) egyenlet egy kétkomponensű ( $N_C = 2$ ) rendszer fázisdiagramjának azeotróp vagy kongruens olvadáspontjában, amikor két fázis van egyensúlyban egymással ( $N_P = 2$ ), de közöttük egy  $x_{B(\alpha)} = x_{B(\beta)}$  típusú egyenlőség érvényes ( $Z = 1$ ) és a nyomás konstans értékű ( $N_{\text{NC-ISV}} = 1$ , ami a hőmérséklet). Behelyettesítve ezeket az értékeket a (10b) egyenletbe:  $N_F^* = 2 + 1 - 2 - 1 = 0$ . Tehát a rendszer nonvariáns, azaz egyik független állapotváltozó (se  $T$ , se  $x_B$ ) értéke sem változtatható meg anélkül, hogy a rendszerben minőségi változás ne állna be. Ez összhangban van azzal, hogy az irodalom szerint az azeotrópos és a kongruens olvadáspontok a binér fázisdiagramokon valamilyen speciális hőmérséklet és átlagos összetétel pontokban jelennek meg, azaz nincs mérnöki szabadságfok ezek megválasztásában.

## 7. A természettörvények által determinált egyensúlyi fázisarányok maximális száma

Az előző cikkben [2] bemutattam, hogy a rendelkezésre álló heterogén egyensúlyt leíró egyenletek és az anyagmérleg egyenletek számainak összege megegyezik az ismeretlenek számának összegével, amelyek az egyensúlyi fázisösszetételek és egyensúlyi fázisarányok. Az anyagmérleg egyenletek (lásd például a (9a) egyenletet) tartalmazzák mind az egyensúlyi móltörtöket, mind az egyensúlyi fázisarányokat, tehát ezek az egyenletek alkalmasak mindkét típusú ismeretlen kiszámítására. Ugyanakkor a heterogén egyensúlyt leíró egyenletek (egy komponens kémiai potenciálja minden fázisban azonos kell, hogy legyen), csak a fázisok egyensúlyi koncentrációját tartalmazzák, ezért ezek az egyenletek nem alkalmasak arra, hogy belőlük az egyensúlyi fázisarányokat kiszámoljuk. Ezért állítottuk az előző cikkben azt, hogy  $N_P > N_C$  esetben nem minden egyensúlyi fázisarány határozható meg. Most lássuk, hogy hány fázisra determinált a természettörvények által a fázisarányok értéke, jelöljük ezt az értéket  $N_{P-\text{max}}^{**}$  jellel. Ehhez tudni kell, hogy az anyagmérlegből valójában csak  $N_{P-\text{max}}^{**} - 1$  fázisarány meghatározására van szükség, mert az utol-

só fázis fázisaránya következik az 1 mínusz a többi összege mérlegegyenletből. Tudni kell azt is, hogy a (9a) típusú független anyagmérleg egyenletek száma  $N_C - 1$ , hiszen ilyen egyenlet minden komponensre felírható, de az utolsó komponensre felírt ilyen egyenlet már nem hordoz független információt. Tehát  $N_C - 1$  egyenlet áll rendelkezésre ahhoz, hogy belőle  $N_{P-\max}^{**} - 1$  ismeretlen fázisarányt kifejezzünk. E két mennyiség egyenlőségéből:

$$N_{P-\max}^{**} = N_C. \quad (11)$$

A (11) egyenlet szerint tehát azon fázisok maximális száma, melyeknek egyensúlyi fázisaránya a természettörvények által determinált, egyenlő a rendszerben lévő független komponensek számával; ez a válaszom a fenti 5. kérdésre. Most vessük össze a (11) egyenletet a (6b) egyenlettel ( $N_{P-\max} = N_C + N_{NC-ISO}$ ). Innen az látszik, hogy két eset van:

- Ha  $N_{NC-ISO} = 0$ , akkor  $N_{P-\max}^{**} = N_{P-\max}$ , azaz, ha minden nem koncentrációjellegű állapotváltozó értékét lefixáltuk egy fázisdiagramon, akkor az azon előforduló összes fázis fázisaránya determinált, azaz kiszámítható a természettörvények által (bár ez nem jelenti azt, hogy ezek az értékek is olvashatóak minden fázisdiagram metszetről),
- Ha  $N_{NC-ISO} > 0$ , akkor  $N_{P-\max}^{**} < N_{P-\max}$ , azaz, ha legalább egy nem koncentrációjellegű állapotváltozó értékét változónak tekintjük egy fázisdiagramon, akkor az azon előforduló fázisok csak egy részének fázisaránya determinált, azaz számítható ki a természettörvények által. Ebben az esetben a mérnöknek támadt  $N_P - N_C$  darab újabb, speciális szabadságfoka, avagy szabadon megváltoztathatja  $N_P - N_C$  fázis fázisarányát a többfázisú rendszer entalpiájának vagy térfogatának beállításával.

## 8. Mi történik akkor, ha egyes komponensek átlagos móltörtje függő mennyiség?

A sokkomponensű fázisdiagramok ábrázolása nehézségekbe ütközik, hiszen a (2) egyenlet értelmében ( $N_{ISO} = N_C - 1 + N_{NC-ISO}$ ) pl. egy négykomponensű ( $N_C = 4$ ) rendszerben még akkor is három független állapotváltozónk van, ha minden nem koncentrációjellegű állapotváltozót konstans értékűnek tekintünk ( $N_{NC-ISO} = 0$ ), hiszen ekkor  $N_{ISO} = 4 - 1 + 0 = 3$ . Ez azt jelenti, hogy a fázisdiagramnak minimum 3 tengelyt kell tartalmaznia, márpedig, ha egy kétdimenziós papíron bonyolult háromdimenziós ábrát rajzolunk, az lehet, hogy szép, de tudományosan értékelhetetlen, mivel a vonalak átlapolódnak rajta. Ezért általában egy vagy több komponens átlagos móltörtjére valamilyen matematikai feltételt kényszerítünk rá, mint pl.:  $x_C = 0,2$  vagy  $x_A/x_D = 2$  stb. Az ilyen koncentrációs kényszerek számát jelöljük  $Z_C$ -vel. Ekkor a (2) egyen-

let erre az esetre korrigált változata:

$$N_{ISO}^{***} = N_C - 1 + N_{NC-ISO} - Z_C. \quad (12a)$$

Ha például a fenti példában  $Z_C = 1$ , akkor a (12a) egyenlet szerint  $N_{ISO}^{***} = 4 - 1 + 0 - 1 = 2$ , azaz a fázisdiagram-metszet két tengellyel ábrázolható. Hasonló a helyzet a háromkomponensű ( $N_C = 3$ ) esetben, amikor a nyomást ugyan konstans értéken tartjuk, de a hőmérsékletet változóként kezeljük, ezért  $N_{NC-ISO} = 1$ . Ekkor a (2) egyenlet szerint  $N_{ISO} = 3 - 1 + 1 = 3$ , és ekkor megint háromdimenziós diagramra lenne szükség. Ha ekkor nem a teljes fázisdiagramot, hanem annak csak például az  $x_C = 0,2$  metszetét akarjuk ábrázolni, akkor  $Z_C = 1$ , és ekkor a (12a) egyenlet szerint  $N_{ISO}^{***} = 3 - 1 + 1 - 1 = 2$ , azaz a fázisdiagram-metszet két tengellyel is ábrázolható, ami jellemzően  $x_B$  és  $T$  (ekkor  $x_A = 1 - x_B - 0,2$ ).

Felmerül a kérdés, hogyan kell ezekben az esetekben a fázisdiagram-metszeteket a fázisszabály szempontjából analizálni. Érdekes módon ekkor se a (4), se az (5) egyenletekben nem lesz változás, így a (6b), (7b) egyenletek is változatlanok maradnak, tehát első közelítésben állíthatjuk, hogy semmilyen változás nincs. Van azonban itt egy belső ellentmondás. Abban az esetben ugyanis, ha  $Z_C > 0$ , akkor a (8a), (12) egyenletek összehasonlításából azt kapjuk, hogy:

$$N_{F-\max} > N_{ISO}^*. \quad (12b)$$

Ekkor tehát az a probléma lép fel, hogy nem minden szabadságfokra jut független állapotváltozó, márpedig fent úgy találtuk, hogy a szabadságfokok csak a független állapotváltozók listájából választhatóak ki. Ennek a látszólagos ellentmondásnak egyszerű a feloldása: ez az eset azt jelenti, hogy pl. az  $N_P = 1$  eset (amihez az  $N_{F-\max}$  érték tartozik) nemcsak a rendszerre fent rákényszerített  $x_C = 0,2$  esetben érvényes, hanem egyéb  $x_C$  értékek mellett is, azaz ekkor  $x_C$  szabadon választható értékével megnő a szabadságfokok száma, még akkor is, ha ezek az értékek az adott fázisdiagram-metszeten nem látszanak.

## 9. Következtetések

Ebben a cikkben újragondoltam Gibbs klasszikus fázisszabályát és a szabadságfok általában használt, túl általános definícióját, és a következő hat új megállapításra jutottam:

- Egy rendszerben egymással egyensúlyt tartani maximum annyi fázis tud, amennyi a komponensek számának és a nem koncentrációjellegű független állapotváltozóknak (pl. nyomás, hőmérséklet, de lehet más is) az összege:  $N_{P-\max} = N_C + N_{NC-ISO}$ , ami az általánosított fázisszabály első egyenlete.
- A szabadságfok az így meghatározott maximá-

lis fázisszám mínusz a rendszerben jelenlévő fázisok száma ( $N_F \equiv N_{P-\max} - N_P$ ), vagy a kémiai potenciálokot determináló paraméterek száma mínusz a heterogén egyensúlyt biztosító egyenletek száma ( $N_F \equiv N_{\text{PAR}} - N_{\text{EQ-HE}}$ ) egyenletekkel definiálható, innen:  $N_F = N_C + N_{\text{NC-ISV}} - N_P$ , ami az általános fázisszabály második egyenlete.

- A szabadságfok azon független állapotváltozók számával egyenlő, melyek (legalábbis egy véges értéktartományon belül) szabadon változtathatók meg anélkül, hogy megváltozna a rendszer egyensúlyi állapota, azaz megváltozna az egyensúlyi fázisok száma, azok mibenléte és egyensúlyi fázisaránya;
- Ha a fázisdiagram egy speciális pontjában két fázis összetétele megegyezik (ami általában nem jellemző), akkor a szabadságfok értékét ebben (és csak ebben) a speciális pontban le kell csökkenteni ezen független egyezések számával, azaz  $N_{\text{PAR}}^* = N_P \cdot (N_C - 1) + N_{\text{NC-ISV}} - Z$ ; így lesznek a kétkomponensű fázisdiagramokon az azeotrópos és kongruens olvadáspontok nonvariánsak.
- Egy rendszerben az elméletileg meghatározható egyensúlyi fázisarányok száma a komponensek számával egyenlő, azaz  $N_{P-\max}^{**} = N_C$ ; ha több fázis van jelen, akkor a többi fázis fázisarányát a mérnök szabadon beállíthatja a rendszer entalpiáján és/vagy térfogatán keresztül.
- Ha a komponensek rendszerre vonatkozó átlagos koncentrációira matematikai szabályokat kényszeríték azért, hogy a többkomponensű fázisdiagramok metszetét kétdimenziós fázisdiagram-metszeten tudjam bemutatni, ez se a maximális fázisszámot, se a szabadságfokok számát nem változtatja meg; ekkor azonban a maximális szabadságfok nagyobb lesz, mint a független állapotváltozók száma, de ez csak azt jelenti, hogy az adott egyfázisú koncentráció-tartomány (ami a maximális szabadságfokhoz tartozik) szélesebb, mint ami az adott fázisdiagram-metszeten látszik.

**Nyilatkozat:** a cikk megírásához az automatikus helyesírás-ellenőrzésén túl nem használtam semmilyen MI (mesterséges intelligencia) segítségét, sőt, természetes intelligenciát is csak annyiban vettem igénybe, hogy odafigyeltem hallgatóim értetlenkedésére, amikor nekik anno a klasszikus fázisszabályt tanítottam (az utóbbi években már az itt leírt korrigáltat tanítom). Házi feladat a mesterséges intelligenciát imádó kollégáim számára: tegyék fel bármely MI-szoftvernek a fenti hat kérdést, és a válaszokat hasonlítsák össze az én válaszaimmal. Egy dolog persze biztos:

a mesterséges intelligencia sokkal gyorsabban fog az irodalomban félig hibás válaszokat találni, mint amennyi időmbe nekem került a szerintem helyes válaszok megtalálása. Ezért van még értelme annak, hogy ha nyugdíjasan lelassulva is, de még mindig új válaszokat keresek. A mesterséges intelligencia ugyanis a valóságban nem intelligens: csak nálunk sokkal gyorsabban keres az interneten vagy bármi más adathalmazban. Gondolkodni és ezért új gondolatokat létrehozni azonban nem képes. Én még igen (vagy legalábbis ezzel áltatom magam).

## IRODALOM

- [1] Gibbs J. W.: On Equilibrium of Heterogeneous Substances. Transactions of Connecticut Academy III (1875) 108-248 és III (1878) 343-524. Lásd még: "The Collected Works of J Willard Gibbs in 2 volumes. Volume I. Thermodynamics. Longmans, Green and Co, NY - London-Toronto (1928), illetve "J.W.Gibbs: Termodinamicheskiie raboti", ed. by V.K.Semenchenko, Moskva, Gosizdat Tekhniko-Teoreticheskoi Literaturi (1950).
- [2] Kaptay Gy. 150 éve jelent meg J. W. Gibbs főműve a heterogén anyagok egyensúlyáról, amelynek alapja R. Clausius 160 éve megjelent mechanikai hőelmélete és az általa bevezetett entrópia fogalma. Bányászati és Kohászati Lapok, 157 (2024-IV) 1–12. és Kaptay Gy.: J. W. Gibbs „A heterogén anyagok egyensúlyáról” című művének kivonata a megjelenés 150. évfordulójára Bányászati és Kohászati Lapok, 158 (2025-IV) 2–16. <https://doi.org/10.63457/BKL.158.2025.4.1>
- [3] G. Kaptay. The generalized phase rule, the extended definition of the degree of freedom, the component rule and the seven independent non-compositional state variables: to the 150th anniversary of the phase rule of Gibbs. Materials 17 (2024) 6048. <https://doi.org/10.3390/ma17246048>
- [4] L. Tisza. The thermodynamics of phase equilibrium. Ann. Phys. 13 (1961) 1–92. [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(61\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0003-4916(61)90027-6)
- [5] L. Kaufman, H. Bernstein. Computer Calculation of Phase Diagrams (with Special Reference to Refractory Metals); Academic Press: New York, NY, USA, 1970.
- [6] E.E. Daub. Gibbs phase rule: A centenary retrospect. J. Chem. Educ. 53 (1976) 747. <https://doi.org/10.1021/ed053p747>
- [7] Berecz E. Fizikai Kémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 1988.
- [8] D.A. Porter, K.E. Easterling. Phase Transformations in Metals and Alloys, 2nd ed.; Chapman Hall: Northampton County, PA, USA, 1992. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3051-4>
- [9] M. Hillert. Gibbs' phase rule applied to phase diagrams and transformations. J. Phase Equilibria Diffus. 14 (1993) 418–424. <https://doi.org/10.1007/BF02671959>
- [10] Z.K. Liu, J. Agren. Thermodynamics of Constrained and Unconstrained Equilibrium Systems and Their Phase Rules. J. Phase Equilibria Diffus. 16 (1995)

- 30–35. <https://doi.org/10.1007/BF02646246>
- [11] G. Gutiérrez. Gibbs phase rule revisited. *Theor. Math. Phys.* 108 (1996) 1222–1224. <https://doi.org/10.1007/BF02070248>
- [12] W.B. Jensen. Generalizing the Phase Rule. *J. Chem. Ed.* 78 (2001) 1369–1370. <https://doi.org/10.1021/ed078p1369>
- [13] F. Corni, M. Michellini. The Gibbs phase rule: An experimental path for its recognition and application. *Eur. J. Phys.* 27 (2006) 793. <https://doi.org/10.1088/0143-0807/27/4/011>
- [14] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman. *Computational Thermodynamics the Calphad Method*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2007. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511804137>
- [15] S.L. Chen, R. Schmid-Fetzer, K.C. Chou, Y.A. Chang, W.A. Oates. A note on the application of the phase rule. *Int. J. Mater. Res.* 99 (2008) 1210–1212. <https://doi.org/10.3139/146.101754>
- [16] M. Hillert. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations Their Thermodynamic Basis*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2008. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511812781>
- [17] M. Zhao, L. Song, X. Fan. *The Boundary Theory of Phase Diagrams and Its Application*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2009. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-02940-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-02940-0_2)
- [18] A. Roósz. *Fémtan I. Miskolci Egyetem*, 2011.
- [19] G. Kaptay. *Anyagegyensúlyok. Miskolci Egyetem*, 2011.
- [20] R. Ravi. Toward a unified framework for interpreting the phase rule. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 13853–13861. <https://doi.org/10.1021/ie301417n>
- [21] Z.K. Liu, Y. Wang. *Computational Thermodynamics of Materials*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2016. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139018265>
- [22] D.R. Gaskell, D.E. Laughlin. *Introduction to the Thermodynamics of Materials*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2017.
- [23] D. Janakiraman. The Gibbs Phase Rule: What Happens When Some Phases Lack Some Components? *J. Chem. Educ.* 95 (2018) 2086–2088. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00377>
- [24] D.A. Dias, F.W.S. Lima, J.A. Plascak. Generalized Gibbs Phase Rule and Multicriticality Applied to Magnetic Systems. *Entropy* 24 (2022) 63. <https://doi.org/10.3390/e24010063>
- [25] Y. Du, R. Schmid-Fetzer, J. Wang, S.H. Liu, J.C. Wang, Z.P. Jin. *Computational Design of Engineering Materials: Fundamentals and Case Studies*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2023. <https://doi.org/10.1017/9781108643764>
- [26] D.V. Malakhov, A.A. DeBoer. Thermodynamic Aspects of Powder-Pack Boronizing. *J. Phase Equilibria Diffus.* 45 (2024) 367–383. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01081-3>
- [27] V. Gueskine, P. Dingh, R. Crispin, M. Vagin. Overcoming dichotomy between surface and bulk of electrode: Conducting polymers. *Curr Opin Electrochem* 51 (2025) 101691. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2025.101691>
- [28] P.U. Kelkar, M. Kaboolian, C.A. Atherton, E.R. Williams, S. Lindberg, K.A. Erk. Effects of additives on the rheology and phase behavior of lamellar-structured concentrated surfactant solutions. *Soft Matter* 21 (2025) 6735. <https://doi.org/10.1039/D5SM00597C>
- [29] I. Davydov, V. Lubchenko. Poly-liquid behaviors of self-associating fluids and mesoscopic aggregation in liquid solutions. *J Chem Phys* 163 (2025) 094502. <https://doi.org/10.1063/5.0285298>
- [30] R.J. Pelka, E.A. Ekiert. Study of the System of Two Parallel Reactions-Carburization of Nanocrystalline Iron and Formation of a Carbon Deposit. *Crystals* 15 (2025) 823. <https://doi.org/10.3390/cryst15090823>
- [31] L. Sun, J. Ye, J. Qiu, C. Liu. Phase equilibrium relationship of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> slag system at 1300-1500 C. *Metals* (2025). <https://doi.org/10.3390/met15111209>
- [32] M.L. Naumenko. *Alumínium és 3d átmeneti fémek alkotta nagyentrópiájú ötvözetek és boridok vizsgálata (ukrán nyelven)*. Kijevi Műszaki Egyetem, 2025.
- [33] G. Kaptay. The Extension of the Phase Rule to Nano-Systems and on the Quaternary Point in One-Component Nano Phase Diagrams. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10 (2010) 8164–8170. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.3047>

# Az ESTPHAD koncepció\*

## II. rész: Ternér izomorf egyensúlyi fázisdiagram

KÖRÖSY GERGELY<sup>1,#</sup>, ROÓSZ ANDRÁS<sup>1,2,@</sup> , MENDE TAMÁS<sup>1,&</sup> 

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

<sup>2</sup>HUN-REN TKI, Anyagtudományi Kutatócsoport, 3515 Miskolc, Egyetemváros

@E-mail: andras.roosz@uni-miskolc.hu; #E-mail: valaki121@gmail.com; &E-mail: tamas.mende@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 II: Ternary Isomorphous Equilibrium Phase Diagram Phase Diagrams

Gergely Körösy, András Roósz, Tamás Mende

Metals 2025, 15, 803.

<https://doi.org/10.3390/met15070803>

Egy korábbi cikkben bemutattunk egy eljárást a kétalkotós (binér) egyensúlyi fázisdiagramok likvidusz- és szoliduszvonalainak kiszámítására. Jelen cikkben a termodinamikai alapokat megtartva a módszert továbbfejlesztettük a háromalkotós (ternér) fázisdiagramok likvidusz és szolidusz felületeinek közelítő számítására. Megmutatjuk, hogy az eljárás hierarchikus felépítésű, a felületek számítására használt függvények tartalmazzák a kétalkotós diagramoknál kapott függvényeket. A módszer alkalmazhatóságát az Ag–Au–Pd izomorf háromalkotós egyensúlyi fázisdiagram likvidusz- és szoliduszfelületeinek kiszámításával ellenőrizzük. A kidolgozott négy szintű eljárás egyes szintjeinek alkalmazása a rendelkezésre álló adatoktól és a céltól függ. Kimutattuk, hogy az ötvözet tiszta alap eleméhez közeli koncentrációtartomány esetén a háromalkotós egyensúlyi fázisdiagram likvidusz- és szoliduszfelületei néhány K hibával kiszámíthatók a kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramok likvidusz- és szoliduszfüggvényeiből. Az egyensúlyi fázisdiagramok grafikus formában voltak elérhetőek, így a diagramok digitalizálásával nyert adatokat használtuk fel a számításokhoz. A függvények deriválásával meghatározhatók a felületek meredekségei, és bemutatjuk a megoszlási hányadosok kiszámítására kidolgozott becslő módszert is.

**Kulcsszavak:** két- és háromalkotós izomorf egyensúlyi fázisdiagram, likvidusz, szolidusz, likvidusz- és szoliduszmeredekségek, megoszlási hányadosok

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

## 1. Bevezetés

Az öntödei gyakorlatban (formaöntés, folyamatos acél-, alumínium- és rézötvözetek öntése) a végeelemes szimulációs szoftverek egyre fontosabb szerepet játszanak a technológiák tervezésében (pl. MAGMA, Inspire Cast, ProCast stb.). Még egyszerű esetekben is az öntvényt több ezer véges elemre osztják, a szilárd fázis hányadának, a hőmérsékletnek és sok esetben az olvadék áramlásának a kiszámítása egy-egy idő lépésben is viszonylag hosszú CPU-időt igényel, és az időlépések száma is nagyon nagy lehet (sok ezer, esetleg tízezer). A számítások elvégzéséhez ismerni kell a fázisok egyensúlyi koncentrációit adott hőmérsékleten, illetve az adott koncentrációkhoz tartozó egyensúlyi hőmérsékletet. A legpontosabb eljárás egy CALPHAD típusú szoftver szubrutinként történő használata a koncentrációk és/vagy a hőmérséklet kiszámításához [1, 2]. Ez az eljárás akkor alkalmazható, ha az adott egyensúlyi fázisdiagram kiszámításához szükséges adatok szerepelnek az adatbázisban (valaki már kiszámolta ezeket). A legújabb munkák szerzői a termodinamikai adatok CALPHAD számítását használták [3–10], de több szerző is megállapította, hogy ez a módszer nem túl hatékony, mert különösen a három- vagy többalkotós ötvözetek esetében a CALPHAD típusú számításokhoz szükséges idő nagyon hosszú, és az egyes végeelemek koncentrációit egy időlépésben többször kell kiszámítani, iterálni kell [4, 11–13]. Ráadásul számos esetben a szükséges egyensúlyi fázisdiagramok csak grafikus formában állnak rendelkezésre.

A probléma megoldása egy hőmérséklet-koncentráció-adatbázis (map) elkészítése CALPHAD típusú szoftverrel, vagy a grafikus diagram digitalizálása. Ha valaki közvetlenül szeretné használni az adatbázist, akkor a megfelelő számítási pontosság érdekében létre kell hoznia egy nagy adatbázist, amely igen sok adatot tartalmaz, (pl. minden ötvözőelemet 0,00001%-os felbontásban), amelynek mérete meghaladhatja a számítógép memóriájának méretét. Kétféleképpen lehet csökkenteni az adatbázis felbontását, majd méretét:

i) A szükséges adatbázis elkészítése csökkentett felbontással (likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet a koncentrációk függvényében,  $T(X_B, X_C)$ ) és a megfelelő hőmérséklet megtalálása iterációval [11, 12] (adatbázis (mapping) módszer);

ii) Az adatbázis adatainak felhasználásával regresszióval  $T(X_B, X_C)$  függvény létre hozásával [13–16].

A [14]-ben a szerzők három különböző eljárás (CALPHAD szubrutin, táblamódszer, regressziós függvény) eredményeit hasonlították össze egy két-dimenziós öntvény kristályosodásának szimulációjánál. Az öntvény 1680 elemre volt osztva. Az ötvözet Al-10,5 tömeg% Cu-7,5 tömeg% Si volt. Megállapí-

tották, hogy a három különböző módszer számítási eredményei szinte azonosak voltak, de a számítási hatékonyság meglehetősen eltérő volt. A CALPHAD szubrutin módszer, az adatbázis módszer és a regressziós függvények számítási ideje rendre 163 s, 226 s és 147 s volt. Így a CALPHAD szubrutin szimulációs módszer sokkal kevésbé volt hatékony, mint a másik két módszer, és a regressziós módszer számítási ideje ~65%-a volt a tábla módszernek.

A likvidusz hőmérsékletének és a megoszlási hányadosoknak a kiszámítására használt regressziós függvények termodinamikai háttér nélkül felírt egyszerű polinomok voltak alumíniumötvözetek [14, 17–19], acélok [20–22], kerámiák [23] és sók [24] esetében.

Egy korábbi cikkben [25] egy új termodinamikai alapú módszert mutattunk be a likvidusz- és a szolidusz-hőmérséklet, a megoszlási hányados, a likvidusz és a szolidusz meredekségének kiszámítására az ötvözőelem koncentrációjának függvényében polinomiális (regressziós) függvények segítségével, kétalkotós ötvözetek esetében. A munka célja egy egyszerű és gyors módszer kifejlesztése volt, amely használható a kristályosodási folyamatok szimulációja során, le rövidítendő a szimuláció CPU-idejét. A módszer alkalmazhatóságát izomorf típusú Ge–Si és eutektikus típusú Al–Mg és Al–Si binér ötvözetek esetében mutattuk be. A polinomok állandóit a Ge–Si fázisdiagram likvidusz- és szoliduszvonalainak digitalizálásával meghatározott adatainak, illetve az Al–Mg és Al–Si egyensúlyi fázisdiagramok Thermo-Calc szoftverrel számított adatbázisainak felhasználásával határoztuk meg.

A gyakorlatban használt ötvözetek általában két-től több komponenst tartalmaznak. (pl. acélok, Al-, Cu-, nemesfémötvözetek). A cikkben bemutatjuk a módszer kiterjesztését és alkalmazhatóságát háromalkotós izomorf típusú Ag–Au–Pd ötvözetrendszer esetében.

## 2. Az ESTPHAD formalizmus termodinamikai alapjai háromalkotós (ternér) ötvözetek esetében

A kétalkotós rendszerhez [25] hasonlóan az ideális háromalkotós olvadék vagy szilárd oldat szabad energiája a következő:

$$G = G_A X_A + G_B X_B + G_C X_C + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_C \ln X_C), \quad (1)$$

A parciális moláris szabad energiák (kémiai potenciálok) az alábbiak:

$$\mu_A = G_A + RT_L \ln X_A, \mu_B = G_B + RT_L \ln X_B, \mu_C = G_C + RT_L \ln X_C. \quad (2)$$

Egyensúlyban a parciális moláris szabadenergiák minden fázisban, minden alkotó esetében egyenlők:

$$\mu_A^l = \mu_A^s, \quad \mu_B^l = \mu_B^s, \quad \mu_C^l = \mu_C^s. \quad (3)$$

### 3. A likvidusz- ( $T_L$ ) és a szolidusz- ( $T_S$ ) hőmérséklet meghatározása

#### 3.1. Likvidusz-hőmérséklet

A (3) egyenlet alapján a következő írható:

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

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

Az (5) egyenletből következik:

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

Az (5) és (6) egyenletek felhasználásával a következő írható:

$$\frac{\Delta H_A^{l \rightarrow s} (T_A - T_L)}{T_A} = RT_L(X_B^l, X_C^l) \ln(X_A^l/X_A^s), \quad (7)$$

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

Figyelembe véve, hogy:

$$X_A^l = 1 - X_B^l - X_C^l, \quad X_A^s = 1 - X_B^s - X_C^s \quad (9)$$

és  $X_B^s = k_B X_B^l, \quad X_C^s = k_C X_C^l,$

$$T_L(X_B^l, X_C^l) = T_A / \left\{ \left( RT_A / \Delta H_A^{l \rightarrow s} \right) \times \left[ \ln(1 - X_B^l - X_C^l) - \ln(1 - k_B X_B^l - k_C X_C^l) + 1 \right] \right\}. \quad (10)$$

Az ln függvény helyett a Taylor-sort használva:

$$T_L(X_B^l, X_C^l) = T_A / \left\{ \frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} \times \left[ \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (X_B^l)^i (k_B - 1)^i + \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (X_C^l)^i (k_C - 1)^i + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=1}^{m-1} (X_B^l)^i (X_C^l)^j \frac{1}{i} (k_B - 1)^i \frac{1}{j} (k_C - 1)^j \right] + 1 \right\} \quad (11)$$

ahol

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

$$\frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} \left\{ \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (X_C^l)^i (k_C - 1)^i \right\} = \frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} f_{AC}^l(X_C^l) = F_{AC}^l(X_C^l). \quad (13)$$

az  $AB$  és az  $AC$  kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramból (BEPD) származott,

$$\frac{T_A R}{H_A^{l \rightarrow s}} \left\{ \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=1}^{m-1} (X_B^l)^i (X_C^l)^j \frac{1}{i} (k_B - 1)^i \frac{1}{j} (k_C - 1)^j \right\} = \frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} f_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l) = \Delta F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l) \quad (14)$$

pedig az  $ABC$  háromalkotós egyensúlyi fázisdiagramból (TEPD) származott.

Végül

$$T_L(X_B^l, X_C^l) = T_A / \left[ F_{AB}^l(X_B^l) + F_{AC}^l(X_C^l) + \Delta F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l) + 1 \right], \quad (15)$$

ahol

$$F_{AB}^l(X_B^l) = A_{AB}^l(1,0) X_B^l + A_{AB}^l(2,0) (X_B^l)^2 + A_{AB}^l(3,0) (X_B^l)^3 + \dots, \quad (16)$$

$$F_{AC}^l(X_C^l) = A_{AC}^l(1,0) X_C^l + A_{AC}^l(2,0) (X_C^l)^2 + A_{AC}^l(3,0) (X_C^l)^3 + \dots, \quad (17)$$

$$\Delta F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l) = A_{ABC}^l(1,1) X_B^l X_C^l + A_{ABC}^l(1,2) X_B^l (X_C^l)^2 + A_{ABC}^l(2,1) (X_B^l)^2 X_C^l + \dots \quad (18)$$

#### 3.2. Szolidusz-hőmérséklet

$$T_S(X_B^s, X_C^s) = T_A / \left\{ \frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} \times \left[ \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (X_B^s)^i (k_B^{-1} - 1)^i + \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (X_C^s)^i (k_C^{-1} - 1)^i + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=1}^{m-1} X_B^i X_C^j \frac{1}{i} (k_B^{-1} - 1)^i \frac{1}{j} (k_C^{-1} - 1)^j \right] \right\}, \quad (19)$$

ahol

$$\frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} \left\{ \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (X_B^s)^i (k_B^{-1} - 1)^i \right\} = \frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} f_{AB}^s(X_B^s) = F_{AB}^s(X_B^s), \quad (20)$$

$$\begin{aligned} & \frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} \left\{ \sum_{i=1}^m \frac{1}{i} (X_C^s)^i (k_C^{-1} - 1)^i \right\} \\ & = \frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} f_{AC}^s (X_C^s) = F_{AC}^s (X_C^s). \end{aligned} \quad (21)$$

az  $AB$  és az  $AC$  kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramból (BEPD) származott,

$$\begin{aligned} & \frac{T_A R}{H_A^{l \rightarrow s}} \left\{ \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=1}^{m-1} X_B^i X_C^j \frac{1}{i} (k_B^{-1} - 1)^i \frac{1}{j} (k_C^{-1} - 1)^j \right\} \\ & = \frac{T_A R}{\Delta H_A^{l \rightarrow s}} f_{ABC}^s (X_B^s, X_C^s) = \Delta F_{ABC}^s (X_B^s, X_C^s) \end{aligned} \quad (22)$$

pedig az  $ABC$  TEPD-ből származik.

Végül

$$\begin{aligned} T_s (X_B^s, X_C^s) & = T_A / \left[ F_{AB}^s (X_B^s) + F_{AC}^s (X_C^s) \right. \\ & \quad \left. + \Delta F_{ABC}^s (X_B^s, X_C^s) + 1 \right], \end{aligned} \quad (23)$$

ahol

$$\begin{aligned} F_{AB}^s (X_B^s) & = A_{AB}^s (1,0) X_B^s + A_{AB}^s (2,0) (X_B^s)^2 \\ & \quad + A_{AB}^s (3,0) (X_B^s)^3 + \dots, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} F_{AC}^s (X_C^s) & = A_{AC}^s (1,0) X_C^s + A_{AC}^s (2,0) (X_C^s)^2 \\ & \quad + A_{AC}^s (3,0) (X_C^s)^3 + \dots, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \Delta F_{ABC}^s (X_B^s, X_C^s) & = A_{ABC}^s (1,1) X_B^s X_C^s \\ & \quad + A_{ABC}^s (1,2) X_B^s (X_C^s)^2 \\ & \quad + A_{ABC}^s (2,1) (X_B^s)^2 X_C^s + \dots \end{aligned} \quad (26)$$

A (16), (17), (18) és (24), (25), (26) egyenletek állandói kiszámíthatók, ha az ötvözet ideális, és a  $k_B$  és  $k_C$  megoszlási hányadosok a  $T_L$  és  $T_s$  hőmérséklet függvényeként ismertek vagy állandóak. A többi esetben a  $BEPD$ -ből kapott  $k_B$  és  $k_C$  használható az iteráció kiindulási adataiként.

A gyakorlatban az állandók a likvidusz- és szoliduszfelületek Calphad típusú számításával vagy digitalizálásával kapott adatok felhasználásával határozhatók meg.

#### 4. A megoszlási hányadosok meghatározása

##### 4.1. A likviduszkoncentrációk $k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l)$ függvényében

$$\begin{aligned} G_B^s - G_B^l & = \Delta G_B^{l \rightarrow s} = RT_L (X_B^l, X_C^l) \ln(X_B^l / X_B^s) \\ & = RT_L (X_B^l, X_C^l) \ln \frac{1}{k_B^{ABC}} (X_B^l, X_C^l), \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_B^{l \rightarrow s} & = \Delta H_B^{l \rightarrow s} [T_B - T_L (X_B^l, X_C^l)] / T_B \\ & = RT_L (X_B^l, X_C^l) \ln \frac{1}{k_B^{ABC}} (X_B^l, X_C^l), \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} & \ln \frac{1}{k_B^{ABC}} (X_B^l, X_C^l) \\ & = \Delta H_B^{l \rightarrow s} [T_B - T_L (X_B^l, X_C^l)] / RT_B T_L (X_B^l, X_C^l) \end{aligned} \quad (29)$$

A (15) egyenlet alkalmazásával és figyelembe véve, hogy:

$$\ln \frac{1}{k_B^{ABC}} = -\ln k_B^{ABC},$$

$$\begin{aligned} \ln k_B^{ABC} (X_B^l, X_C^l) & = (\Delta H_B^{l \rightarrow s} / R) \\ & \quad \times \left\{ 1 / T_B - \left[ (1 + F_{AB}^l (X_A^l) + F_{AC}^l (X_C^l) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \Delta F_{ABC}^l (X_A^l, X_C^l) \right] / T_A \right\} \end{aligned} \quad (30)$$

ahol

$$\begin{aligned} \ln k_B^{AB} (X_B^l) & = (\Delta H_B^{l \rightarrow s} / R) \\ & \quad \times \left[ 1 / T_B - 1 / T_A + F_{AB}^l (X_B^l) / T_A \right]. \end{aligned} \quad (31)$$

Ha  $X_B = X_C = 0$ ,

$$\ln k_{B,0}^{ABC} (X_B^l, X_C^l) = (\Delta H_B^{l \rightarrow s} / R) [1 / T_B - 1 / T_A], \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \ln k_B^{ABC} (X_B^l, X_C^l) & = (\Delta H_B^{l \rightarrow s} / R) \\ & \quad \times \left\{ \left[ F_{AC}^l (X_C^l) + \Delta F_{ABC}^l (X_A^l, X_C^l) \right] / T_A \right\}. \end{aligned} \quad (33)$$

Végül

$$\begin{aligned} \ln k_B^{ABC} (X_A^l, X_C^l) & \\ & = \ln k_B^{AB} (X_B^l) + \Delta \ln k_B^{ABC} (X_B^l, X_C^l), \end{aligned} \quad (34)$$

ahol

$$\begin{aligned} \ln k_B^{AB} (X_A^l) & = B_{AB}^l (0,0) + B_{AB}^l (1,0) (X_A^l)^1 \\ & \quad + B_{AB}^l (2,0) (X_A^l)^2 + B_{AB}^l (3,0) (X_A^l)^3 + \dots, \end{aligned} \quad (35a)$$

$$\begin{aligned} \Delta \ln k_B^{ABC} (X_B^l, X_C^l) & \\ & = B_{ABC}^l (0,1) (X_B^l)^0 X_C^l + B_{ABC}^l (0,2) (X_B^l)^0 (X_C^l)^2 \\ & \quad + B_{ABC}^l (0,3) (X_B^l)^0 (X_C^l)^3 + \dots + B_{ABC}^l (1,1) X_A^l X_C^l \\ & \quad + B_{ABC}^l (2,1) (X_B^l)^2 X_C^l + B_{BCB}^l (1,2) X_B^l (X_C^l)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (35b)$$

$$\begin{aligned} k_B^{ABC} (X_B^l, X_C^l) & \\ & = \exp \left\{ \ln k_B^{AB} (X_B^l) + \Delta \ln k_B^{ABC} (X_B^l, X_C^l) \right\}. \end{aligned} \quad (36)$$

4.2. A szoliduszkoncentrációk  $k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$  függvényében

$$\ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = \ln k_B^{AB}(X_B^s) + \Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s), \quad (37)$$

ahol

$$\ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = B_{AB}^s(0,0) + B_{AB}^s(1,0)(X_B^s)^1 + B_{AB}^s(2,0)(X_B^s)^2 + B_{AB}^s(3,0)(X_B^s)^3 + \dots, \quad (38)$$

$$\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = B_{ABC}^s(0,1)(X_B^s)^0 X_C^s + B_{ABC}^s(0,2)(X_B^s)^0 (X_C^s)^2 + B_{ABC}^s(0,3)(X_B^s)^0 (X_C^s)^3 + \dots, \quad (39)$$

$$k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = \exp\left\{\ln k_B^{AB}(X_B^s) + \Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s)\right\}. \quad (40)$$

Az állandók szerkezete megegyezik a  $\ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l)$  függvény állandóinak szerkezetével.

4.3. A likviduszkoncentráció  $k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l)$  függvényében

$$\ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l) = \ln k_C^{AC}(X_C^l) + \Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad (41)$$

ahol

$$\ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l) = C_{AC}^l(0,0) + C_{AC}^l(1,0)(X_C^l)^1 + C_{AC}^l(2,0)(X_C^l)^2 + C_{AC}^l(3,0)(X_C^l)^3 + \dots, \quad (42)$$

$$\ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l) = C_{ABC}^l(0,1)X_B^l(X_C^l)^0 + C_{ABC}^l(0,2)(X_B^l)^2(X_C^l)^0 + C_{ABC}^l(0,3)(X_B^l)^3(X_C^l)^0 + \dots + C_{ABC}^l(1,1)X_B^l X_C^l + C_{ABC}^l(1,2)(X_B^l)^2 X_C^l + \dots, \quad (43)$$

$$k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l) = \exp\left\{\ln k_C^{AC}(X_C^l) + \Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l)\right\}. \quad (44)$$

4.4. A szoliduszkoncentráció  $k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$  függvényében

$$\ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = \ln k_C^{AC}(X_C^s) + \Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s), \quad (45)$$

ahol

$$\ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = C_{AC}^s(0,0) + C_{AC}^s(0,1)(X_C^s)^1 + C_{AC}^s(0,2)(X_C^s)^2 + C_{AC}^s(0,3)(X_C^s)^3 + \dots, \quad (46)$$

$$\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = C_{ABC}^s(1,0)X_B^s(X_C^s)^0 + C_{ABC}^s(2,0)(X_B^s)^2(X_C^s)^0 + C_{ABC}^s(3,0)(X_B^s)^3(X_C^s)^0 + \dots + C_{ABC}^s(1,1)X_B^s X_C^s + C_{ABC}^s(2,1)(X_B^s)^2 X_C^s + C_{ABC}^s(1,2)X_B^s(X_C^s)^2 + \dots, \quad (47)$$

$$k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = \exp\left\{\ln k_C^{AC}(X_C^s) + \Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s)\right\}. \quad (48)$$

A likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletre hasonlóan ideális ötvözet esetén az  $\ln k$  függvények akkor számíthatók ki, ha az  $F_{AB}$ ,  $F_{AC}$  és  $\Delta F_{ABC}$  függvények ismertek. A gyakorlatban az állandók a likvidusz- és szoliduszfelületek Calphad típusú számításával vagy digitalizálásával kapott és adatokból és határozhatók meg.

### 5. A likviduszmerekségek állandóinak meghatározása

Ebben az esetben két független merekség van a két irányban

$$M_{ABC}^B(X_B^l, X_C^l = \text{const.}) = \frac{\partial T_L}{\partial X_B^l} = \frac{T_A \frac{\partial(1 + F_{AB}^l(X_B^l) + \Delta F_{ABC}^l(X_{B,C}^l))}{\partial X_B^l}}{(1 + F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l))^2} = \frac{T_A S_{ABC}^B(X_B^l, X_C^l = \text{const.})}{(1 + F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l))^2}. \quad (49)$$

Kétalkotós esetben

$$M_{AB}^B(X_B^l) = \frac{\partial T_L}{\partial X_B^l} = \frac{T_A \frac{\partial(1 + F_{AB}^l(X_B^l))}{\partial X_B^l}}{(1 + F_{AB}^l(X_B^l))^2} = \frac{T_A S_{AB}^B(X_B^l)}{(1 + F_{AB}^l(X_B^l))^2}, \quad (50)$$

$$M_{ABC}^C(X_B^l = \text{const.}, X_C^l) = \frac{\partial T_L}{\partial X_C^l} = \frac{T_A \frac{\partial(1 + F_{AC}^l(X_B^l) + \Delta F_{ABC}^l(X_{B,C}^l))}{\partial X_C^l}}{(1 + F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l))^2} = \frac{T_A S_{ABC}^C(X_B^l = \text{const.}, X_C^l)}{(1 + F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l))^2}. \quad (51)$$

## 6. Az állandók számítási módszerei

### 6.1. A likvidusz és a szolidusz függvények állandóinak kiszámítása

Az állandók kiszámításához CALPHAD típusú számításból vagy a BEPD és TEPD vonalainak, illetve izotermáinak digitalizálásából származó adatbázis használható.

#### 6.1.1. Első becslés (csak az AB és az AC BEPD ismert)

Az  $F_{AB}^l(X_B^l)$ ,  $F_{AC}^l(X_C^l)$  és  $F_{AB}^s(X_B^s)$ ,  $F_{AC}^s(X_C^s)$  adatok kiszámítása:

$$F_{AB}^l(X_B^l) = \frac{T_A^l}{T_{AB}^l(X_B^l)} - 1, \quad (52)$$

$$F_{AB}^s(X_B^s) = \frac{T_A^s}{T_{AB}^s(X_B^s)} - 1,$$

$$F_{AC}^s(X_C^s) = \frac{T_A^s}{T_{AC}^s(X_C^s)} - 1, \quad (53)$$

$$F_{AC}^l(X_C^l) = \frac{T_A^l}{T_{AC}^l(X_C^l)} - 1.$$

E két adatbázis segítségével az  $F_{AB}^l(X_B^l)$ ,  $F_{AC}^l(X_C^l)$  és  $F_{AB}^s(X_B^s)$ ,  $F_{AC}^s(X_C^s)$  függvények állandói regresszióval számíthatók. Az BEPD-k likvidusz- és szolidusz-függvényeinek ismeretében kiszámítható az ABC TEPD likvidusz- és szolidusz-hőmérséklete, feltételezve, hogy a két ötvöző kölcsönhatása az olvadék és a szilárd fázisban elhanyagolható, azaz

$$\Delta F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l) = 0 \text{ és } \Delta F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s) = 0.$$

Ekkor

$$\begin{aligned} F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l) &= F_{AB}^l(X_B^l) + F_{AC}^l(X_C^l), \\ F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s) &= F_{AB}^s(X_B^s) + F_{AC}^s(X_C^s). \end{aligned} \quad (54)$$

#### 6.1.2. Második becslés (az A–B, A–C és B–C BEPD ismert)

Ha ismert a harmadik B–C BEPD, amely nem tartalmazza az alapelemet, akkor annak adatai felhasználhatók a  $F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s)$  függvény állandóinak kiszámítására.

#### 6.1.3. Harmadik becslés (az A–B és A–C BEPD, valamint a TEPD likvidusz- és szoliduszfelületeinek adatai ismertek, a B–C BEPD nem ismert)

Ha a két ötvöző kölcsönhatása az olvadék és szilárd fázisban nem elhanyagolható, figyelembe véve a TEPD-ben szereplő összes ismert koncentrációhoz tartozó hőmérsékletet, kivéve a B–C BEPD adatokat:

$$\begin{aligned} F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l) &= \frac{T_A^l}{T_{ABC}^l} - 1, \\ F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s) &= \frac{T_A^s}{T_{ABC}^s} - 1. \end{aligned} \quad (55)$$

Mivel a TEPD likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletét is befolyásolják a BEPD-k (lásd az első becslést), a két ötvöző kölcsönhatásából eredő hatás a két hatás különbsége

$$\begin{aligned} \Delta F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l) &= F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l) - F_{AB}^l(X_B^l) - F_{AC}^l(X_C^l), \end{aligned} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \Delta F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s) &= F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s) - F_{AB}^s(X_B^s) - F_{AC}^s(X_C^s). \end{aligned} \quad (57)$$

Ebből a két adatbázisból regresszióval határozhatók meg a  $\Delta F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l)$  és  $\Delta F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s)$  függvények állandói.

Végül

$$\begin{aligned} F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l) &= F_{AB}^l(X_B^l) + F_{AC}^l(X_C^l) + \Delta F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l), \end{aligned} \quad (58)$$

$$\begin{aligned} F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s) &= F_{AB}^s(X_B^s) + F_{AC}^s(X_C^s) + \Delta F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s). \end{aligned} \quad (59)$$

#### 6.1.4. Negyedik becslés (az AB, AC, BC BEPD, valamint az ABC TEPD likvidusz és szolidusz felületének adatai ismertek)

Az  $F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l)$  és  $F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s)$  függvények állandóinak a kiszámításánál figyelembe vesszük a BC BEPD adatait is, hogy az  $F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l)$  és  $F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s)$  függvényekből a lehető legpontosabban tudjuk kiszámítani a BC BEPD likvidusz és szolidusz hőmérsékletét.

#### 6.1.5. A likvidusz- és a szoliduszizotermák meghatározása iterációs módszerrel

Az egyik elem (pl.  $X_B$ ) koncentrációját állandóan tartva a másik elem (pl.  $X_C$ ) koncentrációját 0,001 százalékos lépésben növeltük, amíg a két koncentrációval számított hőmérséklet el nem érte a kiválasztott izoterm hőmérsékletét.

## 6.2. A megoszlási hányados állandóinak kiszámítása

Két különböző lehetőség adott: a konódák ismertek vagy ismeretlenek a TEPD-ben.

#### 6.2.1. A TEPD-ben a konódák (a likvidusz- és szolidusz-koncentrációpárok) a CALPHAD típusú számításból ismertek

Első lépés: A

$$\ln k_B^{AB}(X_B^l), \quad \ln k_B^{AB}(X_B^s),$$

$$\ln k_C^{AC}(X_C^l), \quad \ln k_C^{AC}(X_C^s)$$

adatok számítása a CALPHAD típusú szoftverrel számított vagy digitalizált binér egyensúlyi fázisdiagramok adatbázisából. Ezekből az adatbázisokból regresszióval meghatározhatók a

$$\ln k_B^{AB}(X_B^l), \quad \ln k_B^{AB}(X_B^s),$$

$$\ln k_C^{AC}(X_C^l), \quad \ln k_C^{AC}(X_C^s)$$

függvények állandói (lásd a [18]-ban).

Második lépés: A

$$\ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s),$$

$$\ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$$

adatok számítása a TEPD adataiból, felhasználva, hogy

$$k_B^{ABC} = X_B^s/X_B^l \quad \text{és} \quad k_C^{ABC} = X_C^s/X_C^l.$$

Harmadik lépés: A

$$\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad \Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s),$$

$$\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad \Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$$

adatok kiszámítása a háromalkotós ötvözetek likvidusz- és szoliduszkoncentrációiból:

$$\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l) = \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l) - \ln k_B^{AB}(X_B^l), \quad (60)$$

$$\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s) - \ln k_B^{AB}(X_B^s), \quad (61)$$

$$\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l) = \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l) - \ln k_C^{AC}(X_C^l), \quad (62)$$

$$\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s) - \ln k_C^{AC}(X_C^s). \quad (63)$$

Negyedik lépés: A

$$\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad \Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s),$$

$$\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad \Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$$

függvények állandóinak kiszámítása a harmadik lépésben számított adatbázisok felhasználásával.

Végül

$$\ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l) = \Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l) + \ln k_B^{AB}(X_B^l), \quad (64)$$

$$\ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = \Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s) + \ln k_B^{AB}(X_B^s), \quad (65)$$

$$\ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l) = \Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l) + \ln k_C^{AC}(X_C^l), \quad (66)$$

$$\ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = \Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s) + \ln k_C^{AC}(X_C^s). \quad (67)$$

6.2.2. Ha a konódák (likvidusz- és szolidusz-koncentrációpárok) ismeretlenek, a  $T_L$  és  $T_s$  hőmérsékleteket sok koncentrációnál kell meghatározni a likvidusz- és a szoliduszizotermák digitalizálásával, és egy másik módszert kell követni.

Első lépés: A digitalizált TEPD alapján a

$$\ln k_B^{AB}(X_B^l), \quad \ln k_B^{AB}(X_B^s),$$

$$\ln k_C^{AC}(X_C^l), \quad \ln k_C^{AC}(X_C^s)$$

adatok kiszámítása a számított

$$k_B^{AB} = X_B^s/X_B^l \quad \text{és} \quad k_C^{AC} = X_C^s/X_C^l$$

adatbázisokból. Ezekből az adatbázisokból regresszióval meghatározhatók a

$$\ln k_B^{AB}(X_B^l), \quad \ln k_B^{AB}(X_B^s),$$

$$\ln k_C^{AC}(X_C^l), \quad \ln k_C^{AC}(X_C^s)$$

függvények állandói (lásd a [18]-ban).

Második lépés: Az első lépésben meghatározott függvényekkel kiszámítjuk a szilárd fázis ( $X_B^s, X_C^s$ ) koncentrációit az olvadékfázis ( $X_B^l, X_C^l$ ) koncentrációiból a számított likvidusz izotermák mentén.

Harmadik lépés: Általában az ( $X_B^s, X_C^s$ ) koncentrációk nem ugyanazon a számított szoliduszizotermán vannak, mint az ( $X_B^l, X_C^l$ ) koncentrációk, iterációs módszert alkalmazunk a valódi ( $X_B^{s*}, X_C^{s*}$ ) szoliduszkoncentráció keresésére a szoliduszizotermán.

A valódi szilárdfázis-koncentrációk adatainak ( $X_B^{s*}, X_C^{s*}$ ) felhasználásával kiszámítjuk a

$$\ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s),$$

$$\ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$$

adatokat a

$$k_B^{ABC} = X_B^{s*}/X_B^l \quad \text{és} \quad k_C^{ABC} = X_C^{s*}/X_C^l$$

adatokból.

Negyedik lépés: A

$$\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad \Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s),$$

$$\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad \Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$$

adatbázis adatainak a kiszámítása

$$\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l) = \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l) - \ln k_B^{AB}(X_B^l), \quad (68)$$

$$\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s) - \ln k_B^{AB}(X_B^s), \quad (69)$$

$$\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l) = \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l) - \ln k_C^{AC}(X_C^l), \quad (70)$$

$$\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s) - \ln k_C^{AC}(X_C^s). \quad (71)$$

Ötödik lépés: A fenti négy adatbázisból kiszámítjuk a

$$\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad \Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s),$$

$$\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l), \quad \Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$$

függvények állandóit.

Végül

$$\ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l) = \Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l) + \ln k_B^{AB}(X_B^l), \quad (72)$$

$$\ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = \Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s) + \ln k_B^{AB}(X_B^s), \quad (73)$$

$$\ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l) = \Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l) + \ln k_C^{AC}(X_C^l), \quad (74)$$

$$\ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s) = \Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s) + \ln k_C^{AC}(X_C^s). \quad (75)$$

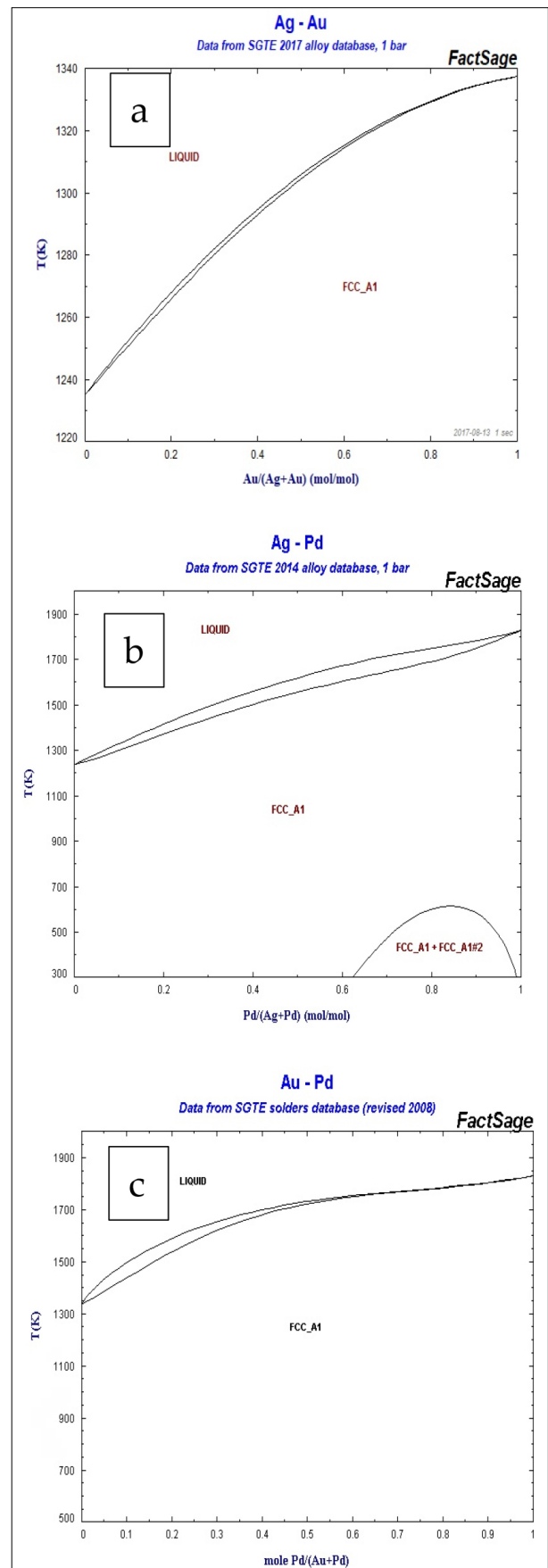
### 7. Izomorf háromalkotós Ag–Au–Pd egyensúlyi fázisdiagram (TEPD) likvidusz- és szoliduszfelületének, megoszlási hányadosainak és a likvidusz felülete meredekségének kiszámítására

Számos ABC TEPD létezik, amely az esetben az AB, BC és AC BEPD-ok izomorfok, majd az ABC TEPD-ek is izomorfok. Az  $\alpha(ABC)$  egy háromkomponensű szilárd oldat, amelyben az A, B és C elemek korlátlanul oldódnak mind olvadt, mind szilárd halmazállapotban. Különösen sok ilyen TEPD található az úgynevezett nemesfémek ötvözetek között (beleértve a Cu-t és a Ni-t) (pl. Au–Ag–Pd, Au–Cu–Pd, Au–Ni–Pd, Au–Pd–Pt, Pd–Pt–Cu, Ni–Pd–Cu és Ni–Pt–Cu) és sok más, mint például a Cr–Ti–V, Ti–Mo–Cr, Mo–Cr–V, Ti–Mo–V és így tovább. Az AuAgPd TEPD-t azért választottuk, hogy bemutassuk a számítási módszer alkalmazásának lehetőségét.

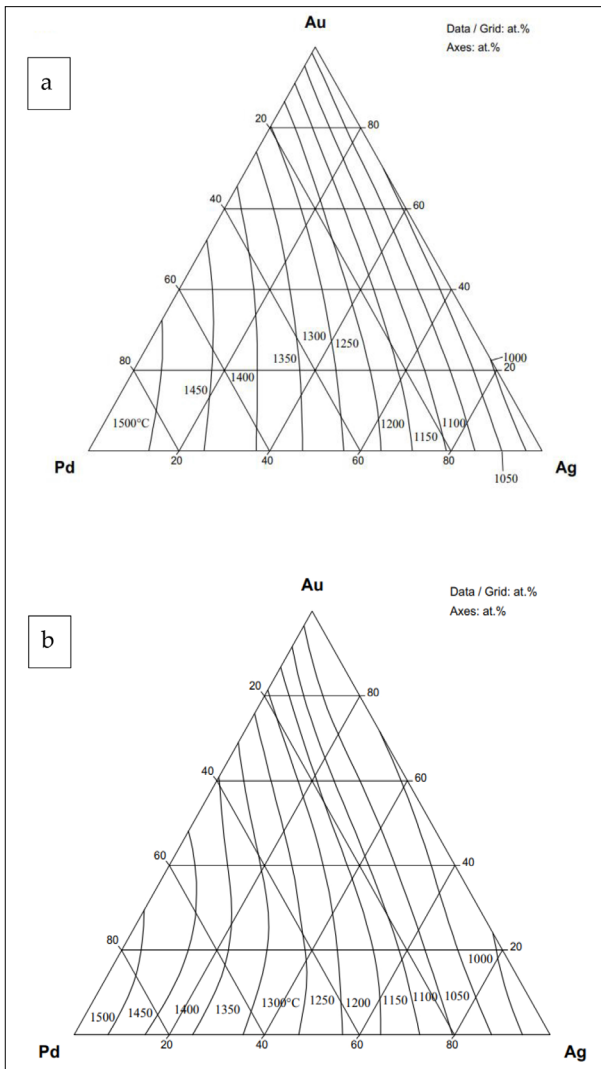
Az Ag–Au–Pd ötvözeteknek számos fontos alkalmazása van, mint például az ékszerek, katalizátorként a vegyiparban, valamint fogászati ötvözetként, magas korrózióállóságuk és biokompatibilitásuk miatt [26–28].

#### 7.1. Adatok a számításokhoz

Amint az elméleti részben (15) és (23) egyenletekben látható, az ESTPHAD módszer hierarchikus felépítésű, kétkomponensű egyensúlyi fázisdiagramok függvényeit használja a háromkomponensű egyensúlyi fázisdiagramok likvidusz- és szoliduszfelületeinek kiszámításához. A számítások elvégzéséhez mind a BEPD-k (1. ábra) [29] és a TEPD-k (2. ábra) [30] fázisdiagramjai csak grafikusan álltak rendelkezésre, így az adatok meghatározása digitalizálás útján történt. A BEPD-k esetében a likvidusz- és a szolidusz-hőmérsékletet az ötvöző elem koncentrációját 1 at%-kal változtatva határoztuk meg. A TEPD-k likvidusz- és szoliduszizotermáinak Ag- és Au-koncentrációs adatait lépésről lépésre határoztuk meg, a Pd-koncentrációt ~1%-kal változtatva. Az izotermák között 50 K volt.



1. ábra. a) Ag–Au BEPD [29]; b) Ag–Pd BEPD [29]; c) Au–Pd BEPD [29]



2. ábra. a) az AgAuPd TEPD likviduszfelülete [30]; b) az AgAuPd TEPD szoliduszfelülete [30]

## 7.2. A BEPD likvidusz és szolidusz hőmérsékletének, a likvidusz meredekségének és megoszlási hányadosának kiszámítása

### 7.2.1. Az BEPD-ek likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet függvényeinek kiszámítása

A TEPD-k esetében az Ag, Au és Pd is lehet  $A$  elem (lásd a (15) és (23) egyenleteket). Ezért az Ag–Au, Au–Ag, Ag–Pd, Pd–Ag, Pd–Au és Au–Pd BEPD-k esetében ismerni kell a  $F_{AB}^l(X_B^l)$ ,  $F_{AB}^s(X_B^s)$  és  $\ln k_{AB}^l(X_B^l)$ ,  $\ln k_{AB}^s(X_{AB}^s)$  függvényeket. A digitalizált BEPD-k adatait felhasználva regresszió analízissel határoztuk meg a függvények állandóit (1., 2., 3. és 4. táblázat). A részletes számítási módszert a 6.1. szakasz mutatja be (lásd (52) és (53) egyenlet).

A BEPD-k számított és digitalizált likvidusz és szolidusz hőmérsékleteit a 3.a1, 3.b1, a 4.a1, 4.b1 és az 5.a1, 5.b1 ábrán hasonlítjuk össze. A 3.a2, 3.b2, 4.a2, 4.b2 és 5.a2, 5.b2 ábrán a digitalizált és a számított likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet közötti

1. táblázat. A BEPD-k likviduszának állandói ( $R^2 > 0,98$ )

BEPD	$(X^l)^1$	$(X^l)^2$	$(X^l)^3$	$(X^l)^4$	$(X^l)^5$	$(X^l)^6$	$(X^l)^7$
$F_{AgAu}^l(X_{Au}^l)$	-0.001525122	9.83954E-06	-2.21084E-08				
$F_{AuAg}^l(X_{Ag}^l)$	0.000275973	2.66952E-06	2.89592E-08				
$F_{AgPd}^l(X_{Pd}^l)$	-0.009145785	0.000216506	-5.02079E-06	7.36011E-08	-5.53729E-10	1.62381E-12	
$F_{PdAg}^l(X_{Ag}^l)$	0.002466234	1.93529E-05	-1.71905E-06	5.15282E-08	-5.63012E-10	2.23671E-12	
$F_{AuPd}^l(X_{Pd}^l)$	-0.015142951	0.0006576	-2.04085E-05	3.81869E-07	-4.01939E-09	2.1859E-11	-4.77362E-14
$F_{PdAu}^l(X_{Au}^l)$	0.000887203	3.54004E-05	-1.38180E-06	-6.83248E-09	9.61336E-10	-1.34325E-11	5.80735E-14

2. táblázat. A BEPD-k szolidusának állandói ( $R^2 > 0,98$ )

BEPD	$(X^s)^1$	$(X^s)^2$	$(X^s)^3$	$(X^s)^4$	$(X^s)^5$	$(X^s)^6$	$(X^s)^7$	$(X^s)^8$
$F_{AgAu}^s (X_{Au}^s)$	-0.47091E-3	9.08706E-06	-2.02095E-08					
$F_{AuAg}^s (X_{Ag}^s)$	2.96244E-4	3.02225E-06	2.30809E-08					
$F_{AgPd}^s (X_{Pd}^s)$	-5.86303E-3	5.10683E-05	-1.02889E-06	2.45832E-08	-2.57412E-10	8.95933E-13		
$F_{PdAg}^s (X_{Ag}^s)$	4.64592E-3	-1.95305E-05	-1.43628E-06	4.45352E-08	-4.12665E-10	1.32031E-12		
$F_{AuPd}^s (X_{Pd}^s)$	-8.09205E-3	0.000174313	-1.0007E-05	4.35027E-07	-9.88E-09	1.20349E-10	-7.52722E-13	1.899E-15
$F_{PdAu}^s (X_{Au}^s)$	2.002473E-3	-8.36957E-05	2.89768E-06	-5.01666E-08	4.88935E-10	1.76718E-12		

3. táblázat. A merekségek állandói

BEPD	$(X^s)^0$	$(X^s)^1$	$(X^s)^2$	$(X^s)^3$	$(X^s)^4$	$(X^s)^5$
$S_{AgAu}^I (X_{Au}^I)$	-1.525122E-3	$2 \times 9.83954E-06$	$3 \times -2.21084E-08$			
$S_{AuAg}^I (X_{Ag}^I)$	2.75973E-4	$2 \times 2.66952E-06$	$3 \times 2.89592E-08$			
$S_{AgPd}^I (X_{Pd}^I)$	-9.145785E-3	$2 \times 0.000216506$	$3 \times -5.02079E-06$	$4 \times 7.36011E-08$	$5 \times -5.53729E-10$	$6 \times 1.62381E-12$
$S_{PdAg}^I (X_{Ag}^I)$	2.466234E-3	$2 \times 1.93529E-05$	$3 \times -1.71905E-06$	$4 \times 5.15282E-08$	$5 \times -5.63012E-10$	$6 \times 2.23671E-12$
$S_{AuPd}^I (X_{Pd}^I)$	-1.5142951E-2	$2 \times 0.0006576$	$3 \times -2.04085E-05$	$4 \times 3.81869E-07$	$5 \times -4.01939E-09$	$6 \times 2.1859E-11$
$S_{PdAu}^I (X_{Au}^I)$	8.87203E-4	$2 \times 3.54004E-05$	$3 \times -1.38180E-06$	$4 \times -6.83248E-09$	$5 \times 9.61336E-10$	$6 \times -1.34325E-11$

4. táblázat. A  $\ln k_B^{AB} (X_B^I)$  függvények állandói

BEPD	$(X^I)^0$	$(X^I)^1$	$(X^I)^2$	$(X^I)^3$	$(X^I)^4$	$(X^I)^5$	$(X^I)^6$
$\ln k_{Au}^{AgAu} (X_{Au}^I)$	0.040036927	-0.000181716	1.72324E-06	-3.9346E-08			
$\ln k_{Ag}^{AuAg} (X_{Ag}^I)$	-0.102745508	0.001980561	-1.26162E-05	3.06916E-08			
$\ln k_{Pd}^{AgPd} (X_{Pd}^I)$	0.366998634	0.011788084	-0.002026059	8.1556E-05	-1.43378E-06	1.16237E-08	-3.57194E-11
$\ln k_{Ag}^{PdAg} (X_{Ag}^I)$	-0.613550521	-0.006202123	0.00058256	-7.83937E-06	3.24067E-08		
$\ln k_{Pd}^{AuPd} (X_{Pd}^I)$	0.761637693	-0.04593014	0.001357858	-2.06201E-05	1.51338E-07	-4.25186E-10	
$\ln k_{Au}^{PdAu} (X_{Au}^I)$	-0.469194667	0.051179503	-0.002457681	5.18983E-05	-4.95942E-07	1.76313E-09	

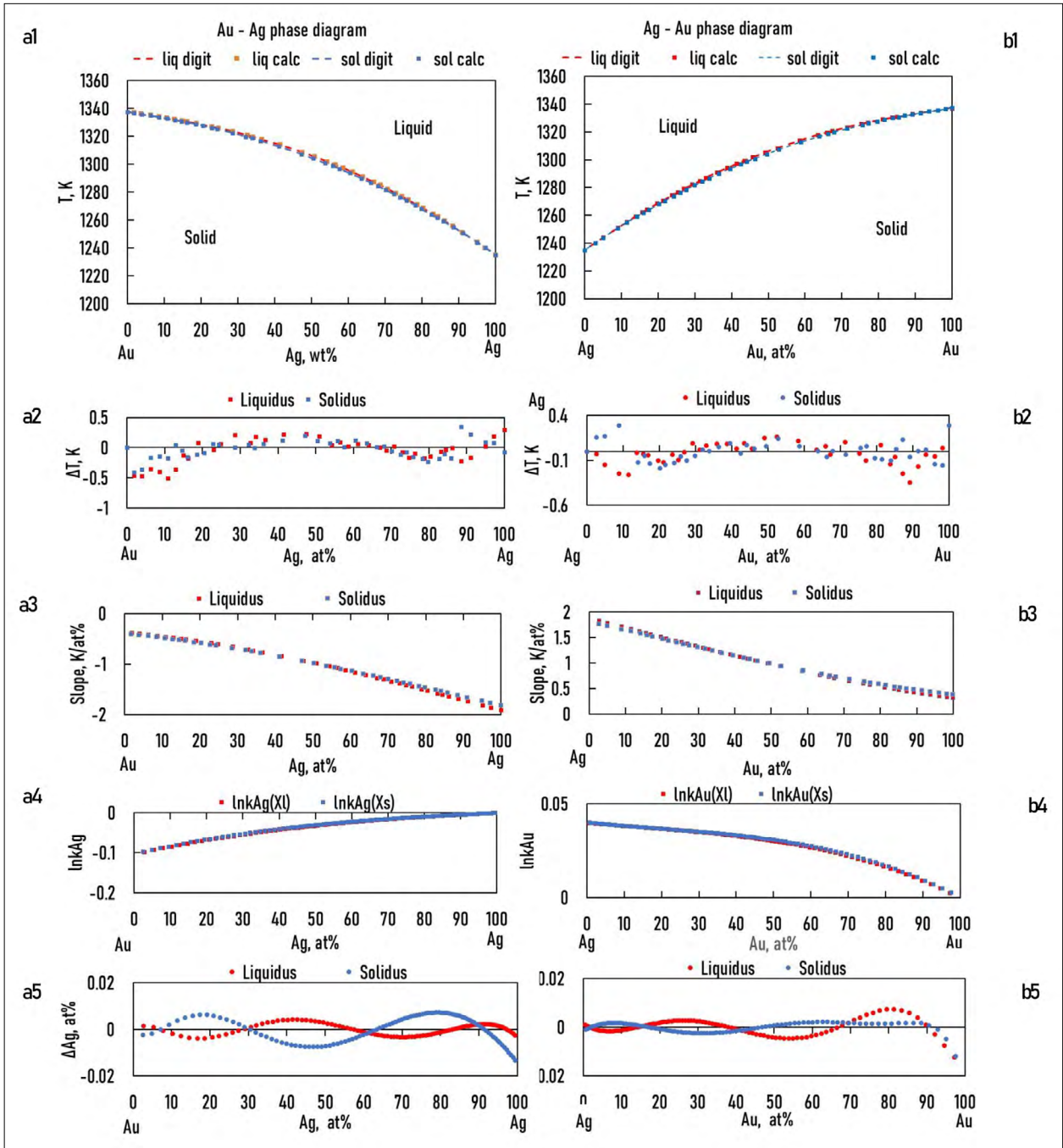
5. táblázat. A digitalizált és számított hőmérsékletek abszolút és átlagos különbségei

	Pd–Ag	Pd–Au	Ag–Au	Au–Ag	Ag–Pd	Au–Pd
Abs. aver. $\Delta T$ , liq., K	0.467	0.694	0.103	0.157	0.391	0.703
Abs. aver. $\Delta T$ , sol., K	0.283	0.905	0.094	0.12	0.283	0.792

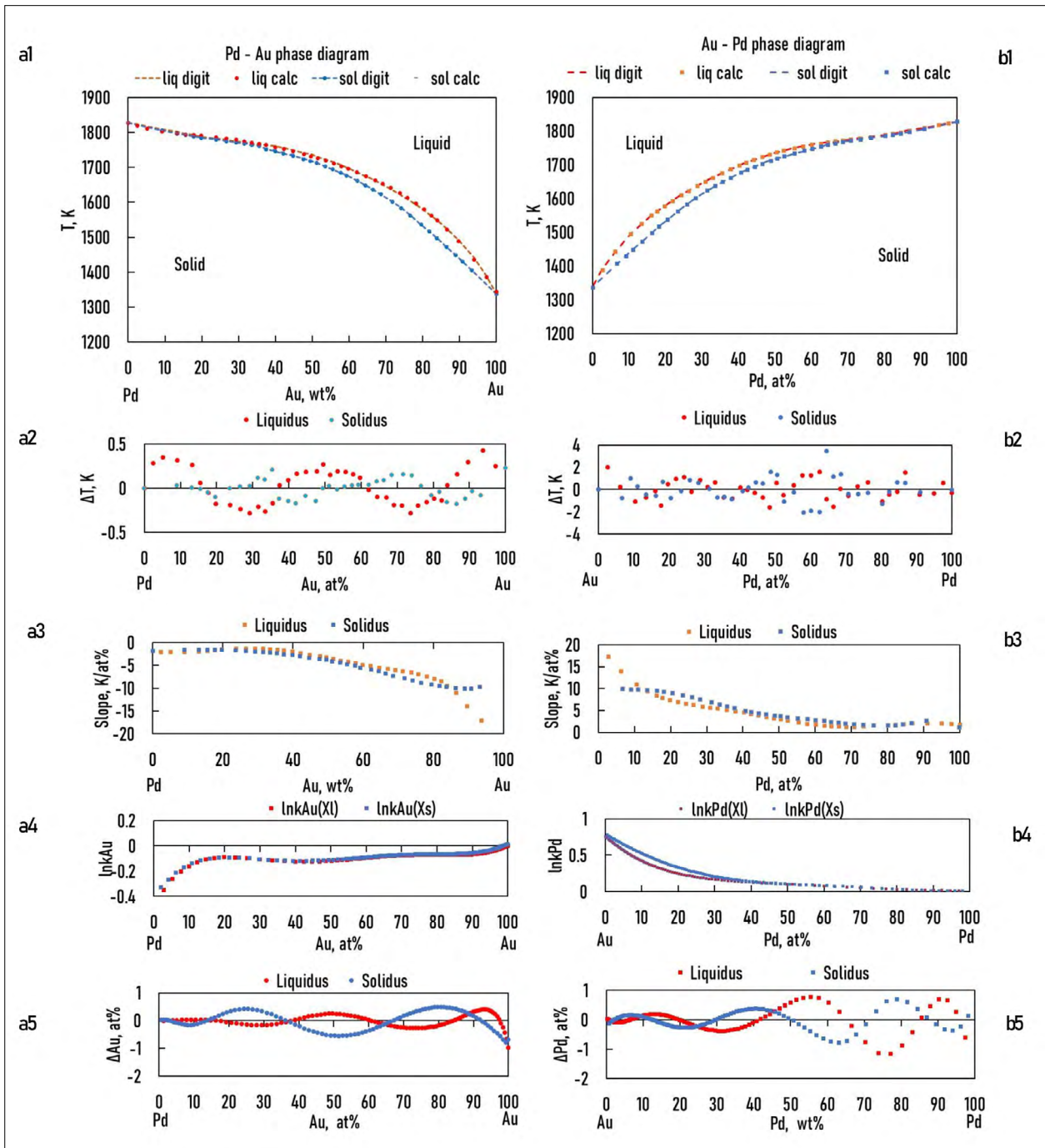
különbség látható az ötvözőelemek koncentrációjának függvényében. Az abszolút átlagos hőmérséklet különbségek mind a hat BEPD-k esetében kisebbek, mint 1 K (5. táblázat). A fentiek alapján kijelenthető, hogy a számítás pontossága elfogadható. Ne felejtjük

el, hogy a hőelemek pontossága nem jobb, mint 0,1%, ami kb.  $\pm 1,5$  K 1500 K-nél.

A 3.a3, 3.b3, a 4.a3, 4.b3 és az 5.a3, 5.b3 ábrák a BEPD-ok likvidusz és szolidusz számított meredekségét mutatja.



3. ábra. (a1, b1): Digitalizált és számított Au–Ag, Ag–Au egyensúlyi fázisdiagramok; (a2, b2): a digitalizált és a számított likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet közötti különbség; (a3, b3): a likvidusz és a szolidusz meredeksége; (a4, b4):  $\ln k_{Ag}$ ,  $\ln k_{Au}$ ; (a5, b5): a digitalizált és a számított Ag-, Au-koncentrációk közötti különbség az Ag/Au koncentráció függvényében



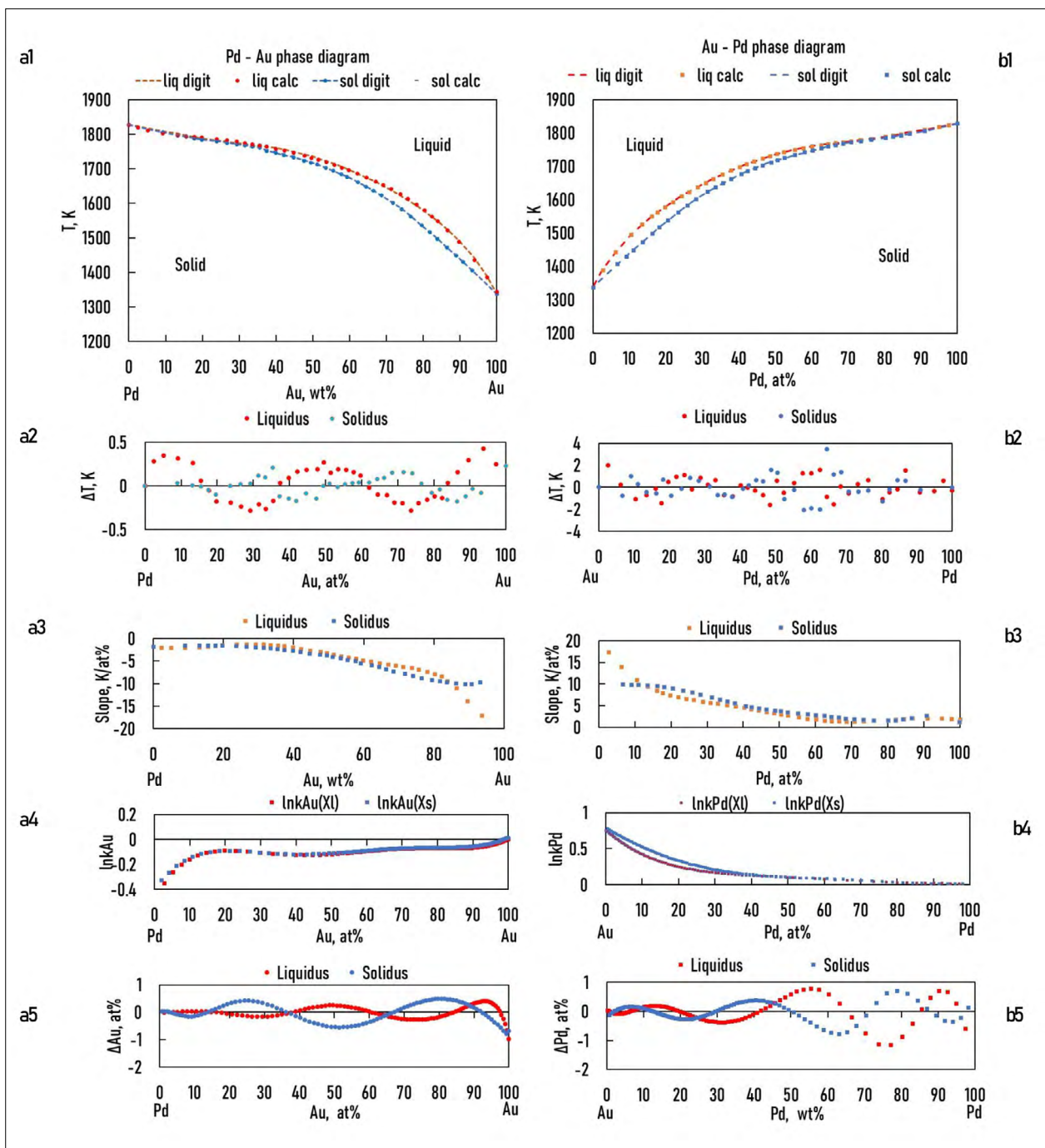
4. ábra. (a1, b1): Digitalizált és számított Pd–Ag, Ag–Pd egyensúlyi fázisdiagramok; (a2, b2): a digitalizált és a számított likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet közötti különbségek; (a3, b3): a likvidusz és a szolidusz hőmérsékletének meredeksége; (a4, b4):  $\ln k_{\text{Ag}}$ ,  $\ln k_{\text{Pd}}$ ; (a5, b5): a digitalizált és a számított Ag-, Au-koncentrációk közötti különbségek az Ag/Pd koncentráció függvényében

### 7.2.2. A BEPD-k likvidusz és szolidusz hőmérséklet-meredekség függvényeinek kiszámítása

A meredekséget a (49) és (51) egyenletek segítségével számítottuk ki. Az  $M_{AB}^B(X_B^l)$  függvényrészenek állandóit  $S_{AB}^l$  a 4. táblázat mutatja.

### 7.2.3. A BEPD-k megoszlási hányadosainak kiszámítása

Az ESTPHAD rendszer hierarchikus szerkezetéből következik, hogy a TEPD-k megoszlási hányadosainak ( $k$ ) függvényei tartalmazzák a BEPD-k megoszlási hányadosainak a függvényeit. A megoszlási hányadosokat a szilárd és olvadék fázisok koncentrációinak hányadosaiként számítottuk ki, amelyeket egy adott hőmérsékleten digitalizálással határoztuk meg, és mind a hat BEPD  $\ln k_B^{AB}(X_B^l)$  és  $\ln k_B^{AB}(X_B^s)$  függvényeiket kiszámítottuk (3.a4, 3.b4, 4.a4, 4.b4 és 5.a4, 5.b4



5. ábra. (a1, b1): Digitalizált és számított Pd–Au, Au–Pd egyensúlyi fázisdiagramok; (a2, b2): a digitalizált és a számított likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet közötti különbségek; (a3, b3): a likvidusz és a szolidusz hőmérsékletének meredeksége; (a4, b4):  $\ln k_{Au}$ ,  $\ln k_{Pd}$ ; (a5, b5): a digitalizált és a számított Ag-, Au-koncentrációk közötti különbségek az Au/Pd koncentráció függvényében

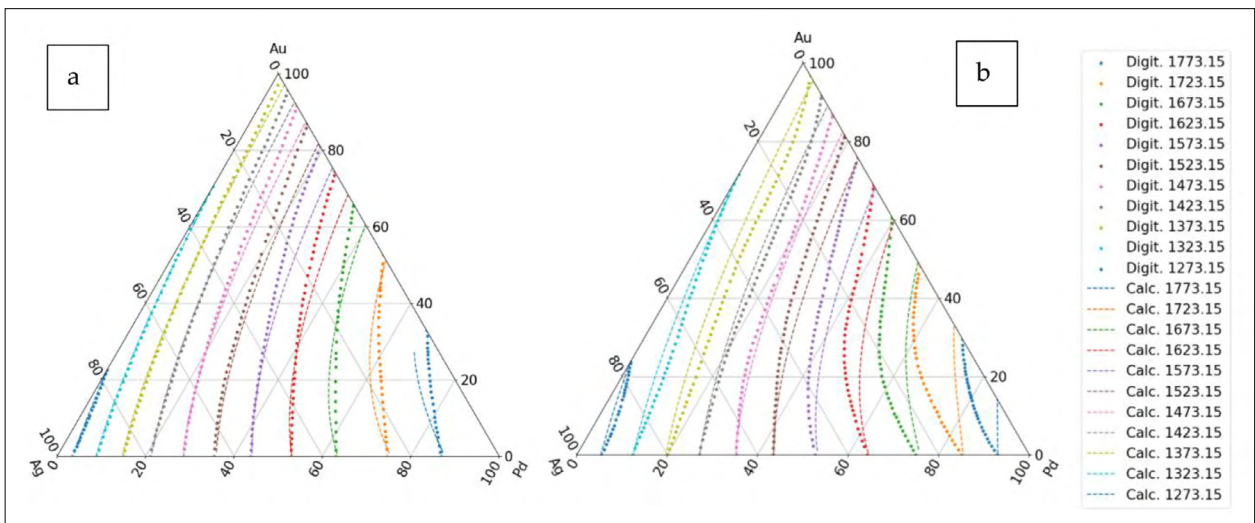
ábrák). A függvények állandóit a 4. táblázat mutatja.

A  $\ln k_B^{AB}(X_B^l)$  függvények pontosságának ellenőrzéséhez a szilárdfázis-koncentrációkat a likvidusz-koncentrációkból kiszámítottuk ki ( $X_s = kX_l$ ). A számított és a digitalizált koncentrációk közötti különbségeket a 6.a5, 6.b5, 7.a5, 7.b5 és 8.a5, 8.b5 ábra, valamint a 6. táblázat mutatja. A különbség a

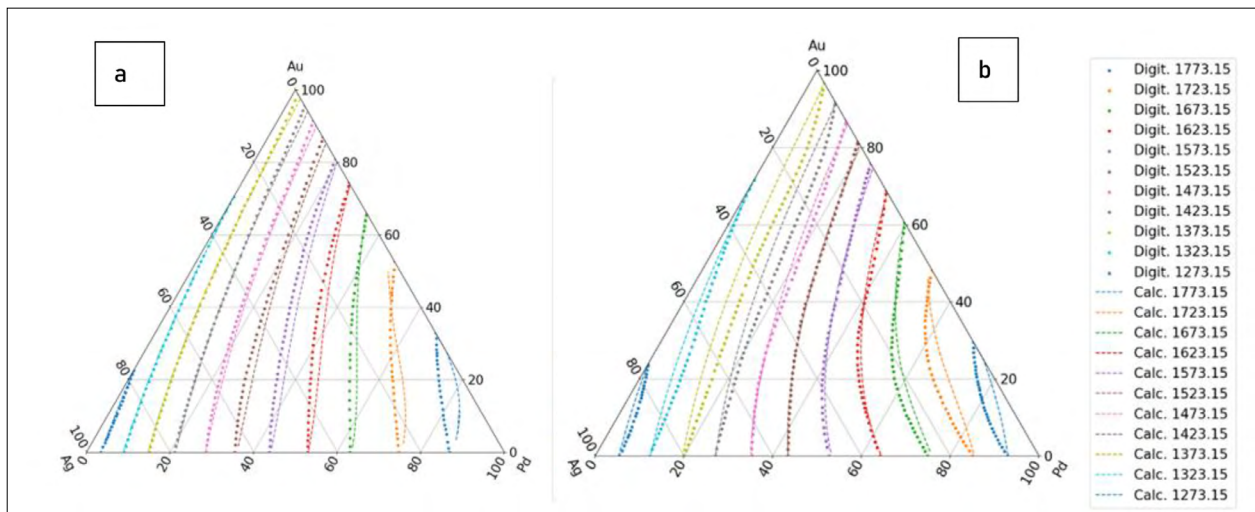
legtöbb esetben néhány 0,1%, ami elegendő pontosság a szimulációkhoz.

### 7.3. A likvidusz és szolidusz hőmérsékletének, a likviduszfelület meredekségének, valamint az Au és Pd megoszlási hányadosának kiszámítása AgAuPd TEPD-ben

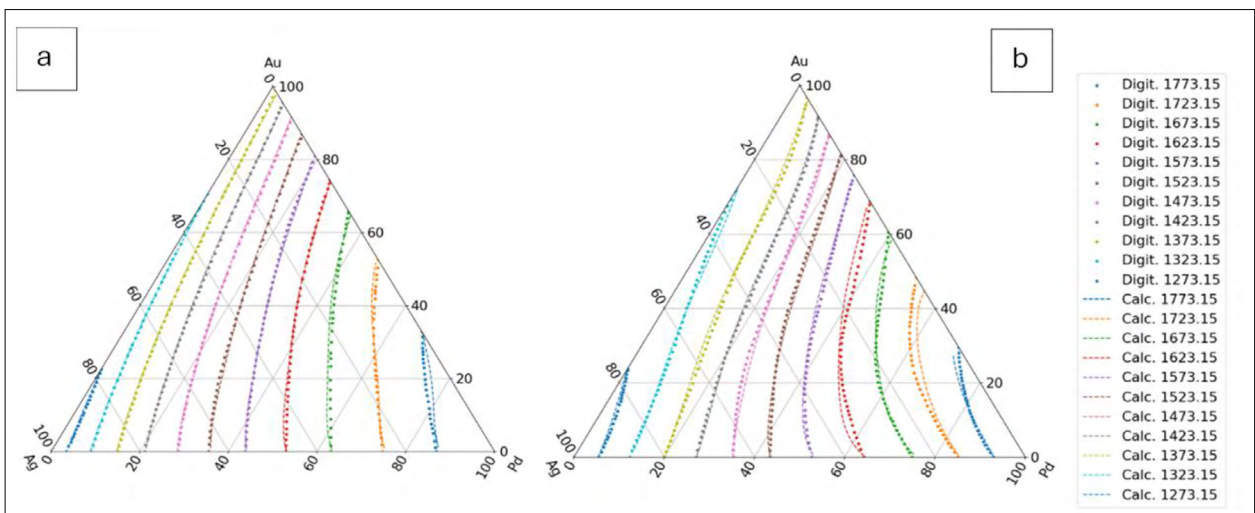
A likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet, valamint a megoszlási hányadosok kiszámításához A elemként az



6. ábra. A likvidusz- és szoliduszizotermák első becslése Ag–Au és Ag–Pd BEPD-kből számítva. (a) Likviduszizotermák és (b) szoliduszizotermák



7. ábra. A likvidusz- és szoliduszizotermák második becslése az Ag–Au, Ag–Pd és Au–Pd BEPD-kből számítva. a) Likviduszizotermák és b) szoliduszizotermák



8. ábra. Az Ag–Au és Ag–Pd BEPD-kből számított likvidusz- és szoliduszizotermák harmadik becslése és a TEPD-k izotermáinak adatai. a) Likviduszizotermák és b) szoliduszizotermák

6. táblázat. Az újraszámított és a digitalizált szoliduszkoncentráció abszolút maximális és átlagos koncentrációkülönbsége

	Pd–Ag	Pd–Au	Ag–Au	Au–Ag	Ag–Pd	Au–Pd
Abs. max $\Delta c$ , liq., at%	0.98	1.914	0.012	0.004	1.173	1.148
Abs. aver. $\Delta c$ , liq., at%	0.175	0.543	0.002	0.002	0.22	0.241
Abs. max $\Delta c$ , sol., at%	0.7873	0.9	0.012	0.013	1.029	0.762
Abs. aver. $\Delta c$ , sol., at%	0.286	0.28	0.002	0.005	0.213	0.221

Ag, Au és Pd alkotó közül bármelyiket választhatjuk. A számítások részleteit és a módszerek lehetőségeinek bemutatásához az Ag-t választottuk  $A$  elemnek.

7.3.1. A likvidusz- és a szolidusz-hőmérséklet kiszámítása

*Első becslés:* Ha a két BEPD ismert (Ag–Au és Ag–Pd), a harmadik nem (Au–Pd), és az is ismert, hogy a TEPD izomorf, de a likvidusz- és a szoliduszizotermák nem ismertek. Az izotermák a következőképpen becsülhetők meg. Feltételezzük, hogy

$$\Delta F_{AgAuPd}^l(X_{Au}^l, X_{Pd}^l) = 0, \Delta F_{AgAuPd}^s(X_{Au}^s, X_{Pd}^s) = 0, \quad (76)$$

$$F_{AgAuPd}^l(X_{Au}^l, X_{Pd}^l) = F_{AgAu}^l(X_{Au}^l) + F_{AgPd}^l(X_{Pd}^l), \quad (77)$$

és így

$$F_{AgAuPd}^s(X_{Au}^s, X_{Pd}^s) = F_{AgAu}^s(X_{Au}^s) + F_{AgPd}^s(X_{Pd}^s). \quad (78)$$

A számított likvidusz- és szoliduszizotermákat összehasonlítottuk a 6.a, 6.b ábrán az ismert izotermákkal. Az  $F_{AgAu}^l(X_{Au}^l)$ ,  $F_{AgAu}^s(X_{Au}^s)$  és  $F_{AgPd}^l(X_{Pd}^l)$ ,  $F_{AgPd}^s(X_{Pd}^s)$  függvények állandóit az 1., 7. és 8. táblázat (likvidusz), valamint a 2., 9. és 10. táblázat (szolidusz) mutatja.

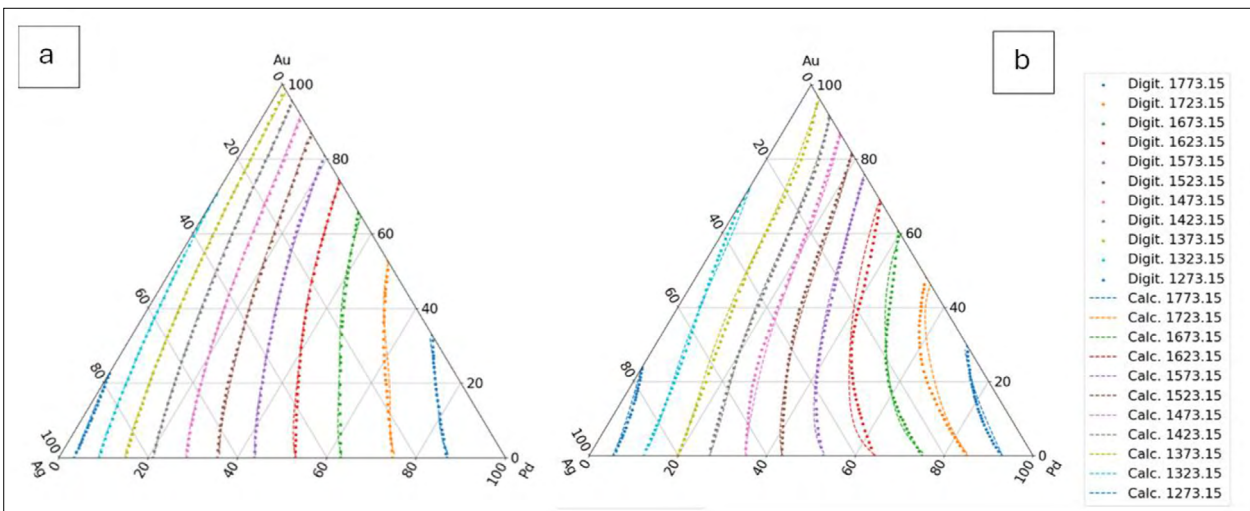
7. táblázat. A digitalizált likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet és a számított hőmérséklet közötti különbségek a Pd–Au BEPD négy becslése szerint

	Aver. $\Delta T$ liq. K	Aver. $\Delta T$ sol. K
First est.	20.72	37.7
Second est.	4.03	4.56
Third est.	10.14	7.37
Forth est.	2.98	5.64

*Második becslés:* Ha ismert, hogy a TEPD izomorf, és a harmadik BEPD is ismert (ebben az esetben az Au–Pd BEPD), akkor ennek a BEPD-nek a likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet-adatai felhasználhatók az  $F_{AgAuPd}^l(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  és  $F_{AgAuPd}^s(X_{Au}^s, X_{Pd}^s)$  adatbázisok és ezek felhasználásával a  $\Delta F_{AgAuPd}^l(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  és  $\Delta F_{AgAuPd}^s(X_{Au}^s, X_{Pd}^s)$  függvények kiszámításához.

$$\Delta F_{AgAuPd}^l(X_{Au}^l, X_{Pd}^l) = 1,34318E-5 X_{Au}^{*l} X_{Pd}^l - 3,10933E-7 (X_{Au}^l)^2 X_{Pd}^l, \quad (79)$$

$$\Delta F_{AgAuPd}^s(X_{Au}^s, X_{Pd}^s) = -3.46291E-6 X_{Au}^s X_{Pd}^s - 1.15366E-7 (X_{Au}^s)^2 X_{Pd}^s. \quad (80)$$



9. ábra. A likvidusz- és szoliduszizotermák negyedik becslését az Ag–Au, Ag–Pd–Pd és Au–Pd BEPD-ekből, valamint az Ag–Au–Pd TEPD izotermáiból számítjuk ki. a) Likviduszizotermák és b) szoliduszizotermák

**8. táblázat.**  $T_A = T_{Ag}$  likvidus, harmadik becslés

$T_{AgAuPd}^1$	$(X_{Pd}^i)^0$	$(X_{Pd}^i)^1$	$(X_{Pd}^i)^2$	$(X_{Pd}^i)^3$	$(X_{Pd}^i)^4$	$(X_{Pd}^i)^5$	$(X_{Pd}^i)^6$
$(X_{Au}^i)^0$	0	-0.009145785	0.000216506	-5.02079E-06	7.36011E-08	-5.53729E-10	1.62381E-12
$(X_{Au}^i)^1$	-0.001525122	2.73627E-05	-2.53908E-06	5.42026E-08	-3.34127E-10		
$(X_{Au}^i)^2$	9.83954E-06	5.40067E-07	2.44466E-08	-2.97294E-10			
$(X_{Au}^i)^3$	-2.21084E-08	-4.45188E-08	4.13816E-11				
$(X_{Au}^i)^4$		6.57177E-10					
$(X_{Au}^i)^5$		-3.43842E-12					
	Biner Ag–Au						

**9. táblázat.**  $T_A = T_{Ag}$  likvidus, negyedik becslés

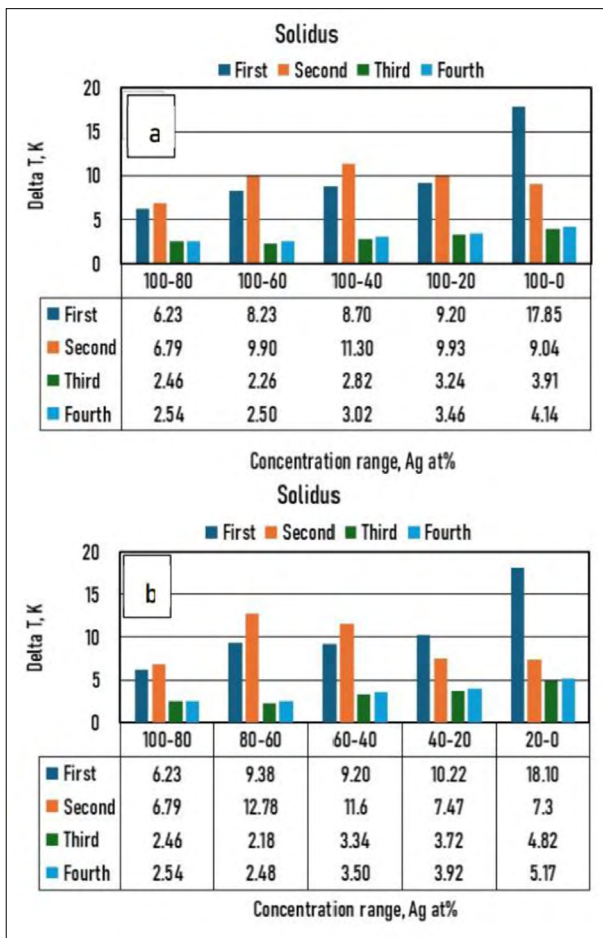
$T_{AgAuPd}^1$	$(X_{Pd}^i)^0$	$(X_{Pd}^i)^1$	$(X_{Pd}^i)^2$	$(X_{Pd}^i)^3$	$(X_{Pd}^i)^4$	$(X_{Pd}^i)^5$	$(X_{Pd}^i)^6$
$(X_{Au}^i)^0$	0	-0.009145785	0.000216506	-5.02079E-06	7.36011E-08	-5.53729E-10	1.62381E-12
$(X_{Au}^i)^1$	-0.001525122	2.10522E-05	-1.98144E-06	3.98273E-08	-2.26295E-10		
$(X_{Au}^i)^2$	9.83954E-06	6.31182E-07	1.96487E-08	-2.39973E-10			
$(X_{Au}^i)^3$	-2.21084E-08	-4.41986E-08	5.97316E-11				
$(X_{Au}^i)^4$		6.24807E-10					
$(X_{Au}^i)^5$		-3.15779E-12					
	Biner Ag–Au						

10. táblázat.  $T_A = T_{Ag}$  szolidusz, harmadik becslés

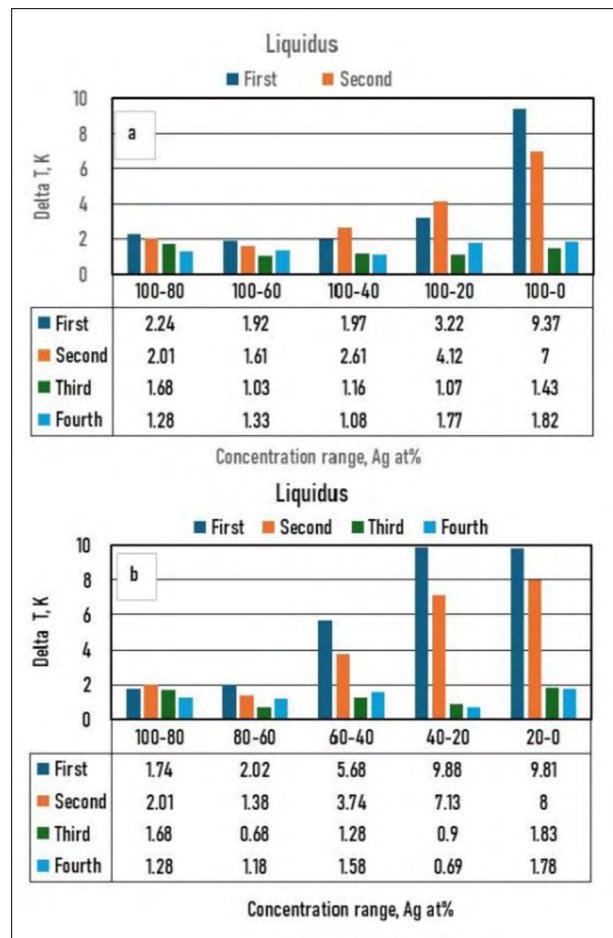
$T_{AgAuPd}^s$	$(X_{Pd}^s)^0$	$(X_{Pd}^s)^1$	$(X_{Pd}^s)^2$	$(X_{Pd}^s)^3$	$(X_{Pd}^s)^4$	$(X_{Pd}^s)^5$	$(X_{Pd}^s)^6$
$(X_{Au}^s)^0$	0	-0.005863031	5.10683E-05	-1.02889E-06	2.45832E-08	-2.57412E-10	8.95933E-13
$(X_{Au}^s)^1$	-0.001470912	0.000192355	-9.44422E-06	1.3398E-07	-6.03495E-10		
$(X_{Au}^s)^2$	9.08706E-06	-7.95952E-06	2.91598E-07	-2.26559E-09			
$(X_{Au}^s)^3$	-2.02095E-08	1.5897E-07	-5.22316E-09	3.06509E-11			
$(X_{Au}^s)^4$		-1.14374E-09	2.61784E-11				
$(X_{Au}^s)^5$		1.54871E-12					
	Biner Ag–Au						

11. táblázat.  $T_A = T_{Ag}$  szolidusz, negyedik becslés

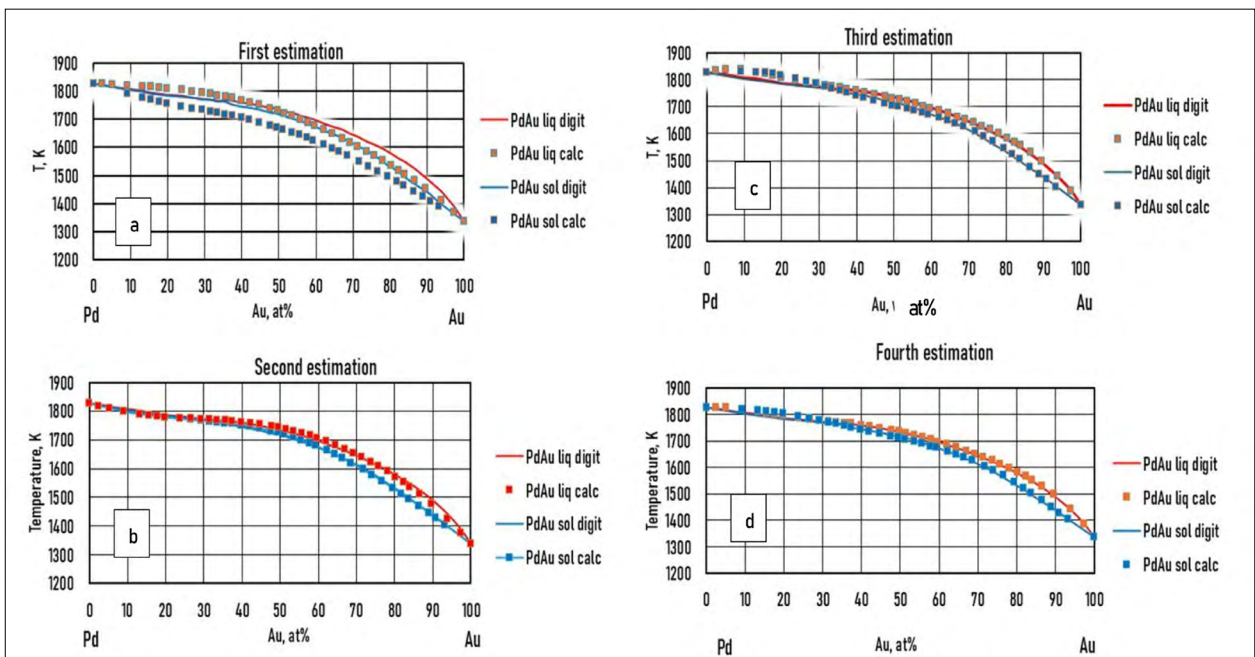
$T_{AgAuPd}^s$	$(X_{Pd}^s)^0$	$(X_{Pd}^s)^1$	$(X_{Pd}^s)^2$	$(X_{Pd}^s)^3$	$(X_{Pd}^s)^4$	$(X_{Pd}^s)^5$	$(X_{Pd}^s)^6$
$(X_{Au}^s)^0$	0	-0.005863031	5.10683E-05	-1.02889E-06	2.45832E-08	-2.57412E-10	8.95933E-13
$(X_{Au}^s)^1$	-0.001470912	0.000199224	-9.23283E-06	1.21293E-07	-4.97208E-10		
$(X_{Au}^s)^2$	9.08706E-06	-9.2756E-06	3.21833E-07	-2.36136E-09			
$(X_{Au}^s)^3$	-2.02095E-08	2.01945E-07	-6.03414E-09	3.2798E-11			
$(X_{Au}^s)^4$		-1.66965E-09	3.17608E-11				
$(X_{Au}^s)^5$		3.73822E-12					
	Biner Ag–Au						



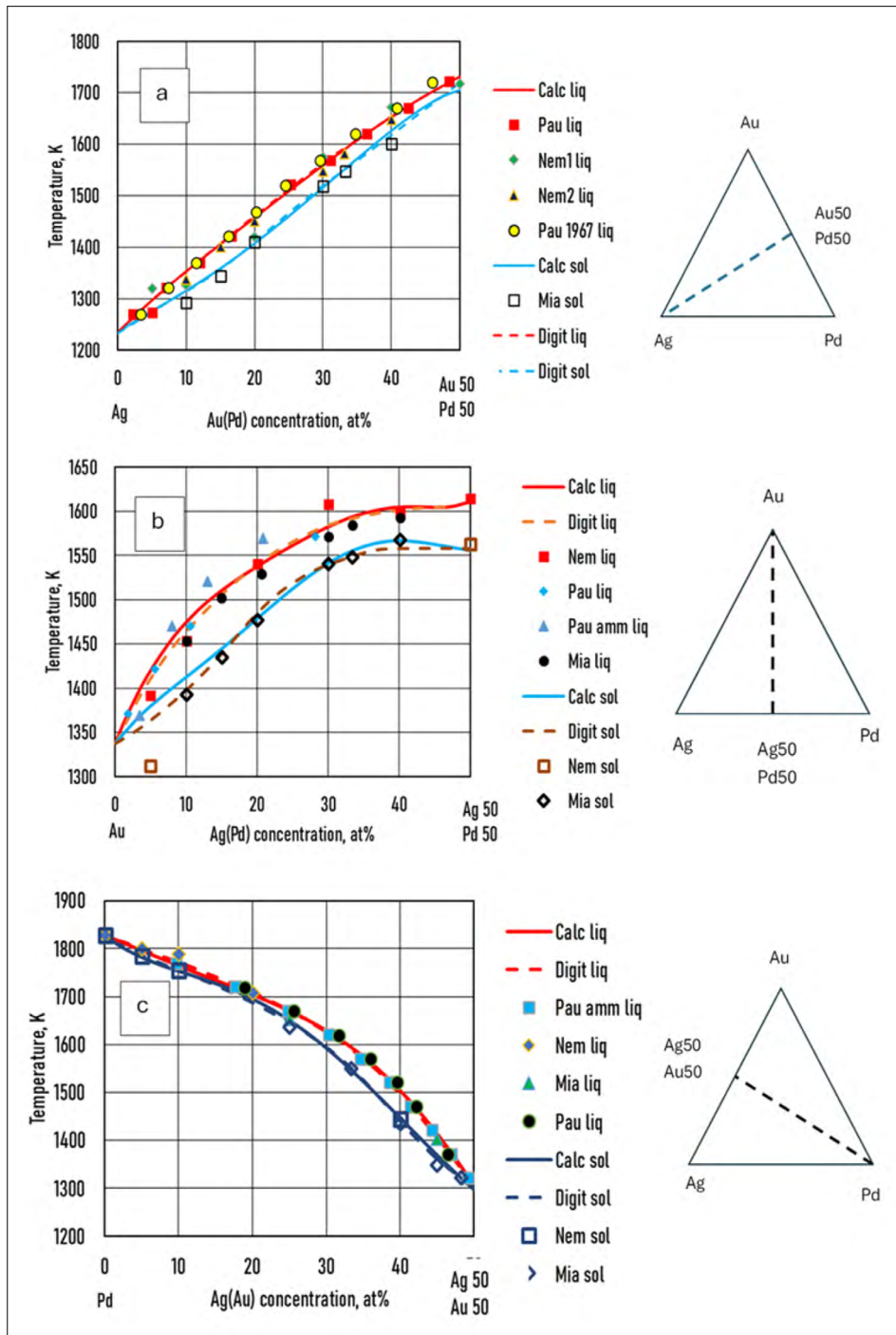
10. ábra. A digitalizált és a számított átlagos likvidusz-hőmérséklet közötti különbségek az Ag-koncentrációtartomány függvényében. (a) 100 és  $20 \times n$  at% között és (b)  $20 \times n$  és  $20 \times (n-1)$  között Ag%-ban,  $n = 1 \div 5$



11. ábra. A digitalizált és a számított átlagos szolidusz-hőmérséklet közötti különbségek az Ag-koncentrációtartomány függvényében. (a) 100 és  $20 \times n$  at% között és (b)  $20 \times n$  és  $20 \times (n-1)$  között Ag%-ban,  $n = 1 \div 5$



12. ábra. A digitalizált és számított Pd–Au BEPD. (a) Első becslés, (b) második becslés, (c) harmadik becslés és (d) negyedik becslés



13. ábra. A mért, digitalizált és számított (harmadik becslésű) likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletek összehasonlítása három szakaszon. (a) Szakasz: Ag–50%Au50%Pd, (b) szakasz: Au–50%Ag50%Pd, és (c) szakasz: Pd–50%Ag50%Au. Forrás: Prince et al. [30], Nemilov et al. [32], Pauley et al. [33] és Miane et al. [34]

A digitalizált és számított likvidusz és szolidusz izotermák a 7. ábrán láthatók.

*Harmadik becslés:* Figyelembe véve a likvidusz és a szolidusz hőmérsékletét a TEPD-ben minden ismert koncentrációban (az izotermáknál) (kivéve az Au–Pd BEPD adatait, ha azok nem ismertek), ezekből az adatokból kiszámíthatjuk az

$F_{AgAuPd}^l(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  és  $F_{AgAuPd}^s(X_{Au}^s, X_{Pd}^s)$  ((55) egyenlet), és a  $\Delta F_{AgAuPd}^l(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  és  $\Delta F_{AgAuPd}^s(X_{Au}^s, X_{Pd}^s)$  adatbázisokat ((56) és (57) egyenletek), majd az  $F_{AgAuPd}^l(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  és  $F_{AgAuPd}^s(X_{Au}^s, X_{Pd}^s)$  függvényeket ((58) és (59) egyenlet). Az  $F_{AgAu}^l(X_{Au}^l)$ ,  $F_{AgPd}^l(X_{Pd}^l)$  függvények állandóit a 9. (likvidusz) és a 11. (szolidusz) táblázat mutatja. A digitalizált és számított likvidusz- és szoliduszizotermák a 8. ábrán láthatók.

**12. táblázat.**  $T_A = T_{Ag}$  likvidusmeredekség,  $\partial T_L / X_{Au}$

$S'_{AgAuPd}$	$(X'_{Au})^0$	$(X'_{Au})^1$	$(X'_{Au})^2$	$(X'_{Au})^3$	$(X'_{Au})^4$
$(X'_{Pd})^0$	-0.001525122	$2 \times 9.83954E-06$	$3 \times -2.21084E-08$		
$(X'_{Pd})^1$	2.10522E-05	$2 \times 6.31182E-07$	$3 \times -4.41986E-08$	$4 \times 6.24807E-10$	$5 \times -3.15779E-12$
$(X'_{Pd})^2$	-1.98144E-06	$2 \times 1.96487E-08$	$3 \times 5.97316E-11$		
$(X'_{Pd})^3$	3.98273E-08	$2 \times -2.39973E-10$			
$(X'_{Pd})^4$	-2.26295E-10				

**13. táblázat.**  $T_A = T_{Ag}$  likvidusmeredekség,  $\partial T_L / X_{Pd}$

$S'_{AgAuPd}$	$(X'_{Pd})^0$	$(X'_{Pd})^1$	$(X'_{Pd})^2$	$(X'_{Pd})^3$	$(X'_{Pd})^4$	$(X'_{Pd})^5$
$(X'_{Au})^0$	-0.009145785	$2 \times 0.000216506$	$3 \times -5.02079E-06$	$4 \times 7.36011E-08$	$5 \times 5.53729E-10$	$6 \times 1.62381E-12$
$(X'_{Au})^1$	2.10522E-05	$2 \times 6.31182E-07$	$3 \times -4.41986E-08$	$4 \times 6.2480E-10$	$5 \times -3.15779E-12$	
$(X'_{Au})^2$	-1.98144E-06	$2 \times 1.96487E-08$	$3 \times 5.97316E-11$			
$(X'_{Au})^3$	3.98273E-08	$2 \times -2.3997E-10$				
$(X'_{Au})^4$	-2.26295E-10					

**14. táblázat.**  $T_A = T_{Ag}$  szolidusmeredekség,  $\partial T_L / X_{Au}$

$S_{AgAuPd}$	$(X^s_{Pd})^0$	$(X^s_{Pd})^1$	$(X^s_{Pd})^2$	$(X^s_{Pd})^3$	$(X^s_{Pd})^4$	$(X^s_{Pd})^5$
$(X^s_{Au})^0$	-0.005863031	$2 \times 5.10683E-05$	$3 \times -1.02889E-06$	$4 \times 2.45832E-08$	$5 \times -2.57412E-10$	$6 \times 8.95933E-13$
$(X^s_{Au})^1$	0.000199224	$2 \times -9.23283E-06$	$3 \times 1.21293E-07$	$4 \times -4.97208E-10$		
$(X^s_{Au})^2$	-9.27560E-06	$2 \times 3.21833E-07$	$3 \times -2.36136E-09$			
$(X^s_{Au})^3$	2.01945E-07	$2 \times -6.03414E-09$	$3 \times 3.2798E-11$			
$(X^s_{Au})^4$	-1.66965E-09	$2 \times 3.17608E-11$				
$(X^s_{Au})^5$	3.73822E-12					

15. táblázat.  $T_A = T_{Ag}$ , szolidusmeredekség,  $\partial T_L / X_{Pd}$

$S_{AgAuPd}^s$	$(X_{Au}^s)^0$	$(X_{Au}^s)^1$	$(X_{Au}^s)^2$	$(X_{Au}^s)^3$	$(X_{Au}^s)^4$	Biner Ag–Au
$(X_{Pd}^s)^0$	-0.001470912	$2 \times 9.08706E-06$	$3 \times -2.02095E-08$			
$(X_{Pd}^s)^1$	0.000199224	$2 \times -9.2756E-06$	$3 \times 2.01945E-07$	$4 \times -1.66965E-09$	$5 \times 3.73822E-12$	
$(X_{Pd}^s)^2$	-9.23283E-06	$2 \times 3.21833E-07$	$3 \times -6.03414E-09$	$4 \times 3.17608E-11$		
$(X_{Pd}^s)^3$	1.21293E-07	$2 \times -2.36136E-09$	$3 \times 3.2798E-11$			
$(X_{Pd}^s)^4$	-4.97208E-10					

Negyedik becslés: Ebben az esetben az  $\Delta F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l)$ ,  $\Delta F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s)$  függvények állandóinak kiszámítása-  
kor az Au–Pd BEPD adatait is figyelembe vettük az Ag–Au–Pd TEPD likvidusz és szolidusz hőmérsékletének a lehető legpontosabb kiszámításához (9. ábra).

Az  $F_{AgAuPd}^l(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  és  $F_{AgAuPd}^s(X_{Au}^s, X_{Pd}^s)$  függvények állandóit a 11. táblázat tartalmazza. A digitalizált és a számított likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet közötti különbségeket a 10. ábra, illetve a 11. ábra mutatja.

Ha a harmadik (ebben az esetben az Au–Pd BEPD) ismert, akkor a számítás pontossága a harmadik BEPD likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletének számított és ismert (digitalizált) hőmérsékleti adatai közötti különbséggel is jellemezhető. A 12. ábrán az Au–Pd BEPD digitalizált és számított likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletének összehasonlítása és a 7. táblázatban szereplő átlaghőmérséklet-különbségek láthatók.

#### Validálás kísérleti adatokkal

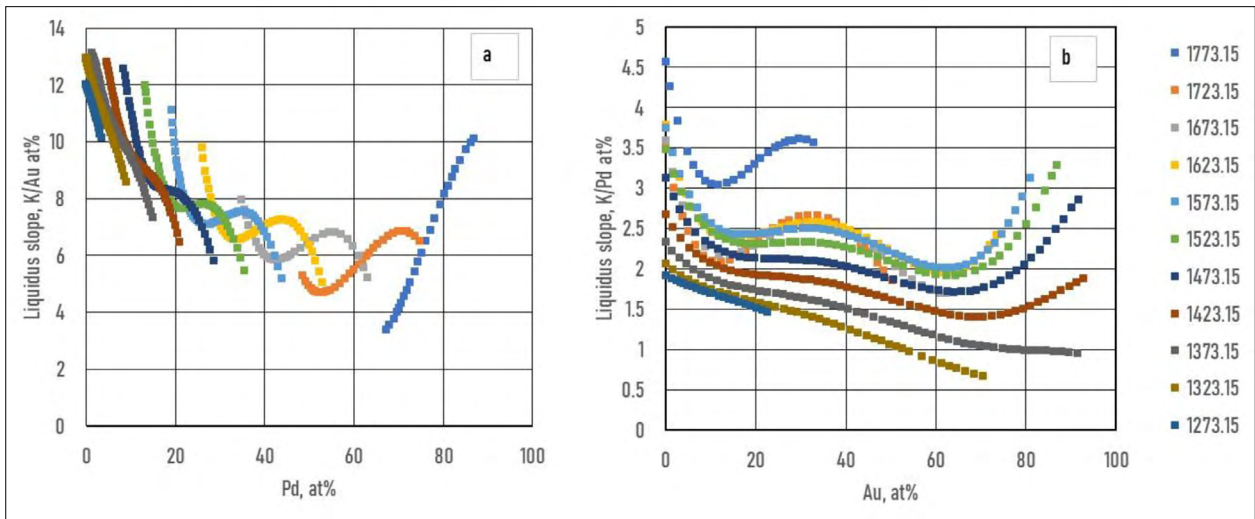
Venudhar et al. [31], Nemilov et al. [32], Pauley [33] és Miane et al. [34] megmérte a likvidusz és a szolidusz hőmérsékletét az AgAuPd TEPD-k három szakaszán. Prince és mtsai [30] elemezték a mért adatokat, és kiszámították e szakaszok likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletét (a 13. ábra számjegye). A mért, digitalizált és számított likvidusz- és szolidusz-hőmérsékleteket a negyedik becslt függvény segítségével a 13. ábra hasonlítja össze.

#### 7.3.2. A likvidusz és a szolidusz meredekségének kiszámítása

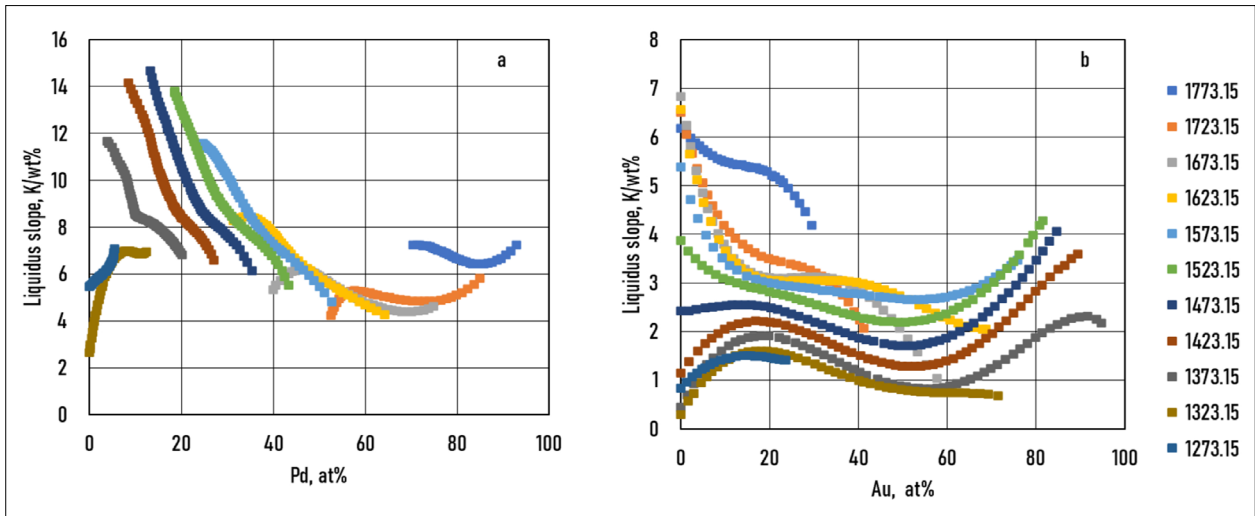
Mint korábban bemutattuk, a likvidusz- és szolidusz-felületek meredeksége könnyen kiszámítható a  $T^l(X_{AgAuPd}^l)$  és  $T^s(X_{AgAuPd}^s)$  függvények részleges deriváltjával ((49) és (51) egyenlet). A derivált függvények ( $S_l$ ) és ( $S_s$ ) számlálójának állandóit a 12. és 13. táblázat (likvidusz), valamint a 14. és 15. táblázat (szolidusz) mutatja. Az izotermák mentén számított meredekségeket a 14. és 15. ábra szemlélteti.

#### 7.3.3. Az AgAuPd TEPD megoszlási hányadosainak kiszámítása

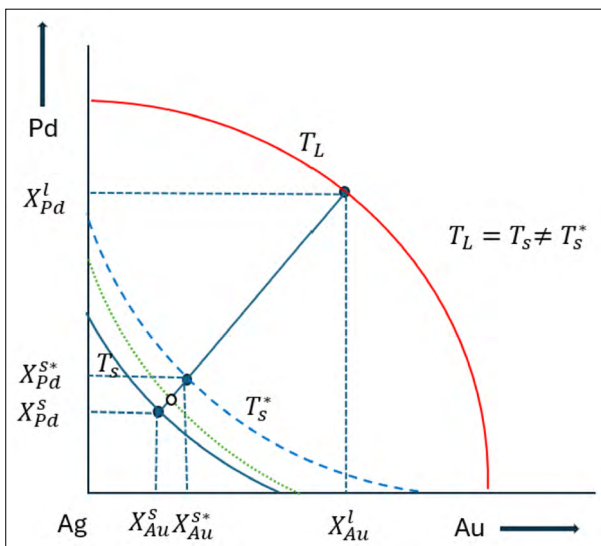
A grafikusán ismert TEPD nem tartalmazza a konódákat, mert az olvadék- és szilárd fázisok egyensúlyi koncentrációjának kísérleti meghatározása nagyon bonyolult. Először az adatbázis számára számos koncentrációt határoztunk meg a likvidusz- és szolidusz-izotermák digitalizálásával, amelyek nem voltak ugyanazon a konódán. Következésképpen csak becslt megoszlási hányadosok számíthatók ki. A számítási módszert a 6.2.2. szakasz mutatja be.



14. ábra.  $M_{AgAuPd}^{Au}$  likviduszmeredeksége (a) Pd- és (b) Au-koncentráció függvényében az izotermák mentén



15. ábra.  $M_{AgAuPd}^{Pd}$  szoliduszlejtések az (a) Au- és (b) Pd-koncentráció függvényében az izotermák mentén



16. ábra. A megoszlási hányadosok meghatározásának vázlatja a TEPD-ben

*Első lépés:* Az Au és Pd megoszlási hányadosok számítása az Ag–Au és Ag–Pd BEPD-kben a 7.2.3. szakaszban található. A  $\ln k_{Au}^{AgAu}(X_{Au}^l)$  és a  $\ln k_{Pd}^{AgPd}(X_{Pd}^l)$  függvények állandói a 4. táblázatban láthatók.

*Második lépés (első becslés):* A  $\ln k_{Au}^{AgAu}(X_{Au}^l)$  és a  $\ln k_{Pd}^{AgPd}(X_{Pd}^l)$  megoszlási hányadosfüggvények segítségével az izotermák negyedik becslött likviduszkoncentrációjából számítottuk ki a szoliduskoncentrációk adatbázisát. Mivel nem tudtuk figyelembe venni az Au és Pd kölcsönhatást, a számított szoliduskoncentrációk nem pontosan az ismert szoliduszizotermákon voltak.

Az alábbi speciális módszerrel meghatároztuk a szoliduskoncentrációt a szoliduszizotermán. Egy példa a 16. ábrán látható. Az izoterma (piros vonal)  $T_L(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  pontjának kiválasztása után, a  $\ln k_{Au}^{AgAu}(X_{Au}^l)$  és  $\ln k_{Pd}^{AgPd}(X_{Pd}^l)$  függvények használatával kiszámították  $X_{Au}^{S*} = k_{Au}^{AgAu}(X_{Au}^l)$  és  $X_{Au}^l$  és  $X_{Pd}^{S*} = k_{Pd}^{AgPd}(X_{Pd}^l)$  és  $X_{Pd}^l$

koncentrációkat. Az  $(X_{Au}^{s*}, X_{Pd}^s)$  pont a  $T_s^* \neq T_L$  izotermán (szaggatott vonalon) van. A konóda a két fekete pont közötti szakasz.

*Harmadik lépés* (második becslés): Feltételeztük, hogy a TEPD-ben a konóda meredeksége megegyezik az ábrán látható konóda meredekségével, meghosszabbítottuk a konódát (kék vonal) és elmetsztük az ismert szoliduszizotermát és megkaptuk az  $(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  koncentrációkat. Ezt a számítást megismételtük az összes likviduszizotermánál, sok likviduszkoncentrációnál, az így kapott szoliduszkoncentrációkat elosztva a likviduszkoncentrációkkal, kiszámítottuk a két megoszlási hányados adatbázisát  $(\ln k_{Au}^{AgAu}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  és  $\ln k_{Pd}^{AgPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$ ). Ezeknek az adatbázisoknak a felhasználásával kiszámítottuk a  $\Delta \ln k_{Au}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  és  $\Delta \ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  adatbázisokat:

$$\begin{aligned} \Delta \ln k_{Au}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l) \\ = \ln k_{Au}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l) - \ln k_{Au}^{AgAu}(X_{Au}^l), \end{aligned} \quad (81)$$

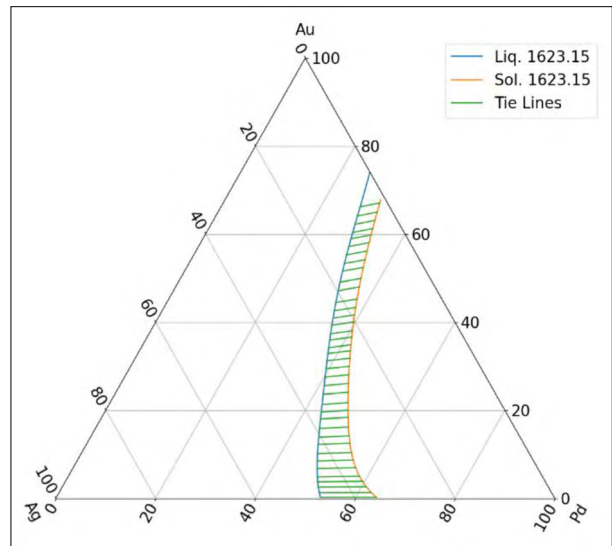
$$\begin{aligned} \Delta \ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l) \\ = \ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l) - \ln k_{Pd}^{AgPd}(X_{Pd}^l). \end{aligned} \quad (82)$$

A  $\Delta \ln k_{Au}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  és  $\Delta \ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  adatbázisokból regresszióval számítottuk ki a  $\ln k_{Au}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  és  $\ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  függvények állandóit.

Végül

$$\begin{aligned} \ln k_{Au}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l) \\ = \ln k_{Au}^{AgAu}(X_{Au}^l) + \Delta \ln k_{Au}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l), \end{aligned} \quad (83)$$

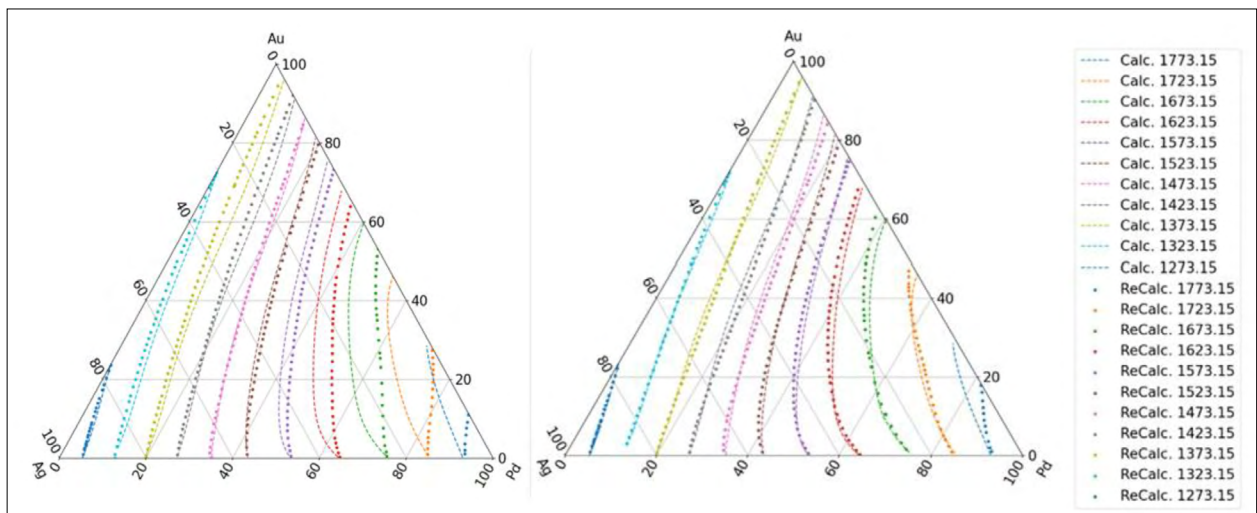
$$\begin{aligned} \ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l) \\ = \ln k_{Pd}^{AgPd}(X_{Pd}^l) + \Delta \ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l). \end{aligned} \quad (84)$$



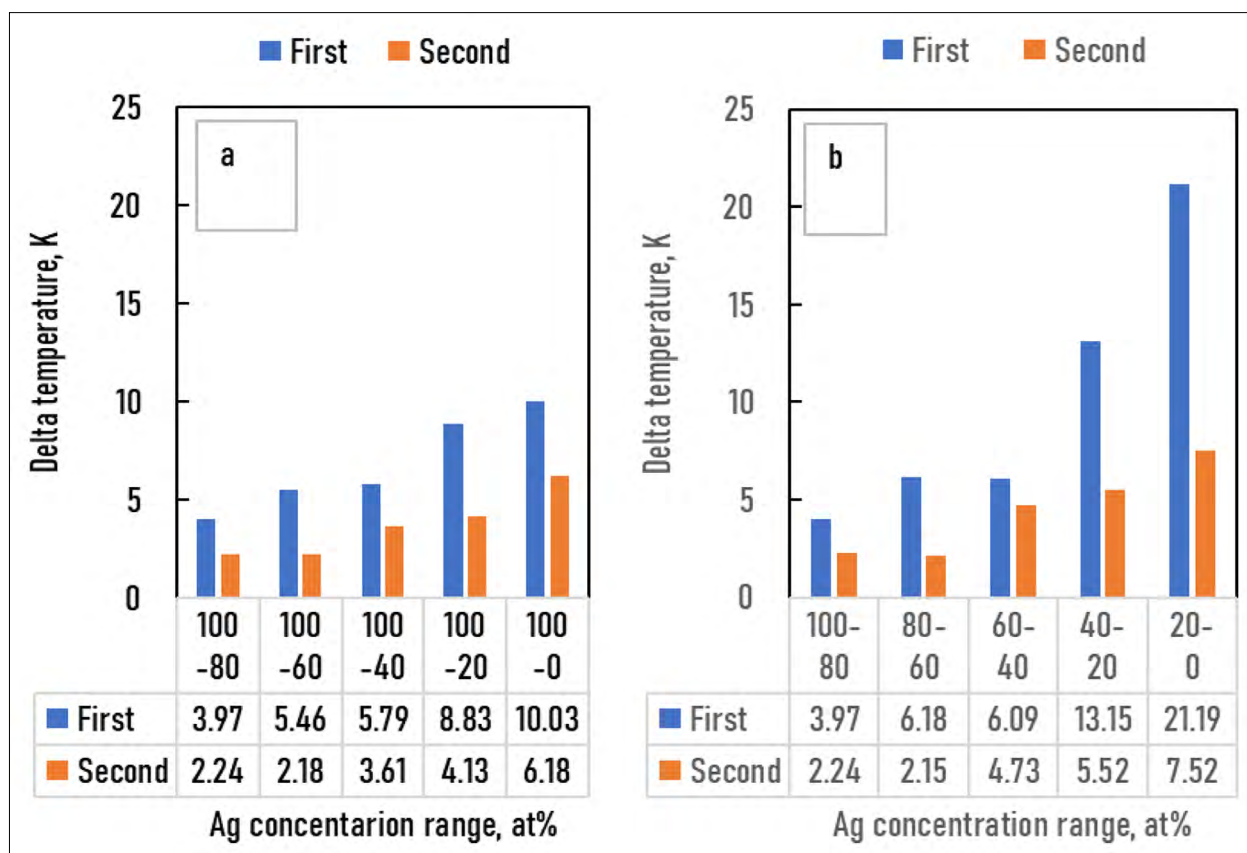
17. ábra. Számított konódák,  $T_A = T_{Ag}$ . A likvidusz és a szolidusz negyedek becslése

Ezeknek a függvényeknek az állandóit a 16. és 17. táblázat mutatja. A függvényekkel újraszámítottuk a szoliduszkoncentráció (üres kör a 16. ábrán) adatbázist, és ezekből a szolidusz-hőmérsékleteket újra kiszámítottuk a  $T_{AgAuPd}^s$  függvénnyel (szaggatott zöld vonal a 16. ábrán). A számított konódák egyik példáját a 17. ábra mutatja. Az eredeti és újraszámított szoliduszizotermák a 18. ábrán láthatók.

Az eredeti izotermák és az újraszámított szolidusz-hőmérséklet közötti különbségeket a 19. ábra mutatja. Megjegyezzük, hogy a  $\ln k_{Au}^{AgAuPd}(X_{Au}^s, X_{Pd}^l)$  és  $\ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^s, X_{Pd}^l)$  függvényeket nem határoztuk meg, mert a kristályosodás szimulációjánál erre többnyire nem volt szükség. Ha szükség van ezekre a szimulációhoz, ugyezzel a módszerrel meghatározhatók.



18. ábra. Újraszámított szoliduszizotermák (a) a  $\ln k_{Au}^{AgAu}(X_{Au}^l)$  és  $\ln k_{Pd}^{AgPd}(X_{Pd}^l)$ , (b) a  $\ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  függvények felhasználásával



19. ábra. Különbségek (Delta) a negyedik becsléssel számított szolidusz hőmérséklet és a megoszlási hányadosok első és második becslésével újraszámított hőmérséklet között. (a) 100 és  $20 \times n$  at% között és (b)  $20 \times n$  és  $20 \times (n - 1)$  között Ag%-ban,  $n = 1 \div 5$

### 8. Likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletek, likviduszmeredekség és a megoszlási hányadosok

Az Ag–Au, Ag–Pd és Au–Pd BEPD-k, valamint az Ag–Au–Pd TEPD likvidusz és szolidusz hőmérsékletét, likviduszmeredekségeit, megoszlási hányadosait új termodinamikai alapú módszerrel számítottuk ki. Az Ag–Au–Pd TEPD esetében négy különböző módszert alkalmaztunk a likvidusz és a szolidusz hőmérsékletének kiszámításához. Az első módszernél (első becslés) csak az Ag–Au és az Ag–Pd BEPD-k függvényeit használtuk a számításhoz, míg a második módszernél (második becslés) az Au–Pd BEPD-t is alkalmaztuk. A harmadik módszerben a két Ag–Au és Ag–Pd BEPD mellett az Ag–Au–Pd TEPD izotermáinak digitalizált likvidusz és szolidusz hőmérsékleti adatait is figyelembe vettük (harmadik becslés), míg a negyedik módszernél az Au–Pd BEPD likvidusz és szolidusz adatait is felhasználtuk a számításhoz. Mind a négy módszerben kiszámítottuk a likvidusz- és szoliduszizotermákat. A digitalizált és számított izotermákat a 6–9. ábra mutatja. A digitalizált és számított likvidusz- és szolidusz-hőmérsékleteket kétféleképpen hasonlítottuk össze. Először az átlagos különbségeket öt koncentrációtartományban hasonlítottuk össze 100 at% Ag és  $n \times 20$  at% Ag között, másodsor

pedig a két szomszédos 20% Ag közötti koncentrációtartományban (pl. 40 és 20 at% Ag között), ami a 10. és 11. ábrán látható. A meredekségeket és a megoszlási hányadosokat csak a negyedik módszerrel kiszámított likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet-adatok felhasználásával számítottuk ki. Ezen adatok alapján az alábbiakat állapítottuk meg.

1. A BEPD likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletének abszolút maximális és átlagos számítási hibája kisebb, mint 2 K, illetve 0,5 K ( $R^2 < 0.98$ ). Ezek kisebbek, mint a hőelem hőmérsékletmérési hibája a vizsgált ötvözetek hőmérsékleti tartományában. Ezért a számítási módszer alkalmas a likvidusz- és a szilárd hőmérséklet becslésére bináris ötvözetek esetében. A  $T_L(X_B^l)$  függvény deriváltjának felhasználásával a likvidusz meredeksége könnyen kiszámítható. Mint ebben az esetben, a fázisdiagramból is meghatározható a megoszlási hányados, és a  $\ln k_B^{AB}(X_B^l)$  függvény állandói is kiszámíthatók.

2. Ha a TEPD és a harmadik BEPD (ebben az esetben az Au–Pd) likvidusz és szolidusz izotermái ismeretlenek, de ismert vagy feltételezhető, hogy a TEPD teljesen izomorf, és csak az Ag–Au és Ag–Pd BEPD-k  $F_{AgAu}^l(X_{Au}^l)$ ,  $F_{AgPd}^l(X_{Pd}^l)$  és  $F_{AgAu}^s(X_{Au}^s)$ ,  $F_{AgPd}^s(X_{Pd}^s)$  függvényeit használjuk a számításhoz (első becslés),

16. táblázat. Az Au megoszlási hányadosa, második becslés

$\ln k_{Au}^l(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$	$(X_{Au}^l)^0$	$(X_{Pd}^l)^1$	$(X_{Au}^l)^1$	$(X_{Au}^l)^2$	$(X_{Au}^l)^3$	Binary Ag–Au
$(X_{Pd}^l)^0$	0.040036927		-0.000181716	1.72324E-06	-3.9346E-08	
$(X_{Pd}^l)^1$	0.001297726		-9.97448E-06	7.81204E-08		
$(X_{Pd}^l)^2$	-5.05785E-05		-5.85049E-08			
$(X_{Pd}^l)^3$	4.19929E-07					

17. táblázat. A Pd megoszlási hányadosa, második becslés

$\ln k_{Pd}^l(X_{Pd}^l, X_{Au}^l)$	$(X_{Pd}^l)^0$	$(X_{Pd}^l)^1$	$(X_{Pd}^l)^2$	$(X_{Pd}^l)^3$	$(X_{Pd}^l)^4$	$(X_{Pd}^l)^5$	$(X_{Pd}^l)^6$
$(X_{Au}^l)^0$	0.3669986	0.0117880	-0.002026	8.1556E-05	-1.43378E-06	1.16237E-08	-3.57194E-11
$(X_{Au}^l)^1$	0.021171612	-0.0008127	1.45168E-05	-1.079E-07			
$(X_{Au}^l)^2$	-0.0009139	1.17625E-06	4.18625E-08				
$(X_{Au}^l)^3$	2.50716E-05						
$(X_{Au}^l)^4$	-2.94122E-07						
$(X_{Au}^l)^5$	1.17629E-09						

akkor a likvidusz (likviduszizotermák) és a szolidusz (szoliduszizotermák) hőmérséklete megbecsülhető. A 100–60 at% Ag tartományban az átlagos hiba kisebb, mint 2 K a likvidusz esetében (10a. ábra) és 10 K a szolidusz esetében (11a. ábra). Az Ag saroktól távol a hiba nő, a 20–0 at% Ag tartományban, 10 K a likvidusz esetében (10b. ábra) és 18,1 K a szolidusz esetében (11b. ábra). A teljes tartományban (100–0 at% Ag) 9,37 K, illetve 17,85 K likvidusz és szolidusz esetében. Következésképpen a likvidusz hőmérséklete elfogadható hibával számítható ki az Ag sarok közelében (100–40 at% Ag), mert a hőelem-hőmérséklet mérési hibája nem jobb, mint 0,1% (1500 K-nál 1,5 K), míg a szolidusz-hőmérsékletek esetében a számítás csak becslő adatokat adhat. Az első becsléssel a Pd–Au fázisdiagram likvidusz- és szolidusz-hőmérséklete viszonylag nagy hibával, (20,72 K, illetve 37,7 K a likvidusz és szolidusz esetében) becslhető meg (12a. ábra, 11. táblázat). Ha a harmadik BEPD nem ismert, akkor célszerű ezt a BEPD-t ~2%-os relatív hibával megbecsülni. De ez is több, mint a semmi.

3. Ha a harmadik BEPD (ebben az esetben az Au–Pd) ismert, az Ag–Au és az Ag–Pd BEPD-k  $F_{AgAu}^l(X_{Au}^l)$ ,  $F_{AgPd}^l(X_{Pd}^l)$  és  $F_{AgAu}^s(X_{Au}^s)$ ,  $F_{AgPd}^s(X_{Pd}^s)$  függvényei, valamint a harmadik BEPD likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletének felhasználásával, akkor a  $\Delta F_{AgAuPd}^l(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$  és  $\Delta F_{AgAuPd}^s(X_{Au}^s, X_{Pd}^s)$  függvények is becslhetők. Ennek eredményeként a hiba mindkét esetben hasonló az első becslés hibájához a 100–80 at% Ag tartományban. A teljes tartományban (100–0 at% Ag) mindkét esetben csökkent, mert a 20–0 at% tartományban az Au–Pd BEPD adatainak hatására csökkent a hiba. A likvidusz- és a szolidusz-hőmérséklet hibája az Au–Pd BEPD-nél drasztikusan csökkent (4,03 K és 4,56 K (11. táblázat)). Ezzel a módszerrel jelentősen javul az ismert harmadik BEPD becslése, ami a becslés jelentős javulását mutatja.

4. A harmadik módszerben, amely az Ag–Au és az Ag–Pd BEPDS  $F_{AgAu}^l(X_{Au}^l)$ ,  $F_{AgPd}^l(X_{Pd}^l)$  és  $F_{AgAu}^s(X_{Au}^s)$ ,  $F_{AgPd}^s(X_{Pd}^s)$  függvényeit, valamint az Ag–Au–Pd TEPD likvidusz és szolidusz izotermáiból kapott hőmérsékleti adatokat használja (kivéve az Au–Pd BEPD adatait) a  $\Delta F_{AgAuPd}^l(X_{Au}^l, X_{Pd}^l)$

és  $\Delta F_{\text{AgAuPd}}^s(X_{\text{Au}}^s, X_{\text{Pd}}^s)$  függvények kiszámításához, a likvidusz-hőmérséklet átlagos hibája a teljes Ag koncentrációtartományban 2 K-nél kisebb. Az átlagos hiba 1,34 K a likvidusz teljes tartományában (100–0 at% Ag). A szolidusz-hőmérsékletek átlagos hibája kisebb, mint 3 K a 100–40 at% Ag tartományban (10a. ábra), ami kevesebb, mint az 1500 K 0,2%-a. A szolidusz hőmérsékletének átlagos hibája a szolidusz teljes tartományában (100–0 at% Ag, 11a. ábra) 3,91 K, és csak az Au–Pd BEPD közelében (a 20–0 at% Ag tartományban, 11b. ábra) nő 4,82 K-re. Következésképpen a likvidusz-hőmérséklet hibája a teljes koncentrációtartományban jobb, mint a mérés hibája, a szimulációhoz használható, míg a szolidusz-hőmérsékletek hibája nagyobb, így csak a 100–40 at% Ag tartományban megfelelő.

A likvidusz és szolidusz Au–Pd BEPD hibája nagyobb, mint a második becslés hibája, mivel ennek a BEPD-nek az adatait nem vettük figyelembe (11. táblázat).

5. Az Ag–Au–Pd TEPD likvidusz- és szoliduszizotermáiból kapott  $F_{\text{AgAuPd}}^l(X_{\text{Au}}^l, X_{\text{Pd}}^l)$  és  $F_{\text{AgAuPd}}^s(X_{\text{Au}}^s, X_{\text{Pd}}^s)$  függvények és hőmérsékleti adatok, valamint az Au–Pd BEPD (negyedik becslés) adatai alapján a számított likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet hibája nagyon hasonlít a harmadik becslés hibájához (10. és 11. ábra). Ennek a változatnak az a célja, hogy javítsa az Au–Pd BEPD likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletének számítását, így a hiba elfogadható a likvidusz- és szoliduszizotermá negyedik becsléssel történő kiszámításakor (2,98 K és 5,64 K, 11. táblázat).

6. Egyes szerzők [22–24] az Ag–Au–Pd TEPD három szakaszában mérték a likvidusz és a szolidusz hőmérsékletét: Ag–50at%Au50at%Pd, Au–50at%Ag50at%Pd és Pd–50at%Ag50at%Au (12. ábra). A mért adatokból a szerzők likvidusz- és szoliduszgörbékét állítottak össze ezekben a koncentrációtartományokban. A görbékét digitalizáltuk (pontosított görbék) és összehasonlítottuk az ESTPHAD számításokkal (negyedik becslés, folytonos görbék). A digitalizált és a számított görbék közötti különbség elhanyagolható, a mért adatok becslése ezen görbék segítségével elfogadható, tekintve, hogy 1300 és 1800 K között nehéz pontosan mérni a hőmérsékletet.

7. A megszilárdulási szimulációk során a likvidusz lejtőit sokszor használják. A 14. és 15. ábrán a likvidusz és szolidusz meredekségei láthatók, majd az izotermák (lásd (49) és (51) egyenlet). Ez a két ábra jól mutatja az ESTPHAD módszer lehetőségeit.

8. Mivel a hőmérsékleti adatok nem CALPHAD típusú számításokból, hanem a likvidusz- és szolidusz-

felületek izotermáinak digitalizálásából származnak, nincsenek kongruens likvidusz- és szoliduszkoncentrációk, a konódák nem ismertek. A BEPD-k megoszlási hányadosaiból kiindulva becslési módszert dolgoztunk ki a megoszlási hányadosok meghatározására a TEPD-ban. Az első lépésben a BEPD-ok megoszlási hányadosait használtuk (első becslés). A 100–40 Ag% tartományban a számított hőmérséklet hibája kisebb, mint 6 K, ami ha más nincs, használható becslésként, de a 40–0 Ag% tartományban a hiba nagyon jelentősen megnő, és nem használható becslésként sem. Az általunk kifejlesztett módszerrel (második becslés) a hiba 2 K körül van 100–60 Ag at% tartományban, ami 10 K/at% meredekségnél 0,2 at%-os, 5 K/at%-os meredekségnél 0,4%-os hibát okoz, ami szimulációkban is elfogadható. Meg kell azonban jegyezni, hogy mivel az eljárás közelítést tartalmaz, nevezetesen, hogy a TEPD-ben a konódák meredeksége megegyezik a BEPD megoszlási hányadosaiból meghatározott összekötő vonalak meredekségével. Ha ez a közelítés nagyon különbözik a valóságtól (ami nem túl valószínű), akkor a hiba sokkal jelentősebb lehet.

## 9. Összefoglalás

Termodinamikai alapon bebizonyítottuk, hogy a BEPD-k likvidusz- és szoliduszvonalainak számítására kifejlesztett módszer kiterjeszhető a TEPD-kre is. A függvények hierarchikus rendszerrel rendelkeznek; a TEPD-k számára kifejlesztett függvények tartalmazzák a TEPD-t alkotó BEPD-k függvényeket. Az izomorf TEPD Ag–Au–Pd likvidusz- és szoliduszfelületeinek számítása az ESTPHAD használhatóságát mutatja. Mivel ez a TEPD csak grafikusán (képként) ismert (CALPHAD típusú számítási adatok nem állnak rendelkezésre), a hőmérséklet-koncentráció-adatokat likvidusz- és szoliduszizotermák digitalizálásával határoztuk meg. A likviduszfelület meredekségét a likviduszfüggvények deriváltjaival számítottuk ki. A megoszlási hányadosok függvényeit közelítő eljárással határoztuk meg. A számítások a következőket bizonyítják.

1. A TEPD likvidusz- és szoliduszfelületei még viszonylag jelentős ötvözesi tartományban is kiszámíthatók az alapelemet tartalmazó két BEPD likvidusz- és szoliduszfüggvényeinek felhasználásával, ha a TEPD izotermái nem ismertek (első becslés);
2. Ha ismert a harmadik BEPD, amely nem tartalmazza az alapelemet, akkor a számítás pontosítására használható (második becslés);
3. A függvények a likvidusz- és szoliduszfelületek (izotermák) adatainak ismeretében a szimulációkhoz szükséges pontossággal képesek kiszámítani a likvidusz- és a szolidusz-hőmérsékletet a teljes koncentrációtartományban (harmadik becslés);

4. A harmadik BEPD alkalmazásával, ha az ismert (a második becsléshez hasonlóan), a számítás tovább finomítható (negyedik becslés);
5. A likvidusz felületének lejtői a likviduszfelület funkciójának deriválásával számíthatók ki;
6. A grafikusan ismert TEPD-k esetében a megoszlási hányadosok nem ismertek, de a BEPD-k megoszlási hányadosainak és a munkában kidolgozott közelítési módszernek a felhasználásával jó eredmény érhető el, amely viszonylag nagy koncentrációtartományban használható a kristályosodás szimulációja során;
7. A likvidusz-, szolidusz-hőmérséklet, likviduszmeredekség és a megoszlási hányadosok számítására használt függvények hierarchikus felépítésűek, a TEPD esetében a számításokban használt függvények tartalmazzák a BEPD-ben

használt függvényeket, kiegészítve a TEPD adataiból számított delta-függvényekkel. Amint azt további cikkeinkben bemutatjuk, ez az elv kiterjeszhető a négy, öt stb. ötvözőelemet tartalmazó EPD-k kiszámítására.

## 10. Következtetések

Az ESTPHAD módszerrel grafikusan ismert hármas egyensúlyi fázisdiagramok (TEPD-k) esetében a megoszlási hányadosok szimulációjához szükséges összes függvény (likvidusz, szolidusz, meredekség és megoszlási hányados) meghatározható. A függvények nagyon könnyen meghatározhatók, ha a diagramok ismertek. A függvények használata jelentősen csökkentheti (nagyságrendekkel) a szimulációkhoz szükséges időt.

### 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
$\mu_A, \mu_B, \mu_C$	parciális moláris szabad energia (kémiai potenciál)
$G_A, G_B, G_C$	az $A$ , $B$ és $C$ elemek szabad energiája
$G_A^l, G_B^l, G_C^l$	az $A$ , $B$ és $C$ elemek szabad energiája olvadákfázisban
$G_A^s, G_B^s, G_C^s$	az $A$ , $B$ és $C$ elemek szabad energiája szilárd fázisban
$X_A, X_B, X_C$	az $A$ , $B$ és $C$ elemek koncentrációja az ötvözetben
$X_A^l, X_B^l, X_C^l$	az $A$ , $B$ és $C$ elemek koncentrációja az olvadákfázisban
$X_A^s, X_B^s, X_C^s$	az $A$ , $B$ és $C$ elemek koncentrációja a szilárd fázisban
$\mu_A^l, \mu_B^l, \mu_C^l$	az $A$ , $B$ és $C$ elemek parciális moláris szabad energiája az olvadákfázisban
$\mu_A^s, \mu_B^s, \mu_C^s$	az $A$ , $B$ és $C$ elemek parciális moláris szabad energiája a szilárd fázisban
$\Delta G_A^{l-s}, \Delta G_B^{l-s}$	szabadenergia-változás az $A$ és $B$ elemek kristályosodásánál
$T$	abszolút hőmérséklet
$\Delta H_A^{l-s}, \Delta H_B^{l-s}, \Delta H_C^{l-s}$	az $A$ , $B$ és $C$ elemek entalpiaváltozása kristályosodásnál
$T_A, T_B, T_C$	az $A$ , $B$ és $C$ elemek olvadáspontja
$T_l(X_B^l, X_C^l), T_s(X_B^s, X_C^s)$	az $A$ – $B$ – $C$ TEPD likvidusz- és szolidusz-hőmérséklete
$R$	általános gázállandó
$k_B^{AB}, k_C^{AC}$	a $B$ és $C$ elemek megoszlási hányadosa az $A$ – $B$ és $A$ – $C$ ötvözetekben
$k_B^{ABC}, k_C^{ABC}$	a $B$ és $C$ elemek megoszlási hányadosa az $A$ – $B$ – $C$ ötvözetben
$M_{ABC}^B, M_{ABC}^C$	likviduszmeredekség az $A$ – $B$ – $C$ TEPD-ben
$S_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l), S_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s)$	a függvény számlálója a likviduszmeredekség számításánál
$F_{AB}^l(X_B^l), F_{AC}^l(X_C^l)$ és $F_{AB}^s(X_B^s), F_{AC}^s(X_C^s)$	adatbázis az $F_{AB}^l(X_B^l), F_{AC}^l(X_C^l)$ és $F_{AB}^s(X_B^s), F_{AC}^s(X_C^s)$ függvények állandóinak a számításához
$F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l), F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s)$ és $\Delta F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l), \Delta F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s)$	adatbázis a $\Delta F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l), \Delta F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s)$ 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

$A_{AC}^l(i)$ és $A_{AC}^s(i)$	az $F_{AC}^l(X_C^l)$ és $F_{AC}^s(X_C^s)$ függvények állandói
$A_{ABC}^l(i)$ és $A_{ABC}^s(i)$	a $\Delta F_{ABC}^l(X_B^l, X_C^l)$ és $\Delta F_{ABC}^s(X_B^s, X_C^s)$ függvények állandói
$\ln k_B^{AB}(X_B^l)$ , $\ln k_B^{AB}(X_B^s)$ és $\ln k_C^{AC}(X_C^l)$ , $\ln k_C^{AC}(X_C^s)$	adatbázis $\ln k_B^{AB}(X_B^l)$ , $\ln k_B^{AB}(X_B^s)$ és $\ln k_C^{AC}(X_C^l)$ , $\ln k_C^{AC}(X_C^s)$ függvények állandóinak a számításához
$B_{AB}^l(i)$ és $B_{AB}^s(i)$	a $\ln k_B^{AB}(X_B^l)$ és $\ln k_B^{AB}(X_B^s)$ függvények állandói
$B_{AC}^l(i)$ és $B_{AC}^s(i)$	a $\ln k_C^{AC}(X_C^l)$ és $\ln k_C^{AC}(X_C^s)$ függvények állandói
$\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l)$ , $\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$ és $\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l)$ , $\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$	adatbázis az $\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l)$ , $\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$ és $\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l)$ , $\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$ függvények állandóinak a számításához
$B_{ABC}^l(i)$ és $B_{ABC}^s(i)$	a $\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^l, X_C^l)$ és $\Delta \ln k_B^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$ függvények állandói
$C_{ABC}^l(i)$ és $C_{ABC}^s(i)$	a $\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^l, X_C^l)$ és $\Delta \ln k_C^{ABC}(X_B^s, X_C^s)$ függvények állandói
<i>Alsó indexek</i>	
$m, i$	az állandók számai
$AB, AC$ és $ABC$	$A-B$ , $A-C$ és $A-B-C$ ötvözet
<i>Felső indexek</i>	
$l, s$	olvadék, szilárd

## Irodalom

- [1] Kaufman, L.; Bernstein, H. Computer Calculation of Phase Diagrams; Academic Press: New York, NY, USA, 1970.
- [2] Yan, X.; Chen, S.; Xie, F.; Chang, Y.A. Computational and experimental investigation of microsegregation in an Al-rich Al-Cu-Mg-Si quaternary alloy. Acta Mater. 2002, 50, 2199-2207. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00431-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00431-1)
- [3] 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>
- [4] Du, Q.; Eskin, D.G.; Katgerman, L. Modeling Macro-segregation 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>
- [5] Kattner, U. The Thermodynamic Modelling of Multicomponent Phase Equilibria. JOM 1997, 49, 14-19. <https://doi.org/10.1007/s11837-997-0024-5>
- [6] Greven, K.; Ludwig, A.; Hofmeister, T.; Sahn, R.R. Solidification of Metallic Melts in Research and Technology; Ludwig, A., Ed.; Wiley VCH: Weinheim, Germany, 1999; p.119.
- [7] 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)
- [8] Boettinger, W.J.; Coriell, S.R.; Greer, A.L.; Karma, A.; Kurz, W.; Rappaz, M.; Trivedi, R. Solidification microstructures: Recent developments, future directions. Acta Mater. 2000, 48, 43-70. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00287-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00287-6)
- [9] 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>
- [10] Mikolajczak, P.; Geanau, A.; Ratke, L. Mushy Zone Calculation with Application of CALPHAD Technique. Metals 2017, 7, 363. <https://doi.org/10.3390/met7090363>
- [11] Dore, X.; Combeau, H.; Rappaz, M. Modelling of micro-segregation 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)
- [12] 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>
- [13] Zhao, G.; Xu, D.; Fu, H. ThermoCalc-based numerical computations for temperature, fraction of solid phase and composition couplings in alloy solidification, Int. Mat. Res. 2008, 99, 680-688, <https://doi.org/10.3139/146.101675>
- [14] 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>
- [15] 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>
- [16] K. Qiu, R. Wang, Ch. Peng, X. lu, N. Wang, 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>
- [17] 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>
- [18] 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>
- [19] 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>
- [20] 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>
- [21] 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. <https://doi.org/10.1515/htmp-2022-0285>
- [22] 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>
- [23] Vorozhtcov, V.A.; Pavelina, M.E.; Stolyarova, V.L.; Fedorova, A.V.; Sinelshchikova, O.Y.; Almashev, V.I. Likvidusz temperatures in the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: Calculation and experiment. *Ceram. Int.* 2025, 51, 320-330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.463>
- [24] 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. University. Tech. Sci. Ser.* 2022, 30, 6-19. <https://doi.org/10.14498/tech.2022.1.1>
- [25] Körösy, 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>
- [26] Drost, E.; Hausselt, J. Uses of gold in jewellery. *Interdiscip. Sci. Rev.* 1992, 17, 271-280. <https://doi.org/10.1179/030801892791925448>
- [27] Kempf, B.; Hausselt, J. Gold, its alloys and their uses in dentistry. *Interdiscip. Sci. Rev.* 1992, 17, 251-260. <https://doi.org/10.1179/isr.1992.17.3.251>
- [28] Kempf, B.; Schmauder, S. Thermodynamic modeling of precious metals alloys. *Gold Bull.* 1998, 31, 51-57. <https://doi.org/10.1007/BF03214761>
- [29] Bale, C.W.; Bélisle, E.; Chartrand, P.; Decterov, S.A.; Eriksson, G.; Gheribi, A.E.; Hack, K.; Jung, I.H.; Kang, Y.B.; Melançon, J.; et al. FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016. *Calphad* 2016, 54, 35. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002>
- [30] Alan Prince†, updated by Joachim Gröbner, Manga V. Rao, Viktor Kuznetsov, Landolt-Börnstein Book Series, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series IV/11B, Ternary Alloy Systems -Silver-Gold-Palladium Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data, Vol. IV/11B: Noble Metal Systems, p.50-54, Silver-Gold-Palladium. Springer Nature BV
- [31] Venudhar, Y.C.; Iyengar, L.; Leela, R.; Krishna, K.V. Isoparametric Curves and Vegard's Law Plots for the Ternary System Palladium-Silver-Gold. *Current Sci.* 1978, 47, 717-719.
- [32] Nemilov, V.A.; Rudnitsky, A.A.; Vidusova, T.A. Investigation of the Au-Pd-Ag System. *Izvest. Sect. Platiny* 1946, 20, 225-239.
- [33] Pauley, C.L. X-ray Study of the Stacking Fault Density near the Hardness Maximum of the Au-Ag-Pd System. Master's Thesis, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, VA, USA, 1967.
- [34] Miane, J.M.; Gaune-Escard, M.; Bros, J.P. Likvidusz and Szolidusz Surface of the Ag-Au-Pd Equilibrium Phase Diagram. *High Temp. High Press.* 1977, 9, 465-469.



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 II: Ternary Isomorphous Equilibrium Phase Diagram

Gergely Körösy <sup>1</sup>, András Roósz <sup>1,2,\*</sup> and Tamás Mende <sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> HUN-REN TKI, Materials Science Research Group, Egyetemváros, 3515 Miskolc, Hungary

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

# Fúrósár ellenőrzése és felülvizsgálata

## Drill string check and inspection

ID. ÓSZ ÁRPÁD

E-mail: oszarpad46@gmail.com

*A fúrósár a fúrót a felszíni szerelvényel összekötő csőoszlop, amely a szénhidrogén-kutató és -feltáró, valamint a geotermikus fúrások mélységének növekedésével egyre nagyobb igénybevételnek (hőmérséklet, nyomás, forgatás terhelés, emelés stb.) van kitéve. A fúrósár meghibásodása (törés, kilyukadás, szétcuszás stb.) komoly műszaki balesetnek minősül, amely a fúróluk mélyítését akadályozza, legvégső esetben lehetetlenné teszi. Ezért nagyon fontos a fúrósár időszakos ellenőrzése és felülvizsgálata, hogy a fúrósár meghibásodása elkerülhető vagy minimálisra csökkenthető legyen.*

**Kulcsszavak:** fúrósár, meghibásodás, rotációs idő, vizsgálatok, vizsgálati szintek, jelentések, besorolás, együttműködés, javaslatok

*The drill string is the tubular string connecting the bit to the surface assembly, which is exposed to increasing stress (temperature, pressure, rotation, load, lifting, etc.) as the depth of hydrocarbon exploration and development and geothermal drilling increases. Drill string failure (fracture, puncture, slippage, etc.) is considered a serious technical accident that hinders the deepening of the borehole and, in the worst case, makes it impossible. Therefore, it is very important to periodically check and inspect the drill string to avoid or minimize drill string failure.*

**Keywords:** drill string, failure, rotation time, test, test level, reports, classification, cooperation, recommendations

### Bevezetés

A fúrósár a fúrót a felszíni szerelvényel (öblítőfejvel vagy felszíni meghajtóval) összekötő csőoszlop, amely a rotari fúrásnál forgatórúdból, fúrócsőoszlopból és súlyosbítóoszlopból áll. Ezt a fúrósárat a magyarországi szénhidrogén-bányászatban hosszú évtizedeken keresztül „feláldozható” eszköznek tekintették. A cél igen gyakran csak az volt, hogy a fúróluk mindenféleképpen elkészüljön, bármi is történjék a fúrósárral. Később a fúrési műveletek kritikusabbá váltak, nehézségek jelentkeztek a csőbeszerzésben és az üzemköltségek is rohamosan nőttek. A fúrósár feláldozásának gyakorlata háttérbe szorult. A fúróberendezés eszközökkel való felszerelése tetemes beruházást igényelt, ez hatványozottan jelentkezett a nagymélységű fúrásoknál. A Nagyalföldön a nagymélységű szénhidrogén-kutatás 1967-ben a Makó-1. fúrással indult. Majd 1978-ig összesen 9 (Makó-1. 4156 m; Hódmezővásárhely-1. 5842,5 m; Hunya-1.

3971 m; Nagyecsed-1. 4000,8 m; Makó-2. 5038 m; Kömlő-1. 4000 m; Sándorfalva-1. 4015 m; Sarkadkeresztúr-1. 4841 m; Derecske-1. 5205 m) nagy mélységű fúrást mélyítettek le [1].

A hazai fúrési gyakorlat alapján fúrési műszaki balesetnek minősül minden, a fúrési időszak alatt a fúrólukban bekövetkezett olyan üzemzavar, amely a fúróluk mélyítését akadályozza, illetve a fúróluk kiképzésével kapcsolatos egyéb műveleteket kockázatosá vagy lehetetlenné teszi. Ezek alapján az összes műszaki balesetbe a súlyosbító törés, a fúrócsőtörés, a megszorulás, a szerszámbeejtés, a fúrómentés, a fúrólukba ejtett tárgyak mentése, a beléscsövezés és cementezés műszaki balesetei, a geofizikai műszerek lent maradása és egyéb más balesetek számítanak bele. Fúrósár-baleseteken pedig a fúrósár valamely elemének (fúrócsövek, nehezített fúrócsövek, súlyosbítók, átmenetek, központosítók stb.) sérülését, törését vagy kilyukadását értik. A műszaki balesetek jellemző mutatói:

- gyakoriság = lefűrt méter/műszaki baleset
- súlyosság = mentési óra/műszaki baleset

Míg a műszaki balesetek száma a gyakoriság tényezőjének alakulására hat ki, addig a balesetek idővesztése a jóval nagyobb figyelmet érdemlő súlyossági mutatószám értékét befolyásolja. Nagyalföldön az 1967–1978 évek alatt az összes fűrés műszaki balesetéből 16,80% volt a fűrészsár meghibásodása, addig a nagy mélységű fűrészeknél ez 62,96% volt. A gyakorisági mutató 17 279,81 m, illetve 1054,82 m volt; a súlyossági koefficiens 154,29 óra, illetve 765,12 óra volt. Mindez azt bizonyította, hogy a nagy mélységű fűrészeknél mennyivel kedvezőtlenebbek voltak a fűrészsár-meghibásodások. Ez arra irányította a figyelmet, hogy el kell végezni a nagy mélységű fűrészek mélyítési technológiájának elemzését, felülvizsgálatát, kiemelten a fűrészsár időszakos vizsgálatát. Ezt el is végezték, és annak megállapításai alapján készültek a továbbiakban már nemcsak a nagy mélységű, hanem minden más fűrés terve is. Ugyanakkor elkészült néhány fűrészsárral kapcsolatos dolgozat is, amely nyilvánosságot kapott [2–5].

### Az 1980-as évek

Az 1980-as években két fűrészi vállalat dolgozott Magyarországon: OKGT Kőolaj- és Földgázbányászati Vállalat (KFV), amelyből 1990. 07. 01-től kivált a Rotary Fűrészi Kft. (Rotary), Nagykanizsa és OKGT Kőolajkutató Vállalat (KV), Szolnok. Az országban dolgozó fűrés- és lyukbefejező/kútjavító berendezések száma 1985–1990 között:

- 1985 – 23 és 49;
- 1986 – 23 és 49;
- 1987 – 23 és 52;
- 1988 – 18 és 48;
- 1989 – 19 és 37;
- 1990 – 9 és 32.

Egy fűrésberendezéssel lefűrt hossz 1986 és 1990 között:

- 1986 – KFV 17 782 m, KV 18 820 m,
- 1987 – KFV 12 079 m, KV 18 078 m,
- 1988 – KFV 13 414 m, KV 17 727 m,
- 1989 – KFV 14 181 m, KV 19 820 m,
- 1990 – KFV (Rotary) 12 814 m, KV 20 206 m.

Az OKGT számára fűrt összes méter:

- 1985 – 388 000 m;
- 1986 – 382 700 m;
- 1987 – 383 000 m;
- 1988 – 333 700 m;
- 1989 – 284 800 m;
- 1990 – 172 800 m.

(Megjegyzés: A legtöbb, 491 605 métert, 1961-ben fűrták!) [6].

**Az OKGT Kőolajkutató Vállalat.** Az OKGT Kőolajkutató Vállalat 1985-ben készítette el az új Technológiai utasítások gyűjteményét, amelyben szabályozta a fűrészsár felülvizsgálatát is. Abban az időben minden fűrésberendezésnek saját fűrészsárkészlete (fűrészcövek, súlyosbítók, átmenetek stb.) volt, amelyet mindig vitte magával tovább az újabb fűrészi pontra. A tiszta fűrészi időt a valóságos fűrészással – a fűrészyuktalpon forgatással – töltött órák száma határozza meg. Ez az akkori gyakorlat szerint fűrésberendezéseként évente megközelítően 3000 óra volt folyamatos munkavégzés mellett. A technológiai utasítás előírta, hogy a fűrésberendezéseknél használt fűrészcöveket legalább évente fővizsgálat, felújítás és újraminősítés céljából cserélnék. Ez lényegében 3000 óra tiszta fűrészi időnkénti vizsgálati gyakoriságot jelentett. A fűrészcöveket cseréjét tehát a fűrészcövek alapján megállapított rotációs idő elérése után kellett végrehajtani. Azt a körülményt, hogy a huzamosabb ideje – több éven át – használt fűrészcövek meghibásodása gyakoribb volt, a csőbázison végzendő fővizsgálat gyakoriságánál figyelembe kellett venni. Így 3000–12 000 rotációs óra között 3000, és 12 000–20 000 rotációs óra között 2000 óránként kellett a fővizsgálatot elvégezni.

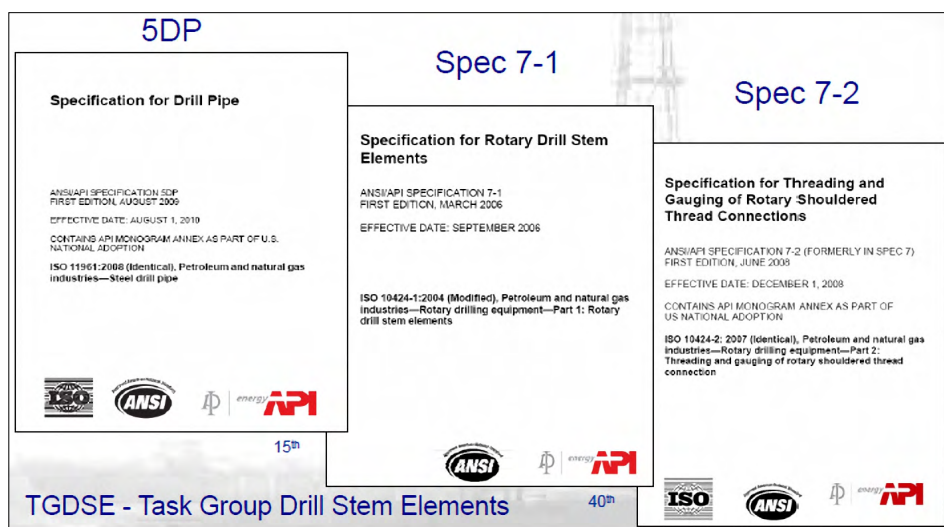
**Az OKGT Kőolaj- és Földgázbányászati Vállalat – Rotary Fűrészi Kft.** Erről az időszakról nem sikerült adatokat szerezni.

### A 2020-as évek

A 2020-as években két nagyobb magyarországi fűrészi vállalkozó dolgozott: az MB 2001 Kft. és a Rotary Fűrészi Zrt. Ezekon kívül több külföldi fűrészi vállalkozó is dolgozott a koncesszióval rendelkező társaságoknak, illetve kisebb magyarországi cégek is végeztek fűrészi/lyukbefejezési/kútjavítási tevékenységet.

**Az MB 2001 Kft.** Saját tulajdonú fűrészsárral dolgoztak. Külön technológiai utasítással nem rendelkeztek a fűrészsár időszakos felülvizsgálatára, az API RP 7G-2 ajánlásokat vették figyelembe. Ennek értelmében a fűrészsár teljes felülvizsgálatát 20 000 méter lefűrésze után végezték el.

**A Rotary Fűrészi Zrt.** Saját tulajdonú fűrészsárral dolgoznak. A MOL – mint a legnagyobb megrendelő – előírja számukra, hogy mikor, hogyan és miként kell elvégezni a fűrészsár időszakos felülvizsgálatát. Az érvényben lévő MOL-előírás szerint 10 évnél idősebb fűrészcöveket nem lehet használni, és évente kell felülvizsgálni azokat. A vizsgálatokat az API RP 7G-2 szerint kell végezni a NOV Tuboscope szakember fel-



1. ábra. Az API szabvány új fúrószárra

ügyeletével. Erre vonatkozóan nem kell API licenc, azonban a menetvágáshoz már szükséges.

**Külföldi fúrási vállalkozók, kisebb magyarországi cégek.** Tőlük nem sikerült adatokat szerezni.

### Szabványok

A szabványok alkalmazása nem kötelező, csupán ajánlott. Azonban a megrendelő előírhatja a fúrási vállalkozónak a szabványok részleges vagy teljes körű kötelező használatát.

A fúrószar vizsgálatára vonatkozó szabványokat két csoportra lehet osztani:

- ❑ új fúrószárra vonatkozó szabványok;
- ❑ használt fúrószárra vonatkozó szabványok.

Az új fúrószárra vonatkozó szabványok:

#### API

- ❑ *API RP 4G*: Recommendation Practice for Use and Procedures for Inspection, Maintenance and Repair of Drilling & Well Servicing Structures
- ❑ *API RP 5A5*: Field Inspection of New Casing & Tubing and Plain End Drill Pipe
- ❑ *API RP 7G*: Recommended Practice for Drill Stem Design and Operating Limits

- ❑ *API SPEC 5DP*: Specification for Drill Pipe
- ❑ *API SPEC 7-1*: Specification for Rotary Drill Stem Elements
- ❑ *API SPEC 7-2*: Specification for Threading & Gauging of Rotary Shouldered Thread Connections (1. ábra)

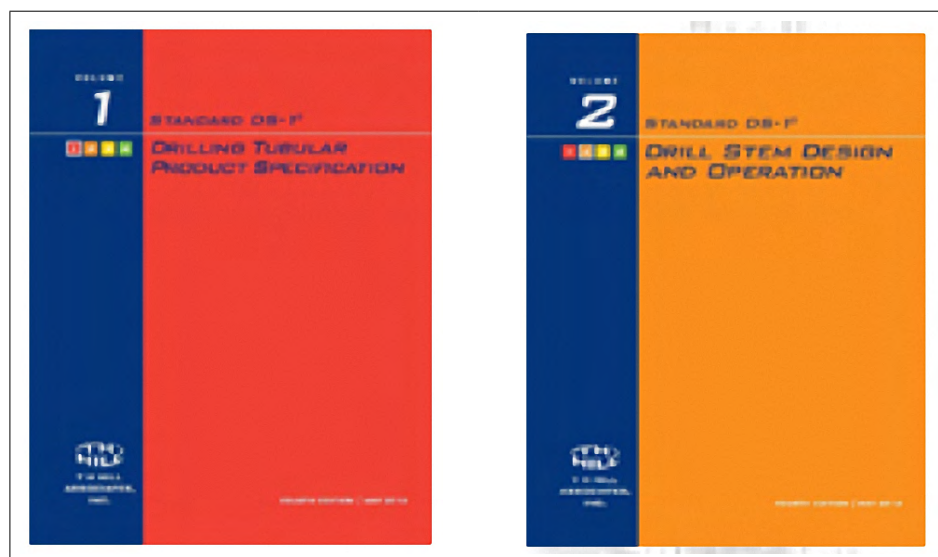
❑

#### MSZ EN ISO

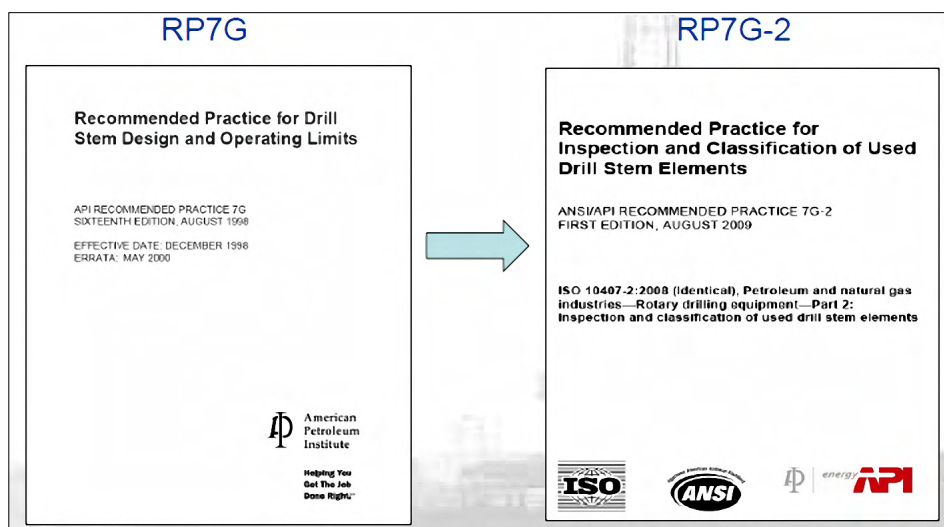
- ❑ *MSZ EN ISO 11961*: Steel Drill Pipe
- ❑ *MSZ EN ISO 10424-1*: Rotary Drill Stem Elements
- ❑ *MSZ EN ISO 10424-2*: Threading and Gauging of Rotary Shouldered Thread Connection

#### TH HILL

- ❑ *TH Associates Inc. Standard DS-1 Volume 1*: Drilling Tubular Product Specification
- ❑ *TH Associates Inc. Standard DS-1 Volume 2*: Drill Stem Design and Operation (2. ábra)



2. ábra. A TH HILL szabvány új fúrószárra



3. ábra. Az API szabvány használt fúrószárra

A használt fúrószárra és annak felülvizsgálatára vonatkozó szabványok:

#### API

- *API RP 7G-2: Recommended Practice for Inspection and Classification of used Drill Stem Elements (3. ábra)*

#### MSZ EN ISO/CD

- *ISO/CD EN MSZ 10407-2: Inspection and Classification of Drill Steam Elements*

#### TH HILL

- *TH Associates Inc. Standard DS-1 Volume 3: Drill Stem Inspection (4. ábra)*



4. ábra. A TH HILL szabvány használt fúrószárra

#### Feamley Procter Group

- *Feamley Procter Group Standard NS-2: Drill String Inspection Standard [7].*

### Vizsgálati módszerek

Tekintettel arra, hogy a fúrószár (fúrósövek, neheztett fúrósövek, súlyosbítók, átmenetek, központosítók stb.) ciklikus igénybevételnek van kitéve a fúrási munkálatok során, az alapos ellenőrzés, felülvizsgálat és a megfelelő karbantartás elengedhetetlen annak biztosításához, hogy a fúrószár funkcionálisan mindig alkalmas legyen a használatra, és hosszabb élettartamot biztosítson. A fúrószár időszakos felülvizsgálatára roncsolás mentes (Non-Destructive Testing = NDT) módszereket használnak. A vizsgálatot végzők megvizsgálják a nagy igénybevételnek kitett részeket, beleértve a meneteket, az ékelés felületét, a hegesztéseket és az átmérőváltozásokat, hogy a fúrószáron észleljék a kifáradás okozta meghibásodásokat vagy repedéseket. Néhány vizsgálatot el lehet végezni a fúrási telephelyen (pl. szemrevételezés, átmérők ellenőrzése, csövek belső felületének állapota, keményfém-felrakás stb.). A teljes vizsgálatot azonban csak a csőbázis telephelyén lehet hatékonyan és gazdaságosan elvégezni.

#### A vizsgálati módszerek

*Szemrevételezés (VIT).* A csőtest, a keményfém felrakás és a kapcsoló menetek vizuális ellenőrzése (5. ábra).

*Csővek belső felületének optikai vizsgálata (OTI).* A csövek belső felületének vizuális ellenőrzése optikai kamerával (6. ábra).

*Menetvizsgálat ultraibolya fényvel (TIBL).* A letisztított menetek ultraibolya fényvel történő repedésvizsgálata (7. ábra).

*Külső átmérő ellenőrzése (DI).* Csőszálanként 10 ponton a külső átmérő mérése speciális átmérőmérővel (8. ábra).



5. ábra. Szemrevételezés



6. ábra. A csövek belső felületének optikai vizsgálata



7. ábra. Menetvizsgálat ultrabolya fénnnyel



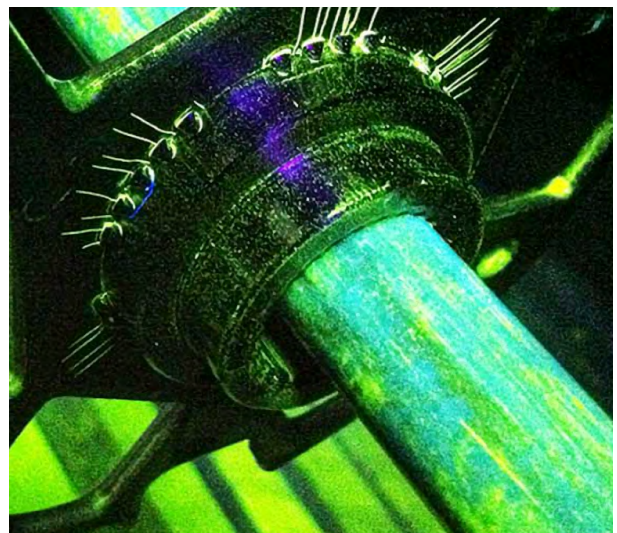
8. ábra. A külső átmérő ellenőrzése

Elektromágneses vizsgálat (EMI). A fűrócső teljes hosszában a keresztirányú hibák (repedések, korrózió, erő-

zió, gödrösödés, bevágások, átmérőcsökkenés és egyéb meghibásodások) kimutatására alkalmas (9. ábra).



9. ábra. Elektromágneses vizsgálat



10. ábra. Mágnesesrészecske-vizsgálat

*Mágneses por vizsgálata (MT).* A cső felszíni és felszín közeli repedéseinek kimutatására alkalmas (10. ábra).

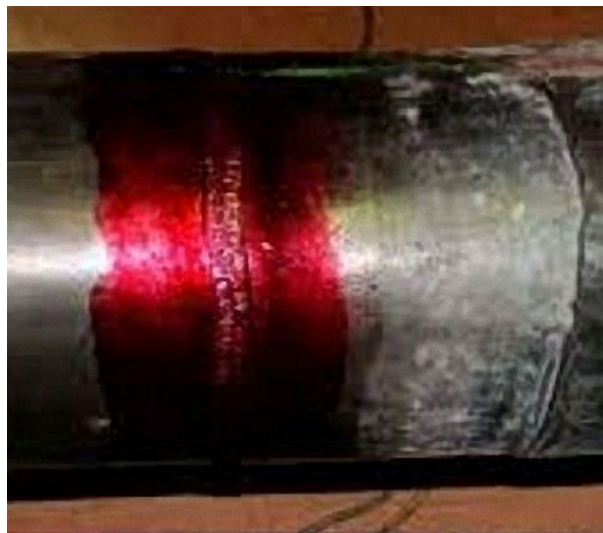
*Nedves mágneses por vizsgálata (WMT).* Más néven nedves szuszpenziós mágnesespor-vizsgálat szintén a cső felszíni és felszín közeli repedéseinek kimutatására alkalmas. Azonban a mágneses port egy folyékony hordozóban szuszpendálják (11. ábra).



11. ábra. Nedves mágnesesrészecske-vizsgálat

*Folyadék- vagy festékáteresztő vizsgálat (PT).* Ez az egyszerű és olcsó vizsgálat a kapilláriserőket használja fel a felületi repedések vagy pórusok láthatóvá tételére (12. ábra).

*Ultrahangos vizsgálat (UTRSC, UTWT, UTEA).* Az ultrahangos vizsgálat a csövek falvastagságának kimutatására alkalmas (13. ábra).



12. ábra. Folyadék- vagy festékáteresztő vizsgálat



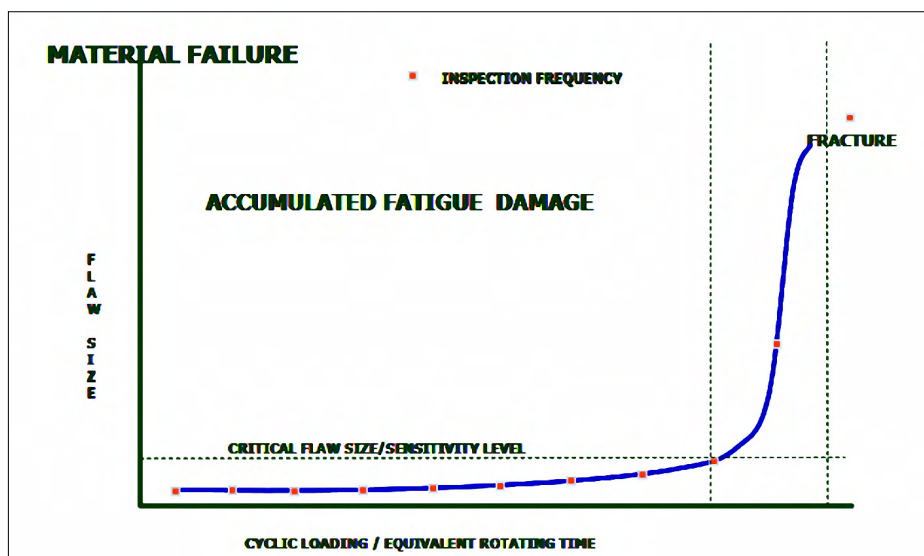
13. ábra. Ultrahangos vizsgálat

*Fűrészárkapcsoló menetének geometriai vizsgálata (TI).* A menetek geometriájának (külső és belső átmérő, menetprofil, menetmélység stb.) mérése (14. ábra) [8, 9].

Azonban nem létezik megbízható módszer a fűrészárban felhalmozódott kifáradásos károsodás mértékének számszerűsítésére. A felsorolt vizsgálati technológiák nagyrészt a kifáradás által okozott repedések felderítésére korlátozódnak. A fűrészár elemei már a kifáradási élettartamukhoz közelednek, amire egy repedés kialakul(hat), s ennek észlelése után a meghibásodott elemet azonnal el kell távolítani (15. ábra) [10].



14. ábra. Fűrészárkapcsoló menetének geometriai vizsgálata



15. ábra. Halmozódott kifáradásos meghibásodás

### Vizsgálati szintek

A fúrószár működési környezetétől és a működési tapasztalatoktól függően a megrendelőnek együtt kell működnie a felülvizsgálatot végző társasággal annak érdekében, hogy a vizsgálat melyik szintje legmegfelelőbb az adott projekthez. Magasabb ellenőrzési szintek magasabb költségekkel járnak. A részleteket az erre vonatkozó API szabvány E melléklete tartalmazza. A vizsgálati szintek (1. táblázat):

- ❑ **Alap:** Alacsony kockázat, könnyű fúrési körülmények és rövid üzemidő
- ❑ **Mérsékelt:** Közepes kockázat, közepes fúrési körülmények és közepes üzemidő
- ❑ **Kritikus:** Magas kockázat, nehéz fúrési körülmények és hosszú üzemidő
- ❑ **Szélsőséges:** Nagyon magas kockázat, nagyon nehéz fúrési körülmények és nagyon hosszú üzemidő

1. táblázat. Vizsgálati szintek

Inspection level	Loads % of capacity	Project risk	Operating life
Standard	40	Low	Short
Moderate	40–70	Medium	Standard
Critical	70	High	Long
Extreme	80	Very high	Very long

2. táblázat. A fúrési környezet figyelembevétele

Corrosivity	Abrasiveness	Fatigue	Mud weight	Rotation hours
Low	Low	< 2°/100 ft	< 12.0 lb/gal	< 100 hrs
Moderately	Moderately	2° – 4°/100 ft	12–16 lb/gal	> 100 hrs
Corrosive	Abrasive	> 4°/100 ft	> 16 lb/gal	> 300 hrs
Brine	Very hard	> 10°/100 ft	> 18 lb/gal	> 500 hrs

### Vizsgálati szintek

A fúrési környezetet is figyelembe kell venni a vizsgálat legmegfelelőbb szintjének kiválasztásához (korrózió, koptatás, kifáradás (ferdeségnövelés fok/30 m), iszapsűrűség, forgatási óra) (2. táblázat).

A fúrószárvizsgálatot megrendelő a fúrési tevékenység kockázatától függően kiválaszthatja a megfelelő vizsgálati programot, amely biztosít(hat)ja a további zavartalan munkálatokat [11].

### Vizsgálati jelentések

A fúrószár időszakos felülvizsgálatát elvégző társaság jelentéseket készít a vizsgálatokról. Három jelentés készül:

- ❑ Fúrószárvizsgálati jelentés
- ❑ Fúrószár összefoglaló jelentés
- ❑ Fúrószárvizsgálat-elemzési jelentés



5. táblázat. Fúrócsővizsgálat-elemzési jelentés

Tuboscope		PREMIUM DRILL PIPE INSPECTION ANALYSIS REPORT	
Customer: GREYWOLF DRILLING		DATE: 03/07/07	
Location: GREYWOLF YARD La.		Well Name: 0	
Well No: 0		Fig: 511	
MATERIAL DESCRIPTION:			
SIZE	5"	WEIGHT	10.5
GRADE	0235	WALL THICKNESS	0.302 in
CONV.	NC50	Range:	II
NOM. T.J. O.D.	6.30	NOM. Pin T.J. I.D.	2.34
SUMMARY OF RESULTS		Tuboscope WO No. 118820-2	
411 Total Lengths Inspected		Tuboscope Job No. 0	
392 Lengths PREMIUM		Customer PO No. 0	
10 Premium in need of Repair		Customer Ref. No. 0	
0 Downgraded w/ < 80% RBW - Not Serviceable			
Type Hardband:	0	Flush	
Hardband	0	Flush	
VISUAL COATING ANALYSIS			
Flt	BOX	MIN	BOX
0%	0%	0%	0%
PREMIUM CLASS			
TUBE WALL REDUCTION & TJ ANALYSIS			
Nominal Wall & TJ Readings		Tube Wall	0.302
Wall & TJ Downgrade Points		% R.B.W.	100%
Note: 100% TJ Life Equals		T.J. O.D.	6.30
		T.J. Redn.	0%
RESULTS:			
RBW Unit of Measure:	Acidine	% OF STRING	Pipe Tally
292 Prem Plus > 85% R.W.	0.354	95%	0.272
- Prem 81% to 95% R.W.	0.329	7%	0%
- Prem 60% to 95% R.W.	0.351	1%	0%
- Prem 41% to 95% R.W.	0.220	1%	0%
392 Total Lengths Premium		95%	0.000
10 Premium in need of Repair		7%	0.000
0 Downgraded < 80% R.W.		0%	0.000
0 Cracked		0%	0.000
411 Total Lengths Inspected		98%	0.000

Mintának mellékelhetők a NOV Tuboscope jelentései (3., 4., 5. táblázat):

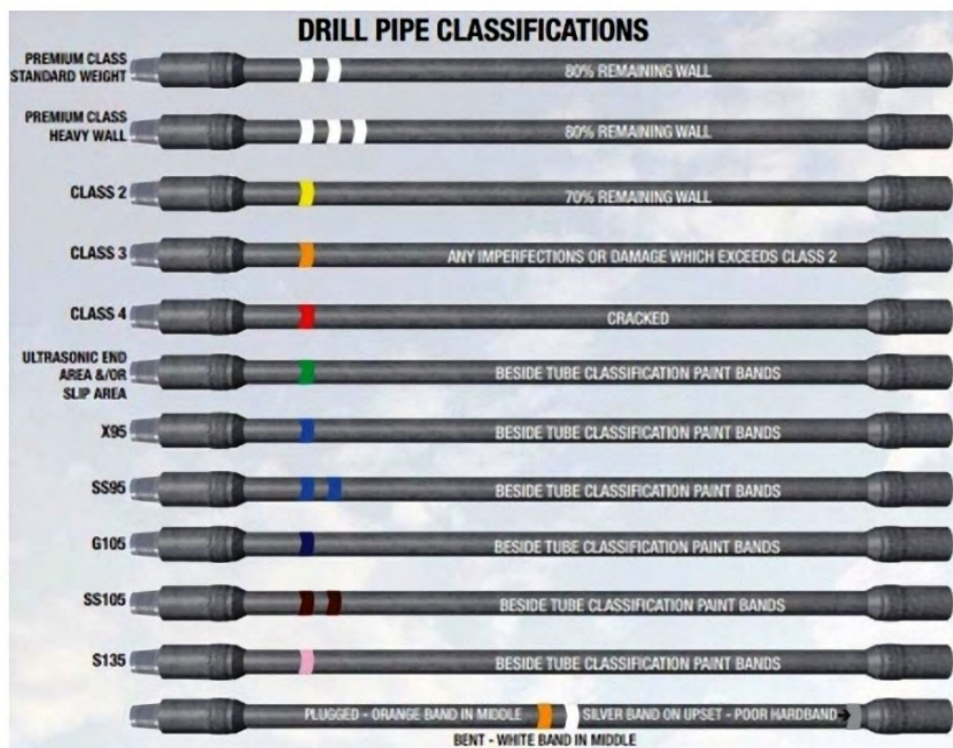
**A fúrócső besorolása**

A felhasználásra kerülő fúrócső minden elemét (fúrócsövek, nehezített fúrócsövek, súlyosbítók, átmenetek stb.) minősíteni, besorolni kell (API RP 7G), hogy azt a méretezés és a felhasználás során figyelembe lehessen venni, valamint hogy a megfelelő időszakos felülvizsgálatot ahhoz lehessen igazítani.

Fúrócsőtest besorolása (csík a fúrócső testen):

- ❑ **Új vagy 1. osztály:** Vadonatúj cső, amelyet még soha nem használtak. A cső csak egyszer kaphatja meg ezt a besorolást, még azelőtt, hogy kiszállítanák a fúrési telephelyre. Ha már egyszer beépítették a fúrócsőbe és csak minimális ideig is használták, már nem lehet „új” a besorolása. Színe: fehér csík.
- ❑ **Prémium osztály:** A cső mért falvastagsága nem lehet kisebb, mint az új 80%-a. Színe: két fehér csík.

- ❑ **Prémium osztály (nehezített fúrócső):** A cső mért falvastagsága nem lehet kisebb, mint az új 80%-a. Színe: három fehér csík.
- ❑ **2. osztály:** A cső mért falvastagsága nem lehet kisebb, mint az új 70%-a. Színe: egy citromsárga csík.
- ❑ **3. osztály:** A cső mért falvastagsága kisebb, mint a 2. osztály minimális értéke. Színe: egy narancssárga csík.
- ❑ **Selejt vagy 4. osztály.** Színe: egy vörös csík.
- ❑ **Ultrahanggal megvizsgált végfelület és/vagy ékelési felület.** Színe: egy zöld csík.
- ❑ **X95 anyagminőség.** Színe: egy világoskék csík.
- ❑ **SS95 anyagminőség.** Színe: két világoskék csík.
- ❑ **G105 anyagminőség.** Színe: egy sötétkék csík.
- ❑ **SS105 anyagminőség.** Színe: két sötétbarna csík.
- ❑ **S135 anyagminőség.** Színe: egy rózsaszín csík.



16. ábra. Fúrócsőtest besorolása

- ❑ Eldugult. Színkódja: egy narancssárga csík középen.
- ❑ Meghajlott. Színkódja: egy fehér csík középen.
- ❑ Megkopott keményfém-felrakás. Színkódja: egy ezüst csík a duzzasztáson (16. ábra).

Fúrócsőkapcsoló állapota (csík a fúrócsőkapcsolón):

- ❑ Fúrócső kapcsolót átvizsgálták, illetve feszültség mentesítést elvégeztek. Színkódja: két fehér csík.
- ❑ Felülvizsgálva, hibátlan. Színkódja: egy fehér csík.

- ❑ Meghajlott, helyszínen javítható. Színkódja: egy citromsárga csík.
- ❑ Menet (tömítés) sérült, helyszínen javítható. Színkódja: egy zöld csík.
- ❑ Menet (tömítés) sérült, műhelyben javítható. Színkódja: két zöld csík.
- ❑ Túlzottan kopott. Színkódja: egy sötétkék csík.
- ❑ Selejt. Színkódja: egy vörös csík.
- ❑ Rövid fúrócső kapcsoló (nincs elegendő hely a gépkulcs számára). Színkódja: egy sötétkék csík a fúrócső kapcsoló vállon (17. ábra).



17. ábra. A fúrócsőkapcsoló állapota



18. ábra. Egy gyakorlati példa

Egy példa a fúrócső besorolására: használt fúrócső megjelölése ellenőrzés és felülvizsgálat után. Fúrócsőtest besorolása: prémium osztály. Fúrócsőkapcsoló állapota: hibátlan (18. ábra).

### Együttműködés

A nemzetközi gyakorlat szerint a fúrószárat minden esetben a fúrási vállalkozó biztosítja. Az lehet saját tulajdon vagy bérelt. A fúrószár időszakos felülvizsgálata három társaság közreműködésével és együttműködésével történik: üzemeltető/megrendelő, fúrási vállalkozó és csővizsgáló társaság (19. ábra). Az üzemeltető – mint kockázatvállaló – írja elő a szükséges felülvizsgálati követelményeket, a módszereket, a vizsgálati szinteket és a vizsgálati gyakoriságot a fúrási környezet figyelembevételével. Azonban a szolgáltatásokat a fúrási vállalkozó hívja le a csővizsgáló társaságtól. Mindhárom félnek együtt kell működnie

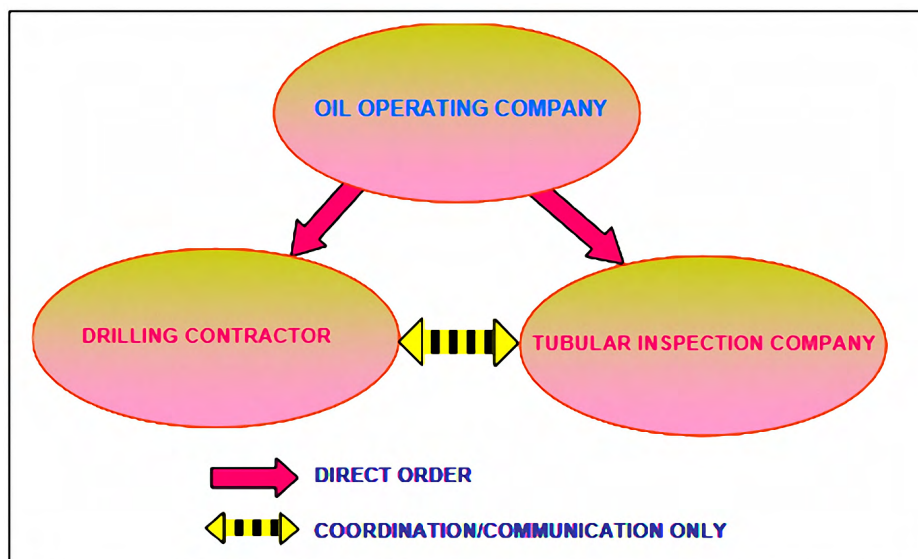
már a kút tervezési szakaszától is. A fúrószár tervezésénél ugyanis a célok a következők:

- ❑ A fúrószár bármely pontján kialakulható maximális feszültségnek kisebbnek kell lennie, mint a biztonsági tényezővel csökkentett megengedett érték.
- ❑ A fúrószár elemeit és összeállítását úgy kell meghatározni, hogy a kifaradás mértéke minél lassabb legyen.

### Általános kérdések

#### Fúrószár bizonylatai

A fúrási vállalkozó által biztosított (saját vagy bérelt) fúrószár minden elemének a fúrási telephelyre történő beérkezésekor az alábbi bizonylatokkal és dokumentációkkal kell rendelkeznie:



19. ábra. Együttműködés

- ❑ gyártó cég;
- ❑ gyártás ideje;
- ❑ előélet (fúrt méter, fúrólyukban eltöltött összes idő [fúrési + öblítési + lyukjártatás + stb. idő], tiszta fúrési [rotációs] idő);
- ❑ utolsó elvégzett időszakos vizsgálat ideje és típusai;
- ❑ vizsgálat utáni minősítés, besorolás;
- ❑ vizsgálat utáni élet (fúrt méter, fúrólyukban eltöltött összes idő [fúrési + öblítési + lyukjártatás + stb. idő], tiszta fúrési [rotációs] idő);
- ❑ egyéb adat (függőleges-, ferde- vagy vízszintes fúrásokban dolgozott-e, elszennvedett-e mentési munkálatokat, találkozott-e széndioxid (CO<sub>2</sub>), kénhidrogén (H<sub>2</sub>S) vagy egyéb más agresszív anyagokkal, történt-e savas munkálat vele, és minden olyan adat, amely a fúrószár életét befolyásolta).

### A fúrószárkönyv kiegészítése

A fúrószárkönyv adatait ki kell egészíteni a fúrószárral fúrt méter, a tiszta fúrési idő (rotációs) idő, a fúrólyukban eltöltött idő adataival és minden olyan egyéb adattal, amely a fúrószárat érintette a fúrólyuk mélyítése során. Ezek összesítése kíséző dokumentuma lesz az elszállításra kerülő fúrószárnak.

### Fúrószár elszállítása

A fúrószár kirakása után a fúrési vállalkozó a fúrószárat

- ❑ vagy magával viszi a következő fúrési telephelyre,
- ❑ vagy beszállítja a központi (csőbázis) telephelyre,
- ❑ vagy visszaadja a bérbeadónak.

Mindhárom esetben – a fúrószár további felhasználása érdekében – magával viszi az összeállított kíséződokumentumokat.

### Fúrószár élettartama

Rendkívül nehéz meghatározni a fúrószár élettartamát, mivel nincs két egyforma fúrólyuk, amelynek mélyítése folyamán ugyanolyan körülmények vannak. Nemzetközi gyakorlatban elfogadott ökölszabály (hüvelykujjszabály), hogy egy fúrószárkészlettel fúrt fúrólyuk hossza adja meg a fúrószár élettartamát:

- ❑ könnyű fúrési területek és körülmények: 70 000 m – 75 000 m (220 000 ft – 250 000 ft);
- ❑ nehéz fúrési területek és körülmények, valamint ferde és vízszintes fúrások: 55 000 m – 65 000 m (180 000 ft – 210 000 ft).

Ez azt jelenti, hogy egy fúrószárkészlet legfeljebb 25 db, 3000 m (10 000 ft) mélységű fúrásban használható, utána le kell selejtezni.

### Milyen gyakran kell végezni fúrószár ellenőrzését, felülvizsgálatát?

Erre a kérdésre sincs egyértelmű válasz. Ez attól függ, hogy milyen körülmények között dolgozott a fúrószár. Sekély fúrásokban, könnyű fúrési területeken és körülmények között a fúrószár nincs kitéve nagy igénybevételnek, ezért ritkább ellenőrzésre, felülvizsgálatra van szükség. Mély és nagy mélységű fúrásokban, nehéz fúrési területeken és körülmények között, valamint ferde és vízszintes fúrásokban a fúrószár nagyobb igénybevételnek van kitéve, ezért sűrűbb ellenőrzés, felülvizsgálata szükséges.

### Javaslat a fúrószár ellenőrzésére, felülvizsgálatára

#### A fúrószár ellenőrzési, felülvizsgálati programnak meg kell határoznia

- ❑ Mikor kell elvégezni az időszakos ellenőrzést, felülvizsgálatot
- ❑ Milyen vizsgálati módszereket kell alkalmazni a fúrószár egyes elemeire
- ❑ Milyen legyen a vizsgálati módszerek sorrendje
- ❑ Milyen megfelelőségi kritériumok lesznek az egyes vizsgálatoknál

#### Fúrás befejezése utáni és új fúrás megkezdése előtti ellenőrzés, felülvizsgálat

Nagyon fontos, hogy a fúrószár újbóli felhasználása előtt az alábbi vizsgálatokat végezzék el:

- ❑ Szemrevételezés
- ❑ Fúrószár kapcsoló menet geometriai vizsgálata
- ❑ Menetvizsgálat ultraibolya fényvel

Ajánlott ezeket az új fúrési telephelyen elvégezni, hogy ne kelljen utánuk a fúrószár elemeit további szállításnak kitenni. Ezekkel a nem költséges és gyorsan elvégezhető vizsgálatokkal elkerülhető, hogy hibás vagy sérült fúrószár kerüljön beépítésre.

#### Rendkívüli ellenőrzés, felülvizsgálat

Erre akkor kerülhet sor, amikor a fúrólyukban a fúrószár hosszú ideig agresszív környezetben (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S vagy más korrozív anyag) dolgozott, hosszan érintkezett savval, vagy rendellenes öblítési jelenségek (kisebb vagy nagyobb nyomásváltozás, fúrócső kilyukadás) léptek fel. Az alábbi vizsgálatok elvégzése szükséges:

- ❑ Szemrevételezés.
- ❑ Fúrósárkapcsoló menetének geometriai vizsgálata.
- ❑ Menetvizsgálat ultraibolya fénnel
- ❑ Csövek belső felületének optikai vizsgálata (elsősorban a kilyukadás helyének meghatározása). Ezt a vizsgálatot a fúróárbocba kiállított fúrósár esetén is lehet végezni.
- ❑ Ultrahangos vizsgálat (elsősorban a fúrócsőtest, a fúrócsőkapcsolók, nagy igénybevételnek kitett felületek és csőduzzasztások falvastagságának, illetve kilyukadás helyének meghatározása). Ezt a vizsgálatot is el lehet végezni a fúróárbocba kiállított fúrósár esetén.

### Időszakos ellenőrzés, felülvizsgálat

Általános előírások:

- ❑ A 10 évnél idősebb fúrósárat nem lehet használni.
- ❑ A fúrósár készlettel könnyű fúrési körülmények mellett maximum 75 000 métert, nehéz fúrési körülmények között maximum 65 000 métert lehet fúrni, utána le kell selejtezni.
- ❑ A fúrósárat 12 000 tiszta fúrési időig (rotációs óra) 3000 óránként, 12 000 és 20 000 rotációs óra között 2000 óránként vagy 20 000 m fúrési hossz után, de legalább évente fővizsgálatnak kell alávetni.
- ❑ A fővizsgálat eredményeként a fúrósárat minősíteni, besorolni kell.

A fővizsgálat vizsgálati sorrendje:

- ❑ Szemrevételezés
- ❑ Külső átmérő ellenőrzése
- ❑ Fúrósárkapcsoló menetének vizsgálata
- ❑ Menetvizsgálat ultraibolya fénnel
- ❑ Ultrahangos vizsgálat
- ❑ Elektromágneses vizsgálat

A fúrósár ellenőrzésének, felülvizsgálatának utasítását az üzemeltetőnek/megrendelőnek kell elkészítenie, figyelembe véve minden olyan fúrési környezetet és tényezőt, amely az adott projektben előfordulhat. Ajánlatos ehhez nemzetközi csővizsgáló társaságot kiválasztani, vele hosszú távú szerződést kötni. A hármas együttműködés (megrendelő – fúrési vállalkozó – csővizsgáló társaság) során felhalmozódott tapasztalatok alapján az utasítás folyamatosan finomítható, és ezzel nemcsak a fúrósár, hanem a fúrás biztonsága is növelhető.

Teljesen más a helyzet akkor, amikor a megrendelőnek nincs hosszú távú szerződése a fúrési vállalkozóval. Ebben az esetben a fúrési vállalkozó nem folyamatosan, egymás után mélyíti le a fúrásokat a

megrendelőnek, hanem alkalmanként egy-egy fúrás lemélyítésére szerződik. Ilyenkor nem érvényesül az előbbieken leírt hármas együttműködés. A megrendelő a fúrési vállalkozónak továbbra is előírja az általa a fúrési telephelyre beszállított (saját vagy bérelt) fúrósár minden elemének szükséges bizonylatait, dokumentációit. A megrendelő – saját fúrósár-ellenőrzésének, -felülvizsgálatának utasítása alapján – összeállítja a szükséges vizsgálatokat, amelyeket előír a fúrési vállalkozónak a fúrólyuk mélyítése során. Ezt követően a fúrési vállalkozó szerződik a csővizsgáló társasággal és hívja be a munka elvégzésére.

### Befejezés

A fúrósár ellenőrzésére, vizsgálatára – a fúrás befejezése után és új fúrás megkezdése előtt, rendkívüli, időszakos alkalomból – az üzemeltetőnek/megrendelőnek kell rendelkeznie utasítással, amelyet minden egyes fúrásra – figyelembe véve az összes körülményt – kell előírnia a fúrési vállalkozónak. A hármas együttműködés (üzemeltető/megrendelő – fúrési vállalkozó – csővizsgáló társaság) biztosítéka annak, hogy a fúrósár meghibásodása elkerülhető vagy minimálisra csökkenthető legyen. A tanulmányban leírtak az érvényben lévő szabványok, a nemzetközi és hazai gyakorlat alapján kerültek összeállításra, azonban nem utasítás, hanem csupán az ajánlás szándékával.

### Irodalom

- [1] Az olaj tükrében. A nagyalföldi szénhidrogén-kutatás és -feltárás összefoglalója. Kőolajkutató Vállalat, 1987.
- [2] Ősz Árpád: Fúrócsőoszlopok hosszváltozása kőolaj- és földgázkutak mélyítésekor. BKL Kőolaj és Földgáz 10. (110.)/4. 1977. április, 105–113.
- [3] Ősz Árpád: Nagymélységű fúrások fúrószártöréseinek vizsgálata. BKL Kőolaj és Földgáz 14. (114.)/2, 1981. február, 33–45.
- [4] Halik György – Gazdig Sándor: Fúrócsőkészletek vizsgálata, javítása, minősítése. A Kőolajkutató Vállalat fúrócső-gazdálkodási rendszere. „Alkotó Ifjúság” pályázat 1982, Szolnok.
- [5] Ősz Árpád: A fúrócső-felhasználás és -elhasználódás normái. BKL Kőolaj és Földgáz 17. (117.)/11, 1984. november, 347–348.
- [6] id. Ősz Árpád: Magyarországi fúrési eredmények. Kézirat, 2014.
- [7] API, MSZ EN ISO, TH HILL, Fearnley Procter Group, 2025.
- [8] Drill Pipe Inspection Standards & Mechanism. Drilling Manual, 2025.
- [9] Drill Pipe Inspection. Fearnley Group, 2025.
- [10] Drill Stem Testing Safety. IADC, 2025.
- [11] Inspection and Classification of Used Drill Stem Elements. Standards Global, 2025.

# Az Európai Unió klímapolitikájának hatása az EU acéliparára II.

## The impact of the European Union's climate policy on the EU steel industry II.

NAGY CSENGE<sup>1</sup> , TASZNER ZOLTÁN<sup>2</sup> , GREGA OSZKÁR<sup>3</sup> 

<sup>1</sup>PhD-hallgató, Miskolci Egyetem AVK, Miskolc, E-mail: nagycsenge.mail@gmail.com

<sup>2</sup>PhD, igazgató, Ózdi Acélművek Kft., Ózd, E-mail: zoltan.taszner@oamkft.hu

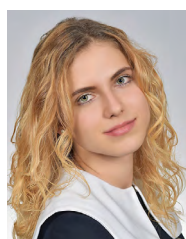
<sup>3</sup>PhD, vezető szakértő, SteelTech-Center Hungary, Miskolc, E-mail: gregadroszkar@gmail.com

*A dolgozat az Európai Unió döntéselőkészítő szervezeteinek klímapolitikájával összefüggő, az üvegházhatású gázok kibocsátására vonatkozó, az Eurofer által korrigált célok eléréséhez szükséges technológiai összefüggéseket vizsgálja. Áttekinti a jelenlegi technológiai struktúrát, az ezzel összefüggő ÜHG-értékeket. Elemzi a célzott ÜHG-kibocsátáshoz megvalósítható technológiai változatokat, azok megvalósításainak nehézségeit. Bemutatja a folyamatban lévő fejlesztések perspektivikus változatait.*

**Kulcsszavak:** acélgyártás, ÜHG, nyersvasgyártás, EAF, BOF, DRI

*This thesis examines the technological interdependencies required to meet greenhouse gas (GHG) emission-reduction targets, as defined by EUROFER, within the context of European Union climate policy. It provides an overview of the current technological structure and the associated GHG emission levels. The study analyses technological options for achieving the target emission levels and discusses the challenges associated with their implementation. Finally, it outlines prospective scenarios for ongoing development projects.*

**Keywords:** steelmaking, GHG (greenhouse gases), hot metal production, EAF (Electric Arc Furnace), BOF (Basic Oxygen Furnace), DRI (Direct Reduced Iron)



### Bevezetés

Az Európai Unió Tanácsa 2011-ben elfogadott ütemterve szerint Európában 2050-re versenyképes, alacsony szén-dioxid-kibocsátású gazdaság megvalósítása a cél. Az ütemterv szerint az európai iparnak abszolút értékben 80–95%-kal kell csökkentenie szén-dioxid kibocsátását az 1990-es szinthez képest. További egyeztetés alapján a 2030-as célkitűzés az üvegházhatású gázok kibocsátásának legalább 55%-os csökkentése [1].

Az Eurofer iparági bázisként a 2018. évet jelölte meg, ennek az esztendőnek a kibocsátási szintjét kell 30%-kal csökkenteni a 2030. évi kibocsátási szint eléréséhez. Előző dolgozatunkban ennek a célnak az eléréséhez szükséges megoldási lehetőségeket vázoltuk [2]. Ebben a kéziratban azt elemezzük, hogy a 2030 utáni időszakban milyen lehetőségek vannak, illetve milyen feltételek szükségesek az alapanyagellátás és technológiai struktúrák területén a 2050. évi ÜHG-kibocsátási célérték eléréséhez.

## Technológiai sajátosságok

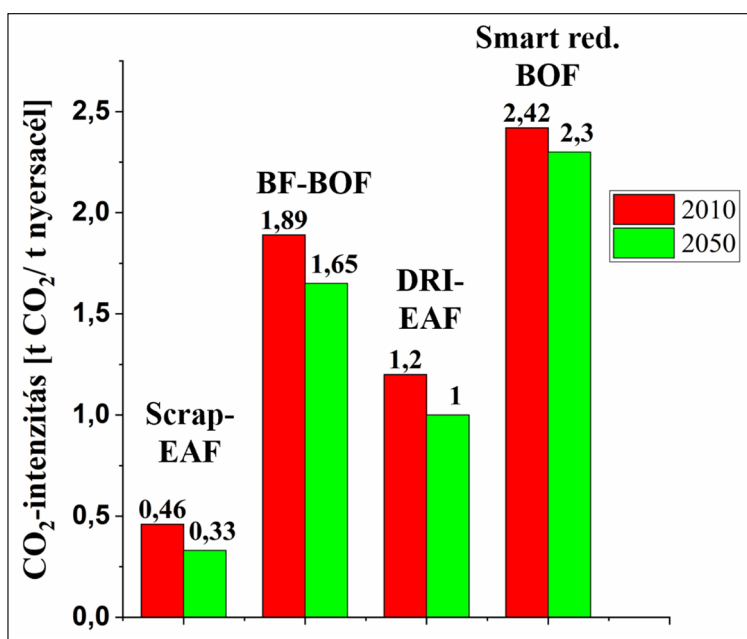
Az iparserű klasszikus acélgyártás két alapvető tömegtermelésre alkalmas technológiát alkalmaz: a nagyolvasztós folyékony nyersvasgyártáson alapuló oxigénkonverteres (BF-BOF) és a nagy-, ultranagy-, szupernagy teljesítményű transzformátorral működő villamos ívkemencés (EAF) technológiát. A BF-BOF technológia meghatározóan oxid tartalmú vasércet redukációjával nyeri a köztes terméként megjelenő folyékony nyersvasat, ami az oxigénes konverterek betétanyagát képezi, míg az EAF technológia a már egyszer a redukációs folyamaton átesett acélhulladékot használ betétanyagként. Mind a technológiai különbség, mind a különböző betétanyag alkalmazása hozzájárul az EAF technológia alacsonyabb ÜHG-kibocsátásához. A BF-BOF eljárásban redukálószerként és energiahordozóként egyaránt kohókokszt alkalmaznak, ami az integrált folyamat valamelyik szakaszában, szinte teljes egészében CO<sub>2</sub> formájában ÜHG-kibocsátásként jelenik meg.

Ezzel szemben a klasszikus EAF technológia többnyire amortizálódott (korábbi gyártási folyamatban keletkezett) acélhulladékok újra olvasztását villamos energia felhasználásával végzi, a fémolvadéknak az előállítani kívánt minőségű acélnek megfelelő, ún. szekunder kezelésével. Az acélhulladék a kibocsátás szempontjából (is) kedvező alapanyag, minthogy az előállításához szükséges energiaráfordítás már egy korábbi gyártási folyamat során megtörtént, így ÜHG-kibocsátása kvázi zéró.

A nagyolvasztós nyersvasgyártás évszázados múltira visszatekintő technológia, amely az eljárás technika folyamatos fejlődésének köszönhetően mindmáig

meghatározó szerepet tölt be a vas- és acéliparban. Hosszú távú fennmaradását számos előnye indokolja, ugyanakkor kedvezőtlen sajátosságai olyan fejlesztési irányokat is előtérbe helyeztek, amelyek a hagyományos technológiai módosításokon túl új eljárásváltozatok kialakulásához vezettek. Ennek eredményeként jöttek létre a folyékony terméket előállító olvadék-redukációs, valamint a szilárd fázisú terméket adó direktredukációs eljárások. E technológiák többsége ma már ipari léptékben is megvalósult, ugyanakkor részesedésük a globális termelésben továbbra is viszonylag alacsony.

A 2030–2050 időszak kvázi zéró kibocsátásához alap gondolat lehet a két technológia közötti meghatározó kibocsátás-különbségből következő technológiai aránymódosítás, azaz a BOF-BF technológia teljes kiváltása EAF technológiával. Könnyű azonban belátni, hogy ez a hipotetikus megoldás nem kivitelezhető a két technológia eltérő alapanyagigénye és -volumene közötti eltérések miatt. A két meghatározó acélgyártási technológiát ÜHG-kibocsátás szempontjából többféleképpen lehet értékelni. A két eljárás a metallurgiai munkát tekintve is lényegesen különbözik. A BF-BOF nagyolvasztós nyersvasgyártáson alapuló technológiában a kohókoksznak a redukáló feladaton túl szilárdsági és permeabilitási tulajdonságai is fontos szerepet töltenek be, alkalmazásának mellőzése, helyettesítése csak nagyon korlátozott mértékben lehetséges, így az ÜHG-kibocsátás csökkentésének is korlátozottak a lehetőségei. A BF-BOF eljárás ÜHG-kibocsátása lényegében a nagyolvasztónál jelenik meg. Fajlagos értéke az Eurofer adatai szerint 2,32 t CO<sub>2</sub>/t nyersacél (1. ábra) [3, 4].



1. ábra. Acélmetsallurgiai technológiák ÜHG-kibocsátási értékei 2010-ben és a célértékek 2050-ben (EUROFER)

Konkrét számszerű értékre a BCG szolgáltat adatot, 1,89 értékkel, hazai irányszámot a Nemzeti Kiosztási Tervből nyerhetünk, amely szerint a Dunaferr Zrt. engedélyezett kibocsátása 1,6 Mt termeléssel számolva 1,0 t CO<sub>2</sub>/t [4, 5].

A klasszikus EAF technológia esetében az olvasztás villamos energiával történik, szén-dioxid keletkezésével – tekintet nélkül a grafitelektródák oxidációjából származó szén-dioxidra és a segédüzemi kibocsátásra – nem kell számolni. Amennyiben a villamos energia előállítása fosszilis energiahordozók felhasználásával történik, természetesen kalkulálni kell addicionális CO<sub>2</sub> kibocsátással. Konceptcionális – azonban az acélipar klímastratégiai helyzetének megítélése és a szükséges intézkedések szempontjából lényeges – kérdés, hogy ehhez az értékhez hozzáadódik-e a felhasznált villamos energia előállításakor keletkező ÜHG, vagy ez a mennyiség az energiaipart terheli. A BCG adatai szerint az EAF kibocsátás fajlagos értéke 0,46. Hazai érték az ÓAM 2005–2009 időszak monitoring jelentések átlagos értéke szerint 0,138 t/t. Az összehasonlítás érdekében ehhez hozzáadódik a felhasznált villamos energia ÜHG vonzata. Az MVM adatszolgáltatása szerint a Mátrai Erőműben egy kWh előállítása 0,35 tonna CO<sub>2</sub>-t eredményez. Az ÓAM fajlagos villamosenergia-felhasználásával szá-

molva ez 0,158 értékkel 0,3 t/t értékre növeli az összes kibocsátást, ami az európai átlag 65%-a.

Energetikai szempontból vizsgálva a két eljárást további ÜHG-forrásokkal kell számolnunk. Az ÜHG-kibocsátást, a nagyolvasztó üzemi hőmérsékletét a felhasznált kohókokszon túl a befűvott forró levegő felmelegítéséhez szükséges, nem technológiai eredetű fűtőgáz is növeli. Az EAF technológia üzemi hőmérsékletét villamos áram biztosítja, amely jellemzően hagyományos tüzelésű erőműből érkezik, így energiahordozóként a villamos energia előállításához szükséges erőműi fosszilis energiahordozók karbon-tartalmából keletkező CO<sub>2</sub> energetikai szempontból az acélgéártási technológiát terheli.

A technológiai arányváltoztatásban korlátot jelentenek a gazdasági vonatkozások is. A vaskohászati technológiák rendkívül tökeigényesek, így amortizációjuk is hosszú idejű. Különösen vonatkozik ez a nagy térfogatú, korszerű, hosszú élettartamú nagyolvasztókra, ezek élettartam előtti leállítása jelentős jövedelmezőségi problémákat indukál.

### A kibocsátás csökkentés dilemmái

A 2030–2050 időszak kibocsátás csökkentésének megvalósítása az acélipar dinamikus strukturális állapotának a függvénye. Az eddigi trendek ismeretében

**1. táblázat.** Az acélgéártásnál használt acélhulladék export-import forgalma [9] (A megjelölt adatbázis tartalmazza a táblázatban szemléltetett kategóriák részletes leírását a tagországok megnevezésével)

Export [ezer tonna]	Régió	2018	2019	2020	2021	2022	2023
	EU-27	41 325	41 569	42 109	42 905	43 512	44 766
	Egyéb Európa	10 700	10 064	9 005	9 975	10 225	9 415
	Összes (EU)	52 025	51 633	51 114	52 880	53 737	54 181
	Világ	102 081	99 907	99 554	98 726	98 167	99 455
Import [ezer tonna]	Régió	2018	2019	2020	2021	2022	2023
	EU-27	32 273	31 671	31 141	32 077	31 776	30 051
	Egyéb Európa	22 106	20 020	23 952	25 833	22 332	20 146
	Összes (EU)	54 379	51 691	55 093	57 910	54 108	50 197
	Világ	103 276	102 275	98 471	100 678	96 954	97 374
Export-Import szaldó	Régió	2018	2019	2020	2021	2022	2023
	EU-27	9 052	9 898	10 968	10 828	11 736	14 715
	Egyéb Európa	-11 406	-9 956	-14 947	-15 858	-12 107	-10 731
	Összes (EU)	-2 354	-58	-3 979	-5 030	-371	3 984
	Világ	-1 195	-2 368	1 083	-1 952	1 213	2 081

a termelés volumene, a működő technológiák aránya bizonytalanságokat rejt. Az OECD 2025-ös acélipari kilátásai szerint a világ többletkapacitása 2027-re 721 millió tonnára emelkedik – ez körülbelül 290 millió tonnával több, mint az OECD-országok teljes acéltermelése 2024-ben. Ez az erős növekedés a gyenge globális acélkereslet ellenére is bekövetkezik, oka nagyrészt a folyamatos kapacitásbővítés [6]. Az EU teljes acéltermelési kapacitása 217 millió tonna, a termelés a 2018–2023-as időszakban 160 és 126 millió tonna között változott csökkenő tendenciával, ami azt jelenti, hogy az EU 57 és 91 millió tonna közére tehető túlkapacitással rendelkezik napjainkban [7]. Ezek a technológiai és piaci torzulások számos nem OECD-ország finanszírozási kiegyensúlyozatlanságának köszönhetők. Különösen szembevetők a kínai acélpár támogatásai. A kínai acélexport 2020 óta több mint kétszeresére nőtt, és 2024-ben rekordszintet, 118 millió tonnát ért el. Ez a fejlemény súlyos nyomást gyakorolt az OECD-országok acélpiacaira [8].

Az ÜHG-kibocsátás szempontjából rendkívül fontos a rendelkezésre álló acélhulladék mennyiségének a meghatározása, amihez egzakt adatok nagyon korlátozottan állnak rendelkezésre. Ezzel kapcsolatban a Worldsteel adatbázisa szolgáltat információkat, az acélhulladék export-import adatok forgalmának jegyzékével [9]. Az 1. táblázatban az EU-27, teljes Európa és a Világ adatait tüntettük fel.

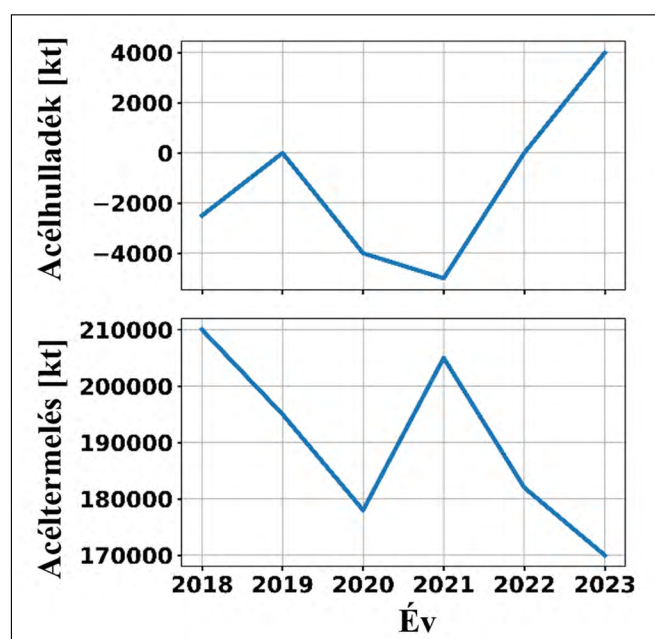
Mint az 1. táblázatból látható, az EU acélhulladék-forgalma viszonylag nagy mennyiségeket mozgat, azonban a szaldó 14 715 kt exporttöbbletet, míg az Európán kívüli országok szaldója 10 731 kt importot mutat. Egységként kezelve a két gazdasági szekciót, Európa acélhulladék-ellátása lényegében egyen-

súlyban van. A világ hasonló adatainak az összesítése az összevetés pontosságát hivatott ellenőrizni. A külkereskedelmi szaldónál kimutatott 2081 millió tonna a teljes forgalomnak 2%-a, így az adatelemzés megfelelő pontosságúnak mondható.

A hulladék külkereskedelem volumenét és trendjét vizsgálva az látható, hogy a szaldó volumene teljes Európa esetében viszonylag kis értékű, de ezen belül erősen változó. Az okokat keresve a 2. ábrán az acéltermelés trendjének függvényében vizsgáltuk a hulladékforgalom volumenét. Az látható, hogy a két görbe közel tükörképe egymásnak, azaz a hulladékszaldó főképpen az acéltermelés volumenével van összefüggésben.

A következtetések alapjául szolgáló adatok nagy valószínűséggel a technológiai felhasználásra kerülő mennyiségekre vonatkoznak. Ezzel szemben a BCG a jelenlegi hulladéktöbbletet kilencmillió tonnára becsüli, ami ugyancsak becslés szerint 2030-ra 15 millió tonna deficitre változik, azaz 23 millió tonna hiány jelentkezik a jelenlegi termelési szint mellett [10].

A két eljárás ÜHG-kibocsátása közötti különbségből egyenesen következhetne a megoldás: a nagyolvasztós technológiát a 2030–2050 közötti 20 évben fel kell váltani az EAF technológiával. A tényleges megoldás azonban nem egyértelmű, mivel a rendelkezésre álló és keletkező acélhulladék mennyisége korlátozott, nem elegendő a prognosztizált mennyiségű acél előállításához. További nehézség, hogy a 100% EAF technológia működtetéséhez szükséges erőműi kapacitás, villamos elosztó- és vezetékes hálózat létesítése kérdéseket vet fel, illetve ugyancsak problémát okoz a zéró emisszióhoz elengedhetetlen hidrogén-előállító rendszer kapacitásának biztosítása.



2. ábra. Acélhulladék kereskedelmének mértéke az acélgyártási volumen függvényében

2. táblázat. Az acéltipar technológiai útvonalainak csoportosítása [4, 15]

Útvonal/Csoport	Alcsoport/Technológia	Leírás	Projektek/Kezdeményezések
Körforgásos gazdaság	Újrahasznosítás	Az acél (pl. BOF/EAF salak) és melléktermékeinek újrahasznosítása, erőforrás-hatékonyság	BOF: Basic Oxygen Furnace (oxigénkonverter) EAF: Electric Arc Furnace (elektromos ívkemence)
Smart Carbon Usage (SCU)	Folyamatintegráció alacsonyabb szénfelhasználással (+CCS)	Folyamatintegráció Melléktermék visszavezetése és CO/CO <sub>2</sub> hasznosítása (CO/CO <sub>2</sub> kémiai átalakítása)	HISARNA, TGR-BF-Plasma (IGAR), PEM, STEPWISE, Torero
	Szénhasznosítás/CCU (+CCS)		Steelanol, Carbon2Chem, FREsMe, Everest, Carbon2Value
Carbon Direct Avoidance (CDA)	Hidrogén	A szén közvetlen kiváltása hidrogénnel az acélgépjártásban	HYBRIT, H2Steel (H2Future, SuSteel, Hybrid Steel Making), tkH2Steel
	Villamos energia	Megújuló villamos energia alkalmazása az acélgépjártásban, pl. H <sub>2</sub> előállítása a szén kiváltására	GrInHy, SALCOS, Hydrogen Hamburg, SIDERWIN

A nagyolvasztó mint technológiai berendezés nagy értékű, amortizációja hosszú időt igényel, így a működő és építendő nagyolvasztókat az előbbiekből következően hosszú működési időre tervezik. A fentiekből következik, hogy a kvázi zéró kibocsátás az európai acéltiparban a meglévő két meghatározó acélgépjártási technológia arányváltoztatásával önmagában nem lehetséges, a 2050-re elérendő kvázi zéró kibocsátáshoz a nagyolvasztó technológiájának részleges módosítása mindenképpen szükséges.

A további lépésekbe illeszkedik a meglévő olvadé- és direktredukciós eljárások célzott technológiai módosítása. A folyamatba integrálódnak a villamos energia előállításával kapcsolatos ÜHG-kibocsátás-csökkentett vagy -mentes megoldások, mint a szélenergia, napenergia alkalmazása. Ezek a zéró ÜHG energia-előállító megoldások vezetnek el a hidrogén ipari méretű előállításának lehetőségéhez, megteremtve ezzel az acéltiparban felhasználható új redukálószer.

### Kvázi zéró ÜHG-kibocsátás az acéltiparban

Az előző fejezet részben felvázolt célkitűzések megvalósításához a technikai nehézségek, a rendkívül magas költségigény, a kapcsolódó technológiák integrációs igénye miatt az európai acél- és más iparágak, akadémiai intézetek az Európai Közöségi hatodik kutatási, technológiafejlesztési és demonstrációs keretprogramja a feladat megoldását célzó kutatási programokat indított. Ezeknek a kutatási programoknak egyik része a nagyolvasztó technológiájának a módosítását célozta, a másik irány a klasszikus direktredukciós eljárások módosítása a kibocsátási célokat eredményező megoldásokkal [11–13].

Az ULCOS és a módosított DRI útvonalak megjelenésével az acéltipari dekarbonizáció leírására néhány, ma már széles körben használt kategória vált szükségessé [13]. A Smart Carbon Usage (SCU) olyan átmeneti fejlesztési irányt jelöl, amely a meglévő nagyolvasztós-konverteres technológiák CO<sub>2</sub>-kibocsátás-csökkentésére (folyamatintegráció, alacsonyabb szénfelhasználás) fókuszál. Ezzel szoros kapcsolatban áll a CCU (szén-dioxid-leválasztás és -hasznosítás), ahol a leválasztott CO<sub>2</sub>-t alapanyagként vegyipari termékek (pl. alkoholok, metanol, ammónia) előállítására használják, illetve a CCS (leválasztás és tárolás), amely a CO<sub>2</sub> föld alatti elhelyezésével csökkenti a légköri kibocsátást. A Carbon Direct Avoidance (CDA) a kibocsátás megelőzését célozza: a fosszilis redukálószer kiváltását hidrogénnel (H<sub>2</sub>-DRI jellegű útvonalak) és/vagy a megújuló villamos energia közvetlen alkalmazását (pl. EAF-alapú acélgépjártás, „zöld hidrogén” előállítása) foglalja magában. A technológiai utak rendszerezését jól szemlélteti a 2. táblázat [4, 15].

### Az EU acéltiparának stratégiai technológiai útvonalai

Számos ország nagy figyelmet fordít az acéltipar kibocsátás-csökkentő technológiáira, illetve az acéltipari vállalatok átalakítására és innovatív megújítására. Példaként megemlíthető a japán COURSE50, a koreai FINEX-CEM, a kínai hidrogén-metallurgiai projektek, az európai ULCOS és az ausztriai H2FUTURE projekt, a svédországi HYBRIT projekt, valamint a németországi Carbon2Chem és SALCOS projektek [16]. Európában a nagyolvasztós nyersvasgyártási

3. táblázat. ULCOS II, technológiai kezdeményezések [16]

Projekt név	Leírás	Hatékonyság CO <sub>2</sub> -emisszió (%)
ULCOS-BF (torokgáz visszavezetése)	TGR (top gas recycling): a nagyolvasztók fűvónyílásán beáramló előmelegített levegő helyett O <sub>2</sub> -t használ. A kezelt nagyolvasztógázt a fő fűvónyílásnál 1200 °C-on és az alsó aknában 900 °C-on fűvatják be. VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption): CO <sub>2</sub> megkötése (majd föld alatti tárolása/metanol előállítás)	-26
HIsarna, Hismelt (koksmentes acélgártás)	HIsarna eljárás: olvasztó ciklonkemence (érc redukciója és folyósítószer megolvasztása) Hismelt eljárás: reaktor (végső redukció szénrel és O <sub>2</sub> -vel) Koks helyett porított szén és érc használata	-20
		-80 (+ CCS)
ULCORDED (közvetlen redukció gyorsított eljárása)	Vasérc előkezelése földgázzal/biomasszával (red.szer) A földgáz előállításának hőellátása fedezhető a közvetlen redukcióból származó felesleges hő (DRI – direct reduced iron) hasznosításával	Fejlesztés alatt
ULCOWIN (vasérc elektrolízise alkalis elektrolitban)	A vasérc 110 °C-on történő elektrolízise Nincs direkt CO <sub>2</sub> -kibocsátás, egyetlen melléktermék az O <sub>2</sub>	Fejlesztés alatt
ULCOLYSIS (olvadék-oxid/ salakelektrolízis)	A folyékony salakban oldott vasércet 1600 °C-on redukálják elektrolízissel Nincs direkt CO <sub>2</sub> -kibocsátás	Fejlesztés alatt

technológia módosítását az ULCOS (Ultra-Low CO<sub>2</sub> Steelmaking) program célozza (3. táblázat). Ez az új, módosított szénalapú olvasztási redukciós koncepció, amelynek elemei magukban foglalják a nagyolvasztó technológiájának módosítását tiszta oxigén felhasználásával és a torokgáz újrahasznosításával, jelentősen csökkentve a CO<sub>2</sub>-kibocsátást a széndioxid-leválasztás és -tárolás révén [14, 16–18].

Megvalósíthatóságát technológiai, gazdasági előrejelzések és társadalmi elfogadhatóság szempontjából is ellenőrzik. A végső sikeres megoldást technikai-technológiai és nem technikai kritériumok (jövőbeli energiapiac, a CO<sub>2</sub>-kibocsátás-csökkentési költségek piaci árba való beépítése, társadalmi elfogadottság) alapján kell kiválasztani. A TGR technológia jelenleg megvalósíthatóbb a hagyományos nagyolvasztókban és más új technológiákhoz képest, illetve az oxigén használata (levegő helyett) is kedvez a CO<sub>2</sub> leválasztásának a kemence torokgázából, mivel nem visz be N<sub>2</sub>-t a rendszerbe. Ugyanakkor a torokgáz CO<sub>2</sub>-szétválasztásának villamosenergia-igénye nagyrészt elensúlyozza az energiatakarékosság és a fogyasztás-csökkentés hatásait [16].

A svéd HYBRIT koncepció a hagyományos nagyolvasztó-útvonal kiváltására törekszik, és a vas-oxidok H<sub>2</sub>-nel történő redukciójára (H<sub>2</sub>-DRI) épít, amelynek célja a fosszilis szén redukálószer szerepének megszüntetése és a zéró emisszió felé történő elmozdulás. A német Carbon2Chem projekt a kohászati melléktermék-gázok és a leválasztott CO<sub>2</sub> anyagkörforgásba vonását célozza, a széntartalmú gázáramokat nitro-

génnel és hidrogénnel kombinálva vegyipari alapanyagokká alakítja. A SALCOS/GrInHy programok megújuló villamos energiára alapozott, elektrolízissel történő H<sub>2</sub>-termelést demonstrálnak [11, 18–20].

### Összefoglalás

A vizsgált technológiai összefüggések alapján az EU acéliparában a 2050-re kitűzött kvázi zéró ÜHG-kibocsátás elérése nem értelmezhető egyetlen domináns technológia kizárólagos bevezetésével, mivel az eljárások megvalósíthatóságát egyszerre korlátozza az alapanyag-ellátás (különösen az acélhulladék mennyisége és minősége), a villamosenergia-rendszer kapacitása és karbonintenzitása, valamint a hidrogéntermelés és -logisztika ipari léptékű rendelkezésre állása.

A 2030-as időhorizonton reálisan a Smart Carbon Usage (SCU) jellegű, meglévő BF-BOF rendszerekhez illeszkedő beavatkozások (folyamatintegráció, szénfelhasználás mérséklése, torokgázkezelés, CO<sub>2</sub>-leválasztás és adott esetben CCS/CCU) adhatják a legnagyobb rövid távú kibocsátáscsökkentési potenciált, mivel ezek részben kompatibilisek a jelenlegi technológiával és amortizációs ciklusokkal.

A 2030–2050 közötti időszakban ugyanakkor a kibocsátás további teljes dekarbonizációja csak a Carbon Direct Avoidance (CDA) útvonalak (H<sub>2</sub>-alapú közvetlen redukció, megújuló villamos energiára támaszkodó EAF/elektrolízises megoldások) felbonthatásával képzelhető el, ami a redukálószer- és energiahordozó-váltás révén a kibocsátás megelőzésére

helyezi a hangsúlyt. Mindezek miatt a technológia-választás valójában rendszerszintű optimalizációs feladat, ahol a műszaki paraméterek mellett a beruházási intenzitás, a CO<sub>2</sub>-kezelés infrastruktúrája (szállítás-tárolás-hasznosítás), a hálózati csatlakozási lehetőségek és az energiaár-kitettségek egyaránt döntő tényezők.

Következésképpen a 2050-es kvázi zéró acélipari ÜHG-cél nem egyetlen technológia alkalmazásával érhető el, hanem egy időben lépcsőzött technológiai stratégiával: 2030-ig SCU/CCS-optimalizálás, majd 2030 után a CDA (H<sub>2</sub>/elektromos) arányának fokozatos növelése.

## Köszönetnyilvánítás

Jelen kutatási témát a Miskolci Egyetem Steel-Tech-Center Hungary projektje támogatja. – This research is supported by the SteelTech-Center Hungary project of University of Miskolc.

## Irodalom

- [1] A 2050-ig megvalósítandó alacsony szén-dioxid-kibocsátású gazdaság felé | EUR-Lex. <https://eur-lex.europa.eu/HU/legal-content/summary/moving-towards-a-low-carbon-economy-in-2050.html> [elérve: 2026. 1. 28.]
- [2] Nagy Csenge, Taszner Zoltán, Grega Oszkár: Az Európai Unió klímapolitikájának hatása az EU acéliparára. *Bányászati és Kohászati Lapok*, 2025, 158, 2–10. <https://doi.org/10.63457/BKL.158.2025.1.1>.
- [3] Jean I., Ghenda T., Hans I., Lungen B.: Potential for CO<sub>2</sub> mitigation of the European steel industry. *Stahl-Zentrum Stahlinstitut VDEh*.
- [4] Wortler M., Schuler F., Voigt N., Schmidt T., Dahmann P., Bodo Lungen H., Ghenda J.-T.: Steel's contribution to a low-carbon Europe 2050: Technical and economic analysis of the sector's CO<sub>2</sub> abatement potential.
- [5] Magyarország Nemzeti Kiosztási Terve – Alapelvek. [https://www.levego.hu/sites/default/files/kiadvany/energiapolitika/nkt\\_040624.pdf](https://www.levego.hu/sites/default/files/kiadvany/energiapolitika/nkt_040624.pdf)
- [6] Manthey E.: Why ferrous scrap is emerging as a key strategic raw material. *ING THINK Economic and Financial Analysis*, 2023, Nov. 16. <https://think.ing.com/articles/why-is-ferrous-scrap-a-strategic-raw-material/> [elérve: 2026. 2. 2.]
- [7] Gunung Capital: Importance of steel scrap in steel industry decarbonisation. *LinkedIn*. <https://www.linkedin.com/pulse/importance-steel-scrap-industry-decarbonisation-gunung-capital> [elérve: 2026. 2. 2.]
- [8] Hunscheidt H: OECD schlägt Alarm: Globale Überkapazitäten bedrohen Zukunft der Stahlindustrie. *MarketSTEEL*, 2025. Mai. <https://www.marketsteel.de/news-details/oecd-schlaegt-alarm-globale-ueberkapazitaeten-bedrohen-zukunft-der-stahlindustrie.html> [elérve: 2026. 2. 2.]
- [9] Worldsteel Steel Statistical Yearbook 2025. [https://worldsteel.org/media/publications/ssy\\_subscription-2025/](https://worldsteel.org/media/publications/ssy_subscription-2025/)
- [10] Lee J., Voigt N., Feth M., Chhibbar G.: Shortfalls in scrap will challenge the steel industry. *BCG*, 2024 March. <https://www.bcg.com/publications/2024/shortfalls-in-scrap-will-challenge-steel-industry> [elérve: 2026. 2. 2.]
- [11] Holappa L.: A general vision for reduction of energy consumption and CO<sub>2</sub> emissions from the steel industry. *Metals*, 2020, 10/9, 1–20. <https://doi.org/10.3390/met10091117>
- [12] de Villafranca Casas M. J., Smit S., Nilsson A., Kuramochi T.: Climate targets by major steel companies: An assessment of collective ambition and planned emission reduction measures. *Energy and Climate Change*, 2024, 5, 100120. <https://doi.org/10.1016/j.egycc.2023.100120>
- [13] Abdul Quader M., Shamsuddin Ahmed, Dawal S. Z., Nukman Y.: Present needs, recent progress and future trends of energy-efficient Ultra-Low Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) steelmaking (ULCOS) program. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 55, 537–549. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.10.101>
- [14] A green deal on steel: Making the EU steel industry the flagship of EU climate policy. 2020. <https://circabc.europa.eu/sd/a/906caa4e-5220-403a-abe6-3371ebc1256b/Steel-20200128-WG-pres-Pt%204-Eurofer-pstation-Green%20deal.pdf>
- [15] Zhang X., Jiao K., Zhang J., Guo Z.: A review on low carbon emissions projects of steel industry in the world. *J. Clean. Prod.* 2021, 306, 127259. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127259>
- [16] Weigel M., Fishedick M., Marzinkowski J., Winzer P.: Multicriteria analysis of primary steelmaking technologies. *J. Clean. Prod.*, 2016, 112, 1064–1076. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.132>.
- [17] Wang R. R., Zhao Y. Q., Babich A., Senk D., Fan X. Y.: Hydrogen direct reduction (H-DR) in steel industry – An overview of challenges and opportunities. *J. Clean. Prod.*, 2021, 329. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129797>
- [18] Innovation Fund: Driving clean innovative technologies towards the market. *HYBRIT Demonstration: Swedish large-scale steel value chain demonstration of Hydrogen Breakthrough Iron-making Technology*. Hybrit development AB (SE). [https://climate.ec.europa.eu/system/files/2022-07/if\\_pf\\_2022\\_hybrit\\_en.pdf](https://climate.ec.europa.eu/system/files/2022-07/if_pf_2022_hybrit_en.pdf)
- [19] Kushnir D., Hansen T., Vogl V., Åhman M.: Adopting hydrogen direct reduction for the Swedish steel industry: A Technological Innovation System (TIS) study. *J. Clean. Prod.*, 2020, 242. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118185>
- [20] Arens M., Worrell E., Eichhammer W., Hasanbeigi A., Zhang, Q.: Pathways to a low-carbon iron and steel industry in the medium-term – the case of Germany. *J. Clean. Prod.*, 2017, 163, 84–98. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.097>

# A shale\*

## The Shale – Review

VALCZ GYULA

nyug. okl. geológus

(KV, OKGT, MOL, TXM, Exxon Mobil)

E-mail: gyula.valcz@gmail.com



*A shale mint kőzetnév sok problémát okoz. A magyar pala, agyapala esetleg agyagmárga, márga vagy aleurolit fordítás nem tükrözi az USA-ban használatos shale kifejezést minden tekintetben, a magyar szaknyelvben viszont nincs olyan szó, terminus, amely egyértelműen az angol shale szó magyar megfelelő fordítása lenne. Még az angol szaknyelv sem lehet elégedett e kifejezés jelentésével. A shale-kutatás és a shale-gáz/shale-olaj termelésének nehézségét Magyarországon a heterogenitás okozza, ami a kiterjedést és a szerves anyag tartalmat jellemzi. Emiatt nehéz körül határolni azt a területet, ahol kommerciális termelés érhető el (ahogy G. Mitchell tette az USA, Texas, Barnett Shale formációban).*



*Ez az anyag mint kőzet nehezen definiálható, inkább csak mint kőzetösszlet (formáció) írható le maradéktalanul, amely szinte minden törmelékes, üledékes kőzetet tartalmazhat (lásd lentebb, a shale eredete). Ezért mutatkozott szükségesnek a shale fogalmának pontosabb definiálása elsősorban az USA-beli példák elemzésével, ahol gazdag vizsgálati anyag került az irodalomban bemutatásra 2000 után. Ezt az igényt próbálja kielégíteni ez a cikk annak érdekében, hogy a hazai viszonylatokban is megtaláljuk az USA-beli formációknak megfelelő analógiát, ahol esetleg hasonló CH-termelést lehetne elérni.*

**Kulcsszavak:** definíciók, fordítások, szakirodalom, osztályozás, mineralógia, eredet, területi elterjedés, forráskőzet, rezervoár, serkentés

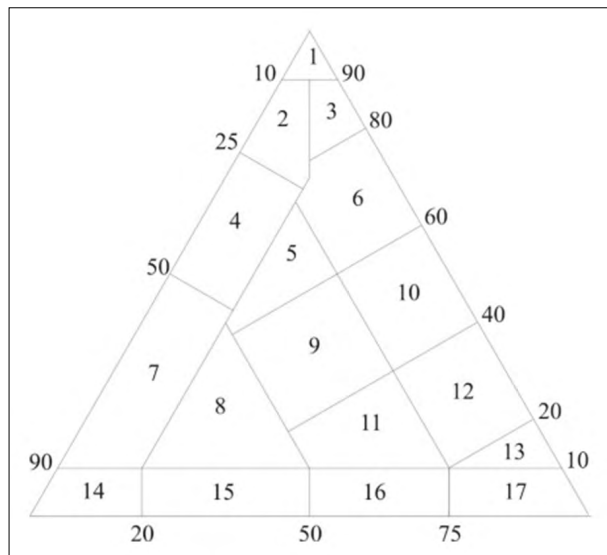
*Shale as a rock name causes many problems. The Hungarian translations of shale, clay shale, clay marble, marl or aleurolite do not reflect the US shale in all respects, but there is no word, term or phrase in the Hungarian language that is a clear translation of the English word „shale”. Even the English language may not be satisfied with the meaning of the term shale. The difficulty of shale exploration and shale gas/shale oil production in Hungary is caused by the heterogeneity in extent and organic matter content, which makes it difficult to delineate the area where commercial production can be achieved (as G. Mitchell did in the Barnett Shale Formation, Texas, USA). Shale as a rock is difficult to define, but can only be fully described as a rock assemblage (formation), which can contain almost any sedimentary rock (see below, the origin of shale). It was therefore necessary to define the term shale more precisely, mainly by examining examples from the USA, where a rich body of research material has been presented in the literature since 2000. This need is addressed in this paper in order to find analogies to US formations in domestic formations where similar CH production could possibly be achieved.*

**Keywords:** definitions, interpretation, literature, classification, mineralogy, origin, areal extension, sourcerock, reservoir, stimulation

\* Bánhidi László, olajmérnök barátom emlékére.

## 1. A shale említése a magyar szakirodalomban

Az üledékes kőzetek nevezéktanát az irodalomban elérhető módon először *Bárdossy György* (1961) írja le [1]. A 17 pontot tartalmazó háromszögdiagram szélső értékei (csúcsai): 1. mészkő; 14. homok (kő) vagy aleur(ol)it; 17. agyag(kő); a shale-t vagy annak magyar fordítását nem említi.



1. ábra. *Bárdossy György* (1961) nevezéktana [1]

A nevezéktan terminusai: 1. mészkő; 2. homokos (kőzetlisztes) mészkő; 3. agyagos mészkő; 4. erősen meszes homok(kő) vagy aleur(ol)it; 5. homokos (kőzetlisztes) márga; 6. mészmárga; 7. meszes homok(kő) vagy aleur(ol)it; 8. márgás homok(kő) vagy aleur(ol)it; 9. homokos (kőzetlisztes) márga; 10. márga; 11. homokos (kőzetlisztes) agyagmárga; 12. agyagmárga;

13. meszes agyag(kő); 14. homok(kő) vagy aleur(ol)it; 15. agyagos homok(kő) vagy aleur(ol)it; 16. homokos (kőzetlisztes) agyag(kő); 17. agyag(kő).

Dank V. „Kőolajföldtan” c. könyve (1980) [5] keveri a shale kifejezés használatát és a megfelelő magyar kifejezéseket, helyette a pelites kőzet, agyagos márgás kőzet, finomszemcsés kőzet stb. kifejezéseket használja.

Balogh Kálmán et al. (1991): *Szedimentológia I–III*. (JATE) [2] a shale kifejezést nem említi, csak az agyagpala és aleurolit nevek szerepelnek.

Szokmány Gy. (2008) a „Segédanyag BSc-szakosok geológus szakirány üledékes kőzettan gyakorlat anyagához, 2008” (14. o.) [24]. Zárójelben a mudstone-ok között említi a shale-t.

Raucsik Béla (2020): *Kőzettan leckesorozat, 7. lecke: „Ha palás akkor a neve shale.”* [20]

A felsorolásból látható – bár ez nyilván nem teljes –, hogy a shale említése a magyar szakirodalomban nagyon szegényes, jöllehet a köznyelvben szinte naponta emlegetik a „palagázt”.

Badics és Vető cikke [3] angol nyelven jelent meg, ily módon kikerülve a shale lefordításával mutatkozó kétértelmőséget (a pala-metamorf vagy üledékes kőzet). Badics és Vető szerint [3] azok a hazai anya- (forrás-) kőzetek, amelyeket potenciális shale-gáz/shale-olaj kőzeteknek/formációknak tekintenek: felső triász, kösseni márga, jura, toarci shale oligocén, tardi agyag, középső miocén tengeri formációk (aleuritok), felső miocén, endródi márga. Badics és Vető [3] gyakorlatilag minden, a Pannon-medencében előforduló anya- (forrás-) kőzetet potenciális shale-gáznak/shale-olajnak tekint.

1. táblázat. Az összehasonlításhoz USA/Magyarország használt adatok

Observed organic geochemical parameters of the source rocks. The datasets include immature and mature values.

Formation	Upper Triassic Kössen Marl	Lower Jurassic marls	Lower Oligocene Tard Clay	Middle Miocene marls	Upper Miocene Endröd Marl
Number of samples	131	109	93	135	81
Maturity as %Ro	0.32–0.35	0.68–4.0	0.43–0.52	0.38–2.2	0.24–2.0
T-max (°C)	395–435	426–495	404–436	415–475	422–474
TOC (wt.%)	3.86	0.57	2.21	0.8	0.82
	0.07–31.5	0–4.15	0.41–4.98	0.02–3.30	0.26–3.05
S2 (mg HC/g rock)	22	0.68	6.47	0.97	0.66
	1.09–206	0.01–19.46	0.34–19.61	0–8.24	0.03–5.86
HI (mg HC/g TOC)	516	70	252	92	81
	93–990	0–469	26–465	0–347	5–322

Numerator – average value; denominator – minimum and maximum values.

Lithological, compositional and main depth/area parameters of the source rocks

Formation	Upper Triassic Kössen Marl	Lower Jurassic marls	Lower Oligocene Tard Clay	Middle Miocene marls	Upper Miocene Endröd Marl
Carbonate (%)	40–90	20–90	30–50	50–100	60–100
Quartz (%)	4–20	20–30	10–20	5–25	10–25
Clay (%)	8–42	8–40	30–60	10–40	30–40
Thickness (m)	200	500	68	130	500
	17–575	150–1200	8–200	50–3000	50–800
Present-day burial depth (m) of oil-mature section	2100–3000	Surface in Mecsek Mountains	1300–3000	2300–4500	2300–4500
Area of oil-mature source rock (km <sup>2</sup> )	450	200	2600	7500	5000
Present-day burial depth (m) of gas-mature section	3000–5000	500–5000	3000–4500	3200–6000	3200–6000
Area of gas-mature source rock (km <sup>2</sup> )	270	12 800	1900	2000	1500

Numerator – average value; denominator – minimum and maximum values.

2. táblázat. A Hód-I fúrás 35. (5167–5183 m) és 40. (5468–5486 m) magjainak rövid makroszkópos leírása

Minta	Makroszkópos jellemzés	Vizsgálati módszerek
35/4	Sötétszürke, lemezes, szórtan csillámos márga (agyagmárga) finom-aprószemcsés homokkő betelepüléssel	Petrográfia, XRD, SEM, Palinológia
35/7	Sötétszürke, lemezes, szórtan csillámos márga	Petrográfia, Palinológia
35/10	Sötétszürke, lemezes, szórtan csillámos márga homokkő betelepüléssel	Petrográfia, SEM
35/13	Sötétszürke, gyengén lemezes, szórtan csillámos márga	Petrográfia, Palinológia
35/18	Sötétszürke, gyengén lemezes márga	Petrográfia, XRD, SEM, Palinológia
35/21	Sötétszürke, gyengén lemezes, szórtan csillámos márga	Petrográfia
35/24	Sötétszürke, lemezes, szórtan csillámos márga homokkőlencsékkel	Petrográfia, Palinológia
35/27	Sötétszürke, gyengén lemezes, szórtan csillámos márga	Petrográfia
35/30	Sötétszürke, gyengén lemezes, szórtan csillámos márga keresztlemezes homokkő betelepüléssel	Petrográfia, SEM
40/9	Világos- és sötétszürke színű, finomhomok és márga lemezek váltakozásából épül fel. Keresztlemezes, áramlási fodrok, terhelési szerkezetek (lángszerkezet) jellemzőek. A rétegek vastagsága 3–4 cm és 2–5 mm között változik. Csillámtartalma jelentős	Petrográfia, XRD, SEM
40/19	Sötétszürke, lemezes, szórtan csillámos márga (agyagmárga)	Petrográfia, Palinológia

Badics és Vető [3] az alábbi tanulmánnyal hasonlítják össze a magyar anyaközetek adatait: Unconventional shale gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale gas assessment (1. táblázat) [9].

A 2011-es tanulmány a termeltethető (technologically recoverable) forrásközet TOC alsó határának az 1%-ot tekinti, ami 2011-ben elfogadható volt, de 2013-ban a USGS már csak a 2% fölötti TOC minősítésű forrásközeteket tekintette művelhetőnek. Ezért a Badics és Vető [3] által számított készletek valószínűleg kb. a felére csökkennek. További problémának tekintem, hogy a forrásközetek térbeli kiterjedését, a heterogenitásuk miatt (mint azt ők is több helyen említik) hipotetikusan kezelik, mert nincs elegendő fúrási és tesztadat.

#### *A shale terminus fordítása magyar nyelvre*

Kázmér Miklós (2013): Angol–magyar geológiai szótár: shale = pala, agyagpala [11].

Kázmér Miklós (2020): Magyar–angol szótár, pala = shale (a slate, schist nem erre a kőzetre vonatkozik) [12]. Az angol nyelvterületen minden sziliciklasztikus finomszemcsés üledékes kőzetet legtöbbször shale-nek neveznek. Shale oroszul: сланце. Az orosz–magyar fordítás: szlance = pala, esetleg agyag. Mindszenti A. szóbeli közlése: az 1960–70–80-as években, amikor az angol irodalom elérése nehéz volt, gyakran angolból oroszra fordított szöveget fordítottak magyarra. Fignár A. szóbeli közlése: az orosz szlance néha agyagot jelent. Az orosz nyelv is átveszi a shale nevet cirill átírással (шале). Görög: plakidio = pala (palagáz = schistolithos aeriou).

Javaslat a nomenklatura változtatására: recens protolit: shalemud, (limemud, claymud mintájára). Shale-kőzet: shalestone vagy shaleit. Magyarul: shale.

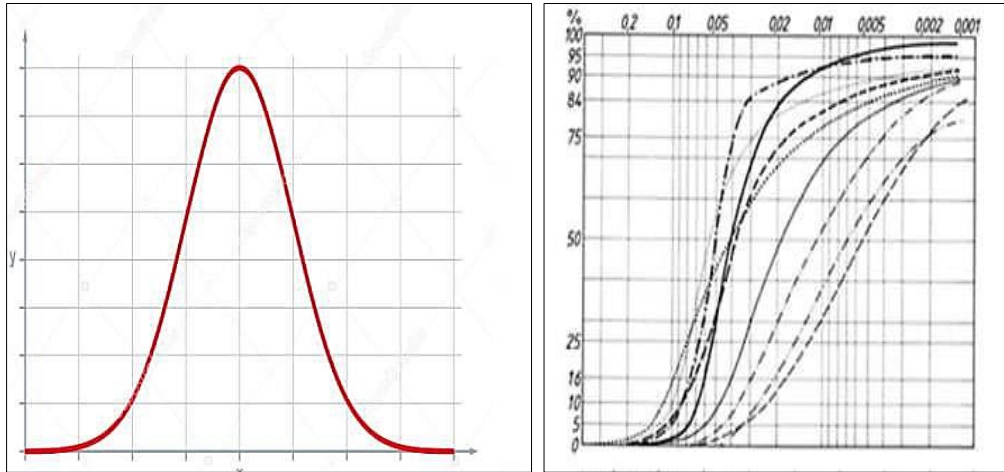
„Az Endrődi Formáció kőzettani és palinológiai vizsgálata a Hódmezővásárhely–I fúrásban (Makói-árok) – öskörnyezeti és diagenézis-történeti értékelés” című tanulmányban [27] leírt 35. sz. (5167–5183 m) és 40. sz. (5468–5486 m) magok leírása alapján, ha ezeket a magokat az USA-ban írták volna le, akkor teljesen megegyezne a Barnett Shale „2. laminált agyagos, meszes mudstone” fáciesével, és a S. Boggs-féle „mudstones and shales” kategóriába [4] kéne sorolni (2. táblázat).

### 2. Az üledékes kőzetek osztályozása. A shale helyzete az üledékes kőzetekben

Ez a kőzetszemcsés/agyagos/karbonátos, kovás köttőanyagú keverék (laminákban, rétegekben és turbiditokban minden finomszemcsés, üledékes kőzetet tartalmazó) kőzet.

A szemcsés üledékes kőzeteket a szemcsenagyság alapján osztályozzuk. A kőzet nevét az uralkodó szemcsenagyság alapján kapja. Az uralkodó szemcsenagyságot laboratóriumban, szitasorozaton történő átráztatással határozzuk meg. Az eredményt egy eloszlásgörbe szemlélteti (Gauss-görbe), amelynek integrál alakja használatos a görbék összehasonlítására.

Mint azt a 3. táblázat mutatja, a Wentworth-skála (1922) [28] a shale-t nem tartalmazza, jóllehet a shale leírása legalább Pirsson (1908) [26] által ismert. Látható, hogy a Wentworth-skála nem ismeri sem a shale, sem az aleurit, sem a kőzetliszt kifejezést.



2. ábra. Pannóniai emeletbeli aleurolitok jellemző szemcseösszetételi görbéi Algyőről Szerkesztette: Révész István [21]. A Gauss-görbén az X tengely = szemcseméret, mm; az Y tengely = % (az egyes szemcseméret mennyisége a szitált mennyiség %-ában). Az integrálgörbén: az Y tengely a kumulatív mennyiség; az X tengely (fölül) a szemcsenagyság, mm. A shale nem ábrázolható a szemcseméret eloszlás görbéivel, mivel szinte valamennyi finomszemcsés szemcseméret tartományt tartalmazhatja. Ezért Révész [21] a hozzá legközelebb álló aleurolitot nevezi meg. Mint azt L. W. Pirsson [17] említi nehéz belőle kézi-példányt kifaraggni, mivel néhány cm-rel távolabb már más jellegzetességeket mutat. Ezért csak egy nagyobb kőzetmennyiség (réteg, összlet, formáció) leírása ad megfelelő képet. A szemcsés, üledékes kőzetek osztályozása a C. K. Wentworth-skála és -nomenklatúra (1922) [28] alapján történhet

### 3. táblázat. A Wentworth-skála

Wentworth Grade Scale, Showing Correlation with $\phi$ Scale and Nomenclature for Unconsolidated Aggregates and for Lithified Sediments			
$\phi$ values	Particle diameter (mm diam.)	Wentworth grades	Rock name
-6	64	Cobbles	Conglomerate
-2	4	Pebbles	
-1	2	Granules	Granulestone
0	1	Very coarse	sand Sandstone
1	0.5	Coarse	
2	0.25	Medium	
3	0.125	Fine	
4	0.0625	Very fine	
8	0.0039	Silt	Siltstone
		Clay	Claystone

Helyettük az angol silt kifejezést használja. Ezt a kőzetnevet azonban a magyar szakirodalom nem alkalmazza. Általában az aleurit/aleurolit kifejezést használjuk (feltehetőleg az orosz irodalomból átvéve). Eredete a görög aleuros = liszt szóból származik, az ennek megfelelő szó a magyar kőzetliszt. Az aleurit/aleurolit kifejezést főleg az olajipar veszi igénybe, míg a kőzetliszt kifejezés a hidrogeológiai (víz- és termálkutak) munkákban használatos. A shale tehát nem szinonimája sem az aleurolitnak, sem a kőzetlisztkőnek, mivel ez (shale) a három (agyag/agyagkő, aleurit/aleurolit, homok/homokkő) megjelölést nem különíti el, mivel a (shale-ben gyakori) laminák és turbiditek mindhárom kőzetet tartalmazhatják.

### 3. Az angol nyelvű szakirodalom fontosabb fejezetei

Louis V. Pirsson: „Rocks and Rock Minerals” (1908)  
A shale és a kapcsolódó kőzetek (a shale-kőzet) leírása [18]

„A shale egy név, amelyet azok a tömörödött iszapok és agyagok kapnak, amelyek többé-kevésbé vékonyan laminált vagy hasadó (fissile, palás jellegű) szerkezettel rendelkeznek. A palák (shale-ek) általában túl finomszemcsések ahhoz, hogy az alkotó részecskéket szabad szemmel vagy akár kézi nagyítóval meg lehessen határozni. Mikroszkópos és kémiai elemzéssel ismert, hogy többnyire kaolinból és rokon agyagokból állnak, amelyekkel sok csillám társulhat, de ezeket gyakran apró kvarc és más ásványi anyagok töredékei kísérik. Ahogy a kvarc mennyisége és a szemcsék mérete növekszik, úgy a shale-ek (aleurolitok, siltek) homokkőbe mennek át, és az ilyen közbenső kőzetek a leüledett iszapokat (mudrocks, mudstones) képviselik. A shale puha (?), késsel többé-kevésbé könnyen vágható, törékeny és morzsolódó, úgyhogy a hasadással összefüggésben gyakran nehéz kézi példányokat készíteni belőlük (az aleurolit összerágva csikorog a fog alatt, V. Gy.). Az agyaghoz hasonlóan sokféle színt mutat, fehértől a barnássárgáig vagy sárgáig, vöröstől barnáig, lila, zöldes és szürkefekete is lehet, és ugyanazon okok miatt (vas-oxidok, szén, kobalt) mint az agyagok. A szürke különböző árnyalatai talán a leggyakoribbak. Gyakran tartalmaznak különféle kiegészítő ásványi anyagokat, például karbonátokat, gipszet, kősót, piritet stb. Ezek közül néhány gyakran konkréciók for-

májában jelenik meg, amelyek nagyméretűek lehetnek, akár több láb átmérőjűek is.”

Érdekes, hogy Pirsson [18] 1908-ban még nem említi az ilyen fajta gázt, jóllehet ő egy amerikai geológus, és az USA-ban a tanulmányok már korábban is említik a shale-t. További közlései a shale-ről: „A shale-eknek sokféle fajtája létezik, főként a kiegészítő anyagok jelenlététől függően. Így nagy mennyiségű szerves anyag, főleg szén lehet jelen, és ezeket széntartalmú shale-eknek nevezik. Fekete színűek, és a széntartalom növekedésével shale-es szenekké alakulnak, majd tiszta szén a leírásuk. Nagyon gyakori típusok, a szénhez kapcsolódnak, és attól függetlenül is megtalálhatók, néha nagy területeket fednek le és nagy vastagságúak. A szerves anyag természetéből adódóan néha bitumenes shale-eknek nevezik őket. Valószínű, hogy a shale-ben lévő szén teljes mennyisége messze meghaladja a szénrétegekben meglévő mennyiséget. Más fajtákban nagy mennyiségű karbonát, különösen mészkarbonát van jelen, ezeket meszes shale-eknek nevezik. Ennek a karbonát anyagnak a növekedésével aleurolitos mészkőbe (vagy márgába) mennek át. Hajlamosak mészkővel társulni, és ezeket a meszes fajtákat savakkal való pezségük révén lehet kimutatni. Vagy a jelenlévő karbonát főként vaskarbonát (sziderit, ankerit) lehet, és így átmeneti formákat hozhat létre a shale és agyagvaskő között. A timsó-shale pirittel vagy annak megváltozásából származó szulfátokkal teli fajta.”

Ha a matrix anyag a szemcsékhez képest túl nagy, akkor nem lehet jellemző mennyiségű, szitálható anyagot készíteni a kőzetből. A matrix lehet agyag, karbonát és kova. Ezért a shale-eket az ásványtani és vegyi összetételük alapján lehet leírni. A paláság, mint tulajdonság a metamorf kőzetekre is jellemző. A probléma okára Tourtelot (1960) mutat rá, és a kettős értelmezés keltette paradoxon miatt a shale definiálását „zavarosnak” nevezi.

#### R. C. Selley (1988) értelmezése [23]

Szerinte: „A shale kifejezést, mindazonáltal, a geológusok talán jól alkalmazzák, kivéve, amikor mérnőkkel és a menedzsmenttel kommunikálnak.”

További zavaró körülmény, hogy a magyar nyelvű fordítások a shale-t mint „palá”-t említik (olajpala, gázpala, palagáz). Különös jelentőségre tett szert a shale kifejezés az USA-ban az ezredforduló után lezajló „palagáz” forradalom következtében. Ezért a javaslatom az, hogy a shale kifejezést a magyar nyelvű szövegekben nincs értelme lefordítani, hanem az eredeti angol kifejezést (shale) kellene szerepeltetni.

R. L. Folk (1957) „*Petrology of Sedimentary Rocks*”, 144. o.: *Petrology of mudrocks* [6]

„A mudrock” szót Ingram vezette be. Ez egy általánosan használt terminus, amely azokat a terrigén kőzeteket fedi, és amelyek több mint 50% siltet vagy agyagot tartalmaznak. A mudrockok legnyilvánvalóbb felosztása a szövet és szerkezet alapján (4. táblázat).

#### 4. táblázat. A Folk-féle [6] shale-ek

Grain size of mud fraction	Soft	Indurated, non-fissile	Indurated, fissile
over 2/3 silt	silt	siltstone	silt-shale
subequal silt and clay	mud	mudstone	mud-shale
over 2/3 clay	clay	claystone	clay-shale

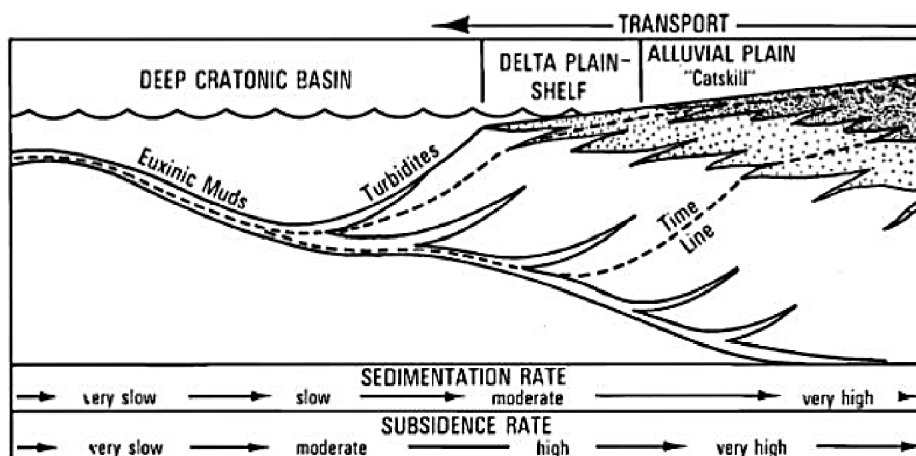
Folk [6] nem definiálja a shale-t önálló kőzetként, csak mint keverékkőzetet.

#### A shale-struktúrák

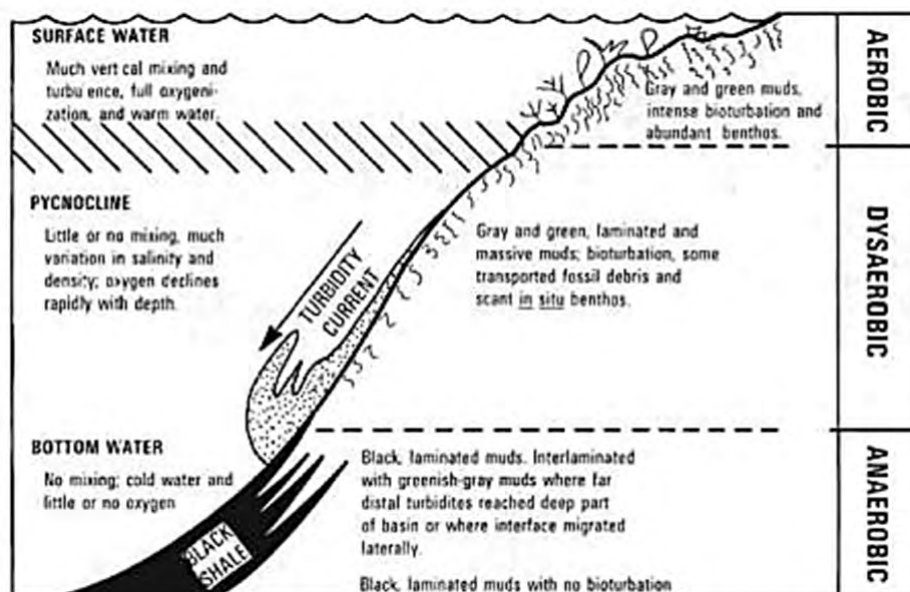
R. L. Folk (1957) könyvében [6]: „A shale-ek meglepően változatos struktúrákat mutatnak. Az olyan »normál« struktúrák mellett, mint a vékony lamináció, fokozatos rétegzettség, rogyott (roskadt) rétegzettség, kismérvű keresztarétegzettség, vágott és feltöltött szerkezetek (főleg a kézipéldányokon látható) sok különleges (furcsa) struktúrát mutatnak. Vékonycsiszolatban valóságos mikrokonglomerátum-struktúra jelentkezik, amely puha agyaggömbökből vagy megdermedt, bizonytalan csomókból áll. Mások látható száradási szerkezeteket és szabálytalan zsugorodási repedéseket mutatnak. Koncentrikusan rétegzett silt (shale), rogyott, megdermedt vagy más módon szabálytalan csikok és izolált homoklencsék általánosak egyes shale-ekben. Rejtélyes állatok járatai sok shale-fajtát behálóznak, és néha fekália pelleteket tartalmaznak.” A leírás alapján ma már inkább turbiditet (zagyáram üledéket) mondanánk, a leírt formák pedig ún. terheléses szerkezetek.

J. M. Hunt (1979) könyvében [8] a shale-t csak mint a CH-k előfordulási helyeit említi: „Az USA-ban (in Hunt) Newberry (1860), Snider (1934), a Parker D. Tracy az API és a USGS által támogatott, Hunt és Jameson (1956), Philippi (1957) hozza szóba a shale-t. Az olajpala (oil shale – a szerző): kompakt, üledékes eredetű, több mint 33 százalékos hamutartalommal rendelkező kőzet, amely olyan szerves anyagokat tartalmaz, amelyek desztillálva olajat eredményeznek. A shale mint forráskőzet: fi-

## DEVONIAN-MISSISSIPPIAN BASIN MODEL



3. ábra. A Devon-Mississippi-medence sematikus modellje



4. ábra. Az Appalache-medence idealizált hosszszelvénye, Potter et al. (1980) [19]. A shale színe, laminációja és biótája (keletkezési helyei) – a szerző kiemelése

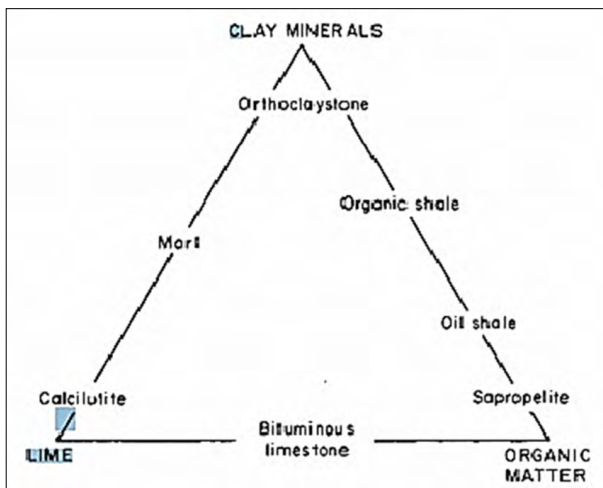
nomszemcsés üledék, amely természetes környezetében elegendő szénhidrogént termelt és szabadított fel ahhoz, hogy kereskedelmi olaj- vagy gázfelhalmozódást képezzen. A biogén CH-képződés hívei magas szerves anyag tartalmú shale-eket tekintették kezdettől fogva a kőolaj és a földgáz forrás- (anya-) kőzetének.” (3. ábra)

**P. Potter et al.** (1981) könyvében [19]: A szerzők ismertetik az USA-beli Appalache-medence shale-előfordulások rétegtani helyzetét (4. ábra).

**R. C. Selley** (1988) könyvében [23]: „A shale mint kőzet gondot okoz a szedimentológusoknak is. A kőzettani definícióját rossznak tartják, de egyebet nem közölnek.

A shale mint kőzet véleményem szerint egy polimikt kőzet hasonlóan pl. a polimikt konglomerátumhoz. Legalább három kőzetfajta tartamaz: agyag (agyagkő), aleurit (aleurolit) és homok (homokkő). Eredetileg képződésének helye az az iszapzóna a kontinentális lejtő alján, ahová az iszapzagy lecsúszik, és ezért itt minden szemcsenagyság előfordul, és csak a diagenézis során keletkezik belőle shale kőzet.” (5. ábra)

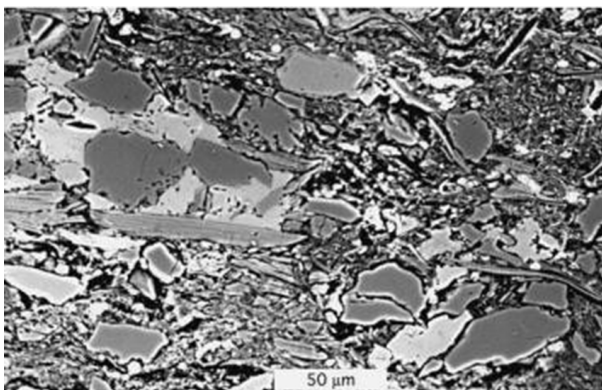
**Mud Rocks (iszapkövek)** [23]: „Egy másik terminus, amelyet a finomszemcsés üledékes kőzetekre használnak, recens üledékekre ez nem vonatkozik (a shale kifejezetten kőzet). Ez pontatlanul definiált, és nem különíti el az aleurolitot (siltet, mudstonet,



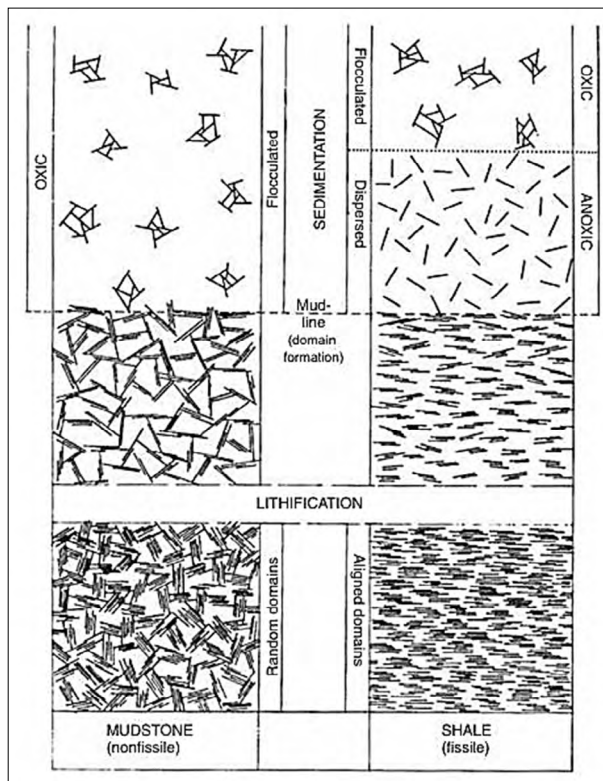
5. ábra. Háromszögdiagram (agyagásványok-mész-szerves anyag), amelyben R. C. Selley (1988) [23] elhelyezi a shale-eket (organic shale és oil shale)

iszapkövet) az agyagfokozatú üledékes kőzetektől. A shaley (palás) kifejezés másrésztől egy érvényes meghatározás a finomszemcsés üledékes kőzetek paláságára. Általában ez a csillámok finom rétegeinek megjelenése okozta lamináció (levelesség, paláság) következménye). A shale kifejezést, mindazonáltal, a geológusok talán jól alkalmazzák, kivéve amikor mérnökkel és a menedzsmenttel kommunikálnak.”

S. Boggs (2009) Mudstonok és shale-ek [4]: „A finomszemcsés, sziliciklasztikus üledékes kőzetek, amelyek főként ~62 mikronnál kisebb részecskékből állnak (durva iszap és finomabb), a rétegtani jelentésekben szereplő összes üledékes kőzet körülbelül 50 százalékát teszik ki. Így körülbelül kétszer olyan gazdagok (nagy mennyiségűek és kiterjedésűek), mint a homokkővek és a konglomerátumok együttevége. Ezeket a finomszemcsés kőzeteket különféle neveken ismerik, beleértve a lutitokat, iszapköveket,



1. kép. Egy mudstone elektron mikroszkópos képe, amely különböző szemcsenagyságú kvarc- (blocky) és agyag- (flacky) szemcsét tartalmaz (Forrás: Boggs (2009) [4])



6. ábra. Az iszapok és shale-ek mikroszöveti tulajdonságainak sematikus ábrázolása, amelyek az ülepedés és a litifikáció közben alakulnak ki (Forrás: Boggs (2009) [4])

iszapkőzeteket, agyagköveket és shale-eket. Tourtelot (1960) részletesen áttekinti a finom üledékes terminológia történetét. Rámutat (342. o.), hogy történelmileg a shale kifejezést kétféleképpen használták: 1) szűk értelemben laminált agyagos kőzetet és 2) tág, csoportnévként minden finomszemcsés, sziliciklasztikus kőzetet jelent.” (6., 7. ábra)

R. C. Selley (1988) [23] arra a következtetésre jut, hogy elfogadható gyakorlat a shale mindkét jelentésének szerepeltetése, és ezért a shale a megfelelő osztálynév a finomszemcsés kőzetekre, amelyek egyenrangúak a homokkővekkel és a mészkővel mint csoportnevekkel. „Bizonyosan, a felfogásunk elég tág ahhoz, hogy a shale szónak két jelentése legyen. Először is a »rétegelt agyagos kőzet« meglehetősen pontos jelentése, amelyre a szó eredete feljogosítja, másodsor pedig a »finomszemcsés kőzetek általános osztályának« jelentése, amely a szó történelmi használatából következik. Bár egyes geológusok (pl. Potter et al. (1980), 15. o. [19]) egyetértettek Tourtelot következtetésével, miszerint a shale elfogadható osztálynév minden finomszemcsés kőzet számára, mások (pl. Lundegard és Samuels (1980); Lándzsák (1980), Stow és Piper (1984)) azonban zavarónak tartják a kifejezés ilyen módon történő kettős használatát. Előnyben részesítik a mudstone kifejezést a finomszemcsés üledékes kőzetek csoportneveként, és

a shale kifejezést inkább szűkebb értelemben tartják fenn, hogy laminált vagy hasadó (palás), finomszemcsés kőzetet jelentsen.”

**Potter et al.** (2005) [19] úgy tűnik, a legújabb könyvében ezt a nézőpontot foglalja el. Most az iszapkővet (mudstone) ajánlja a finomszemcsés kőzetek általános osztályneveként (használatában egyenértékű a homokkővel és a mészkővel, azaz „kő” végződése van); a shale kifejezést nyilvánvalóan a hasadó fajtákra korlátozzák. Lásd még Macquaker és Adams munkáját (2003), akik – szintén úgy tűnik – a mudstone-t részesítik előnyben osztálynévként. „Bár (vonaodva) elismerem, Potter és munkatársai (2005) [19] korlátozott használatát, nehéz leküzdeni azt a régóta fennálló tendenciát, hogy minden finomszemcsés kőzetet shale-nek nevezzenek.”

A fordításban elkerültem a „shale” szó lefordítását „pala”-ként.

**S. Boggs** (2009) a fenti okfejtés után a mudstone és shale kőzetosztályt együtt elemzi [4]. A mudstone-ok részletesebb vizsgálatát a vizsgálati módsze-

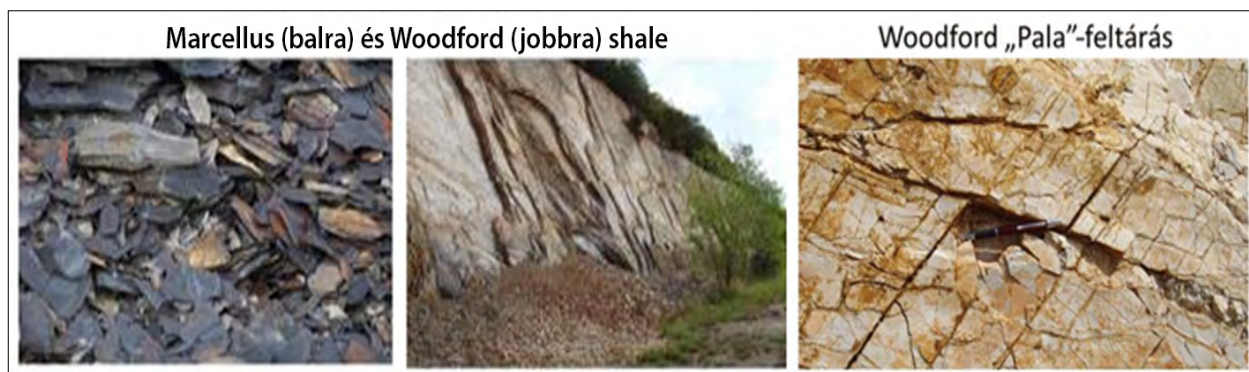
rek fejlődése és a mélytengeri fúrások, valamint a kőolajgeológiai kutatások tették lehetővé (lásd Barnett Shale) az 1960-as évek vége óta. 2000 után a palaolaj-forradalom következtében a mudstone-ok és shale-k mint anya- (forrás-) kőzetek és folyamatos CH-tárolók nagyon sok vizsgálati anyagot szolgáltatottak.

#### 4. A shale-formációk az USA CH-kutatásaiban

1981-től G. Mitchell vállalata és kutatógárdája (62 fő) [25], tanulmányozta a Barnett Shale-t. Több részletes tanulmány készült a Barnett Shale geológiájáról, facieseiről, ásványtani és vegyi összetételéről, az alkalmazható fűrési és rétegvizsgálati (serkentési) technológiákról. Számos tanulmány jelent meg a Barnett Shale-ről. Kidolgozták a shale keletkezésének elméletét.

Az USA-ban a shale-ek (a teljesség igénye nélkül, csak a változatosság bemutatására) nagyon változatos formában találhatók. *Forrás:* Wikipedia (2025) [30].

*Shale az USA-ban*



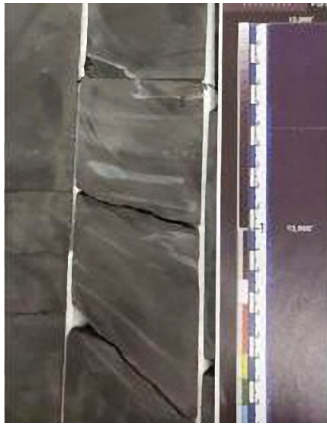
2. kép. Marcellus és Woodford Shale



3. kép. Cleveland Shale, feltárás



4. kép. Marcellus Shale, Észak-kelet Amerika, Appalache-medence, feltárás



5. kép. Caney shale, Oklahoma, fűrőmag



6. kép. Duvernay shale, Kanada, fűrőmag



7. kép. New Albany Shale, Illinois-medence, feltárás



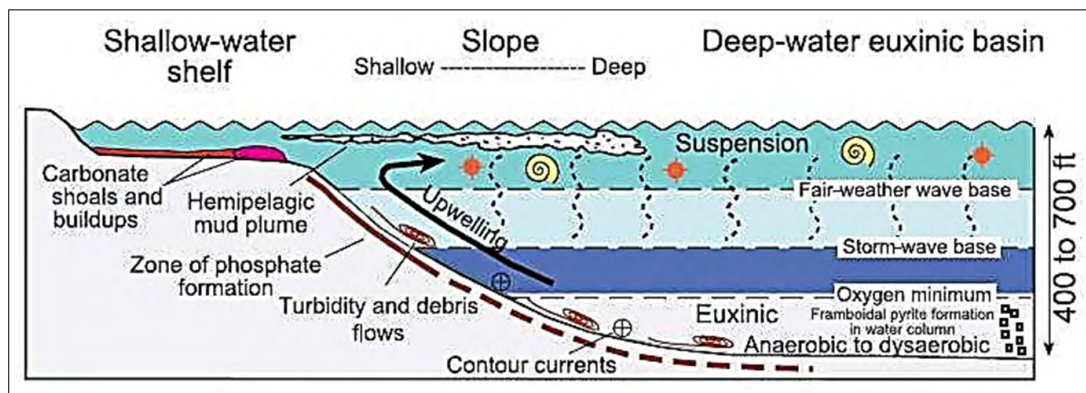
8. kép. Monterey Shale, Kalifornia, feltárás



9. kép. Niobrara Shale, Denver-Julesburg-medence, ÉK-Colorado, Wyoming, Nebraska, Kansas, feltárás

### 5. A shale keletkezése

A mississippi Barnett Shale, litofácies és leülepedésses elhelyezkedése a mélyvízi shale-gáz-sorozatban a texasi Forth Worth-medencében (7. ábra). 2007, R. G. Loucks és S. C. Ruppel [14] nyomán. Az ábra jól mutatja a shale képződésének minden fázisát a sekélytengeri karbonát shoaltól a hemipelagikus iszap szuszpenzió és foszfátos zónán, valamint a turbiditen és üledék folyáson (zagyáram) át a fenékáramlatokig, euxin oxigén hiányos és anaerob környezetekig, valamint a felemelkedő szuszpenzióig.



7. ábra. A shale keletkezése

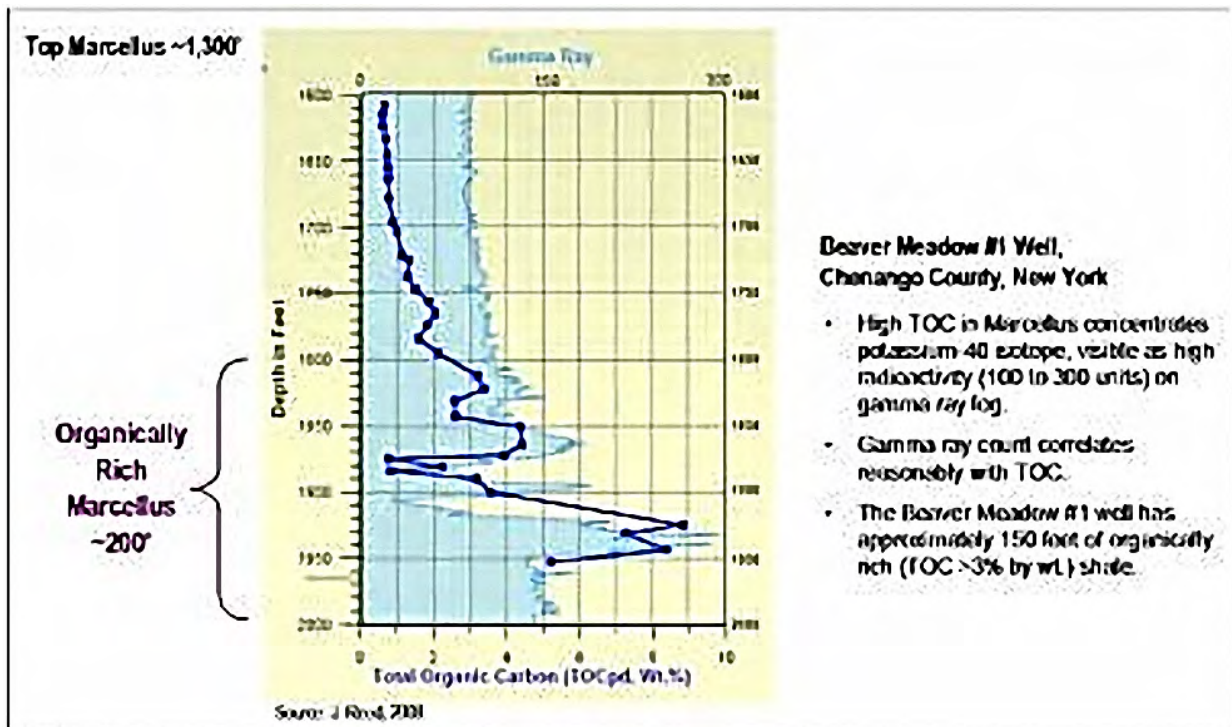
## 6. A shale mineralógiája – Status Report (1977) [22]

*Az appalachi ún. alsó devon Brown Shale*

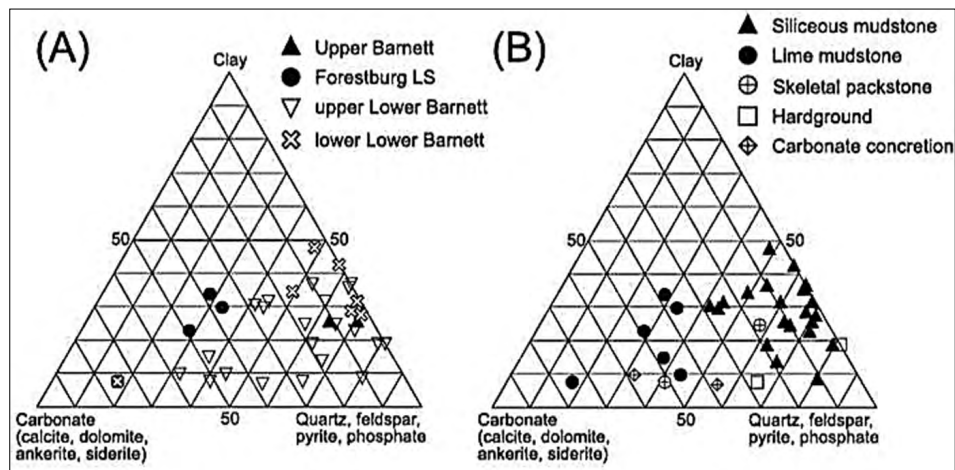
„A shale kőzet alapegysége: mikroszkopikus vékony-  
ságú rétegpárok, amelyek egy ásványi anyagokban  
gazdag és egy szerves anyagokból laminából álltak.  
A laminák száma Ohióban elérte a 230 lamina/5 hü-  
velyket (230 lamina/12,8 cm). Ezek összetétele egy  
fúrásból származó mintában: a szeretlen rész főleg  
illit agyagból (0,004 mm alatti) állt. Emellett kvarc  
és földpát jelentkezett kb. 5%-nyi mennyiségben, va-  
lamint kevés dolomit és pirit. Egy másik mag 60%  
agyagot, 35% kvarcot és földpátot tartalmazott vé-  
kony laminákban és lencsékben. A vörösesbarna/

csokoládébarna szerves frakció, mikron méretű, szén-  
szerű anyag, amely növényi eredetű „O” alakú fosz-  
lánnyokat, spórákat és algamaradványokat tartalma-  
zott. Az anyag a devon tengerfenéken oxigénmentes  
környezetben halmozódhatott fel. A laminákat éves  
ciklusnak tulajdonítják. A szerves anyag mennyisége  
10–20 vagy 40–60%. Ez nem olajszerű, hanem szén-  
szerű. A kibúvásokban a shale pelyhesen, finom leme-  
zekre esik szét a rétegződéssel párhuzamosan (lásd a  
bevezető fotót). A barna shale mérhető urántartalmú,  
0,005–0,007%-nyi mennyiségben.”

A fordításból látható, hogy a tárgyalt anyagunk  
összetétele milyen szélsőséges határok között válto-  
kozik (8. ábra).



8. ábra. A TOC és a természetes gamma-szelvény összefüggése a szerves anyagban gazdag Marcellus Shale-ben (Forrás: J. Reed (2008))



9. ábra. A Barnett Shale mineralógiája. A: felső Barnett; B: alsó Barnett

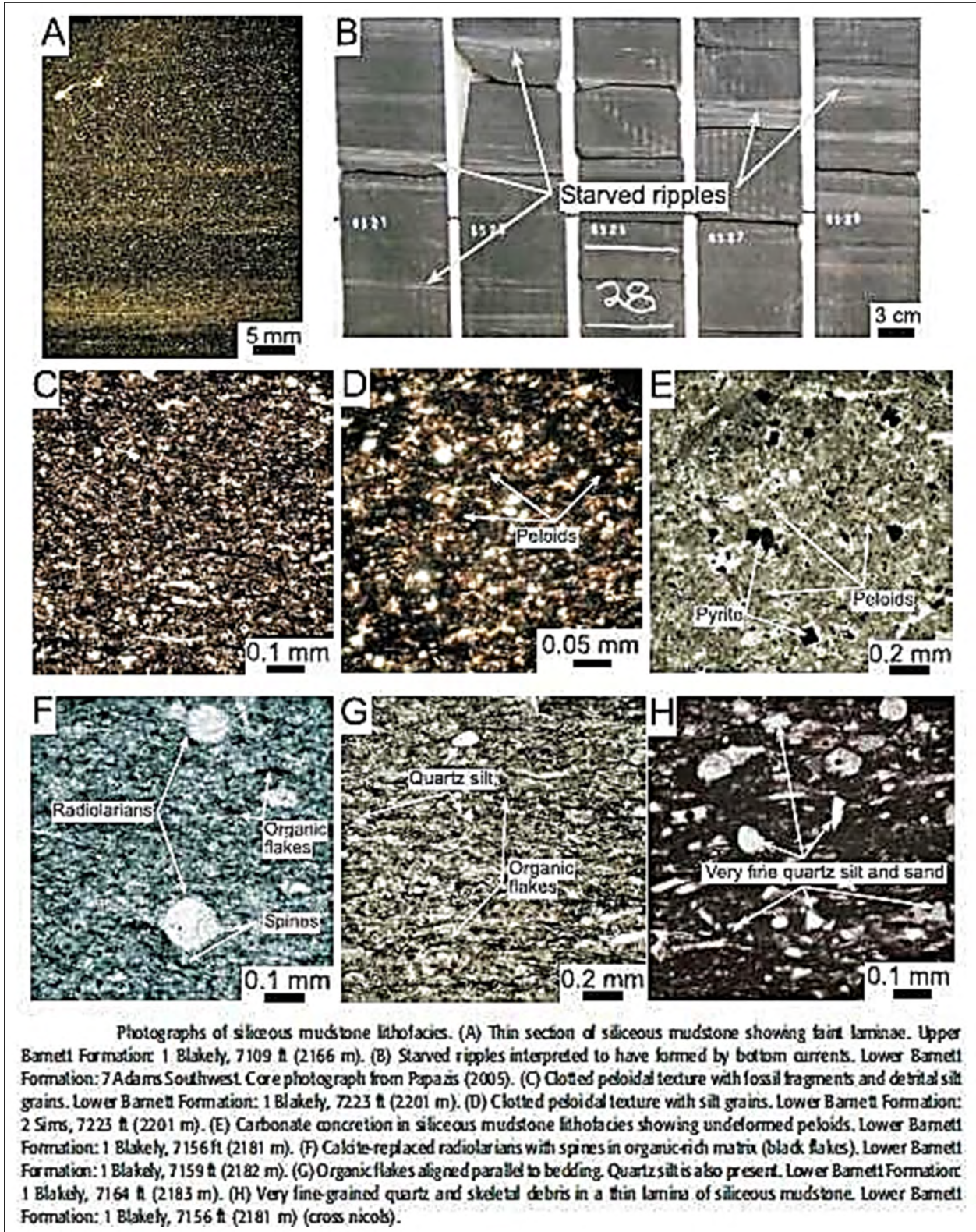
„A kétosztatú Barnett Shale (a felső és alsó Barnett Shale-t a Forestburg mészkő választja ketté) fáciesei és ásványtani összetétele:

1. kovás mudstone a nem laminálttól a lamináltig;

2. laminált agyagos, meszes mudstone;

3. vázszerű (skeletal) agyagos meszes packstone”.

A Barnett Shale mineralógiája Jarvie és munkatársai (2006) nyomán [10] (9. ábra).

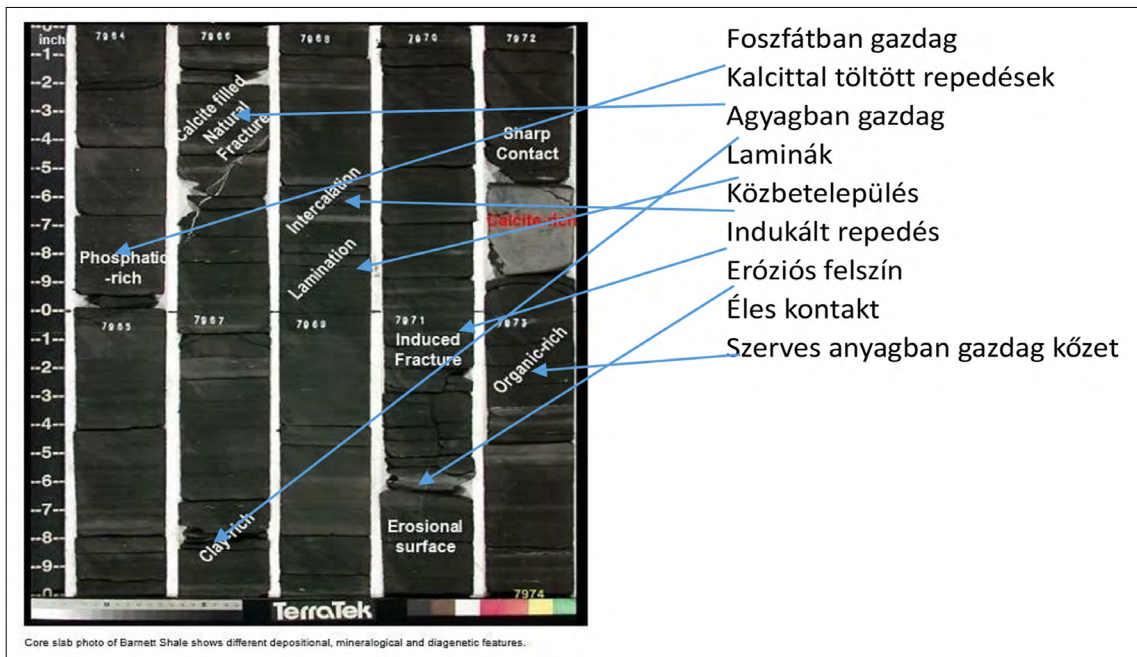


10. kép. A Barnett Shale mikroszkópos és makroszkópos (slab, szeletelt mag) képei

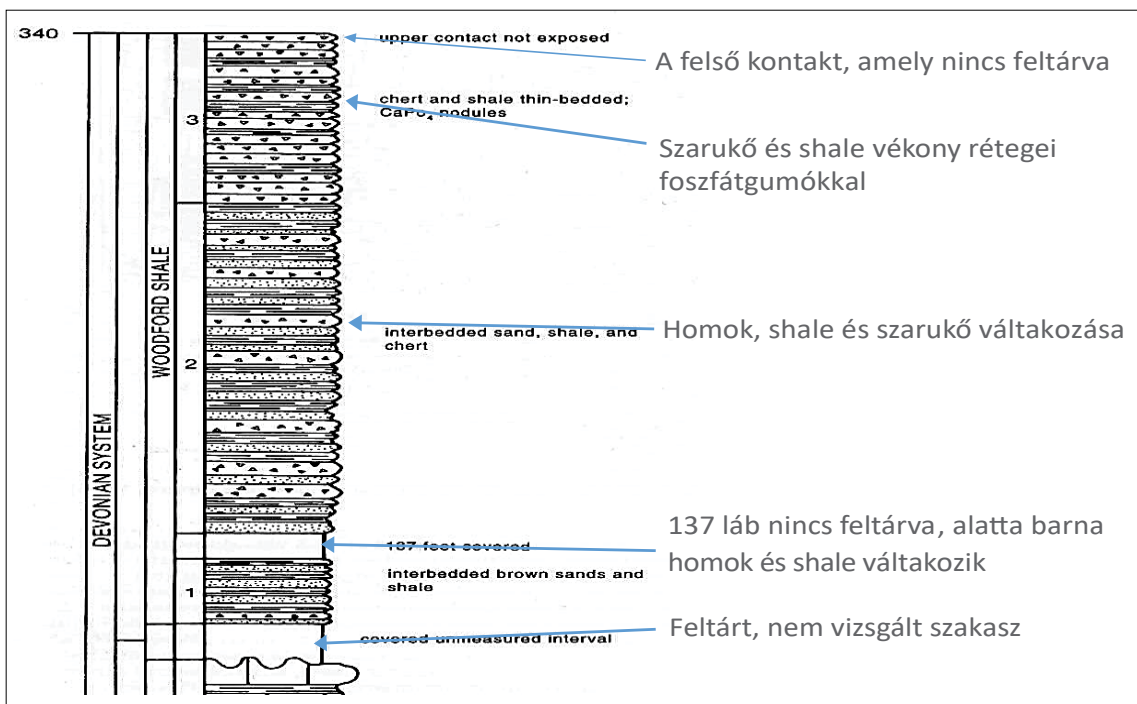
A kovás mudstone litofációs mikroszkopos és makroszkopos képe (10. kép) [10]

- A) Kovás mudstone vékony csiszolatban finom laminákat mutat. (Felső Barnett, Blakely, 1,7109 ft)
- B) Sorvadt hullámfodrok, amelyeket a fenékáramok alakítottak ki. (Alsó Barnett, DNY Adams 7,)
- C) Alvadt peloidális textúrák fosszilis töredékekkel és üledékes szilt szemcsékkel (Alsó Barnett, Blakely-1, 7223ft/2201 m)

- D) Alvadt peloidális textúra, szilt szemcsékkel (Alsó Barnett, Sims2, 7223ft/2201 m)
- E) Karbonát konkreciók a kovás mudstone litofációs nem deformált peloidokat mutatnak (Alsó Barnett, Blakely-1, 7156 ft/2181 m)
- F) Kalcit kitöltéses radiolariák, tűkkel, szerves anyagban gazdag matrixban (fekete foltok) (Alsó Barnett, Blakely-1, 7159 ft/2182 m)
- G) Szerves pelyhek a településsel párhuzamosan. Kvarc silt szintén jelen van. (Alsó Barnett, Blakely-1, 7164 ft/2183 m)



11. kép. A Barnett Shale diagenetikus és ásványi jellegzetességei



10. ábra. A devon Woodford Shale összlet rétegsora. A shale mint formációnév

H) Nagyon finomszemcsés kvarc és váz töredékek egy vékony kovás mudstone laminában. (Alsó Barnett, Blakely–1, 7156 ft/2181 m) (keresztezett nikolok)

A szeletelt mag a Barnett Shale-ből, amely különböző ülepedési ásvány és diagenetikus jellegzetességeket mutat.

*Két további shale leírás*

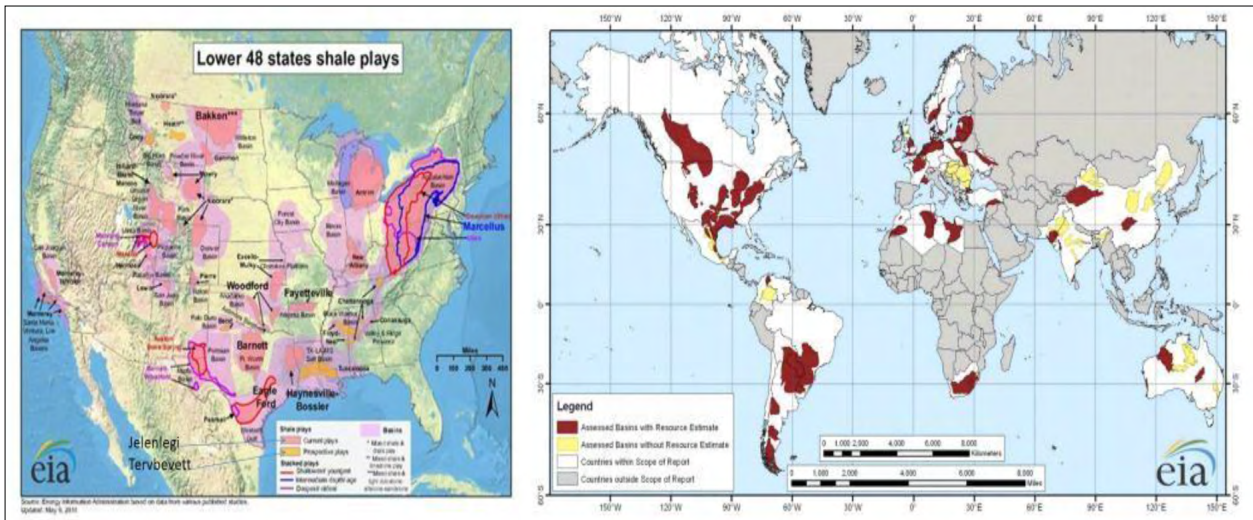
- 1) O'Brien and Slatt (1990), Carter County [17]: 63% quartz, 3% plagioclase feldspar, 10% calcite, 6% dolomite, 5% pyrite, 14% total layer silicates.
- 2) Kirkland et al. (1992), Arbuckle Mountains [13]: 55–87% quartz, 0–7% K-feldspar, 0–3% dolomite, 0–1% apatite, 0–1% pyrite, 8–34% illite, 3–7% kaolin

A bemutatott leírásokból látható, hogy a shale-ek igen változatos ásványtani összetételűek.

**10. A shale a Földön**

*A shale-formációk az USA-ban és a Földön (Wikipédia (2025))*

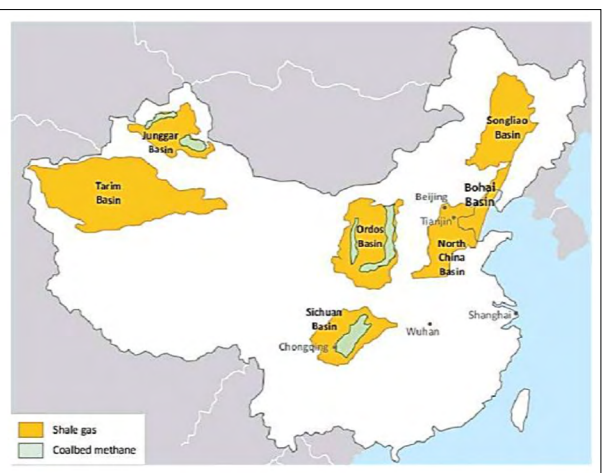
A shale-formációk az USA-ban 18 formációnév: 1. Antrim Shale, Michigan 2. Barnett Shale, Texas 3. Caney Shale, Oklahoma, 4. Conesauga Shale, Alabama, 5. Fayetteville Shale, Arkansas, 6. Floyd Shale, Alabama, 7. Gothic Shale, Colorado, 8. Haynesville Shale, Louisiana, 9. Mancos Shale, New Mexico and Coloardo, 10. Monterey Shale, California, 12. Niobrara Shale, Colorado, Kansas, Nebraska and Wyoming, 13. Pearsall Shale, Texas, 14. Eagle Ford Shale, Texas, 15. Devonian shales, Appalachian Basin, (15/a Chattanooga and Ohio Shales, 15/b Marcellus Shale) 16. Utica Shale, New York, 17. Woodford Shale, Oklahoma, 18. Bakken formation, North Dakota



11. ábra. A shale-formációk területi elterjedése az USA-ban (a bal oldalon). A shale-formációk a Földön (a jobb oldalon) (Forrás: Wikipédia (2025) [31])



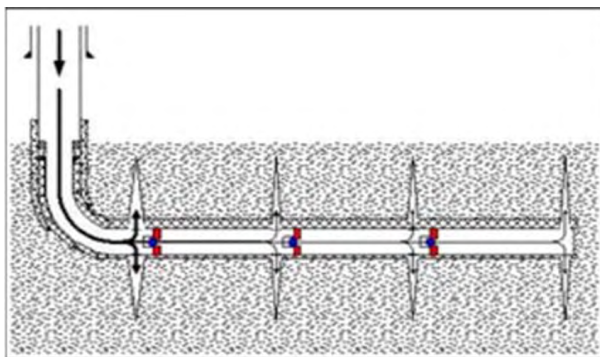
12. ábra. Shale Oroszországban



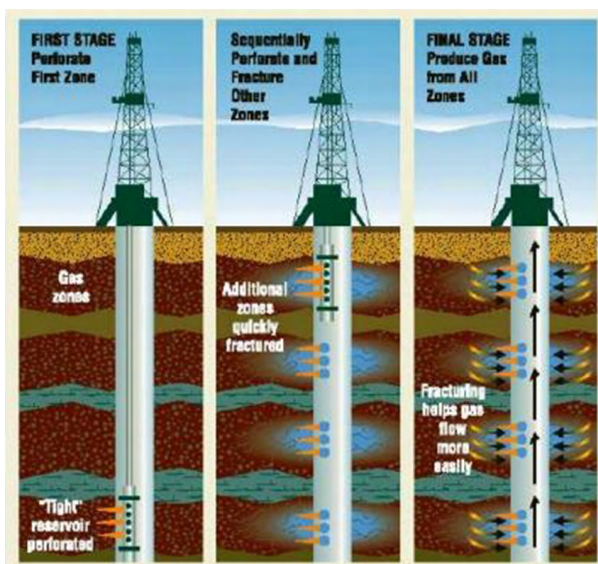
13. ábra. Shale Kínában

## A technológiai kutatás eredményei és a shale-gáz és -olaj termelése a Földön

A shale-ek kutatásában, az USA-ban 1981-től G. Mitchell (Steward (2013) [25]) és kutatógárdája, valamint vállalatai szolgáltatott hatalmas mennyiségű anyagot. A Barnett Shale-ben 1981 és 2000 között elvégzett fúrások technológiai (vízszintes fúrás) és rétegvizsgálat (hidraulikus repesztéses stimuláció) (14. ábra, Steward (2013) [25]) tették lehetővé a shale-ek eredetileg csak 1000–5000 m<sup>3</sup>/napos hozamának kb. 25 000 m<sup>3</sup>/napra történő emelését és a formációk termeltethető részeinek letapogatását. G. Mitchell vállalatai a kutatás során 41 fúrást mélyítettek és vizsgáltak ki. A kutatások kiterjedtek a repedezettségre, a repedések irányaira, a repesztő folyadékok tulajdonságaira, a fúrási és rétegvizsgálati technológia minden részletére (14., 15. ábra). A kidolgozott módszereket 2000 után további 18 USA shale-formációban alkalmazták és alkalmazzák. A sok fúrás lehetővé tette a shale-formációk részletes földtani fáciesekre bontását, és azoknak a zónáknak kijelölését, ahol a vízszintes fúrás (függőleges saját repedezettség) és a hidraulikus



14. ábra. A shale repesztése egy vízszintes fúrásban



15. ábra. A tight sand serkentése függőleges kútban (Holoda A. nyomán)

repesztés eredményes lehetett. A kutatások következtében az USA 1991-ben már erősen lecsökkent földgázkészletei óriási növekedést mutattak, és az átvett módszerek az egész világra kiterjedtek.

### A konvencionális és nem konvencionális kérdése

A shale-gázt és shale-olajat mint nem konvencionális CH-forrásokat tartják nyilván. A nem konvencionális források közül a legismertebb a shale (palagáz és olajhomok, palaolaj), de ezenkívül még ide tartozik a tight-gáz, coalbed metán és metánhidrát. A tight jelző angolul esetünkben annyit jelent, hogy a kőzet, amelyben a szénhidrogén tárolódik nagyon tömör (kompakt), porozitása és átteresztőképessége csekély. A coalbed metán a kőszénből kinyerhető metán. A metánhidrát a kontinensek körül a legalább 400 m-es tengermélységben keletkező metánjég. A 16. ábra mutatja a konvencionális és nem konvencionális szénhidrogének helyzetét az összes szénhidrogénen belül. Mint látható a konvencionális készletek könnyebben kitermelhetők, de készleteik kisebbek és kimerülhetnek. A nem konvencionális készletek mennyisége sokkal nagyobb, de kitermelésük technológiai fejlesztéseket igényel, és ezért termelési költségeik magasabbak.

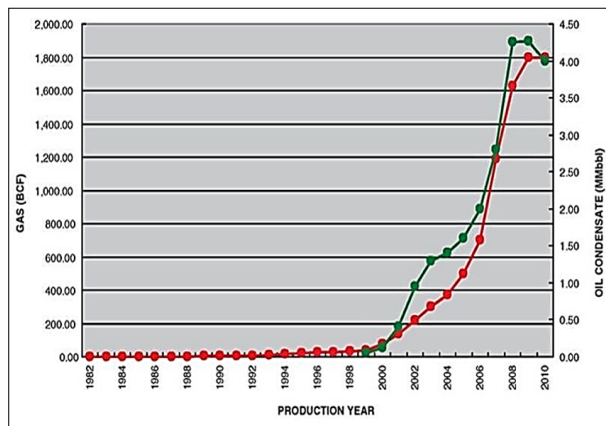


16. ábra. A szénhidrogén piramis. A konvencionális és nem konvencionális CH-rezervoárok (Forrás: MOL Group [16])

## Összefoglalás

A „shale” fogalmat mint kőzet megjelölést bonyolult definiálni. Ez olyan kifejezés, amelyet a bányászat használ legalább kétféle értelemben: mint egy olyan kőzetre vonatkozó terminust, amely több kőzetből (agyagkő, aleurolit, homokkő) áll, és mint egyes kőzetek alaki átváltozása, mint palás (shaley) kőzet. Közvetlen magyar fordítása nem ismert, a szótári fordítások (pala, agyagpala) nem adják vissza az angol geológiai értelmet. Az angolból fordított idézetek kifejezik ezt a problémát. Ezért a magyar nyelvre történő lefordítása nem javasolható, és a „shale” terminus

változatlan formában való átvétele jobban betöltheti az eredeti funkciót (ahogy a dolomit, gránit, riolit stb).



17. ábra. A Barnett Shale termelésének növekedése 1982–2010 között (Forrás: Steward, (2013) [25])

## IRODALOM

- [1] Bárdossy Gy. (1961): Üledékek nevezéktana. (Wikipédia, 2025)
- [2] Balogh K. (szerk.) (1992): Szedimentológia, I–III. Akadémiai Kiadó, Budapest
- [3] Badics B., Vető I. (2012): Source rocks and petroleum systems in the Hungarian part of the Pannonian Basin: The potential for shale gas and shale oil plays. *Marine and Petroleum Geology*, 31(1). <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2011.08.015>
- [4] Boggs S. (2009): *Petrology of Sedimentary Rocks*. Second Edition, Cambridge Univ. Press, New York
- [5] Dank V. (1992): *Kőolajföldtan*. Tankönyvkiadó, Budapest
- [6] Folk R. L. (1958): *Petrology of Sedimentary Rocks*. Second Edition
- [7] Holoda A. *cikkei*
- [8] Hunt J. M. (1979): *Petroleum Geochemistry and Geology*. Oxford: Freeman.
- [9] Jarvie D. M., Claxton B. L., Henk F., Breyer J. T. (2001): Oil and shale gas from the Barnett Shale, Ft. Worth Basin, Texas (abs.): AAPG Annual Meeting Program, Vol. 10, p. A100.
- [10] Jarvie D. M., Hill R. J., Ruble T. E., Pollastro R. M. (2007): Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment: *AAPG Bulletin*, 91, 475–499.
- [11] Kázmér M. (2013): Angol–magyar geológiai szótár.
- [12] Kázmér M. (2020): Magyar–angol geológiai szótár.
- [13] Kirkland D.W., Denison R. E., Summers D. M., Gormly J. R. (1981): Cincinnati, Ohio. *Geology and Organic Geochemistry of the Woodford Shale in Criner Hills and Western Arbuckle Mountains, Oklahoma*. In: Johnson K. S. and Cardott B. J. (eds.), *Source rocks in the southern Midcontinent*. 1990 Symposium: OGS Circular 93, 38–69.
- [14] Loucks R., Ruppel S. (2007): Mississippian Barnett Shale: Lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas. 2007 April, *AAPG Bulletin*, 91(4) 579–601. <https://doi.org/10.1306/11020606059>
- [15] Montgomery S. L., Jarvie D. M., Bowker K. A., Pollastro R. M. (2005): Mississippian Barnett Shale, Fort Worth basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential. *AAPG Bulletin* 89(2) 155–175. <https://doi.org/10.1306/09170404042>
- [16] MOL Group (2025): A hagyományos kutatás mint az organikus növekedés egy módja az Upstreamben. Wikipédia.
- [17] O'Brien N. R., Slatt R. M. (1990): *Argillaceous Rock Atlas*. xvi + 136 pp. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona: Springer-Verlag ISBN 3 540 97306 0
- [18] Pirsson L. V. (1908): *Rocks and rock minerals*. New York: John Wiley & Sons. <https://archive.org/download/rocksrockmineral0000loui/rocksrockmineral-0000loui.pdf>
- [19] Potter et al. (1981): Sedimentology of gas-bearing Devonian shales of the Appalachian Basin. DOE/METC – 114 DE81 DOE/METC-114, Morgantown United States Department of Energy Technology Center.
- [20] Raucsik B. (2020): *Közöttani leckesorozat*, Szegedi Tudományegyetem.
- [21] Révész I. (1981): Az Algyő–2 telep földtani felépítése, üledékföldtani heterogenitása és ősföldrajzi viszonyai, *Földtani Közlöny*.
- [22] Katz M., et al. (1977): Status Report on the Gas Potential From Devonian Shales of the Appalachian Basin. November 1977, OTA Energy, Advisory Committee; and Perrine R. et al.: Enhanced Oil and Gas Recovery Advisory Panel.
- [23] Selley R. C. (1988): *Applied Sedimentology*. xii + 446 pp. London: Academic Press
- [24] Szakmány Gy. (2008): Segédanyag BSc-szakosok geológus szakirány üledékes közettan gyakorlat anyagához.
- [25] Steward D. B., Mitchell G. P. and the Barnett Shale (2013): *Journal of Petroleum Technology* October 31, 2013.
- [26] Tőkés Lilla, Sztanó Orsolya (2017): Zagyárok „mutatványai” és a turbiditkorlátozó medencék. *Földtani Közlöny*.
- [27] Raucsikné Varga A., Baranyi V., Raucsik B. Schubert F.: Az Endrődi Formáció közettani és palinológiai vizsgálata a Hódmezővásárhely–I fúrásban (Makói-árok) – Őskörnyezeti és diagenézis-történeti értékelés. *Földtani Közlöny*, 147(1). 61–84. ISSN 0015-542X
- [28] Wentworth C. K. (1922): A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, 30, 377–392. <https://www.jstor.org/stable/30063207>
- [29] Wikipédia (2025): Gauss görbe.
- [30] Wikipédia (2025): A shale formációk az USA-ban.
- [31] Wikipédia (2025): A shale-formációk a Földön.
- [32] Proved Gas Reserves in the top 5 Countries, (1980–2013 US, EIA.)
- [33] Wikipédia (2025): World shale gas resources: An initial assessment of 14 regions outside the United States, 2011 April.

## Szerzői életrajzok

**GREGA OSZKÁR** okleveles kohómérnök, 1972-ben végzett a Nehézipari Műszaki Egyetem (NME) Kohómérnöki Karán. Három évig a Borsodi Ércelőkészítő Mű technológusa, 1975-től az NME Vaskohászattani Tanszékén adjunktus. 1991-től a Dunaferri műszaki fejlesztési igazgatója, majd a DAM Steel Rt. műszaki és termelési igazgatója. 2003-tól 2009-ig, nyugdíjazásáig a Miskolci Egyetem Vaskohászattani Intézeti Tanszékének a vezetője. Jelenleg címzetes egyetemi tanár a Miskolci Egyetemen és a SteelTech-Center vezető szakértője. Euromenedzser, szakokleveles közgazda, Lean szakmérnök, igazságügyi szakértő. 2024-ben Ózd város Pro Urbe kitüntetésre jutott.

**KAPTAY GYÖRGY** okleveles kohómérnök (Leningrádi Műszaki Egyetem, 1984), a műszaki tudományok kandidátusa (ugyanott, 1988), a Miskolci Egyetem professzora (1999 óta), az MTA doktora (2005 óta), részfoglalkozásban a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Kft. vezető kutatója (2006 óta), a BAY-NANO Kutatóintézet alapító igazgatója (2006–2007), a nanotechnológiai oktatás megalapítója a Miskolci Egyetemen (2007), a Magyar Anyagtudományi Egyesület elnöke (2015 óta), az MTA rendes tagja (2022 óta). A Scimago szerinti Q1 (legjobb 25%) folyóiratcikkeinek száma 98 (ezek közel fele D1 besorolású, azaz a legjobb 10%-ban van), független hivatkozásainak száma 5600 feletti, az azokból számolt h-indexe 38. BKL Kohászat cikkeinek száma 42. Kutatási területei: metallurgia, kémiai termodinamika, határfelületi jelenségek, elektrokémiai szintézis, nanotudományok, anyagmodellek.

**NAGY CSENGE** a Miskolci Egyetem vegyész mérnök hallgatója. mesterképzést végzi, és a Kerpely Antal Doktori Iskola hallgatója. a duális képzéséből következően 2,5 év szakmai tapasztalattal rendelkezik, amelyet a Wanhua-Borsodchem Zrt.-nél szerzett. Jelenleg a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetének részfoglalkozású alkalmazottja, elsősorban nitrobenzol hidrogénezésével és katalizátorfejlesztéssel foglalkozik. Tanulmányai során aktívan részt vett tudományos kutatásokban és konferenciákon, jelenleg a Steeltech-Center ösztöndíjasa.

**ID. ÓSZ ÁRPÁD** aranyokleveles olajmérnök, menedzser szakmérnök. 1969-ben szerzett olajmérnöki diplomát Miskolcon, a Nehézipari Műszaki Egyetem Bányamérnöki Karán, majd 1993-ban menedzser szakmérnöki diplomát a Veszprémi Egyetemen. 1969-től 2015-ben történt nyugdíjazásáig – 46 éven keresztül – a kőolaj- és földgázbányászat területén fűrészi-, lyukbefejezési- és kútjavítási tevékenységgel, azok tervezésével, irányításával és ellenőrzésével foglalkozott a Kőolajkutató Vállalatnál és a MOL Nyrt.-nél. Dolgozott az Egyesült Arab Emírátsokban (Abu Dhabi) és Irakban (Kurdisztán). Az OMBKE tiszteleti tagja és a MMK aranygyűrűs mérnöke.

**DR. TASZNER ZOLTÁN** okleveles kohómérnök, 2003-ban végzett a Miskolci Egyetemen, 2003-tól 2007-ig a Kerpely Antal Doktori Iskola hallgatója. 2007-től a Thyssen Krupp Steelnél technológusi és projektvezetői, majd főmetallurgus-helyettesi feladatokat látott el. 2013-tól a Max Aicher német vállalatcsoport több cégénél műszaki igazgatói és ügyvezetői beosztásokban dolgozott. Jelenleg az Ózdi Acélművek Kft. ügyvezető igazgatója. Az OMBKE Ózdi Helyi Szervezetének elnöke.

**VALCZ GYULA** 1959–1963 között a Geológiai Technikumot, 1963–1968 között az ELTE Geológus szakát végezte el. 1968-tól 1972-ig az OKGT Kutató-Feltáró Üzem, (Orosháza) operatív geológusa, 1972–1975 között az OKGT NKFÜ Szegedi Üzemegység, operatív geológusa, az 1975–1988 közötti években az OKGT Szegedi Üzem, Üzemi főgeológus-helyettese, időnként mb. főgeológusa, a SZER-VÍZ Vgmk. közös képviselője, dr. Szabó Mátyás társaságában feladata a meddő CH-kutak felhasználása geotermális kutakként, különös tekintettel a lyukbefejezés és kútjavítás geológiai felügyeletére. 1988-tól 2003-ig az OKGT, később MOL főmunkatársa (hazai kutatás), szakértő (külföldi kutatás, Tunézia, Szibéria), wellsit geológus (Sziria, Jemen). 2005–2008 között a TXM Hungary, fűrészi főgeológusa (Makó Árok), 2009 Exxon Mobil, szakértő, 4 hónapon át. 2009–2025 prezentációk: Palagáz az USA-ban, A metánhidrát (kőolaj és földgáz, 2019. évi legjobb cikk, Az abiogén CH-képződés (Bánhidi István, Vidó Mária és Szakmári Péter (Brazília) online közös prezentáció, Miskolci Egyetem), A replenishment elmélete. GE/MFT Vándorgyűlés, Budapest, Marosvásárhely.

### További szerzők:

**KÓRÖSY GERGELY<sup>1</sup>, ROÓSZ ANDRÁS<sup>1,2</sup>, MENDE TAMÁS<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem Anyag- és Vegyészmérnöki Kar, Miskolc, Egyetemváros

<sup>2</sup>HUN-REN TKI, Anyagtudományi Kutatócsoport, Miskolc, Egyetemváros

# Útmutató, az együttműködés jegyében

**A folyóirat célja.** A *Bányászati és Kohászati Lapok* az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület (OMBKE) hivatalos tudományos szakfolyóirata. Célja eredeti tudományos munkák, áttekintő szemlék, rövid közlemények, vitairatok megjelentetése a bányászat és kohászat területéről, magyar és/vagy angol nyelven.

A folyóirat egyben lehetőséget biztosít az Egyesület társadalmi és szakmai eseményeivel foglalkozó hírek közlésére, rendezvényeinek, konferenciáinak, valamint szakmai iránymutatásainak, ill. szakkönyvek ismertetésére. A folyóirat a társszakmák képviselőinek is biztosít publikálási lehetőséget. Alkalmat ad arra érdemes (PhD-, MSc-) disszertációk, továbbá (szakmai, akadémiai stb.) előadások közlésére. A kéziratok elbírálásának és elfogadásának joga a Szerkesztőséget illeti meg. A dolgozatok elbírálása szakmai lektorálás után történik. A közlemények végső elfogadásának feltétele, hogy azok formailag is megfeleljenek a jelen Útmutatóban foglalt ajánlásoknak.

**A kéziratok beküldése.** A *közleményeket az OMBKE, 1107 Budapest Hízlaló tér 1. címen vagy Hajnal József felelős szerkesztő részére, e-mail: hirfor2000@gmail.com keresztül lehet benyújtani.*

A kézirat készüljön közismert szövegszerkesztő(v/kk)el (Word, (La)TeX stb.) vagy egyértelműen strukturált, egyszerű szövegfájlként, különleges formátumok mellőzésével. A kéziratból készült PDF formátumú másolatot elsősorban a lektorálás megkönnyítése céljából kérjük mellékelni.

**A kéziratok szerkezete.** A kéziratokkal kapcsolatos általános követelményként az alábbiak szem előtt tartását kérjük a Szerzőktől. A kézirat benyújtásának feltétele, hogy

1. a dolgozatot korábban még nem publikálták (kivéve előadáskivonat vagy PhD-tézis formájában),
2. a kéziratot valamennyi szerző jóváhagyta,
3. a dolgozat nem sérti a Helsinkai Deklaráció (1975, revízió 2008) előírásait,

A kéziratnak a következőket kell tartalmaznia: 1. címloldal; 2. magyar összefoglalás, kulcsszavak; 3. angol összefoglalás (angol címmel), keywords; 4. szöveg; 5. irodalomjegyzék; 6. táblázatok; 7. ábrajegyzék; 8. ábrák. Az oldalszámozást a címloldaltól kezdve folyamatosan kell megadni.

1. A **címloldalon** sorrendben a következők szerepeljenek: a kézirat címe magyar és angol nyelven, amely rövidítést nem tartalmazhat; a szerzők neve (fényképpel, titulussal együtt), valamint a szerzők munkahelyének pontos, hivatalos megnevezése, a helységnevével együtt (és ha van ORCID-azonosítója); a levelező szerző megjelölésével együtt a postai és e-mail címe.

2–3. Az **összefoglalások és kulcsszavak** megadása: magyar nyelvű cikk esetén rövid, magyar nyelvű tartalmi kivonat (összefoglalás) és a témát jellemző kulcsszavak, ehhez csatlakozó hosszabb, egy oldalt lehetőleg nem meghaladó terjedelmű, részletes, angol nyelvű tartalmi kivonat („abstract”) és kulcsszavak („keywords”); angol nyelvű cikk esetén rövid angol nyelvű tartalmi kivonat és a témát jellemző kulcsszavak, valamint ezt követő hosszabb, magyar nyelvű kivonat és kulcsszavak;

4. A kézirat világszerkesztése különösen fontos az olvasó számára.

**Bevezetés, előzmények:** A munkához kapcsolódó azon legfontosabb korábbi szakirodalmi kutatási eredmények összefoglalása, melyekhez szorosan kapcsolódik a tanulmány egyértelműen megfogalmazott célja.

**Anyag és módszerek** (opcionális): A vizsgált anyag, esetleg korábbról származó adatok, azok forrása, az alkalmazott mérési, kiértékelési eszközök és módszerek ismertetése a kapcsolódó hivatkozásokkal együtt. Standard eljárások esetén csak a hivatkozott módszertől való eltérést kell megfogalmazni.

**Eredmények:** A téma kifejtése, az új adatok és elért kutatási eredmények ismertetése, dokumentációja jól áttekinthető ábrákkal és táblázatokkal, ha szükséges megfelelő alcímekkel tagoltan.

**Diskusszió:** A kapott eredményeknek a saját korábbi eredményekkel és a szakirodalmi ismeretekkel való összevetése, értékelése, beágyazása a tágabb tudományos környezetbe, az új eredmények kiemelése. Indokolt esetben az eredményekkel összevonható.

**Következtetések:** A tanulmány következtetéseinek tézisszerű, rövid ismertetése az eredmények és a diskusszió ismétlése nélkül.

A szerzői **Köszönetnyilvánítást** a kézirat végén kérjük feltüntetni. A köszönetnyilvánítás opcionális.

## 5. Hivatkozott irodalom:

A hivatkozásokat a szövegbeli megjelenés sorrendjében kell megadni. A hivatkozás történhet számozott (pl. [1, 2], ..., [12]) megjelöléssel vagy szerzői névre való hivatkozás (pl. (Andersen 1988); (Frank N., et al. 2017); stb.) formájában.

*Számozott hivatkozások esetén pl.:* [1] Kleiber M., Havasi I., Konkoly Á. (2015): Bányamérési munkák a Mátrai Erőmű Zrt. Bükkábrányi Bányáüzemében. *Bányászati és Kohászati Lapok*, 148/2, 7–14.; [2] Hári L. (2021): Nyersvasgyártás példatár. Magánkiadás. Dunaújváros, p. 26.

*Szerzői névre történő hivatkozások esetén pl.:* Andersen T. (1988): Evolution of peralkaline calcite carbonatite magma in the Fen complex, southeast Norway. *Lithos*, 22, 99–112.; Frank N., et al. (2017): Sulphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking. *Ironmaking & Steelmaking*, 44/5, 333–343. DOI: 10.1080/03019233.2017.1303914.

6. A **táblázatokat** Word dokumentumként kell beküldeni, címmel kell ellátni. A címben és a táblázatban szereplő esetleges rövidítések magyarázata a táblázattal együtt szerepeljen.

7. **Ábrajegyzék:** Valamennyi ábra címét és a hozzájuk tartozó esetleges rövidítések magyarázatát egy közös lapon kérjük megadni.

8. Az **ábrák mérete** lehetőleg 8,5 vagy 17,5 cm széles legyen. Korábban már közölt ábra csak a szerzője és a kiadója engedélyével közölhető. A beküldött képfájlok grafikai minősége: szöveges ábrákat Power Point/Excel stb., egyéb ábrákat min. 300 dpi felbontású jpg, tif, külön fájlban, tömörítve (\*.zip) és nem a kézirat szövegbe másolva kérjük mellékelni.

Köszönjük! Jó szerencsét! *A Szerk.*

# ADÓ 1%

Tisztelt Tagtársak!

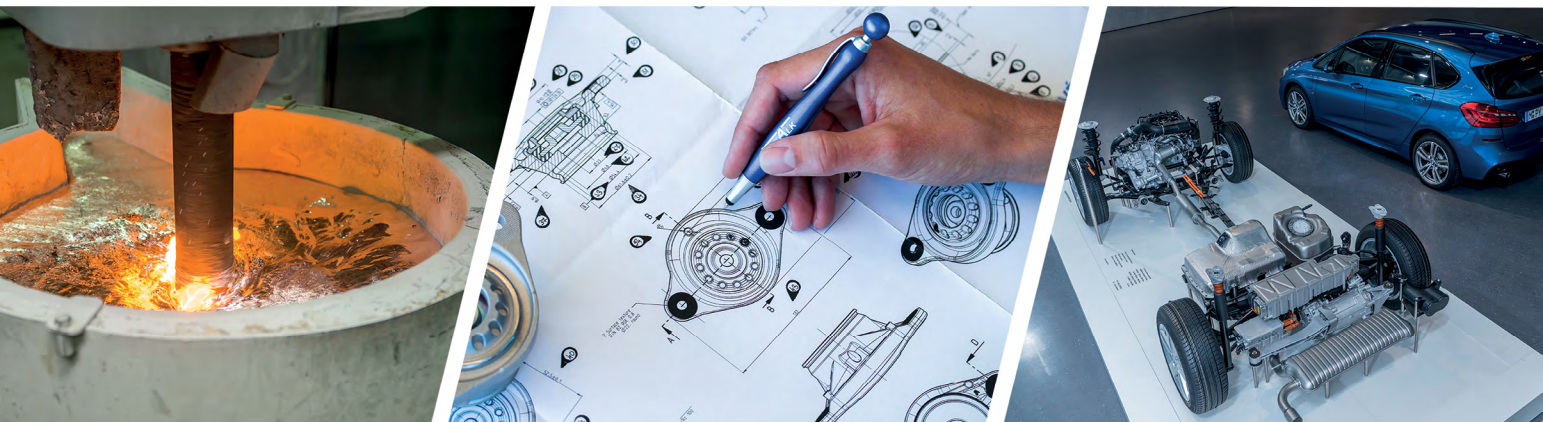
Kérjük, hogy Ön és családtagjai az idén is válasszák az adófelajánlásuk kedvezményezettjének közhasznú Egyesületünket, az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesületet, és ha erre lehetőségük van, nyerjék meg erre ismerőseiket, munkatársaikat is.

**Adószámunk: 19815912-2-42**



Köszönjük  
Jó szerencsét!  
*OMBKE vezetése*

# FÉMALK



A FÉMALK ZRT. MÁR  
**TÖBB MINT HARMINC ÉVE**  
MEGHATÁROZÓ SZEREPLŐJE  
AZ AUTÓIPARNAK.

**CSATLAKOZZ  
CSAPATUNKHOZ!**

**[WWW.FEMALK.HU/KARRIER](http://WWW.FEMALK.HU/KARRIER)**