

Az ESTPHAD koncepció*

II. rész: Ternér izomorf egyensúlyi fázisdiagram

KÖRÖSY GERGELY^{1,#}, ROÓSZ ANDRÁS^{1,2,@} , MENDE TAMÁS^{1,&} 

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

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

@E-mail: andras.roosz@uni-miskolc.hu; #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 végelemes 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 végelemek 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletre hasonlóan ideális ötvözet esetén az $\ln k$ függvények akkor számíthatók ki, ha az F_{AB} , F_{AC} és ΔF_{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 számíthatóak. 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 olvadákfázis (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

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

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

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

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

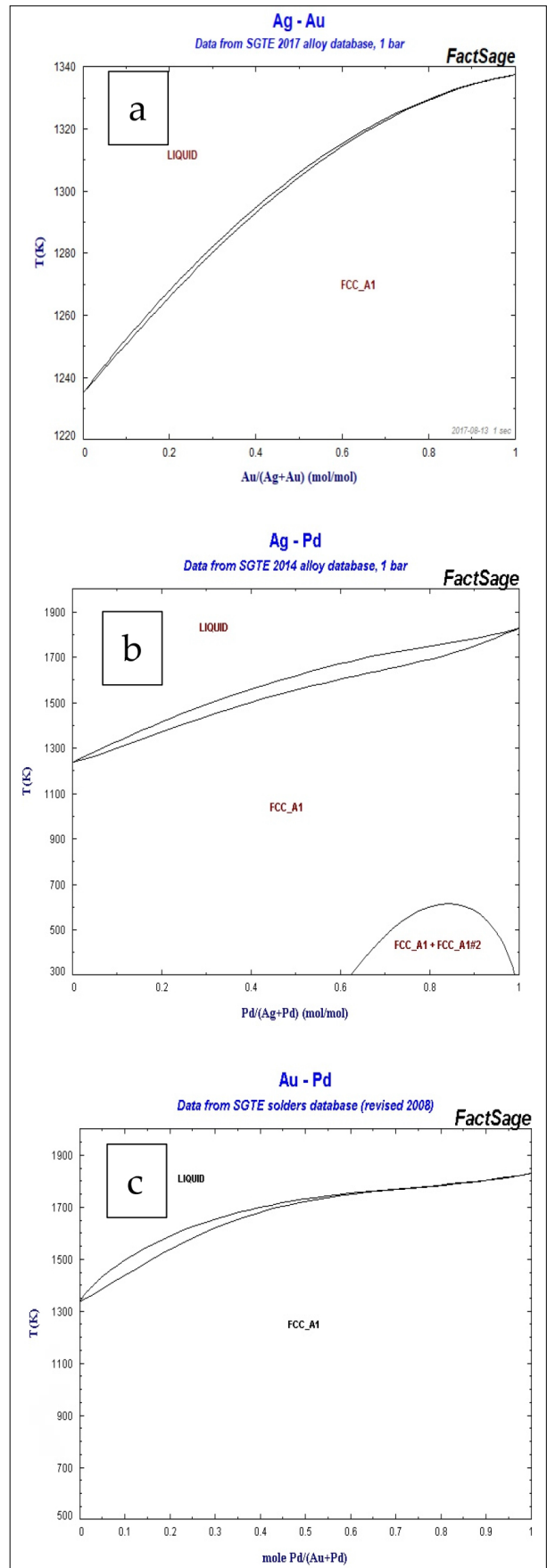
7. Izomorf háromalkotós Ag–Au–Pd egyensúlyi fázisdiagram (TEPD) likvidusz- és szoliduszfelületének, megoszlási hányadosainak és a likvidusz felülete meredekségének kiszámítására

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.

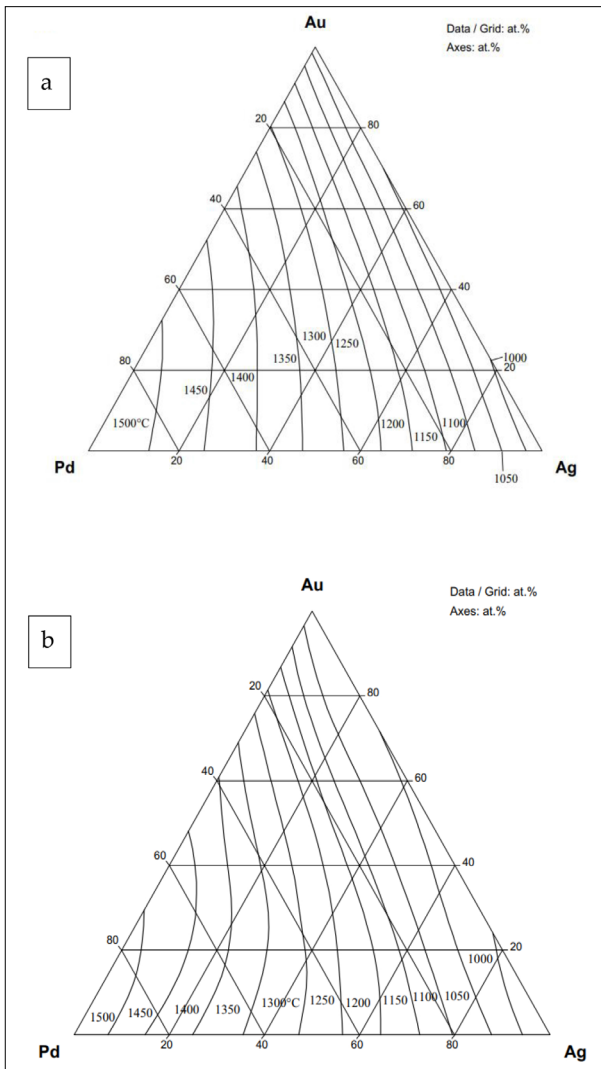
Az Ag–Au–Pd ötvözeteknek számos fontos alkalmazása van, mint például az ékszerek, katalizátorként a vegyiparban, valamint fogászati ötvözetként, magas korrózióállóságuk és biokompatibilitásuk miatt [26–28].

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 $\ln k_{AB}^l(X_B^l)$, $\ln k_{AB}^s(X_B^s)$ 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	$(X^s)^0$	$(X^s)^1$	$(X^s)^2$	$(X^s)^3$	$(X^s)^4$	$(X^s)^5$
$S'_{AgAu} (X'_{Au})$	-1.525122E-3	$2 \times 9.83954E-06$	$3 \times -2.21084E-08$			
$S'_{AuAg} (X'_{Ag})$	2.75973E-4	$2 \times 2.66952E-06$	$3 \times 2.89592E-08$			
$S'_{AgPd} (X'_{Pd})$	-9.145785E-3	2×0.000216506	$3 \times -5.02079E-06$	$4 \times 7.36011E-08$	$5 \times -5.53729E-10$	$6 \times 1.62381E-12$
$S'_{PdAg} (X'_{Ag})$	2.466234E-3	$2 \times 1.93529E-05$	$3 \times -1.71905E-06$	$4 \times 5.15282E-08$	$5 \times -5.63012E-10$	$6 \times 2.23671E-12$
$S'_{AuPd} (X'_{Pd})$	-1.5142951E-2	2×0.0006576	$3 \times -2.04085E-05$	$4 \times 3.81869E-07$	$5 \times -4.01939E-09$	$6 \times 2.1859E-11$
$S'_{PdAu} (X'_{Au})$	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 $\ln k_B^{AB}(X_B^1)$ függvények állandói

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

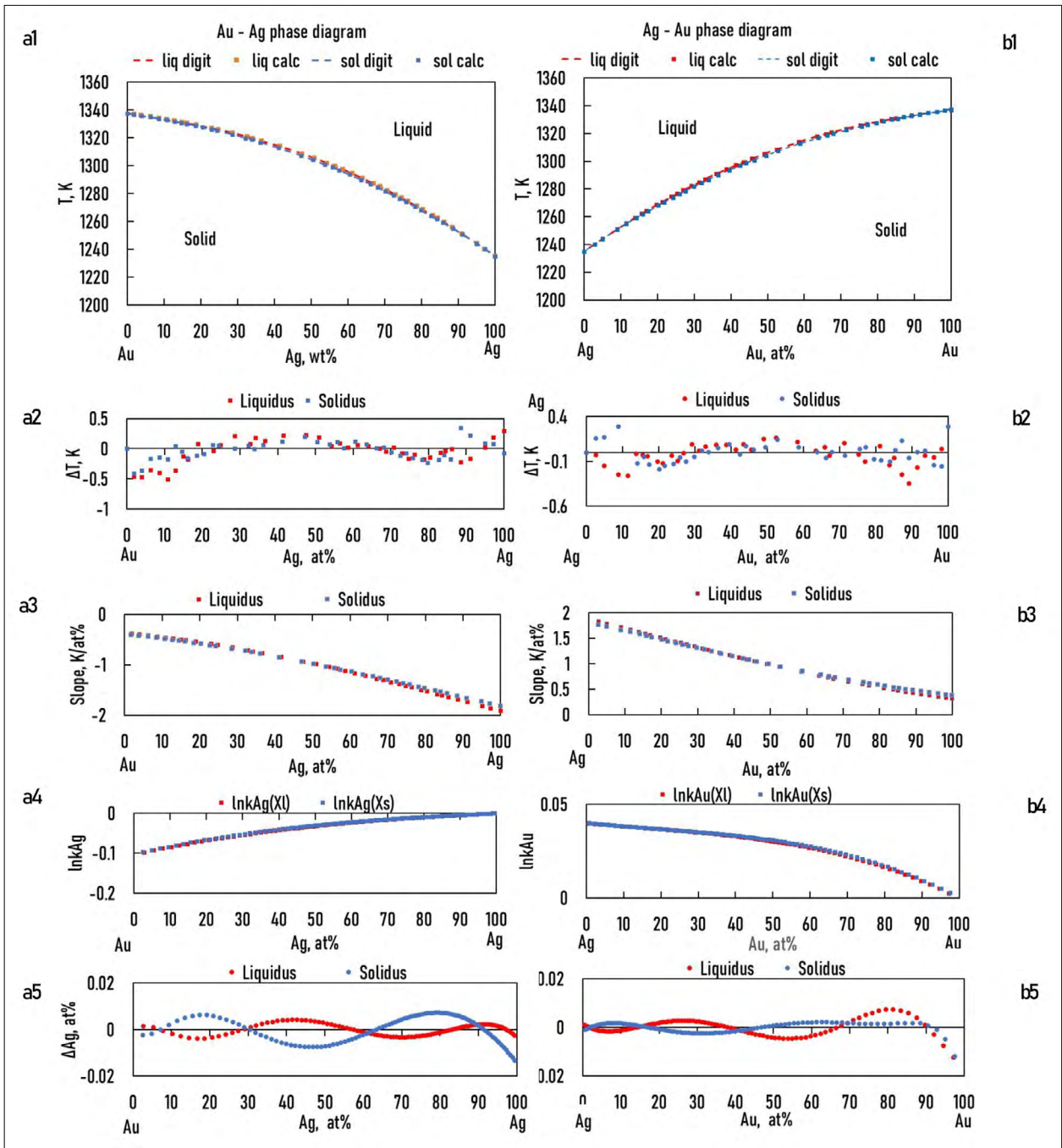
5. táblázat. A digitalizált és számított hőmérsékletek abszolút és átlagos különbségei

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

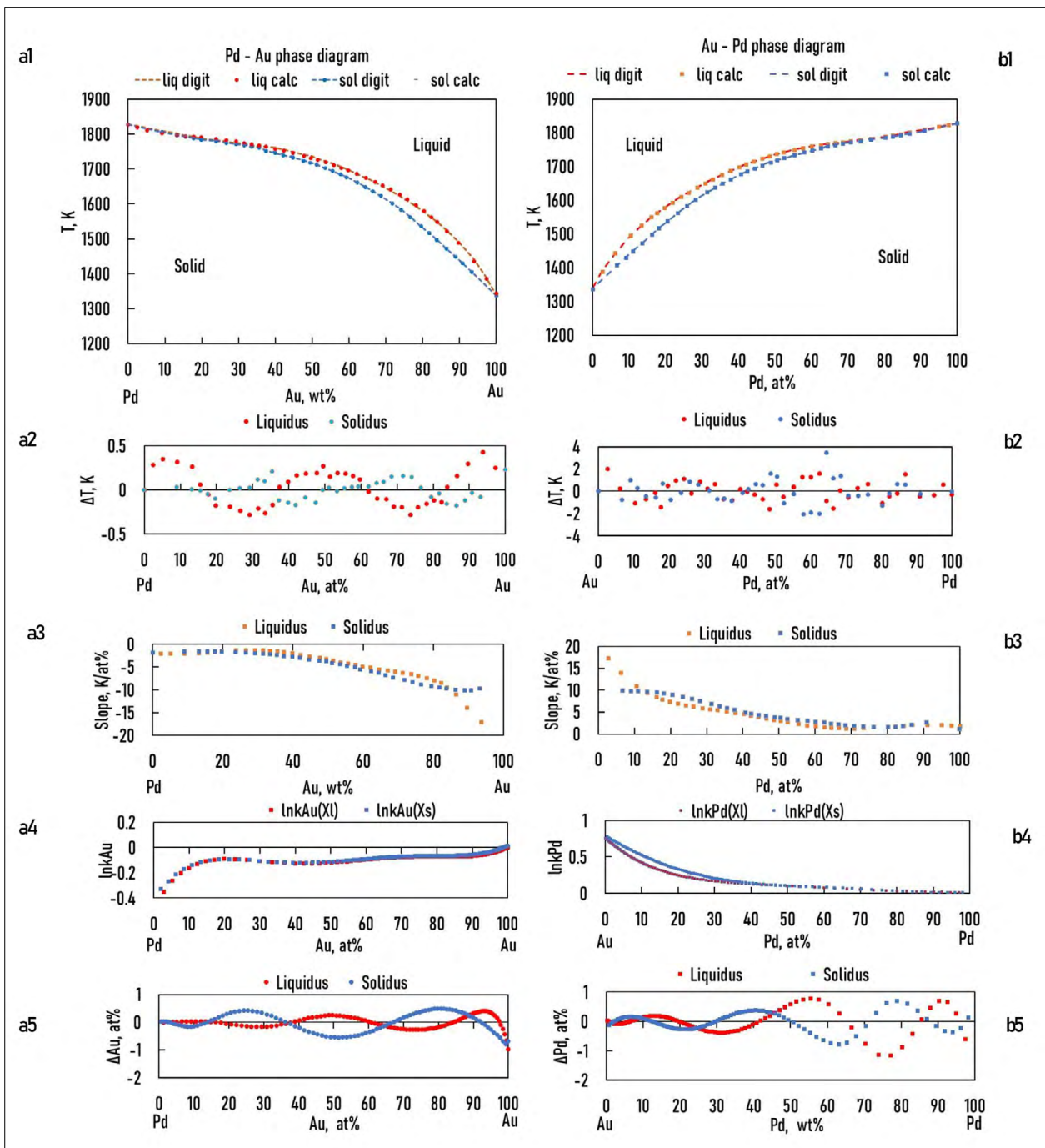
különbség látható az ötvözőelemek koncentrációjának függvényében. Az abszolút átlagos hőmérséklet különbségek mind a hat BEPD-k esetében kisebbek, mint 1 K (5. táblázat). A fentiek alapján kijelenthető, hogy a számítás pontossága elfogadható. Ne felejtjük

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



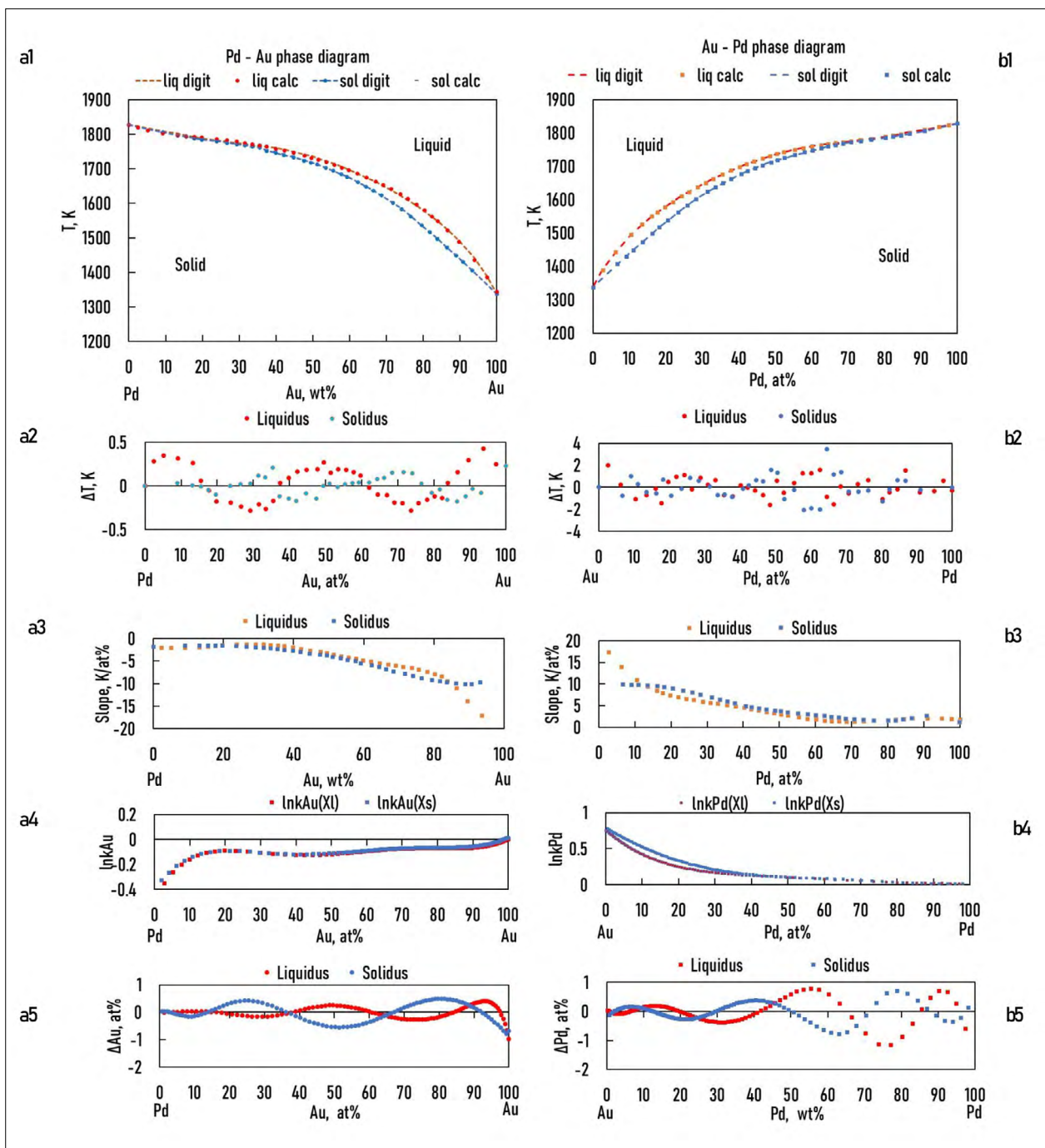
4. ábra. (a1, b1): Digitalizált és számított Pd–Ag, Ag–Pd egyensúlyi fázisdiagramok; (a2, b2): a digitalizált és a számított likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet közötti különbségek; (a3, b3): a likvidusz és a szolidusz hőmérsékletének meredeksége; (a4, b4): $\ln k_{\text{Ag}}$, $\ln k_{\text{Pd}}$; (a5, 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 $M_{AB}^B(X_B^l)$ függvényrészének 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

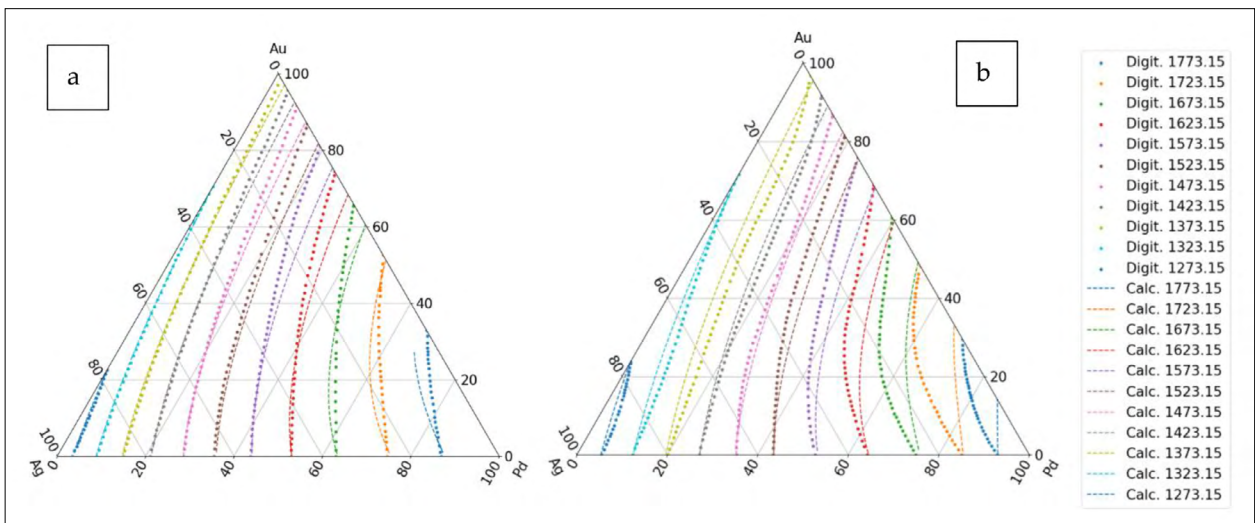
ábrák). A függvények állandóit a 4. táblázat mutatja.

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

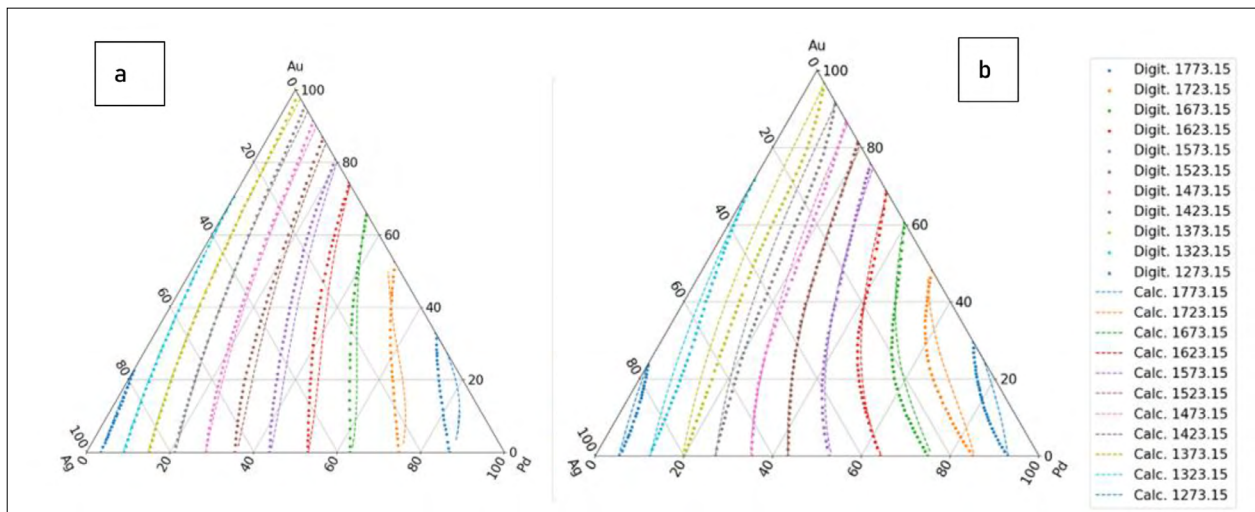
legtöbb esetben néhány 0,1%, ami elegendő pontosság a szimulációkhoz.

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

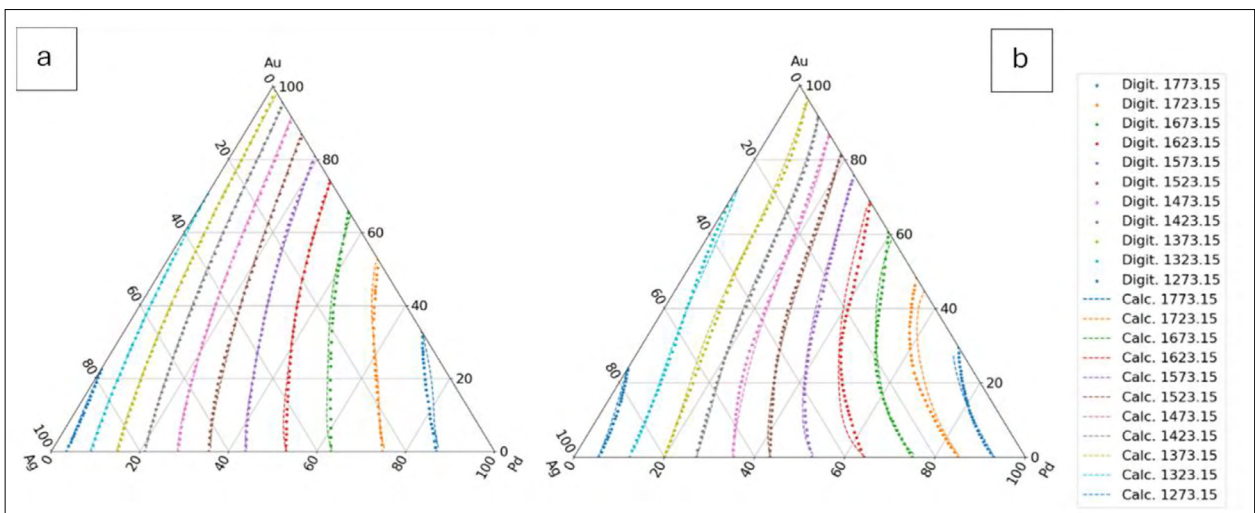
A likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet, valamint a megoszlási hányadosok kiszámításához A elemként az



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 újrászámított és a digitalizált szoliduszkoncentráció abszolút maximális és átlagos koncentrációkülönbsége

	Pd–Ag	Pd–Au	Ag–Au	Au–Ag	Ag–Pd	Au–Pd
Abs. max Δc , liq., at%	0.98	1.914	0.012	0.004	1.173	1.148
Abs. aver. Δc , liq., at%	0.175	0.543	0.002	0.002	0.22	0.241
Abs. max Δc , sol., at%	0.7873	0.9	0.012	0.013	1.029	0.762
Abs. aver. Δc , 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

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

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

és így

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

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

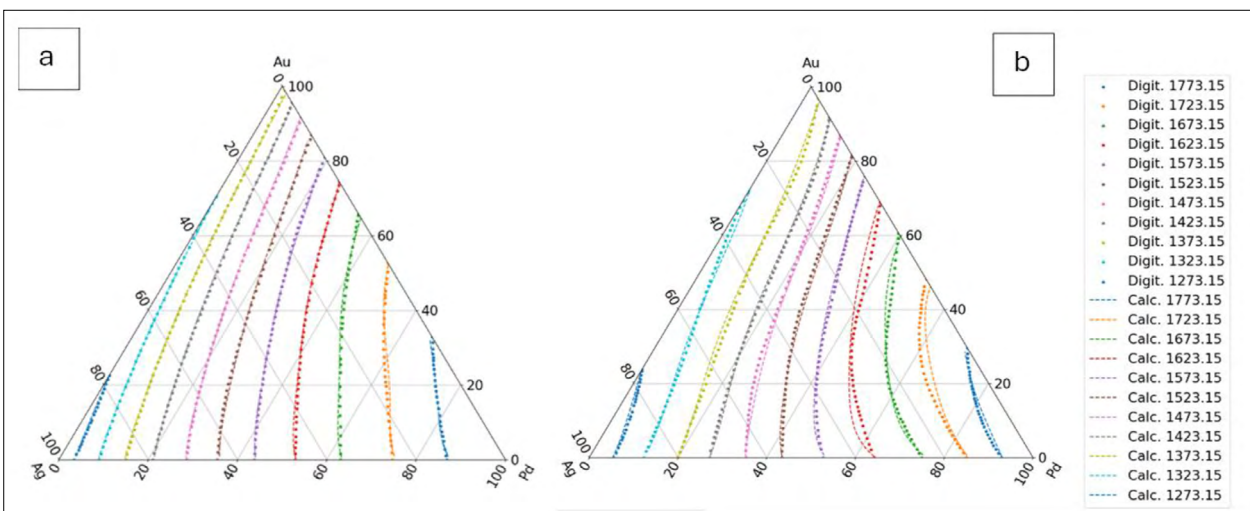
7. táblázat. A digitalizált likvidusz- és szolidusz-hőmérséklet és a számított hőmérséklet közötti különbségek a Pd–Au BEPD négy becslése szerint

	Aver. ΔT liq. K	Aver. ΔT 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 $F_{\text{AgAuPd}}^l(X_{\text{Au}}^l, X_{\text{Pd}}^l)$ és $F_{\text{AgAuPd}}^s(X_{\text{Au}}^s, X_{\text{Pd}}^s)$ adatbázisok és ezek felhasználásával a $\Delta F_{\text{AgAuPd}}^l(X_{\text{Au}}^l, X_{\text{Pd}}^l)$ és $\Delta F_{\text{AgAuPd}}^s(X_{\text{Au}}^s, X_{\text{Pd}}^s)$ függvények kiszámításához.

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

$$\Delta F_{\text{AgAuPd}}^s(X_{\text{Au}}^s, X_{\text{Pd}}^s) = -3,46291\text{E-}6 X_{\text{Au}}^s X_{\text{Pd}}^s - 1,15366\text{E-}7 (X_{\text{Au}}^s)^2 X_{\text{Pd}}^s. \quad (80)$$



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. $T_A = T_{Ag}$ likvidusz, harmadik becslés

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

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

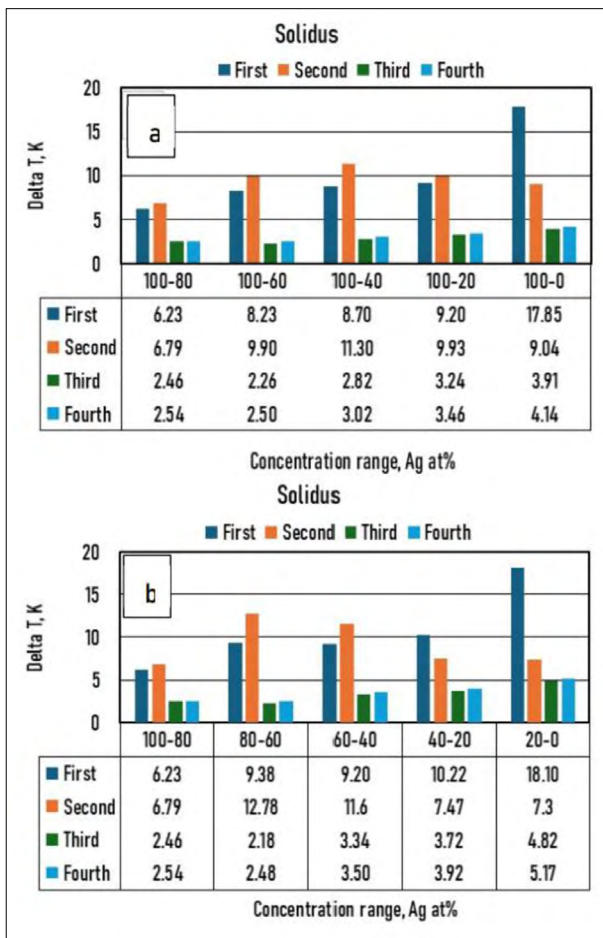
T_{AgAuPd}^1	$(X_{Pd}^1)^0$	$(X_{Pd}^1)^1$	$(X_{Pd}^1)^2$	$(X_{Pd}^1)^3$	$(X_{Pd}^1)^4$	$(X_{Pd}^1)^5$	$(X_{Pd}^1)^6$
$(X_{Au}^1)^0$	0	-0.009145785	0.000216506	-5.02079E-06	7.36011E-08	-5.53729E-10	1.62381E-12
$(X_{Au}^1)^1$	-0.001525122	2.10522E-05	-1.98144E-06	3.98273E-08	-2.26295E-10		
$(X_{Au}^1)^2$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

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

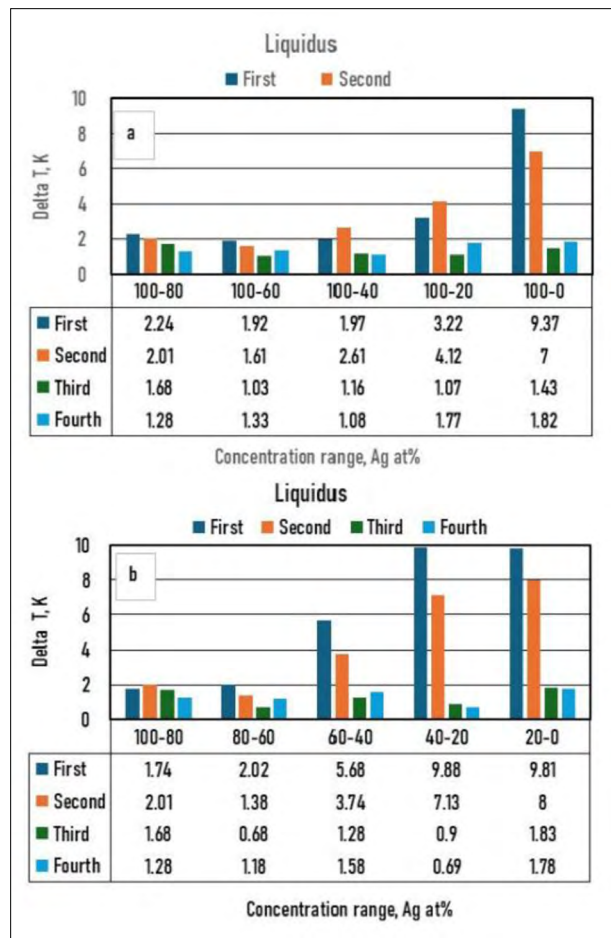
T_{AgAuPd}^s	$(X_{Pd}^s)^0$	$(X_{Pd}^s)^1$	$(X_{Pd}^s)^2$	$(X_{Pd}^s)^3$	$(X_{Pd}^s)^4$	$(X_{Pd}^s)^5$	$(X_{Pd}^s)^6$
$(X_{Au}^s)^0$	0	-0.005863031	5.10683E-05	-1.02889E-06	2.45832E-08	-2.57412E-10	8.95933E-13
$(X_{Au}^s)^1$	-0.001470912	0.000192355	-9.44422E-06	1.3398E-07	-6.03495E-10		
$(X_{Au}^s)^2$	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

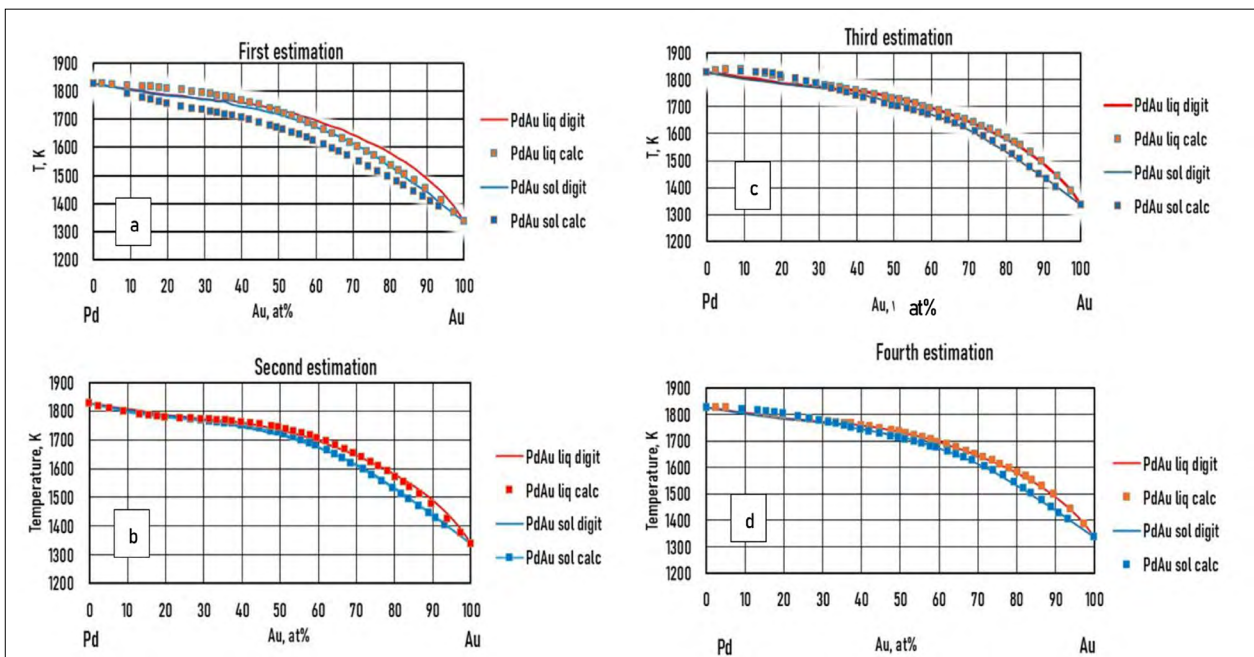
T_{AgAuPd}^s	$(X_{Pd}^s)^0$	$(X_{Pd}^s)^1$	$(X_{Pd}^s)^2$	$(X_{Pd}^s)^3$	$(X_{Pd}^s)^4$	$(X_{Pd}^s)^5$	$(X_{Pd}^s)^6$
$(X_{Au}^s)^0$	0	-0.005863031	5.10683E-05	-1.02889E-06	2.45832E-08	-2.57412E-10	8.95933E-13
$(X_{Au}^s)^1$	-0.001470912	0.000199224	-9.23283E-06	1.21293E-07	-4.97208E-10		
$(X_{Au}^s)^2$	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							



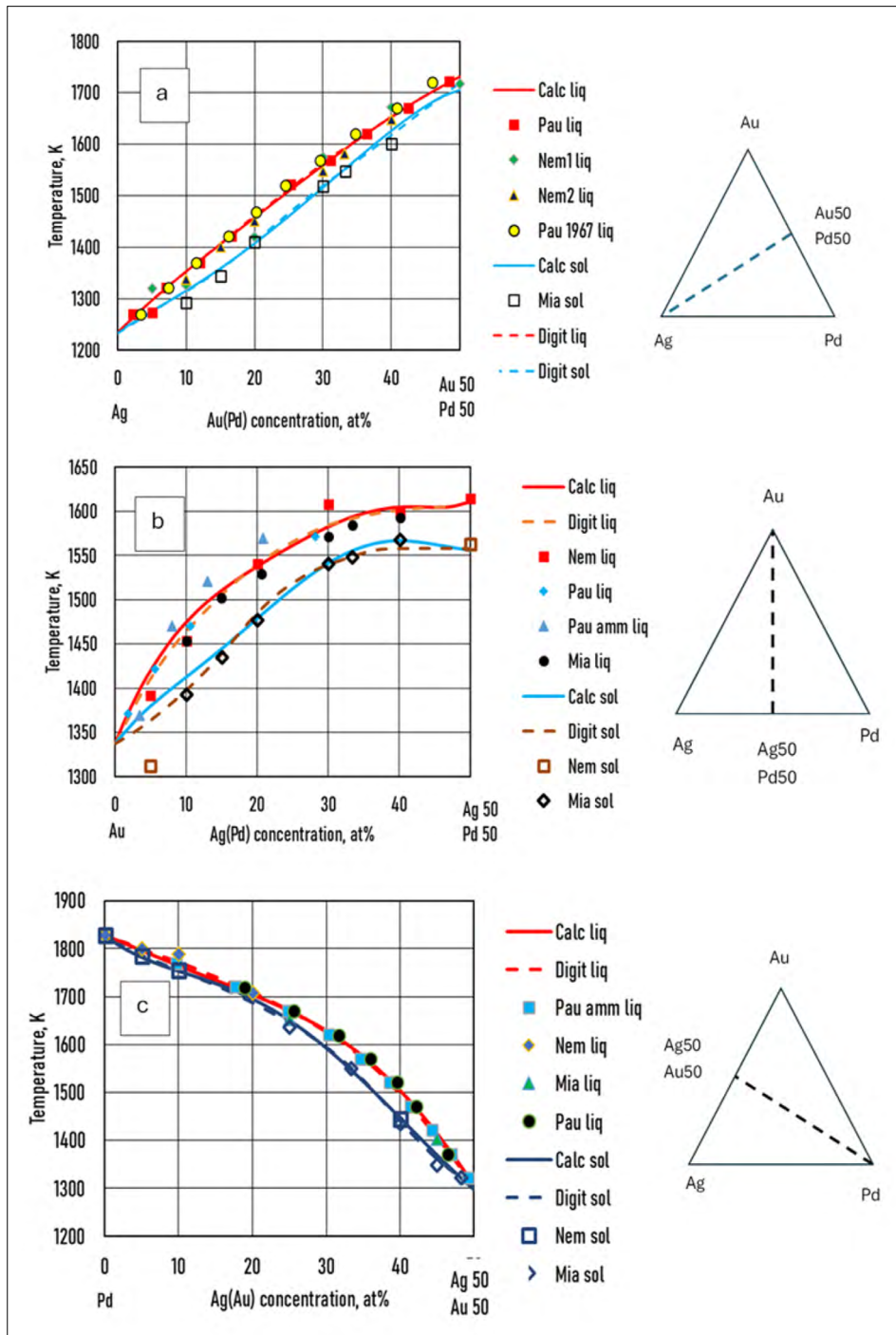
10. ábra. A digitalizált és a számított átlagos likvidusz-hőmérséklet közötti különbségek az Ag-koncentrációtartomány függvényében. (a) 100 és $20 \times n$ at% között és (b) $20 \times n$ és $20 \times (n-1)$ között Ag%-ban, $n = 1 \div 5$



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	2×0.000216506	$3 \times -5.02079E-06$	$4 \times 7.36011E-08$	$5 \times 5.53729E-10$	$6 \times 1.62381E-12$
$(X'_{Au})^1$	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

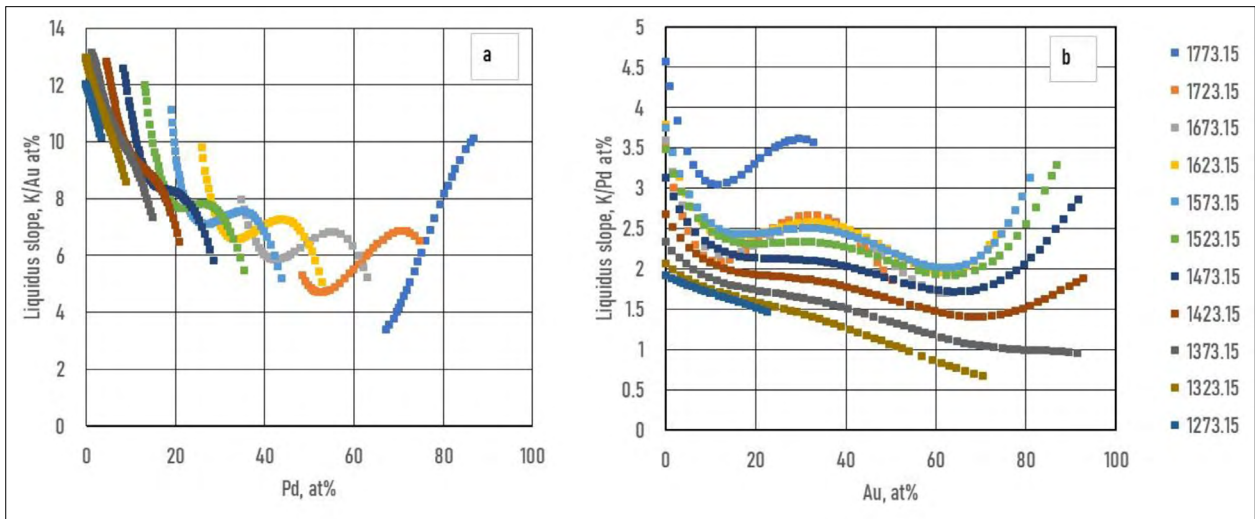
Venudhar et al. [31], Nemilov et al. [32], Pauley [33] és Miane et al. [34] megmérte a likvidusz és a szolidusz hőmérsékletét az AgAuPd TEPD-k három szakaszán. Prince és mtsai [30] elemezték a mért adatokat, és kiszámították e szakaszok likvidusz- és szolidusz-hőmérsékletét (a 13. ábra számjegye). A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

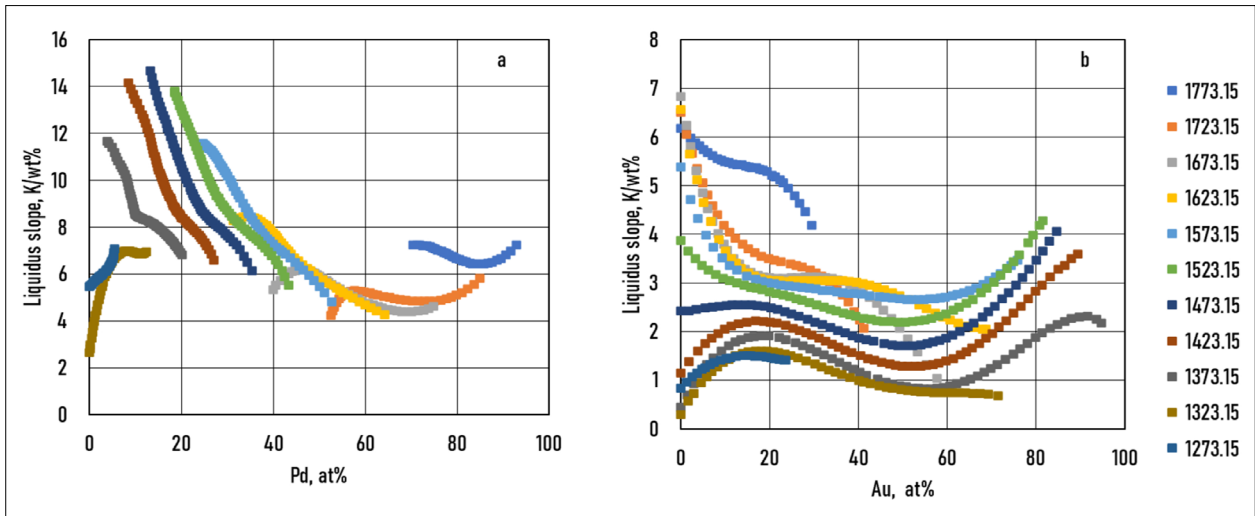
Mint korábban bemutattuk, a likvidusz- és szolidusz-felületek meredeksége könnyen kiszámítható a $T^l(X_{AgAuPd}^l)$ és $T^s(X_{AgAuPd}^s)$ függvények részleges deriváltjával ((49) és (51) egyenlet). A derivált függvények (S_l) és (S_s) számlálójának állandóit a 12. és 13. táblázat (likvidusz), valamint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

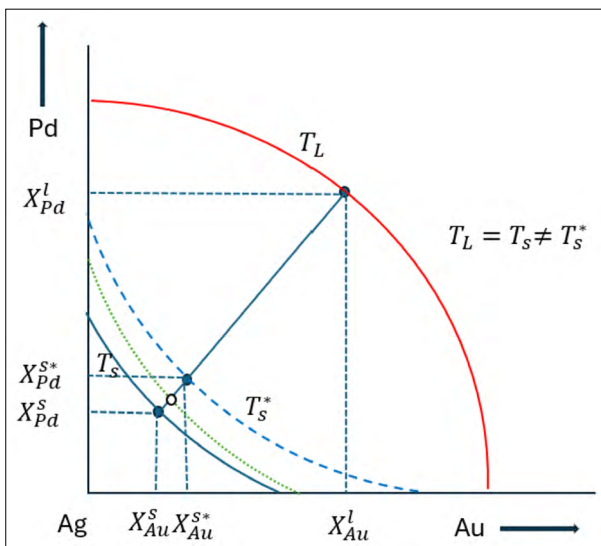
A grafikusán ismert TEPD nem tartalmazza a konódákat, mert az olvadá- és szilárd fázisok egyensúlyi koncentrációjának kísérleti meghatározása nagyon bonyolult. Először az adatbázis számára számos koncentrációt határoztunk meg a likvidusz- és szolidusz-izotermák digitalizálásával, amelyek nem voltak ugyanazon 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 becsült likviduszkoncentrációjából számítottuk ki a szoliduszkoncentrációk adatbázisát. Mivel nem tudtuk figyelembe venni az Au és Pd kölcsönhatást, a számított szoliduszkoncentrációk nem pontosan az ismert szoliduszizotermákon voltak.

Az alábbi speciális módszerrel meghatároztuk a szoliduszkoncentrációt 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:

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

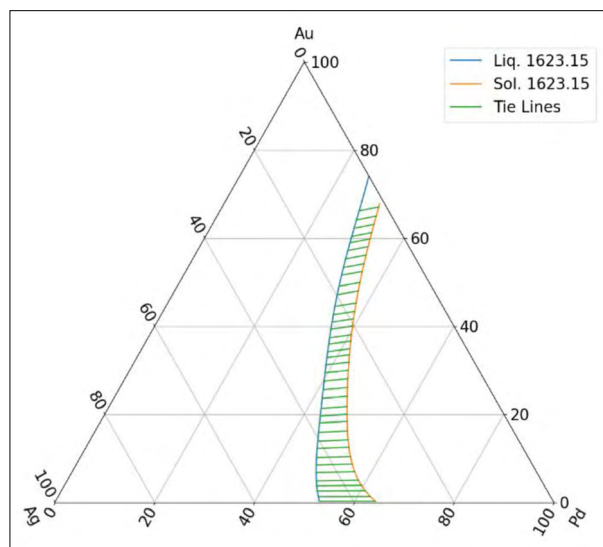
$$\begin{aligned} \Delta \ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l) \\ = \ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l) - \ln k_{Pd}^{AgPd}(X_{Pd}^l). \end{aligned} \quad (82)$$

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

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

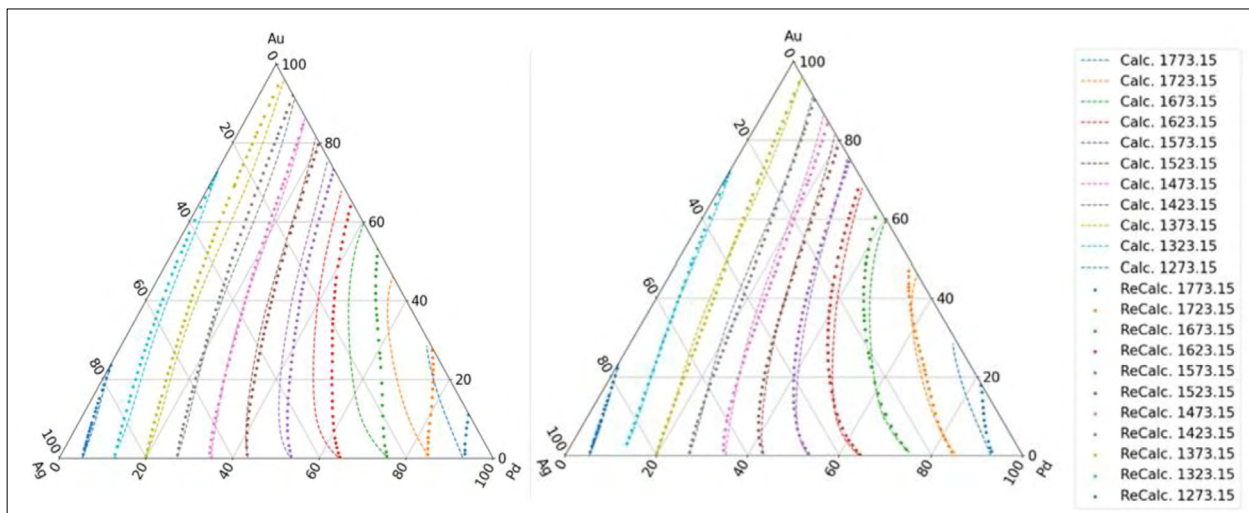
$$\begin{aligned} \ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l) \\ = \ln k_{Pd}^{AgPd}(X_{Pd}^l) + \Delta \ln k_{Pd}^{AgAuPd}(X_{Au}^l, X_{Pd}^l). \end{aligned} \quad (84)$$



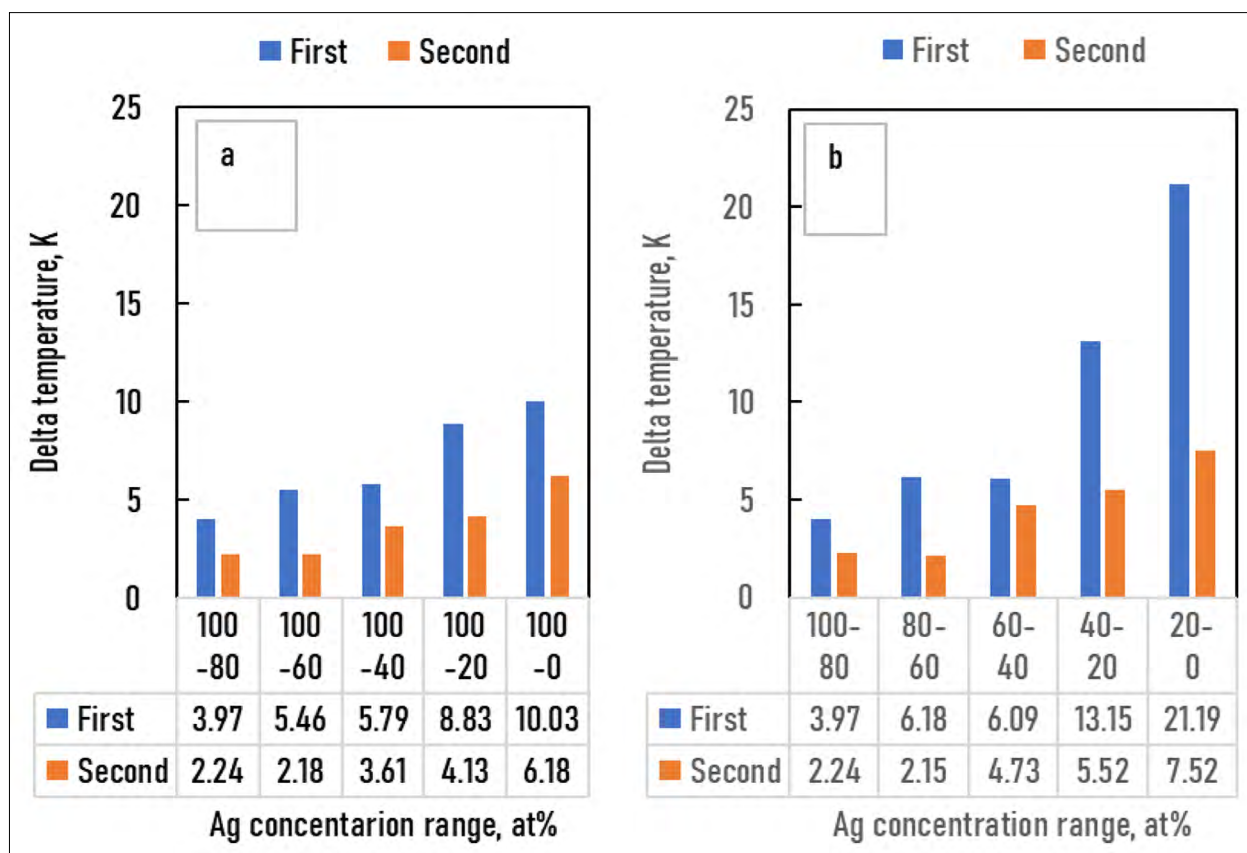
17. ábra. Számított konódák, $T_A = T_{Ag}$. A likvidusz és a szolidusz negyedek becslése

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
μ_A, μ_B, μ_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.; Almjashv, V.I. Likvidusz temperatures in the La₂O₃-SrO-TiO₂-ZrO₂-Fe₂O₃ system: Calculation and experiment. *Ceram. Int.* 2025, 51, 320-330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.463>
- [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] Kőrösy, G.; Roósz, A.; Mende, T. The ESTPHAD Concept: An Optimised Set of Simplified equations to Estimate the Equilibrium Likvidusz and Szolidusz Temperatures, Partition Ratio and Likvidusz Slope for Quick Access to Equilibrium Data in Solidification Software, Part I: Binary equilibrium phase diagram. *Metals* 2024, 14, 1266. <https://doi.org/10.3390/met14111266>
- [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 Kőrösy ¹, András Roósz ^{1,2,*} and Tamás Mende ¹

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

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

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