

2024. IV. SZÁM
157. ÉVFOLYAM

BKL

JÓ SZERENCSET!

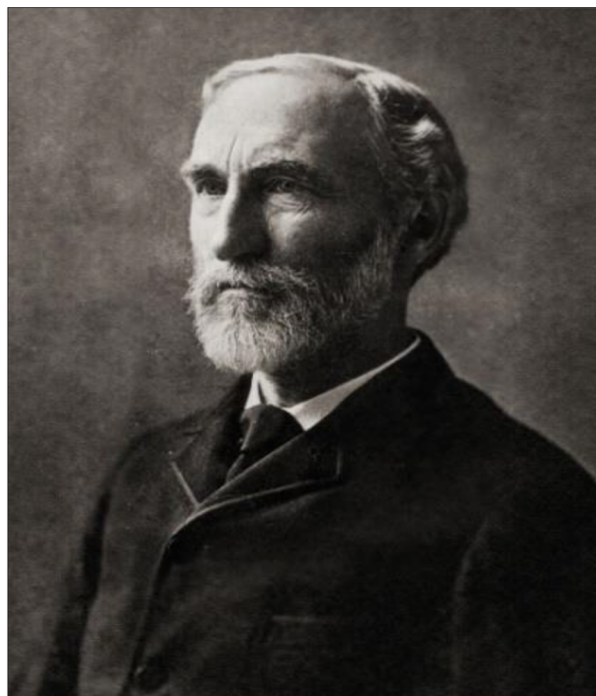


**BÁNYÁSZATI és KOHÁSZATI
LAPOK** AZ ORSZÁGOS MAGYAR BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI
EGYESÜLET LAPJA ALAPÍTOTTA PÉCH ANTAL 1868-BAN

Tisztelgés J. W. GIBBS előtt

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

(Kaptay György akadémikus írása)



A fiatal és az idősödő Gibbs arcképei

FROM THE CONTENTS

GYÖRGY KAPTAY: To the 150th anniversary of the masterpiece by J. W. Gibbs on the equilibrium of heterogeneous substances, which is based on the mechanical theory of heat published 160 years ago by R. Clausius and the concept of entropy introduced by him 2

ANDRÁS ROÓSZ, ARNOLD RÓNAFÖLDI, MÁRIA SVÉDA, ZSOLT VERES: Comparison of dynamical and empirical simulation methods of secondary dendrite arm coarsening 13

ILDIKÓ FÓRIS, GÁBOR LASSÚ, GÁBOR MUCSI, FERENC MÁDAI: Overview of the European Union Policy of Critical and Strategic Raw Materials 27

KRISTÓF IMRE BODNÁR, ANDRÁS BÁRDOS: Importance of removing oxide inclusions in modern rotor die-casting 36

MIHÁLY RÉGER, RICHÁRD HORVÁTH, ENIKŐ RÉKA FÁBIÁN, TAMÁS RÉTI: Modelling the impregnation of a pressure-tight casting 42



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

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,
sokszorosítása 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:

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 . . . 2

ROÓSZ ANDRÁS, RÓNAFÖLDI ARNOLD, SVÉDA MÁRIA,

VERES ZSOLT:

A szekunder dendritág durvulás dinamikus és empirikus
szimulációjának összehasonlítása 13

FÓRIS ILDIKÓ, LASSÚ GÁBOR, MUCSI GÁBOR, MÁDAI FERENC:

A kritikus és stratégiai nyersanyagok Európai Uniói szakpolitikai
áttekintése 27

BODNÁR KRISTÓF IMRE, BÁRDOS ANDRÁS:

Az oxidzárványok eltávolításának jelentősége a modern
rotoröntészet tématerületén 36

RÉGER MIHÁLY, HORVÁTH RICHÁRD, FÁBIÁN ENIKŐ RÉKA, RÉTI

TAMÁS:

Gáztömör öntvény impregnálásának modellezése 42

(for English titles see B2 page)

*Inzert: 3B Hungária Kft.
WEIR Minerals Sand Wash Plant*

*Címlapon: Tisztelgés J. W. Gibbs előtt
(Publikáció a 2. oldalon)*

A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával jelenik meg.

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

To the 150th anniversary of the masterpiece by J. W. Gibbs on the equilibrium of heterogeneous substances, which is based on the mechanical theory of heat published 160 years ago by R. Clausius and the concept of entropy introduced by him

KAPTAY GYÖRGY^{1,2}@

¹Miskolci Egyetem, Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolc

²HUN-REN Anyagtudományi Kutatócsoport, Miskolc

@E-mail: kaptay@hotmail.com



A cikk röviden bemutatja Josiah Willard Gibbs (1839–1903) életét, az 1875–1878 között publikált főművének lényegét és annak hatását. Ismertetésre kerül a többkomponensű, többfázisú anyagi rendszerek fázisegyensúlyának számítására kidolgozott módszere és annak kulcselemei: a moláris Gibbs-energia képlete, az egyensúly alapvető feltétele (a rendszer átlagos moláris Gibbs-energiájának minimuma), a heterogén egyensúlyok feltétele (minden egyes komponens parciális moláris Gibbs-energiája azonos kell, hogy legyen a rendszer minden fázisában), és a fázisszabály (a rendszerben maximum $C + 2$ fázis lehet egymással egyidejűleg egyensúlyban, ahol C a független komponensek (elemek) száma, a 2 pedig a két nem összetétel jellegű állapothatározóra, a nyomásra és a hőmérsékletre utal). Bemutatásra kerül, hogy Gibbs kémiai termodinamikája Clausius mechanikai termodinamikájára (és a termodinamika első két főtételére) épül, és elképzelhetetlen lenne az általa bevezetett entrópia nélkül (1865).

Említésre kerül, hogy a gyakorlati számításokhoz szükség volt Nernst 1905-ben bevezetett harmadik főtételére is, miszerint a tökéletes, egykomponensű szilárd kristályok entrópiája a nullához tart, ahogy a hőmérséklet a 0 K-hez közelít. Végül bemutatásra kerül, hogy a gyakorlati számításokhoz számítógépekre van szükség, amelyek az 1970-es években jelentek meg; a számításokhoz szükséges gyakorlati modelleket a Calphad-közösség hozta létre. A metallurgiai fejlesztések ma már elképzelhetetlenek Calphad szoftverek nélkül, melyek elméleti alapjait Gibbs rakta le, még a XIX. század második felében.

Kulcsszavak: Gibbs elméleti módszere, Clausius mechanikai termodinamikája

The article briefly presents the life of Josiah Willard Gibbs (1839–1903), the essence of his main work published between 1875–1878 and its impact. The method developed for calculating the phase equilibrium of multi-component, multi-phase material systems and its key elements are described: the molar Gibbs energy formula, the basic condition for equilibrium (minimum of the average molar Gibbs energy of the system), the condition for heterogeneous equilibria (the partial molar Gibbs energy of each component must be the same in all phases of the system), and the phase rule (the system can have a maximum of $C + 2$ phases in equilibrium with each other at the same time, where C is the number of independent components (elements) and 2 refers to the two non-compositional state parameters, pressure and temperature). It is presented that Gibbs' chemical thermodynamics is based on Clausius' mechanical thermodynamics (and the first two laws of thermodynamics) and would be unthinkable without the entropy he introduced (1865).

It is mentioned that Nernst's third law, introduced in 1905, was also needed for practical calculations, according to which the entropy of perfect, one-component solid crystals tends to zero as the temperature approaches 0 K. Finally, it is shown that practical calculations require computers, which appeared in the 1970s; the practical models needed for the calculations were created by the Calphad community. Metallurgical developments are now unimaginable without Calphad software, the theoretical foundations of which were laid by Gibbs as early as the 19th century.

Keywords: Gibbs' theoretical method, Clausius' mechanical thermodynamics

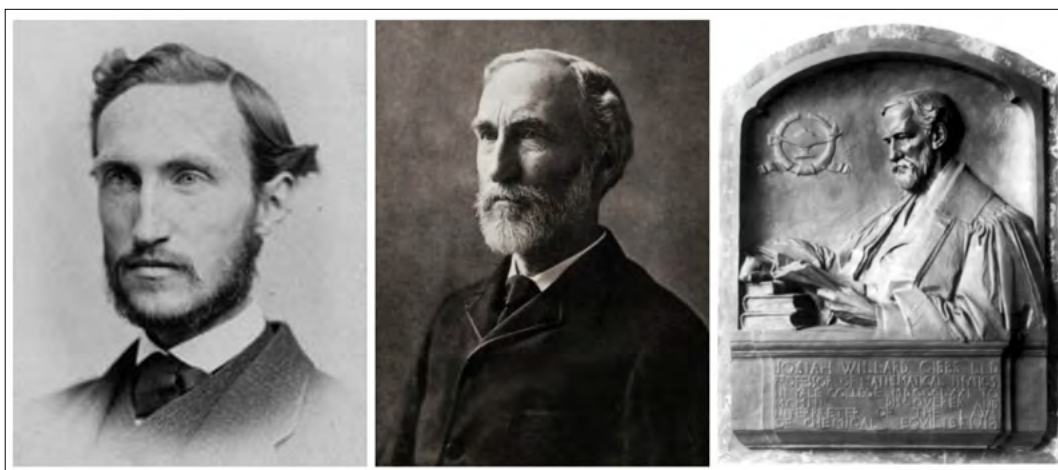
1. Bevezetés

Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903, lásd *1. ábra*) amerikai természettudós, aki pont annyi évet élt, mint a szerző eddig. Lényegében az első, világhírűvé vált amerikai kutató, ami a XIX. század tudományát uraló Európa árnyékában nem volt könnyű. Fő műve 1875 – 1878 között jelent meg két részben [1], így 2025-ben ünnepeljük megjelenésének 150. évfordulóját.

Gibbs New Haven-ben (Connecticut, USA) született szülei negyedik gyermekeként és egyetlen fiaként, ott is hunyt el és élete nagy része is New Haven-ben, illetve a Yale Egyetemen telt [2]. 1858-ban (19 évesen) szerzett BSc-fokozatot latin és matematika szakon, amelyet aztán több éven át tanított is. Beteges, gyenge fizikumú és gyenge látású fiatalember volt, ennek köszönhető, hogy az 1861–65 között dúlt amerikai polgárháború időszakát otthon és az egyetemen tölthette és élhette túl. Talán ugyanezen oknál fogva sosem nősült meg, gyermekről vagy a női nemmel ápoltt közelebbi kapcsolatáról nem tudunk. Édesapja 1861-es halála után elegendő vagyont örökölt ahhoz,

tiszteletreméltó úriember volt, aki hétköznapokon sétapálcával és nemezkalapban sétált be az egyetemre, vasárnaponként pedig ugyanebben a felszerelésben a templomba. Mivel a XIX. század közepén élt, így képzett lovas is volt és rendszerint ő hajtotta nővére hintáját New Haven utcáin. Mentés volt minden allűr-től és kivagyiságtól, ami állítólag a zseniket jellemzi.

1863-ban Gibbs kapta meg az USA-ban az első PhD-címet mérnöki tudományokban (disszertációja homlokhajtóművek elméleti számításáról szólt). Nővére kíséretében 1866–67 között Párizsban, majd 1867–69 között Heidelbergben volt tanulmányúton.³ Miután visszatért szülővárosába, a Yale-en 1871-ben nevezték ki a matematikai fizika professzorává, mely posztot egészen élete végéig betöltötte. 1871–72-ben még főleg optikát tanított, de 1873-tól kezdve elkezdett termodinamikát tanítani, mégpedig Clausius alapján [6]. Innen számítva bámulatos gyorsan fejezte be főművét [1], aminek mottója is Clausiustól származik [6]: „Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.” (a világ (belső⁴)



1. ábra. A fiatal és az idősödő Gibbs arcképei, illetve az emlékére készült bronzplakett

hogy egész életét a tudománynak szentelhesse, amire szüksége is volt, mert a Yale-en fizetés nélkül tanított egészen 1880-ig.¹ Ugyanakkor az örökölt vagyont sikeresen kezelte, mert halálakor az örökölnél többet hagyott a rokonságra.

Felnőtt élete nagy részében egyik nővére családjával élt együtt ugyanabban a szülői házban, ahol megszületett.² Egyszerű, szerény, kedves, halkszavú és

¹ Ezt követően is csak azért kapott fizetést, mert nyilvánosságra került, hogy egy másik egyetem fizetett állást ajánlott neki (a külső ajánlat 3 000 USD/év volt, a Yale 1880-tól 2 000 USD/év fizetést adott neki, amelyet Gibbs hálasan elfogadott, de ekkor már nem foglalkozott termodinamikával).

² Ez szerencsés véletlen volt, hiszen nővére férje volt az egyetemi kiadó vezetője és neki köszönhető, hogy Gibbs főműve egyáltalán megjelent nyomtatásban. A bírálatra felkért kémikusok ugyanis nem találtak benne semmi értelmezhető

kémiát, míg a matematikusok a 700 differenciálegyenletet tökéletesnek, de egyben érdektelennek is találták. Kollégái sem értették, hogy miről szólhat Gibbs cikke, de voltak annyira rendesek, hogy összedobták azt a pénzt, ami a 700 differenciálegyenlet nyomdai kiszedéséhez kellett. Néhány évtized kellett ahhoz, hogy Európa vezető kémikusai közül legyen valaki, aki felfogta ezek valódi értelmét.

³ Gibbs Heidelbergben minden bizonnyal találkozott Eötvös Loránddal, aki 1867 és 1870 között tanult ott. Nincs információ arról, hogy lettek volna egymásra bármilyen hatással, bár tudományos érdeklődésük később összefonódott. Gibbs cikkének 1878-ban publikált 2. részében, míg Eötvös 1875–1886 között foglalkozott felületi feszültséggel. Eötvös írásából azonban az látszik [3–5], hogy 1886-ban még nem ismerte Gibbs művét, pedig az hasznos lehetett volna számára.

⁴ Clausius nem szerette a „belső energia” kifejezést, helyette az „energia” kifejezést használta, azonban a modern tudományban ezt „belső energiának” nevezzük.

energiája konstans, míg entrópiája maximumra törekszik). Később e 14 szó lett a termodinamika első két főtételének alapja.

Gibbs műve elvileg megoldott „minden” problémát, ami az ő korában a vegyészeket (és a kohászokat) foglalkoztatta. Sajnos azonban ez a mű a Connecticuti Akadémia kiadványában jelent meg, lényegében a „semmi közepén”, legalábbis az akkori tudományos geopolitika szempontjából (kb. úgy, mintha ma én a Miskolci Akadémiai Bizottság egyik kiadványában jelentetnék meg egy könyv-méretű cikket azt remélve, hogy azt majd az egész világ elolvassa). Gibbs ráadásul mindezt bonyolult nyelvezettel írta meg röpké 300 oldalon, 700 differenciálegyenlettel „segítve” a megértést (Gibbs ugyebár eredetileg a tekervényes latin nyelv és a felsőbb matematika tanára volt). Összefoglalva: az akkori európai tudományos világnak kevés esélye volt akár arra, hogy a műre rátaláljon, és pláne arra, hogy meg is értse azt.

Szerencsére Gibbs serényen levelezett. Nem más, mint James Maxwell volt az, aki elsőként ismerte fel Gibbs zsenialitását, és néhány írásában propagálta is Gibbs eredményeit, de Maxwell sajnos 1879-ben elhunyt. Akkoriban Gibbs kollégái a Yale-en azzal viccelődtek egymás között, hogy „a mi Gibbsünk zseniális gondolatait eddig csak egy ember értette meg, de mára már sajnos ő is halott”. Ennek ellenére a mű híre és értelme lassan, de biztosan átszivárgott Európába. Ezen sokat segített, hogy 1891-ben Ostwald németül [7], majd 1899-ben Le Chatelier franciául is megjelentette [8], ráadásul rengeteg lábjegyzettel ellátva a fordítást, amiben magyarázni próbálták az egyébként nehezen emészthető eredeti szöveget.

Gibbs eredeti műve ma is nehezen olvasható. A mai értelemben vett részletes levezetések hiányoznak belőle, mivel azok Gibbs szerint nyilvánvalóak voltak, ezért Gibbs tulajdonképpen kinyilatkoztatott, ráadásul ezeket a kinyilatkoztatásokat főleg differenciálegyenletek formájában tette. Amikor Ostwald a német fordítást készítette, egyik levelében azt kérte Gibbstől, hogy írjon egy tömör összefoglalót a 300 oldalas műhöz. Ezt azonban Gibbs kerek perec megtagadta, hiszen szerinte a 300 oldal maga a lehető legtömörebb összefoglalás. Tanítani Gibbs tanait ma sem könnyű, pláne a miskolci kohómérnök és anyagmérnök hallgatóknak, akik jellemzően nem tökéletes felsőfokú matematikai háttérrel érkeznek a Miskolci Egyetemre. Ezért egyik „főművem” lényege az, hogy „differenciálegyenletmentesítettem” Gibbs művét [9]⁵ (tömören lásd lent). Talán nem túlzás kijelenteni, hogy Gibbs művének ma is több csodálója van, mint olvasója (e cikk szerzője egyszerre erősíti mindkét tábor).

⁵ Azt, aki nem beszéli tökéletesen a differenciálegyenletek nyelvét, pont annyira értelmetlen Gibbs tanaira a differenciálegyenletek nyelvén tanítani, mintha ugyanezt magyarul teném a külföldi hallgatóknak tartott óráimon.

A tudománytörténet imád hibákat találni nagy tudósok nagy műveiben (én is). Gibbs azonban kifog rajtu(n)k: soha nem hallottam, hogy bárki hibát talált volna Gibbs írásaiban (beleértve engem is, pedig tudományosan én főleg „ebből élek”). Konferenciákon néha fel is tűnik a mottó, miszerint „Gibbs never errs” (Gibbs sosem hibázik). Ez persze csak azt jelenti, hogy Gibbs az általa leírt dolgokban nem hibázott, de azt nem jelenti, hogy Gibbs mindent megírt volna, hiszen csak azokra a kérdésekre tudott választ adni, amelyek az ő idejében aktuálisak voltak. Ezért ez a cikksorozat úgy tiszteleg Gibbs műve előtt, hogy különböző irányokba terjeszti ki annak érvényességét.

Ebben a cikksorozatban nem akarom azzal megzavarni az Olvasót, hogy Gibbs eredeti jelölésrendszerét használom, és azzal sem, hogy Gibbs szokását követve (direkt) nem adom meg a mennyiségek mértékegységeit, „hiszen azokat úgyis mindenki tudja”. Azzal sem akarok zavart okozni, hogy Gibbs a modern moláris mennyiségek helyett egységnyi tömegekre vonatkoztatta mennyiségeit, mivel az ő idejében a molt még nem definiálták, illetve még az Avogadro-számot sem ismerték.⁶ Azzal meg pláne nem akarok zavart okozni, hogy az egyenleteket azok eredeti, differenciál alakjukban írom fel.

2. A Gibbs által megoldott alapvető elméleti feladat ismertetése

Gibbs elég sok mindennel foglalkozott 300 oldalas művében. Alapvető célja azonban az volt, hogy a mechanikai termodinamikát kémiai termodinamikává fejlessze tovább. Gibbs célja mai szavakkal élve az volt, hogy olyan általános érvényű törvényszerűségeket találjon, és azokból olyan általános érvényű módszert dolgozzon ki, amivel ki lehet számolni az anyagok egyensúlyi állapotát, ideértve a fázisegyensúlyokat, a kémiai egyensúlyokat, a határfelületi egyensúlyokat és az elektrokémiai egyensúlyokat is. A megoldás ismertetése előtt kénytelen vagyok részleteiben ismertetni a problémát, mivel sajnos már a problémát magát még a mai kutatók többsége is félreérti, nevezetesen azt, hogy miből számolunk ki mit?

Első lépésben a végtelennek tűnő anyagból először nekünk, mérnököknek szubjektíven ki kell választanunk a vizsgálni kívánt 3 dimenziós „rendszer”-t, amelynek a határa lehet valóságos (pl. egy tégely alja, fala és teteje), de lehet képzelt is. Ugyanakkor a rendszer alakja és kiterjedése másodlagos: a lényeg az, hogy a rendszer hány komponenset és milyen komponenseket tartalmaz. Első megközelítésben a komponenseket a 108, eddig felfedezett kémiai elemből

⁶ Ezt először Eötvös Lorándnak lett volna esélye publikálni 1886-ban [3] az általa leírt „Eötvös-állandó” segítségével, de sajnos ő ezt, és ezzel együtt az érte járó Nobel-díjat is elmulasztotta [4–5].

választhatjuk ki, és ezen az alapon nevezhetjük a rendszert pl. kétkomponensűnek, vagy konkrétan pl. „Al-Si-rendszernek”.

Ugyanakkor a valóságban az anyag fázisokból áll, melyekben a komponensek vannak oldva. Fázisnak nevezzük azokat a 3 dimenziós, homogén anyagdarabokat, melyek minőségét különösen belső szerkezetük és összetételük határozza meg, így beszélhetünk gáz-fázisról, illetve folyékony vagy kristályos fázisokról is. Amikor a rendszer egyensúlyát keressük, akkor lényegtelen, hogy egy fázis hány darabra van törve: pl. 1 milliárd grafitzemcse is csak $P = 1$ grafitfázist jelent (ahol $P =$ az egymással egyensúlyt tartani képes fázisok száma, az angol „phase” szóból). Az azonban fontos, hogy melyik kristályról van szó, így különbséget teszünk a térben középpontos kockarácsú kristály (mint egyik fázis), és a felületen középpontos kristály (mint másik fázis) között. Fontos az is, hogy melyik folyadékról van szó, így kémiai kötés szerint különbséget teszünk vizes oldatok, szerves (nem vízoldható) folyadékok, ionos folyadékok (sóolvadékok és salakolvadékok), illetve fémolvadékok között. Azonban minden rendszerben csak egy gázfázis (= gőzfázis) lehet, hiszen a gázatomok és gázmolekulák olyan távol vannak egymástól, hogy bármilyen atom és molekula békésen elfér egymás mellett, legalábbis addig, amíg a túltelített gőzből folyadékcsepp vagy kristály nem válik ki. Ezen az alapon a szeretlen világban kb. 300 különféle fázist különböztetünk meg. A fentiek szerint tehát egyensúlyi szempontból az anyag három hierarchikus részből áll: fázisokból (minimum egyből: $P_{\min} = 1$), melyekben a kiválasztott komponensek vannak oldva, és amely fázisok keveréke adja a rendszert, amely határesetben lehet egyfázisú is ($P = 1$).

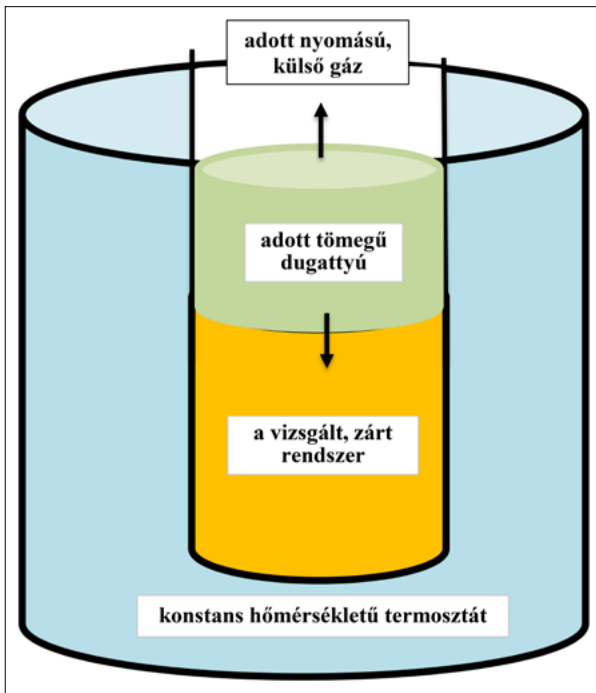
Alapvetően fontos, hogy vizsgálataink során különbséget tegyünk az állapotváltozók és az egyensúlyi állapotot jellemző mennyiségek között. Az állapotváltozók értékeit mi adjuk meg, míg az egyensúlyi állapot jellemzőinek értékei az ismeretlenek. Állapotváltozóknak nevezzük azokat a fizikai-kémiai mennyiségeket, melyek hatással vannak az anyagok egyensúlyára; hogy melyek ezek, az az emberiségnek évezredek óta tartó rengeteg megfigyelésébe telt, így például szintén évezredek vívódások árán sikerült kizárni az állapotváltozók közül az elmondott imák számát és hosszát. Ezen túl fontos kritériuma az állapotváltozóknak az, hogy értéküket a kohómérnök szabadon be tudja állítani, hiszen birtokában van azoknak a műszaki eszközöknek, melyek segítségével ezen értékeket rákényszerítheti a rendszerre. Az egyik állapotváltozó a nyomás (p , Pa); a gáznyomást kompresszor, vákuumszivattyú vagy adott tömegű dugattyú és külső légnyomás segítségével állíthatjuk be tetszésünk szerint. A másik állapotváltozó a hőmérséklet (T , K), amelynek az értékét kemencék, hűtőgé-

pek, illetve termosztát segítségével állíthatjuk be tetszésünk szerint. Ezeket nevezem én „nem összetétel jellegű állapotváltozóknak”; ugyan ilyen több is van, de e cikksorozat elején – Gibbs nyomdokain haladva – csak e kettőt tárgyalom.

Innen logikailag az következik, hogy vannak összetétel jellegű állapotváltozók is. Az összetétel megadásához először ki kell választanunk a komponensek számát (C , az angol „component” = komponens szó után), majd azok minőségét (általában i -vel jelölve, konkrétan $A-B-C$ -vel, még konkrétan a vegyjelekkel jelölve). Ezt követően meg kell adni szabadon megválasztva minden komponens tömegét (m_i , kg). Ezt elosztva az adott komponens ismert atomtömegével (M_i , kg/mol) kiszámítható a komponens anyagmennyisége (n_i , mol). Az összes komponens összegzett anyagmennyisége a rendszer anyagmennyisége (n , mol). Az adott komponens koncentrációját móltörtben mérjük (x_i , dimenziómentes), ami n_i és n hányadosa ($x_i \equiv n_i/n$). Emiatt az összes komponens móltörtjeinek az összege: $\sum_i x_i = 1$. Innen az következik, hogy csak $(C - 1)$ komponens móltörtje független állapotváltozó, hiszen az utolsó komponens móltörtje mindig kiszámítható, mint 1 mínusz a többi összege. Ezért a független állapotváltozók száma (SP , az angol „state parameter” = állapotváltozó kifejezésből): $SP = C - 1 + 2 = C + 1$ (ahol $2 =$ a két fenti nem összetétel jellegű állapotváltozó száma = nyomás és hőmérséklet). A komponensek móltörtjeit a mérnök úgy tudja rákényszeríteni a rendszerre, hogy egy inert tégelybe egy mérleg segítségével neki tetsző tömegű komponenseket mér be, majd a tégelyt lezárja úgy, hogy abból/abba komponens se ki, se be ne juthasson.

Miután az állapotváltozók mibenlétét tisztáztuk, következzenek az egyensúlyi állapotot jellemző mennyiségek, azaz azok az ismeretlenek, melyek meghatározására Gibbs a módszerét kidolgozta. Lássuk ezt egy kísérleti példán keresztül.

Ha az előző bekezdésben leírt módon előkészített inert, a komponensekkel feltöltött és lezárt tégelyen belül beállítjuk a nyomást és a hőmérsékletet, akkor a rendszeren belül az idő függvényben különböző fizikai-kémiai belső folyamatok indulnak be, mint pl. olvadás, párolgás, oldódás, precipitáció, kémiai reakció, stb.... Ezek a folyamatok lehetnek exotermek (hőtermelőek) és endotermek (hőfogyasztóka), amelyek alapesetben megváltoztatnák a rendszer hőmérsékletét; ezt kompenzáló a rendszert egy nagy termosztátba helyezük (lásd 2. ábra). Ugyanezen folyamatok során a rendszer kondenzált (szilárd és folyékony) fázisai gázkomponenseket nyelhetnek el, vagy bocsáthatnak ki magukból, amelyek alapesetben megváltoztatnák a rendszerben a nyomást; ezt kompenzáló helyeztünk a hengeres tégely tetejére egy adott tömegű, szabadon le-fel mozogni képes



2. ábra. Egy anyagegyensúlyi kísérlet megvalósításának sematikus ábrája. A zárt, inert tégely, benne a vizsgálni kívánt tömegű komponensekkel (= rendszer), körülötte egy adott hőmérsékletű termosztát (amely a hőmérsékletet kényszeríti a rendszerre), rajta egy adott tömegű és alapterületű dugattyú, amely felett adott nyomású külső gáz van (utóbbiak a nyomást kényszerítik a rendszerre)

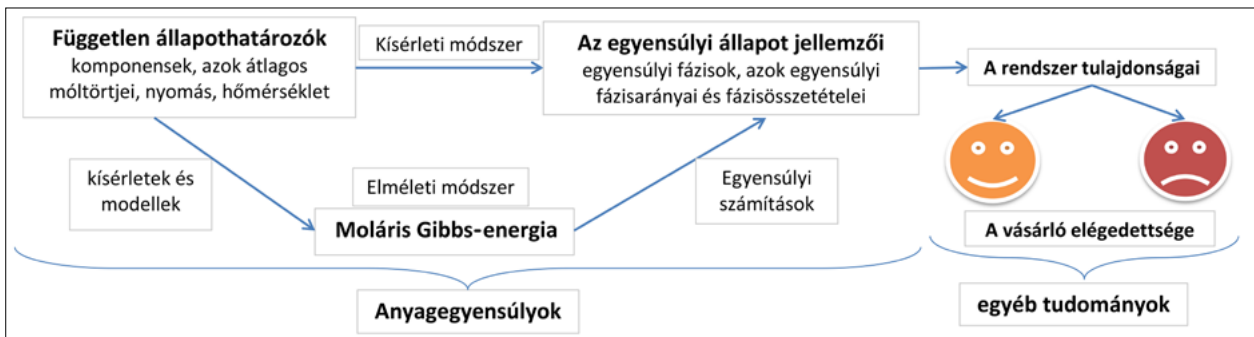
dugattyút, felette adott külső gáznyomással (lásd 2. ábra).

A belső folyamatok sebessége idővel nullára csökken, és beáll a rendszer egyensúlyi állapota. Ezt az állapotot befagyasztva és a tégely tartalmát analizálva a modern vizsgálótechnikákkal, meghatározhatjuk az egyensúlyt jellemző paraméterek értékeit: hány különböző fázisból áll a rendszer (P), melyek ezek a fázisok (általában Φ -vel jelölve, ami konkrétan lehet α - β - γ , vagy még konkrétan a fázis rövidítése, pl. „gas” = a gázfázis), milyen értékűek az egyes komponensek móltörtjei az egyes fázisokban ($x_{i(\Phi)}$, dimenziómentes) és milyen értékűek az egyes fázisok fázisarányai (y_{Φ} , dimenziómentes). Az utóbbi mennyiségek defini-

ciói: $x_{i(\Phi)} \equiv n_{i(\Phi)}/n_{(\Phi)}$ és $y_{\Phi} \equiv n_{(\Phi)}/n$, ahol $n_{i(\Phi)}$ (mol) az i komponens oldott anyagmennyisége a Φ fázisban és $n_{(\Phi)}$ (mol) a Φ fázis anyagmennyisége, ami az összes $n_{i(\Phi)}$ összege az összes komponensre egy fázison belül. A fentiekhez hasonlóan nem minden $x_{i(\Phi)}$ és nem minden y_{Φ} független egymástól. Mivel $\sum_i x_{i(\Phi)} = 1$, ezért $P \cdot (C - 1)$ móltört ismeretlenünk van, míg mivel $\sum_{\Phi} y_{\Phi} = 1$, ezért $(P - 1)$ fázisarány ismeretlenünk van. Így a fázisegyensúly beállta után összesen $(P \cdot C - 1)$ független ismeretlenünk van, melyek értékeit az egyensúlyi rendszer vizsgálatával lehet meghatározni.

Így kapjuk meg a 3. ábrát, amely az állapotváltozók (bal felső sarok) és az egyensúlyi állapot jellemzői (középen felül) közötti logikai kapcsolatot adja meg. Az ábrán látszik az, hogy a fent részletezett kísérleti módszer alkalmas arra, hogy a mérnök által szabadon kiválasztott állapotváltozók függvényében az egyensúlyi állapot jellemzőit meghatározzuk, melyek értékei az állapotváltozókon túl a természettörvényektől is függenek. Utóbbira a mérnöknek már nincs hatása, maximum megismerheti és okosan használhatja azokat céljai érdekében. Ezek a mérnöki célok logikusan az ismeretlenek tervezett értékeit jelentik, azaz a kohómérnök célul tűzheti ki azt, hogy adott fázisokból álló anyagot akar gyártani, adott értékű fázisarányokkal és fázisösszetételekkel, aztán ez vagy sikerül neki, vagy nem.

A 3. ábra jobb felső sarkában látjuk azt is, hogy az egyensúlyi rendszer tulajdonságait az egyensúlyi állapot jellemzői (és részben a fázisok morfológiája) határozzák meg. A vásárló ugyanis nem anyagot vesz fázisokkal és komponensekkel (mivel e szakkifejezések jelentésével nincs is tisztában), hanem tulajdonságokat vásárol („szeretnék venni egy olyan selymes fehér izét piros és kevésbé kemény pántlikával”). Ezért a vásárló elégedettsége (vagy elégedetlensége) attól függ, hogy a vásárolt anyag tulajdonságai mennyire felelnek meg ködös elképzeléseinek. Az, hogy az egyensúlyi állapot jellemzői és a tulajdonságok között milyen kapcsolat van, illetve, hogy hogyan tehető egyéb módszerekkel is egy vásárló elégedettebbé, más tudományágak témakörébe tartozik.



3. ábra. Az anyagegyensúlyok tudományág két módszere (kísérleti és elméleti), a rendszer tulajdonságai és a vásárló elégedettsége vagy elégedetlensége

A 3. ábrával kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a rendszerben lejátszódó belső folyamatok időben aszimptotikusan közelítik a rendszert az egyensúlyi állapot felé, azaz a belső folyamatok sebessége azok vége felé erősen lelassul. Mivel az idő pénz, ezért a valós ipari gyártás során a folyamatokat sosem viszik el az egyensúlyi állapotig, hanem azokat egy optimálisnak vélt időpillanatban félbeszakítják. Ezért a valóságban nem az egyensúlyi, hanem az éppen aktuális állapot jellemzői határozzák meg a végtermék tulajdonságait. Az aktuális állapot jellemzői azonban mindig a kiindulási és az egyensúlyi állapotok között van félúton. Mivel a kiindulási állapotot a mérnök dönti el, az egyensúlyi állapotot pedig ennek is függvényében a természettörvények, a köztes állapot kísérleti módszerekkel megismerhető. Az első feladat mindig az időfüggetlen egyensúlyi állapot megismerése a kémiai termodinamika módszereivel (lásd e cikket), míg a második feladat az időfüggő köztes állapotok megismerése a kémiai kinetika eszközeivel.

Fontos megjegyezni, hogy az egyensúlyi (és nem egyensúlyi, sőt a kiindulási) fázisarányokat és fázisösszetételeket az ún. anyagmérleg-egyenletek kötik össze:

$$x_i = \sum_{\Phi} y_{\Phi} \cdot x_{i(\Phi)}. \quad (1)$$

Az anyagmérleg-egyenlet az anyagmegmaradás törvényének matematikai leírása. Ennek jelentése: az adott komponens átlagos móltörtje a rendszerben megegyezik a rendszerben lévő fázisokban oldott azonos komponensek átlagos móltörtjeivel, ahol az átlagot a fázisarányok szerint súlyozzuk. Ilyen egyenlet minden komponensre felírható, de ezek az egyenletek a C komponens közül csak $(C - 1)$ komponensre függetlenek, hiszen az utolsó komponensre felírt (1) egyenlet már nem tartalmaz új információt a fent már bemutatott $\sum_i x_{i(\Phi)} = 1$, $\sum_i x_i = 1$ és $\sum_{\Phi} y_{\Phi} = 1$ képletek érvényessége miatt.

Fent úgy találtuk, hogy $(P \cdot C - 1)$ független ismeretlenünk van, melyek értékei a $(C - 1)$ független anyagmérleg egyenletből csak akkor határozhatóak

meg, ha $P = 1$. Ebben az esetben azonban nincs is szükség az (1) egyenletre, hiszen ekkor minden számítás nélkül is nyilvánvaló, hogy az egyetlen fázisra az $y_{\alpha} = 1$, és az $x_{i(\alpha)} = x_i$ egyensúlyi értékek érvényesek. Következésképpen az (1) anyagmérleg egyenletek többfázisú rendszerben nem elegendőek ahhoz, hogy a 3. ábrán jelölt elméleti úton is meg tudjuk határozni az egyensúlyi állapotot jellemző paraméterek értékeit. Erről a módszerről szól a következő fejezet.

Ezt megelőzően azonban teszek még egy megjegyzést a 3. ábrával kapcsolatban. A belső folyamatok általában könnyen és gyorsan vezetnek egyensúlyra nagy hőmérsékleten, de alacsonyabb hőmérsékleteken kevésbé. Ráadásul az egyensúly beálltát még nagy hőmérsékleten is akadályozhatják-llassíthatják kinetikai okok, mint pl. a természetes oxidhártya jelenléte az alumíniumötvözetek felületén, ami lelassítja ezen ötvözetek kölcsönhatását a környezettel (ennek köszönhető azok korrózióállósága). Az tehát, hogy „látványosan sokáig nem történik semmi”, még nem feltétlenül jelenti az egyensúly beálltát. Arról, hogy valóban elértük az egyensúlyi állapotot, csak úgy győződhetünk meg, ha különböző kiindulási fázisokból álló, de azonos komponens-átlagösszetételű rendszerek jutnak el ugyanabba az állapotba. A rendszerbe a komponenseket ugyanis a mérnök nem atomonként rakja be, hanem fázisok formájában, ezek a kiindulási fázisok azonban egyáltalán nem biztos, hogy egyben az egyensúlyi fázisok is. Tegyük fel, hogy a 85,5 mol% Fe + 10 mol% H + 4,5 mol% C (=100 mol%) átlagos összetételű rendszer egyensúlyi állapotát keressük a nyomás és a hőmérséklet függvényében. Az 1. táblázat két példát ad meg a kiindulási fázisok kiválasztására, ideértve e fázisok kiindulási fázisarányait és összetételeit is. Kiindulhatunk pl. Fe-C + hidrogén-gáz keverékből, vagy grafit + metángáz + tiszta vas keverékből is, és a kiindulási fázisösszetételek és fázisarányok megfelelő beállításával eljuthatunk ugyanahhoz az átlagos komponens-összetételhez, amelyet egyébként szintén a fenti (1) egyenlettel számíthatunk ki.

1. táblázat. Két példa a kiindulási fáziskombinációk különböző kiválasztására, melyek azonos komponens-átlagösszetételre (x_i) vezetnek

Példa	Kiindulási fázisok	$y_{\Phi, kiind.}$	i	$x_{i(\Phi), kiind.}$	i	x_i
1	bcc (Fe-C)	0,900	Fe	0,950	Fe	0,855
			C	0,050	C	0,045
	gas (H ₂)	0,100	H	1,000	H	0,100
2	gra (C)	0,020	C	1,000	Fe	0,855
	gas (CH ₄)	0,125	H	0,800	C	0,045
			C	0,200	H	0,100
	bcc (Fe)	0,855	Fe	1,000		
Összesen		1,000		1,000		1,000

3. Gibbs elméleti módszerének lényege differenciálegyenletek nélkül

Gibbs első körben alkotott egy új komplex mennyiséget, amelyet mi „moláris Gibbs-energiának” nevezünk (Gibbs nyilván nem így hívta). Mivel fent tisztáztuk, hogy az anyag három hierarchikus szintből áll (rendszer–fázis–komponens), nyilván mindhárom szintnek van saját moláris Gibbs-energiája. A rendszer átlagos moláris Gibbs-energiája (J/mol rendszer) a teljes rendszert jellemzi, jele G_m . Gibbs kiterjesztette Newton tanait arról, hogy testek energiaminimumra törekszenek (azaz spontán a Föld tömegközéppontja felé esnek), és azt állította, hogy az anyagok fázisegyensúlyai, kémiai egyensúlyai és elektrokémiai egyensúlyai annak az állapotnak felelnek meg, amikor az anyagi rendszer moláris Gibbs-energiája minimális:

$$G_m \rightarrow \min. \quad (2)$$

A (2) egyenlet persze csak akkor hasznos, ha össze tudjuk azt kötni az állapothatározókkal (lásd lent). A (2) egyenlet nyilván nem a lefelé zuhanó téglerekre vonatkozik, hanem a nagyszámú atomot tartalmazó fázisok anyagi egyensúlyára egy álló tégleryben. Mivel a rendszer általában fázisok keveréke, így a rendszer átlagos moláris Gibbs-energiája az azt alkotó fázisok integrális moláris Gibb-energiáinak ($G_{m,\Phi}$, J/mol fázis) súlyozott átlagával lesz egyenlő, ahol a súlyozást a fázisarányokkal végezzük:

$$G_m = \sum_{\Phi} y_{\Phi} \cdot G_{m,\Phi}. \quad (3)$$

Hasonló módon, mivel a fázisok komponensekből állnak, azok integrális moláris Gibbs-energiája az őket alkotó komponensek parciális moláris Gibbs-energiáinak (J/mol komponens a fázisban) súlyozott átlagával egyenlő, ahol a súlyozást a komponensek fázisokban érvényes móltörtjeivel végezzük:

$$G_{m,\Phi} = \sum_i x_{i(\Phi)} \cdot G_{m,i(\Phi)}. \quad (4)$$

Tehát a zavar elkerülése érdekében a háromfajta moláris Gibbs-energia három jelzöt kapott: „átlagos” a rendszerre, „integrális” a fázisra és „parciális” a fázisban oldott komponensre. Mint látjuk, a két utóbbi jelző az integrális és parciális differenciálegyenletek jelzőire hasonlít, de ne essünk kétségbe, mert ilyeneket itt nem írunk (Gibbs persze írt). Innen következik, hogy ha ismerjük minden komponens parciális moláris Gibbs-energiáit minden fázisban a hőmérséklet, nyomás és a fázisösszetétel függvényében (azaz, ha ismertek a $G_{m,i(\Phi)} = f(T, p, x_{i(\Phi)})$ függvények), akkor a (3)–(4) egyenletekkel innen kiszámíthatóak a fázisok integrális és a rendszer átlagos moláris Gibbs-energiái. Tételizzük fel, hogy ezek a függvények ismertek. Ezek egyébként mérésekkel és/vagy modellezéssel határozhatóak meg. Megjegyzem még,

hogy az irodalomban elterjedten használják $G_{m,\Phi}$ -re a „kémiai potenciál” megnevezést, de én nem szeretem ugyanazt a mennyiséget (moláris Gibbs-energia) teljesen más nevekkel nevezni csak azért, mert annak három fajtája van; ehelyett a fenti jelzőkkel különböztetem meg a háromfajta moláris Gibbs-energiát.

Az egyfázisú rendszerek egyensúlyának megállapításához elegendő a (2) egyenlet használata, hiszen elegendő összehasonlítani az összes szóba jöhető fázis integrális moláris Gibbs-energiáját adott állapotváltozó értékek ($T, p, x_{i(\Phi)}$) mellett; közülük az egyensúlyi fázis az lesz, amelyik a legalacsonyabb (legnegatívabb) $G_{m,\Phi}$ értékkel rendelkezik adott ($T, p, x_{i(\Phi)}$) mellett. Ha azonban a rendszerben több fázis van jelen, akkor az egyensúlyi fázisösszetételek meghatározásához újabb egyenletekre van szükség. Gibbs másik zseniális felismerése az volt, hogy ha az α és β fázisok egymással egyensúlyban vannak, akkor minden i komponensükre külön-külön teljesülnie kell a következő egyenlőségnek:

$$G_{m,i(\alpha)} = G_{m,i(\beta)}. \quad (5)$$

Az (5) egyenlőség érvényessége belátható, ha feltételezzük, hogy $G_{m,i(\alpha)} > G_{m,i(\beta)}$, és ha magunkévá tesszük Lewis gondolatát, miszerint a $G_{m,i(\alpha)}$ jelentése az, hogy milyen hevesen (milyen moláris Gibbs-energiával) menekül kifelé az i komponens az α fázisból. Tegyük fel, hogy az α és β fázisok határfelületének mindkét oldalán van valamennyi az i komponensből. Ha $G_{m,i(\alpha)} > G_{m,i(\beta)}$, akkor az i komponens hevesebben menekül az α fázisból a β fázisba, mint fordítva. Emiatt tehát valamennyi i komponens átdiffundál a határfelületen az α fázisból a β fázisba, emiatt megváltozik a fázisok fázisaránya és fázisösszetétele. Ez a folyamat egészen addig tart, amíg nem áll be az (5) egyenlőség. Ekkor ugyanis beáll az egyensúly, hiszen kiderül, hogy a szomszéd kertje is ugyanolyan zöld, mint a miénk, ezért az i komponensnek felesleges ide-oda rohangálnia, hiszen itt és ott is ugyanúgy érzi magát. Ez persze nem jelenti azt, hogy az (5) egyenlőség esetén leáll a komponensek véletlenszerű hőmozgása. Ha a hőmérséklet 0 K feletti, akkor ez a hőmozgás folytatódik, és az atomok ész nélkül rohangálnak jobbról balra és fázisról fázisra, de nagyszámú atom esetén ezek a mozgások kiegyenlítik egymást, és makroszkopikusan szemlélve a dolgokat időben már nem változnak se a fázisarányok, se a fázisösszetételek, azaz beáll a fázisegyensúly. Ez persze csak azért lehetséges, mert ugyanazon komponens egyedi atomjait nem tudjuk megkülönböztetni egymástól. Az egyensúly esetén tehát nem azt állítjuk, hogy adott konkrét atomok hol helyezkednek el, hanem azt, hogy az adott komponensnek mennyi az egyensúlyi móltörtje az adott fázisban, és az adott fázisnak mennyi az egyensúlyi fázisaránya a rendszerben. Vegyük észre,

hogy az atomi mozgások pikoszekundum skálán tudnak átmeneti változásokat okozni, de a mi mintavételezésünk és mérés technikánk a kiloszekundum skálán van, és itt már a pikoszekundumos változások statisztikailag kiegyenlítődnek.

Ha az (5) egyenlőség egyensúlyban érvényes minden egyensúlyi fázis között, akkor definiálható az adott komponens parciális moláris Gibbs-energiája is a rendszerben ($G_{m,i}$, J/mol komponens a rendszerben), és érvényes lesz a következő egyenlet is:

$$G_{m,i} = G_{m,i(\alpha)} = G_{m,i(\beta)} = \dots \quad (6)$$

Ezek szerint három mennyiségnek kell azonosnak lennie egy rendszer minden fázisában és azok minden pontjában ahhoz, hogy a rendszer egyensúlyban legyen: a) a nyomás azonossága biztosítja a mechanikai egyensúlyt, b) a hőmérséklet azonossága biztosítja a termikus egyensúlyt és c) minden egyes komponens parciális moláris Gibbs-energiájának azonossága biztosítja a fázisegyensúlyt. Tehát a rendszer egyensúlyához ($C + 2$) mennyiségnek kell azonosnak lennie az adott rendszer minden pontjában.

Ha P fázis tart egymással egyensúlyt, melyek mindegyikében C komponens van oldva, akkor $EQ = C \cdot (P - 1)$ db az (5)-re hasonlító független egyenletünk van, mivel ilyen egyenlet egymástól függetlenül minden komponensre és majdnem minden fázisra felírható. De az utolsó fázisra már nem, hiszen ha az α fázis egyensúlyban van a β fázissal, és az α fázis egyidejűleg egyensúlyban van a γ fázissal is, akkor nyilvánvaló, hogy a β fázis is egyensúlyban van a γ fázissal (azaz az erről szóló egyenlet már nem független a többitől). Ehhez a $C \cdot (P - 1)$ egyenletszámhoz most adjuk hozzá a $(C - 1)$ db (1) típusú anyagmérleg-egyenletet, így összesen $C \cdot P - 1$ egyenletet kapunk. Csodák csodája (illetve éljen Gibbs!!!), ezen egyenletek száma megegyezik az y_Φ és $x_{i(\Phi)}$ ismeretlenek számával (lásd fent). Következésképpen az ismeretlenek értékei minden fáziskombinációra meghatározhatóak. Ez a kijelentés azonban csak félig igaz az $x_{i(\Phi)}$ ismeretlenekre, mivel ezeket mind az (1), mind az (5) egyenlet tartalmazza. Azonban az (5) egyenlet nem tartalmazza y_Φ -t, ezért y_Φ egyensúlyi értéke csak az (1) egyenletből határozható meg, az (5) egyenletből nem. Márpedig csak $(C - 1)$ db (1) típusú egyenletünk van, amelyből tehát összesen $(P - 1)$ db y_Φ ismeretlen kéne meghatározni. Ekkor két eset van:

- ha $P \leq C$, akkor minden y_Φ és $x_{i(\Phi)}$ ismeretlen értéke meghatározható,
- ha $P > C$, akkor csak az összes $x_{i(\Phi)}$ ismeretlen értékei és C db y_Φ ismeretlen határozható meg, de $(P - C)$ db y_Φ ismeretlen értéke nem meghatározható; most az Olvasó gondolhatja, hogy ez az elmélet hibája, de nem: ekkor ugyanis a Természet ad a kohómérnöknek $(P - C)$ szabadságfokot, azaz a mérnök pl. hűtéssel-fűtéssel és egyéb módszerek-

kel szabadon beállíthatja $(P - C)$ db y_Φ fázisarány értékét.

Lássuk például a $C = 1$, $P = 2$ esetet, amely pl. egy egykomponensű anyag olvadását jelenti! Ekkor $(P - C) = 2 - 1 = 1$ db fázisarányérték a mérnök által szabadon beállítható fűtéssel-hűtéssel. Ha például alulról közelítjük meg az olvadáspontot, akkor a folyadék fázisaránya zérus (a szilárdé pedig 1) akkor, amikor elérjük az olvadáspontot. Ha további hőt közlünk a rendszerrel, a hőmérséklet addig nem változik, amíg az összes szilárd anyag át nem alakul folyadékká. Ebben a hőközlési intervallumban a közölt hő függvényében a mérnök szabadon beállíthatja pl. a 0,3-as folyadék fázisarányértéket, ahonnan a fenti $\Sigma_\Phi y_\Phi = 1$ egyenlet értelmében következik a 0,7-es szilárd fázisarány is.

Most lássuk, hogy milyen algoritmussal számítjuk ki a valóságban a fázisegyensúlyokat? Először válaszszuk ki a bennünket érdeklő C komponent! E komponensekhez eddigi minden lexikális tudásunkat bevetve válasszuk ki azokat a fázisokat, amelyek elképzelhető, hogy stabilak lesznek e komponensek bármilyen kombinációjában (vigyázat: ha ekkor nemtörődöm módon mind a 300 szervesetlen fázist kiválasztjuk, akkor a számítás fájdalmasan sokáig fog tartani és fájdalmasan sok kiindulási adatot követel). Ezt követően a rendelkezésre álló adatbankokból gyűjtsük össze a $G_{m,i(\Phi)} = f(T, p, x_{i(\Phi)})$ függvényeket minden komponensre és minden fázisra (ha ezek nem állnak rendelkezésre, akkor méréssel és/vagy modellezéssel meg kell ezeket határozni)! Ezt követően írjunk egy listát minden lehetséges fáziskombinációról, melyek maximális száma $2^P - 1$. Példaként 3 lehetséges fázis esetén (α, β, γ) hét ilyen fáziskombináció lehetséges ($2^3 - 1 = 7$): három egyfázisú: (α), vagy (β) vagy (γ), három kétfázisú ($\alpha + \beta$) vagy ($\alpha + \gamma$) vagy ($\beta + \gamma$) és egy háromfázisú ($\alpha + \beta + \gamma$). Az előző képlet miatt a fáziskombinációk száma erősen nő a fázisok számával, pl. 300 lehetséges fázis esetén azok száma már 2×10^{90} , amihez már szuperszámítógépre van szükség.

Ezt követően egy adott számítási ciklusban adjuk meg a bennünket érdeklő, fent definiált $(C + 1)$ független állapotváltozó értékét! A cél az, hogy ezen állapotváltozók értékei mellett minden lehetséges fáziskombinációra határozzuk meg az egyensúlyi állapotot az (1), (5) egyenletek segítségével, és a hozzá tartozó G_m értéket a (3)–(4) egyenletek segítségével. Végül a fáziskombinációk közül a (2) egyenlet értelmében találjuk meg azt, ami a rendszer minimális átlagos moláris Gibbs-energiájához tartozik: ez lesz a rendszer egyensúlyi állapota.

Ezt követően (opcionálisan) valamilyen bennünket érdeklő kísérlet/terv alapján változtassuk a fenti $(C + 1)$ független állapotváltozó értékeket, és ezek

függvényében határozzuk meg a rendszer egyensúlyi állapotát! Ezeket az értékeket úgynevezett egyensúlyi fázisdiagramokba is gyűjthetjük, melyek tengelyei mentén a független állapotváltozók vannak felmérve, és melyekről ezek függvényében leolvashatóak az egyensúlyi állapotot jellemző mennyiségek az 1. ábrával összhangban: hány fázis van egyensúlyban, melyek ezek, mennyi az ϕ fázisarányuk és milyen a komponens-összetételük?

Mint fent láttuk, a lehetséges fázisok számának növelésével örült ütemben nő a fáziskombinációk száma és ezzel együtt az egyensúlyi számítás időigénye. Ez elvileg csökkenthető akkor, ha találunk egy olyan összefüggést, amely maximalizálja az egymással egyensúlyt tartani képes fázisok számát (P_{\max}). Természetesen Gibbs volt az, aki főművében ezt az egyenletet is publikálta:

$$P_{\max} = C + 2. \quad (7)$$

Sőt, Gibbs bevezette a „variancia” fogalmát is, amelyet ma „szabadságfoknak” nevezünk (jele F az angol „freedom” = „szabadság” után). A szabadságfok a legegyszerűbb definíció szerint azon független állapotváltozók száma, melyek értékei bizonyos határok között a mérnök által szabadon változtathatóak anélkül, hogy az egyensúlyi fázisok számában vagy azok minőségében változás állna be. Gibbs azt is megmutatta, hogy a szabadságfok a maximális, és az éppen aktuális fázisszámok különbségéből következik:

$$F = P_{\max} - P. \quad (8)$$

Behelyettesítve a (7) egyenletet a (8) egyenletbe:

$$F = C + 2 - P. \quad (9)$$

Most helyettesítsük be a $P = P_{\max}$ egyenlőséget a (7) egyenletből a (9) egyenletbe. Ekkor eredményül $F = 0$ értéket kapunk, tehát nincs egyetlen szabadon választható értékű állapotváltozó sem (azaz, az összes értékét a természettörvények határozzák meg) akkor, ha azt akarjuk, hogy maximális számú fázis legyen egymással egyensúlyban. Persze ha megelégszünk kevesebb fázis egyensúlyával is, akkor F db állapotváltozó értéke szabadon beállítható általunk, és csak a maradék $C + 2 - P - F$ állapotváltozó értékét határozzák meg a természettörvények. Ha pl. $C = 1$ és $P = 1$, akkor $F = 1 + 2 - 1 = 2$, azaz mindkét állapotváltozó (hőmérséklet és nyomás) értéke egy bizonyos intervallumban szabadon választható meg, és $1 + 2 - 1 - 2 = 0$ állapotváltozó értékét írják elő a természettörvények.

A (9) egyenlet a fázisegyensúlyok interpretációja során, míg a (7) egyenlet a fázisdiagramok számítása során hasznos. Tegyük fel, hogy egy kétkomponensű rendszert vizsgálunk, azaz $C = 2$! Ekkor a (7) egyenletből: $P_{\max} = 4$. Tegyük fel, hogy 12 lehetséges fázist választottunk ki. Ekkor a fázisszabály figyelembevételével

tele nélkül 4095 fáziskombinációt kell kiszámolnunk, de a fázisszabály figyelembevételével csak 793-at, ami lényegesen könnyebb. Ráadásul a 793 fáziskombináció között maximum 4 fázist tartalmazó kombinációk vannak, azaz ekkor csak 3 db (5) típusú nemlineáris egyenletet kell párhuzamosan megoldanunk. Ezzel szemben a 4095 fáziskombináció között van 12 egyensúlyi fázist tartalmazó is, amihez 11 db (5) típusú nemlineáris egyenletet kell megoldani, ami már a számítógépek számára is kihívást jelent.

Lássuk a (7)–(9) egyenletek modern levezetését!⁷ Ehhez először határozzuk meg, hogy hány független paramétert tartalmaznak a $G_{m,i(\phi)} = f(T, P, x_{i(\phi)})$ függvények, melyek segítségével az (5) típusú egyenletekből a fázisegyensúly meghatározható: $PAR = 2 + P \cdot (C - 1)!$ Most emlékezzünk vissza arra, hogy fent $EQ = C \cdot (P - 1)$ db független, (5) típusú egyenletet találtunk, melyek a fázisok egyensúlyát garantálják. Tegyük fel, hogy a fázisok száma maximális! Ekkor (lásd fent) minden állapotváltozó értékét a természettörvények határozzák meg (azaz $F = 0$), és ezért minden PAR paraméter ismeretlen lesz. Ekkor a feladatnak akkor lesz megoldása, ha $PAR = EQ$. Behelyettesítve ide a fenti egyenleteket:

$$C \cdot (P_{\max} - 1) = 2 + P_{\max} \cdot (C - 1), \quad (10)$$

ahol a P értékeket a fenti feltétel miatt P_{\max} mennyiségekre cseréltem⁸. Ha megoldjuk a (10) egyenletet P_{\max} -ra, akkor a Gibbs-féle (7) egyenletet kapjuk vissza, amit persze Gibbs csak deklarált. Mindenesetre engem ez a levezetés meggyőz arról, hogy Gibbsnek megint igaza volt.

4. A moláris Gibbs-energia összetevői

Az előző fejezetben írtak mit sem érnek, ha nem ismerjük azokat az egyenleteket, melyekkel a moláris Gibbs-energiák értékeit tudjuk kiszámolni a hőmérséklet, a nyomás és az összetétel függvényében. Ilyen egyenlet eddig ebben a cikkben nem szerepelt. Azért nem, mert engem „kicsit” idegesít, hogy a kémiai termodinamika ismertetését általában nem a kémiai termodinamikával, hanem a mechanikai termodinamikával indítják. Ez még akkor is zavaró, ha történelmileg a mechanikai termodinamika volt először. Ez azért van, mert gőzgépek előbb lettek, mint a vegyipar, ezért sürgősebb (és egyszerűbb is) volt először

⁷ A (7)–(9) egyenleteket Gibbs nem számozta meg, mert nem tartotta ezeket fontosnak, és azok egyébként se differenciálegyenletek.

⁸ Az eredeti $EQ = C \cdot (P - 1)$ és $PAR = 2 + P \cdot (C - 1)$ egyenletek függetlenek egymástól, itt P egy változó. Ha azonban e két kifejezést egyenlővé tesszük, akkor egy új feltételt kényszerítünk a rendszerre és ezért az egyik változót be kell áldoznunk, azaz értéke már nem lehet szabad, hiszen az ϕ értéke biztosítja az új egyenlőség érvényességét. Ezért (is) változtattuk P -t a (10) egyenletben P_{\max} -ra.

a gőzgépeket megérteni és csak utána a vegyipart és a metallurgiát (utóbbi persze minden nem kőkorszaki civilizáció alapja, de évezredekig empirikusan működött, ha nem is túl hatékonyan). Itt jön be a képbe Rudolf Clausius 1865-os műve [6], amely feltette az i -re a pontot a mechanikai termodinamikában, továbbfejlesztve az addigi eredményeket főleg Sadi Carnot, Robert Mayer, James Joule, Hermann Helmholtz és William Thomson (Sir Kelvin) által. Ha nem lett volna Clausius, a mechanikai termodinamika nyomán a moláris Gibbs-energia képlete a kémiai termodinamikában a következő lett volna:

$$G_m \equiv U_m + p \cdot V_m = H_m, \quad (11)$$

ahol G_m (J) a moláris Gibbs-energia, U_m (J) a moláris abszolút belső energia, V_m (m³) a moláris térfogat, H_m (J) a moláris entalpia, amely lényegében 1 mol anyag hőtartalma. Ha a nyomás 100 bar alatti, akkor a szilárd és folyékony fázisokra: $U_m \cong H_m$. Az már ismert volt, hogy ha egy szilárd fázist melegítünk (azaz növeljük a belső energiáját és a hőtartalmát), akkor az idővel megolvad, tehát egy adott komponens folyékony állapotban nyilván nagyobb moláris belső energiával és nagyobb moláris entalpiával bír, mint ugyanaz a komponens szilárd fázisban (és ezt ma is így tudjuk). Az pedig Newton óta ismert volt, hogy a természet energiaminimumra törekszik. Ha ezt az utóbbi két mondatot összekapcsoljuk a (11) egyenlettel, akkor teljesen érthetetlen, hogy miért olvadnak meg az anyagok, hiszen olvadásuk során nő a moláris Gibbs-energiájuk, ellentmondva az energiaminimumra való törekvés elvének.

Ugyan nem ez volt Clausius célja (hanem a gőzgépek működésének megértése), de az általa bevezetett entrópia fogalma ezt az ellentmondást is feloldotta. Clausius volt annyira bátor, hogy feltételezte, hogy létezik egy általa entrópiának elnevezett mennyiség, ami az anyag rendezetlenségének mértéke, és értéke csak nőhet a természetes folyamatokban (1865). Bátorság ehhez azért kellett, mert az entrópia nemcsak 1865-ben, hanem még 2024-ben is mérhetetlen mennyiség, tehát pusztán a fantázia szüleménye. Clausius egyenlete moláris alakban [6]:

$$dH_m = T \cdot dS_m, \quad (12)$$

ahol S_m (J/molK) a moláris entrópia. A (12) egyenletnek köszönhetően 10 évvel később Gibbs már a következőképpen definiálhatta a kémiai termodinamika alapegyenletét, amit ma moláris Gibbs-energiának nevezünk [1]:

$$G_m \equiv U_m + p \cdot V_m - T \cdot S_m = H_m - T \cdot S_m. \quad (13)$$

Az nyilvánvaló, hogy a szilárd kristályoknál rendezetlenebb folyadékoknak nagyobb az entrópiájuk, mint az azonos összetételű szilárd társaiké. Tehát egy

anyag olvadását egyrészt a moláris entalpia növekedése, másrészt a moláris entrópia növekedése kíséri. Így az olvadást kísérő moláris Gibbs-energia előjele a (13) egyenlet jobb oldala szerint a hőmérséklettől függ. Alacsony hőmérsékleten (az olvadáspont alatt) ez az érték pozitív lesz (tehát a szilárd fázis stabil marad), míg magas hőmérsékleten (az olvadáspont felett) ez az érték negatív (tehát a folyékony fázis válik stabillá), míg az olvadásponton ez az érték zérus, tehát a természet nem képes eldönteni, hogy a szilárd, vagy a folyékony fázist preferálja-e, ezért e két fázis egyensúlyban egymás mellett létezik. Pont úgy, ahogy a kísérletek ezt mutatták. Azt sosem fogjuk megtudni, hogy Gibbs magától (Clausius 1865-ös cikke nélkül) rájött volna-e arra, hogy a (11) egyenlet helyett a (13) egyenlet a helyes. Az viszont szinte biztos, hogy a (11) egyenletet alapul véve nem publikálta volna főművét, mivel a (11) egyenlet alkalmatlan a fázisegyensúlyok, a kémiai egyensúlyok és az elektrokémiai egyensúlyok kezelésére. Ennek tudatában érthető, hogy miért választotta Gibbs műve mottójaként Clausius konklúzióját. És az is érthető, hogy miért szentelt egy külön cikket Clausius munkásságának [10].

A (13) egyenlet két fő modellmennyiségének (H_m és S_m) hőmérsékletfüggését a hőkapacitáson keresztül lehetett számítani. Azonban külön problémát okozott e két mennyiség 0 K-re vonatkozó értékének meghatározása. A moláris entalpia esetében formális megoldás született: legyen annak értéke nullával egyenlő minden elemre annak stabil fázisában standard hőmérsékleten (298,15 K) és standard nyomáson (1 bar)! Ezt azért lehetett megtenni, mert a folyamatok vizsgálatához csak G_m (és H_m) változásának számítására volt szükség, ezért ez a peremfeltétel kiesett a számításokból. Ugyanezt azonban már nem lehetett megtenni a másik mennyiséggel (S_m) is. Ezért a valós számítások csak azt követően váltak lehetővé, hogy Walther Nernst felismerte az ún. harmadik főtételt, mely szerint az egykomponensű, tökéletes kristályok entrópiája zéró Kelvin hőmérsékleten nulla (1905).

A Gibbs által felvázolt módszer még ezt követően is annyira összetett számításokat igényelt, hogy valós rendszerek egyensúlyi számítása számítógép nélkül gyakorlatilag lehetetlen volt. Ezért a Gibbs által kidolgozott elméleti keret csak a személyi számítógépek 1970-es években való megjelenését követően vált hasznossá. Ehhez azonban szükség volt a különböző fázisokban oldott különböző komponensek parciális moláris Gibbs-energiáinak modelljeire, amelyeket főleg a Calphad⁹ tudományos közösség hozott létre [11–16] elsősorban Larry Kaufman és Mats Hillert ve-

⁹ A Calphad egy betűszó: „Calculation of Phase Diagrams”, azaz „fázisdiagramok számítása”. A Calphad jelzöt szoftverek, konferenciasorozat és tudományos folyóirat is viseli.

zetésével. Ma már a Gibbs elvein alapuló különböző Calphad szoftverek nélkül elképzelhetetlen a metalurgiai folyamatok tervezése és értelmezése.

Utószó

Szerző azt tervezi, hogy ezen alapcikk után több olyan cikket publikál ugyanebben a folyóiratban, melyekben azt mutatja be, hogy eddigi élete során hányféle irányban fejlesztette tovább Gibbs alapművét. Ez nem azt jelenti, hogy bármiben javította volna Gibbs művét (mivel azon nincs mit javítani), hanem mindössze azt jelenti, hogy a XXI. században felmerült új kérdésekre Gibbs elveinek továbbfejlesztésével keresett és talált általános érvényű válaszokat.

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 Techniko-Teoreticheskoi Literaturi (1950).
- [2] Cropper W. H.: Great Physicists: The Life and Times of Leading Physicists from Galileo to Hawking (2004). Oxford University Press. Lásd még: C. S. Hastings. Biographical memoir of Josiah Willard Gibbs (1839–1903). Nat Acad Sci, Washington (1909).
- [3] Eötvös R. (1886): Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molekularvolumen. Ann. Phys. Chem. 263, 448–459.
- [4] Kaptay Gy. (2024): A „capillaritási tünemények”, azaz Eötvös kapilláris egyenlete és annak háttere. Magyar Tudomány 185(3), 315–330.
- [5] Kaptay G. (2024): On the temperature dependence of surface tension: Historical perspective on the Eötvös equation of capillarity, celebrating his 175th anniversary. Adv. Coll. Interface Sci. 332, 103275 (11 pp).
- [6] Clausius R.: Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. Ann. Physik (1865 – VII) 353–400.
- [7] Ostwald W. (1892): Thermodynamische Studien. Leipzig.
- [8] Le Chatelier H. (1899): Equilibre des Systemes Chimiques. Paris.
- [9] Kaptay Gy. (2011): Anyagegyensúlyok makro-, mikro- és nanoméretű rendszerekben. Miskolc, Raszter Nyomda.
- [10] Gibbs J. W. (1889): Rudolf Julius Emanuel Clausius. Proc. Amer. Acad. New Series XVI, 458–465.
- [11] Kaufman L., Bernstein H. (1970): Computer Calculation of Phase Diagrams (with special reference to refractory metals). Academic Press, NY, USA 334 pp.
- [12] Saunders N., Miodownik A. P. (1998): CALPHAD, a Comprehensive Guide. Pergamon, 479.
- [13] Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B. (2007): Computational Thermodynamics. The Calphad method. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 313 pp.
- [14] Hillert M. (2008): Phase Diagrams and Phase Transformations. New York: Cambridge University Press, 526.
- [15] Liu Z. K., Wang Y. (2016): Computational Thermodynamics of Materials. Cambridge University Press.
- [16] Dinsdale A. T. (1991): SGTE data for pure elements. CALPHAD 15, 317–425.



A Josiah Willard Gibbs Laboratórium épülete a Yale Egyetemen, New Haven, CT, USA

A szekunder dendritág durvulás dinamikus és empirikus szimulációjának összehasonlítása

ROÓSZ ANDRÁS^{1,2,@} , RÓNAFÖLDI ARNOLD^{1,2}, SVÉDA MÁRIA^{1,2} , VERES ZSOLT^{1,2} 

¹Miskolci Egyetem Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológia Intézet, 3515 Miskolc

²HUN-REN – Miskolci Egyetem Anyagtudományi Kutatócsoport, 3515 Miskolc

[@]E-mail: femroosz@uni-miskolc.hu

Másodközlés – Eredeti közlemény:

Comparison of dynamical and empirical simulation methods of secondary dendrite arm coarsening

András Roósz^{1,2,*}, Arnold Rónaföldi^{1,2}, Mária Svéda^{1,2} and Zsolt Veres^{1,2}

Crystals 12 (2022) 1834.

<https://doi.org/10.3390/cryst12121834>

A dendritesen kristályosodott ötvözet fizikai és mechanikai tulajdonságai jelentős mértékben függenek a szekunder dendritág távolságtól (Secondary Dendrite Arm Spacing, SDAS). Az öntészeti gyakorlatban a kristályosodás szimulációjához használható, de egyszerű módszerre van szükség az SDAS kiszámításához a kristályosodás alatt és a végén a lehülési sebesség függvényében. Számos kristályosodási kísérlet alapján az SDAS kiszámítására szolgáló egyszerű egyenlet (empirikus módszer) a helyi kristályosodási időt használja (a likvidusz és szolidusz hőmérsékletek között eltelt idő), amely a mért lehülési görbékből számítható nem irányított kristályosodás esetében, vagy kiszámítható a hőmérsékleti gradiensből és az olvadék/szilárd front sebességéből egyirányú kristályosodás esetében. Ez az egyenlet nem használható az SDAS kiszámításához a kristályosodás során. Kirkwood kidolgozott egy félempirikus módszert az ötvöző elemnek az olvadékfázisban végbemenő diffúziójára alapozva, amely a fizikai paraméterek mellett csak egy geometriai tényezőt tartalmaz, ami állandónak tűnik a különböző ötvözeteknél. A fizikai paraméterek a hőmérséklettől függenek, ezért az egyenletet nem lehet zárt formában integrálni, ezért csak a kristályosodás végén kialakuló SDAS számítható az egyenlettel. Ebben a cikkben először a szilárd/olvadék határfelület görbületének az egyensúlyi koncentrációkra gyakorolt hatását, majd a szekunder dendritág (SDA) durvulásának különböző folyamatait mutatjuk be. Korábbi cikkünkben leírtuk, hogy empirikus módszerrel a végső SDAS elfogadható pontossággal kiszámítható Al-7wt%Si-ötvözet esetében egyirányú kristályosítási kísérlet esetén. Ebben a cikkben azt mutatjuk meg, hogy a kísérletekből ismert lehülési görbét használva a Kirkwood-egyenletet numerikusan integrálva az SDAS kiszámítható a kristályosodás közben és a végén, jó egyezésben a kísérleti eredményekkel. A két számítási módszert összehasonlítva megállapítottuk, hogy a módszerek pontossága hasonló a kristályosodás végén kialakuló SDAS esetében, de a kristályosodási szimuláció eredménye (a mikrodúsulás mértéke) pontosabb lesz a dinamikus módszer alkalmazásával. Azt is bemutatjuk, hogy a dinamikus módszerrel az SDAS bármilyen típusú lehülési görbéből kiszámítható. A dinamikus módszert használva azt is bebizonyítottuk, hogy különböző SDAS-ok tartozhatnak ugyanahhoz a helyi kristályosodási időhöz.

Kulcsszavak: szekunder dendritág; durvulás; Al-Si-ötvözet; dinamikus szimuláció

1. Bevezetés

Az ércékből előállított olvadék kristályosítása általában az ötvözetek gyártásának első lépése. E technológiai lépés során az olvadékból szilárd ötvözet keletkezik. Az alakítható ötvözetek mikroszerkezete teljes egészében, a hipoeutktikus öntészeti ötvözeteké részben dendrites a kristályosodás végén. A dendrites mikroszerkezet primer dendritágakból (PDA) és az azokból oldal irányban kinövő szekunder dendritágakból (SDA) áll. A dendrites mikroszerkezet nagy részét (a lehülési sebességétől függő mértékben) a szekunder dendritágak töltik ki. Alakítható ötvözetek esetében a homogenizáló hőkezelés (a mikrodúsulás megszüntetésének) ideje az átlagos szekunder dendritág távolság (SDAS) négyzetével arányosan nő, mivel az SDAS a jellemző diffúziós távolság. [1]. Az öntészeti ötvözetek fizikai és kémiai tulajdonságai (elektromos és hővezetés, korrózió) [2], mechanikai tulajdonságai (keménység, folyáshatár, végső szakítószilárdság és nyúlás) [3, 4], közvetlenül függenek a szekunder (SDAS) dendritág távolságtól. Következés képpen mindkét ötvözet típus esetében fontos az SDAS ismerete a kristályosodás paramétereinek a függvényében. A végső SDAS a lehülési görbe sebességétől függ a nagyobb lehülési sebesség kisebb SDAS-t eredményez.

Az irodalomban négy különböző modellel magyarázták az SDAS változását (a szekunder dendritágak durvulását) a kristályosodás során. Az első modellt Kattamis és munkatársai javasolták [5], akik feltételezték, hogy a szekunder dendritágak sugara azonos, kivéve néhány vékonyabb ágat. A vékony ágak visszaolvadnak a kristályosodás során a görbületi hatás miatt növelve az átlagos SDAS értékét (7. ábra). A Csernov és munkatársai [6] által javasolt második modell azt feltételezte, hogy van néhány ág, amelyek gyökerének (ahol a szekunder dendrit ág kapcsolódik a primer dendrit ághoz) a sugara kisebb, mint a többi részé, a gyökér visszaolvad és az ág elválik a primer ágtól (12. ábra). A harmadik modell, amelyet Kahlweit [7] javasol, ugyanazt az ágeloszlást feltételezi, mint az első modell, de úgy véli, hogy egyes ágak visszaolvadnak a primer ág irányába (8. ábra). A Glicksman által javasolt negyedik modell [8] két szomszédos ág összeolvadását feltételezi (13. ábra). Ezen modellek alapján egyszerű empirikus összefüggést találtak a végső SDAS (λ_2) és a helyi kristályosodási idő (t_0) között (a kísérletek eredményeivel összhangban):

$$\lambda_2 = K t_0^n, \quad (1)$$

ahol K állandó egy ötvözetre, de függ a kezdeti koncentrációtól, és n 0,25 és 0,45 között változik [9–15].

A szakirodalomban található különböző analitikai és numerikus modellek az SDAS kiszámítására a kristályosodás alatt és a végén a kristályosodási idő

függvényében. Kirkwood [18] diffúziós modellt javasolt az izoterm durvulásra:

$$\lambda_2^3(t) = \frac{128 D_L \sigma T}{L m_L (1-k) C_L} t, \quad (2)$$

ahol t az idő, D_L a diffúziós együttható az olvadékban, σ a szilárd/olvadék határfelületi feszültség, T az abszolút hőmérséklet, L az olvadás látens hője, m_L a liquidus vonal meredeksége, C_L az olvadék egyensúlyi koncentrációja a szilárd/olvadék felületen, k a megoszlási hányados.

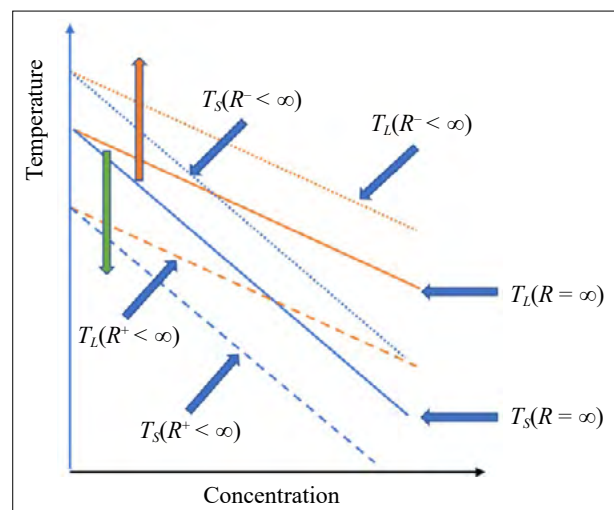
Ez a modell sikeresen megjósolhatja az ágak közötti távolságot a kristályosodás alatt és annak végén állandó (hőmérséklettől nem függő) paraméterek használatával, ha a kristályosodás hőmérséklet tartománya nem túl nagy (néhány 10 K).

Ebben a cikkben összehasonlítjuk az említett négy modellt ((1) egyenlet) és az alább ismertetett saját modellünk eredményét a korábban publikált kísérleti eredményekkel [16], hogy bemutassuk ezen modellek használhatóságát.

2. A durvulás elmélete

A szekunder dendritágok durvulásának a hajtóereje (hasonlóan a szilárd részecskék durvulásához egy szilárd mátrixban) a rendszer felületi energiájának csökkenése. Gibbs–Thomson-effektus értelmében a szilárd/olvadék fázishatáron az egyensúlyi koncentrációk a fázishatár görbületének a függvénye. Ennek következtében az olvadék fázisban a nagyobb koncentrációjú fázishatártól a kisebb koncentrációjú fázishatárok irányában történő diffúzió az SDA durvulását eredményezi, amint azt az alábbiakban részletesen bemutatjuk.

2.1. A szilárd fázis sugarának hatása az egyensúlyi koncentrációkra

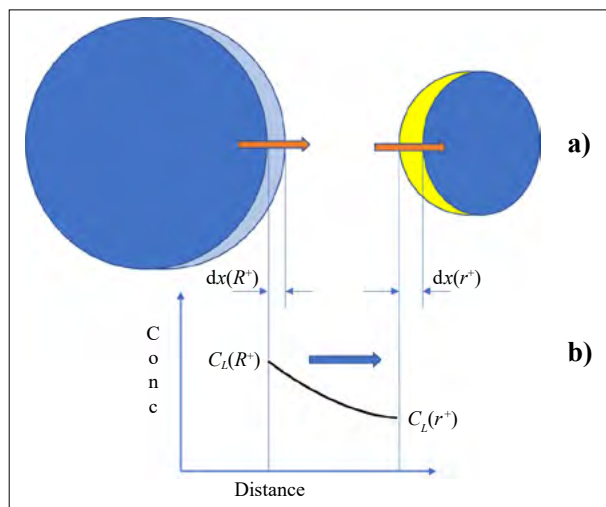


1. ábra. A szilárd fázis sugarának hatása konvex (R^+) és konkáv (R^-) felületek esetén

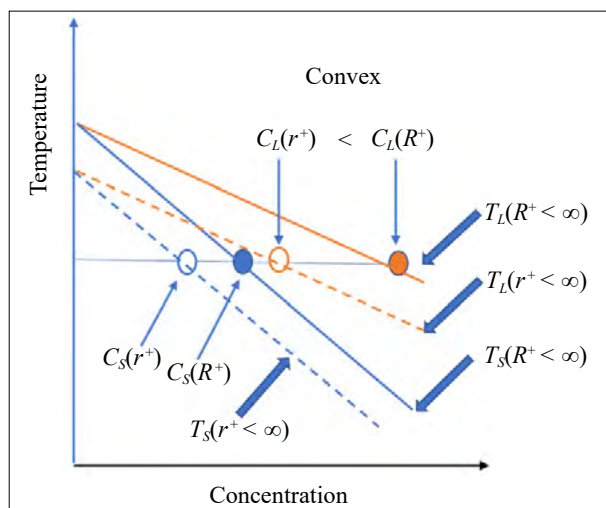
Az egyensúlyi fázisdiagram (1. ábra, $T_L(R = \infty)$ és $T_S(R = \infty)$) liquidus és solidus görbéi a koncentráció függvényében mutatják a kristályosodás kezdő és befejező hőmérsékletet (másként egy adott hőmérsékleten az egymással egyensúlyt tartó fázisok koncentrációját, ha a határfelület sík (a sugár $R = \infty$). Tegyük fel, hogy a szilárd fázisnak konvex felülete van, ahol az $R^+ < \infty$ azt jelenti, hogy a solidus és a liquidus vonalak az alacsonyabb hőmérsékletre tolnak (zöld nyíl), míg, ha a szilárd fázisnak konkáv felülete van (pl. a dendritgyökéknél), ahol $R^- < \infty$ azt jelenti, hogy a vonalak magasabb hőmérsékletre tolnak (piros nyíl) a Gibbs–Thompson-elmélettel összhangban.

2.2. A durvulás folyamata

A 2a. ábra két szilárd részecske keresztmetszetét mutatja az olvadék fázisban. A részecskék felülete dom-



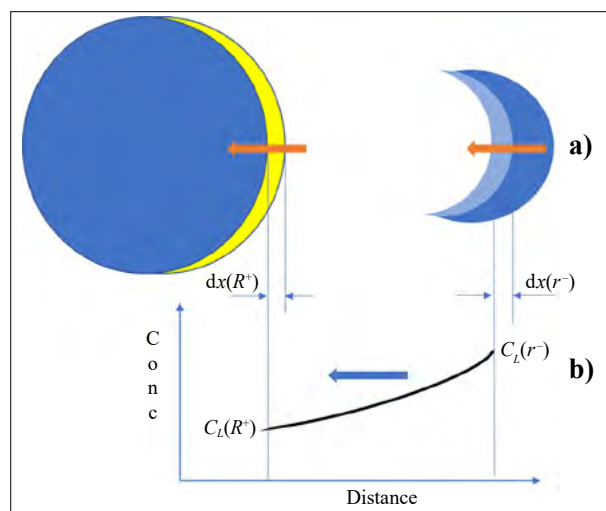
2. ábra. a) Olvadékban levő konvex felületű (R^+ és r^+ sugarú) nagy és kis szilárd részecske keresztmetszete; b) a koncentráció eloszlása a két részecske között az olvadék fázisban



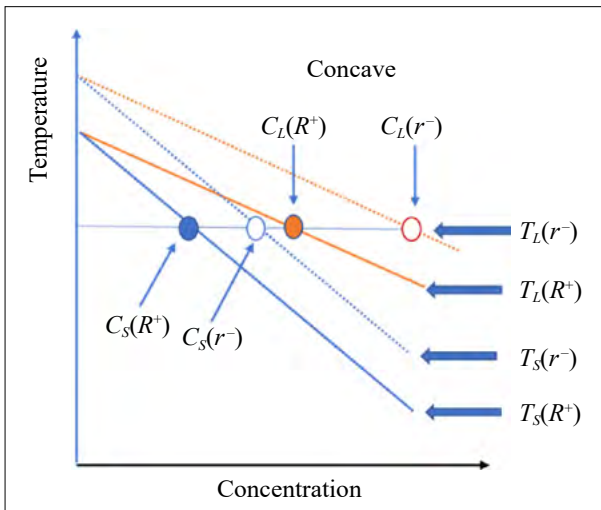
3. ábra. A folyékony és szilárd fázis egyensúlyi koncentrációja adott T hőmérsékleten. A szilárd fázisú részecske felülete domború, és $r^+ < R^+ < \infty$

ború (konvex), és ezek sugara eltérő, $R^+ > r^+$. Az olvadék és a szilárd fázisok ($C_L(R^+)$, $C_L(r^+)$ és $C_S(R^+)$, $C_S(r^+)$) egyensúlyi koncentrációit a szilárd részecskék felületén a 3. ábra mutatja adott hőmérsékleten, ($C_L(R^+) > C_L(r^+)$ és $C_S(R^+) > C_S(r^+)$). A 2b. ábra a két szilárd részecske között a koncentráció eloszlását mutatja a folyékony fázisban, mivel $C_L(R^+) > C_L(r^+)$, az ötvözőelem a nagy részecskétől a kis részecske felé diffundál (kék nyíl a 3a. ábrán), csökkentve a koncentrációt a nagy részecske közelében és növelve azt a kis részecske közelében. Mivel az egyensúlyi koncentrációnak meg kell maradnia, valamennyi szilárd fázis ($dx(R^+)$) megszilárdul a nagy részecske felületén, növelve a folyékony fázis koncentrációját $dC = C_L(R^+) - C_S(R^+)$, míg valamennyi szilárd fázis ($dx(r^+)$) visszaolvad a kis részecskéből, és csökkenti a folyadékfázis koncentrációját $dC = C_L(r^+) - C_S(r^+)$. Ennek következtében a nagy részecske mérete nő (világoskék rész), a kicsié csökken (sárga rész). A folyamat során az R^+ folyamatosan nő, az r^+ csökken, a koncentrációkülönbség és ezáltal és a diffúziós sebessége is nő. Végül a kis részecske teljesen visszaolvad. A folyamat során a piros nyilak mutatják a határfelületek mozgását.

A 4. ábra azt az esetet mutatja, amikor a nagy részecske felülete domború (konvex), a kis részecske felülete pedig homorú (konvex). Ebben az esetben a $C_L(r^-) > C_L(R^+)$ (lásd az 5. ábrát), így az ötvözőelem a kis részecskétől a nagy felé diffundál (kék nyíl a 4a. ábrán). Ennek eredményeként a kis részecske nő (világoskék rész) és a nagy visszaolvad. Ha az idő elég hosszú, a nagy teljesen visszaolvadhat. A folyamat során a piros nyilak ismét mutatják a határfelületek mozgását. A folyamat hasonló, ha a negatív sugár egyenlő vagy nagyobb, mint a pozitív, de a koncentráció más, és így a diffúzió sebessége kisebb.



4. ábra. a) Olvadékban levő nagy és kis szilárd részecskék keresztmetszete, konvex felülettel (R^+), illetve konkáv felülettel (r^-); b) a koncentráció eloszlása a két részecske között az olvadékban

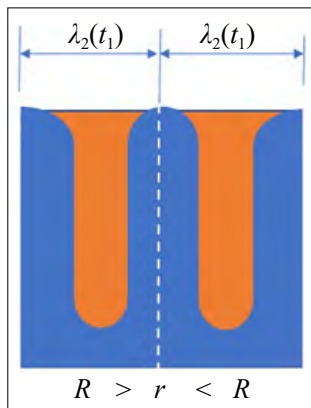


5. ábra. Az olvadék és szilárd fázis egyensúlyi koncentrációja adott T hőmérsékleten. A nagy szilárd részecske felülete domború, míg a kis szilárd részecske felülete homorú, és $r^- < R^+ < \infty$. Meg kell jegyezni, hogy ha a negatív sugár egyenlő vagy nagyobb, akkor a hatás pozitív sugara hasonló, de kisebb

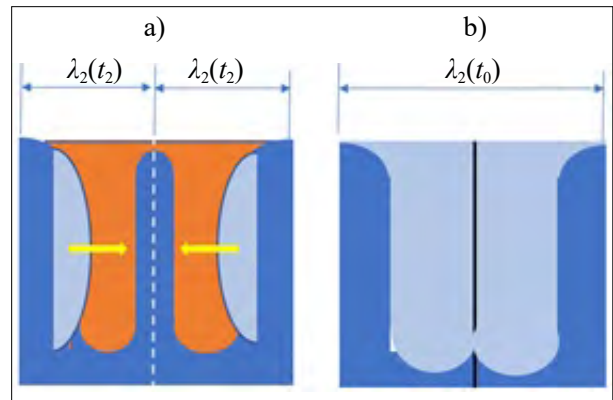
2.3. A szekunder dendritágok durvulásának modelljei

A szakirodalom, ahogy azt a Bevezetésben említettük, négy fizikai modellt javasol a szekunder dendritág (SDA) durvulásának magyarázatára. Ezeket a 6–10. ábra mutatja. Az ábrákon kék szín illusztrálja a szilárd fázist a t_1 időpontban, világoskék a szilárd fázist, amely t_1 és t_2 idő között megszilárdult, piros pedig az olvadékot. A sárga nyilak az ötvözőelem diffúziójának irányát mutatják. A 6. ábrán a t_1 időpontban a nagy szekunder dendritágak (SDA) R sugarú két fele között van egy másik r sugarú kicsi, ahol $R > r$. A szekunder dendritágtávolság (SDAS) a két ág középpontja közötti távolság (szaggatott vonalak).

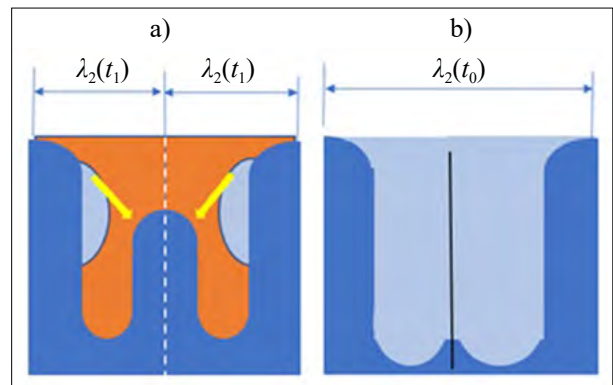
A 7. ábrán a radiális visszaolvadási modell látható [5]. A folyadékfázis koncentrációja a nagy SDA felületén nagyobb, mint a kicsinél (konvex típus), így az ágak közötti diffúzió az ötvözőelemet a nagy SDA-tól a kis SDA felé viszi. Ennek eredményeként



6. ábra. Kezdeti szerkezet, a nagy szekunder dendrit ágak (SDA) két fele nagy R sugárral, köztük egy kis r sugarú, ahol $R > r$



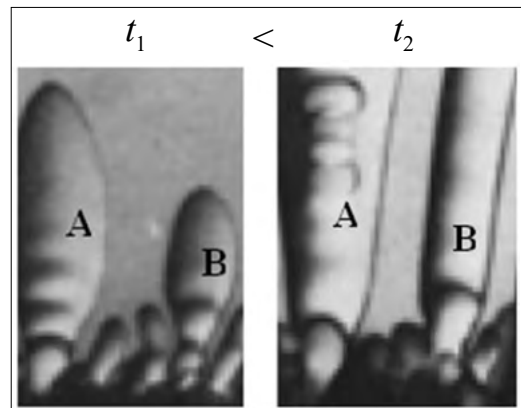
7. ábra. Radiális durvulási folyamat, konvex típusú. A mikrostruktúra a: t_2 és b: t_0 (helyi kristályosodási idő) $> t_2$ időpontban



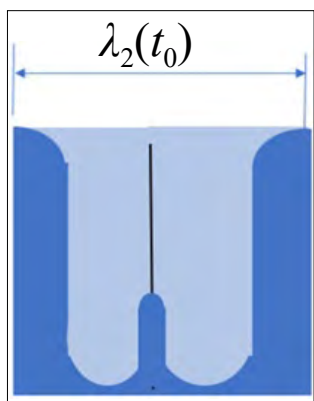
8. ábra. Az axiális durvulási folyamat modellje, konvex típusú. A mikrostruktúra az a: t_2 és b: t_0 (helyi kristályosodási idő) $> t_2$ időpontban

a nagy SDA növekszik, és a kicsi pedig csökken (t_2 idő, 7a. ábra). Végül a kis SDA teljesen visszaolvad, és az SDAS lokálisan kétszer nagyobb lesz (t_0 idő, 7b. ábra).

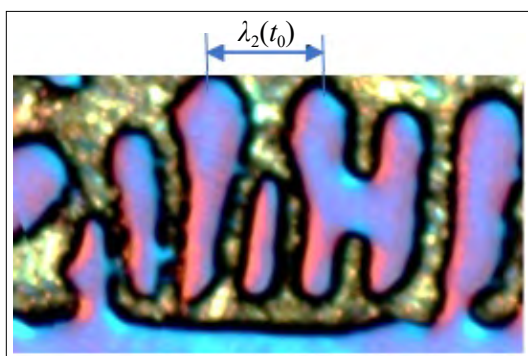
Az axiális modell [7] esetében koncentrációkülönbség adódik a nagy SDA és a kis SDA csúcsai között (konvex típus). Következésképpen az ötvözőelem a nagy SDA felületétől a kicsi felé diffundál,



9. ábra. Axiális durvulási folyamat nagy tisztaságú succinonitrilben, konvex típus. A és B két nagy szekunder dendritág t_1 és t_2 időpontban [24]



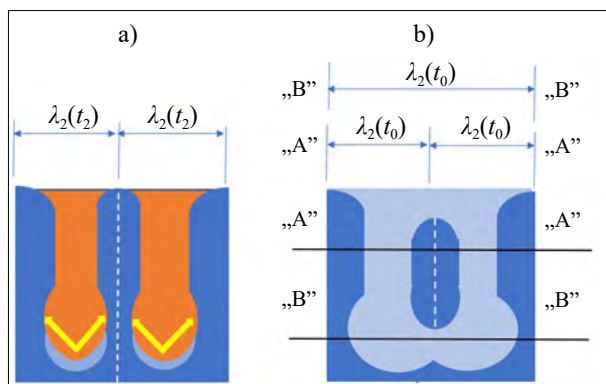
10. ábra. A kis SDA megmaradó részének modellje radiális vagy axiális visszaolvadás után



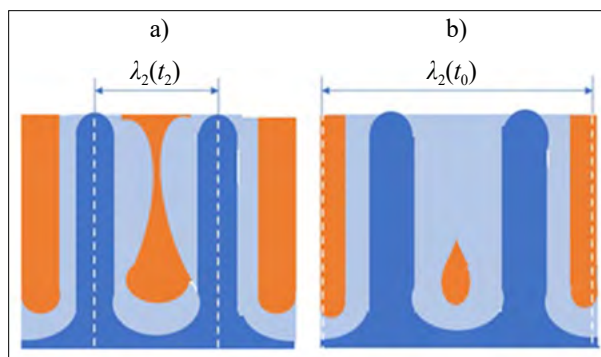
11. ábra. A kis SDA megmaradó része. Al-7% Si ötvözet [18]

majd a kicsi axiális irányban visszaolvad (8a. ábra), kétszer nagyobb lokális SDAS-t létrehozva (8b. ábra). A 9. ábrán ez a folyamat látható a tiszta succinonitril egyirányú kristályosodásánál, ahol A és B két nagy szekunder SDA a t_1 és t_2 időpontban [8].

Meg kell jegyezni, hogy a kis SDA egyes részei radiális és axiális visszaolvadás esetén is megmaradhatnak (10. ábra). Ebben az esetben két különböző SDAS mérhető: az „A”-„A” szakaszban a mért SDAS kétszerese az eredetinek, míg a „B”-„B” szakaszban



12. ábra. Az SDA-k gyökérének visszaolvadása, konkáv típus. Két különböző SDAS mérhető: az „A”-„A” szakaszban ugyanaz maradt, mint az eredeti, míg a „B”-„B” szakaszban kétszerese az eredetinek. A mikroszerkezet az a: t_2 és b: t_0 (helyi kristályosodási idő) $> t_2$ időpontban

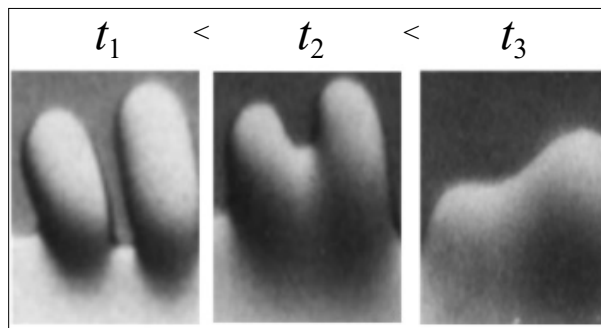


13. ábra. Az SDA-k koaleszcencia modellje. Az összeolvadás után az SDAS kétszer nagyobb, mint az eredeti. A mikrostruktúra az a: t_2 és b: t_0 (helyi kristályosodási idő) $> t_2$ időpontban

ugyanaz marad, mint az eredeti. A 11. ábra ennek a folyamatnak az eredményét mutatja az egyirányúan megszilárdult Al-7%Si-ötvözet esetében.

A primer ág felszíne homorú (konkáv) az SDA-k gyökeréhez közel, ahol azok az SDA-k a primer ághoz kapcsolódnak (12. ábra) [6]. Az olvadék koncentrációja a primer ág felszínénél ($C_L(r^-)$) nagyobb, mint a nagy és kis SDA-k ($(C_L(R^+)$ és $(C_L(r^+)$ (5. ábra)) felületén, így a diffúzió az ötvözőelemet a primer ág felszínétől a nagy és kis SDA-khoz viszi. Ennek eredményeként a nagy és kis SDA-k gyökere elkezd visszaolvadni (12a. ábra), a primer ág növekszik (homorú típus). Végül a kis SDA gyökere visszaolvad, és a fennmaradó rész a két nagy ág között bezárva marad (12b. ábra). Ebben az esetben (a 11. ábrához hasonlóan) két különböző SDA mérhető: az „A”-„A” szakaszban dupla, a „B”-„B” szakaszban pedig az eredeti.

Két szomszédos kis SDA egyszerű növekedés során összeérhet (13. ábra). Ha a két SDA kristálytani iránya azonos (az SDA között lenne némi különbség), és a két ág közötti nincsen szennyeződés (például oxid), akkor egyesülhetnek és kétszeres SDAS-szal bíró nagy SDA-t képezhetnek. A 14. ábra ezt a folyamatot mutatja be egyirányú megszilárdult succinonitril esetében [24].



14. ábra. Az SDA-ák összeolvadása nagy tisztaságú succinonitrilben, konvex típus [24]

Meg kell jegyezni, hogy ez a négy különböző „durvulási” folyamat bekövetkezhet egyszerre a kristályosodás során.

3. Kísérletek

3.1. Ötvözet

A Hydro Aluminium Rolling Products GmbH szemcsefinomított és nem szemcsefinomított Al-7wt%Si-ötvözetet biztosított a CETSOL (Columbar Equiaxed Transition Solidification) ESA projekthez. Az ötvözet nagy tisztaságú 99,99 tömeg% Al és 99,99 tömegszázalék Si felhasználásával készült, vákuumkohászati eljárással. A szemcsefinomításhoz 0,5 tömeg% AlTi5B mesterötvözetet használtak.

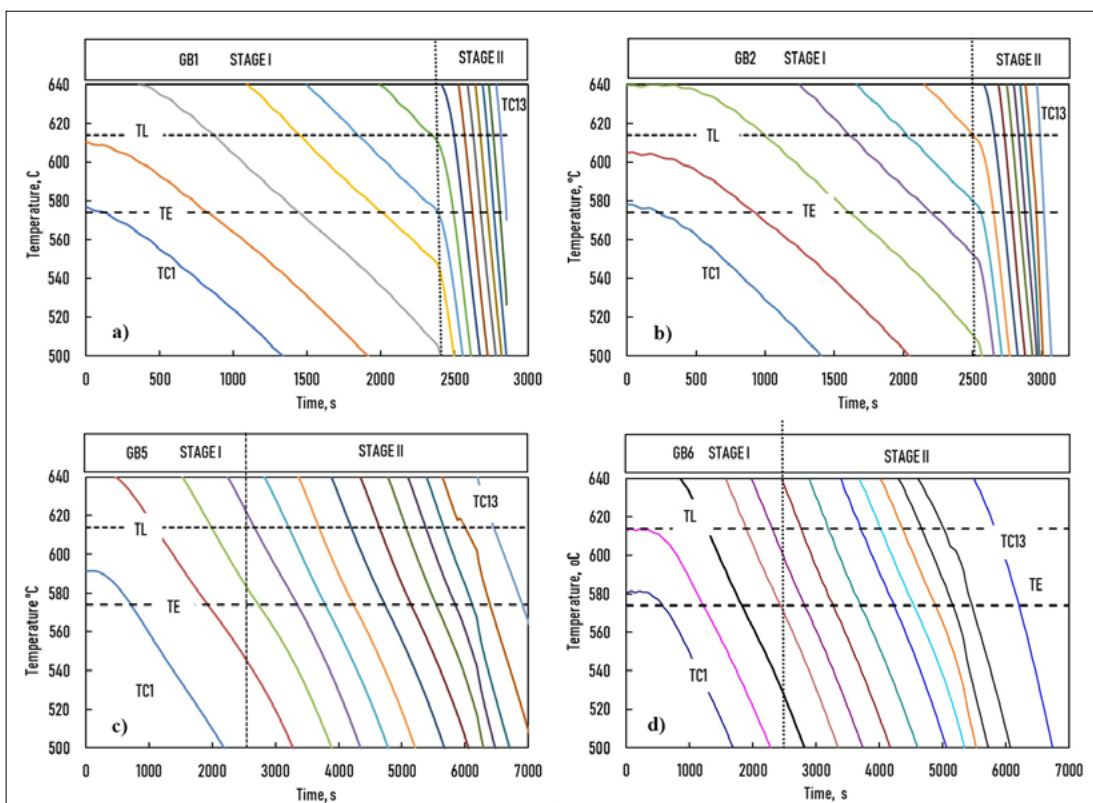
3.2. Kristályosodási kísérletek

A kísérleteket függőleges négy fűtési zónával rendelkező Bridgman-típusú csökemencében végeztük. A kemence körül egy 2 pólusú mágneses induktor található, amely forgó mágneses mezőt (Rotation Magnetic Field, RMF) hoz létre. A minta átmérője 8 mm, hossza 100 mm volt. A hőmérséklet-eloszlást 13 ponton K-típusú hőelemekkel mértük. A kemence, az induktor és a mintatartó felépítésének részleteit a [10] tartalmazza.

Négy kristályosodási kísérletet végeztünk különböző paraméterekkel (1. táblázat). A minta mozgási sebessége (v_1) az I. szakaszban 0,02 mm/s, a szakasz z_1 hossza 50 mm volt, így az I. szakaszban az állandósult állapotú kristályosodási feltételeket kaptunk.

1. táblázat. GB-kísérletek paraméterei

Próba	Ötvözet	G K/mm	I. szakasz		II. szakasz		
			v_1 mm/s	z_1 mm	v_2 mm/s	z_2 mm	RMF
GB1	Al + 7wt%Si +GR	4	0,02	50	0,2	60	No
GB2	Al + 7wt%Si	4	0,02	50	0,2	60	0,5 mT
GB5	Al + 7wt%Si +GR	4	0,02	50	0,02	60	No
GB6	Al + 7wt%Si	4	0,02	50	0,02	60	0,5 mT



15. ábra. Mért lehülési görbék különböző helyeken a négy földi kísérlet TC1–TC13 hőelemeivel: a) GB1; b) GB2; c) GB5; d) GB6. A különböző színek azt jelentik, hogy különböző hőelemek mérik az adatokat

A II. szakaszban a GB1 és GB2 próbák mozgási sebessége (v_2) 0,2 mm/s, a GB5 és GB6 próbák mozgási sebessége 0,02 mm/s, a szakasz z_2 hossza 60 mm volt. A kristályosodás megkezdése előtt mind a négy mintánál 1800 másodperces termikus homogenizálást alkalmaztunk miközben 10 mT RMF-el kevertük az olvadékot. A GB2 és GB6 próbákat 0,5 mT RMF-fel kevertük a kristályosítás II. szakaszában.

3.3. A szekunder dendritágtávolság (SDAS) mérési módszere

A próbák hosszmetsetét a minta tengelye mentén 35 részre osztottuk. Az egyes részek szélessége 2.85 mm volt. Összesen 200 SDAS-értéket mértünk minden próbában. A szekunder ágakon egy vonalat fektettek le (merőlegesen rájuk, hosszirányban az elsődleges dendrit ágakkal), és a metszések számát manuálisan számoltuk.

A próbák mikroszerkezetének részletes elemzését [18]-ban ismertettük, ahol négy ürkísérlet eredményeit hasonlítottuk össze (a CETSOL VI projekt keretében) négy földi (GB) kísérlet eredményeivel.

3.4. Leülési görbék

A hőmérsékletet (lehülési görbét) 13 hőelemmel mértük (15. ábra, TC1–TC13). Az elemzés során feltételeztük, hogy a primer dendritcsúcsok és az eutektikum túlhülése elhanyagolható. Ez azt jelenti, hogy a kristályosodás a likvidusz hőmérsékleten (T_L) kezdődött, és az eutektikus hőmérséklet (T_E) elérésekor fejeződött be. Az elemzés részleteit két korábbi tanulmányban ismertettük [17, 18].

4. A szekunder dendritágtávolság (SDAS) szimulációja

4.1. Empirikus szimulációs módszer

A [17]-ben megmutattuk, hogy a végső szekunder dendritág távolság kiszámítható a jól ismert empirikus egyenlettel a hőmérsékleti gradiens és a szilárd/olvadék frontsebesség felhasználásával egyirányú kristályosodás esetén:

$$\begin{aligned} \lambda_2(t_0(x_s)) &= K[t_0(x_s)]^{1/3} = K\left(\frac{\Delta T(x_s)}{\dot{T}(x_s)}\right)^{1/3} \\ &= K\left(\frac{\Delta T(x_s)}{G(x_s)v(x_s)}\right)^{1/3}, \end{aligned} \quad (3)$$

ahol $\Delta T(x_s)$ a kristályosodás hőmérséklet-tartománya, t_0 a helyi szilárdulási idő x_s -nél a minta helyzete és K az ötvözet állandója, G a hőmérsékleti gradiens, v a szilárd/olvadék front mozgási sebessége.

A kristályosodás hőmérséklet tartománya a minta tényleges koncentrációjától függ. v és G a mintával együtt változott, és egy adott x_s -nél különböztek az szilárd/olvadék (S/L) és az eutaktikum/olvadék (E/L) frontoknál. Következésképpen a $v_{av}(x_s)$ és a $G_{av}(x_s)$ értékeit használtuk a számításoknál:

$$v_{av}(x_s) = \frac{v_{SL}(x_s) + v_{EL}(x_s)}{2}, \quad (4)$$

$$G_{av}(x_s) = \frac{G_{SL}(x_s) + G_{EL}(x_s)}{2}, \quad (5)$$

ahol $v_{SL}(x_s)$, $v_{EL}(x_s)$ és $G_{SL}(x_s)$, $G_{EL}(x_s)$ a frontsebességek és a hőmérsékleti gradiensek az S/L és E/L frontokon. Így:

$$\lambda_2(x_s) = K\left(\frac{\Delta T(x_s)}{G_{av}(x_s)v_{av}(x_s)}\right)^{1/3}. \quad (6)$$

Ennek a módszernek az az előnye, hogy a [18] pontban leírt módszerünkkel a G és v paramétereket a minta tetszőleges pontján ki lehet számítani, nem csak ott, ahol a hőmérsékletet az idő függvényében (lehülési görbe) mértük. A 19. ábrán összehasonlítottuk a mért és a számított SDAS-t, és az egyezés jónak mondható. Ennek a módszernek az a hátránya, hogy:

i) az SDAS kristályosodás során bekövetkező változása nem számítható ki, ezért ez a módszer nem elég jó a mikrodúsulás szimulációjához,

ii) ez a szimulációs módszer csak egyirányú kristályosításnál használható, ha a hőmérséklet-gradiens és a szilárd/olvadék frontsebessége meghatározható.

Nem egyirányú hőelvonással végzett kristályosítás esetén, amikor a hőmérséklet-gradiens és a frontsebesség nem számítható ki és csak a lehülési görbe ismert, az egyenlet egyszerű formája használható:

$$\lambda_2(t_0) = K[t_0]^{1/3}. \quad (7)$$

Ezzel az egyenlettel az a probléma, hogy nem tudja figyelembe venni a lehülési görbe alakját; ugyanazzal a helyi kristályosodási idővel, de a lehülési görbe más alakjánál ugyanazt az SDAS-t kapjuk.

4.2. Dinamikus szimulációs módszer

Kattamis és munkatársai [5] és Kirkwood [16] kutatásai alapján kidolgoztunk egy félempirikus numerikus modellt az SDA-k durvulásának számítására a kristályosodás során. Ez a modell a korábban bemutatott különböző durvulási folyamatokon alapul. A kezdeti SDA-k különböző vastagsággal és görbületi sugarakkal rendelkeznek. Az SDA-k között a likvidusz és az eutektikus hőmérséklet közötti keverékzónában az olvadékban diffúzió megy végbe, ez a vékony, kis görbületi sugarú szekunder dendritágak visszaolvadásához és a nagyobbak növekedéséhez vezet. Kirkwood

megadott egy függvényt az SDA-k izotherm durvulásának leírására:

$$\lambda_2^3(t) = \frac{128 D_L (T(t)) \sigma (T(t)) T}{L m_L (T(t)) [1 - k(T(t))] C_L (T(t))} t, \quad (8)$$

ahol D_L a diffúziós együttható az olvadékban, σ a szilárd/folyadék határfelületi energia, T az abszolút hőmérséklet, L az olvadás látens hője, m_L a liquidus vonal lejtése, C_L az olvadék egyensúlyi koncentrációja a szilárd/folyadék felületen, és k a megoszlási hányados.

Mivel a (6) egyenlet zárt formában nem integrálható, a szerzők némi egyszerűsítés után a kristályosodás végénél ($t = t_0$, $T = T_E$) az alábbi egyenlettel adták meg a kialakuló szekunder dendritág távolságát:

$$\lambda_2^3(t_0) = \frac{128 D_L \sigma T \ln(C_E/C_0)}{L m_L (1 - k)(C_E - C_0)} t_0, \quad (9)$$

ahol C_0 és C_E az ötvözet, illetve az eutektikum koncentrációja.

Az SDAS idő függvényében történő leírására a szerző [19] numerikus megoldást javasolt a (6) egyenletre, amellyel követhető az SDAS változása a kristályosodás során:

$$\begin{aligned} \lambda_2^3(t) &= \lambda_2^3(t=0) + \\ &+ G \int_{t=0}^t \frac{D_L (T(t)) \sigma (T(t)) T}{L m_L (T(t)) [1 - k(T(t))] C_L (T(t))} dt \approx \\ &\approx \lambda_2^3(t=0) + \\ &+ G \sum_{t=0}^t \frac{D_L (T(t)) \sigma (T(t)) T}{L m_L (T(t)) [1 - k(T(t))] C_L (T(t))} \Delta t, \end{aligned} \quad (10)$$

ahol G geometriai tényező, Δt az időlépés.

A (6) egyenlet segítségével sikeresen kiszámítottuk az SDAS időbeli változását először egy egyirányúan kristályosodott Al-Cu [20], majd Cu-10Sn [21], Mg-Al [22] és Mg-Al-Zn [23] ötvözet esetében a mikrodúsulás szimulálásánál. Battle és Pehlke [25] összehasonlította az Al-Cu-ötvözetek kristályosodása során kialakuló mikrodúsulás kísérleti eredményeit olyan modellekkel, amelyek empirikus ((7) egyenlet) és dinamikus durvulási egyenleteket ((10) egyenlet) tartalmaztak. Megjegyezték, hogy még mindig nem lehetett megállapítani, hogy melyik megközelítés

ad pontosabb eredményeket. Mivel a szimuláció során csak a (10) egyenlettel kiszámított végső SDAS-t használták, és a (7) és (10) egyenlettel kiszámított végső SDAS gyakorlatilag azonos volt, nem volt meglepő, hogy a szimuláció eredménye is ugyanaz volt.

5. Eredmények

5.1. Anyagállandók

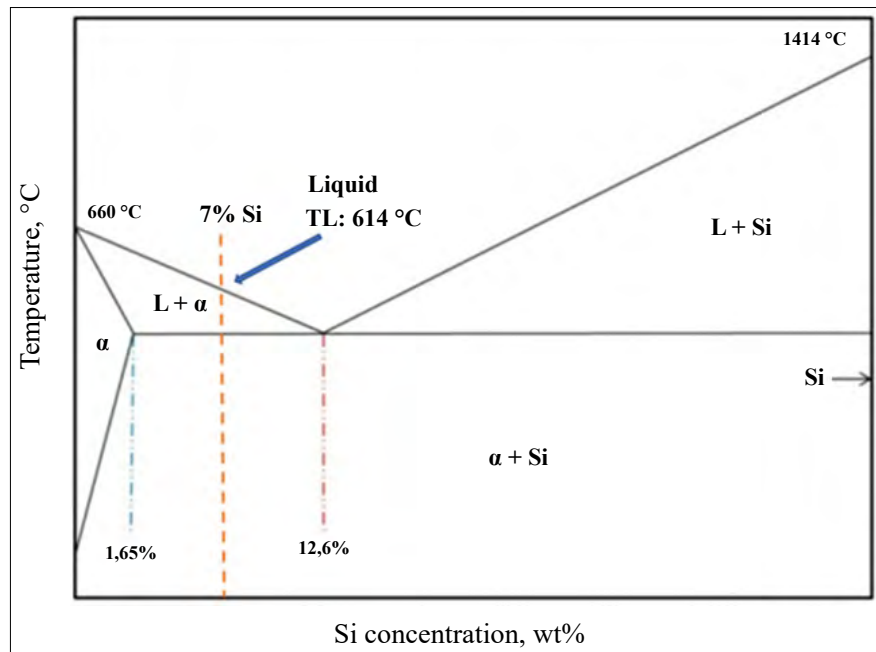
Az összes anyagi állandó a szakirodalomból származik (2. táblázat). Mivel az Al-Si-ötvözet likvidusz és szolidusz lejtése közel állandó (lásd a 16. ábrát), a liquidus meredeksége (m_L) és a megoszlási arány (k) állandó volt a szimuláció során. Természetesen, ha a hőmérséklettel változnak, akkor a szimuláció során figyelembe lehet venni ezeket.

5.2. Szimulációs módszer

Az SDAS az idő függvényében kiszámítható a $T(t)$ lehülési görbe segítségével a dinamikus módszerrel. A szimuláció előtt tesztelnünk kellett az időlépések számának hatását a számított eredmények pontosságára. A 17. ábra a végső SDAS-t mutatja az időlépések számának függvényében. Az időlépések száma 10-ről 400-ra változott; ha 40-nél nagyobb, a végső SDAS-ok különbsége elhanyagolható. Ezért minden szimulációkban az időlépések száma egyenlő vagy nagyobb volt, mint 40. A $\lambda_2(t=0)$ elhanyagolható, mivel hatása minimális a végső SDAS-ra [19].

5.3. A dinamikus módszer előnyei

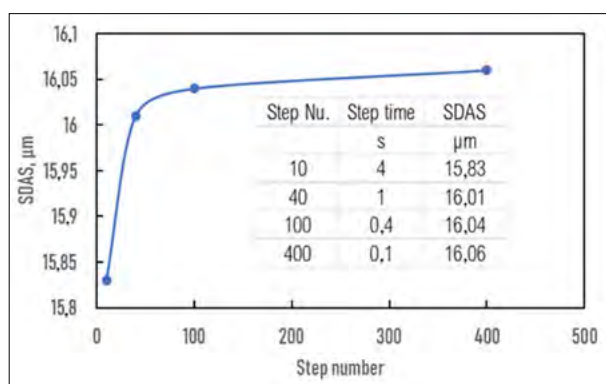
A dinamikai módszer előnyeit a 18. ábra szemlélteti. A GB1 minta esetében az SDAS megszilárdulás



16. ábra. Al-Si egyensúlyi fázisdiagram

2. táblázat. A szimulációkban használt anyagállandók

Megoszlási hányados	k	0,13	t%/t%
Likvidusz lejtés	m_L	-6,587	K/wt%
Geometriai factor	G	33	–
Határfelületi energia	σ	$9,3 \times 10^{-2}$	J/m ²
Latens hő	L	$3,97 \times 10^5$	J/kg
Si-olvadék diffusion	D_0	$1,3 \times 10^{-7}$	m ² /s
	Q	30,000	J/mol
Sűrűség	ρ	$2,475 \times 10^3$	kg/m ³
Ötvözetkoncentráció	C_0	7,0	wt%



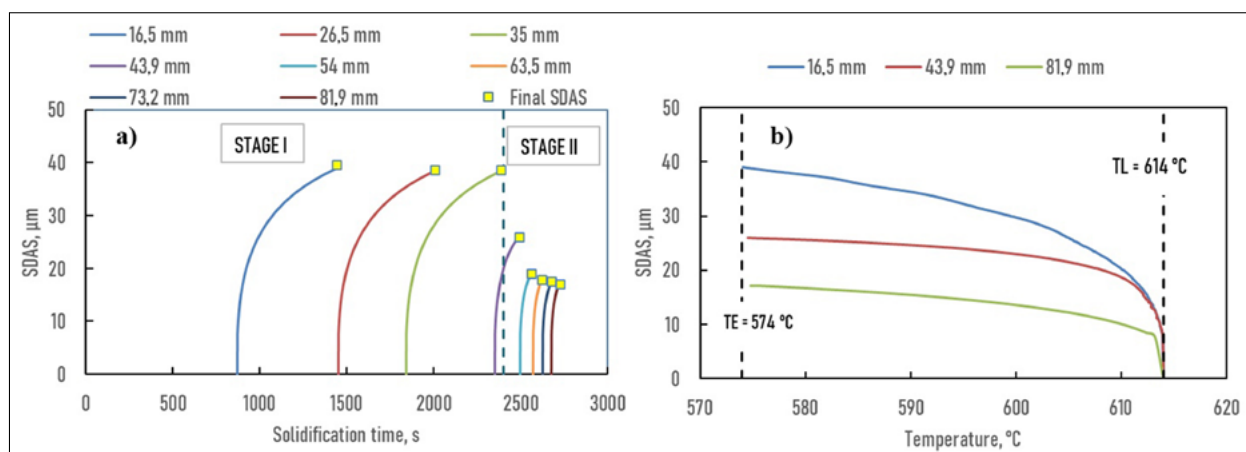
17. ábra. A szimulációk pontossága

közbeni változását mutatja az idő függvényében. Az SDAS(t) görbék akkor kezdődnek, amikor a szilárd/olvadék front eléri az adott hőelem pozícióját. A sárga négyzetek az SDAS végső értékét jelzik. A 18b. ábra az SDAS(T) függvényeket mutatja a próba három olyan pozíciója esetében, ahol a hűtési sebesség jelentősen különbözött.

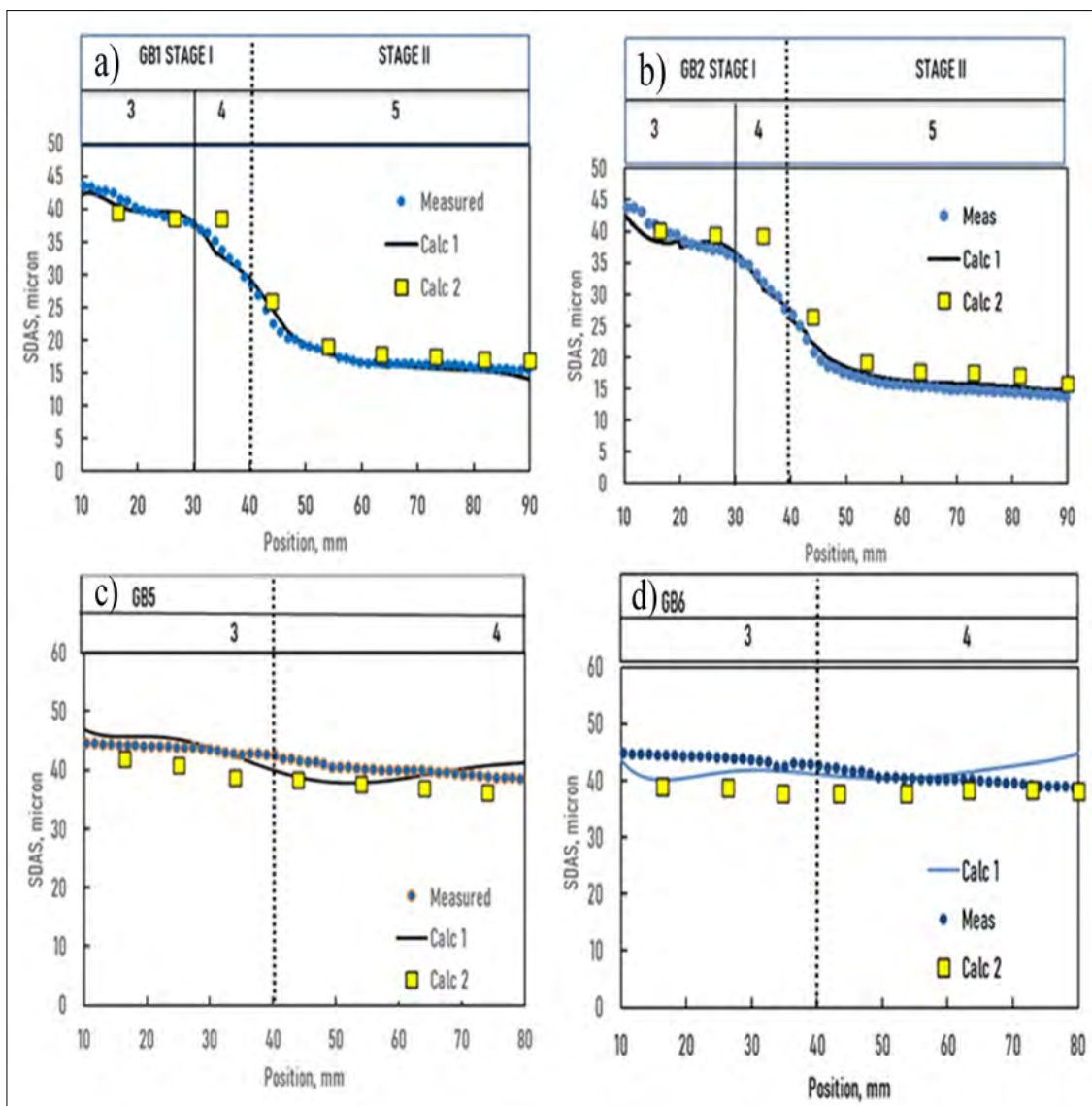
5.4. A két szimulációs módszer és a mért SDAS eredményeinek összehasonlítása

A 19. ábrán az empirikus (Calc1) és a dinamikus (Calc2) szimulációs módszer eredményeit hasonlítjuk össze a mért értékekkel. Mivel a GB mintákban csak a végső SDAS-t mértük, azokat össze lehet hasonlítani mindkét szimulációs módszer eredményeivel.

A [17, 18]-ban bemutatott empirikus módszereink a próba bármelypozíciójában képes kiszámítani az átlagos hőmérsékleti gradienst (G_{av}) és az átlagos szilárd/olvadék front sebességet (v_{av}), majd a helyi megszilárdulási időt (t_0). Figyelembe vehető a makrodúsulás is (a megszilárdulási hőmérséklet tartomány (ΔT) változásával), a végső SDAS kiszámításánál ha a (4) egyenletben szereplő K -állandó ismert. Ez a módszer nem használható, ha csak a lehülési görbét mérjük nem egyirányú kristályosodás estében. Ebben az esetben a helyi megszilárdulási idő meghatározható a lehülési görbéből. Ezenkívül nem lehet figyelembe venni a makrodúsulást (koncentrációváltozás) ((5) egyenlet) és a hűtési görbe formáját, amely megváltoztathatja a végső SDAS-t, amint azt a 6. pontban



18. ábra. SDAS az idő a) és a hőmérséklet b) függvényében. GBI-próba

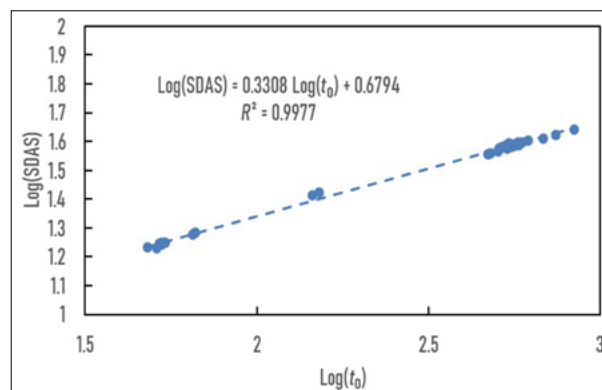


19. ábra. Számított (Calc1: empirikus módszer, Calc2: dinamikus módszer) és a végső SDAS mért értékei a próbában elfoglalt pozíció függvényében. a) GB1, b) Gb2, c) GB5 és d) GB6 próba

bemutattuk. Az SDAS-t a próbák 40 pozíciójában számítottuk ki, és ezek gyakorlatilag megegyeztek a mért értékekkel az adott pozícióban (20. ábra). A $K = 5,2$ állandót a mért SDAS segítségével határoztuk meg.

Amint azt a 18. és 19. ábrán bemutatjuk, az SDAS változása a kristályosodás közben és természetesen a kristályosodás végén kiszámítható a dinamikus szimulációval. A GB minták teljesen megolvasztott részének lehülési görbéit felhasználva (a próba hosszú volt és csak egy része volt teljesen megolvastva) (GB1, GB2 és GB6: TC3-tól TC13-ig; GB5: TC2-től TC13-ig), az SDAS-t a (8) egyenlettel számították ki. A számításhoz csak egy empirikus paramétert használtunk ($G = 33$ geometriai paraméter), amely állandónak tűnik az alumíniumötvözetek esetében [19, 22, 23]. Ez a szimulációs módszer figyelembe veszi az összes fizikai állandó hőmérséklet függését és a lehülési görbe alakját. A szilárd oldatos ötvözetek kristályosodásá-

nak a szimulációja során ezzel a módszerrel figyelembe lehet venni az SDAS változását a kristályosodás alatt, amely befolyásolja a mikrodúsulást [19, 22, 23]. A számított végső SDAS jó egyezést mutat a mért és az empirikus módszerrel számított SDAS-értékekkel.



20. ábra. $\text{Log}(\text{SDAS}) \sim \text{Log}(t_0)$ függvény

Az empirikus szimulációhoz hasonlóan a szimulált adatokból is meghatározható az (5) egyenlet K állandója. A 20. ábra a $\text{Log}(\text{SDAS})$ és a $\text{Log}(t_0)$ függvényeket mutatja. A kitevő 0,33, amely a dinamikus szimuláció attribútuma. Az egyenes állandója ($R^2 = 0,9977$) 0,6794, és $K = 10^{0,6794} = 4,779$, ami közel azonos az empirikus szimulációs módszerrel meghatározott állandóhoz (5,2).

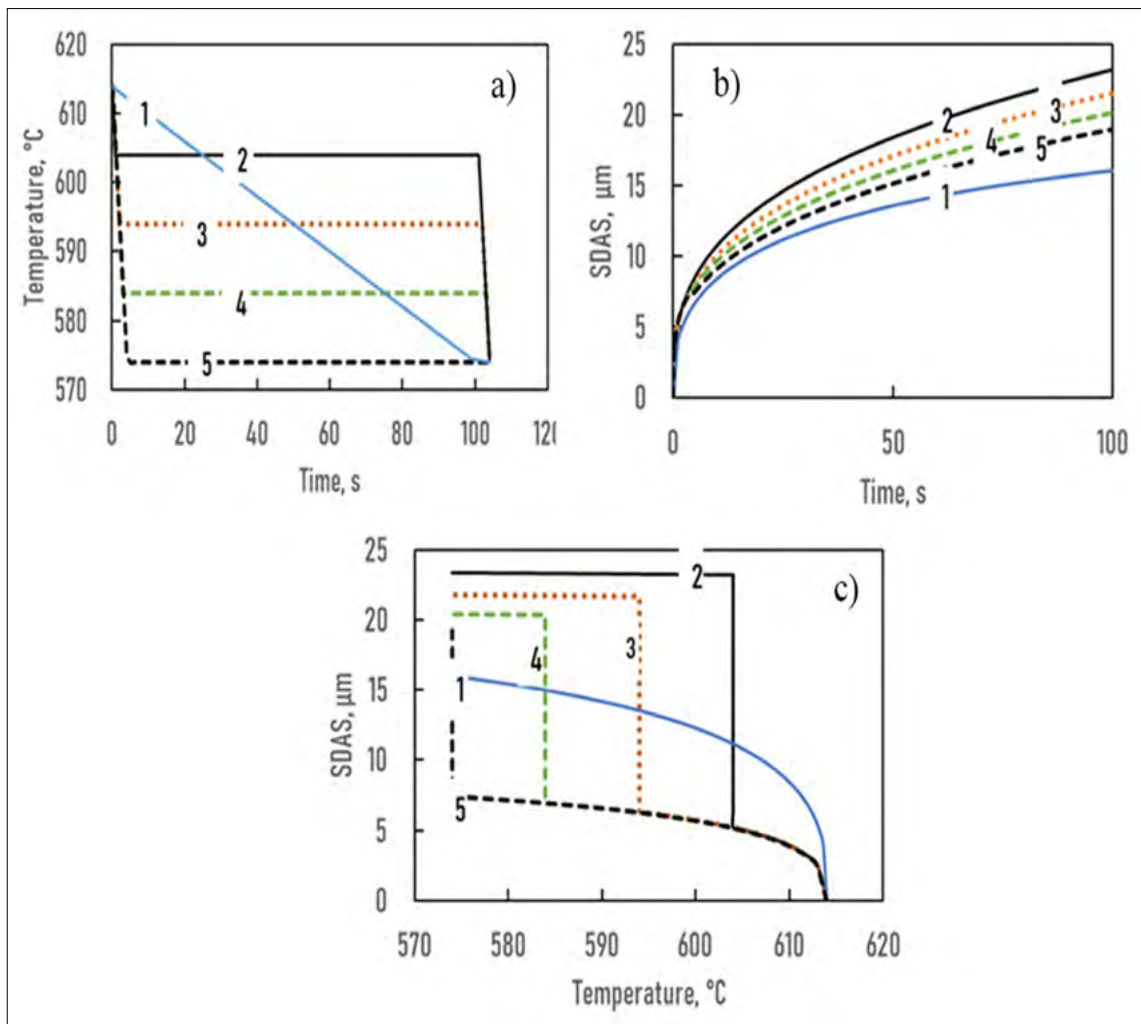
A 19. ábrán az empirikus (Calc1) és a dinamikus (Calc2) szimulációs módszer eredményeit hasonlítjuk össze a mérttel. Mivel a GB mintákban csak a végső SDAS-t mértük, összehasonlíthatjuk a két szimulációs módszer eredményeivel.

A [17, 18]-ban bemutatott empirikus módszer a próba bármely pozíciójában képes kiszámítani az átlagos hőmérsékleti gradienst (G_{av}) és az átlagos szilárd/olvadék frontsebességet (v_{av}), majd a helyi megszilárdulási időt (t_0) figyelembe véve a makrodúsulást (a megszilárdulási hőmérséklet-tartomány (ΔT) változtatásával) a végső SDAS kiszámítható, ha a (4) egyenletben szereplő K állandó ismert. Ez a módszer nem használható, ha csak a lehülési görbét mérik nem irányított kristá-

lyosodás esetében. Ekkor a helyi megszilárdulási idő meghatározható a lehülési görbéből, nem lehet azonban figyelembe venni a makrodúsulást és a lehülési görbe alakját, amely megváltoztathatja a végső SDAS-t, amint azt a 6. pontban bemutatjuk. Az SDAS-t a próbák 40 pozíciójában számították ki, és ezek gyakorlatilag megegyeztek a mért pozícióval (20. ábra). A $K = 5,2$ állandót a mért SDAS segítségével határoztuk meg.

5.5. A hűtési görbék alakjának hatása

Az SDAS és a helyi megszilárdulási idő között az összes eddigi modell és méréssel meghatározott összefüggés is a lehülési görbe formájától független függvényt ad. Ez azt jelenti, hogy ha a helyi megszilárdulási idő azonos, akkor az SDAS is az. A (8) egyenlet segítségével a lehülési görbék formájának hatását mutatjuk be az SDAS-ra. A 21. ábrán a helyi megszilárdulási idő 104 s minden típusú hűtési görbe esetében (21a. ábra). A lehülési görbék részleteit a 3. táblázat mutatja. A 2–5. próbákat 10 K/s-al lehűtöttük a TL és a TE közötti T hőmérsékletekre, 100



21. ábra. A hőmérséklet hatása az SDAS-ra izoterm durvulás során. a) Hőmérséklet ~ idő, b) SDAS ~ idő és c) SDAS ~ hőmérséklet. Helyi kristályosodási idő (t_0): 104 s

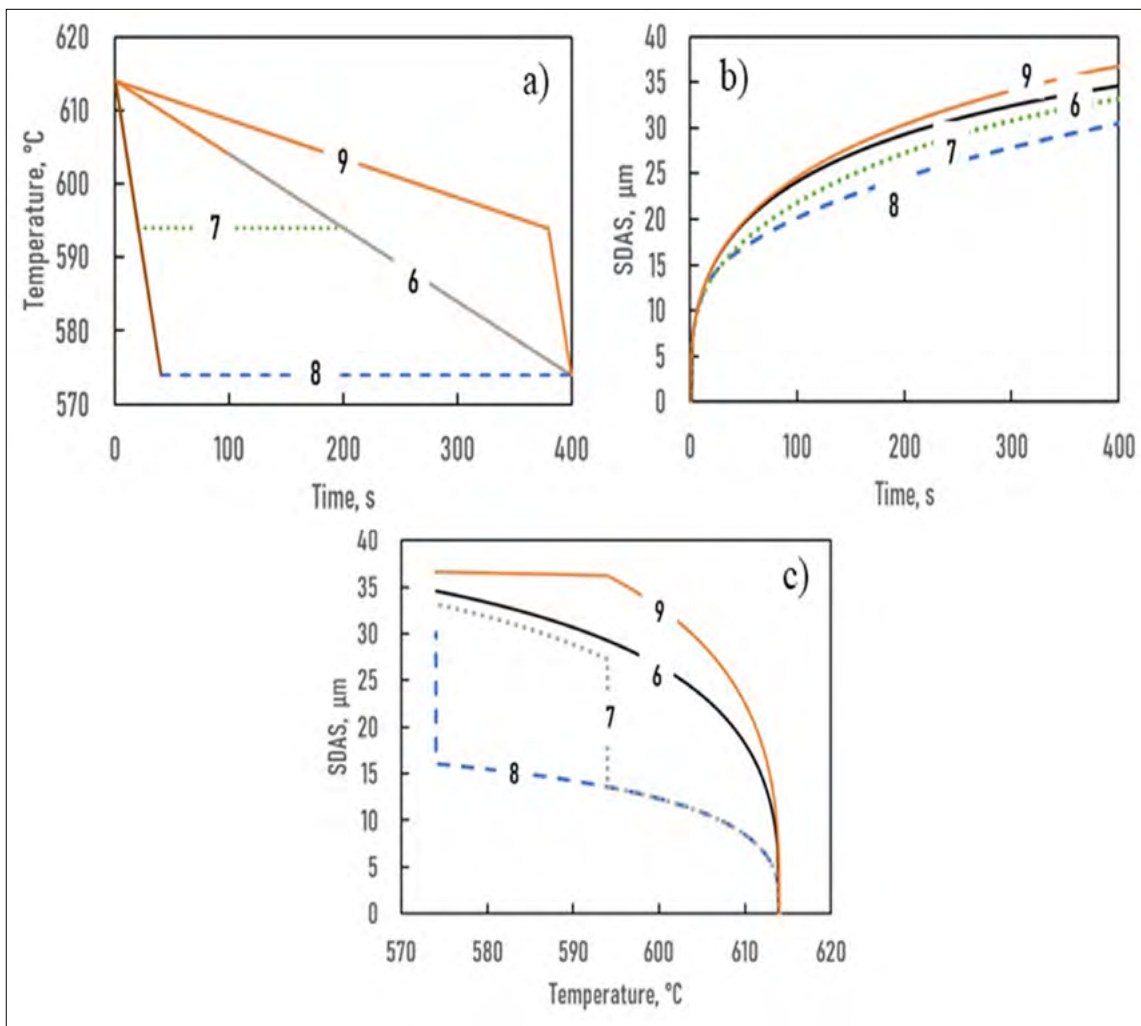
3. táblázat. Hőmérséklet–idő útvonalak

Próba	T_1 start °C	T Stop °C	Lehül. seb. K/s	Tartás s	T_2 Start °C	T_2 Stop °C	Lehül. seb. K/s	SDAS μm	Fs %
1	614	574	0,384	–	–	–	–	16,2	
2	614	604	10	100	604	RT	10	23,4	16
3	614	594	10	100	594	RT	10	21,8	31
4	614	584	10	100	584	RT	10	20,4	42
5	614	575	10	100	575	RT	10	19,3	51

SDAS_{max}/SDAS_{min} = 23,4/16,2 = 1,44

másodpercig ezen a hőmérsékleten tartottuk, majd a TE alá ismét 10 K/s-al lehűtöttük. A gyakorlatban hasonló lehülési görbék léteznek az izoterm durvulási kísérleteknél és a félszilárd vagy reocastingnál. A kiszámított SDAS-t összehasonlítottuk az 1. próba SDAS-ával, amelyet folyamatosan hűtöttünk (hasonlóan a BG mintákhoz). A 2–5. minta az adott hő-

mérsékleten a szilárd fázis különböző frakcióit tartalmazta (lásd a 3. táblázatot). A teljes megszilárdulás után ezek a minták két szilárd frakciót tartalmaznak; az egyik durva lesz, és az izotermán tartás során alakult ki, a másik finomabb, és az izotermáról történő gyors hűtés során alakult ki. Látható, hogy a durvulási kinetika ($SDAS(t)$) eltérő; a legkisebb SDAS-t az



22. ábra. A különböző hűtési görbék hatása az SDAS durvaságára. a) Hőmérséklet ~ idő, b) SDAS ~ idő és c) SDAS ~ hőmérséklet. Helyi kristályosodási idő (t_0): 400 s

4. táblázat. Hőmérséklet–idő útvonalak

Próba	T_1 start °C	T Stop °C	Lehül. seb. K/s	Tartás s	T_2 Start °C	T_2 Stop °C	Lehül. seb. K/s	SDAS μm	Fs %
6	614	RT	0,1	–	–	–	–	34,6	–
7	614	594	1,0	180	594	RT	1	33,0	31
8	614	575	1,0	360	–	–	–	29,3	51
9	614	594	0,052	–	594	RT	1	36,7	31

SDAS_{max}/SDAS_{min} = 36,7/29,3 = 1,25

1. minta esetében kaptuk (16,2 μm), a legnagyobbat pedig a 2. minta esetében, amelyet a TE felett tartottunk (23,4 μm) (21b. ábra). A különbség az izoterma hőmérsékletének csökkenésével nő (21c. ábra). A maximális arány 1,44.

A 22. ábrán a helyi megszilárdulási idő 400 s a négy különböző alakú lehülési görbe esetében (4. táblázat). A 6. próbát folyamatosan 0,1 K/s sebességgel hűtjük le a TE hőmérsékletre. A 7. próbát 1,0 K/s-mal 594 °C-ra hűtjük, ezen a hőmérsékleten tartjuk 180 másodpercig, majd ezt követően 1,0 K/s hőmérsékleten lehűtjük a TE hőmérséklet alá A szilárd frakció 594 °C-on 31%, hasonlóan a 3. mintához, de mivel a 7. próba izoterm durvulás után folyamatosan lehül a TE hőmérsékletre, a mikroszerkezet egyenletesen durvább. A 8. próba hasonló az 5. próbához, de a hűtési sebesség 1,0 K/s, a hőntartási idő pedig 360 s kevéssel az eutektikus hőmérséklet felett. A 9. mintát 594 °C-ra hűtjük 0,052 K/s sebességgel, majd közvetlenül a TE alá 1,0 K/s lehülési sebességgel. A szilárd frakció ebben az esetben is 31%, amikor a hűtési sebesség változik. A mikroszerkezet egyenletes és durva, mint a 6. mintában. A 22b. ábra az SDAS változását mutatja az idő, a 22c. ábra a hőmérséklet függvényében.

A fenti virtuális kísérletek igazolják, hogy azonos helyi megszilárdulási időhöz különböző végső szekunder távolság tartozhat a lehülési görbe alakjától függően.

6. Összefoglalás és következtetések

Jól ismert, hogy a szekunder dendritágak távolsága megváltozik a kristályosodás során. A szekunder dendritág durvulásának a hajtóereje a rendszer felületi energiájának csökkenése. A szilárd fázis felületén az olvadék fázis egyensúlyi koncentrációja a szilárd fázis görbületétől függ. Következésképpen az olvadék fázisban a nagyobb koncentrációjú felületről az alacsonyabb koncentrációjú felülethez történő diffúzió az SDA durvulását eredményezi. Négy különböző folyamat eredményezi az SDA durvítását: axiális, radiális és a gyökér visszaolvadása, va-

lamint az SDA összeolvadása, amint azt részletesen bemutattuk.

Általában empirikus egyenletet használnak a végső SDAS kiszámításához: A helyi kristályosodási idő közvetlenül meghatározható a lehülési görbéről vagy az átlagos szilárd/olvadék határ sebességéből és hőmérsékleti gradiensből, figyelembe véve a kristályosodási hőmérséklet-intervallumot. Kirkwood [16] egy félempirikus függvényt határozott meg az SDA izoterm durvulásának leírására, amelyet kiterjesztettek a változó hőmérsékletre (folyamatos hűtés) a dinamikai módszer kifejlesztésével [19].

A két szimulációs módszer eredményeit összehasonlítottuk négy korábban Al-7%Si-ötvözetrel végzett egyirányú megszilárdítási kísérlet eredményeivel [17].

A szimulációk és a kísérletek eredményeinek összehasonlítása alapján a következőket állapítottuk meg:

i) A két szimulációs módszer elég jól leírja a mért végső SDAS-t (t_0 -nál). Az empirikus módszerrel a végső SDAS-t a próba tetszőleges helyén lehet kiszámítani a helyi megszilárdulási idő ismeretében, a dinamikus szimulációhoz ismernie kell a lehülési görbét, így csak a próba azon pontján számítható ki a végső SDAS, ahol az ismert.

ii) Az empirikus módszerrel csak a végleges SDAS-t lehet kiszámítani; a dinamikai módszerrel a kristályosodás során változó SDAS is kiszámítható. A dinamikus módszer alkalmazásával a kristályosodási szimuláció (a mikroszegregáció) eredményei pontosabbak lesznek.

iii) A dinamikus szimulációval bebizonyítottuk, hogy a végső SDAS a lehülési görbe alakjától is függ, amely a kristályosodás során változhat. A dinamikus módszer figyelembe veheti a hűtési görbe formáját, és így bármilyen típusú kristályosodáshoz használható.

iv) Ellentétben azzal a jelenlegi elképzeléssel, hogy egy helyi kristályosodási időhöz egy SDAS tartozik, bebizonyosodott, hogy ez nem így van, a különböző alakú lehülési görbékhez azonos helyi kristályosodási idő esetén is különböző SDAS tartozhat. Az SDAS-ok közötti különbség akár ~50% is lehet.

Támogatás

A kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal ANN 130946 számú pályázatának támogatásával valósult meg. A kutatást az Európai Űrügynökség is finanszírozta a CETSOL/HUNGARY ESA PRODEX (No. 4000131880/NL/SH) és az FWF-NKFIN (130946 ANN) közös projekt keretében.

IRODALOM

- [1] Metall, 1984, 32, 1745–1754. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90231-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90231-1)
- [2] Osório W. R., Goulart P. R., Garcia A., Santos G. A., Moura-Neto C. (2006): Effect of dendritic arm spacing on mechanical properties and corrosion resistance of Al 9 Wt Pct Si and Zn 27 Wt Pct Al alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, 37, 2525–2538. <https://doi.org/10.1007/BF02586225>
- [3] Rao D. H., Tagore G. R. N., Janardhana G. R. (2010): Evolution of Artificial Neural Network (ANN) model for predicting secondary dendrite arm spacing in aluminium alloy casting. *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.*, 32, 276–281. <https://doi.org/10.1590/S1678-58782010000300011>
- [4] Zamani M. (2015): Al-Si Cast Alloys – Microstructure and Mechanical Properties at Ambient and Elevated Temperature. PhD Thesis, Research Series from the School of Engineering, Jönköping University, Department of Materials and Manufacturing, Dissertation Series No. 7; ISBN 978-91-87289-08-8.
- [5] Kattamis T. Z., Coughlin J. M., Flemings M. C. (1967): Influence of coarsening on dendrite arm spacing of aluminum-copper alloys. *Trans. TMS-AIME*, 239, 1504.
- [6] Chernov A. A. (1956): Estimation of transformation times for inclusions and dendritic crystals. *Kristallografiya*, 1, 583.
- [7] Kahlweit M. (1968): On the ageing of dendrites. *Scr. Metall.*, 2, 251–254. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(68\)90115-4](https://doi.org/10.1016/0036-9748(68)90115-4)
- [8] Huang S. C., Glicksman M. E. (1981): Fundamental of dendritic solidification II. Development of sidebranch structure. *Acta Metall.*, 29, 717–734. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(81\)90116-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(81)90116-4)
- [9] Ramirez-Vidaurre L. E., Castro-Rom M., Herrera-Trejo M., Fraga-Chavez K. L. (2022): Secondary dendritic arm spacing and cooling rate relationship for an ASTM F75 alloy. *Mater. Res. Technol.*, 19, 5049–5065. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.146>
- [10] Üstün E. (2022): Airline. Effect of growth rate on coarsening of secondary dendrite arm spacings, in directionally solidified of Al-8.8La-1.2Ni ternary alloy. *Arch. Metall. Mater.*, 6, 931–938. <https://doi.org/10.24425/amm.2022.139685>
- [11] Ferreira A. F., Castro J. A., Ferreira J. A. (2017): Predicting secondary-dendrite arm spacing of the Al-4.5wt%Cu alloy during unidirectional solidification. *Mat. Res.*, 20, 68–75. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0150>
- [12] Natsume Y., Ishida H. (2010): Characterization of dendrite morphology for Al-based alloy by phase-field model. *The Japan Institute of Light Metals*, pp. 1746–1751.
- [13] Milenkovic S., Rahimian M., Sabirov I., Maestro L. (2014): Effect of solidification parameters on the secondary dendrite arm spacing in MAR M-247 superalloy determined by a novel approach. *MATEC Web Conf.*, 14, 13004. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20141413004>
- [14] Rontó V., Roósz A. (2001): The effect of cooling rate and composition on the secondary dendrite arm spacing during solidification. Part I: Al-Cu-Si alloys. *Int. J. Cast Met. Res.*, 13, 337–342. <https://doi.org/10.1080/013640461.2001.11819415>
- [15] Rontó V., Roósz A. (2001): The effect of the cooling rate or the local solidification time and composition on the secondary dendrite arm spacing during solidification PART II: Al-Mg-Si alloys. *Int. J. Cast Met. Res.*, 14, 131–135 <https://doi.org/10.1080/013640461.2001.11819431>
- [16] Kirkwood D. H. (1985): A simple model for dendrite arm coarsening during solidification. *Mater. Sci. Eng.*, 73, L1–L4. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90319-2](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90319-2)
- [17] Roósz A., Rónaföldi A., Li Y., Mangelinck-Noël N., Zimmermann G., Nguyen-Thi H., Svéda M., Veres Z. (2022): Microstructure analysis of Al-7 wt% Si alloy solidified on Earth compared to similar experiments in microgravity. *Crystals*, 12, 1226. <https://doi.org/10.3390/cryst12091226>
- [18] Roósz A., Rónaföldi A., Li Y., Mangelinck-Noël N., Zimmermann G., Nguyen-Thi H., Svéda M., Veres Z. (2022): Influence of solidification parameters on the amount of eutectic and secondary arm spacing of Al-7wt% Si alloy solidified under microgravity. *Crystals*, 12, 414. <https://doi.org/10.3390/cryst12030414>
- [19] Roósz A. (1988): The effect of temperature gradient and primary arm tip velocity on secondary dendrite arm spacing at steady-state conditions solidification. *Cast Metals*, 1, 223–226. <http://dx.doi.org/10.1080/09534962.1988.11818972>
- [20] Halder E., Roósz A., Exner H. E., Fischmeister H. F. (1987): Numerical calculation of the concentration distribution during the solidification of binary alloys allowing for dendrite arm coarsening. *Mater. Sci. Forum*, 13–14, 547–558. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.13-14.547>
- [21] Kumoto E. A., Alhadeff R. O., Martorano M. A. (2002): Microsegregation and dendrite arm coarsening in tin bronze. *Mater. Sci. Technol.*, 18, 1001. <https://doi.org/10.1179/026708302225005882>
- [22] Paliwal M., Kang D. H., Essadiqi E., Jung I. (2014): Variations of microsegregation and second phase fraction of binary Mg-Al alloys with solidification parameters. *Metall. Mater. Trans. A*, 45, 3308–3320. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2265-6>
- [23] Paliwal M., Kang D. H., Essadiqi E., Jung I. (2014): The evolution of As-cast microstructure of ternary Mg-Al-Zn alloys: An experimental and modelling study. *Metall. Mater. Trans. A*, 45, 3596–3608. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2288-z>
- [24] Glicksman M. (2022): Personal notification. University of Florida, USA
- [25] Battle T. P., Pehlke R. D. (1990): Mathematical modelling of microsegregation in binary metallic alloys. *Metall. Trans.*, 21, 357–375.



BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK

Az Országos Magyar Bányászati és
Kohászati Egyesület lapja
ALAPÍTOTTA PÉCH ANTAL 1868-BAN

„Lektorált lap” – MTA Magyar Tudományos Művek Tára
Indexeli az EBSCO Publishing, Inc.

HIVATALOS MAGYARORSZÁGI  **metso** KÉPVISELET



3B Hungária Kft.

H-8900 Zalaegerszeg, Wlassics Gyula u. 13. • Tel.: +36 92/549-033
info@3bh.hu • www.3bh.hu



WEIR Minerals Sand Wash Plant

A global market leader providing trusted technology and services
which make your operations more productive and profitable



ALWAYS

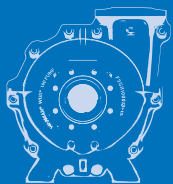
Warman

SINCE. 1938

WEIR

80 YEARS
OF THE VERY BEST

Hat vezető iparági termék.



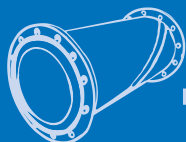
Warman®
zagszivattyúk

+



Cavex®
hidrociklonok

+



Linatex®
tömlők

+



Enduron®
rosták

+



Linatex®
gumi

+



Isogate®
szelepek

=



Egy Megbízható Forrás.

A Weir nagy szakértelemmel megtervezett homokmosó berendezései kis helyigényűek és a Weir saját világszínvonalú gépegységeiből épülnek fel melyek igen magas kopásállóságú anyagokból készülnek ezért hosszú élettartam mellett maximális kinyert hasznos homok mennyiséget garantálnak.

Mindez kiegészül a Weir elkötelezett terméktámogatás csapatával, projekt mérnökeivel, szervízálózatával, egyszerű kopóalkatrész hozzáféréssel nem csak Magyarországon, de a világ 170 pontján...

A döntés az Ön kezében van.

Tudjon meg többet weboldalunkon: sandwashplant.weir

Copyright © 2020, Weir Minerals Australia Limited. All rights reserved. 202003/AU1114

WEIR
Minerals

A kritikus és stratégiai nyersanyagok Európai Unió szakpolitikai áttekintése

Overview of the European Union Policy of Critical and Strategic Raw Materials

FÓRIS ILDIKÓ^{1,@}, LASSÚ GÁBOR^{2,3,+} , MUCSI GÁBOR^{1,#} , MÁDAI FERENC^{4,&}

¹Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet, 3515 Miskolc

²Miskolci Egyetem, Anyag és Vegyészmérnöki Kar; ³SteelTech-Center Hungary, 3515 Miskolc

⁴Miskolci Egyetem, Nyersanyagkutató és Földtudományi Intézet, 3515 Miskolc

[@]E-mail: ildiko.foris@uni-miskolc.hu; [†]E-mail: gabor.lassu@uni-miskolc.hu;

[#]E-mail: gabor.muksi@uni-miskolc.hu; [&]E-mail: ferenc.madai@uni-miskolc.hu

Napjaink egyik legégetőbb problémája a nyersanyagellátással függ össze, azon belül is az egyes nyersanyagokhoz, főleg fémekhez való hozzáférés kiemelt jelentősége az EU, vagy az USA gazdasága számára. A technológiai fejlődés révén kulcsfontosságú szereppel bírnak ezek az anyagok, azonban az EU számos kritikus fontosságú nyersanyag esetében kizárólagos, vagy igen jelentős behozatalra szorul, ami a jövőre nézve jelentős ellátási kockázat jelent. A kritikus nyersanyagok folyamatos figyelmet igényelnek a kormány, az ipar és a tudományos közösség részéről. Az Európai Unió 2007-ben felismerte a kritikus nyersanyagok értékláncának kitettségét és az elmúlt lassan két évtizedben sikerült némi eredményt elérni, elsősorban az ellátási források biztosítása és az újra hasznosítás területén. Az utóbbi évek komoly eseményei – COVID-19, háborús konfliktusok – egy újabb fontos lépést hoztak ezen a területen: a kritikus nyersanyagokról szóló EU-s rendelet társadalmi vitáját, majd elfogadását. A tanulmány az Európai Unió helyzetét vizsgálja a kritikus nyersanyagok tekintetében az elmúlt évek során létrehozott kimutatások és a 2023 májusában elfogadásra került kritikus fontosságú nyersanyagokról szóló európai jogszabály kibontásának segítségével.

Kulcsszavak: kritikus nyersanyagok, CRM, CRMA, Critical Raw Materials Act

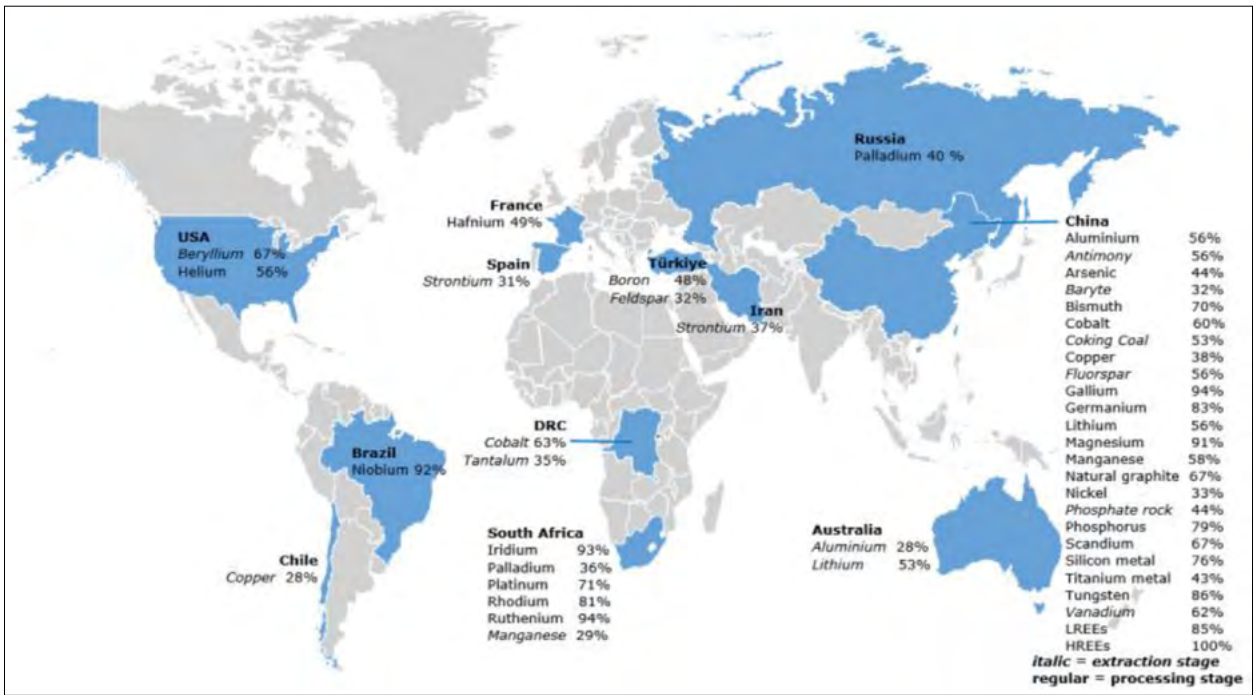
One of the most pressing problems of our time is related to the supply of raw materials, with access to certain raw materials, especially metals, being of key importance for the EU or US economy. As technology continues to evolve, these materials have a key role, but the EU relies on exclusive or very significant imports of many critical raw materials, which poses a significant supply risk for the future. Critical raw materials require continued attention from government, industry, and the scientific community. The European Union recognized the exposure of the critical raw materials value chain in 2007. Some progress has been made over the last two decades, notably in securing supply sources and recycling. The major events of recent years – COVID-19, and war conflicts – have brought another important step forward, the public debate and subsequent adoption of the EU regulation on critical raw materials. This study examines the situation in the European Union regarding critical raw materials, through the statements produced in recent years and the unravelling of the European legislation on critical raw materials adopted in May 2023.

Keywords: critical raw materials, CRM, CRMA, Critical Raw Materials Act

Bevezetés – a téma fontossága

A kritikus nyersanyagok szerepe kulcsfontosságú a globális gazdaságban, mivel nélkülözhetetlenek minden technológiaintenzív iparág számára, beleértve az autóipart, az elektronikát, az energiaipart, de olyan stratégiai ágazatokat is, mint a hadiipar, mezőgazdaság, egészségügy. Ezek az anyagok létfontosságúak a technológiai fejlődés, a fenntartható energiaforrások

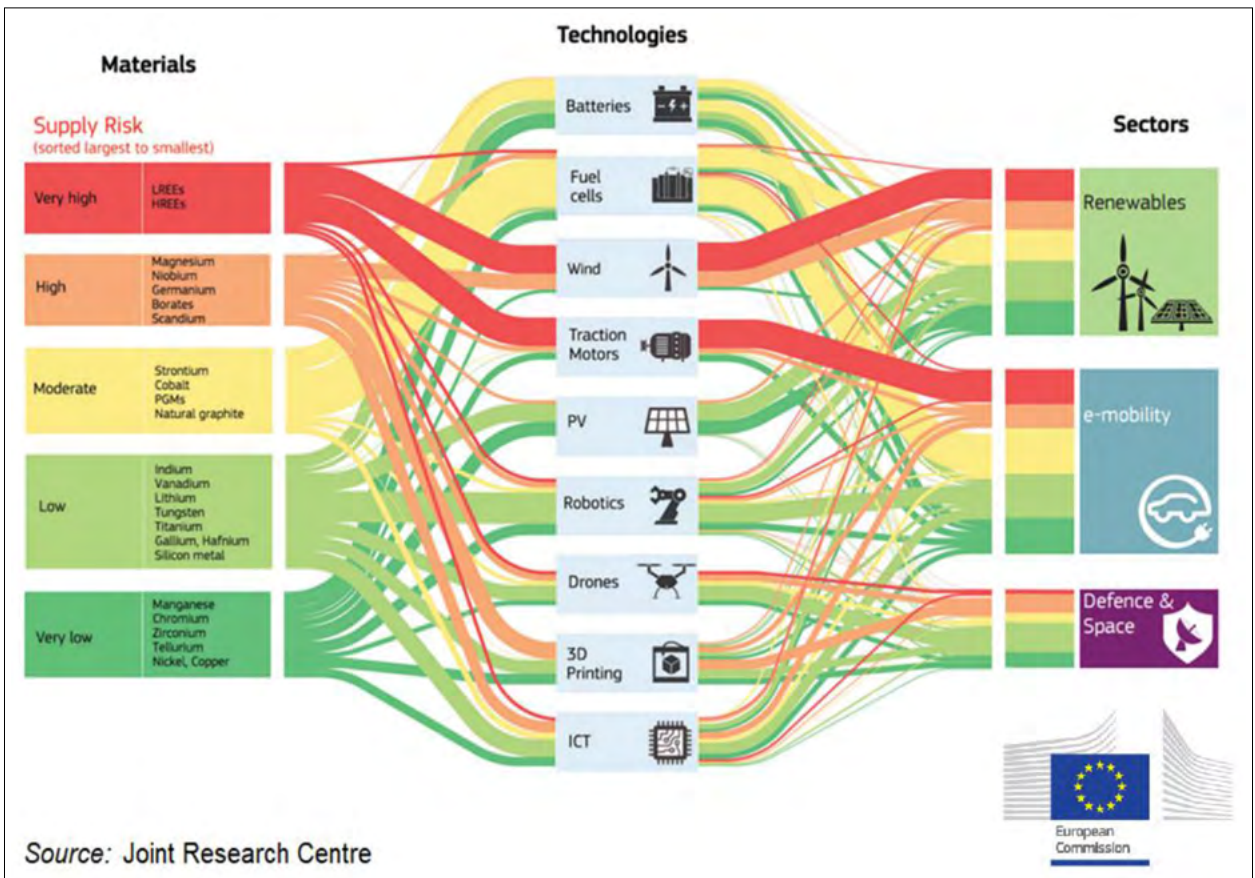
hasznosítása és az ipari innováció szempontjából. A „kritikus nyersanyagok” olyan nem energetikai, nem mezőgazdasági nyersanyagok, amelyek kiemelkedő gazdasági jelentőséggel bírnak, azonban jelentős ellátási kockázatnak való kitettségük okán kritikus fontosságúnak minősülnek, hiszen az ellátási források gyakran néhány, úgynevezett harmadik országban koncentrálnak (1. ábra) [1, 2].



1. ábra. A kritikus nyersanyagok elhelyezkedése országokra bontva [2]

Az ilyen anyagok iránti növekvő kereslet, különösen a ritkaföldfémek és más kritikus fémek esetében, geopolitikai feszültségeket és kereskedelmi versenyt is eredményezhet.

Európa földrajzi adottságaiból következően szűkölködik kritikus nyersanyagokban, a kontinens ipari fejlődése olyan országokból érkező importra épül, melyek folyamatosan fejlesztik a hazai feldolgozó



2. ábra. A kritikus nyersanyagok és ellátási kockázataik az egyes ágazatokban

kapacitásukat, azzal a céllal, hogy a jövőben ne a nyersanyagot, hanem a készterméket kényszerüljön importálni az Európai Unió [1]. Ahogy az az *1. ábrán* is látható, a globális kínálat elemzése megerősíti, hogy Kína a legnagyobb szállítója több kritikus fontosságú nyersanyagoknak. Ezenkívül más országok is fontos importőrei bizonyos anyagoknak. Például Oroszország és Dél-Afrika a legnagyobb globális beszállítója a platina fémek csoportba tartozó nyersanyagoknak, Ausztrália a lítiumnak, az USA a berilliumnak és a héliumnak, Brazília pedig a nióbiumnak [2, 3].

Fontos megemlíteni, hogy az Európai Unió egyik fontos átfogó szakpolitikája, a Green Deal, azaz Zöld Megállapodás célkitűzésként határozta meg, hogy az EU tagállamok 2050-re elérjék a klímasemlegességet. Ahhoz, hogy a zöld átállás sikeres legyen, szükséges az akkumulátorok, a napelemek, az állandó mágnesek és más tiszta technológiák gyártásának helyi kiépítése, ezek elkészítéséhez a szükséges nyersanyagok hozzáférhetősége [4]. Ahhoz, hogy az EU a továbbiakban el tudja érni célkitűzéseit, gondoskodnia kell a kritikus fontosságú nyersanyagok ellátási láncainak biztonságáról. Az Európai Nyersanyag Kezdeményezés (Raw Materials Initiative, RMI) által elindított folyamat 2008-ban újabb lépésként megalkották a kritikus fontosságú nyersanyagokról szóló európai jogszabályt, amely biztosítani kívánja az említett nyersanyagokhoz a biztonságos és fenntartható hozzájutást. A jogszabály célja, hogy megerősítse a kritikus nyersanyagok uniós kapacitását, ezenkívül csökkentse a nyersanyag függőséget olyan országoktól, amelyek egyedüli beszállítói az adott anyagoknak.

A kritikus nyersanyagok csoportjai

Az Európai Unió 2011 óta tartja nyilván a kritikus nyersanyagokat, melyek hiánya gazdasági és társadalmi kockázatot jelent az EU tagállamok feldolgozó iparágai számára. Akkor még 14 tételt tartalmazó lista napjainkra 34 nyersanyagfajtvá bővült. A kritikus nyersanyagok 2023. évi listája az EU Kritikus Nyersanyagokról rendeletbe (Critical Raw Materials Act, CRMA, [1]) ágyazottan szerepel, és hivatkozási alapként szolgál annak jogszabályi rendelkezései és intézkedései számára. A kritikus anyagok értékelése és a lista frissítésének célja a nyersanyag-ellátási kockázatok megjelölése. A CRM-lista hozzájárul ahhoz, hogy ösztönözze a kritikus nyersanyagok előállításához szükséges beruházásokat az EU-s országokban.

A CRMA megkülönböztet stratégiai és kritikus fontosságú nyersanyagokat. A stratégiai fontosságú nyersanyagok azok, amelyek az EU gazdaságában

stratégiai fontosságú ágazatok ellátásában kapnak főszerepet. A stratégiai jelentőséget annak alapján határozzák meg, hogy egy-egy nyersanyag mennyire releváns a zöld és digitális átállás, valamint a védelmi és úripari alkalmazások szempontjából. Ehhez a következőket kell figyelembe venni:

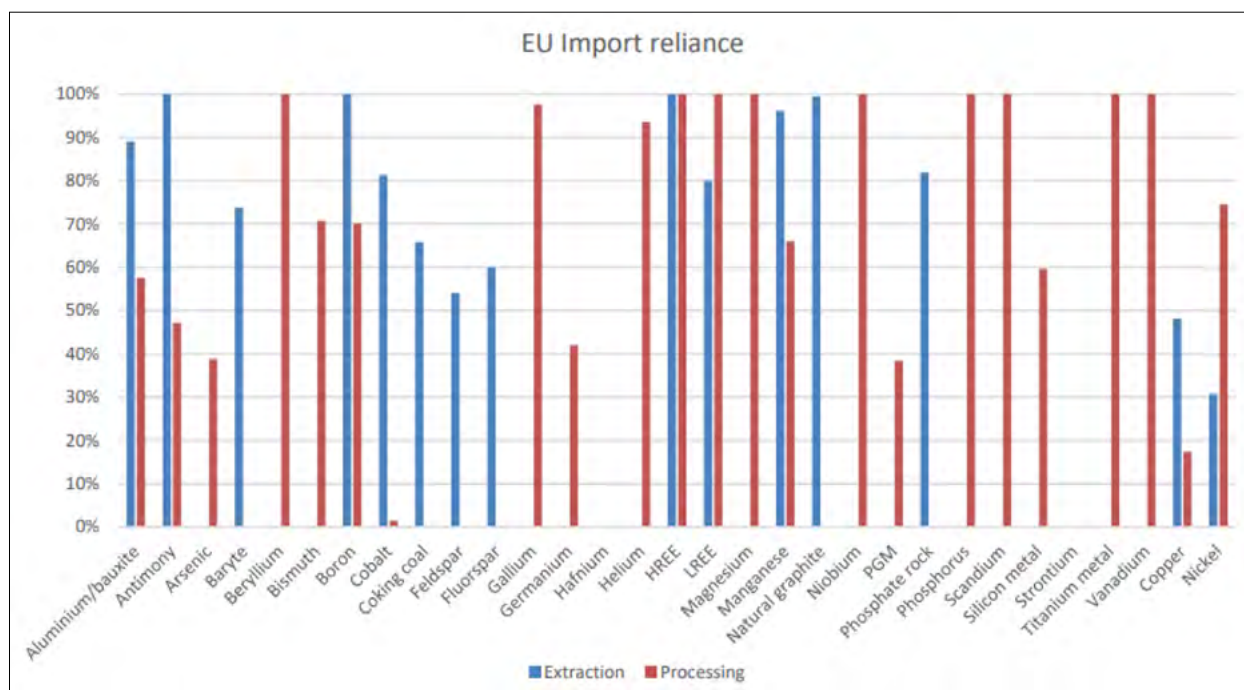
- a nyersanyagoknak a stratégiai technológiák által bemeneti anyagként felhasznált mennyisége;
- a nyersanyagoknak a releváns stratégiai technológiák gyártásához szükséges mennyisége;
- a releváns stratégiai technológiák iránti várható globális kereslet.

1. táblázat. Stratégiai fontosságú nyersanyagok [1]

Bizmut	Germánium	Platina csoportba tartozó fémek
Bór – kohászati minőségű	Lítium – akkumulátor minőségű	Mágnesekhez használt ritka földfémek (Nd, Pr, Tb, Dy, Gd, Sm és Ce)
Kobalt	Magnéziumfém	Szilíciumfém
Réz	Mangán	Titánfém
Gallium	Nikkel	Volfrám

A kritikus fontosságú nyersanyagok meghatározásához használt fő paraméterek a következők:

- Gazdasági jelentőség – összesíti a NACE (gazdasági tevékenységek osztályozása) elnevezései szerint megadott, egyes ágazatokra szóló, a nyersanyag végfelhasználási hányadának és az ágazat hozzáadott értékének szorzatait. A gazdasági jelentőséget korigálja a helyettesítési index (SIEI), amely az egyedi alkalmazások helyettesítőinek műszaki és költségteljesítményére vonatkozik.
- Ellátási kockázat – az EU anyagellátási lánc megszakadásának kockázatát tükrözi. A primer nyersanyagot kitermelő országok koncentrációján alapul, figyelembe véve azok erejét a nyersanyagpiacon és tekintetbe veszi a kereskedelmi szempontokat is. Az EU importfüggőségétől (IR) arányosan a termelő országok két csoportját veszik figyelembe – a globális beszállítókat és azokat az országokat, amelyekből az EU a nyersanyagokat beszerzi. Az ellátási kockázat mérése az anyag „szűk keresztmetszeti” szakaszában történik (kitermelés vagy feldolgozás), amely a legmagasabb ellátási kockázatot jelenti az EU számára. A két táblázat összevetése során látszik, hogy két fém – réz, nikkel – kivételével mindegyik stratégiai nyersanyag egyben kritikus státuszt is kapott a 2023-as listán.



3. ábra. Az EU importfüggősége egyes primer, illetve feldolgozott nyersanyagokra nézve [2]

2. táblázat. 2023 Kritikus nyersanyagok [1]

Antimon	Gallium	Nióbium
Arzén	Germánium	Nyersfoszfát
Bauxit	Hafnium	Foszfor
Barit	Hélium	Platinacsoport fémek
Berillium	Nehéz ritkaföldfémek	Szkandium
Bizmut	Könnyű ritkaföldfémek	Szilíciumfém
Bór	Lítium	Stroncium
Kobalt	Magnézium	Tantál
Kokszolható szén	Mangán	Titánfém
Réz	Természetes grafit	Volfrám
Fluorit (folypát)	Nikkel – akkumulátor-minőségű	Vanádium

A kritikus nyersanyagok helyzete az Európai Unióban

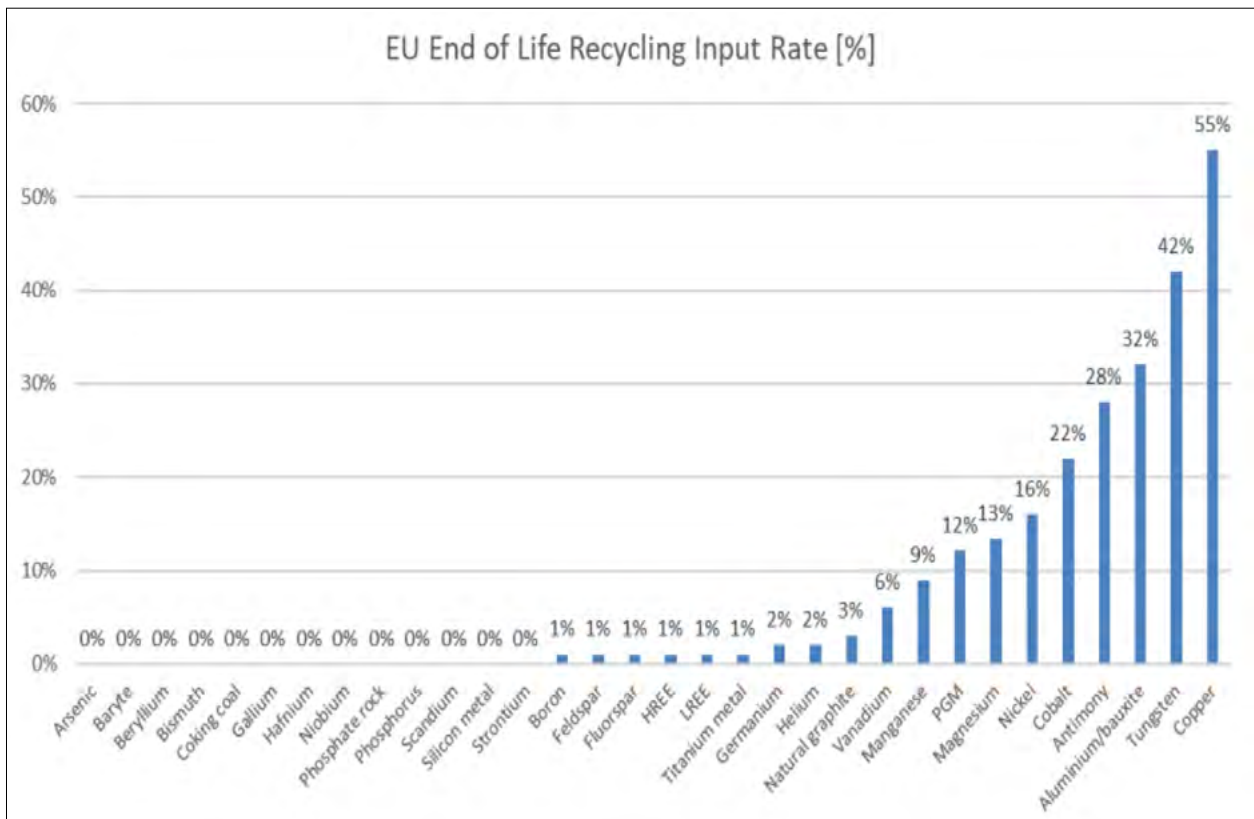
Az EU számos kritikus fontosságú nyersanyag esetében szinte kizárólag behozatalra hagyatkozik (3. ábra). Ez jelentheti a primer (kitermelt) nyersanyag importját, illetve az alapanyag szintig feldolgozott nyersanyagot. Az importált kritikus fontosságú nyersanyagok beszállítói a kitermelési és a feldolgozási szakaszra nézve is erősen koncentrálnak, gyakran néhány „harmadik” országban található. Az EU

például a számára szükséges magnézium 97%-át, a neodímium 85%-át és a könnyű ritka földfémek szinte 100%-át Kínából szerzi be, de jelentős importra szorul Törökországból is a bór, Spanyolországból pedig a stroncium, Chiléből pedig a lítium tekintetében [1].

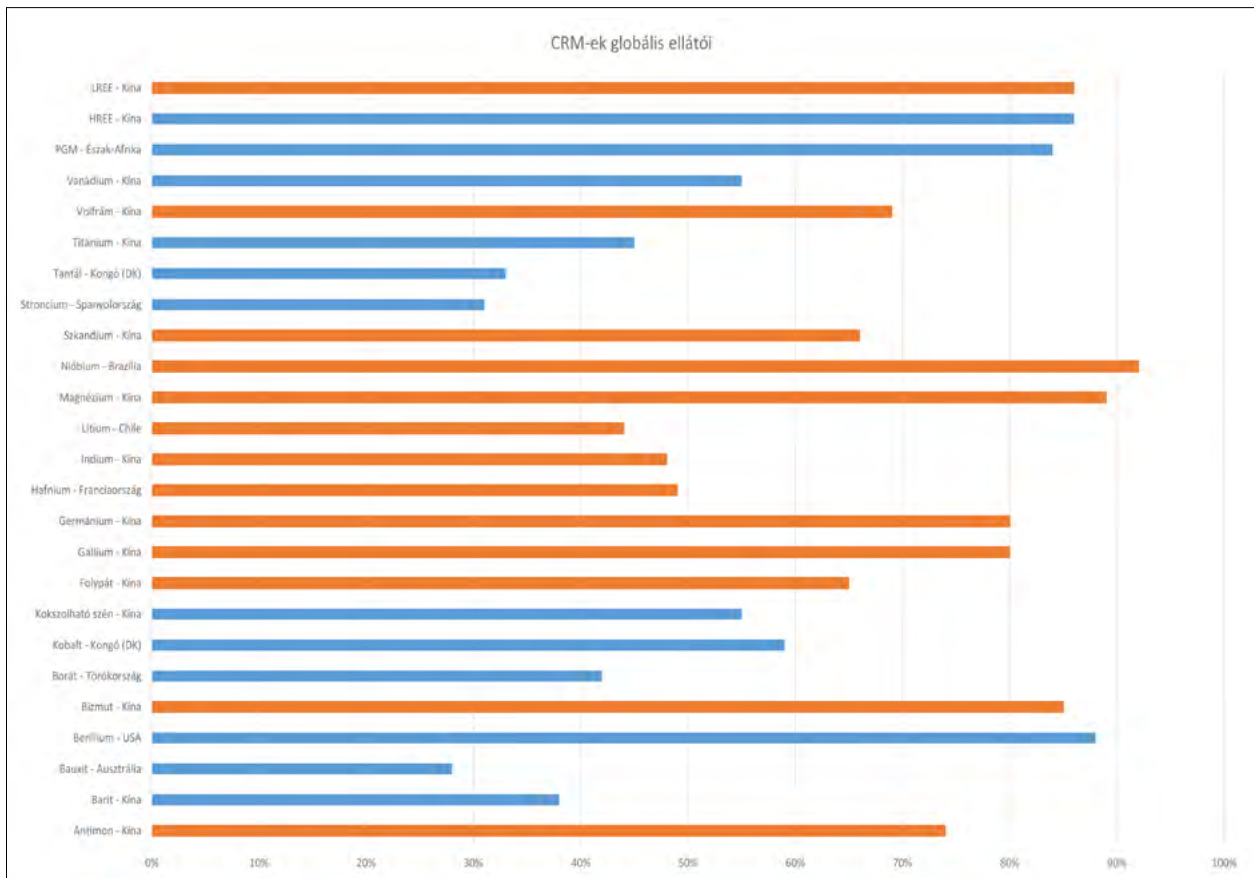
Ez a koncentráció jelentős ellátási kockázatoknak teszi ki az EU-t. Vannak példák arra vonatkozóan, hogy egyes országok – az exportkorlátozások révén – kihasználják a kritikus fontosságú nyersanyagok beszállítóiként betöltött erős pozíciójukat a vásárló országokkal szemben (pl. Kína 2024 augusztusban megtiltotta az antimon exportját).

A helyettesítés és az újra hasznosítás kockázatcsökkentő intézkedésnek minősül [1]. Viszont fontos tény, hogy a kritikus nyersanyagok döntő többsége olyan felhasználásra kerül (pl. ötvözetek, mikroelektronikai alkatrészek), ahonnan az újra hasznosítás nehéz és erősen energiaigényes, illetve vannak közöttük olyanok is, melyek a felhasználás során disszipálódnak, újra hasznosításuk nem lehetséges. Ilyen a műtrágya alapanyag foszfor és a nyersfoszfát vagy a kokszolható szén. A 4. ábra szemlélteti, hogy hatékony újra hasznosítás csak néhány fém esetében valósul meg a jelenlegi technológiákkal.

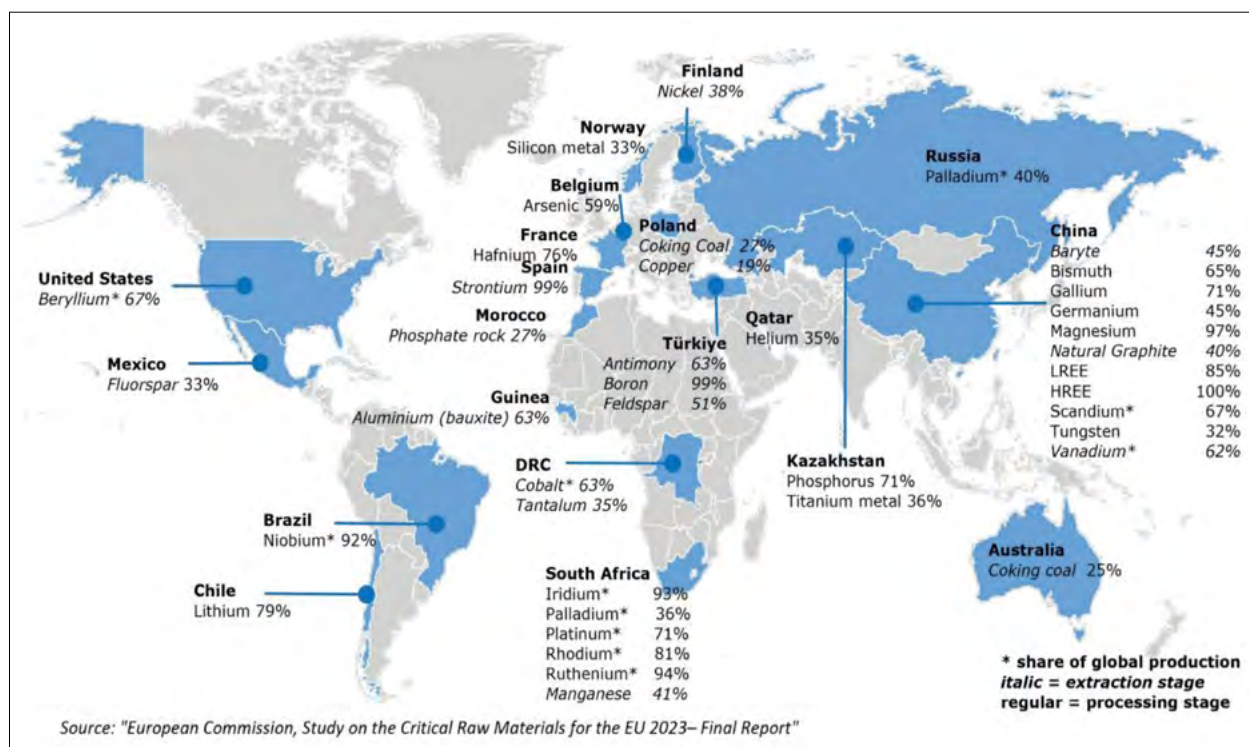
Az újra hasznosítási ráta (Recycling Input Rate, RIR) a teljes keresletnek az a százaléka, amely másodlagos nyersanyagból kielégíthető. Összességében egyes – kritikusnak vagy stratégiaiainak nem minősített – fémek esetén, mint például a vas, cink, platina több mint 50%-át újra hasznosítják, és az EU fogyasztásának több mint 25%-át ekképpen fedezik. Azonban a megújuló energiát hasznosító, illetve high-tech technológiák esetén szükséges anyagokat, mint ritkaföld-



4. ábra. Másodlagos nyersanyagok újra hasznosítása az Európai Unióban [2]



5. ábra. A kritikus nyersanyagok globális termelői (pirossal jelölve Kína)



6. ábra. Fő EU ellátók anyagtipusonként [3]

fémek, gallium vagy indium, elenyésző mértékben lehet biztosítani másodlagos nyersanyagok felhasználásával [2].

Annak ellenére, hogy Kína a kritikus nyersanyagok többségének legnagyobb globális szállítója (5. ábra), az EU elsődleges beszerzésének (azaz a hazai termelés és az import) elemzése más képet mutat [4]. A 6. ábra szerint Kína továbbra is az EU fő szállítója a REE-k, a barit, a gallium, a germánium, a magnézium, a természetes grafit, a szkandium, a volfrám és a vanádium tekintetében. Azonban több EU-tagország képviseli a következő termékek ellátásának fő részét bizonyos kritikus nyersanyagokból, mint például a kokszszen és a réz Lengyelországból, az arzén Belgiumból, a hafnium Franciaországból, a stroncium Spanyolországból vagy a nikkelt Finnországból. Több harmadik ország is ellátja az EU-t CRM-ekkel, például Chile (lítium), Guinea (bauxit), Kazahsztán (titán, foszfor), Mexikó (folypát), Norvégia (szilíciumfém), Törökország (antimon, bór, fluorit), USA (berillium). Az uniós beszerzésről azonban nincsenek megbízható kereskedelmi adatok a főként Dél-Afrikában termelt platinacsoportba tartozó fémek, a főként a Kongói Demokratikus Köztársaságban bányászott kobalt, az USA-ból származó berillium, a Brazíliából származó nióbium és a Kínában termelt vanádium tekintetében. Az uniós beszerzés elemzése nem tartalmazza a berilliumot, a kobaltot, a lítiumot, a nióbiumot, perlitet és a vanádiumot a kitermelési szakaszban, valamint a fémeket és a HREE-eket a feldolgozási szakaszban,

megbízható adatok hiányában vagy elhanyagolható mértékű import miatt [2, 5].

A megújuló energiára való globális áttérés igénye, valamint gazdaságaink és társadalmaink digitális átállása mellett az előrejelzések szerint, egyes kritikus fontosságú nyersanyagok iránti kereslet rohamosan növekedni fog a következő évtizedekben. A mobilitás és az energiatárolás céljára szánt akkumulátorok gyártásához felhasznált lítium iránti globális kereslet 2050-re várhatóan akár 89-szeresére emelkedik. A szélerőművekben, illetve az elektromos járművekben használt állandó mágnesek gyártásához használt ritkaföldfémek iránti uniós kereslet 2050-re várhatóan hat-hétszeresére emelkedik. A félvezetők gyártásához használt gallium iránti uniós kereslet 2050-re várhatóan 17-szeresére emelkedik [1, 3]. Ezek olyan nyersanyagigényt jelentenek, pl. Ni, Co, Li, grafit esetében, melyek jelentősen meghaladják az ismert készleteket [13], illetve kitermelésük, előállításuk energiaigénye fosszilis energiahordozók használata nélkül nem elképzelhető.

Egyes kritikus nyersanyagok helyettesítése, valamint az anyaghatékonyság és a körforgásos jelleg növelése bizonyos mértékben enyhítheti az előre jelzett keresletnövekedést, ezek a lépések azonban, várhatóan nem fordítják meg a tendenciát. Ilyen körülmények között számos ország fogadott el a kritikus fontosságú nyersanyagok ellátásának aktív biztosítását célzó szakpolitikákat (EU, USA, Kanada, Japán, Kína), fokozva ezzel az erőforrásokért folytatott versenyt.

Az EU nyersanyag szakpolitikájának történeti áttekintése

A Kritikus nyersanyagokról szóló Rendelet (CRMA) elfogadása egy hosszú, 16 éves folyamat egyik fontos állomása. Az Európai Nyersanyag Kezdeményezést (Raw Materials Initiative, RMI) 2008-ban adta ki az EU [7]. Ez a dokumentum az EU nyersanyag stratégiájaként meghatározott három pillért, melyek alapvetően ma is érvényesek és visszatükröződnek a CRMA-ban is.

Az RMI első pillére a földtani és földrajzi realitásokból kiindulva azt célozta meg, hogy az EU aktív diplomáciával biztosítsa a nyersanyagok hozzáférhetőségét harmadik országokból stratégiai partnerségek, jobb nemzetközi együttműködések révén. A második pillér az európai forrásokból származó nyersanyagok fenntartható kínálatát kívánta segíteni, egyrészt az engedélyeztetési folyamatok hatékonyságának növelésével, valamint olyan kutatási és innovációs és oktatási projektek beindításával, amelyek az EU-s szigorú környezetvédelmi és természetvédelmi előírások mellett segítik a bányászati projektek gazdaságos megvalósítását. A harmadik pillér ugyanakkor az erőforrás-hatékonyságot, az újra hasznosítást, a helyettesítést és a megújuló nyersanyagok nagyobb mértékű felhasználását jelenti.

Az RMI három pillérére építve 2013-ban jelent meg a Stratégiai Végrehajtási Terv (Strategic Implementation Plan, SIP) [8], amelyik részletesen megjelölte a fejlesztési területeket, melyek alapul szolgáltak a technológiafejlesztési és innovációs projektek számára a Horizont 2020 és az EIT RawMaterials támogatásával. Emellett a SIP meghatározott olyan fejlesztési feladatokat is, amelyek a szakpolitikai keretrendszer, az EU-ban elérhető nyersanyagok hozzáféréseinek javítására, valamint a nyersanyag-szektor társadalmi elfogadottságának előmozdítására irányultak.

Az ipari partnerektől és szakmai szervezetektől (Euromines, IMA, EUPG) érkező visszajelzések azt mutatták, hogy a fejlődés egyik fontos hátráltatója a tagországokként változatos és összetett, nehézkes engedélyeztetési folyamat, valamint ennek harmonizálása az EU-szintű jogszabályokkal. A helyzet felmérésére 2015–2017 között készült a MINLEX jelentés, amely összefoglalta a nyersanyagkutatás és kitermelés engedélyeztetési eljárásainak tagállami gyakorlatát és ennek uniós szintű keretrendszerét [9]. A MINLEX-jelentés szerint az EU jogi keretrendszere, az EUMSZ, a releváns irányelvek és határozatok megfelelő jogi keretet biztosítanak a nyersanyag-szektor számára, és összhangban vannak a globálisan elvárt befektetési környezettel. A jelentés ugyanakkor több olyan problémát tárt fel, amelyek korlátozzák az engedélyezési

eljárásokat, és ütköznek az egyenlő versenyfeltételek elvével.

A 2010-es évtized második felében az EU-s szakpolitika továbbfejlődött a körforgásos gazdaság [9], és kitágult a Zöld Átállás (Green Deal) [4] irányába. Ezek akcióterveit a Bizottság 2019-ben tette közzé.

Az első tíz év fejleményei azt mutatták, hogy az RMI első és második pillére céljainak eléréséhez kevés fejlemény történt, miközben – fokozatosan előtérbe kerülve – a harmadik pillér, a körforgásos gazdaság megvalósításával fejlődött [10, 11]. E tanulságok, valamint az utóbbi évek megpróbáltatásai – COVID-19, háborús konfliktusok – emelték a szakpolitikai keretrendszer fejlesztését arra a fokra, hogy a jövőben EU rendelet – CRMA – segítse az ellátásbiztonság fejlesztését.

Azt fontos kiemelni, hogy a nyersanyag-szektor, mint ipari ágazat tagállami hatáskörbe tartozik, ezért a CRMA a tagállamok részére ösztönzőket és a stratégiai projektek rendszerével lehetőségeket ad.

A Kritikus Nyersanyagokról szóló Rendelet (Critical Raw Materials Act – CRMA)

Az Európai Unió által elfogadott Kritikus Nyersanyagokról szóló Rendelet (Critical Raw Materials – CRMA) jelentős mérföldkő az európai nyersanyag-ágazat szempontjából. Legfőbb célja, hogy megerősítse a kritikus nyersanyagok ellátását az Európai Unió gazdasága számára. A megvalósításához szükséges intézkedések között szerepel, többek között az import diverzifikálása, a stratégiai nyersanyag-függőségek csökkentése, illetve az ellátási kockázatok jobb nyomon követése.

Ahogy arról korábban szó esett a CRMA sikere jelentős mértékben befolyásolja az EU Zöld Megállapodás (Green Deal) megvalósítását, amely az éghajlati-semlegesség irányába igyekszik terelni az Unió tagállamait. A programban ezért kiemelten fontos szerepet kap az anyagok körforgásának fokozása. A tagállamoknak a rendelet hatálybalépésétől számított két éven belül intézkedéseket kell javasolniuk annak érdekében, hogy az ipari szereplőket a kritikus nyersanyagok erőforrás-hatékonyságának javítására ösztönözzék. Az elérendő célok 2030-ra:

- I. A belső piac működésének javítása az Unió kritikus nyersanyagok ellátását biztosító keretének létrehozásával, biztos és ellenálló beszerzési láncok, stratégiai partnerségi viszonyok kialakításával, az EU-n kívüli partnerekkel [1].
- II. Az uniós kapacitások legalább 10%-ra növelése a kritikus nyersanyagok kitermelése terén [1].
- III. Az uniós kapacitások legalább 40%-ra növelése a kritikus nyersanyagok feldolgozása terén [1].
- IV. Az uniós kapacitások legalább 25%-ra növelése a kritikus nyersanyagok újra hasznosítása terén [1].

V. Maximálisan 65%-os függőség elérése egy harmadik országtól.

A CRM rendelet meghatározza a stratégiai projektek kategóriáját a kritikus nyersanyagok terén. Ezeknek a technológiai innováció és a fenntarthatóság szempontjából iránymutatóknak kell lenniük. A stratégiai projektek javítják az anyagokhoz a hozzáférést, valamint gazdasági lehetőségeket teremtenek a kis- és középvállalkozások és a helyi közösségek számára. Az ilyen projekteknek gyorsított engedélyezési eljárásokban kell részesülniük és finanszírozásuk során is előnyöket élveznek.

A rendelet alapján a Bizottságnak meg kell vizsgálnia egy új, uniós alap létrehozásának lehetőségét a kritikus nyersanyag stratégiai projektek számára. Szeretnének hosszú távú eszközöket bevezetni, mely egy közös platformot biztosítana a CRM keresleti és kínálati oldalának.

Ahogy a korábbi fejezetekben szereplő adatokból is látszik, a globális termelés támogatása és az ellátás diverzifikálásának biztosítása szempontjából rendkívül fontos a nemzetközi kereskedelmi hálózat. A jövőben az EU arra törekszik, hogy előnyös partnerségi kapcsolatokat alakítson ki a fejlődő gazdaságokkal és a feltörekvő piacokkal, ezenkívül az Unió aktívabb kereskedelempolitikát folytat. Az EU nagy hangsúlyt fektet a stratégiai partnerségekre, hogy helyi értékláncoakat építsen ki, amelyekkel fenntartható módon előmozdíthatja a partnerek gazdasági fejlődését, illetve az EU biztonságos, megfizethető és diverzifikált uniós értékláncait.

Szakemberképzési igények

Az EU a nyersanyag szakpolitikai lépések (Zöld Átmenet, CRMA) megvalósításánál 2030-ig több száz ezer új munkahely megteremtésével, illetve ennek igényével számol, jelentős részben a szakmunkás munkakörökben. A CRMA megvalósítási terve tartalmazza a European Raw Materials Academy kialakítását, melynek célja a diplomás szakemberigény ellátása.

Magyarországon a Miskolci Egyetem különleges helyzetben van, mivel a nyersanyagokhoz közvetlenül kapcsolódó képzések közül több egyedül itt, a Műszaki Föld- és Környezettudományi Kar, illetve az Anyag- és Vegyészmérnöki Kar keretében működik. E szakok az EU-s nyersanyag szakpolitika értékláncának jelentős részét fedik le alap- és mesterszinten is. A következő táblázat az egyes képzéseket összesíti a körforgásos nyersanyag értéklánc mentén.

A nyersanyag értéklánc fázisai	Alapszakos képzések	Mesterszakos képzések	Nemzetközi közös képzések
Nyersanyagkutatás	Földtudományi mérnök alapszak	Földtudományi mérnök mesterszak	TIMREX
Kitermelés		Bánya- és geotechnika mérnök mesterszak	ENTER, AMIR
Előkészítés		Alapanyaggyártási mérnök mesterszak, anyagmérnök mesterszak	
Alapanyaggyártás	Anyagmérnök alapszak	Anyagmérnök mesterszak	
Késztermékgyártás		Anyagmérnök mesterszak	
Használat			
Hulladékkezelés, újrahasznosítás	Környezetmérnök alapszak	Környezetmérnök mesterszak	AMIR

Emellett a két kar részt vesz három nemzetközi mesterképzésben, amelyek EIT-Label minősítéssel rendelkeznek és a nyersanyag értéklánc három szakaszának szakemberképzéséhez járulnak hozzá vezető európai egyetemekkel alkotott konzorciumokban. A TIMREX képzés (<https://timrexproject.eu/>) a nyersanyagkutatási fázis korszerű és innovatív megoldásaihoz kötődik, az ENTER (<https://masters.eitrawmaterials.eu/programme/enter>) a kitermeléshez, feldolgozáshoz és gyártáshoz kapcsolódó karbantartási feladatokra, míg az AMIR (<https://www.amir-master.com/>) az újrahasznosítás innovatív módszereire, a körforgásos gazdaság szakemberigényeire koncentrálnak.

A CRMA megvalósítása új elvárásokat hoz a szakemberképzés területén is. A rendeletben a tagállamoktól és a nyersanyagokhoz ipari partnereitől meghatározott feladatok megfelelő kompetenciákat és készségeket igényelnek. Általánosan, az egész értékláncra nézve fontos a korszerű, innovatív technológiák ismerete, valamint bizonyos „puha készségek” (soft skills), amelyek a szakmai tudáson felül meghatározzák a végzett fiatal szakember beilleszkedését, motiválhatóságát, kreativitását egy munkahelyen. Kiemelten fontos ezek közül az innovációra való készség, a kreativitás, az új technológiák, megoldások alkalmazására való alkalmasság, szervező-készség, csapatmunkában való együttműködés készsége.

Szakterületi speciális kompetenciák fejlesztésére a CRMA-hoz kapcsolódóan, például a nyersanyag-

kutatás terén a következő elemek beépítése, fejlesztése szükséges:

- Az ásványtani-geokémiai, regionális földtani és teleptani kurzusok frissítése a kritikus nyersanyagok irányában, különös tekintettel a Kárpát–Balkán–Dinári metallogén provinciaira.
- A kritikus nyersanyagok kutatásához szükséges nyersanyagkutatási technológiák és módszerek frissítése.
- A bányászati hulladéktároló létesítmények kutatási módszereinek sajátosságai, különösen a meddőhányókban, zagytározókban végbemenő átalakulási folyamatok ásványtani-geokémiai értelmezése.
- Az ásványvagyon értékelési, készletszámítási eljárások, különös tekintettel az ENSZ Európai Gazdasági Bizottsága (UNECE) által készített Erőforrás-Osztályozási Keretrendszerre [12].
- Nagyméretű, sokparaméteres adatbázisok kezelése és értelmezése deep-tech alkalmazások segítségével.

Konklúzió

A kritikus fontosságú nyersanyagok rendkívül fontos szerepet töltenek be a társadalomban, hiszen a mindennap használatos készülékeink többségében megtalálhatók. Ezeket az anyagokat az Európai Unió java részét Európán kívül szerzi be, mivel az EU nem tudja ezeket az anyagokat önellátóként kitermelni, így az ellátási lánc diverzifikációját tűzte ki célul. A jelenlegi helyzet azt mutatja, hogy egyes kritikus nyersanyag esetében az EU főként egy országra támaszkodik. Az importfüggőség csökkentése érdekében az EU létrehozta a Kritikus Nyersanyagokról szóló rendeletet, amely elősegíti az EU azon törekvéseit, hogy 2030-ig legalább 55%-kal csökkentse az üvegházhatási gázok kibocsátását, illetve, hogy Európa 2050-re karbonsemlegessé válhasson. Ehhez az átálláshoz az egyik legfontosabb lépés a kritikus nyersanyagok feldolgozása, és hozzáférése esetén biztosítandó autonómia elérése, amelyhez a Kritikus Nyersanyagokról szóló rendelet jelentős mértékben hozzájárulhat.

A témakörhöz kapcsolódóan a Miskolci Egyetemen megrendezték a nemzetközi résztvevői körben a „Fenntartható Természeti Erőforrások Konferencia és Párbeszéd” eseményt. A konferencia célja volt, hogy megvitassák a természeti erőforrások különféle típusaival kapcsolatos kihívásokat, kiemelve az aktuális fókuszterületeket. Ezek közé tartoznak a kritikus nyersanyagok, a megújuló energiaforrások és a vízkészletek, továbbá a bányászatra vonatkozó EU-s és hazai jogszabályok aktualitásai. A konfe-


renciát 2024. november 27–28-án rendezték meg, amelyen nemcsak hazai, hanem nemzetközi szakértők is részt vettek.

IRODALOM

- [1] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/?uri=CELEX:52023PC0160>
- [2] European Commission (2023): Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, Grohol, M. and Veeh, C., Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report, Publications Office of the European Union, <https://data.europa.eu/doi/10.2873/725585>
- [3] <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/eu-critical-raw-materials>
- [4] <https://www.consilium.europa.eu/hu/policies/green-deal/>
- [5] https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en#fifth-list-2023-of-critical-raw-materials-for-the-eu
- [6] https://www.regjeringen.no/contentassets/1614eb7b-10cd4a7cb58fa6245159a547/norges-mineralstrategi_engelsk_uu.pdf
- [7] European Commission (2008): Communication from the Commission to the European Parliament and the Council. The raw materials initiative — meeting our critical needs for growth and jobs in Europe. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2008:0699:FIN:en:PDF>
- [8] European Commission (2019): Report from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions on the implementation of the Circular Economy Action Plan. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1551871195772&uri=CELEX:52019DC0190>
- [9] Strategic EIP (2013): Strategic Implementation Plan for the European Innovation Partnership on Raw Materials. https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/eip/strategic-implementation-plan-sip_en
- [10] Reguiero M., Alonso-Jimenez A. (2021): Minerals in the future of Europe. Mineral Economics, <https://doi.org/10.1007/s13563-021-00254-7>
- [11] European Commission: Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs 2016. Legal framework for mineral extraction and permitting procedures for exploration and exploitation in the EU – Final report, Publications Office, 2016, (MINLEX report) <https://data.europa.eu/doi/10.2873/920344>
- [12] United Nations Framework Classification for Fossil Energy and Mineral Reserves and Resources 2019. United Nations Publication, ECE Energy Series 61., Geneva, United Nations. 20 p. Online: https://unece.org/sites/default/files/2023-10/UNFC_ES61_Update_2019.pdf
- [13] Michaux S. (2021): Assessment of the Extra Capacity Required of Alternative Energy Electrical Power Systems to Completely Replace Fossil Fuels. GTK Open File Work Report 42/2021. https://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/42_2021.pdf

Az oxidzárványok eltávolításának jelentősége a modern rotoröntészet tématerületén

Importance of removing oxide inclusions in modern rotor die-casting

BODNÁR KRISTÓF IMRE^{1,*}, BÁRDOS ANDRÁS^{2,3,#} 

¹Feintool System Parts Tokod Kft., Tokod

²Miskolci Egyetem, Anyag és Vegyészmérnöki Kar, Fémelőállítás és Öntészeti Intézet, Miskolc

³Nordakademie Hochschule der Wirtschaft in Elmshorn, Hamburg

*E-mail: kristofbodnar94@gmail.com; #E-mail: andras.bardos@drbardos.eu



Az oxidok eltávolításának lehetőségei a rotor öntése során egy nagyobb kutatási terület, a nagy fordulatszámú alumínium rotorok fejlesztésének témakörébe tartozik. A kutatást az iparban régóta taglalt, ugyanakkor eddig még nem megoldott probléma hívta életre. Ezért ez a tanulmány hiánypótló, valamint kísérleti eredményei megoldási kiindulópontot nyújtanak a gyártók és felhasználók számára egyaránt.

Az üzemi körülmények között gyűjtött mérési eredményekhez egy speciálisan tervezett elektromos olvasztókemence és mérőberendezések együttes fejlesztésére és használatára volt szükség, amelyek lehetővé tették a kísérletek eredményeinek értékelését. A vizsgált alapanyag sajátos tulajdonságai pedig egy új, az általánostól eltérő elemzési módszer alkalmazását igényelték. Az iparban a nyomásos öntéshez általánosságban használt Al-Si rendszerekkel ellentétben a tanulmányozott alapanyag tiszta, kvázi ötvözetlen alumínium (Al 99,7), amely a kalickás rotorgyártás legfontosabb alapanyaga. Ez a két anyagcsoport nemcsak kémiai összetételében, hanem mechanikai és elektromos tulajdonságaiban is jelentősen eltér egymástól. A tiszta alumínium (Al 99,7) kiváló elektromos vezetőképességét a homogén, szennyeződésektől és idegen fázisoktól mentes, fémes szerkezete biztosítja. Bármilyen inhomogenitás, például levegőbezáródás, anyagfolytonossági hiány vagy idegen fázis, jelentős mértékben rontja a mechanikai tulajdonságokat és az elektromos vezetőképességet a szennyező jellegének megfelelően.

Ezen kutatás célja, az inert gázzal (nitrogén vagy argon) végzett rotoros olvadék-kezelés következtében lecsökkentett oldott hidrogén tartalom, és a sókeveréses olvadékezelés hatására az olvadékban lévő oxid zárványok koncentrációváltozásának hatása a nyomásosan öntött kalickás rotor-öntvény tulajdonságaira. További cél volt egy olyan alumíniumkezelő anyagcsoport optimális kombinációjának megalkotása, amelynek használata számottevően nem befolyásolja az elektromos vezetőképességet.

Szakirodalom-kutatás és üzemi kísérletek alapján sikerült kidolgozni egy olyan komplex módszert, amely a gáz- és zárványtalanítás során javítja a technológiai jellemzőket, konstans elektromos vezetőképesség mellett.

Ez a tanulmány arra keresi a választ, hogy milyen hatást gyakorol a nyomásos öntéssel készült alumínium rotorok villamos vezetőképességére az olvadékban oldott hidrogén és az alumínium-oxid. Emellett vizsgálja, hogy mennyire fontos a hidrogén eltávolítása és az oxid mennyiségének csökkentése a gyártási folyamat során.

Kulcsszavak: nyomásos öntés, vezetőképesség, olvadékban oldott hidrogén és alumíniumoxid

The possibility of removing oxides during rotor casting is related to the development of highspeed aluminum rotor research. This issue, brought to attention by an unresolved problem, has been discussed in the industry for a long time.

This study serves as supplementary research, and the experimental results provide a foundational solution for both manufacturers and consumers. The raw material studied is pure quasi-unalloyed aluminum (Al 99.7), which is used in rotor production. The high electrical conductivity of pure aluminum (Al 99.7) is due to homogeneous metallic structure, free from impurities and foreign phases. The purpose of the research is to apply a melt treatment using inert gas (nitrogen or argon) and a salting mixture, which reduces the concentration of dissolved hydrogen and oxide inclusions in the melt simultaneously. Another objective is to develop an optimal combination of aluminum treatment materials whose use does not significantly affect electrical conductivity. A complex method, aimed at improving the technological characteristics during gas and inclusion removal while

maintaining constant conductivity, has been developed based on literature review and operational experiments.

Keywords: rotor die-casting, conductivity, dissolved hydrogen and aluminum oxide

A forgórész rotoröntvény felépítése és alapanyaga

Az indukciós motor tengelyére acélból készült, henger alakú, különböző geometriájú és számosságú hornyokkal ellátott vasmagot sajtolnak, amely jellemzően 0,20–0,60 mm vastagságú laminációk sokaságából épül fel.

A motorgyártók a végtermék követelményei alapján kiválasztják a megfelelő minőségű öntött alapanyagot. A kész öntvény tömeghányadának nagyobb részét a lemezcsomag, azaz a vasmag, a kisebbik hányadát pedig a kalickaöntvény teszi ki. A hornyokban áram indukálódik, így azok hiánytalan kitöltöttsége és vezetőképessége nagy jelentőséggel bír. A hornyok keresztmetszetének csökkenésével lokális túlmelegedések alakulnak ki, amelyek akár a forgórész tönkremeneteléhez is vezethetnek. A zárógyűrűk a kiegyensúlyozottságban játszanak nagyobb szerepet, amelyeket gyártási technológia sajátosságából fakadóan „A”, ill. „B” betűvel jelölnek. Az „A” oldali gyűrű a szerszámon belül, az álló oldali formafélben, a „B” oldali gyűrű pedig a mozgó oldalon található.

A nyomásosan öntött rotorok gyártásánál a legfőbb kihívást a vékony falú öntvényekkel szemben, az eltérő falvastagságokból adódó, nagy dermedési időkülönbségek jelentik. A forgórész kalicka anyagának minősége nagyban hozzájárul az elektromos

motor teljesítményéhez. A kalickák alapanyagának tulajdonságai a következők:

1. táblázat. A tiszta alumínium tulajdonságai

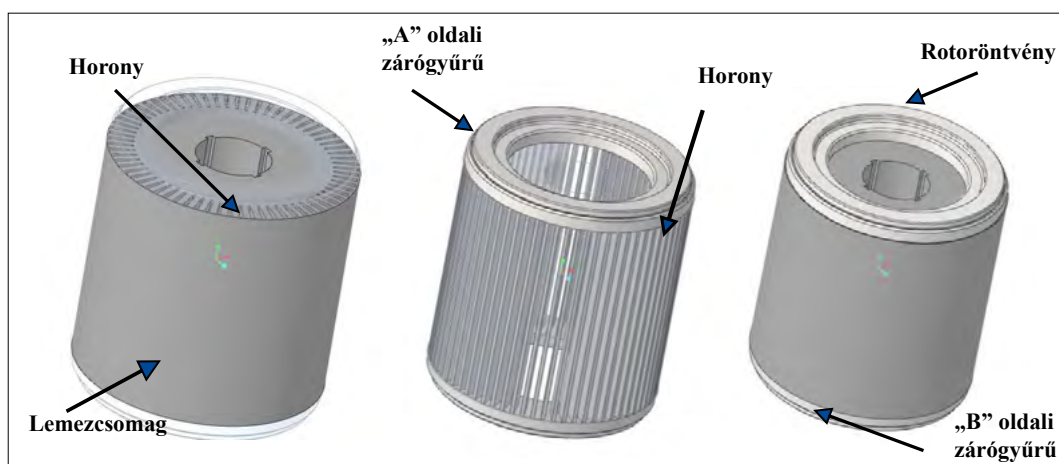
Öntvény alapanyaga	Al 99,7 (ENAW-1070A)
Fajlagos vezetőképesség [σ]:	34–36 MS/m
Szakítószilárdság [R_m]:	70–100 MPa
Folyáshatár [$R_{p0,2}$]:	15–20 MPa
Fajlagos nyúlás [A]:	22%

A vezetőképesség az ötvöző tartalom arányával romlik, ezért nagy tisztaságú, zárványtoktól és egyéb szennyezőktől mentes alumínium használata szükséges.

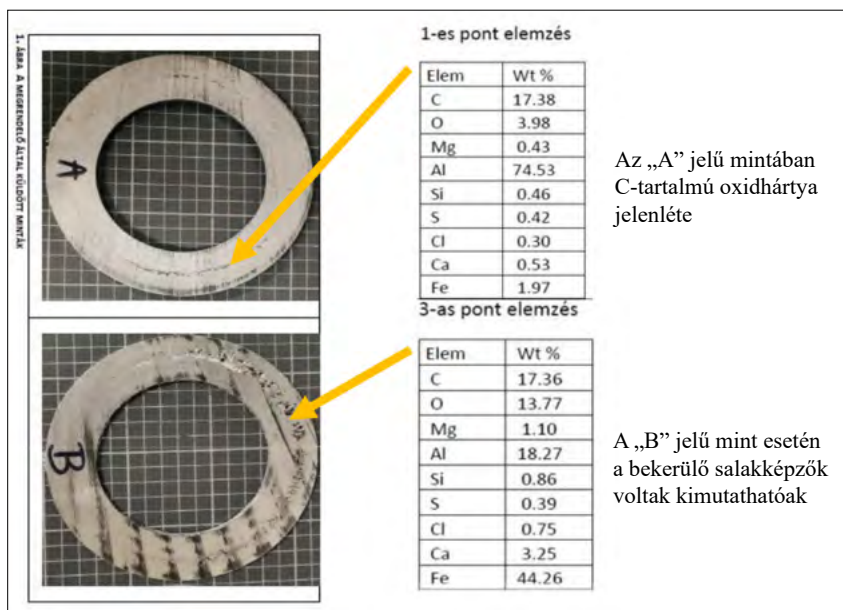
Az öntvény porozitása és a benne lévő szennyezők

A szennyezőanyagok rendkívül széles spektrumon mozognak; a szén például mindkét zárógyűrűben elemi formában is kimutatható, ami elválaszthatatlanul kapcsolódik a technológiai folyamatokhoz.

A kenőanyagok és a gépelemekhez kötődő vas-tartalom beoldódhat az öntendő fémbe, vagy szilárd részecskéként a fémárammal együtt juthat a formába. Mindezek közül azonban az alumínium-oxid el-



1. ábra. Rotoröntvény egyes fázisai



2. ábra. Az „A” és „B” jelű mintákról készült elemzések

távolítása kiemelt jelentőséggel bír, ahogyan az az 1-es és 3-as pont elemzése során is megfigyelhető. Az alumínium-oxid olvadáspontja 2072 °C, amely jelentősen meghaladja az üzemi olvasztókemencékben elérhető maximális hőmérsékletet, így az oxid teljes

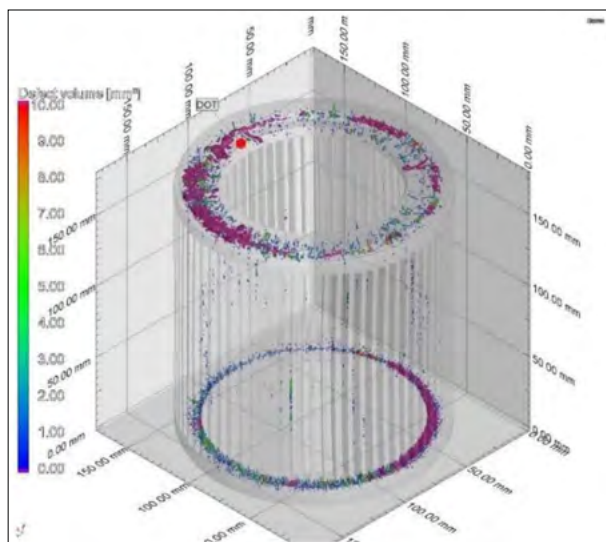
feloldása nem lehetséges. Az alumínium-oxid egy rideg fázis, amely jelentősen rontja a szilárdsági értékeket; elektromosan szigetel, ami különösen problémás olyan öntvények esetén, ahol az elektromos vezetőképesség kiemelt fontosságú. Technológiai szempontból az oxid növeli az olvadék viszkozitását, rontja a formaköltési tulajdonságokat, valamint szűkíti a beömlőrendszer keresztmetszeteit és eltömíti a hornyokat, ami a formaüreg hiányos kitöltéséhez vezethet. Ezért az oxid zárványok eltávolítása hangsúlyosan kiemelt feladat. A nyomásos rotoröntésnél az inert gázzal (nitrogénnel vagy argonnal) végzett rotoros olvadékezelés célja nem csupán az

A fém tisztítás mechanizmusa

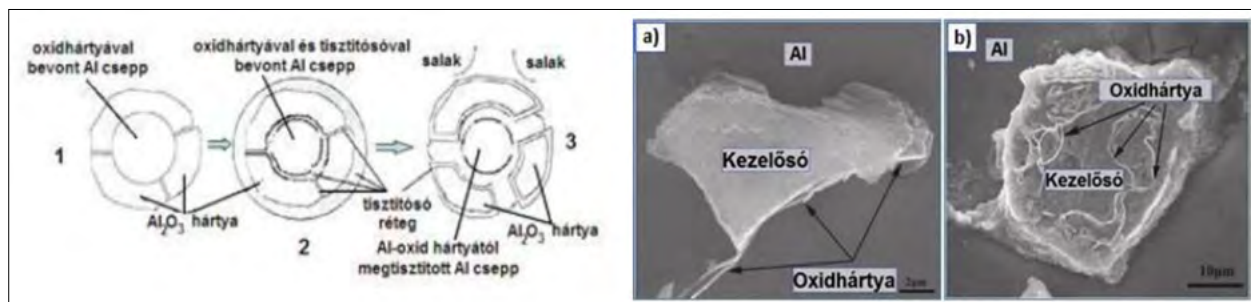
olvadékban oldott hidrogén tartalmának csökkentése, hanem az olvadékban lévő oxid zárványok hatékony eltávolítása is, amely hatásos sókeverék alkalmazásával érhető el.

olvadékban oldott hidrogén tartalmának csökkentése, hanem az olvadékban lévő oxid zárványok hatékony eltávolítása is, amely hatásos sókeverék alkalmazásával érhető el.

olvadékban oldott hidrogén tartalmának csökkentése, hanem az olvadékban lévő oxid zárványok hatékony eltávolítása is, amely hatásos sókeverék alkalmazásával érhető el.



3. ábra. Rotoröntvény CT-felvétele



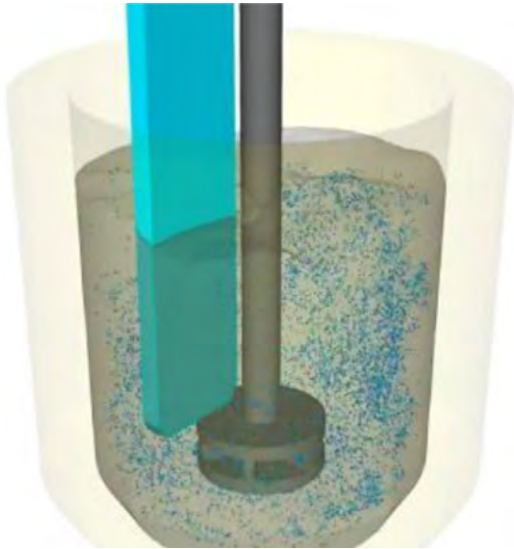
4. ábra. A fém tisztítás folyamata [1]

Mérési eredmények

A kísérletek során az alkalmazott paraméterek finomítását követően az ideális értékek meghatározása sikerült. A kísérleti paraméterek a következők:

A rotoros gáztalanítás paraméterei:

- ❑ A tisztítás ideje: 60 s
- ❑ Az átöblítési idő: 240 s
- ❑ A kezelőse mennyisége: 2%
- ❑ A fordulatszám: 350 rpm



5. ábra. Rotoros gáztalanítás sematikus ábrája [2]

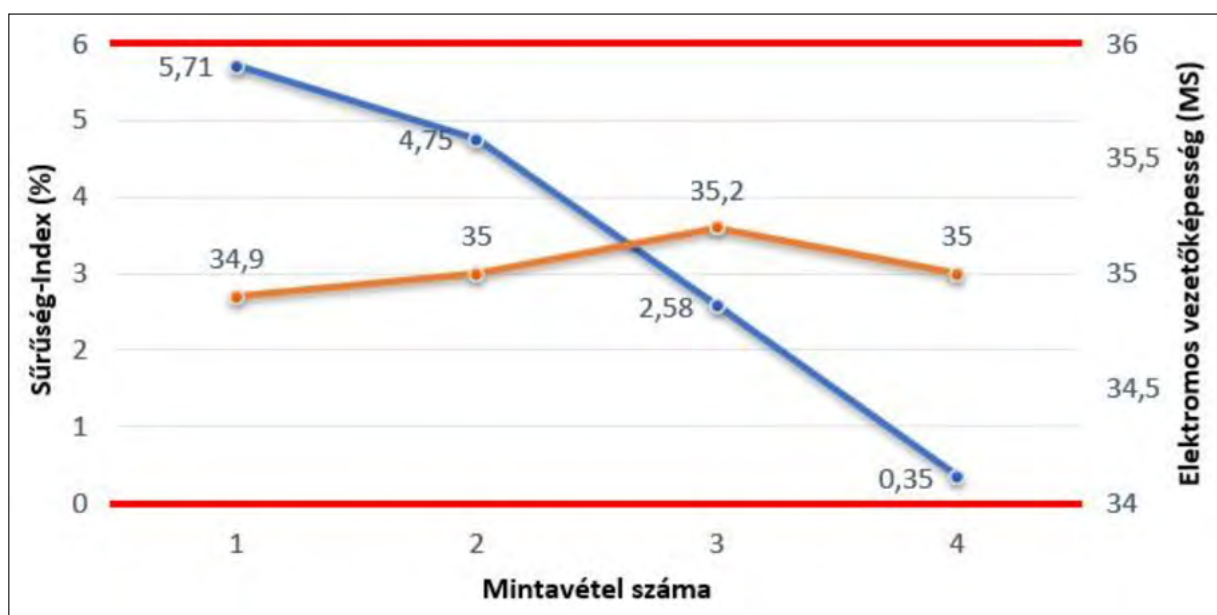
A mintavételek az olvadékezelést megelőzően (1. minta) illetve 3, 4 és 6 perces gáztalanítás után történtek. A 2;3;4; mintavétel esetében sóbevitel is



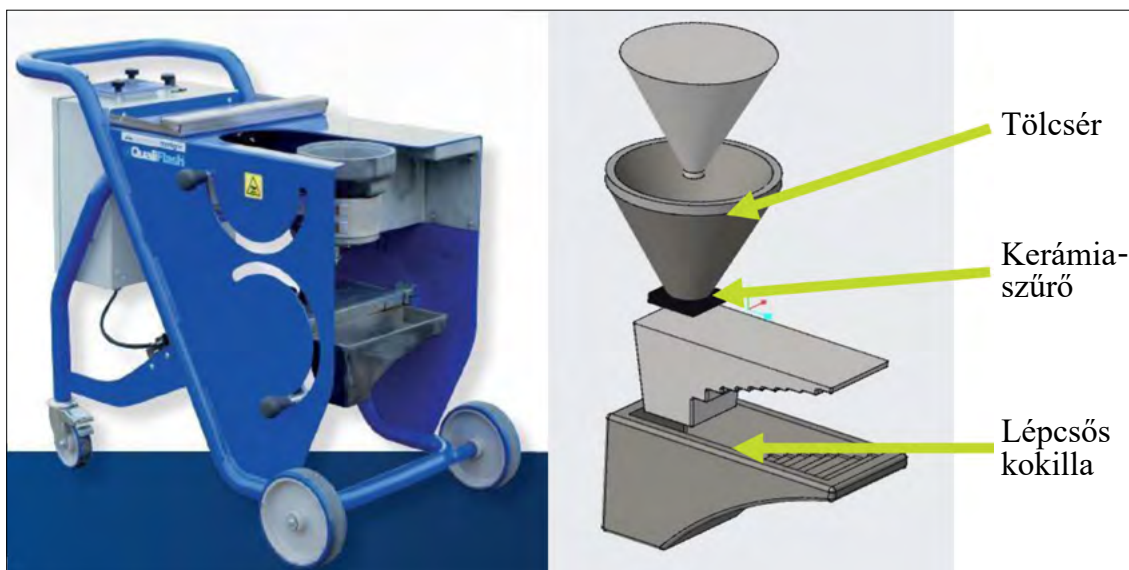
7. ábra. Salakjelenség

történt, továbbá inert gázzal (Ag) zajlott a folyamatos átöblítés. A mérési eredményeket szemléltető diagramon jól látszik, hogy az átöblítési idő növelésével, az oldott gáztartalom folyamatos csökkenése mellett a vezetőképesség közel stagnált. Ezek a megfigyelések megerősítik, hogy az előzetesen megfogalmazott követelmények teljesülnek.

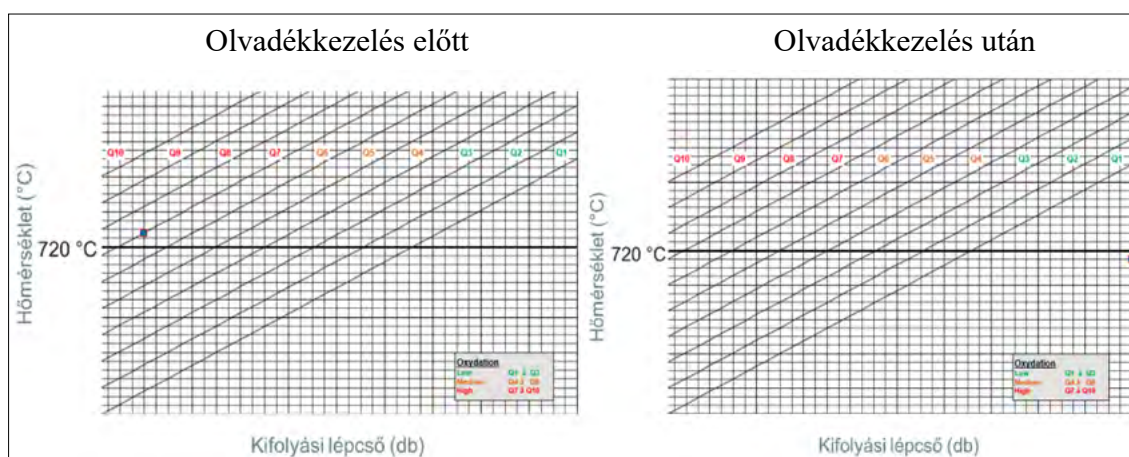
A fémkezeléseket követően az olvadék felszínéről lehúzott salak porszerű volt, ezért a kezelőse nem csak



6. ábra. A rotoros gáz és zárványtalanítási kísérlet mintavételei



8. ábra. A QualiFlash berendezés [3]



9. ábra. Kiértékelési diagramok (QualiFlash)

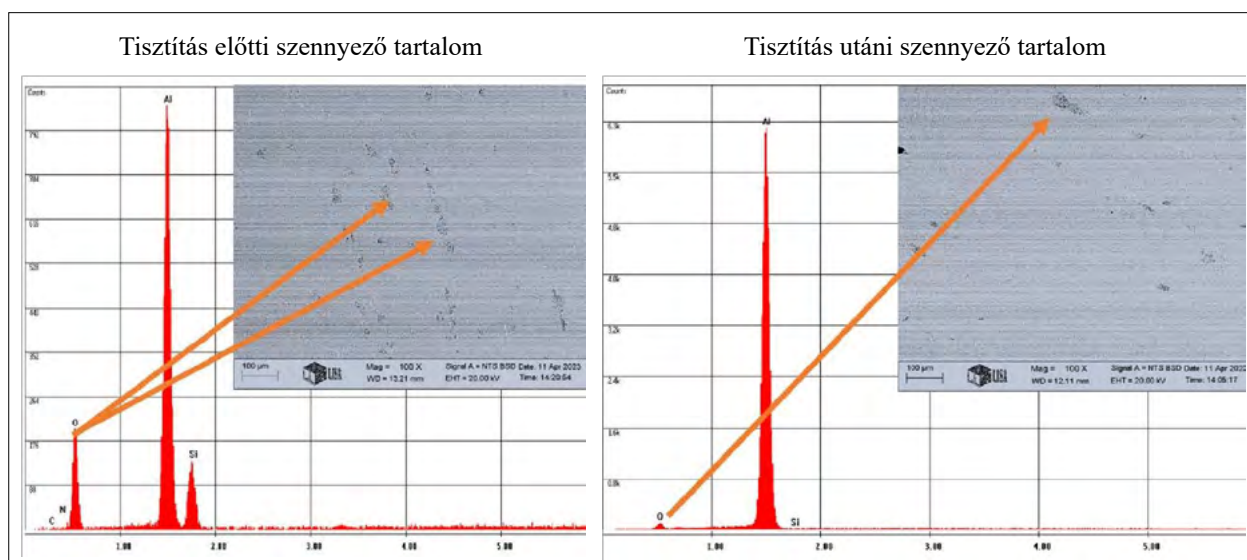


10. ábra. Az átfolyt mennyiségek a kezelés előtt és után

a gáztartalmat, hanem a zárványokat is megkötötte és a salakrétegbe diffundálta.

A zárványtartalom mérése üzemi körülmények között

Ez a kísérleti lépés a próba tisztítási folyamatának minősítésére, azon belül az oxidmennyiség meghatározására szolgált. Magát a mérőeszközt egy 435 °C-ra előmelegített acél tölcser, a berendezéshez kalibrált szűrő és egy lépcsős kokilla alkotja. A QualiFlash® berendezés (8. ábra) lényege, hogy a vizsgálni kívánt olvadék acél tölcserbe öntve egy szűrőn keresztül folyik a kokillába. Minél tisztább az alapanyag, annál több olvadék folyik át a szűrőn és annál több lépcsőt tud megtölteni. Amennyiben az ellenkezője áll fenn, úgy a szűrő hamar eltömődik az oxid és a zárványtartalom túlzott



11. ábra. Oxidok jelenléte SEM-felvételeken

mennyisége miatt a kokilla feltöltése minimális lesz, esetleg meghiúsul.

Az átfolyási próba kiértékelő rendszere jól mutatja az előtte-utáni eredmények szignifikáns különbségét. Olvadékezelés előtt 728 °C öntési hőmérsékleten 0/1 lépcső kitöltése volt lehetséges. Ez a Q6/7 osztálynak felel meg, ami szennyezettnek számít. Nem úgy, a második esetben, a gáztalanítás és kezelő hozzáadása után 715 °C öntési hőmérséklet mellett, tízből kilenc és fél lépcső kitöltése sikerült. Így a minősítése a lehető legjobb Q1++ (9. ábra). Hangsúlyozni kell, hogy a diagram értékelési módszere konzekvens, mert alacsonyabb kiindulási hőmérsékletnél is lehet a minőség Q10-es, de ahhoz kevesebb átfolyt mennyiség tartozik. Ebből látható, hogy a rendszer csak az oxidmennyiség figyelembevételére törekszik.

A gázöblítés és a sókezelés együttes hatása nagyban hozzájárult az olvadék formakitöltő képességének javulásához, annak ellenére, hogy az öntés 13 °C-alacsonyabb hőmérsékleten történt. Az olvadék viszkozitása nem nőtt, sőt a lehető legjobb minősítést érte el. A szűrőn átfolyt olvadék mennyisége tisztítás előtt 11,2% volt, az átfolyást a szűrő kapillárisaiban megtapadt zárványok jelentős hányada hiúsított meg. A tisztítást követően pedig 85,5% volt ez az érték (10. ábra).

Spektrometria, SEM-mérések

Mіндеzt igazolandó, kezelő hozzáadásával pásztázó elektronmikroszkópos méréshez készültek minták. A 11. ábra bal oldalán a kezelés előtti minta felvétele

látható. A területelemzés során magas oxidkoncentráció volt kimutatható. A csiszolaton jó néhány elszórt és egybefüggő oxidcsoport figyelhető meg. A kémiai és fizikai tisztítást követően az oxidfrakciók száma láthatóan csökkent (11. jobb ábra), amit az elszórtan mutatózó oxidszigetek bizonyítanak.

Összefoglalás

A tanulmány rávilágít arra, hogy mennyi környezeti és technológiai változót kell figyelembe venni annak érdekében, hogy az ipari gyártás számára hatékony tisztítási folyamatot leshessen fejleszteni. A tisztítandó alapanyagok között meg kell különböztetni ötvözetet, ill. a tiszta alumíniumot, és definiálni kell mindkét esetben a speciális kritériumokat. Szakirodalom-kutatás, illetve üzemi kísérletek útján sikerült kidolgozni egy komplex módszert, amely a gáz- és zárványtalanítás során nem rontja az elektromos vezetőképességet. Alapvetően kijelenthető, hogy a nyomásos öntésnél az inert gázzal végzett rotoros olvadékezelés fő célja az olvadékban lévő zárványok (oxidok) eltávolítása sókeverék bevitelével hatásos eljárás, amely hozzájárul a jobb mechanikai és formakitöltési tulajdonságokkal rendelkező öntött alumíniumkalicka folyamatbiztos gyártásához. A folyamat ipari adaptálása jelenleg zajlik.

IRODALOM

- [1] Dr. Jónás Pál: Könnyűfém öntészeti ismeretek
- [2] Aluminum Melt Degassing | FLOW-3D CAST (youtube.com)
- [3] Aluminium Martigny France (Qualiflash®)

Gáztömör öntvény impregnálásának modellezése

Modelling the impregnation of a pressure-tight casting

RÉGER MIHÁLY , HORVÁTH RICHÁRD , FÁBIÁN ENIKŐ RÉKA , RÉTI TAMÁS 

Óbudai Egyetem, Bánki Donát Gépész és Biztonságtechnikai Mérnöki Kar, 1034 Budapest
E-mail: horvath.richard@bgk.uni-obuda.hu

Számos nyomásosan öntött alumíniumöntvény alkatrész esetében fontos a gáztömörség, de az így gyártott alumíniumöntvényekben kialakuló porozitás a megmunkálásoknak köszönhetően több öntvényfelületet összekötő átmenő üregrendszerre alakulhat. Az így létrejött potenciális szivárgási útvonal folytonossági hiányok sorozataként fogható fel, amelyek mérete tág határok között változik, és ahol különböző térfogatú üregeket kisebb keresztmetszetű csatornák kötnek össze. Bár a gáztömörség biztosítására alkalmazott vákuumimpregnálás robusztus technológia, az átmenő üregrendszerek az impregnálást követően is okozhatnak szivárgást. A dolgozat az összetett geometriájú folytonossági hiányok impregnálhatósági kérdéseivel foglalkozik. Az összetett üreggeometria elemi része egy üregből és egy kapilláriscsatornából áll. A kapilláriszakasz korlátozott áteresztőképességét a Hagen–Poiseuille-egyenletre épülő matematikai modellel becsültük. A számítási eredmények azt bizonyítják, hogy a kapilláriszakaszt is tartalmazó üreg feltöltésének mértéke alapvetően az üreg geometriai jellemzőinek, ezen belül is elsősorban a kapilláris sugarának függvénye. Ha az üregrendszer 28 μm alatti átmérőjű szakaszt is tartalmaz, akkor az impregnálás nem feltétlenül biztosítja az öntvény gáztömörségét. Egy adott térfogatú, a felülethez adott hosszúságú kapilláriszakaszon keresztül kapcsolódó üreg impregnálása a kapilláris sugara függvényében háromféle eredménnyel zárulhat: bizonyos kapillárisugár felett teljes telítés történik, egy adott határérték alatti kapillárisugárnál csak maga a kapilláris fog gyantát tartalmazni, a két határérték között pedig az üreg részleges impregnálódása várható a kapilláriszakasz kitöltése nélkül.

Kulcsszavak: gáztömörség, impregnálás, porozitás, kapilláris, Hagen–Poiseuille-egyenlet, modellezés

Pressure-tightness is important for many die-cast aluminium castings, but the interconnected porosity formed in the aluminum alloy high-pressure die castings (HPDC) can form a network connecting several surfaces of the casting, especially as a result of machining after casting. The resulting potential leakage path can be imagined as a series of discontinuities varying in size over wide limits, where voids of different volumes are connected by channels of smaller cross-section. Although vacuum impregnation is often used to ensure pressure-tightness is a robust technology, cavity systems through the casting can still cause leakage after impregnation. This study addresses the issues of the impregnation of discontinuities with a complex geometry. The elementary part of a complex cavity geometry consists of a cavity and a capillary channel. We estimated the limited permeability of the capillary section using a mathematical model based on the Hagen–Poiseuille equation. The calculation results prove that the degree of filling of the cavity with a capillary section is basically a function of the geometrical characteristics of the cavity, primarily the radius of the capillary. If the cavity system also contains a section with a diameter of less than 28 μm , impregnation does not necessarily ensure the gas tightness of the casting. Depending on the radius of the capillary, the impregnation of a cavity of a given volume and connected to the surface through a capillary section of a given length can produce three different results. Above a certain capillary radius, filling is complete, below a certain capillary radius only the capillary itself will contain resin, and between the two limit values, the partial impregnation of the cavity is expected but the capillary section is not filled.

Keywords: gas tightness, impregnation, porosity, capillary, Hagen–Poiseuille equation, modelling

1. Bevezetés

A szivárgást okozó üregrendszer jellemzői

Az alumíniumöntvények dermedése során a fajtérfogat és az alapfém gázoldó képességének csökkenése porozitást eredményez. Egy minőségi öntvény porozitása olvadékezelési és öntéstechnikai eljárásokkal 0,5–1% alatti értékre mérsékelhető [1–3]. Ezek a dermedés során kialakuló gázzárványok a későbbiekben a kész alkatrész számos tulajdonságára vannak kedvezőtlen hatással [4, 5].

A porozitás a gázzárványokra jellemző gömbszerű, valamint a zsugorodás eredményeként kialakuló szabálytalan geometriájú üregek halmazának tekinthető. A minőségi, például gáztömörégi követelménnyel gyártott öntvényekben a mikro-CT [6–10] és metallográfiai [11–14] vizsgálat alapján az egyedi üregek egyenértékű átmérője néhány μm és néhány tized mm között mozog. Egy 1 mm^3 -es térfogatrészben a mérések alapján esetenként 50–70 üreg is azonosítható. A folytonossági hiányok méreteloszlása lognormális jellegű függvénnyel írható le, a maximumérték, vagyis a legtöbb üreg a $10\ \mu\text{m}$ -es nagyságrendbe esik [9, 10, 15]. Az üregek lehetnek teljesen különállóak, de össze is kapcsolódhatnak. Az üregrendszerben a valós kapcsolódási hálózat felderítése mind roncsolásos, mind roncsolásmentes módszerrel problematikus, mivel kis keresztmetszetű, a CT-felbontás alatti méretű kapillárisjellegű csatornák bonyolult térbeli hálózatáról van szó [9, 11, 16]. Mindezek alapján a porozitási üregrendszer kisebb-nagyobb szeparált és egymással összefüggő folytonossági hiányok erősen változó keresztmetszetű bonyolult hálózatának tekinthető.

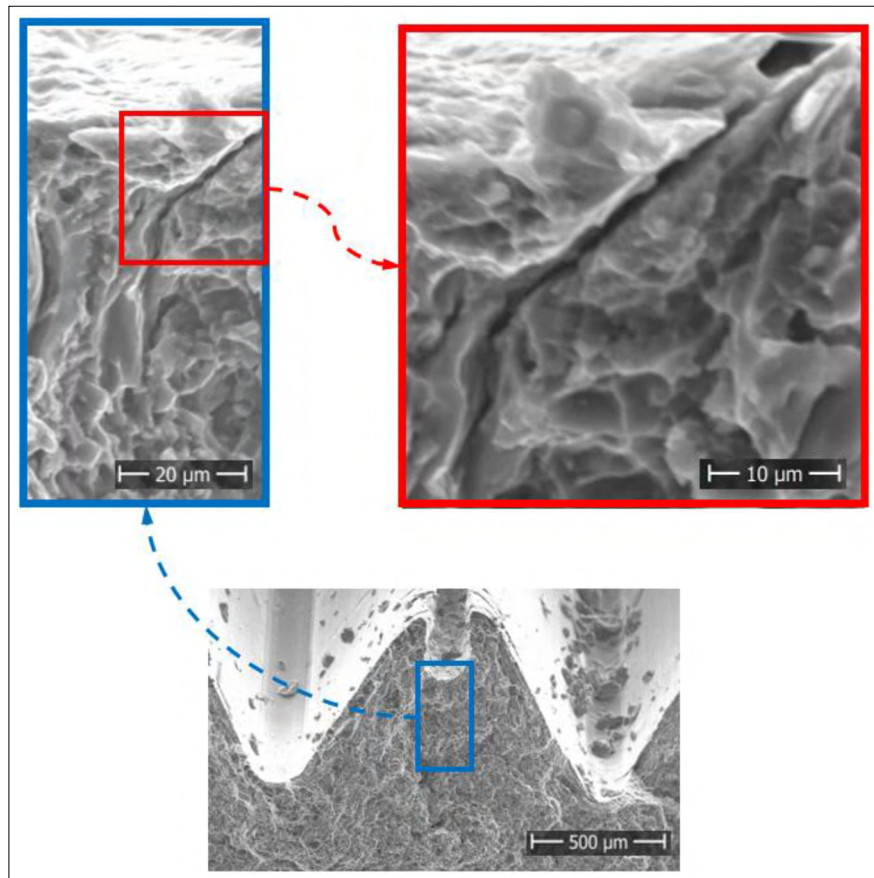
A zsugorodási üregek előfordulása a nagyobb falvastagságú szelvényekben valószínűbb, és általában itt adódnak a legnagyobb üregméretek is [17]. A porozitás szempontjából kritikus térfogatrészekben a tapasztalatok szerint előfordulhatnak néhány tized cm^3 térfogatú üregek is [18]. Az öntvény külső, az öntött felülethez közel eső része a gyors hűlés és nagy hőmérsékleti gradiens miatt általában tömörebb szerkezetű, így a zsugorodási üregek az öntött felszínre történő kifutá-

sa kevésbé valószínű. (A bifilm oxidhártyán keresztül történő szivárgási jelenséget ebben a tanulmányban nem vizsgáljuk.) Egy eredetileg zárt zsugorodási üreg elágazásai, nyúlványai elérhetnek az öntvényfelület közelébe, és a felület megmunkálását követően az üreg nyitottá válhat. A forgácsolással kimunkált furatok, menetek belső felületei elmenteszhetik a porozitási üregrendszerek nyomvonalait, ezért a szivárgás gyakran az anyagba később munkált furatokon keresztül valósul meg. A végső üreggeometriát befolyásolja a megmunkálás okozta képlékeny alakváltozás is, aminek eredményeképpen a csatornák alakja, jellemző átmérője megváltozik. A képlékeny alakváltozás, különösen az alumíniumöntvények esetében gyakran alkalmazott menetmángorlás, a felületközeleli vagy furatközeleli üregrészt nyomvonalát és keresztmetszetét is erőteljesen befolyásolja.

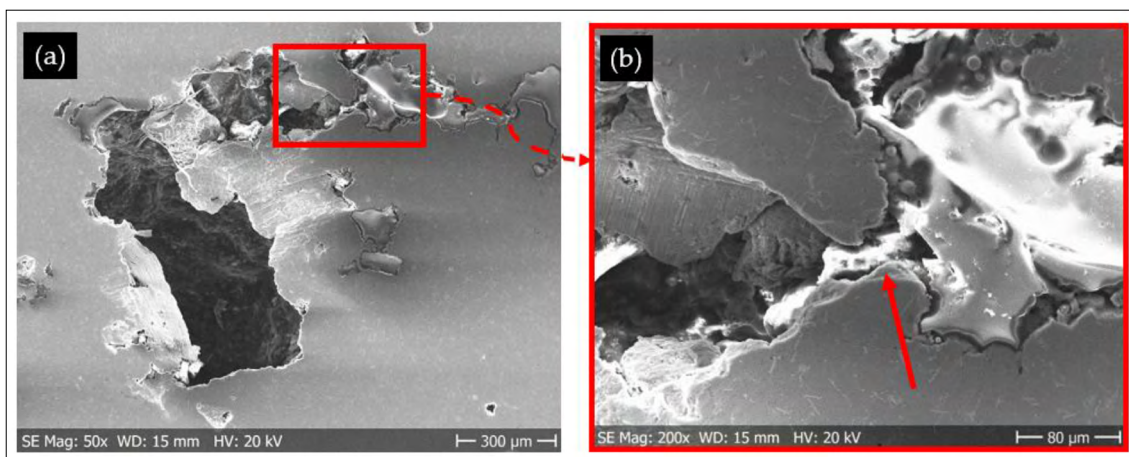
Erre mutat tipikus példát az 1. ábra, amelyen egy fúrással elvágott zárvány fut ki menetmángorolt profilra.

Az impregnálás célja és lépései

Az impregnálás hatékony, robusztus technológia, amelynek alkalmazásával az esetek döntő többségében az öntvények megfelelő gáztömörége biztosítható. Ennek ellenére előfordulnak szivárgások, ezért



1. ábra. Fúrással elvágott zárvány a menetmángorolt profilon



2. ábra. Impregnáló gyantával részben feltöltött üreghendszer (a nagyított felvételen a jobb oldali üregrész telítődött, a bal oldali nem, a két üregrészt egy gyantával feltöltődött kapillárisjellegű csatorna köti össze)

a gáztömörégi követelménnyel gyártott szerkezetek (pl. nagy sorozatban gyártott nyomásosan öntött alumíniumalkatrészek) szerelősorán általában héliumos szivárgásellenőrzést végeznek a szivárgó öntvények kiszűrése érdekében.

Az impregnálás célja az öntvényfalban lévő nyitott üregek metakrilátalapú impregnálógyantával történő feltöltése, ezáltal az üreghendszer gáztömör lezárása. Az öntvényeket teljesen készremunkált állapotban autoklávban impregnálják. A folyamat főbb lépései a következők [19, 20]: 1. vákuumozás; 2. műgyantába bemerítés vákuum alatt; 3. légköri nyomás alkalmazása az impregnáló gyanta folyadékfelszínén; 4. kiemelés; 5. mosás hideg vízzel; 6. mosás forró vízzel, ez utóbbi közben megtörténik a gyanta kikeményedése is 90–95 °C környékén.

Az impregnálási folyamat vákuumozással kezdődik, amelynek célja a nedvesség és a nyitott üregekben lévő levegő eltávolítása, illetve nyomásának lecsökkentése. Ideális esetben a vákuumozás végén az üregben maradó gáz nyomása azonos a vákuumozás nyomásszintjével. Az üreghendszer geometriai jellemzői, áteresztőképessége és térfogata függvényében nem feltétlenül történik meg a nyomások kiegyenlítődése, a környezetinél nagyobb nyomás maradhat az üregben. A 3. lépés során az impregnáló gyantával való telítési folyamat sikerességének alapfeltétele a megfelelő vákuumszint elérése az 1. lépésben, mivel az üreg impregnálószerrel való kitöltésének hajtóereje – a kapilláriserőn kívül – a külső és az üregben létrehozott nyomás különbsége. Az üreghendszer gyantával való telítődése a nyomáskülönbség mellett a rendszer áteresztőképességétől is függ. A gyanta áramlásának lelassulását, vagyis az áramlási ellenállás növekedését leginkább az üreghendszerben lévő szűk keresztmetszetek okozhatják. A telítődés addig folytatódik, míg a külső és belső nyomások kiegyenlítődnek, vagy letelik a technológiában rendelkezésre álló idő és az öntvényt kiemelik a folyékony gyantából.

A komplex geometriájú üreghrendszerek impregnálási hatékonyságára vonatkozóan kevés a rendelkezésre álló, megbízható szakirodalom. Irányított pórusszerkezetű szinterelt fémötvözeteken végzett laboratóriumi impregnálási kísérletek szerint [21] az 500 μm alatti üregek nagy valószínűséggel, a 100 μm alatti méretű pórusok pedig minden esetben telítődnek gyantával. Valós öntvényekben a 100 μm alatti átmérővel jellemezhető üregeken keresztül is történhet szivárgás, éppen ezért szükséges az üzemi vizsgálatok során a fokozottan érzékeny, héliumdetektálás alapuló eljárás alkalmazása [22]. Hangsúlyozandó, hogy a fenti megközelítéstől eltérően a szivárgást okozó átmenő üreg általában nem jellemezhető egyetlen átmérőértékkel, mivel az üreg keresztmetszete a szivárgási útvonal mentén tag határok között változik.

Az impregnálás eredménye, vagyis hogy mennyire telítődtek gyantával az üregek, szintén problematikus az üreghendszer méretei és összetettsége miatt. Erre egy példa a 2. ábrán lévő, impregnáló gyantával részben feltöltött üreghendszer. A jobb oldali üreg telítődött, a bal oldali nem, feltehetően a nyílalt jelölt kapilláris kicsi áteresztőképessége miatt. Soga és munkatársai [18] az üreghendszert kitöltő impregnálógyanta kimutatását és vizsgálatát tűzték ki célul komputertomográfiával. Az eljárás az impregnálógyanta, az alumíniummátrix, valamint az üregekben lévő gázok okozta kontrasztkülönbség detektálásán alapul. A beszámoló szerint egyszerű geometriájú öntvényekben a nagyobb, több mm-es üregek gyantával való kitöltöttsége megítélhető, de a kisebb méretű (100 μm alatti) folytonossági hiányokban a gyanta jelenléte – a kicsi keresztmetszet és bonyolult térbeli geometria miatt – nem azonosítható. UV-megvilágítással végzett metallográfiai, valamint pásztázó elektronmikroszkopos vizsgálattal az impregnált öntvény síkmetszetein a gyantát tartalmazó és kitöltetlen üregek feltárhatók, de nem dönthető el egyértelműen, hogy egy kitöltetlen üreg része-e a szivárgási útvonalnak vagy sem [23].

A jelen tanulmány arra keres választ, hogy egy adott nyitott vagy átmenő üregrendszer geometriája hogyan befolyásolja az impregnálási folyamat megvalósulását, sikerességét. Kritikus helyzet elsősorban a felülethez kis keresztmetszetű csatornával csatlakozó üregrendszerek esetében lehet, mivel a csatornarendszer geometriája lecsökkenti mind a vákuumozás, mind az impregnálószerezrel történő feltöltés hatékonyságát. Alapvető tisztázandó kérdés, hogy az üregrendszer mely geometriai paraméterei esetén kell elégtelen impregnálási eredményre számítani.

2. Az impregnálási folyamat modellje

Geometriai modell

Az impregnálás sikerességét, hatékonyságát leginkább az üregrendszerben lévő szűk keresztmetszetű szakaszok csökkenthetik le. Az egyenletesen kis keresztmetszetű csatornák kitöltése gyorsan megtörténik, de ha az öntvény belsejében nagyobb térfogatú üreg is van, akkor az impregnálásához szükséges anyagtranszportnak a korlátozott átteresztőképességű szakaszon keresztül kell megtörténnie. A vákuumozás és a folyékony állapotú gyantával való feltöltés időigényét a kis keresztmetszetű csatornában kialakuló áramlási ellenállás nagyban befolyásolja.

Az előzetes számítások tapasztalatai alapján akkor lehet kritikus egy üregrendszer vákuumozása és telítési folyamata, ha az öntvényben létrejött nagyobb méretű belső üreg 20–30 μm alatti átmérőjű kapillárisjellegű csatornával csatlakozik az öntvény külső felületeihez, vagy – ami ezzel egyenértékű helyzet – a külső légtérrel kapcsolatban lévő nagyobb méretű folytonossági hiányhoz. A 3a. ábra egy, a megmunkált felületekhez vékony csatornákkal kapcsolódó belső üreg vázlatát és geometriai modelljét ábrázolja. A matematikai modellezéshez, vagyis a kapillárison keresztül megvalósuló vákuumozás és telítés dinamikájának elemzéséhez elegendő a 3b. ábrán bemutatott egyszerűsített üregmodell vizsgálata.

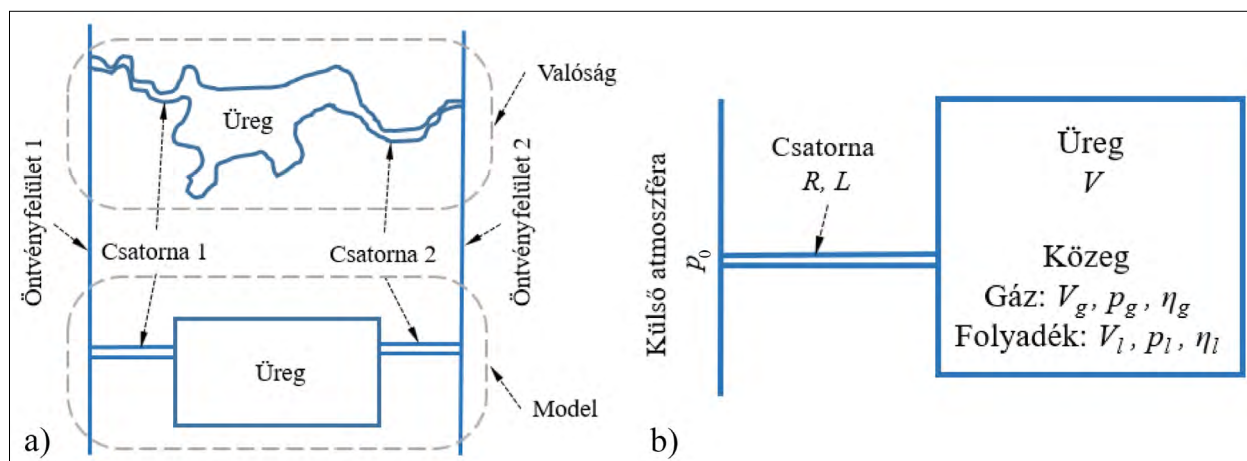
Az átmenő üregrendszer valóságban kialakuló összetett geometriája több, egymással összekapcsolt egyszerűsített üregmodellel írható le. Az ábrán az impregnálási folyamat szempontjából meghatározó paramétereket is feltüntettük, amelyek értelmezését a következő szakasz tartalmazza.

Matematikai modell

Az ebben a szakaszban ismertetett összefüggések mind a vákuumozás, mind a telítési lépésben kialakuló nyomásviszonyok leírására alkalmasak. A matematikai modell adott p_0 külső nyomásérték alkalmazása esetén a belső üregben kialakuló p gáznyomás időbeli változását határozza meg, valamint leírja a telítési viszonyokat a 3b. ábrán bemutatott egyszerű üreggeometria feltételezésével. A vákuumozási lépésben $p_0 < p$, és a V térfogatban csak gáz (levegő) van, így az üregben lévő gáz V_g térfogata azonos V -vel. Az infiltrációs műveletben $p_0 > p$, és az üreg V_g térfogatában gáz, a V_l térfogatban folyadék (gyanta) van, és teljesül a $V_g + V_l = V$ feltétel. Az eredmények közelítése véges időlépéses numerikus eljárással történt. A nyomásértékek időfüggésének meghatározását a folyamat dinamikájához illeszkedő elegendően kicsi Δt időlépés alkalmazásával szükséges elvégezni.

A modellben alkalmazott feltételezések és közelítések a következők: a kapilláris térfogata elhanyagolható az üreg térfogatához képest; a kapilláris feltöltődésének időigénye zérus; a kapillárisban lamináris áramlás alakul ki (a Reynolds szám: $Re < 2300$); az impregnáló gyanta összenyomhatatlan folyadék viselkedésű; a közeg (gáz, folyadék) η dinamikai viszkozitása független a nyomástól; a hőmérséklet a folyamat során nem változik.

Az állandónak tekintett jellemzők és az időlépésekben értelmezett változók a következők:



3. ábra. Egy átmenő üregrendszer vázlatát és modellje. a) Egy szivárgási útvonal vázlatát és modellje. b) Az egyszerűsített üregmodell elemei és meghatározó paraméterei

R a csatorna sugara (egyenletes keresztmetszet feltételezésével) [m];
 L az üreget a felülettel összekötő csatorna hossza [m];
 V az üreg térfogata [m³];
 p_g^n és ρ_g^n az üregben lévő V_g térfogatú gáz nyomása és sűrűsége az n -edik időlépésben [Pa] és [kg/m³];
 η a kapillárisban áramló közeg (gáz, folyadék) dinamikai viszkozitása [Pa·s];
 Δt az időlépés [s];
 m_g a gáz tömege [kg].

A folyamatban a független változó p_0^n , a külső térben uralkodó nyomás az n -edik időlépésben [Pa], a számítás eredménye p_g^{n+1} , vagyis az $n + 1$ -edik Δt időlépésben az üregben lévő gáz nyomása.

A külső atmoszféra p_0^n és az üregben lévő gáz mennyiség p_g^n nyomáskülönbségének hatására az R sugarú, L hosszúságú kapillárisban kialakuló I térfogatáram (gáz vagy folyadék) a veszteségeket is figyelembe vevő Hagen–Poiseuille-összefüggés alapján:

$$I^n = \frac{\pi(p_0^n - p_g^n)R^4}{8\eta L} \quad [\text{m}^3/\text{s}]. \quad (3.1)$$

A térfogatáram és a sűrűség szorzataként értelmezhető a kapillárisban megvalósuló M tömegáram az alábbiak szerint:

$$M^n = I^n \rho^n \quad [\text{kg}/\text{s}]. \quad (3.2)$$

A Δt időtartam alatt a kapillárison áthaladó anyagmennyiség Δm (gáz vagy folyadék) ebből adódóan a

$$\Delta m^n = M^n \Delta t = I^n \rho^n \Delta t \quad [\text{kg}] \quad (3.3)$$

összefüggéssel írható le. A vákuumozás szakaszában a (3.3) egyenlet szerinti gáztömegváltozás a $V_g = V$ állandó térfogatú üregben nyomáscsökkenést eredményez.

Bevezetve a konstans paramétereket tartalmazó K tényezőt, a vákuumozás szakaszában a következő összefüggéssel számítható az üregben lévő gáz nyomása:

$$p_g^{n+1} = p_g^n + K(p_0^n - p_g^n)p_g^n \Delta t, \quad (3.4)$$

ahol

$$K = \frac{\pi R^4 \rho_g^n}{8\eta_g L m_g^n} = \frac{\pi R^4}{8\eta_g L V_g}. \quad (3.5)$$

Az infiltrálás alatt a vákuumozás után az üregben maradó gáz anyagmennyisége (tömege) nem változik. Az üregbe a (3.1) egyenletnek megfelelő intenzitással folyadék (gyanta) áramlik, amely csökkenti a gáz térfogatát, így az üregben lévő gáz nyomása a $p_g V_g =$ konstans összefüggés alapján számítható.

Amennyiben a vákuumozás során a külső légtér p_0 nyomása állandó, akkor a belső üreg (3.4) egyenlettel kifejezett gáznyomásának változása az idő függvényében analitikus módon is meghatározható (lásd Appendix).

A Δt időlépés értékére minden esetben teljesül a

$$\Delta t \leq 0,01 (V_g/I^n) \quad [\text{s}] \quad (3.6)$$

egyenlőtlenség, amely azt fejezi ki, hogy egy időlépésen belül az üregből eltávozó vagy az oda érkező közeg térfogata nem haladhatja meg a gáz által elfoglalt térfogat 1%-át. Ezzel a feltétellel a numerikus számítás stabilitása biztosítható.

Az impregnálógyanta és a kapilláris kölcsönhatásából adódó p_c kapillárisnyomás a

$$p_c = (2\gamma \cos \Theta)/R \quad [\text{Pa}] \quad (3.7)$$

összefüggéssel határozható meg, ahol γ a gyanta felületi feszültsége N/m-ben, Θ pedig a gyanta nedvesítési szöge az alumíniumöntvény felületén.

3. A vákuumozás és a telítési folyamat modellezése

Technológiai paraméterek és anyagjellemzők

Az impregnálási folyamat vákuumozási lépésében az autoklávban az öntvényt körülvevő atmoszféra nyomása fokozatosan éri el a megkívánt vákuumszintet a vákuumszivattyúk teljesítményének függvényében. A modellszámításban feltételezhetjük, hogy a külső nyomás lecsökkentésének nincsen időigénye. Ennek megfelelően a folyamat első pillanatától a névleges külső vákuumszint $p_0 = 1000$ Pa értéke vehető figyelembe, míg az üregben lévő gáz p_g nyomása megfelel az atmoszferikus nyomásnak (100 000 Pa). A vákuumozás időtartama 10 perc, a levegő sűrűsége atmoszferikus nyomáson $\rho_g = 1,2$ kg/m³, dinamikai viszkozitása $\eta_g = 1,8 \cdot 10^{-5}$ Pa·s.

A vákuumozást követően az impregnálás telítési folyamatában az öntvényeket bemeztik az autoklávban szintén vákuum alatt lévő impregnáló folyadékba, majd az autoklávot nyitják, így az impregnáló folyadék felszínén az atmoszferikus nyomás érvényesül. A folyadékfelszínre ható nyomás a vákuumozott üregekbe kényszeríti az impregnálószert, a technológiában általában az erre rendelkezésre álló idő 6 perc. A számításban az Ultraseal Rexeal 100 impregnáló gyanta tulajdonságait [24] vettük figyelembe a következő jellemzőkkel: dinamikai viszkozitás $\eta_l = 0,0045$ Pa·s; sűrűség $\rho_l = 920$ kg/m³; felületi feszültség $\gamma = 0,031$ N/m; saját mérés alapján a gyanta nedvesítési szöge alumíniumöntvény tisztított felületén $\Theta = 10^\circ$.

A telítési szakasz végén az öntvényeket kiemelik az impregnálószerből, így továbbra is atmoszferikus külső nyomás hat a rendszerre, de a folyadékutánpótlás (gyanta) megszűnik. Az impregnálási művelet

utolsó szakasza a hidegvizes, majd forróvizes mosás. Ez utóbbinak célja az öntvények, illetve az impregnálószer kikeményítési hőmérsékletre (mintegy 90–95 °C) való melegítése. Mindkét mosási művelet az impregnálószernek az öntvény felületeiről való eltávolítását is szolgálja. Az intenzív mosás során előfordulhat, hogy a nagyobb felületi üregekből az impregnálószer még a kikeményítés előtt kimosódik. A mosási szakasz időtartama 4 perc.

Számítási eredmények

A jelen szakaszban bemutatott számítást egy reálisan feltételezhető méretű üregrendszer geometriai adataival és a vákuumimpregnálás szokásos technológiai paramétereinek figyelembevételével végeztük el. Legyen az öntvény szivárgási szempontból kritikus részében egy $0,1 \text{ cm}^3$ össztérfogatú üreg, amely a külső felülethez egy $0,1 \text{ mm}$ hosszúságú kapilláriszakkal csatlakozik az *1b. ábra* geometriai modellje szerint! Vizsgáljuk meg, hogy az $L = 100 \text{ }\mu\text{m}$ hosszúságú

kapilláriszakkal keresztül a kapilláris sugara függvényében milyen módon történik a $V = 100 \text{ mm}^3$ -es üreg vákuumozása és gyantával való telítése! A teljes impregnálási műveletsorban a vákuumozás és telítési folyamat egymásra épülése, valamint eközben a nyomás és telítési viszonyok alakulása a *4. ábra* diagram-sorozatán követhető nyomon.

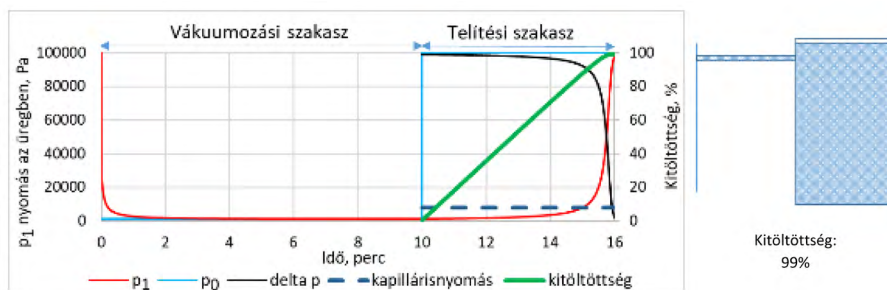
A diagramokon jelzett (*4. ábra*) első 10 percen a vákuumozás, a 10 és 16 perc közötti intervallumban pedig az impregnálógyantával való telítés történik. A kék vonal jelzi a külső levegőatmoszféra p_0 nyomását, ez a vákuumozás során 1000 Pa, a telítési szakaszban 100 000 Pa értékű. Az üregben lévő levegő p_g nyomását a pirossal jelzett függvény mutatja. A telítési szakaszban (10–16 perc) a p_0 külső és a p_g belső nyomás különbségét fekete vonallal jelölve külön is feltüntetjük. A zöld vonal a $V = 100 \text{ mm}^3$ -es üreg gyantával való telítettségének százalékos értékét jelzi. Az aktuális kapillárisugárhoz tartozó kapillárisnyomást a fekete szaggatott vonal reprezentálja, ez a folyamat során nem változik.



a) A kapilláris sugara $R = 10 \text{ }\mu\text{m}$



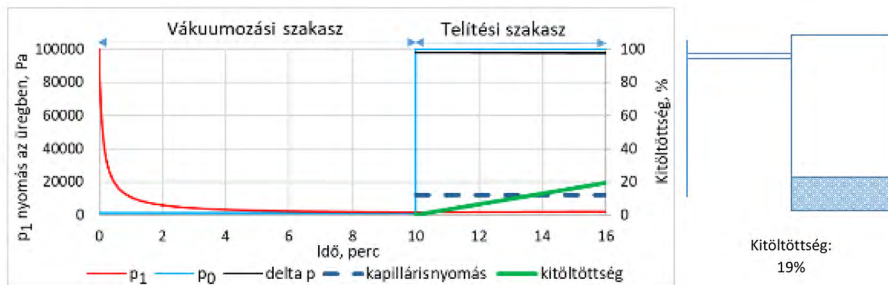
b) A kapilláris sugara $R = 8 \text{ }\mu\text{m}$



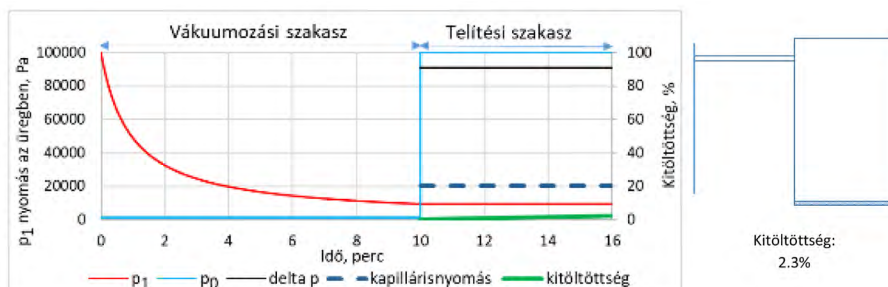
c) A kapilláris sugara $R = 7,64 \text{ }\mu\text{m}$



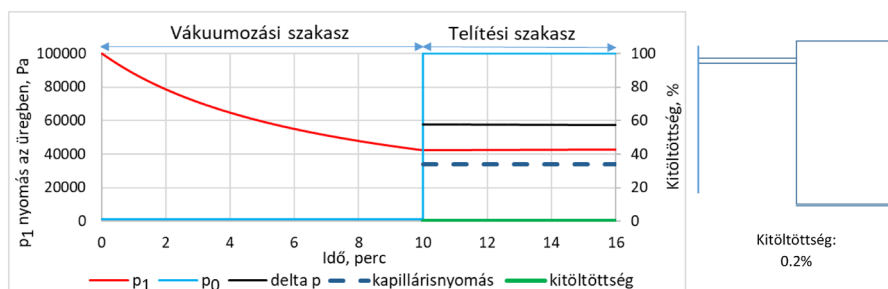
d) A kapilláris sugara $R = 7 \mu\text{m}$



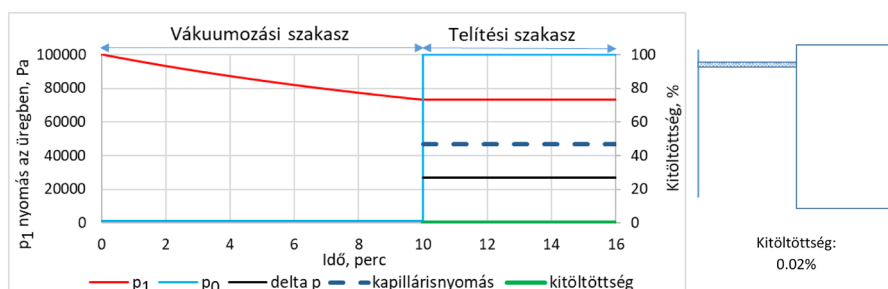
e) A kapilláris sugara $R = 5 \mu\text{m}$



f) A kapilláris sugara $R = 3 \mu\text{m}$



g) A kapilláris sugara $R = 2 \mu\text{m}$



h) A kapilláris sugara $R = 1,3 \mu\text{m}$

4. ábra. A nyomás és telítési viszonyok alakulása egy $V = 100 \text{ mm}^3$ -es, a felülethez egy $L = 100 \mu\text{m}$ hosszúságú kapilláriszakaszon keresztül kapcsolódó üreg impregnálási folyamatában a kapilláris sugara függvényében

A 4a. ábra az $R = 10 \mu\text{m}$ kapilláris sugarú esetén kialakuló viszonyokat szemlélteti. A vákuumozási szakaszban igen rövid idő alatt, mintegy fél perccel belül a 100 mm^3 -es üregben a nyomás megközelíti a megkívánt vákuumszintet, és a telítés is igen gyorsan lezajlik, a 99%-os kitöltési érték elérése mintegy két percet igényel. A telítés során az üregbe beáramló gyanta térfogataránya növekszik (zöld vonal), és a bent maradó, a folyamat végén 1% térfogatarányú levegő nyomása eléri a külső nyomás értékét (piros vonal), miközben a nyomáskülönbség zérusra csökken (fekete vonal). Az üregben mindenképpen marad legalább 1% térfogatarányban levegő, mivel a vákuumozás nyomásértéke az atmoszferikus nyomás 1%-a. A telítési folyamat hajtóereje – a külső és belső tér nyomásának különbsége – mindaddig elősegíti a gyanta áramlását, amíg a nyomáskülönbség ki nem egyenlítődik, vagy le nem telik a technológiában rendelkezésre álló idő. A 4a. ábra példájában mindkét feltétel teljesül. Az impregnálási művelet végére a külső és belső nyomás egyensúlyt tart egymással, megszűnik a folyadékáramlás, és a kapilláris szakasz is telítve van folyadékállapotú gyantával a 4a. ábra jobb oldali vázlatának megfelelően. A gyantából való kiemelés nem okoz semmilyen változást, mivel a kapilláris mindkét végén továbbra is atmoszferikus nyomás uralkodik. A nyomások egyensúlya miatt feltételezhető, hogy az intenzív mosás sem befolyásolja a kapillárisban lévő gyanta mennyiségét, elhelyezkedését.

Hasonló viszonyok kialakulására lehet számítani $R = 8 \mu\text{m}$ kapilláris sugarú esetén is (4b. ábra). Az üregben elért vákuumozási nyomás megközelíti a célértéket ($p_g = 1005 \text{ Pa}$ a 10. perc végén), és a telítés is lezajlik a technológiai időn belül, mintegy 4,8 perc alatt. Éppen 6 perc szükséges az üreg telítéséhez a 4c. ábrán bemutatott példában, ha a kapilláris sugara $R = 7,64 \mu\text{m}$. Ebben az esetben pontosan a telítési szakasz végére csökken le zérusra a külső és belső tér közötti nyomáskülönbség, miközben az üreg közel 99%-os kitöltöttséget ér el (a vákuumozási szakasz végén az üregben $p_g = 1013 \text{ Pa}$ a nyomás). A fentiekből következik, hogy ha a kapilláris szakasz sugara nagyobb, mint $7,64 \mu\text{m}$, akkor mind a vákuumozás, mind a telítés befejeződik a technológiában rendelkezésre álló időtartam alatt, és az üreg kitöltöttsége is megközelíti a 99%-ot.

Alapvetően változnak a viszonyok, ha a kapilláris sugara $7,64 \mu\text{m}$ -nél kisebb. A 4d–g. ábrán feltüntetett esetekben az üreg kitöltöttsége drasztikusan csökken a kapilláris sugarának csökkenésével. Maga a kapilláris sem tartalmaz gyantát az impregnálás után, mivel a 16. perc végén megszűnik a gyantautánpótlás. Ekkor a külső és belső tér közötti nyomáskülönbség még meghaladja a kapillárisnyomást, így a gyantából való kiemelést követően a külső légnyomás az üregbe

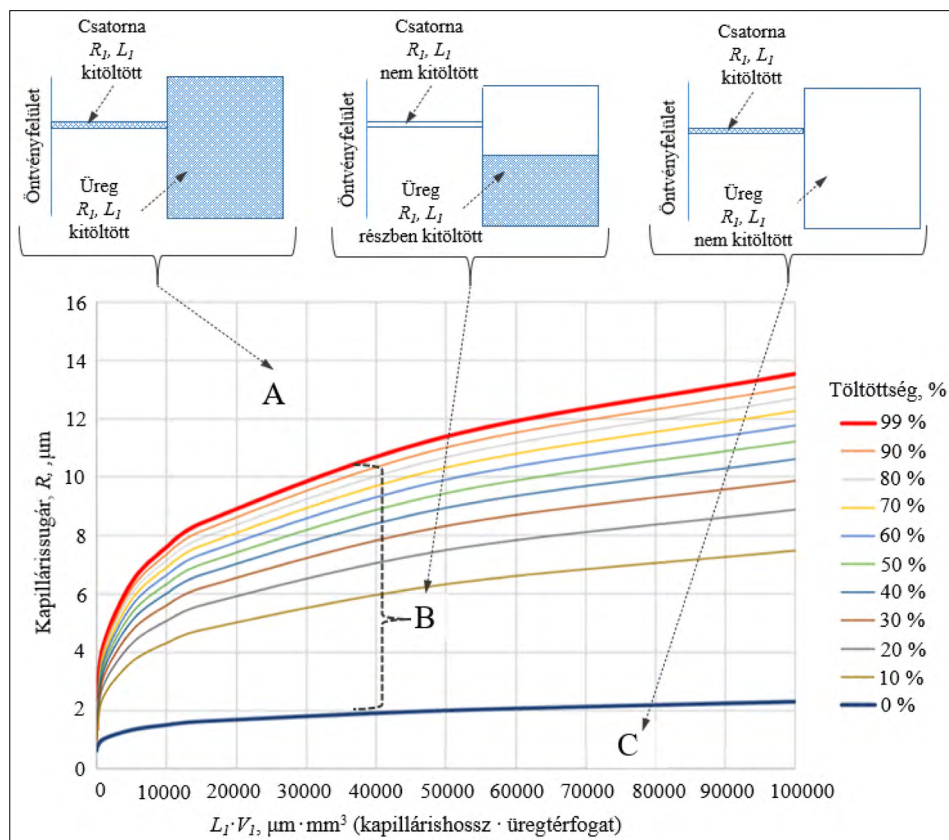
préseli a kapillárisban lévő gyantamennyiséget, és a szabaddá váló kapillárison keresztül egyenlítődik ki a nyomás. A gáztömörség ezekben az esetekben nem tekinthető megfelelőnek, mivel az üregek nem a teljes térfogatukban vannak kitöltve gyantával és a kapilláris szakasz is átjárható a gázok számára. Az impregnálási művelet végén a mosási műveletben az alkatrészrel érintkező víz is bejuthat az üregbe részben a kapilláris hatáson, részben a külső és belső tér nyomáskülönbsége okán.

Ha a 16. perc végén, vagyis a gyantából való kiemelés időpontjában a külső és belső nyomás különbsége kisebb, mint a kapillárisnyomás, akkor a kapillárisban a gyanta stabilan meg tud maradni. Ilyen esetet szemléltet a 4h. ábra, ahol az $R = 1,3 \mu\text{m}$ kapilláris sugarra vonatkozó számítás eredménye látható. A jelenség oka, hogy a kapilláris méretének csökkenésével az üregben elért vákuumszint romlik, miközben a kapillárisnyomás növekszik. A jelen számítási példában a két nyomásérték $R = 1,51 \mu\text{m}$ kapilláris sugaránál azonos.

4. Az impregnálási alapesetek általánosítása

Egy adott térfogatú, a felülethez adott hosszúságú kapilláris szakaszon keresztül kapcsolódó üreg impregnálása a kapilláris sugara függvényében háromféle eredménnyel zárulhat: bizonyos kapilláris sugar felett teljes telítés történik (A eset); egy adott határérték alatti kapilláris sugaránál csak a kapilláris fog gyantát tartalmazni (C eset); a két határérték között pedig az üreg részleges impregnálódása várható a kapilláris rész kitöltése nélkül (B eset). A problémakör általánosabb vizsgálatához a kapilláris hosszát és az üreg térfogatát célszerű egy paraméterbe összevonni, mivel a (3.3) egyenlet szerint hatásukat tekintve egyenértékűek, így a nyomás- és telítési viszonyok azonosra adódnak $L \cdot V$ azonos értékeinél. Az összevont paraméter függvényében a három alapesetet szétválasztó kapilláris sugar-értékek az 5. ábra diagramjáról olvashatók le.

A diagram vonalai az $L \cdot V$ szorzat, valamint az R kapilláris sugar által meghatározott síkrészt három részre osztják, amelyek a fenti alapesetek várható előfordulását reprezentálják. A diagram segédvonalai a (B eset) tartományba eső paraméterkombinációknál a várható üregtöltési értéket jelzik. Ha például egy 40 mm^3 -es össztérfogatú üreg $500 \mu\text{m}$ hosszúságú $8 \mu\text{m}$ sugarú kapillárisal csatlakozik a felülethez, akkor az $L \cdot V = 20\,000$ -es értéknél leolvasható, hogy a B területbe eső részleges impregnálódás esete várható az üreg 70%-os telítettségével. Ugyanez az eredmény adódik, ha az üreg térfogata például $56,98 \text{ mm}^3$ és a kapilláris hossza $351 \mu\text{m}$, mivel a két paraméter szorzata $20\,000$. A vastag piros vonal feletti részen az üregtöltés minden paraméterkombinációban megfelelő (A eset), vagyis a szivárgás megakadályozása szempontjából



5. ábra. Az impregnálási alapesetek előfordulása az egyszerűsített üreg geometriai jellemzőinek függvényében, és az impregnálás lehetséges eredményeinek vázolata

optimális viszonyok állnak elő. A vastag fekete vonal alatti tartományba eső paraméterkombinációk esetében csak a kapillaris feltöltődése történik meg, az üregbe nem kerül számottevő mennyiségű impregnálószert (C eset). A vastag piros és fekete vonalak közötti területen részleges üregtöltés alakul ki úgy, hogy a kapillarisban nem marad impregnálószert (B eset).

A szivárgás megakadályozása szempontjából az A eset a legkedvezőbb, mivel 99%-os üreg és 100%-os kapillaris-töltöttség várható, vagyis az impregnálás az adott viszonyok között tökéletes. Ennél jobb kitöltöttség csak a vákuumszint további csökkentésével vagy a telítési szakaszban a külső nyomásérték megnövelésével érhető el. A piros vonal feletti paraméterkombinációkkal jellemezhető, kapillarisszakaszt is tartalmazó üregek a vákuumimpregnálási technológiával szivárgásmentesen lezárhatók.

A B eset paramétertartománya meglehetősen széles, és a paraméter kombinációk függvényében sokféle és változatos impregnálási eredmény valószínűsíthető. Például az $L \cdot V$ szorzat 50 000-es értékénél (50 mm^3 -es üreg, 1000 μm hosszúságú csatorna), ha a kapillaris 11 μm sugarú, akkor majdnem tökéletes (90%-os kitöltöttség), ha 2,1 μm sugarú, akkor szinte teljesen hatástalan az impregnálás (a kapillaris egyik esetben sem tartalmaz gyantát). Az üreg kitöltésének szintje drasztikusan változik ebben a tartományban,

10 μm -es sugárnál 60%-ra, 6 μm esetén pedig 10%-ra csökken az értéke. Minél nagyobb az üreg kitöltöttsége, annál valószínűbb, hogy az üregrendszer gáztömör lesz, ugyanakkor egy magas, 90%-os kitöltöttség sem garantálja a gáztömörséget, mivel a bonyolult alakú üregrendszerben a gyanta úgy is elhelyezkedhet, hogy egy szivárgási útvonal nyitva marad. Az elmondottakból az következik, hogy a B eset területére eső paraméterkombinációk mindegyikében bizonytalan az impregnálás eredménye, de minél közelebb vagyunk a B terület felső határához, annál valószínűbb a gáztömörség kialakulása.

A C esetben az üreg kitöltöttsége lényegében zérus, a kapillaris viszont telítve lesz gyantával. A teljes üregrendszer ugyanolyan állapotban van, mint az impregnálás előtt, csak a kapillaris feltehetően igen rövid szakaszán lesz tömítés. Szivárgási szempontból talán kedvezőbb is a helyzet, mint a B terület alsó harmadában, mivel a kapillarisban lévő gyanta legalább lezárja a nagyobb térfogatú üregrendszert. Ugyanakkor, ha a későbbiekben ez a kapillarisban lévő gyantadugó valamilyen okból megsérül (például kimosódik, vagy összerosódik a vízzel a hideg-melegvizes műveletben, vagy az összeszerelés alatt deformáció éri a környezetét, például a csavarok meghúzása), akkor az üregrendszerben minden bizonnyal szivárgást fog eredményezni.

5. Összefoglalás

A dolgozat alumíniumötvözet nyomásos öntvények belső részében előforduló porozitási üregrendszerek impregnálhatóságával foglalkozik. Az egymással összefüggő porozitási üregek által alkotott üregrendszerek a vonatkozó [23, 25, 26] mérések alapján erősen változó hosszúságú és keresztmetszetű folytonossági hiányok sorozataként fogható fel, amelyben a különböző térfogatú üreget kisebb keresztmetszetű csatornák kötik össze. Az öntvény belsejében lévő, a felületet el nem érő összefüggő folytonossági hiány – elsősorban a megmunkálásoknak köszönhetően – nyitott, illetve több öntvényfelületet összekötő átmenő üregrendszerre válhat. Bár a gáztömörség biztosítására a vákuumimpregnálás igen hatékony technológia, az átmenő üregrendszerek a tapasztalatok szerint okozhatnak szivárgást az impregnálást követően is. A számítások alapján az impregnálószer az egyenes keresztmetszetű üregeket kitölti. A változó keresztmetszetű, szűk csatornákat is tartalmazó szivárgási útvonalak lezárása viszont nem feltétlenül lesz sikeres, mivel a teljes térfogat feltöltéséhez kis keresztmetszetű szakaszokon kell az anyagtranszportnak megvalósulni. Az összetett geometriájú üregrendszer elemi része a 2b. ábrán bemutatott modell, amelynek többszörözésével az üregrendszer geometriája áramlási szempontból modellezhető. Az egyszerűsített geometriájú üreg feltöltődése iránymutató a valós üregrendszerek impregnálhatósága szempontjából.

Az üregrendszer elemeinek reálisan feltételezhető méreteivel végzett modellszámítások (vákuumimpregnálás használatával) eredményei alapján az alábbi következtetések fogalmazhatók meg:

- Amennyiben a szivárgási útvonal közel egyenes keresztmetszettel jellemezhető, akkor problémamentes impregnálódás várható függetlenül a csatorna méretétől, sugarától.
- Az üregrendszerben az egyes szakaszok közötti térfogati és keresztmetszeti különbségek növekedése az elégtelen impregnálódást valószínűsíti.
- Az üregrendszerben kialakult kisebb keresztmetszetű szakaszok jelenléte szintén az elégtelen impregnálódás előfordulását valószínűsítik, az áteresztő képesség lokális korlátja miatt.
- Ha az összetett geometriájú, változó keresztmetszetű üregrendszerben lévő legkisebb keresztmetszet egyenértékű átmérője $28\ \mu\text{m}$ feletti ($R > 14\ \mu\text{m}$), akkor az öntvényben az üregek 99%-ban telítődnek gyantával, vagyis tökéletes az impregnálódás (3. ábra).

- Teljes impregnálódás várható a 3. ábrán az A tartományba eső üreggeometriai paraméterek esetén.
- Szivárgási szempontból bizonytalan eredményű, részleges impregnálódás várható a 3. ábrán jelzett B tartományban; a telítés mértéke adott $L \cdot V$ értéknél az R sugártól nagymértékben függ.
- A C tartományba eső üregparaméterek esetén csak a kapilláris szakasz tartalmaz gyantát. A gáztömörség nem garantálható, mivel a kapilláriszakaszt esetlegesen érő hatások (a gyanta vízzel való keveredése, mechanikai hatások) miatt a szivárgási útvonal aktivizálódhat.
- Minden olyan hatás, amely az üregrendszerben a $14\ \mu\text{m}$ alatti egyenértékű sugárral jellemezhető, keresztmetszetek előfordulását valószínűsíti, rontja az impregnálás hatékonyságát. Ilyen hatása lehet például az öntvényben lévő belső menetek kialakítására alkalmazott menetmángorlási technológiának, amely a magfuratot keresztvevő szivárgási útvonalak lokális alakváltozását, ezáltal a felületre kifutó üregrészt keresztmetszetének csökkenését eredményezheti.

A kidolgozott matematikai modell számos technológiai kérdés tisztázásához hozzájárulhat. Alkalmazásával megítélhető, hogy az impregnálási eljárás paramétereinek módosítása, például a vákuumszint csökkentése vagy növelése, a telítés során alkalmazott nyomás növelése az atmoszferikus nyomás fölé, a technológiai lépések időtartamának módosítása, a gyanta viszkozitásának változtatása stb. milyen módon és mértékben befolyásolja az impregnálás végeredményét a telítési folyamat szempontjából kritikus, kapillárist is tartalmazó üregek előfordulása esetén.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak Somogyi Istvánnak, a Hanon Systems Auto Parts Hungary Ltd. minőségügyi mérnökének, Nyeste Viktornak, a Hanon Systems műszaki munkatársának és Orosz Sándornak, az Euraseal Szolgáltató Bt. technikai vezetőjének a kutatáshoz szükséges technológiai információk átadásáért, illetve Szlivka Ferencnek, az Óbudai Egyetem professzorának a tanulmány szakmai lektorálásért.

IRODALOM

- [1] Weiler J. P., Wood J. T., Klassen R. J., Maire E., Berkmortel R., Wang, G. (2005): Relationship between internal porosity and fracture strength of die-cast magnesium AM60B alloy. *Materials Science and Engineering: A* 395(1–2) 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.12.042>

- [2] Lee S. G., Gokhale A. M., Patel G. R., Evans M. (2006): Effect of process parameters on porosity distributions in high-pressure die-cast AM50 Mg-alloy. *Materials Science and Engineering: A* 427(1–2), 99–111. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.082>
- [3] Irfan M. A., Schwam D., Karve A., Ryder R. (2012): Porosity reduction and mechanical properties improvement in die cast engine blocks. *Materials Science and Engineering: A* 535, 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.049>
- [4] Wan Q., Zhao H., Zou C. (2014): Effect of micro-porosities on fatigue behavior in aluminum die castings by 3D X-ray tomography inspection. *ISIJ International*, 54(3), 511–515. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.511>
- [5] Nourian-Avval A., Fatemi A. (2020): Fatigue life prediction of cast aluminum alloy based on porosity characteristics. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 109, 102774. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102774>
- [6] Simon M., Sauerwein C. (2000): Quality control of light metal castings by 3D computed tomography. In: 15th World Conference on Non-destructive Testing.
- [7] Jaques V. A., et al. (2021): Review of porosity uncertainty estimation methods in computed tomography dataset. *Measurement Science and Technology*, 32(12), 122001. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/ac1b40>
- [8] Carmignato S. (2012): Computed tomography as a promising solution for industrial quality control and inspection of castings. *Metallurgical Science and Technology*, 30(1).
- [9] Garb C., et al. (2018): Statistical analysis of micropore size distributions in Al–Si castings evaluated by X-ray computed tomography. *International Journal of Materials Research*, 109(10), 889–899. <https://doi.org/10.3139/146.111685>
- [10] Weidt M., et al. (2018): Prediction of porosity characteristics of aluminium castings based on X-ray CT measurements. *International Journal of Cast Metals Research*, 31(5): p. 289–307. <https://doi.org/10.1080/13640461.2018.1467105>
- [11] Nicoletto G., Konečná R., Fintova S. (2012): Characterization of microshrinkage casting defects of Al–Si alloys by X-ray computed tomography and metallography. *International Journal of Fatigue*, 41, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2012.01.006>
- [12] Nourian-Avval A., Fatemi A. (2020): Characterization and analysis of porosities in high pressure die cast aluminum by using metallography, x-ray radiography, and micro-computed tomography. *Materials*, 13(14), 3068. <https://doi.org/10.3390/ma13143068>
- [13] Roy N., Samuel A., Samuel F. (1996): Porosity formation in Al-9 Wt pct Si-3 Wt pct Cu alloy systems: Metallographic observations. *Metallurgical and Materials transactions A*, 27(2), 415–429. <https://doi.org/10.1007/BF02648419>
- [14] Ran G., Zhou J. E. (2007): Metallographic characterization of porosity in a cast aluminum alloy A356-T6. In: *Materials science forum*. Trans. Tech. Publ. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.546-549.989>
- [15] Limodin N., et al. (2014): Application of X-ray microtomography to study the influence of the casting microstructure upon the tensile behaviour of an Al–Si alloy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 324, 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.07.034>
- [16] Felberbaum M. (2010): Porosity in Aluminum Alloys. EPFL. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-4639>
- [17] Campbell J. (2015): Complete casting handbook: Metal casting processes, metallurgy, techniques and design. Butterworth-Heinemann.
- [18] Soga N., et al. (2021): Micro-computed tomography to analyze industrial die-cast Al-alloys and examine impregnation polymer resin as a casting cavity sealant. *Production Engineering*, 15(6), 885–896. <https://doi.org/10.1007/s11740-021-01071-1>
- [19] Young P. (1974): Impregnation of porous castings. *Foundry Trade Journal*, 136 (2993), 439–431.
- [20] Stefanescu D., Davis J., Destefani J. (1988): *Metals Handbook*, Vol. 15--Casting. ASM International, 1988, p. 937.
- [21] Lloyd G. (2012): Finding a Solution to the Eternal Problem of Porosity in Casting. *Die Casting Engineer*, p. 40.
- [22] Rottländer H., Umrath W., Voss G. (2016): Fundamentals of leak detection. Leybold GMBH (ed.) Cat, 199, p. 37.
- [23] Réger M., Gáti J., Oláh F., Horváth R., Fábán E. R., Bubonyi T. (2023): Detection of porosity in impregnated die-cast aluminum alloy piece by metallography and computer tomography. *Crystals*, 13(7), 1014. <https://doi.org/10.3390/cryst13071014>
- [24] <https://www.ultraseal-impregnation.com/wp-content/uploads/2017/08/Ultraseal-Data-Sheet-v1-Rex-eal-100-Sealant-v3.pdf>
- [25] Sai T. V., Vinod T., Sowmya G. (2017): A critical review on casting types and defects. *Engineering and Technology*, 3(2), 463–468.
- [26] Zhang T. T., Yu W. B., Ma C. S., Chen W. T., Zhang L., Xiong S.M. (2022): The effect of different high pressure die casting parameters on 3D microstructure and mechanical properties of AE44 magnesium alloy. *J. Magnesium Alloys*. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.05.001>

APPENDIX

Legyen az öntvény körül a légtér p_0 nyomása a vákuumozást megelőzően p_{\max} , a vákuumozás során pedig konstans p_{\min} értékű ($p_{\max} > p_{\min} > 0$).

Az üregben lévő gáz $p_g(t)$ nyomását leíró differenciálegyenlet (3.4) alapján a következőképpen írható fel:

$$\frac{dp_g(t)}{dt} = K p_g(t) [p_g(t) - p_0(t)], \quad (\text{A.1})$$

ahol $t = 0$ esetén $p_0(t) = p_{\max}$, $t > 0$ esetén $p_0(t) = p_{\min}$, és K értékét a (3.5) egyenlet definiálja. A differenciálegyenlet megoldása az (A.1) kifejezés $(0, t)$ intervallumban történő integrálását követően:

$$p_g(t) = \frac{p_{\max} p_{\min} S}{p_{\max} (S - 1) + p_{\min}} \quad (\text{A.2})$$

adódik, ahol S értéke a

$$\ln S = p_{\min} K t \quad (\text{A.3})$$

összefüggésből határozható meg.

Szerzői életrajzok

FÓRIS ILDIKÓ A Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karán 2019-ben szerzett környezetmérnöki (MSc) oklevelet. A Mikovinyi Sámuel Földtudományi Doktori Iskolában megkezdett tanulmányai során került a Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézetbe, ahol jelenleg tudományos segédmunkatársként dolgozik. 2023-ban abszolutóriumot szerzett. Kutatási területe a másodlagos és egyéb alternatív hulladékok feldolgozásával létrehozott üveghabok fejlesztése.

KAPTAY GYÖRGY okleveles kohómérnök (1984, Leningrádi Műszaki Egyetem), a műszaki tudományok kandidátusa (1988), a Miskolci Egyetem professzora (1999), az MTA doktora (2005), részfoglalkozásban a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Kft. vezető kutatója (2006), a BAY-NANO Kutatóintézet alapító igazgatója (2006–2007), a nanotechnológiai oktatás megalapítója a Miskolci Egyetemen (2007), a Magyar Anyagtudományi Egyesület elnöke (2015), az MTA rendes tagja (2022). A Scimago szerinti Q1 (legjobb 25%) folyóiratcikkeinek száma 93 (ezek több mint fele D1 besorolású, azaz a legjobb 10%-ban van), független hivatkozásainak száma 5000 feletti, az azokból számolt h-indexe 36. BKL Kohászat cikkeinek száma 38. Kutatási területei: metallurgia, kémiai termodinamika, határfelületi jelenségek, elektrokémiai szintézis, nanotudományok, anyagmodellek.

LASSÚ GÁBOR A Miskolci Egyetem Anyag- és Vegyészmérnöki Karán (ME-MAK) 2011-ben kohómérnöki MSc-diplomát szerzett. Ezt követően a miskolci Robert Bosch Power Tools Kft.-nél dolgozott mint junior beszállítói minőségbiztosítási mérnök. 2012 szeptemberétől a Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola nappali tagozatos doktoranduszhallgatója volt, abszolutóriumot szerzett. Doktori kutatási témája a tűzzománc–acél kötés vizsgálata volt. 2012 óta több kutatási-fejlesztési pályázatban vett részt szakmai megvalósítói és vezetői szerepekben, az utóbbi években az EIT Raw Materials pályázati rendszer pályázatainak megvalósításával foglalkozott, olyan témákban, mint platinacsoport fémek, elektronikai hulladékok újrahasznosítása. Szakmai területe, érdeklődési köre: metallurgia, felületkezelés, alapanyagok, különös tekintettel az acél- és az alumíniumgyártásra. 2022. szeptembere óta a Steel-Tech Center Hungary (STC) a Miskolci Egyetem (UoM) újonnan létrehozott szervezeti egységének igazgatója, amely a magyar acélipar acéltechnológiai K+F és oktatási kompetenciaközpontja.

MUCSI GÁBOR több mint 20 éve foglalkozik a környezetipar, fenntarthatóság kérdéseivel kapcsolódó oktatási, valamint kutatás-fejlesztési és innovációs feladatokkal. Ez idő alatt több mint 330 tudományos közleménye jelent meg, amelyre több mint 1200 független hivatkozást kapott. Kutatási területe a szilárd hulladékok előkészítése és hasznosítása, szűkebb értelemben az ipari hulladékok (salakok, pernyék, építési hulladék) mechanikai aktiválása reaktivitásuk szabályozása érdekében. 2020-tól a Miskolci Egyetem Műszaki Föld- és Környezettudományi Karának dékánja, a Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet egyetemi tanára. Előtte hét évig a kar tudományos dékánhelyettese volt. A Szilikátipari Tudományos Egyesület Cement Szakosztályának elnöke. Ez ideig több mint 100 TDK dolgozat, szakdolgozat, diplomatervezés és disszertáció készült szakmai vezetésével. Összesen 73 ipari K+F+I munkában és 36 pályázati projektben tevékenykedett, sok esetben vezetői szerepben. Számos alkalommal vett részt külföldi egyetemen vendégoktatóként.

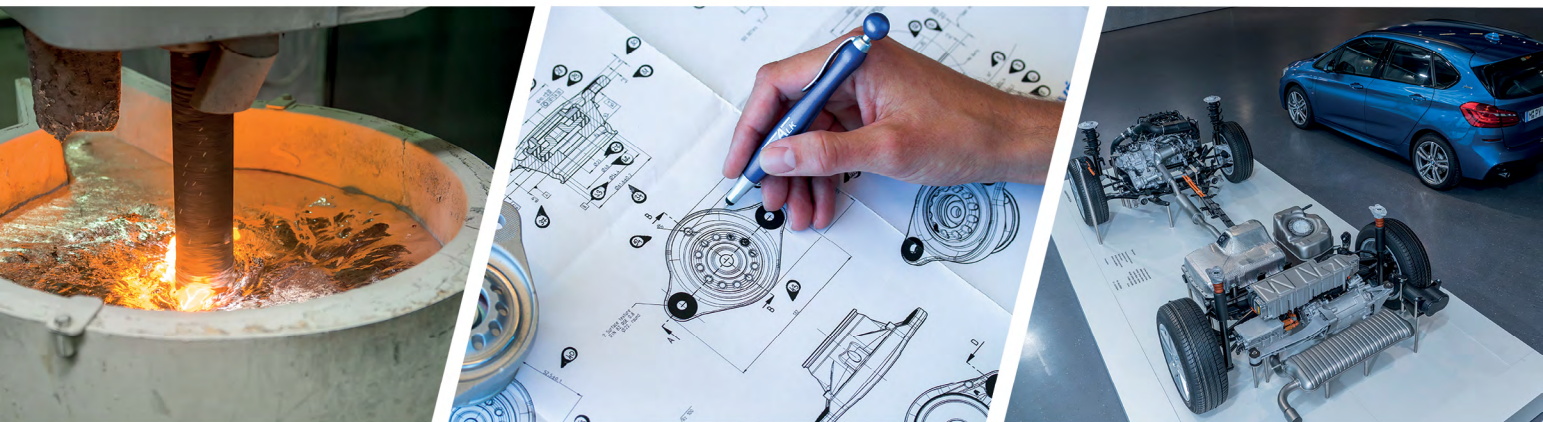
ROÓSZ ANDRÁS kohómérnöki diplomáját a Miskolci Egyetemen 1968-ban szerezte. Széchenyi-díjas, Gábor Dénes életműdíjas magyar kohómérnök, egyetemi tanár, a magyar űranyag tudományi program irányítója, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja, a műszaki tudomány doktora. A Miskolci Egyetem Anyag- és Vegyészmérnöki Kar Fém-tani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet Fém-tani és Képlékenyalakítási Intézeti Tanszékének professor emeritusa.

SVÉDA MÁRIA a Miskolci Egyetem Fém-tani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetének tudományos főmunkatársa.

VERES ZSOLT a HUN-REN – Miskolci Egyetem Anyagtudományi Kutatócsoport tagja, a Miskolci Egyetem Fém-tani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológia Intézet docense.

TOVÁBBI SZERZŐK: Bárdos András, Bodnár Kristóf Imre, Fábíán Enikő Réka, Horváth Richárd, Réger Mihály, Réti Tamás

FÉMALK



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

**CSATLAKOZZ
CSAPATUNKHOZ!**

WWW.FEMALK.HU/KARRIER