

4. a kutatás eredményeit összefoglaló, szabad szöveges, feltöltendő részletes jelentés – max.

15.000 karakter;

Az OTKA projektek célja olyan alap (felfedező) kutatások végzése, melyek végeredménye impakt faktoros folyóiratcikkek megjelentetésében ölt testet. Ebben az OTKA projektben 8 impakt faktoros folyóiratcikk megjelentetését vállaltuk. Az OTKA – 101781 projektnek nyilvánított köszönetnyilvánítással de facto megjelent 13 folyóiratcikk, mindegyik angol nyelven, közülük 11 impakt faktoros. Az összesített impakt faktor értéke: 25 körüli. Mivel a támogatás összege 50 millió Ft volt, kb. 2,0 MFt / impakt faktor átlagos költséggel termeltük az impakt faktorokat ebben a projektben. Ez remélhetőleg elfogadható a műszaki anyagtudomány területén. Az instrukcióknak megfelelően most ennek a 13 folyóiratcikknek a lényegét írom le, maximum 15.000 karakterben.

Ezt megelőzően azonban röviden leírom, hogy milyen témákat ölelnek fel a cikkek. Az OTKA-projekt célja az SPT (felületi fázisátalakulás) számítása volt fémolvadékokon, egy termodinamikai módszerrel, a kiterjesztett Butler egyenlettel. Ennek kapcsán egy nanométer vékonyságú réteg jelenik meg az egyfázisú folyadékok felületén. Ezért szükség volt a termodinamika nano-méretekre való kiterjesztésére (1. cikk), illetve minden olyan fizikai mennyiség modellezésére, melyeket a Butler egyenlet paraméterként tartalmaz: ezek a felületi feszültség és különböző határfelületi energiák (2., 3., 7., cikkek), a moláris térfogat (8. cikk) és az oldatok többlet Gibbs energiája (6. és 12. cikk). Időközben (a feltűnően sok elutasítás során) kiderült, hogy a Butler egyenlet az irodalomban messze nem annyira elfogadott, mint ahogy azt én feltételeztem. Mivel ez az egyenlet a jelen OTKA projekt alapegyenlete, ezért kénytelen voltam visszanyúlni az alapokhoz és publikálni egy kolloidkémiai alapcikket is (10. cikk). Külön cikkek jelentek meg az OTKA-projektben modellezett jelenség műszaki alkalmazásaira is (4., 9. és 13. cikkek). Végül a módszert kiterjesztettem a szemcsehatár energiákra és szemcsehatár szegregációs átalakulásra is (11. cikk).

Az első cikk (J153. G.Kaptay: Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions. J Mater Sci, 2012, vol.47, pp.8320-8335, IF = 2.163, független idézők: 26) kritikusan rendszerezi a nano-fázisdiagramok számításáról felhalmozott tudásukat. A cikk összefoglalja a Calphad (= Calculation of Phase Diagrams = Fázisdiagramok számítása) nevű módszert, ami csak 100 nm-nél minden méretében nagyobb fázisokat tartalmazó rendszerekre használható, majd rátér azokra a különbségekre, amiket a

legalább egyik méretében 100 nm-nél kisebb fázisokat tartalmazó (nano-)rendszerek leírásánál figyelembe kell venni, ideértve a felületi fázisátalakulást is.

A második cikk (J155. G.Kaptay: On the order–disorder surface phase transition and critical temperature of pure liquid metals originating from bcc, fcc and hcp crystal structures. *Int. J. Thermophysics*, 2012, vol.33, No.7, pp. 1177-1190, IF = 0.568, független idézők: 3) az egykomponensű fémolvadékok felületi feszültségének modellezéséről szól. Konkrétan azon fémolvadékokról, melyek a bcc, fcc és hcp szerkezetű szilárd fémek megolvadásával jönnek létre. Az eddigi modellekben a szerzők megegyeznek abban, hogy az olvadáspont környékén a fémolvadékok felülete strukturált, azaz a külső két atomi réteg szerkezete az fcc kristály (111) síkjára hasonlít. Jelen cikk alapgondolata abban áll, hogy a hőmérséklet növelésével mindennek nő az entrópiája (rendezetlensége), ezért várhatóan az egykomponensű fémolvadékok felületén is le fog játszódni egy rendezett – rendezetlen 1. fajú felületi fázisátalakulás, hasonlóan a térfogati rendezett – rendezetlen fázisátalakuláshoz, amit olvadásnak nevezünk. A cikkben legjobb tudomásom szerint a világon elsőként alkotok olyan modellt, ami a rendezetlen felületű fémolvadékok felületi feszültségére vonatkozik. Úgy találtam, hogy az olvadáspont környékén a rendezett felületi szerkezet a stabil (az irodalommal összhangban), de nagyobb hőmérsékleten (a normál forráspont környékén, de lényegesen a kritikus hőmérséklet alatt) a rendezetlen szerkezetű felület válik stabillá, és ezért ott bekövetkezik a fent jelzett felületi fázisátalakulás.

A harmadik cikkben (J156. G.Kaptay: On the interfacial energy of coherent interfaces. *Acta Mater*, 2012, vol.60, pp. 6804-6813, IF = 3.941, független idézők: 8) egy új módszert ismertetek arra, hogy koherens szilárd/szilárd és folyékony/folyékony határfelületek határfelületi energiáját termodinamikai alapon tudjuk kiszámolni. Cahn és Hilliard sokat hivatkozott (de keveset használt) 1958-as cikkétől eltérően nem vezetek be nem, vagy csak nagyon bonyolultan mérhető új fizikai mennyiségeket ahhoz, hogy a határfelületi energia számítható legyen. A számításhoz az új módszer szerint elegendő ismerni a fázisok integrális Gibbs energiájának és moláris térfogatának összetétel- és hőmérséklet függését, ami jellemzően a Calphad adatokból ismert. A kidolgozott új módszer az 1932-es Butler egyenlet kiterjesztéseként is értelmezhető. A módszert első példaként az Au-Ni rendszerben található fcc/fcc határfelületre használtam. Mivel azonban itt nem állnak rendelkezésre kísérleti adatok, ezért a módszert kiterjesztettem a Ga-Pb és az Al-Bi rendszer folyékony/folyékony határfelületi energiájának becslésére is. A módszer nagyon jó egyezést mutat a kísérleti adatokkal. A módszert olyan rendszerekre is kiterjesztettem, ahol a két fázist nem azonos, hanem különböző integrális Gibbs energia függvényekkel írjuk le. Példaként az Al-Ni

rendszerben a Ni fcc és az AlNi_3 fcc fázisok közötti koherens határfelület energiáját számoltam ki, ami alapvetően fontos a szuperötvözetek fejlesztésében. Az eredmények jó egyezést mutatnak az irodalmi értékekkel. Erre a cikkre nem csak hivatkozásokat kaptam, hanem furcsa módon egy német szerzőpáros 2014-ben gyakorlatilag lekopizta az itt közölt egyenletet (J.Brillo, R.Schmid-Fetzer: A model for the prediction of liquid-liquid interfacial energies. J. Mater. Sci, 2014, vol.49, No.10, pp.3674-3680). Jó hír, hogy legalább hivatkoztak ránk. Más kérdés, hogy a folyóirat vajon miért találta újszerűnek ezt a hivatkozó cikket, de ez túlmutat ezen beszámoló keretein. Az mindenesetre látszik, hogy az OTKA támogatással elért eredményeink figyelmet keltettek.

A negyedik cikk (J159. T. Sándor, C. Mekler, J. Dobránszky, G. Kaptay: An improved theoretical model for A-TIG welding based on surface phase transition and reversed Marangoni flow. Metall Mater Trans A, 2013, vol.44A, pp. 351-361, IF = 1.730, független idézők: 9) egy olyan hegesztési eljárás elméleti megalapozásáról szól, aminek lényege, hogy a hegesztendő felületre egy oxidréteget visznek fel a hegesztés előtt, ami pozitívan befolyásolja a hegesztési varrat alakját. Ez a technológia közel 50 éve ismert, azonban a mai napig is legalább négy konkurens elmélet létezik. Véleményünk szerint a lényeg az, hogy a felvitt oxidréteg disszociációjából származó és a hegesztendő acélrétegben feloldódó oxigén hatására a megolvadt acél felületi feszültségének hőmérsékleti koefficiense előjelet vált (a klasszikus, Eötvös-szabályból következő negatívról pozitívrá) és emiatt irányt vált a felületen fellépő Marangoni áramlás is, aminek következtében a széles és sekély hegesztési varrat szűk és mély lesz. Ebben a cikkben ezt az irodalomból ismert véleményt annyiban fejlesztettük tovább, hogy megmutattuk: a felületi feszültség hőmérsékleti koefficiensének előjelváltása a felületi fázisátalakulással magyarázható, ami binér monotektikus rendszerek azon oldalán jelentkezik, ahol a komponensnek nagyobb a felületi feszültsége (esetünkben a Fe-O rendszer Fe-oldalán). Ha az acéolvadék a felületi fázisátalakuláshoz elméletileg szükséges (általunk elméletileg kiszámolt) kritikus értéknél több oldott oxigént tartalmaz, akkor felületén megjelenik egy nanométer vékonyságú FeO hártya, aminek a hőmérsékletnövelés hatására bekövetkező deszorpciója okozza a felületi feszültség hőmérsékleti koefficiensének pozitív előjelét. Az elméleti számítás eredményei és a kísérleti hegesztések jó egyezést mutattak. Az elmélet segítségével kiszámoltuk különböző oxidok várható hatását a hegesztési varratok alakjára. Az irodalmi kísérleti adatokkal összhangban úgy találtuk, hogy a legjobb hatással a hegesztési varratok alakjára a rutil (a titán dioxid egyik módosulata) van, ami ráadásul ön-szabályozó módon működik, azaz túlادagolni sem lehet (szemben a szilícium dioxiddal, ami könnyen túlادagolható). Ezzel az egyezéssel tovább növeltük az elmélet hitelességét.

Az ötödik cikk (J162. A.Vegh, C.Mekler, G.Kaptay: A unified theoretical framework to model bulk, surface and interfacial thermodynamic properties of immiscible liquid alloys – Mater Sci Forum, 2013, vol.752, pp.10-19, IF = 0, független idézők: 1) jelen OTKA projekt „programadó” cikkének is tekinthető, hiszen felvázoljuk az eltervezett komplex modellek minden olyan elemét, ami használni akarunk. Talán éppen ezért nem sikerült impakt faktoros folyóiratban megjelentetni, mert túlságosan „algoritmus-szerű”-re sikeredett. Fontos azonban, hogy megjelent, hiszen a későbbi cikkekben ezt a cikket hivatkozzuk.

A hatodik cikk (J164. G.Kaptay: On the abilities and limitations of the linear, exponential and combined models to describe the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solutions. Calphad, 2014, vol.44, pp.81-94, IF = 1.370, független idézők: 11) a binér és többkomponensű oldatok (ezen belül többkomponensű fémolvadékok) többlet Gibbs energiájának hőmérsékletfüggésére használt lineáris és az általunk ajánlott exponenciális, illetve kombinált (a lineáris és az exponenciálisból kombinált) egyenleteit adja meg és analizálja azok kísérleti adatokat reprodukáló képességét. Ehhez összesen 209 binér fémolvadék és szilárd fémötvözet irodalmi többlet tulajdonságait vettük alapul, melyekre hitelesnek tűnő mért adatok állnak rendelkezésre az irodalomban. Úgy találtuk, hogy a lineáris egyenlet a rendszerek jelentős részében nagy hőmérsékleten hibásan írják le a kísérleti adatokat és ellentmondanak a termodinamika 4. főtételének. Ezzel szemben az exponenciális egyenlet a rendszerek többségében, míg a kombinált egyenlet gyakorlatilag minden rendszerben helyesen és ellentmondás-mentesen írja le a kísérleti adatokat. Következésképpen a kombinált egyenletet ajánljuk használni minden oldat térfogati és határfelületi termodinamikai leírására. Ez a cikk elnyerte a “the Best Calphad paper in 2014” címet, azaz az impakt faktoros, Elsevier által kiadott Calphad nevű folyóiratban 2014-ben megjelent cikkek közül a szerkesztőbizottság szerint a legjobb cikk volt, amiért egy oklevél és egy csekk is járt (ezeket a 2015-ös Calphad konferencián adták át Olaszországban).

A hetedik cikk (J168. G.Kaptay: A method to estimate interfacial energy between eutectic solid phases from the results of eutectic solidification experiments. Mater. Sci. Forum, 2014, vol.790-791, pp.133-139, IF = 0, független idézők: 0) az eutektikus kristályosodást jellemző paraméterek (hőmérsékleti gradiens és kristályosodási sebesség), illetve az eutektikus mikroszerkezet között állapít meg olyan új összefüggést, aminek segítségével a szilárd/folyadék határfelületi energia számíthatóvá válik. Összehasonlítva más kísérleti módszerekkel, jó egyezést találtunk, ami a módszert validálja.

A nyolcadik cikkben (J174. G.Kaptay: Approximated equations for molar volumes of pure solid fcc metals and their liquids from zero Kelvin to above their melting points at

standard pressure. J. Mater. Sci., 2015, vol.50, pp.678-687, 2014-IF = 2.371, független idéző: 1) a jelen OTKA kutatás szempontjából fontos egyik modell paraméter (moláris térfogat) értékét modelleztem 0 K és nagy hőmérsékletek között. Ebben az a különlegesség, hogy a szilárd fém moláris felületét az olvadáspont fölé, míg folyékony fém moláris térfogatát az olvadáspontja alá extrapoláltam, szerintem (és a bírálók szerint is) hitelesen. Erre azért volt szükség, mert az eddigi extrapolációra használt egyenletek gyakran ahhoz az ellentmondáshoz vezettek, hogy a folyadék alacsony hőmérsékletre extrapolált moláris térfogata kisebbre adódott, mind a szilárd, szorosan pakolt kristály moláris térfogata, ami szerintem „lehetetlen”.

A kilencedik cikkben (J175. Wenquan Lu, Shuguang Zhang, Wei Zhang, George Kaptay, Jianding Yu, Yanan Fu, Jianguo Li: Direct observation of the segregation driven by bubble evolution and liquid phase separation in Al–10 wt.% Bi immiscible alloy. Scripta Mater, 2015, vol.102, pp. 19-22, 2014-IF = 3.224, független idéző: 1) kínai társszerzők kísérleteire alkalmaztam a jelen OTKA projektben kifejlesztett módszert. A cikkben az Al-Bi rendszer folyadék/gáz és folyadék/folyadék határfelületi energiáját modelleztem, amivel jól magyarázhatóak a shanghai-i szinkrotronban megfigyelt jelenségek.

A tizedik cikket (J178. G. Kaptay: On the partial surface tension of components of a solution. Langmuir, 2015, vol.31, No.21, pp. 5796-5804, 2014-IF = 4.457, független idézők: 3) nem kohászati-anyagtudományi, hanem kolloidkémiai folyóiratban publikáltam (hiszen a kolloidkémikusok még a kohászoknál is kevésbé fogadják el a Butler egyenlet érvényességét). Ebben a cikkben azt állítom, hogy az 1932-es Butler egyenlet (500 hivatkozás) a logikai (ha nem is történelmi) alapja az 1878-as Gibbs adszorpciós egyenletnek (9.000 hivatkozás) és az 1918-as Langmuir egyenletnek (8.000 hivatkozás). E két utóbbi egyébként független egymástól, de mindkettőt összeköti a Butler egyenlet. E cikk publikálása (különösen a neves Langmuir folyóiratban) erősen javítja a hosszú-távú esélyeket arra, hogy a konferenciákon nyíltan és a folyóirat bírálatokban anonim módon bírált elméleti módszerünket széles körben elfogadják. Ez kulcskérdés a jelen OTKA projekt sikeres teljesítése szempontjából, hiszen a Butler egyenlet hitelessége adja meg a segítségével számolt felületi és határfelületi fázisátalakulási vonalak hitelességét. A cikkben kiterjesztettem a Gibbs-féle termodinamikát, beleépítve a parciális felületi feszültség fogalmát és definícióját. Ebből az új definícióból szinte „magától” következett mindkét Butler egyenlet (a parciális felületi feszültségek egyenlősége egymással és az oldat felületi feszültségével és a parciális felületi feszültség térfogati- és felületi aktivitás függését leíró egyenlet).

A tizenegyedik cikk (J182. G. Kaptay: Modeling equilibrium grain boundary segregation, grain boundary energy and grain boundary segregation transition by the extended Butler equation. J. Mater. Sci., 2016, vol.51, pp.1738-1755, 2014-IF = 2.371, független idézők: 3) miatt kértem jelen OTKA-projekt meghosszabbítását. Az eredeti támogatást ugyanis folyadék/gőz rendszerek felületén megjelenő felületi fázisátalakulás (SPT) számítására kértem. Időközben (különösen a Butler egyenlet általános levezetésének hatására – lásd előző cikk) ébredtem rá arra, hogy ez a jelenség minden határfelületen jelen, kell, hogy legyen, és ennek leírására a kiterjesztett Butler egyenlet elvileg alkalmas kell, hogy legyen. Ebben a cikkben ezt bizonyítom be elméletileg, illetve a kidolgozott módszerrel kiszámítom a GBST = grain boundary segregation transition = szemcsehatár szegregációs átalakulás vonalakat a Cu-Ni és az Fe-P rendszerekre. Ez minőségileg új eredmény, hiszen a szemcsehatár energiát eddig általában a Mc-Lean egyenlettel számolták, aminek ugyanaz a hibája, mint a Langmuir egyenletnek, amivel analóg: ideális felületi oldatot feltételez, így a felületi fázisátalakulást elvileg is kizárja. Ez az új modell hasznos lehet a szegregáció okozta ridegedés és a szegregációnak köszönhető nano-szemcse stabilizáció előrejelzésében is.

A tizenkettedik cikk (J183. A.Dezső, G.Kaptay: On the general material ballance equation(s) to calculate quasi-binary sections of multi-component phase diagrams. Arch. Metall. Mater, 2016, vol.61, pp.75-77, 2014-IF = 1.090, független idézők: 0) a többkomponensű fázisdiagram metszetek binér metszetének számításáról szól és előkészíti a terepet a jelen OTKA projektben csak binér rendszerekre vállalt diagramok többkomponensű diagramokra való kiterjesztéséhez.

A tizenharmadik cikkben (J185. G.Levai, M.Godzsák, T.I.Török, J.Hakl, V.Takáts, A.Csik, K.Vad, G.Kaptay: Designing the color of hot-dip galvanized steel sheet through destructive light interference using a Zn-Ti liquid metallic bath. Metall. Mater. Trans. A., 2016, vol.47A, pp. 3580 – 3596, 2014-IF = 1.703, független idézők: 0) azt mutatjuk be kísérletileg és elméletileg, hogy az interferenciának köszönhetően a jelen projekt keretében számolt vékony filmek hogyan változtatják meg az anyag színét. Nemcsak a szín, hanem minden egyéb tulajdonság is megváltozik a spontán kialakuló vékony rétegek miatt.