

MISKOLCI EGYETEM, ANYAG- ÉS KOHÓMÉRNÖKI KAR,
KÉMIAI INTÉZET, FIZIKAI KÉMIAI TANSZÉK

BÁDER ENIKŐ

HATÁRFELÜLETI ENERGIÁK VIZSGÁLATA A FÉM- ÉS
KOMPOZITÖNTÉSZET EGYES TERÜLETEIN

Ph.D értekezés

Metallurgia doktori program (programvezető: Dr. Voith Márton)

Fémten alprogram (alprogramvezető: Dr. Roósz András)

Tudományos vezető: Dr. Kaptay György
egyetemi tanár

Miskolc

2000.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	
2. Irodalmi összefoglaló	
2.1. Általános termodinamikai összefüggések [1-3].....	
2.2. Határfelületi energiák, erők és kritériumok.....	
2.2.1. A Laplace egyenlet és a kritikus csíraméret	
2.2.2. Szilárd részecskére ható határfelületi erő két fázis határfelületén, amelyek közül az egyik fémolvadék	
2.2.3. Fémolvadék penetrációja porózus kerámiákba	
2.2.4. Két, egymástól fémolvadék-réteggel elválasztott fázis között ható határfelületi erő.....	
2.2.5. A határfelületi energia gradiens hatására kialakuló határfelületi erő	
2.2.6. A 2.2 fejezet összegzése	
2.3. Határfelületi adatbank	
2.4. Határfelületi modellek.....	
2.4.1. A σ_{lg} , σ_{sl} , σ_{cs} modellek az irodalomban	
2.4.2. Adhéziós energia modellek az irodalomban.....	
3. Határfelületi energiák, nedvesítés	
3.1. Laboratóriumi vizsgálatok.....	
3.1.1. A kísérleti berendezés bemutatása.....	
3.1.2. Mérési eredmények.....	
3.1.2.1. A szilícium-nitrid kerámia nedvesíthetősége fémek által.....	
3.1.2.1.1. A szilícium-nitrid kerámia előállítása és tulajdonságai.....	
3.1.2.1.2. Mérési eredmények szilícium-nitrid / fémolvadék rendszerben.....	
3.1.2.2. Az oxidkerámiák nedvesíthetősége fémek által	
3.1.2.3. A volfrám-karbid kerámia nedvesíthetősége fémolvadékok által	
3.1.2.4. Oxidkerámiák nedvesíthetősége sóolvadékok által.....	
3.2. Adhéziós energia modell nem reaktív fémolvadék - kerámia rendszerekben	
3.2.1. A London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modell oxidkerámia / fémolvadék rendszerekre	
3.2.2. A London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modell Naidich változatának hibái oxidkerámia / fémolvadék rendszerekben.....	
3.2.2.1. Taszító kölcsönhatások	
3.2.2.2. Felületi atomkoncentráció	
3.2.2.3. Fémolvadékok polarizálhatósági térfogata	
3.2.2.4. Az oxidion polarizálhatósági térfogata oxidkerámiákban.....	
3.2.2.5. Az oxidion ionizációs potenciálja oxidkerámiákban	
3.2.2.6. A 3.2.2. fejezet összegzése.....	
3.2.3. Az ion-indukált dipólus modell oxidkerámia / fémolvadék rendszerekre.....	
3.2.4. A London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modell alkalmazása Si_3N_4 / fémolvadék rendszerben	

4. Határfelületi energiák vizsgálata az öntészeti technológiákban.....

4.1. Acél folyamatos öntésének vizsgálata határfelületi szempontból

- 4.1.1. Az öntőporok szerepe
- 4.1.2. A szilárd acélkéreg felső peremének távolsága az acéolvadék felszínétől folyamatos öntéskor.....
- 4.1.3. Határfelületi viszonyok az acél folyamatos öntésekor
- 4.1.3.1. A kísérleti módszer, a vizsgált anyagok, a kísérleti eredmények és értelmezésük
- 4.1.3.2. *A szilárd acél / szilárd öntőpor közötti rés kitöltéséről*.....
- 4.1.4. A 4.1. fejezet összegzése

4.2. Határfelületi reakciók vizsgálata nikkel-szuperötvözet irányított kristályosítása során

- 4.2.1. Nedvesítési kísérletek az LMC-hez kapcsolódóan.....
- 4.2.2. Új hűtőközeg
- 4.2.2.1. Gőznyomás meghatározása
- 4.2.2.2. Fémolvadék-fürdők.....
- 4.2.2.3. Sóolvadék-fürdők
- 4.2.2.4. Kétrétegű, kombinált fürdő.....

4.3. Határfelületi energiák vizsgálata volfrám-karbid / réz-ón rendszerekben a kompozitgyártás szempontjából.....

- 4.3.1. A WC/Cu-Sn rendszer jellemzése
- 4.3.2. A határfelületi jellemzők meghatározása a WC/Cu-Sn rendszerben.....
- 4.3.2.1. *A Cu-Sn ötvözetrendszer felületi feszültsége*
- 4.3.2.2. *A WC/Cu-Sn ötvözetrendszerben mért peremszögek*.....
- 4.3.2.3. *A WC/Cu-Sn ötvözetrendszer adhéziós energiája*
- 4.3.4. A 4.3. fejezet összegzése

5. A tudományos eredmények összefoglalása

6. Felhasznált irodalom.....

7. A disszertációban használt jelölések jegyzéke.....

8. Mellékletek.....

8.1. Fémolvadékok moláris felülete, felületi feszültsége, szilárd / olvadék határfelületi energiája

8.2. Kerámiák felületi energiája

8.3. Peremszögértékek fémolvadék / kerámia rendszerekben

1. Bevezetés

A fémek kristályosításakor és az öntött kompozitanyagok gyártásakor többfázisú rendszerekben játszódó folyamatok sora zajlik, így meghatározó szerep jut a határfelületeknek. A kristályszemcsék, a kristályrészek, a zárványok, a kompozitban lévő erősítőszemcsék, stb. mikro- és nanoméretű részecskékből állnak, amelyeknél már döntő jelentőségűek a felületek minőségével, a felületek nagyságával és tulajdonságaival kapcsolatos kérdések.

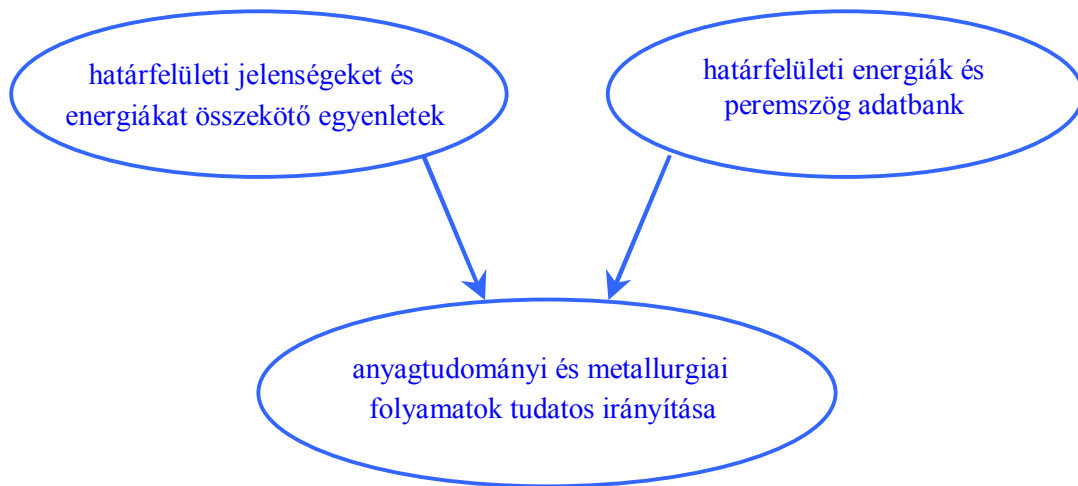
A határfelületi energiák befolyásolják például a fémek kristályosításakor az olvadékokban képződő kristálycsírák kritikus méretét, a penetrációs folyamatokat, a felületi hibák kialakulását, vagy a kompozitgyártás során a mátrix és az erősítőanyag között kialakuló kötés erősségét és a kompozit homogenitását. Emiatt a fém- és kompozitöntészet területén figyelmet kell fordítani a határfelületi jelenségekre. Másfelől a szilárd fázisok nedvesíthetősége olvadékok által és a szilárd - olvadék fázisok közötti adhéziós energia nagysága óriási szerepet játszik a fém- és a kompozitöntészeti folyamatok irányításában és a struktúra kialakításában.

A fém- és kompozitöntvények nem megfelelő minősége és az öntődei selejtek nem csak az öntvényt előállító üzem termelékenységét, gazdaságosságát és versenyképességét befolyásolja, hanem a felhasználó vállalatok tervszerű gyártását is akadályozza, főleg a „Just In Time” beszállításban dolgozókat. Az öntvények minőségi mutatói javíthatók és hatékonyan befolyásolhatók megfelelő elméleti háttérrel, amely ismeretében jobb minőséget, kisebb önköltséget, kevesebb gyártási selejtet és kisebb környezeti terhelést érhetünk el.

Munkám során a határfelületi jelenségek jobb megértését tűztem ki célul, hogy egyes metallurgiai - anyagtudományi feladatok megoldásához segítséget nyújtsak. Dolgozatom elején irodalmi összefoglaló található a határfelületi energiákról és jelenségekről. Az irodalmi összefoglalóból kitűnik, hogy a határfelületi adatbank korántsem teljes, ezért célul tűztem ki az adatbank bővítését a következők szerint:

1. kísérleti úton, illetve modellezés segítségével;
2. konkrét gyakorlati problémák megoldásához kötődő mérésekkel, úgymint:
 - a., acél folyamatos öntésének vizsgálata határfelületi szempontból,
 - b., határfelületi reakciók vizsgálata irányított kristályosító öntés során,
 - c., határfelületi energiák vizsgálata WC/Cu-Sn ötvözetrendszerben a kompozitgyártás szempontjából.

A határfelületi jelenségeket és energiákat összekötő egyenletek, modellek és az adatbank együttes használata teszi lehetővé az anyagtudományi és metallurgiai folyamatok tudatos irányítását (1. ábra).



1. ábra

A folyamatok tervezési algoritmus a határfelületi szempontból

2. Irodalmi összefoglaló

2.1. Általános termodinamikai összefüggések [1-3]

Moláris felület:

Az a felület, amelyet 1 mól anyag monoatomos rétegben kiterítve lefedni képes, jele: ω (m²/mol). Alkalmas az egy mól anyagmennyiségre és az egységnyi felületre vonatkoztatott energiaértékek átszámítására. A moláris felület a következő képlettel számítható:

$$\omega = f \cdot (V_m)^{2/3} \cdot (N_{Av})^{1/3} \quad (1)$$

ahol:

V_m - moláris térfogat (m³/mol), amely a moláris tömeg és a sűrűség hányadosa

N_{Av} - Avogadro szám (6,02·10²³ db atom/mol),

f - korrekciós tényező, amely a térkitöltési és a felület-kitöltési tényezők függvénye (pl. az fcc rács (111) síkjára $f = 1,09$ [3]).

Felületi koncentráció:

Egységnyi felületen elhelyezkedő atomok száma az i fázisban, jele: c_i (db atom/m²).

A fémolvadékok moláris felületének ismeretében a fématomok felületi koncentrációja a következőképpen számítható:

$$c_M = \frac{1}{f} \cdot \left(\frac{N_{Av}}{V_m} \right)^{2/3} \quad (2)$$

Az A_xB_y sztöchiometriájú vegyület felületén elhelyezkedő B részecske felületi koncentrációja polikristályos anyagra a következőképpen becsülhető:

$$c_B = \frac{1}{f} \cdot \left(\frac{N_{Av}}{V_{m, A_xB_y}} \right)^{2/3} \cdot \left[x + y \cdot \left(\frac{R_A}{R_B} \right)^3 \right]^{2/3} \quad (3)$$

ahol: R - atom- vagy ionsugár (m)

Határfelületi energia:

Két egyensúlyban lévő, egymásban nem oldódó fázis határfelületén elhelyezkedő részecske aszimmetrikus térben helyezkedik el a térfogati részecskékhez képest, ennek eredményeként a határfelület energiatartalma eltér a fázis belsejének energiatartalmától. A fázis belsejéhez képest az egységnyi határfelületre vonatkozó szabadentalpia-többletet határfelületi energiának nevezzük, jele: σ_{ij} (J/m²):

$$\sigma_{ij} = \frac{\Delta G_{ij}}{\omega} \quad (4)$$

ahol: ΔG_{ij} - i és j fázisok közötti moláris felületi szabadentalpia-többlet (J/mol)

felületi feszültség:

A folyadék / gáz határfelületi energia egyszerűbb neve, azaz a folyékony fázis saját tiszta gőzével érintkező egységnyi felületén lévő szabadentalpia-többlete a fázis belsejéhez képest, jele: σ_{lg} (J/m²).

felületi energia:

A szilárd / gáz határfelületi energia egyszerűbb neve, azaz a szilárd fázisok vákuummal érintkező egységnyi felületén lévő szabadentalpia-többlete a fázis belsejéhez képest, jele: σ_{sg} szilárd fémekre és σ_{cg} kerámiákra (J/m²).

peremszög:

A szilárd felületek a velük érintkezésbe kerülő folyadékok, olvadékok által különbözőképpen nedvesednek. A nedvesedés mértéke közvetlen összefüggésben van a folyadéknak a szilárd felületen való szétterülése mértékével, amit az ekkor ható három határfelületi energia egymáshoz viszonyított nagysága határoz meg (2. ábra). Ennek mérhető jellemzője a nedvesítés szöge, a peremszög, azaz a folyadék / szilárd / gáz fázisok közös érintési pontjából az olvadék kontúrjához húzott érintő és a szilárd fázis síkja között (az olvadék fázison keresztül) mért szög (2. ábra), jele: Θ_{kji} .

Az egyensúly feltételét a vektoriálisan ábrázolt ható erők nagyságával és irányával felírva a Young-egyenlethez jutunk:

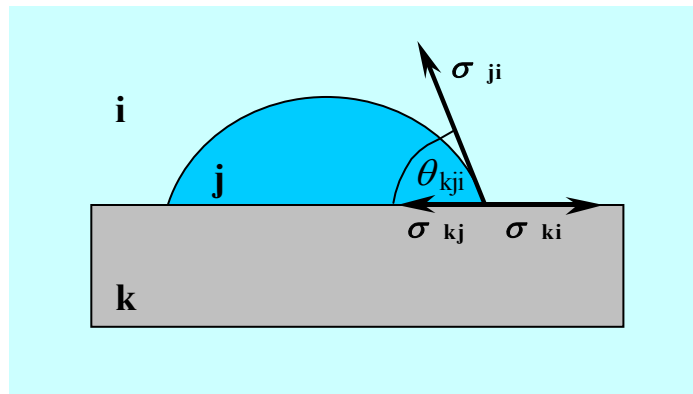
$$\sigma_{ki} - \sigma_{kj} - \sigma_{ji} \cos \Theta_{kji} = 0 \quad (5)$$

ahol Θ_{kji} a peremszög, amelyet az (5) összefüggésből kifejezve a következőképpen számíthatunk:

$$\cos \theta_{kji} = \frac{\sigma_{ki} - \sigma_{kj}}{\sigma_{ji}} \quad (6)$$

Megállapodás szerint:

- ha $\theta_{kji} \geq 90^\circ$ az olvadék **nem nedvesíti** a kerámiát;
- ha $\theta_{kji} < 90^\circ$ az olvadék **nedvesíti** a kerámiát;
- ha $\theta_{kji} = 0^\circ$ az olvadék **tökéletesen nedvesíti** a kerámiát.



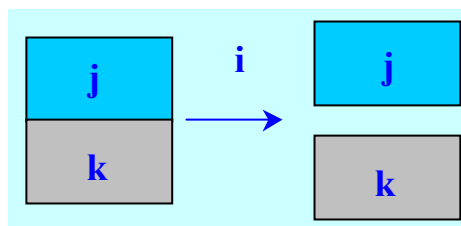
2. ábra

A k szilárd, sík lapján egyensúlyban lévő j olvadékcseppre ható erők i közegben

A (6) egyenletben szereplő σ_{ki} és σ_{kj} tagok nehezen és pontatlanul mérhetőek, ezért a (6) egyenlet akkor is nehezen használható, ha a peremszöget és a felületi feszültséget pontosan mérjük. E két bonyodalmasan mérhető tag kiküszöbölése érdekében érdemes bevezetni az adhéziós energia fogalmát.

adhéziós energia:

egységnyi olvadék-szilárd felület szétszakításához szükséges energia (3. ábra), amely a két fázis közötti kapcsolat erősségét fejezi ki, jele: W_{kj} (J/m²).



3. ábra

Az adhéziós energia értelmezéséhez

Az adhéziós energia definíciója a 3. ábra szerinti (Dupré-féle) értelmezésben:

$$W_{kj} = \sigma_{ki} + \sigma_{ji} - \sigma_{kj} \quad (7)$$

Az (5) egyenletet a (7)-be helyettesítve az adhéziós energiára a Young-Dupré egyenlet nyerjük:

$$W_{kj} = \sigma_{ji} \cdot (1 + \cos \Theta_{kji}) \quad (8)$$

Az adhéziós energia mindig pozitív szám, minél nagyobb W_{kj} értéke, annál erősebb az olvadék és a szilárd fázis közötti kölcsönös vonzás és annál kisebb a peremszög, tehát annál erősebb a nedvesítés. Azokban a fémolvadék-kerámia rendszerekben, melyek adhézióját csak a gyenge van der Waals kötőerők biztosítják, a peremszög 90° felett lesz, tehát az olvadék nem fog nedvesíteni. Ekkor a (8) egyenlet következtében az adhéziós energia kisebb az olvadék felületi feszültségénél, azaz az olvadék inkább az i fázissal képez nagyobb felületet.

2.2. Határfelületi energiák, erők és kritériumok

Ebben a fejezetben azokat az összefüggéseket gyűjtöttem össze, amelyek matematikai kapcsolatot teremtenek a metallurgiai és anyagmérnöki technológiában fellépő jelenségek és a határfelületi energiák között. Fő célom volt összegyűjteni azokat az egyenleteket és kritériumokat, amelyek a kompozitanyag-gyártás, illetve -öntés folyamán fellépő jelenségek lejátszódásával kapcsolatos erőket és kritériumokat írják le, és melyekben a határfelületi energiák kulcsszerepet játszanak.

2.2.1. A Laplace egyenlet és a kritikus csíraméret

Laplace 1805-ben, 195 évvel ezelőtt vezette le azon egyenletét, amely ma is a határfelületi jelenségek tanulmányozásának alapegyenlete. Egyszerűsített formájában, gömb alakú fázisra vonatkozóan azt a nyomást írja le, amely egy R sugarú, i fázis és a körülötte elhelyezkedő j fázis határfelületén hat, a határfelületre merőlegesen, a belső i fázisból kifelé hat [1]:

$$P_{ij} = \frac{2 \cdot \sigma_{ij}}{R} \quad (9)$$

Többek között a Laplace egyenleten alapulnak a homogén csíráképződés energetikai feltételeit leíró egyenletek, amelyek szerint a kritikus csíraméret arányos a csíra (azaz az i fázis) és a közeg (a j fázis) közötti határfelületi energiával. Gőzfázisból való csíráképződés esetén tehát a fontos paraméterek a felületi feszültség σ_{lg} (folyékony csíra esetén), illetve felületi energia σ_{sg} (szilárd csíra esetén), míg fémolvadékból való csíráképződés esetén a határfelületi energia σ_{sl} (szilárd csíra esetén), illetve σ_{ll} (ha az l folyadékból L , abban nem oldódó második folyadékcsíra képződik), ami a monotektikus ötvözetekből előállítható, pl. Al-Bi kompozitanyag-gyártás szempontjából fontos mennyiség.

Heterogén csíráképződés esetén a csíra egy valamilyen idegen szilárd anyag (c) felületén keletkezik. A heterogén csíráképződés energetikai leírásához olvadékból való szilárd csíra keletkezésekor a fent említett σ_{sl} -en kívül szükséges a kerámia és a csíra σ_{cs} , illetve a kerámia és a közeg σ_{cl} határfelületi energiáinak ismerete (ez utóbbi a Young egyenlet alapján a σ_{lg} , σ_{cg} és Θ_{clg} függvénye). A határfelületi energiák és a kritikus csíraméret, illetve túlhűlés közötti kapcsolatot leíró egyenletek az irodalomban közismertek, pl. [4].

2.2.2. Szilárd részecskére ható határfelületi erő két fázis határfelületén, amelyek közül az egyik fémolvadék

A részecskékkel erősített, fémmátrixú kompozitanyagok gyártásának első lépéseként az erősítő szemcséket be kell vinni a fémolvadékba. Mivel a szemcsék mérete jellemzően 100 μm alatti, ezért a szemcse és az olvadék sűrűségkülönbségével arányos, a gravitációs és felhajtó erő különbségével egyenlő erő általában elhanyagolhatóan kicsi a határfelületi erőkhöz képest.

Az irodalomban a határfelületi erőt leíró képletet nem találtam. Ehelyett a spontán elmerülés határfelületi kritériumát adják meg. Egészen a 90-es évekig tartotta magát az az elképzelés, amelynek alapja Neumann és társai 1973-as cikke volt [5]. E szerint a spontán elmerülés feltétele az, hogy az olvadék nedvesítse a kerámiát:

$$\Theta_{elmerül} \leq 90^\circ \quad (10.a)$$

Erre a konklúzióra a szerzők hibás termodinamikai analízisük alapján jutottak el. A kompozitanyagokkal foglalkozó irodalomban a (10.a) egyenlet helyességét állították pl. Stefanescu és társai [6], ill. Russel és társai [7]. Ennek a nézetnek olyan mértékű volt az

elismertsége, hogy Rohatgi és társai [8] helyes energetikai analízisük után is azt állították, hogy a (10.b) egyenlettel leírt, egyébként később bizonyítottan korrekt határfelületi kritérium csupán egy kinetikai energia-gát leküzdéséhez szükséges:

$$\Theta_{elmerül} = 0^\circ \quad (10.b)$$

Ismereteim szerint az első, és eddig egyetlen határfelületi erő-képletet Kaptay publikálta [9,10]. Eszerint egy R sugarú, gömb alakú, szilárd részecskére, amely egy folyadék / gáz határfelületen helyezkedik el, x mélységben bemerülve a folyadék fázisba, a következő, a határfelületre merőleges határfelületi erő hat (az erő negatív értéke az olvadék felé mutató vektort jelenti):

$$F_{elmerül} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \sigma_{lg} \cdot \left(\frac{x}{R} - 1 - \cos \Theta \right) \quad (11)$$

A (11) egyenlet alapján felírható a részecske egyensúlyi állapotát ($F_{elmerülés} = 0$) jellemző, ún. egyensúlyi bemerülési mélység:

$$x_{egyensúlyi} = R \cdot (1 + \cos \Theta) \quad (12)$$

A (12) egyenletből következik, hogy a teljes elmerülés energetikai feltétele az, hogy az egyensúlyi bemerülési mélység egyenlő a részecske átmérőjével. Behelyettesítve az $x_{egyensúlyi} \geq 2R$ feltételt a (12) egyenletbe, a (10.b) egyenlethez jutunk. A (12) egyenlet felhasználásával Kelemen és társai [11], ill. Gemela és társai [12] a részecskék spontán elmerülésének dinamikáját vizsgálták és a (11) egyenlet mellett figyelembe vették a részecskére ható gravitációs erőt, felhajtó erőt és Stokes erőt is. Úgy találták, hogy a nem tökéletesen nedvesítő olvadékba is bejuttatható a részecske, amennyiben egy numerikusan meghatározható kritikus sebességnél nagyobb sebességgel löjük azt a felületre. A numerikus analízisük azt is bizonyította, hogy a részecske 0,1 ms időtartam alatt eléri a (12) egyenlettel számolt egyensúlyi bemerülési mélységét. Azaz még az olyan gyors technikák esetén is, amelyeknél a részecske-olvadék kontaktus ms nagyságrendű (mint pl. az amorf mátrixú, belőtt részecskékkel erősített kompozitok gyártása), is érvényesek a (11) és (12) egyenletek. Ennek kísérleti bizonyítékát találjuk a Bárczy által vezetett projekt eredményeit leíró [13,14] cikkekben. Ezekből az is kiderül, hogy a felületen elhelyezkedő erősítő szemcsékkel erősített csiszoló-anyagok teljesítőképessége arányos a (12) egyenlettel leírt egyensúlyi bemerülési mélységből számítható valós kontaktus felülettel.

A (11) egyenlettel leírt határfelületi erő és a részecskére ható gravitációs, illetve felhajtó erők analíziséből Kaptay [9] levezette azt az egyenletet, amely az olvadéknál nagyobb sűrűségű, de 0-nál nagyobb peremszöggel rendelkező részecskék azon kritikus méretét írja le, amely méret mellett a részecskét a felületi erők még a gáz / olvadék határfelületen tartják, és nem engedik az olvadékba süllyedni:

$$R_{kr} = \left(\frac{3 \cdot \sigma_{lg} \cdot (1 - \cos \Theta_{c,lg})}{2 \cdot g \cdot (\rho_c - \rho_l)} \right)^{1/2} \quad (13.a)$$

ahol ρ - a sűrűség (kg/m^3), a „c” és „l” indexek a kerámia részecskére és az olvadékra vonatkoznak,
 $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.

A (13) egyenlettel való próbaszámítások a kritikus méretre 1 mm és 1 cm közötti sugarat adnak. A (13) egyenlettel szemben az irodalomban elterjedten használt egyenlet (lásd pl. [15]) a (13) egyenlet túlságosan leegyszerűsített változatának tekinthető [16]:

$$R_{kr} = \left(\frac{3 \cdot \sigma_{lg}}{2 \cdot g \cdot \rho_c} \right)^{1/2} \quad (13.b)$$

Látható, hogy [16]-ban nemcsak a peremszög hatását hanyagolták el a szerzők (ami jelen értekezés egyik kulcsparamétere), hanem a részecskére ható felhajtóerő hatását is. Ez az oka, hogy az (13.b) egyenlet felhasználásával [15]-ben nem sikerült reprodukálni a mérési eredményeket [17].

Szintén a (11) egyenletet felhasználva vezette le Kaptay [18,19] a kerámiaszemcsékkel stabilizált fémhab gyártás határfelületi kritériumát, amely a fémolvadék / kerámiaszemcsék rendszer peremszögére ad meg egy olyan intervallumot, amely a folyékony fémhabstruktúra stabilitását biztosítja:

$$1 - \frac{8 \cdot R_b^2 \cdot g \cdot \rho_l}{3 \cdot \sigma_{lg}} > \cos \Theta > \frac{3 \cdot D \cdot \sigma_{lg} \cdot n^* + h \cdot R_b^2 \cdot \rho_l}{6 \cdot R_c \cdot \sigma_{lg} \cdot n_*} \quad (14)$$

ahol:

R_b - a fémhab gyártáshoz használt gázbuborék sugara,

R_c - a fémhab stabilizálásra használt részecske sugara,

D - a fémhab legkisebb falvastagsága,

h - a fémhab struktúra vastagsága,

n^* - a fémhabot alkotó, egymás alatt elhelyezkedő két buborék közötti fémhídban elhelyezkedő kerámia részecskék száma.

A (14) egyenlet analíziséből kiderül, hogy a sikeres fémhab-gyártáshoz olyan erősítő szemcséket kell használni, amelyeket a fémolvadék nagyobb, mint 20° , de kisebb, mint 70° peremszöggel nedvesít. Ehhez az adhéziós energia részletes ismerete szükséges, aminek vizsgálata jelen disszertáció egyik fő célja. Érdekességgént megjegyzem, hogy a ma már elterjedt SiC-al erősített, alumínium mátrixú fémhabok „receptjét” véletlenül, a rosszul beállított paraméterekkel vezetett Al/SiC kompozitanyagok gyártása közben fedezték fel. A fémhabok továbbfejlesztése véleményem szerint a (14) egyenlet felhasználásával, és a jelen disszertációban tárgyalt adhéziós energia értékeken és modelleken keresztül lehetséges.

A (11-12) egyenletek bármilyen, egymásban oldhatatlan két fluid fázis határfelületén elhelyezkedő, gömb alakú fázisra általánosíthatók. Ha például egy R sugarú kerámiaszemcse (c) egy fémolvadék (l) és egy alacsonyabb sűrűségű, a fémolvadékon elhelyezkedő salak, vagy sóolvadék (m) határfelületén helyezkedik el x mélységben a fémolvadékban és $(2R-x)$ mélységben a salakolvadékban, akkor a határfelületre merőlegesen a részecskére a következő határfelületi erő hat (a negatív érték itt is a fémolvadék felé mutató erőt jelenti):

$$F = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \left[\sigma_{lm} \cdot \left(\frac{x}{R} - 1 \right) + \sigma_{cl} - \sigma_{cm} \right] \quad (15)$$

Ebből a kifejezésből a részecske egyensúlyi helyzete a határfelületen a következő képlettel számítható:

$$x_{\text{egyensúlyi}} = R \cdot \left(1 + \frac{\sigma_{cm} - \sigma_{cl}}{\sigma_{lm}} \right) \quad (16)$$

Ha a célunk az, hogy a zárvány (c) teljes terjedelmében a salakolvadékba kerüljön át, az egyensúlyi x bemerülési mélységnek zérussal kell egyenlőnek lennie. Ezt behelyettesítve a (16) egyenletbe, az öntészet egyik fontos feladatát biztosító kritériumot kapjuk meg. Ha a következő kritérium teljesül, az adott zárvány teljes egészében átkerül a fémolvadékból a salak/só olvadékba:

$$\sigma_{cl} \geq \sigma_{cm} + \sigma_{lm} \quad (17)$$

A Young egyenlet felhasználásával a (17) kritérium a peremszögekkel a következőképpen írható fel:

$$\sigma_{mg} \cdot \cos \Theta_{cmg} \geq \sigma_{lg} \cdot \cos \Theta_{clg} + \sigma_{lm} \quad (17.a)$$

Fémolvadékok zárványoktól való tisztítására tehát olyan só-, illetve salakolvadékokat kell használni, amelyek minél jobban nedvesítik a zárványokat, és minél kisebb a

fémolvadékkal való határfelületi energiájuk. Mivel a fémolvadékok felületi feszültsége lényegesen nagyobb, mint a salak-, vagy sóolvadékoké, a fémolvadékok csak azoktól a zárványoktól tisztíthatók meg könnyen, amelyeket nem nedvesítenek. Ez a mechanizmus működik mind az acéolvadék és az acél folyamatos öntéséhez használt olvadt öntőporok határfelületén, mind az alumínium olvadék és a fémtisztításhoz használt sóolvadékok határfelületén.

2.2.3. Fémolvadék penetrációja porózus kerámiákba

Fémolvadékok penetrációja porózus kerámia-ágyba meghatározó jelenség a homokformát használó fémöntészetben és az infiltrációs technikát használó kompozitanyag-gyártásban egyaránt. A fémöntészetben a penetrációt el akarják kerülni, míg a kompozitanyag-gyártás során elő akarják segíteni a jelenséget.

A pórusba penetráló fémolvadéokra ható határfelületi erő meghatározásához szükséges a pórus pontos geometriájának ismerete. A legegyszerűbb a helyzet a hengeres pórusok esetén. Ekkor a fémolvadékra ható határfelületi erő független attól, hogy az egyenes falú hengerben milyen mélyen helyezkedik el a folyadék. Az egyszerűsített klasszikus megoldás a (9) Laplace egyenletből vezethető le [1]. Figyelembe véve a peremszöget is [1]:

$$F_{\text{kapilláris}} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \sigma_{\text{lg}} \cdot \cos \Theta_{\text{c lg}} \quad (18)$$

A (18) egyenlet adja a kapilláris-emelkedés és kapilláris-süllyedés mértékét meghatározó képlet alapját. Ha a (18) egyenlettel leírt erő pozitív előjelű, akkor a fémolvadék a kapilláris belsejébe fog törekedni. Ez akkor fog bekövetkezni, amikor az olvadék nedvesíti a kapilláris belső falát, azaz teljesül a következő kritérium:

$$\Theta_{\text{c lg}} < 90^\circ \quad (19)$$

Ha a (19) kritérium nem teljesül, a fémolvadékot a sikeres kompozitanyag-gyártás céljából külső nyomás segítségével kell a kapillárisba "kényszeríteni". A határfelületi erő leküzdéséhez az irodalom egy ún. küszöb-nyomást ($P_{\text{küszöb}}$) definiál, ami a penetráció elindulásához szükséges. Ezt a küszöb-nyomás értéket a (18) egyenlet és a kapilláris metszet felületének hányadosa adja meg:

$$P_{\text{küszöb}} = \frac{-2 \cdot \sigma_{\text{lg}} \cdot \cos \Theta_{\text{c lg}}}{R} \quad (20)$$

A (20) egyenletet csak akkor van értelme használni, ha $\Theta_{c\lg} > 90^\circ$, azaz a spontán penetráció (11) egyenlettel leírt feltétele nem teljesül. Az infiltrációs technikával használt kerámia előformák azonban nem hengeres pórusokat tartalmaznak. Emiatt a (20) egyenletben a $2/R$ geometriai faktort általában a kerámiai előforma fajlagos felületével helyettesítik [20]:

$$P_{\text{küszöb}} = -S \cdot \sigma_{\lg} \cdot \cos \Theta_{c\lg} \quad (21)$$

ahol S – a kerámia előforma fajlagos felülete (m^2/m^3).

A kompozitanyag gyártás gazdaságosságának növelése céljából a határfelület erő leküzdése mellett biztosítani kell az infiltráció során az olvadéknak a vékony kapillárosokon keresztül való minél gyorsabb áramlását is. Ezért a $P_{\text{küszöb}}$ értéken felül egy, a Hagen-Poiseuille egyenletből származó „hidro”-dinamikai eredetű nyomás tag is megjelenik, amely arányos az egységnyi idő alatt a folyadék által megtett út (L) négyzetével. A küszöb nyomás értékét a gyakorlatban úgy állapítják meg, hogy adott nyomással adott ideig tartó kísérletek után meghatározzák a fém-front által megtett utat, az adatokat L^2/t - P koordináta-rendszerben ábrázolják és az összefüggést lineárisan vissza-extrapolálják az $L^2/t = 0$ értékre. Ezzel a módszerrel és a (21) egyenlet felhasználásával a mért peremszögértékekből számítható küszöb-nyomás értékeket általában jó közelítéssel tudják reprodukálni [21]. Az elméleti számítások végzéséhez természetesen szükséges a fajlagos felület ismerete is. Különböző pórus-morfológiájú kerámia előformák esetére ennek értéke modellezhető [20].

Az irodalomban leginkább elfogadott egyenletek - minden geometriai különbözőségük ellenére - legtöbbször a spontán penetráció feltételét a (19) egyenlettel határozza meg. Ez azt is jelenti, hogy ha 90° -os peremszögű rendszerben dolgoznak, a fentiek alapján meghatározott küszöb-nyomás extrapolált értéke 0 értéket kell, hogy adjon. Ez azonban nem minden pórus morfológia esetében van feltétlenül így. Kaptay és Stefanescu 1992-ben, öntészeti penetrációs vizsgálatok kapcsán elméletileg kimutatták [22], hogy ha a homokforma (kerámia előforma) azonos méretű, szorosan illeszkedő, gömb alakú kerámia szemcsékből áll, az így kialakuló pórusokba csak akkor penetrálódik be spontán a fémolvadék, ha a peremszögre a (19) kritérium helyett a következő kritérium érvényes:

$$\Theta_{c\lg} < 50,7^\circ \quad (22)$$

Ugyanezt a kritériumot Kaptay a kompozitanyag-gyártással kapcsolatos cikkeiben is megismételte [23,24], kiegészítve a küszöb-nyomás értékére vonatkozó egyenlettel, azonos méretű, gömb alakú részecskékből álló előformák esetére:

$$P_{\text{küszöb}} = \frac{1,81}{R} \cdot \sigma_{\text{lg}} \cdot (\cos 50,7 - \cos \Theta_{\text{clg}}) \quad (23)$$

A (23) egyenletet természetesen csak akkor van értelme használni, amennyiben $\Theta_{\text{clg}} > 50,7^\circ$. Mint ahogy Varga László TDK-dolgozatában kimutatta [25], a (22) és (19) kritérium között fokozatos átmenet tapasztalható, amennyiben az azonos méretű kerámiaszemcséket fokozatosan egyre szélesebb méret-tartománnyal rendelkező szemcsékkel váltjuk fel. Ebből levonható az a következtetés, hogy:

- ha a fémöntészetben a penetrációt el akarják kerülni, akkor a homokformát közel azonos méretű homokszemcsékből kell összeállítani (ebben az esetben a (22) egyenlet lesz érvényes),
- ha a kompozitanyag gyártás során a spontán penetráció kifejezetten előnyös, akkor különböző méretű szemcse-frakciók keverésével elérhető, hogy a spontán penetráció feltétele közelebb legyen a (19) kritériumhoz, mint a (22) kritériumhoz.

Az irodalomban csupán egyetlen olyan publikációt találtam, amelyben a szerzők kísérleti penetrációs mérésekkel kimutatták, hogy a közel gömb alakú részecskékből kialakított kerámia előforma használata esetén a spontán penetráció feltétele valóban nem a (19) egyenlet - a valós kritikus peremszög ennél az értéknél szignifikánsan alacsonyabb [26]. Ennek magyarázatára Trumble [27] a (22) egyenlettel azonos kritériumot publikált 1998-ban, ugyanazt az elméleti megfontolást követve, amit Kaptay és Stefanescu [22] 1992-ben. (Megjegyzem, hogy Trumble nem hivatkozott Kaptay és Stefanescu cikkére.)

Ha a fémolvadékot hengeres, hosszú szálakból álló előformára öntjük, a hengerek hossz tengelyére merőlegesen, a spontán beszűrődés feltétele még a (22) egyenletnél is szigorúbb lesz [23,24]:

$$\Theta_{\text{clg}} = 0^\circ \quad (24)$$

Ennek a kritériumnak a helyességét a (19) kritériummal szemben Csepeli Zsolt és munkatársainak Al/W rendszerben végzett kutatásai támasztják alá [28,29].

Végeredményben tehát annak ellenére, hogy a különböző morfológiájú pórusokat tartalmazó kerámia előformák esetére más és más egyenletekkel adható meg a penetráció határfelületi feltétele, illetve annak nem teljesülése esetén más és más egyenletek érvényesek a küszöb-nyomás számítására, a folyamat végbemenetelének lehetőségét egységesen a kerámia / fémolvadék / gáz rendszerben érvényes peremszög határozza meg. A küszöb-nyomás számításában emellett fontos paraméter a fémolvadék felületi feszültsége is.

2.2.4. Két, egymástól fémolvadék-réteggel elválasztott fázis között ható határfelületi erő

Az egymástól fémolvadék-réteggel elválasztott különböző fázisok (kristályfront, erősítő szemcse, zárvány, buborék, salakcsepp, fal, stb.) között ható határfelületi erők határozzák meg a szemcsék és zárványok koagulációját, illetve azt, hogy a növekvő kristályfront maga előtt fogja tolni az erősítő szemcséket (buborékokat, zárványokat, stb.) vagy magába építi azokat.

Ezt a típusú határfelületi erőt először Deryagin vezette be 1934-ben [30-32], de az erő első pontos kísérleti meghatározása Tabor és társai érdeme [33]. A két, egymással nem érintkező fázis geometriája jelentős hatással van a határfelületi erőt leíró egyenletre. Általánosan a két, egymással nem érintkező fázis között fellépő erő képletét a következőképpen írhatjuk (a két fázis vonzását F negatív értéke jelenti):

$$F = k \cdot \Delta\sigma \cdot \frac{d_a^2}{(d_a^2 + d_o)^n} \quad (25)$$

ahol:

k és n - a két fázis geometriájától és relatív elhelyezkedésétől függő, csak geometriai paramétereket tartalmazó kifejezés,

$\Delta\sigma$ - a határfelületi energiákat tartalmazó komplex kifejezés (lásd később)

d_a - a folyadékot alkotó atomok átmérője

d_o - a két fázis legkisebb távolsága

A (25) egyenletben szereplő k és n koefficiens értékeit az 1. táblázatban gyűjtöttem össze néhány jellemző esetre [1].

1. táblázat

A (25) egyenlet "k" és "n" paramétereinek értékei néhány egyszerű konfigurációra

az 1. fázis alakja	a 2. fázis alakja	a fázisok relatív elhelyezkedése	k	n
gömb (R sugarú)	sík lemez	bármilyen	$2R\pi$	2
gömb (R sugarú)	gömb (R sugarú)	bármilyen	$R\pi$	2
sík lemez (A felületű)	sík lemez (A felületű)	párhuzamos	$2A$	3

Mint a (25) egyenletből és az 1. táblázatból látható, a két, egymással nem érintkező fázis között ható határfelületi erő előjele $\Delta\sigma$ paramétertől és az azt alkotó határfelületi energiák nagyságától függ. $\Delta\sigma$ definíciójával kapcsolatban az irodalom egyáltalán nem egységes. Az irodalomban egyetértés csak arra az esetre van, mikor két, azonos anyagú fázis

kölcsönhatásáról van szó, hiszen ekkor a találkozásukkor fellépő σ_{ii} határfelületi energia (legalábbis koherens esetben) zérus. Ha két egyforma kerámiafázis hat egymásra gázfázison vagy olvadékfázison keresztül, akkor $\Delta\sigma$ -ra a következő képletek érvényesek [30-32]

$$\Delta\sigma_{cgc} = -2 \cdot \sigma_{cg} \quad (26.a)$$

$$\Delta\sigma_{clc} = -2 \cdot \sigma_{cl} \quad (26.b)$$

Két, azonos minőségű fázis tehát gáz-, vagy olvadékfilmen keresztül mindig vonzza egymást (amennyiben egyéb erők, pl. esetleges felületi töltések nem játszanak szerepet). Ez az erő tehát megnöveli a koaguláció és koaleszcencia, azaz a részecskék összetapadásának és fluid fázisok összenövésének esélyét (amellett, hogy termodinamikailag a folyamat előnyös).

Ha két, különböző minőségű fázis kölcsönhatását jellemző $\Delta\sigma$ - képletet kell definiálni, akkor már nehezebb az eset. A bizonytalanság oka, hogy két szilárd fázis közötti reverzibilis határfelületi energiát szinte lehetetlen mérni, így a távolságból mért erőkhöz mindig rendelhető olyan, pl. σ_{cs} érték (szilárd kerámia és szilárd fém kölcsönhatása esetén), ami a mért erő értékével kompatibilis, de független kísérletekkel értéke nem reprodukálható. Az irodalomban három képlet terjedt el erre az általános esetre:

$$\Delta\sigma_{cgs} = \sigma_{sc} - \sigma_{cg} - \sigma_{sg} \quad [1,32] \quad (27.a)$$

$$\Delta\sigma_{cgs} = \sigma_{sc} - \sigma_{cg} \quad [42-45] \quad (27.b)$$

$$\Delta\sigma_{cgs} = 2 \cdot \sigma_{sc} - \sigma_{cg} - \sigma_{sg} \quad [10,50] \quad (27.c)$$

Ha a két, különböző minőségű szilárd fázis között folyadékréteg helyezkedik el, akkor a „g” indexet a (27) egyenletekben „l” indexre kell cserélni. Első ránézésre a három egyenlet nem sokban különbözik egymástól, azonban azonos határfelületi energia értékek használata esetén e három egyenlet jellemzően nemcsak különböző értékű, hanem különböző előjelű (taszító, vagy vonzó) erőket eredményez. Amennyiben a feladatot leegyszerűsítjük, és „s” = „c” index-cserét végzünk el, a (27.a) és (27.c) egyenletek azonosan a kísérletileg bizonyított (26) egyenletté alakulnak át. Ez csak a (27.b) egyenlet esetében nem teljesül, ami miatt ezt az egyenletet azonnal kizárhatjuk a lehetséges adekvát egyenletek közül.

A (27.a) képlet még Deryagin iskolájától származik (lásd pl. [1,32]). A képletet a részecske erősítésű kompozitanyag-gyártás kezdetén, a 60-as évek elején Uhlmann és társai is átvették, akik az kristályfront-erősítő szemcse kölcsönhatást először írták le tudományos igényvel [34]. Ezt a képletet később a fémmátrixú kompozitanyag-gyártás elméletével foglalkozó cikkek többsége is átvette [35-39]. A (27.a) egyenlet úgy vezethető le, hogy azt a termodinamikai folyamatot vizsgáljuk, amikor két fázist a végtelenből egymással kontaktusba

hozunk. Azonban a (25) egyenlet olyan kölcsönhatásról szól, amikor a fázisok még nem érnek egymáshoz, köztük valamilyen fluid réteg helyezkedik el. Emiatt Kaptay [40] szerint a (27.a) egyenlet nem adekvát a vizsgált esetre.

A (27.b) egyenletet Neumann és társai [40] hibás termodinamikai analízisére alapozva Stefanescu vezette be [42-45]. A témáról az utóbbi két évben tudományos vita alakult ki [46-49], melynek eldöntése azonban nem tartozik jelen disszertáció feladatai közé.

A (27.c) egyenletet Kaptay vezette be, feloldva a (27.a-27.b) egyenletek ellentmondásosságát [10,50]. A kísérleti eredményeket csak azután reprodukálták a (27.c) egyenlet segítségével, miután a heterogén csíráképződés feltételeit leíró empirikus szabályokat is igazoló termodinamikai modellt sikerült kidolgozni a kérdéses σ_{cs} mennyiség becslésére [50,51].

Bármilyen bizonytalan is ma még a (27) egyenlet, azonban mindegyik verzió tartalmazza a σ_{cl} tagot (ha az egyenleteket kristályfront - fémolvadék - kerámia szemcse rendszerre alkalmazzuk), amely a kerámia / fémolvadék rendszer nedvesíthetőségének függvénye. Ennek a mennyiségnek a vizsgálata tehát (ami jelen disszertáció tárgya) alapvető jelentősége van e kérdés eldöntésében is.

Mint a (26) egyenletből következik, két egyforma fázis mindenképpen vonzza egymást, így koagulációjuk nehezen kerülhető el. A valóságban azonban a kompozitanyagok gyártása során az erősítő kerámia fázis és a fémolvadék sűrűsége mindig különbözik, ami a részecskék szedimentációjához, illetve felúszásához vezet. Amikor a viszonylag nagy koncentrációjú (15 - 30 térfogat %) szuszpenzióban a kerámia részecskék egymással párhuzamosan mozognak az olvadékhoz képest, köztük egy hidrodinamikai eredetű, ún. laterális Stokes erő hat, mely távol tartja a részecskéket egymástól. Ez az erő a távolság reciprokával, míg a vonzó határfelületi erő a távolság reciprokának négyzetével arányos [52,53]. Mivel azonos részecske-koncentráció esetén a részecskék közötti átlagos távolság növekszik a részecskék méretével, létezik egy kritikus részecskeméret, amely felett a koaguláció a fent említett hidrodinamikai effektusnak köszönhetően elkerülhető. Az ide vonatkozó összefüggést Kaptay és Kelemen dolgozták ki [52,53]:

$$R_{kk}^4 > 30,3 \cdot \frac{\sigma_{sl} \cdot d_a^2}{(\rho_c - \rho_l) \cdot g} \cdot \frac{1 + \beta_{part}}{\left(\frac{\phi_m}{\phi}\right)^{1/3} - 1} \quad (28)$$

ahol:

R_{kk} - a koaguláció elkerüléséhez szükséges kritikus szemcse sugár,

ϕ - a részecskék térfogataránya az olvadékban,

ϕ_m - a maximális térfogatkitöltéshez tartozó részecske térfogatarány az olvadékban, ami többek között a nedvesítés függvénye,

β_{part} - a Stokes egyenletben alkalmazandó korrekció arra az esetre, amikor egy részecske nem végtelen távolságban mozog bármely egyéb fázishatártól, hanem egy ϕ koncentrációjú szuszpenzióban, közel a hasonló részecskékhez [52]:

$$\beta_{\text{part}} = 2.2 \cdot \phi + \frac{0.21}{\phi_m^{2/3}} \cdot \left[\frac{\phi}{\phi_m^{1/3} - \phi^{1/3}} + 0.87 \cdot \frac{\phi^{1.45}}{(\phi_m^{1/3} - \phi^{1/3})^{2.34}} \right] \quad (29)$$

A (28-29) egyenletekkel való számítás eredményeként R_{kk} értékére jellemzően 10 μm nagyságrendű részecskesugár adódik, és mint a képletből látszik, R_{kk} többek között a kerámia / fémolvadék rendszerben érvényes peremszög függvénye.

2.2.5. A határfelületi energia gradiens hatására kialakuló határfelületi erő

Többkomponensű ötvözetek kristályosodásakor az oldott anyagok általában feldúsulnak a kristályfront előtt az olvadékban, amelyben aztán diffúzió (illetve részben konvekció) útján egyenlítődik ki az oldott anyag koncentrációja [4]. Amennyiben ebbe a diffúziós rétegbe zárvány, erősítő kerámia részecske, vagy buborék kerül, annak felületén az oldott anyag koncentráció gradiense határfelületi energia gradienst hoz létre, ami a részecskét vagy vonzza a kristályfront felé, vagy taszítja azt. Ezt a jelenséget, illetve ennek jelentőségét a kialakuló ötvények tisztaságára, illetve a kompozitanyagokon belüli részecske eloszlásra először Mukai és Lin ismerték fel. R sugarú, gömb alakú fázisra vonatkoztatva a határfelületi erőt a következő képlettel írták le [54,55]:

$$F = -\frac{8}{3} \cdot R^2 \cdot \pi \cdot K \quad (30)$$

ahol: K - buborékok esetében a σ_g , míg kerámia szemcsék és zárványok esetében a σ_{cl} határfelületi energia hely szerinti deriváltjával van definiálva, azaz utóbbi esetben függ a peremszög értékétől.

A (30) egyenlet javított változatát vezette le Kaptay [50] nyugalomban lévő gömbre azzal, hogy a „8/3” koefficiens „4”-re változtatta. Amennyiben a gömb lamináris mozgásban van a folyadékban, a határréteg leválása miatt a határfelületi energia gradiens csak a gömb felületének felén érvényesül, és ezért ebben az esetben a (30) egyenletben a „8/3” koefficiens

helyett „2” koefficiensst kell használni [56,57]. Ezzel [56,57]-ben nagyon jól sikerült reprodukálni Mukai munkacsoportjának nagyon precíz mérési adatait [58].

2.2.6. A 2.2 fejezet összegzése

Az öntészetben és kompozitanyag gyártásban kulcs szerepet játszó, a végtermék minőségét, mikrostuktúráját, a részecskék eloszlását meghatározó jelenségek egy jelentős része a határfelületi energiák függvényében különböző mértékben, sőt irányban játszódik le. Bizonyos esetekben az irodalomban még ma is élénk vita folyik az adekvát egyenletekről, az azonban egyértelmű, hogy a következő határfelületi energiáknak kulcsszerep jut:

- a. a szilárd fém / fémolvadék határfelületi energiának elsősorban a kristálycsíra kialakulásban, ezen keresztül a szemcseméret kialakulásában, illetve a kristályfront - kerámia szemcse kölcsönhatásban van szerepe,
- b. a fémolvadékok felületi feszültsége a határfelületi erők előjelét nem, de az erők többségének nagyságát erősen meghatározza,
- c. fontos szerepe van a kerámiák felületi energiájának, bár ez a mennyiség a peremszögmérésen keresztül (lásd Young-Dupré egyenlet) általában, de nem minden esetben kiváltható,
- d. a heterogén csíráképződésben és a kristályfront-részecske kölcsönhatásban meghatározó szerepe van a szilárd fém / szilárd kerámia határfelületi energiának, amely ezen keresztül nagy hatással van az öntvények szemcseméretére és a kompozitokban az erősítő szemcsék eloszlására. Emellett a kompozitokban a mátrix és az erősítő fázis közötti kötés erősségét is ez a mennyiség jellemzi, és így módon alapvetően meghatározza a kompozitok mechanikai tulajdonságait. A σ_{cs} modell ismertetésére a következő fejezetben kerül sor, de már itt érdemes megjegyezni, hogy ez a mennyiség többek között a kerámia / fémolvadék rendszerben érvényes peremszög függvénye.
- e. végül szinte minden egyenletben szerepel a kerámia / fémolvadék rendszerben érvényes peremszög, amelynek értéke nemcsak a határfelületi erők nagyságát, hanem azok előjelét is meghatározza, és ezért állíthatjuk, hogy mind közül ennek az egyébként önmagában is komplex paraméternek van a legnagyobb hatása az öntvények és fémmátrixú kompozitok szerkezetére és tulajdonságaira. Ez indokolja, hogy a jelen disszertációban ismertetett mérései eredmények és modellek mind ezzel a mennyiséggel, illetve az ebből a mennyiségből származtatott adhézíós energiával kapcsolatosak.

Ezen összefüggések gyakorlatban való használatához szükség van a határfelületi mérőszámok ismeretére, azaz egy adatbankra. A következő fejezetekben röviden az itt felsorolt határfelületi energiák becslésére szolgáló egyenleteket és irodalmi adatbankot ismertetem, elsősorban a peremszögre, illetve az adhéziós energiára koncentrálva.

2.3. Határfelületi adatbank

A határfelületi adatbank tartalmazza az előző fejezetben bemutatott összefüggésekben felhasznált összes határfelületi mennyiség számértékét: a fémolvadékok moláris felületét (ω), a fémolvadékok felületi feszültségét (σ_g), a szilárd fém / fémolvadék határfelületi energiát (σ_{sl}), a szilárd kerámiák felületi energiáját (σ_{cg}) és a fémolvadék / kerámia rendszerekben mért peremszöget. Az adatbank táblázatos formában nagy terjedelme miatt a *mellékletben* található. A 2. táblázatban néhány rendszerre bemutatom az irodalmi peremszög-tartományt egy adott hőmérsékleten, illetve a minimális és maximális adhéziós energia értékek hányadosait.

2. táblázat

A kísérleti peremszög értékek tartománya és a minimális, ill. maximális adhéziós energia értékek hányadosai néhány fém / kerámia rendszerre

fém / kerámia	T, K	$\Theta_{\min} - \Theta_{\max}, ^\circ$	irodalom	$W_{\max}/W_{\min}$
Cu / Al ₂ O ₃	1473	30 - 141	[59], [60]	8,3
Sn / Al ₂ O ₃	1373	123 - 167	[61], [62]	18,0
Ag / Al ₂ O ₃	1273	130 - 144	[63], [60]	1,9
Pb / Al ₂ O ₃	1173	117 - 132	[63], [63]	1,7
Pb / Si ₃ N ₄	723	105 - 159	[65], [66]	11,1
Cu / Si ₃ N ₄	1373	60 - 150	[65], [66]	11,2
Cu / Si ₃ N ₄	1423	110 - 135	[67], [68]	2,2
Sn / Si ₃ N ₄	1373	144 - 154	[69], [62]	1,9

A 2. táblázatból látható, hogy a bemutatott rendszerekre az adhéziós energia értékek nagyban eltérnek. Ez a tendencia az adatbankban fellelhető fém / kerámia párok sajnos nagy részére igaz. A mellékletben található adatbank gyakran tartalmaz ellentmondásos adatokat. Ennek oka, hogy már kismértékű szennyező is többszöröse csökkentheti a fémes fázisok határfelületi energiáját és az atmoszféra milyensége (pl. a kemencetérben uralkodó oxigéngáz parciális nyomása), vagy akár a magas hőmérsékleten és nagyvákuumban párolgó fűtőszál atomjainak kondenzációja (amit németországi méréseim során tapasztaltam) jelentősen befolyásolja a mért értékeket. Ebből kifolyólag az adatok nagy része jelentős hibával terhelt és az adatbank korántsem teljes. Például a széles körben alkalmazott SiO₂ és Si₃N₄ kerámiákra nagyon kevés adat lelhető fel az irodalomban. Szükség van további mérésekre, egy megbízható, minél több adatot tartalmazó határfelületi adatbank létrehozására, hiszen hiteles modellt csak megbízható adatbankra lehet alapozni.

2.4. Határfelületi modellek

Ebben a fejezetben a határfelületi jellemzők mérnöki becsléséhez szükséges legfontosabb modell-egyenleteket mutatom be, illetve részletesebben foglalkozom az adhéziós energia modellel nem-reaktív fémolvadék / kerámia rendszerekben.

2.4.1. A σ_{lg} , σ_{sl} , σ_{cs} modellek az irodalomban

Ebben az alfejezetben csak az általam legjobbnak tartott összefüggéseket sorolom fel, részletes irodalmi áttekintés nélkül. Ennek oka, hogy disszertációmban ezen modellek továbbfejlesztését nem tűztem ki célul.

Határfelületi energia két azonos fázis között, koherens határfelület esetén:

$$\sigma_{ii} = 0 \quad (31)$$

Fémolvadékok felületi feszültsége [3]:

$$\sigma_{lg} = \frac{0,182 \cdot \Delta_{pár} H_{Me} - 5,75 \cdot T}{\omega} \quad (32)$$

ahol:

$\Delta_{pár} H_{Me}$ - fémolvadék párolgási entalpiaváltozása (J/mol)

T - hőmérséklet (K)

Szilárd fém / fémolvadék határfelületi energia azonos anyagminőség esetén [3]:

$$\sigma_{sl} = \frac{\Delta_m H_{Me}}{\omega} \cdot \left(b_1 + b_2 \cdot \frac{T}{T_m} \right) \quad (33)$$

ahol:

$\Delta_m H_{Me}$ - fém olvadási entalpiaváltozása (J/mol)

T_m - fém olvadáspontja (K)

az b_1 és b_2 együtthatók elméleti, illetve félempirikus állandók, melyeknek értéke cikkről cikkre eltér, de összegük az újabb mérési eredmények alapján 0,65 körüli.

Szilárd fém / kerámia határfelületi energia [50]:

$$\sigma_{cs} \cong \sigma_{cl} + \sigma_{cs}^{mismatch} - \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cdot \cos \Theta_{clg} \right) \cdot \sigma_{sl} \quad (34)$$

ahol:

$\sigma_{cs}^{\text{mismatch}}$ - a szilárd kerámia és szilárd fém határfelület inkoherenciájából származó energiatag, aminek maximális becsült értéke a szilárd fém és szilárd kerámia felületi energiái összegének harmada.

σ_{cl} - kerámia / fémolvadék határfelületi energia

σ_{sl} - szilárd fém / fémolvadék határfelületi energia

A (34) egyenlet segítségével a következőképpen határozható meg a szilárd kerámián kiváló szilárd fémcsíra peremszöge fémolvadék közegben:

$$\cos \Theta_{\text{csl}} = \frac{\sigma_{\text{cl}} - \sigma_{\text{cs}}}{\sigma_{\text{sl}}} \cong \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cdot \cos \Theta_{\text{clg}} - \frac{\sigma_{\text{cs}}^{\text{mismatch}}}{\sigma_{\text{sl}}} \quad (34.a)$$

Mint ahogy a heterogén csíráképződés elméletéből közismert, szemcsefinomító hatással azok a kerámiák fognak rendelkezni, amelyeken a kiváló szilárd csíra “peremszöge” közel 0° , azaz annak koszinusza közel +1. Mint a (34.a) egyenletből következik, ez abban az esetben teljesül, ha a fémolvadék tökéletesen nedvesíti a kerámiát, illetve, ha a kerámia és a szilárd fémcsíra koherens határfelületet alkot. Ez a két elméleti megállapítás tökéletes összhangban van a szemcsefinomító adalékok megválasztásának empirikus kritériumaival [70] és így a (34.a) egyenlet “kísérletileg bizonyítottnak” tekinthető.

2.4.2. Adhéziós energia modellek az irodalomban

A fémolvadék - kerámia között fellépő W_{kj} adhéziós energia a következő kísérletileg is jól elkülöníthető tagokra bontható [10,64]:

$$W_{kj} = W_{kj, \text{fizikai}} + W_{kj, \text{kémiai}} + W_{kj, \text{fémcs}} \quad (35)$$

ahol:

$W_{kj, \text{fizikai}}$: a két fázis közös határfelületén elhelyezkedő atomok van der Waals erővel történő vonzásából ered; értéke $0,01$ és $0,5 \text{ J/m}^2$ intervallumba esik,

$W_{kj, \text{kémiai}}$: kémiai kölcsönhatásra vezethető vissza, a két fázis között kémiai reakció is lejátszódik vagy legalábbis az egyik oldódik másikban; ez a tag több J/m^2 nagyságú is lehet.

$W_{kj, \text{fémcs}}$: elektronvezető kerámiák esetében jelenik csak meg: a két fázis határfelületén lévő atomok elektronpályái sávvá szélesednek és átlapolódnak; ez a tag több J/m^2 nagyságú is lehet.

A fémolvadékok és kerámiák közötti adhéziónak energia becslésére számos termodinamikai, elektronikus és elektrosztatikus számításokon alapuló modell született az elmúlt 50 évben. Először Humenik és Kingery (1954) [71] termodinamikai számításai igazolták, hogy az oxidok fémek általi nedvesíthetősége és a fém oxigénhez való affinitása között kapcsolat van:

$$W_{cl} = f(\Delta_f G_{MeO}^o) \quad (36)$$

ahol:

$\Delta_f G_{MeO}^o$ - a fémolvadék atomok és az oxidkerámia oxidionja által potenciálisan képzett fém-oxid standard képződési szabadentalpia-változása (J/mol)

Később Mcdonald és Eberhart (1965) [72], illetve Naidich (1972) [64,73] fejlesztett ki egy London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modellt az adhéziónak energia becslésére átmeneti fémolvadék - alumínium-oxid rendszerben.

Mcdonald és Eberhart modellje az adhéziónak energiát a következő két kölcsönhatás összegeként adja meg:

1. a fématomok és az alumínium-oxid felületén lévő oxidionok közötti van der Waals kölcsönhatás és
2. a fém és az oxigén között létrejövő kémiai kölcsönhatás, melyet a fém-oxid képződési szabadentalpiájára vezettek vissza:

$$W_{cl} = -\frac{c_c}{2a} \cdot \Delta_f G_{MeO}^o + \frac{3}{2} \cdot c_c \cdot \frac{\alpha_{Me} \cdot \alpha_O}{(R_{Me} + R_O)^6} \cdot \frac{I_{Me} \cdot I_O}{I_{Me} + I_O} \quad (37)$$

ahol c_c - a kerámia felületi atomkoncentrációja (atom/m²),

a - kötések száma egy mól fém-oxidban (1/mol)

α - polarizálhatósági térfogat (m³),

R - atom, illetve ionsugár (m),

I - ionizációs energia (J/atom),

Me és O indexek a fémolvadék fázisbeli fématomra és az oxidkerámiában lévő oxidionra vonatkoznak.

Mivel a van der Waals kölcsönhatás értéke minden fém - alumínium-oxid párra közel egyenlő, e modellben az adhéziónak energia a különböző fém - alumínium-oxid rendszerekben csak a fém oxigénhez való affinitásától függ.

Naidich ezzel szemben elhanyagolta a (37) egyenletben lévő első tagot, azaz a kémiai kölcsönhatást abban az esetben, ha a fém affinitása lényegesen kisebb volt az oxigénhez, mint az alumínium affinitása. A London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modellre a 3.2.1. fejezetben részletesen kitérek, mivel ez a legismertebb és a leggyakrabban használt modell.

Stoneham és Tasker (1985) [74] kritizálja Naidich modelljét és más irányból megközelítve a problémát a következő kifejezést adják meg a kölcsönhatási energiára:

$$U_{cl} = \frac{Q^2}{2z\epsilon_{Me}} \cdot \frac{\epsilon_{Me} - \epsilon_O}{\epsilon_{Me} + \epsilon_O} \quad (38)$$

ahol:

Q - ponttöltés (C)

z - a két fázishatár távolsága (m)

ϵ - a fém (Me) és az oxid (O) permittivitása (As/Vm)

Chatain és társai (1986) [75,76] is felülvizsgálták Mcdonald és Eberhart, ill. Naidich modelljét és a kísérleti adhéziós energia értékek eltértek a számítottól. Emiatt a modellt továbbfejlesztve már nemcsak a fém - oxigén közötti, hanem a fém - alumínium közötti kémiai kölcsönhatást is figyelembe vették:

$$W_{cl} = \frac{1}{\omega_{Me}} \cdot \left(-0,08\Delta_f H_{Me_xO_y}^o - 0,15\Delta H_{Al(Me)}^\infty \right) \quad (39)$$

ahol:

$\Delta_f H_{Me_xO_y}^o$ - a fém-oxid standard képződési entalpiaváltozása (J/mol O),

$\Delta H_{Al(Me)}^\infty$ - az alumínium végtelen híg oldatra vonatkozó oldódási entalpiaváltozása a fémolvadék fázisban (J/mol)

A (39) kifejezés segítségével fémolvadék - alumínium-oxid rendszerekben viszonylag jól sikerült reprodukálniuk a kísérleti adhéziós energiát, viszont két félempirikus koefficienst is felhasználtak és elhanyagolták a van der Waals kölcsönhatást.

Wu és társai (1992) [77,78] továbbfejlesztették Chatain és társai modelljét, a modellben szereplő félempirikus koefficienseket közvetlenül meghatározták a kerámiában lévő atom- és ionsugarakból, azonban ők is elhanyagolták a van der Waals kölcsönhatást:

$$W_{cl} = \frac{1}{6} \cdot \frac{V_{m,c}^{2/3}}{\omega_{Me}} \cdot \left(\frac{c_{c,anion}}{V_{m,anion}^{2/3}} \Delta H_{anion(Me)}^{\infty} + \frac{c_{c,kation}}{V_{m,kation}^{2/3}} \Delta H_{kation(Me)}^{\infty} \right) \quad (40)$$

A (40) egyenletben szereplő $1/6$ konstans arra vezethető vissza, hogy a fémolvadékban lévő atom kb. $1/6$ -od része van kapcsolatban a kerámia felületével.

J.G. Li (1992) az oxidkerámiák mellett már a karbidokra is kiterjesztette vizsgálatait. Modellje [79,80] a fém és a kerámia határfelületén lévő vegyértékelektronok átlapolódásán alapul. Szerinte a fém - kerámia rendszerben az adhéziós energia függ mind a fém, mind a kerámia vegyértékelektronjainak koncentrációjától. Minél kisebb az elektronsűrűség a fém Wiegner-Seitz cellájának felületén és minél stabilabb termodinamikailag a kerámia, annál kisebb lesz az adhéziós energia a rendszerben.

Sotiropoulou és Nikolopoulos (1993) [81] a cirkónium-dioxid / fémolvadék rendszert vizsgálta és a Naidich által javasolt modellt használta fel. Mivel a modell nem működött minden fémre megfelelően, ezért a (41) összefüggést javasolták arra az esetre, amikor a kísérleti értékektől eltértek a számítottak.

$$W_{cl} = 0,263 + 2,607 \cdot 10^{-6} \cdot (-\Delta_f H_{Me_xO_y}^{\circ}) \quad (41)$$

A (41) egyenletben szereplő $0,263$ félempirikus konstans reprezentálja a van der Waals kölcsönhatást, míg a másik tag kémiai kölcsönhatásra vezethető vissza. A (37) és (41) kifejezésekkel a szerzők által számolt értékek megközelítik a valóságot, viszont nem adnak egyértelmű utalást arra, mely rendszerekben kell használnunk a London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modellt és melyekben a (41) kifejezést.

Johnson és Pepper (1982) [82], Nath és Anderson (1989) [83] valamint Hong és társai (1995) [84] molekula-orbitál, illetve kvantumkémiai elméleti számításokat használtak az átmeneti fémek viselkedésének tanulmányozására alumínium-oxid felületén. Számításaikból arra következtettek, hogy kovalens kémiai kölcsönhatás alakul ki a fém d héján lévő elektronjai és az alumínium-oxid felületén elhelyezkedő oxidion 2p héján lévő nemkötő elektronjai között. Emellett a vegyértékelektronok között ionos kölcsönhatás is kialakul, melynek erőssége nő a fém nemességével. Modelljük azonban nem kielégítő, még messze járnak attól, hogy a mérési eredményeket a kvantumkémiai számítások reprodukálni tudják.

A fém / kerámia határfelületek tulajdonságairól, szerkezetéről, illetve az adhéziós energia modellezéséről összefoglaló cikket írt Howe [85] és Finnis [86].

Mint az előzőekből látható, sokan foglalkoztak az adhéziós energia modellezésével, azonban ezek mindegyike csak adott kerámiára, általában alumínium-oxidra vonatkozik. Emellett a kutatók többsége a kölcsönhatást kizárólag a kémiai kölcsönhatásra próbálja

visszavezetni, holott az alumínium-oxid kerámia az egyik legstabilabb oxid. McDonald-ot [72] és Naidich-ot [64,73] kivéve a modellezők elhanyagolják a van der Waals kölcsönhatást, pedig az minden esetben megjelenik és a nem-reaktív fémolvadék / kerámia pároknál nagyobb szerepe van, mint a kémiai kölcsönhatásnak. A legtöbb modell félempirikus, empirikus koefficienssel dolgozik, amelyekkel minden esetben kihozható a rendszerek egy szűk körére jó eredmény.

Egy korrekt modellhez meg kell érteni a fizikai-kémiai alapokat, és szükséges megvizsgálni melyik rendszerben milyen kölcsönhatások jelenhetnek meg. Véleményem szerint figyelembe kell venni a következő tagokat:

- London-féle (diszperziós) kölcsönhatás (kovalens kerámia / fémolvadék rendszerben);
- Ion-dipólus kölcsönhatás (ionos kerámia / fémolvadék rendszerben);
- Ion-ion kölcsönhatás (ionos kerámia / sóolvadék rendszerben, vagy ionos kerámia / fémolvadék rendszerben, amennyiben a fémolvadék az oldhatósági értékhez közeli mennyiségben tartalmaz oldott oxigént);
- Fémes-fémes kölcsönhatás (fémes kerámia / fémolvadék rendszerben);
- Kémiai kölcsönhatás (kerámia / reaktív fémolvadék rendszerben).

E szerint a (35) egyenletet a következőképpen javaslom módosítani:

$$W_{cl} = W_{cl, diszperziós} + W_{cl, ion-dipól} + W_{cl, ion-ion} + W_{cl, fémes} + W_{cl, kémiai} \quad (35.a)$$

Célul tűztem ki fémolvadék / kerámia rendszerben egy modell kidolgozását, amellyel bármely rendszerben megbecsülhető az adhéziós energia.

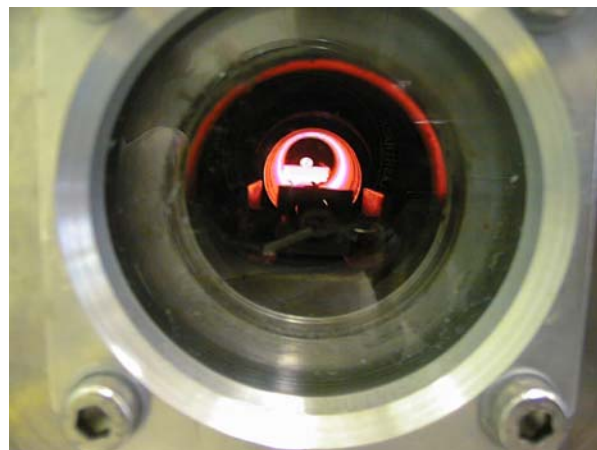
3. Határfelületi energiák, nedvesítés

3.1. Laboratóriumi vizsgálatok

Ebben a részben bemutatom a tudományos munkám során használt peremszög-mérési technikát, illetve ismertetem a saját kísérleti eredményeimet, amelyeknek célja a határfelületi adatbank bővítése volt. Vizsgálatokat folytattam kovalens kerámia (Si_3N_4) / fémolvadék, ionos kerámia (Al_2O_3 , SiO_2) / fémolvadék, fémes kerámia (WC) / fémolvadék és ionos kerámia (Al_2O_3 , SiO_2) / sóolvadék rendszerekben.

3.1.1. A kísérleti berendezés bemutatása

Az olvadékok és a szilárd anyagok közötti peremszögek meghatározását a Miskolci Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén található átépített Leitz-féle hevítőmikroszkóppal végeztem. A nyugvócsepp módszer megvalósításához szükséges berendezés (4. ábra) egy 1500 °C-ig fűthető, vákuumozható vízszintes csőkemencéből áll, amelyben egy vízszintes mintatartón elhelyezhető a vizsgálandó szilárd lapka és rajta a vizsgálandó mintadarab. A műszer optikai rendszerrel, hőmérsékletmérésre szolgáló termoelemmel, vákuumrendszerrel, oxigénszondával, argongáz tisztító berendezéssel és a folyadékcsepp alakjának rögzítésére szolgáló digitális fényképezőgéppel van ellátva. A cserélhető kemencebelsőnek köszönhetően az egyensúlyi peremszög értéket rendszertől függően mérhetjük nagy vákuumban (10^{-8} bar nyomáson) vagy 99,999 %-os tisztaságú, 1 bar nyomású argon atmoszférában is.



4. ábra

A nyugvócsepp módszer megvalósításához szükséges berendezés

Tudományos munkám során a Fizikai Kémiai Tanszéken található, nyugvó csepp módszer megvalósításához szolgáló berendezést az alábbiak szerint fejlesztettük tovább:

- határfelületi jellemzők mérésére alkalmas számítógéppel támogatott rendszer bevezetése (digitális képfeldolgozás), amely segítségével az eddigi peremszögmérések $\pm 8^\circ$ - os eltérése $\pm 3^\circ$ - ra csökkent. További fejlesztésekkel a berendezés alkalmas lesz olvadékok felületi feszültségének mérésére is.
- titánszivaccsal töltött, 900 °C-ra hevíthető kemence beépítése (Dr. Czél György mérnöki segítségével) az argonpalack és a kemence közé, amelyen az argongázt

átvezetve annak vízgőz és oxigéntartalma jelentősen lecsökken, ezáltal a kemencetér oxigénmentesebbé, az eredmények pontosabbá válnak;

- cirkónium-dioxid szilárd elektrolitból készült oxigénszonda beépítése a vizsgálandó minta közvetlen közelébe (Dr. Báder Imre és Dr. Czél György mérnöki segítségével) a kemencetérben lévő oxigén parciális nyomásának mérésére, amely jelenleg még tesztelés alatt áll.

3.1.2. Mérési eredmények

Tudományos munkám során elsősorban volfrám-karbid, szilícium-nitrid és oxidkerámiák nedvesíthetőségét vizsgáltam fémolvadékok illetve sóolvadékok által. A kísérleteim célja egyrészt a peremszög adatbank bővítése, másrészt a négy fő kölcsönhatás (diszperziós, ion-dipól, fémes-fémes és ion-ion) közötti különbség bemutatása.

A kísérletekben felhasznált anyagok tisztaságát a 3. táblázat tartalmazza. A t-eloszlás alapján a mért peremszögértékek megbízhatósági tartománya 95 %-os szinten $\pm 3^\circ$ -tól kisebb.

3. táblázat

Kísérleti anyagok

fémek	tisztaság	kerámialapkák	tisztaság
Ga	99.99 %	Al ₂ O ₃	99.99 %
Ge	99.99 %	SiO ₂	99 %
Sn	99.99 %	WC	99 %
Pb	99.9 %	Si ₃ N ₄	Néhány % Y ₂ O ₃ és Al ₂ O ₃
Bi	99.99 %	sók	tisztaság
Cu	99.999 %	CaCl ₂ ·2H ₂ O	99,5 %
Ag	99 %	MgCl ₂	98 %

3.1.2.1. A szilícium-nitrid kerámia nedvesíthetősége fémek által

A vegyületkerámiák közül a kedvező mechanikai tulajdonságai miatt az egyik legígéretesebb anyag a szilícium-nitrid [87]. Ennek ellenére a fémek általi nedvesíthetősége kevésbé ismert, illetve az irodalomban található peremszögértékek egymásnak erősen ellentmondanak (2. táblázat, 3. melléklet). Ezért céлом a valós peremszögértékek meghatározása szilícium-nitrid / fémolvadék rendszerekben.

A szilícium-nitrid kovalens kerámia, ezért a fémolvadékokkal való kapcsolata során valószínűleg diszperziós kölcsönhatás jön létre, illetve az adhéziós energia fizikai tagjának megjelenése mellett reaktív rendszerekben kémiai kölcsönhatásra is lehet számítani.

3.1.2.1.1. A szilícium-nitrid kerámia előállítása és tulajdonságai

A kísérletek során használt szilícium-nitrid kerámialapkákat Budapesten, a Központi Fizikai Kutatóintézetben Dr. Arató Péter és munkatársai készítették két lépcsős szinterelő HIP eljárással. A Si₃N₄ kerámiaporhoz 6 % Y₂O₃ és 4 % Al₂O₃ port adagoltak. A szinterelés 1

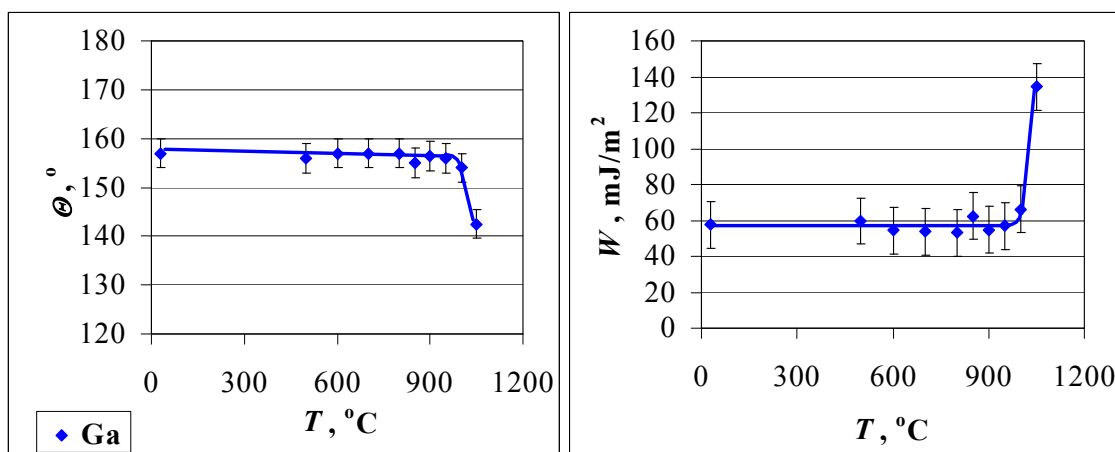
órán keresztül 99,999% tisztaságú nitrogén atmoszférában, 1710 °C-on, első lépésben 1-2 MPa, majd második lépésben 10 MPa nyomáson történt.

A szilícium-nitrid kerámia széles körben használatos fontos szerkezeti anyag, kedvező tulajdonságai miatt előszeretettel használják az iparban nagy hőmérsékletnek kitett szerkezeti anyagként, turbinalapátként, motoralkatrészként, nagysebességű vágószerszámként, stb. A többi vegyületkerámiához képest nagy rugalmassági modulussal, hajlítószilárdsággal és kúszásállósággal, illetve kicsi hőtágulással rendelkezik. Mindez a kerámiát alkotó atomok közel stabil elektronszerkezetének és a kerámiában lévő atomok közötti erős kötéseknek köszönhető [67,87,88].

3.1.2.1.2. Mérési eredmények szilícium-nitrid / fémolvadék rendszerben

Nyugvócsepp módszerrel szilícium-nitrid nedvesíthetőségét vizsgáltam hat fémolvadék (Ga, Sn, Pb, Bi, Cu, Ag) által. A kísérleteket nagyvákuumban, kb. 10^{-8} bar nyomáson, 99,999% maradék argon atmoszférában végeztem, hogy csökkentssem a felületekre adszorbeálódott oxigén hatását, amely jelentősen megváltoztathatja a határfelületi energiákat. A kísérletek során a peremszög változását vizsgáltam az adott fém olvadáspontjától addig a hőmérsékletig, amíg a fém párolgása meg nem akadályozta a fényképek készítését.

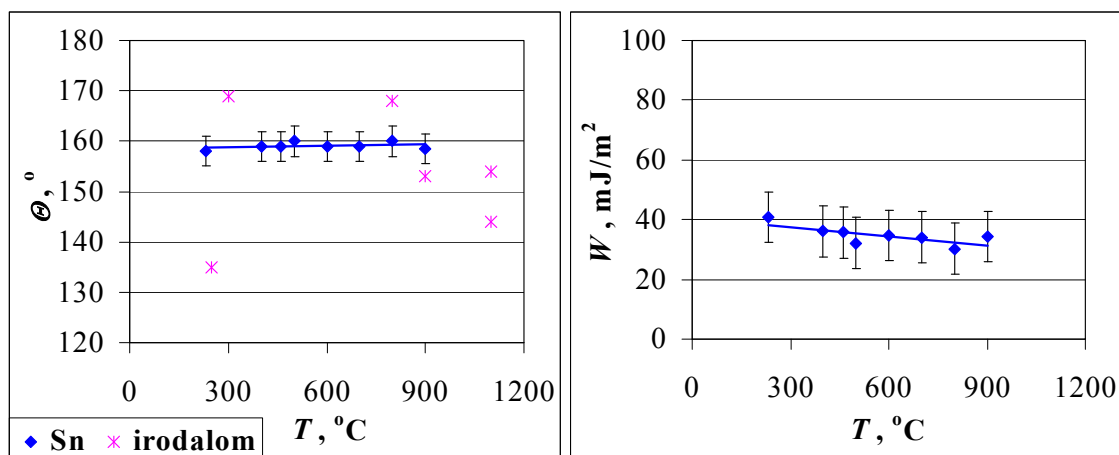
A 5-10. ábrákon a kísérleti peremszög értékeket és a számolt adhéziós energia értékeket ábrázoltam a hőmérséklet függvényében, illetve feltüntettem az adatbankban szereplő peremszög értékeket (az irodalmi adatokat részletesebben lásd a 3. mellékletben). Irodalmi adatokat a Ga / Si_3N_4 rendszerre nem találtam.



5. ábra

A peremszög és az adhéziós energia értékei Ga / Si_3N_4 rendszerben a hőmérséklet függvényében

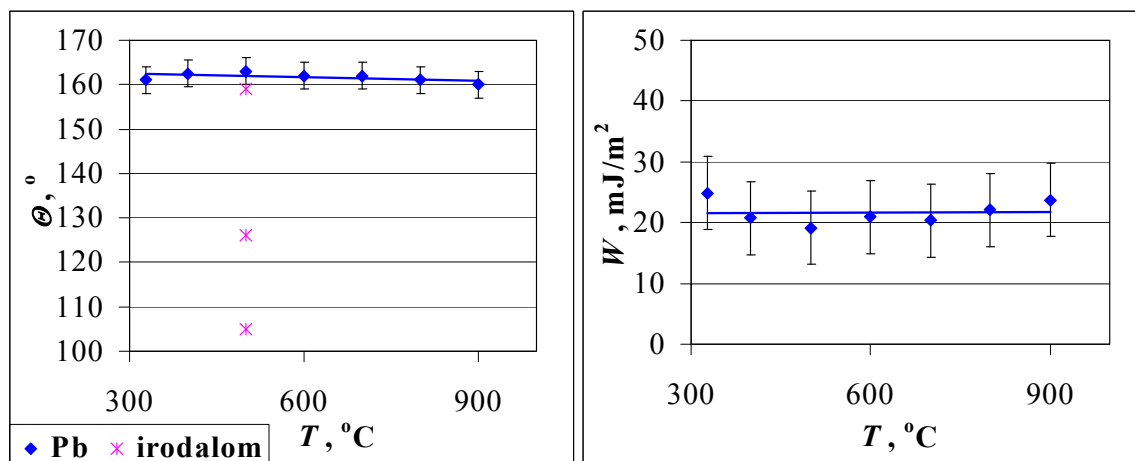
A gallium 157°-os peremszöge 950 °C-ig nem változik a hőmérséklettel (5. ábra). E hőmérséklet felett, 1050°C-on a peremszög 142°-ra csökken, az adhéziós energia 57 mJ/m²-ről 137 mJ/m²-re nő a vizsgált hőmérséklettartományban.



6. ábra

A peremszög és az adhéziós energia értékei Sn / Si_3N_4 rendszerben a hőmérséklet függvényében

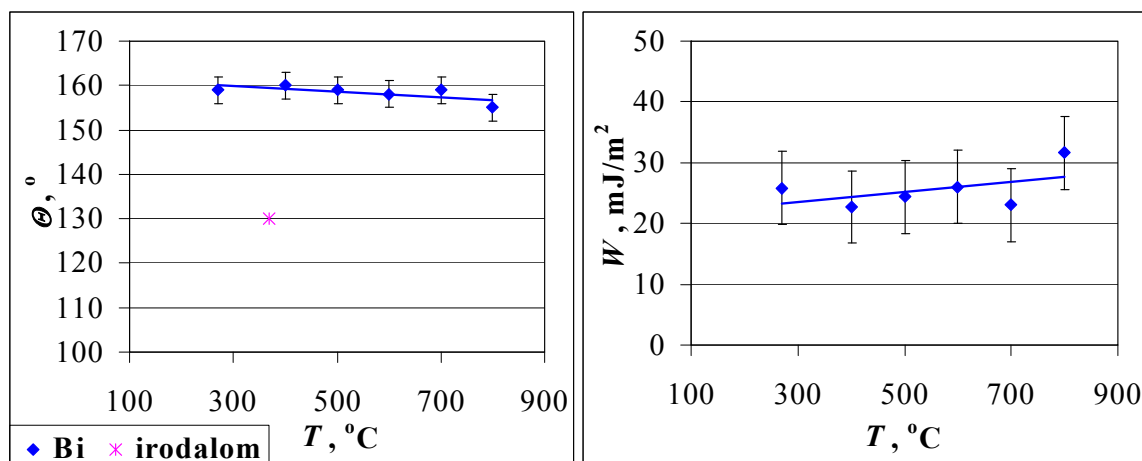
Az ón esetében a peremszög és az adhéziós energia a vizsgált hőmérséklet tartományban nem változik (6. ábra). A mért peremszögekhez képest kisebb és nagyobb peremszögek egyaránt találhatók az irodalomban. Mérési eredményeim szerint az ón $159 \pm 3^\circ$ -os peremszöggel nedvesíti a szilícium-nitrid kerámiát 232-900 °C tartományban. Az adhéziós energia értéke csekély, 32-40 mJ/m² a vizsgált hőmérséklettartományban.



7. ábra

A peremszög és az adhéziós energia értékei Pb / Si_3N_4 rendszerben a hőmérséklet függvényében

Az ólom peremszöge és az adhéziós energiája ugyancsak nem változik a hőmérséklet függvényében (7. ábra).

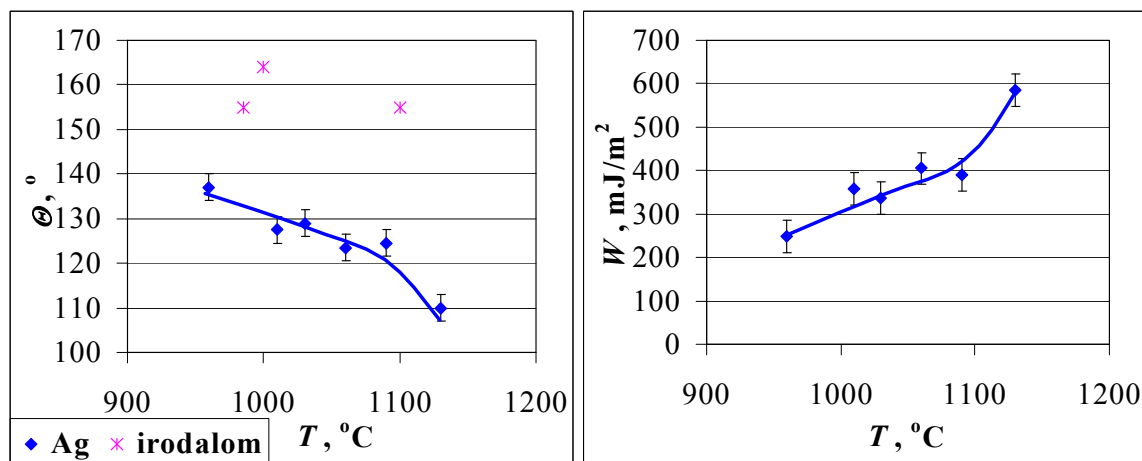


8. ábra

A peremszög és az adhézios energia értékei Bi / Si_3N_4 rendszerben a hőmérséklet függvényében

Az ólom $161 \pm 3^\circ$ -os peremszöggel nedvesíti a szilícium-nitrid kerámiát 327-900 °C tartományban. Az adhézios energia értéke ebben az esetben is csekély, 19-25 mJ/m² a vizsgált hőmérséklettartományban. A három különböző irodalmi peremszög közül tehát a 160° -os értéket erősítem meg.

A bizmut esetében a peremszög kismértékben csökken, 160° -ról 155° -ra változik 271°C - 800 °C hőmérséklet tartományban (8. ábra). Az adhézios energia ennek megfelelően kis mértékben nő a hőmérséklettel, 23 mJ/m²-ről 32 mJ/m²-re nő, amely változás nem jelentős. Az irodalomban található egyetlen peremszög értékhez képest 30° -kal nagyobb értéket mértem.



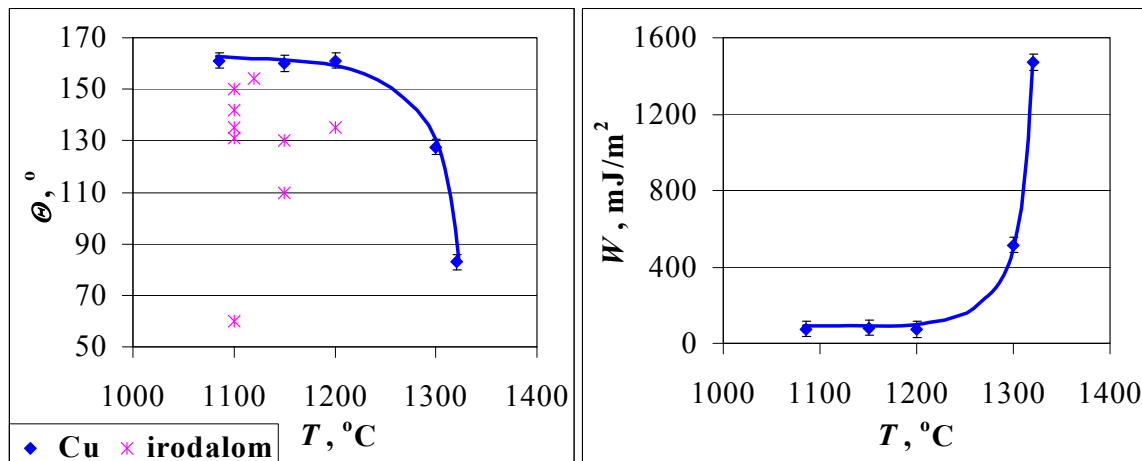
9. ábra

A peremszög és az adhézios energia értékei Ag / Si_3N_4 rendszerben a hőmérséklet függvényében

A vizsgált fémek közül az adott fém olvadáspontja közelében az ezüst nedvesítette legjobban a szilícium-nitrid kerámiát. 960-1130 °C között a peremszög 137° -ról 110° -ra csökken (9. ábra), ennek megfelelően az adhézios energia értéke is viszonylag nagy, 248 mJ/m²-ről 585 mJ/m²-re nő a hőmérséklettel. Az irodalmi peremszög értékek 20 - 30° -kal nagyobbak, mint az általam mértek.

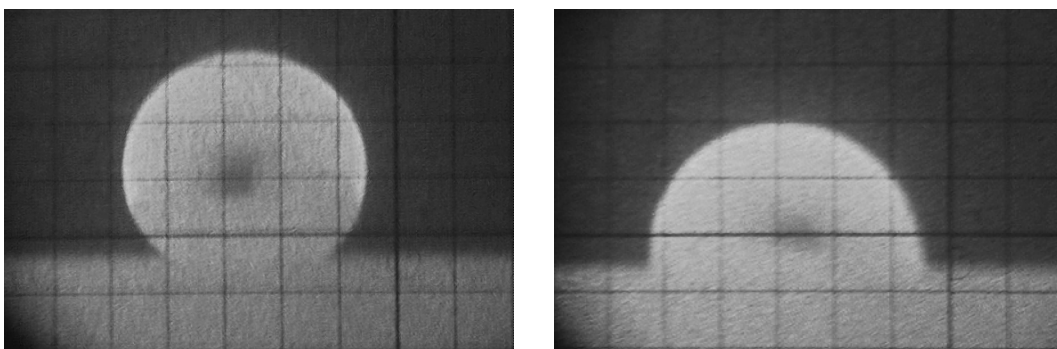
A réz esetében (10. és 11. ábra) 1200 °C-ig a 160° -os peremszög nem változik a hőmérséklettel. E hőmérséklet felett a peremszög ugrásszerűen csökken és 1300° felett a réz 83° -os peremszöggel nedvesíti a kerámiát. Ezzel párhuzamosan az adhézios energia értéke is

75 mJ/m²-ről 1473 mJ/m²-re megnő. Az irodalomban talált, 1100 °C-hoz tartozó értékek 15-30°-kal kisebbek a mért értékeknél.



10. ábra

A peremszög és az adhézión energia értékei Cu / Si₃N₄ rendszerben a hőmérséklet függvényében



11. ábra

Rézolvadék szilárd Si₃N₄ kerámián 1200 °C-on (bal oldal: nem nedvesít) és 1300 °C-on (jobb oldal: nedvesít), 10⁻⁸ bar vákuumban

Végeredményben tehát a vizsgált hőmérséklettartományban a Ga, Sn, Pb, Bi és Ag nem nedvesítette a Si₃N₄ kerámiát. Egyedül a réz nedvesített kb. 1300 °C felett (a peremszög 90° alatti).

A kísérleti eredmények megértéséhez megvizsgáltam a szilícium-nitrid és a fémolvadékok között kialakulható kölcsönhatásokat. A fázisdiagramokból [90,91] kiindulva a kerámia alkotói és a fémek közötti kölcsönhatásokat a 4. táblázatban foglaltam össze.

4. táblázat

A kerámia alkotói és a fémek közötti kölcsönhatások

fém	nitrogénnel való kölcsönhatás	szilíciummal való kölcsönhatás	fém nedvesítőképessége
Ga	GaN képződés	nincs (eutektikus rendszer)	jelentős lehet
Sn	nincs	nincs (eutektikus rendszer)	csekély
Pb	nincs	nincs (szétválás)	csekély
Bi	nincs	nincs (szétválás)	csekély
Cu	Cu ₃ N	Cu-Si vegyületképződés	jelentős lehet
Ag	AgN ₃	kis oldhatóság (eutektikus rendszer)	jelentős lehet

Vegyületképződés csak a Cu-Si, Ag-Si és a Ga-N rendszerben lehetséges [90-92]. Ez összhangban van azzal a kísérleti ténnyel, amely szerint a Cu / Si₃N₄ és a Ga / Si₃N₄ rendszerekben mért peremszög egy bizonyos kritikus hőmérséklet felett ugrásszerűen lecsökken, illetve a Ag / Si₃N₄ rendszerben az olvadásponthoz közel nagyobb adhéziós energiát mértem a többi rendszerhez viszonyítva. Nedvesítést csak a Cu / Si₃N₄ rendszerben tapasztaltam 1300 °C felett. A nedvesítés kémiai reakciónak köszönhető, amelynek bizonyítékai a 12-14. ábrákon található elektronmikroszkópos felvételek. A kísérlet után lehűtött mintán a szilícium-nitrid lapkáról mechanikus úton leválasztottam a megszilárdult rézcseppet és SEM segítségével analizáltam a felületet. A 12. és 13. ábrákon jól látható a kerámialapkán kialakult reakciózóna, amelyben Cu-Si intermetallikus vegyületek keletkeztek. A rézcsepp reakciózónája a 14. ábrán figyelhető meg, ebben az esetben is felfedezhető szilícium-nitrid fázis. Ezek szögletes alakjából ítélve a mechanikus úton való eltávolítás során szakadhattak le a kerámiáról, amely ugyancsak az erős adhézióra utal a két fázis között.

12. ábra

Kerámialapkán lévő reakciózóna felülnézetének elektronmikroszkópos felvétele Cu / Si₃N₄ rendszerben

13. ábra

Kerámialapkán lévő reakciózóna oldalnézetének elektronmikroszkópos felvétele Cu / Si₃N₄ rendszerben

14. ábra

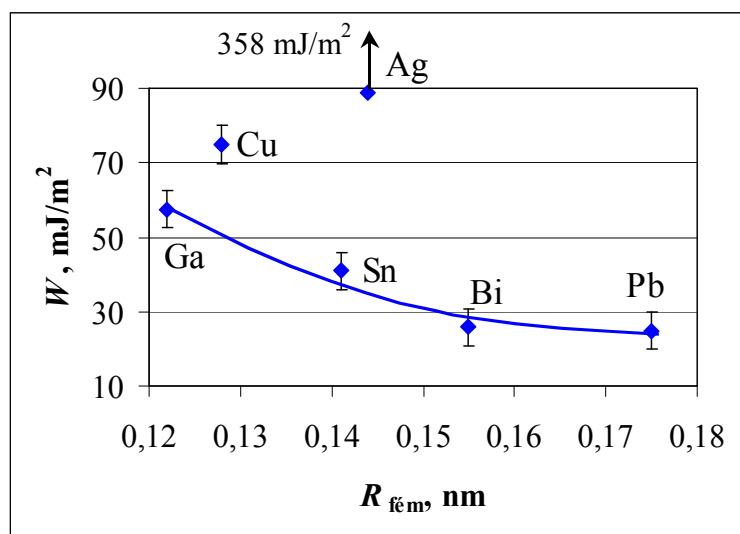
Fémcseppekben lévő reakciózóna elektronmikroszkópos felvétele Cu / Si₃N₄ rendszerben

A Ga / Si₃N₄ és Ag / Si₃N₄ rendszerekben nagyobb hőmérsékleten valószínűleg nedvesítést tapasztalnánk, azonban a gallium és az ezüst nagy hőmérsékleten való nagy gőznyomása és ebből adódó párolgása miatt ezt megfigyelni nem sikerült.

Kis hőmérsékleten a Cu-Si intermetallikus vegyületek, illetve a GaN kevésbé stabilak, mint a Si₃N₄ kerámia, ezért az olvadásponthoz közel az adhézió csak a gyenge van der Waals kölcsönhatásnak köszönhető. Nagyobb hőmérsékleten a kerámiában a kémiai kötések

gyengülnek, amelynek hatására ebben a két rendszerben vegyületképződés jöhet létre és az adhézió rohamosan növekedni kezd, azaz megjelenik az adhéziós energia kémiai tagja is.

Az általam vizsgált rendszerekben a Cu / Si₃N₄ kivételével nem tapasztaltam nedvesítést. Ennek magyarázata, hogy a vizsgált fémolvadékok kémiai affinitása kicsi a Si₃N₄ komponenseihez, így a fémek nem lépnek reakcióba sem a szilíciummal, sem a nitrogénnel. A fémolvadékok és a kerámia közötti nagy peremszögek a gyenge fizikai van der Waals erőknek köszönhetőek. Az adhéziós energia nagyon kicsi értékei arra utalnak, hogy ezekben a rendszerekben a fizikai kölcsönhatások leggyengébbike, a London-féle (diszperziós) kölcsönhatás lép fel. A van der Waals erőkre visszavezethető adhéziós energia fordítva arányos a fématom sugarával [64]. Ezt a kapcsolatot az általam vizsgált hat rendszerből négy megerősíti (15. ábra). A réz és az ezüst esetében ez a feltétel nem teljesül, amelynek oka, hogy a leggyengébb van der Waals erők, azaz a London-féle (diszperziós) erők mellett más erők is megjelennek.



15. ábra

A fémek atomsugara és az olvadásponton érvényes adhéziós energia közötti kapcsolat Si₃N₄ / fémolvadék rendszerben

3.1.2.2. Az oxidkerámiák nedvesíthetősége fémek által

A kerámiák között az oxidkerámiák kiemelkedő helyet foglalnak el, hiszen földi körülmények között az oxidos állapot a legstabilabb. Nem véletlenül sok kutató foglalkozik az oxidkerámiák nedvesíthetőségével, azonban az irodalomban található adatok nagyon ellentmondásosak (2. táblázat, 3. melléklet).

Az oxidkerámiákban lévő oxidionok hatására a fémolvadék fázisban elhelyezkedő fématomok polarizálódnak, azaz ion - indukált dipólus kölcsönhatás alakul ki, amely, mint látni fogjuk, erősebb adhéziós energiát eredményez, mint a kovalens szilícium-nitrid kerámia esetében.

A peremszögértékeket alumínium-oxid és szilícium-dioxid kerámiákon Bolyán László doktorandusztársammal határoztuk meg nyugócsepp módszerrel, a fémek olvadáspontjához közeli hőmérsékleten.

A mérések az antimon kivételével (1 bar, 99,999 % Ar) vákuumban, a fém olvadáspontjához közeli hőmérsékleten történtek. A mérési eredményeket az 5. táblázatban foglaltam össze.

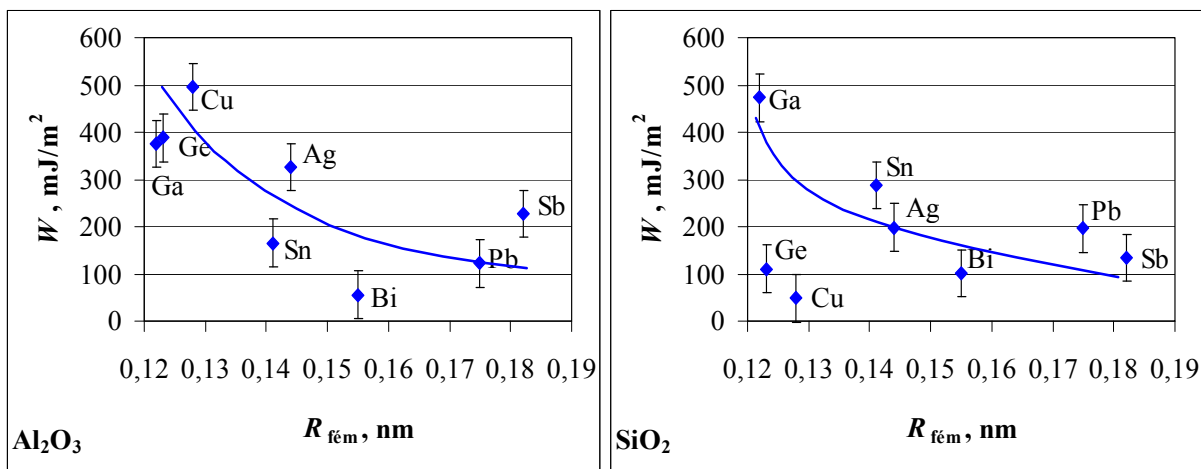
5. táblázat

Mért peremszögértékek alumínium-oxid / fémolvadék és szilícium-dioxid / fémolvadék rendszerekben

fém	T, °C	$\theta, ^\circ, \pm 3^\circ$	
		Al ₂ O ₃	SiO ₂
Ga	400	118	127
Ge	940	111	133
Pb	400	137	153
Sb	640	114	119
Sn	400	134	145
Bi	400	149	130
Cu	1100	129	131
Ag	1000	129	152

Az 5. táblázatból megállapítható, hogy a vizsgált fémek egyike sem nedvesíti a vizsgált oxidkerámiákat. A bizmut kivételével az összes nem-nedvesítő fémre azt tapasztaltam, hogy az egyensúlyi peremszög kisebb az alumínium-oxid esetén mint a szilícium-dioxidon, azaz ugyanazon fémre az adhéziós energia nagyobb az alumínium-oxidon, mint a szilícium-dioxidon. Ez az eredmény ellentmondani látszik azon irodalmi korrelációnak, miszerint az adhéziós energia növekszik az oxidkerámia kémiai stabilitásának csökkenésével, azaz a fémolvadék és a kerámia közötti kémiai kölcsönhatás erősödésével. Ez az ellentmondás azonban éppen arra mutat rá, hogy a vizsgált rendszerekre az adhéziós energia kémiai összetevője elhanyagolható. Helyette az adhéziós energia fizikai tagja dominál, amelynek értéke egyenesen arányos a kerámia határfelületén érvényes felületi oxidion koncentrációval. Kiindulva az alumínium-oxid és szilícium-dioxid ionos kristályrácsok szerkezetéből és ismert sűrűségéből, a (3) egyenlet alapján úgy találtam, hogy a felületi oxidion-koncentráció az alumínium-oxid esetében $2,2 \cdot 10^{-5}$ mol/m², míg a szilícium-dioxid esetében $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol/m². Ez a különbség a Ga, Ge, Sn, Pb, Sb, Cu és Ag olvadékokra megfelelő minőségi magyarázattal szolgál arra a kísérleti tényre, hogy ezen olvadékok egyensúlyi peremszöge alumínium-oxid kerámián valamivel kisebb, mint szilícium-dioxid kerámián.

A fémek atomsugara és az olvadásponton érvényes adhéziós energia között ugyancsak kapcsolat figyelhető meg oxidkerámia / fémolvadék rendszerben (16. ábra).



16. ábra

A fémek atomsugara és az olvadásponton érvényes adhéziós energia közötti kapcsolat
Al₂O₃ és SiO₂ / fémolvadék rendszerben

Összevetve a 15. és 16. ábrákat, megfigyelhető, hogy oxidkerámia / fémolvadék rendszerben az adhéziós energia értéke egy nagyságrenddel nagyobb, mint szilícium-nitrid / fémolvadék rendszerben. Ez rámutat arra, hogy oxidkerámia rendszerben már nem csak a gyenge London-féle (diszperziós) kölcsönhatások működnek. Az oxidkerámiák felületén lévő oxidionok dipólust indukálnak a fémolvadék fázis oldaláról szomszédos fématomban, azaz feltehetőleg ion-indukált dipólus kölcsönhatás jön létre.

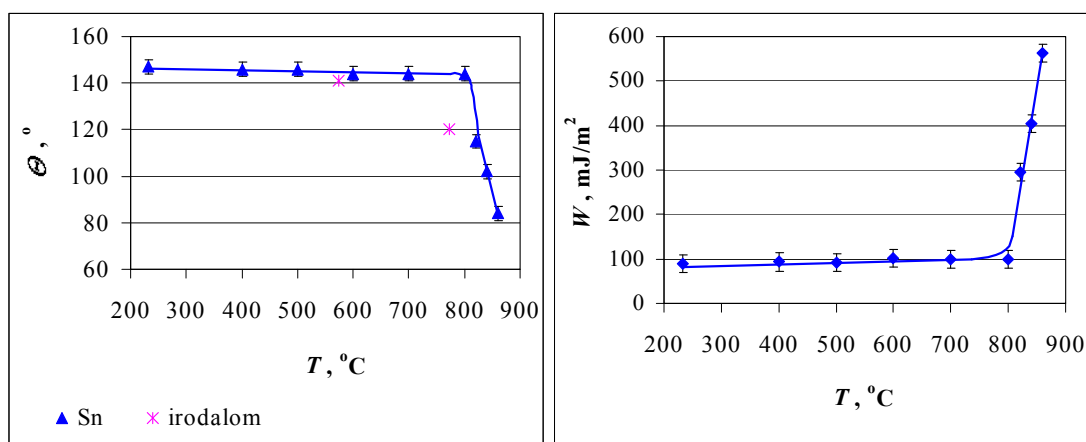
3.1.2.3. A volfrám-karbid kerámia nedvesíthetősége fémolvadékok által

A volfrám-karbid fémes tulajdonságú, elektronvezető kerámia, amely előnyös mechanikai, fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkezik. A fémes tulajdonsága miatt a WC / fémolvadék rendszerekben a gyenge van der Waals erők mellett megjelenhet az adhéziós energia fémes tagja is, amely ugyancsak erősebb adhéziót okoz a két fázis között. A réz, az ón, illetve ezek ötvözei, emellett az ólom és a bizmut nedvesítőképességét vizsgáltam. A kísérleteket nyugvócsepp módszerrel, nagyvákuumban, kb. 10^{-8} bar nyomáson, 99,999% maradék argon atmoszférában végeztem. A porózus volfrám-karbid kerámián a fémek peremszögének változását vizsgáltam az adott fém olvadáspontjától addig a pontig, amíg a fém párolgása meg nem akadályozta a fényképek készítését.

A réz esetében tökéletes nedvesítést (peremszög) tapasztaltam már az olvadásponton. A lehűtött mintákon jól megfigyelhető a kerámialapka minden oldalát befedő vékony fémréteg, mely a tökéletes nedvesítés bizonyítéka.

Az ón peremszöge az olvadásponttól kb. 800 °C-ig nem változik, értéke 147° (17. ábra). Az általam mért peremszögértékek jó egyezést mutatnak az irodalmi adatokkal. 800 °C felett a peremszög hirtelen csökkenni kezd, majd 840 °C körül az ón elkezd penetrálódni a kerámia pórusaiba, ami arra utal, hogy ezen a hőmérsékleten a peremszög értéke 90° alatti (lásd (19) egyenlet). A 4.3. fejezetben részletesen ismertetett módszer szerint 840 °C-on az ón peremszöge volfrám-karbid kerámián 84°.

Sem a WC / Cu, sem a WC / Sn rendszerben kémiai reakció nem játszódik le. A nedvesítés arra utal, hogy megjelenik az adhéziós energia fémes tagja. Az ón esetében az olvadásponton még nem, azonban nagyobb hőmérsékleten már jelen van a fémes jellegű kölcsönhatás a két fázis között.

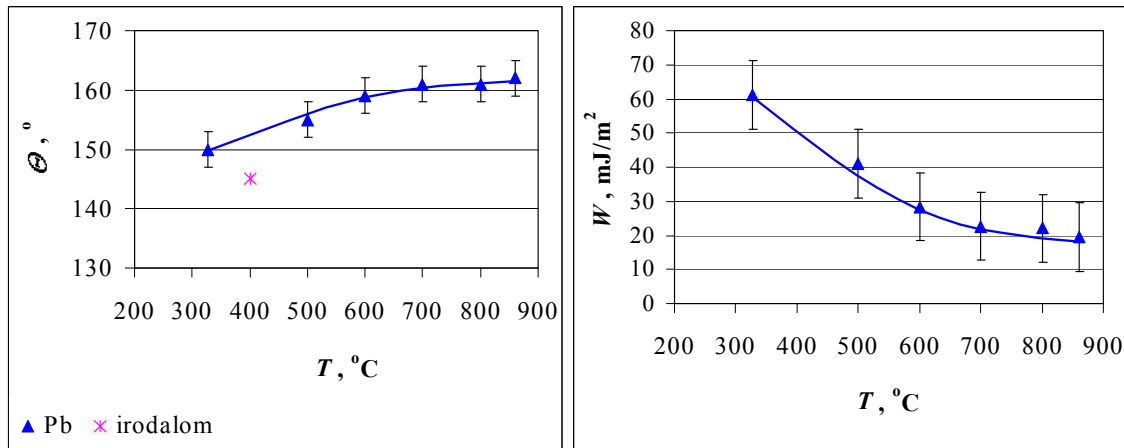


17. ábra

A peremszög és az adhéziós energia értékei Sn / WC rendszerben a hőmérséklet függvényében

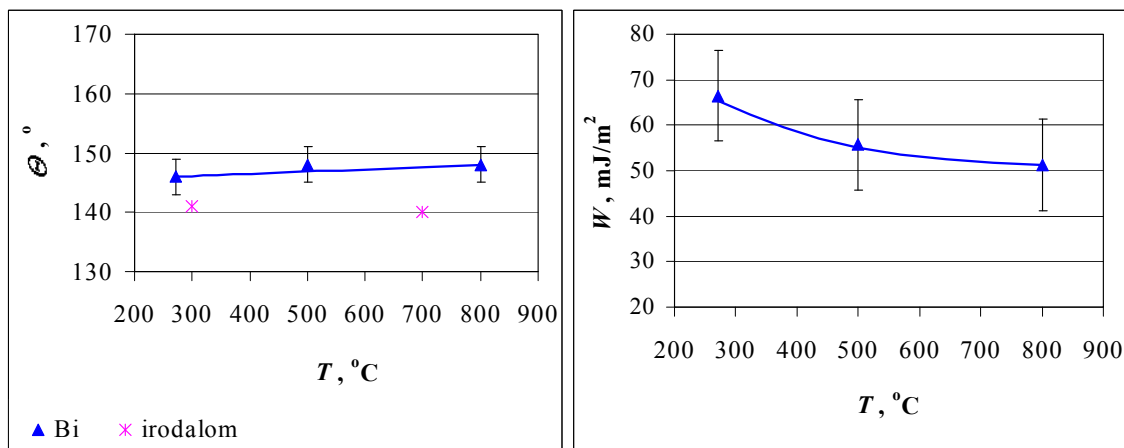
A WC / Cu-Sn-ötvözet rendszerben mért peremszögeket, illetve a határfelületi jellemzőket részletesen a 4.3. fejezetben mutatom be. Az ötvözetek mindegyike nedvesítette a kerámiát 840 °C felett. Megállapítottam, hogy a peremszög értékei nagyban függenek a hőmérséklettől és kevésbé az ötvözet összetételétől.

A 18. ábrán a WC / ólom, a 19. ábrán a WC / bizmut rendszerben mért peremszögértékeket és a számolt adhéziós energia értékeket ábrázoltam a hőmérséklet függvényében, illetve feltüntettem az irodalomban talált peremszögértékeket. Sem az ólom, sem a bizmut nem nedvesíti a volfrám-karbid kerámiát a vizsgált hőmérséklettartományban. A peremszögértékek mindkét esetben az irodalomban található értékeknél 5-8°-kal nagyobbak.



18. ábra

A peremszög és az adhéziós energia értékei Pb / WC rendszerben a hőmérséklet függvényében



19. ábra

A peremszög és az adhéziós energia értékei Bi / WC rendszerben a hőmérséklet függvényében

3.1.2.4. Oxidkerámiák nedvesíthetősége sóolvadékok által

Oxidkerámia – sóolvadék rendszerben az oxidban lévő oxidionok és a sóolvadékban elhelyezkedő ionok között erős ion – ion kölcsönhatás alakulhat ki. Kísérleteim során kalcium-klorid és magnézium-klorid sóolvadék nedvesítő, illetve penetrálóképességét vizsgáltam nem porózus és porózus alumínium-oxidkerámián. A kísérletek 99,999 %-os tisztaságú, 1 bar nyomású argon atmoszférában történtek. Az oxidkerámiára helyezett préselt kalcium-klorid sódarabkát 780 °C-ig fűtöttem, a fűtés során a só kb. 200 °C-on elveszíti a só a víztartalmát és kb. 770 °C-on olvadt meg. A magnézium-klorid sóolvadék kb. 710 °C-on olvadt meg. A folyamatokról a só megolvadása pillanatától fényképsorozat készült.

A nem porózus alumínium-oxid kerámián a kalcium-klorid sóolvadékcsepp peremszöge az idővel csökkent, 60 másodpercen belül a só teljesen szétfolyt a kerámián, azaz

az egyensúlyi peremszög $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 0° (20.a. ábra). Ugyanezt a viselkedést tapasztaltam nem porózus szilícium-dioxid lapkán is.

A kísérleteket elvégeztem oxidporból préselt porózus alumínium-oxid kerámián is. A (19) kritériumból arra következtethetünk, hogy a tökéletes nedvesítés miatt a porózus kerámiába penetrálódik a sóolvadék. Valóban, a kísérletek során a sóolvadék "eltűnt", azaz bepenetrálódott a kerámia pórusaiba, amelyet a csepp térfogatcsökkenéséből jól megfigyelhetünk a 20.b. ábrán. A penetrálódás kb. 20 másodperccel több időt igényelt, mint amennyi idő alatt a sóolvadék szétfolyt a nem porózus kerámiákon. A kísérlet előtti és utáni tömegmérés bebizonyította, hogy a sóolvadék nem elpárolgott a kísérlet során, hanem beszüremkedett a kerámiába.

A magnézium-kloriddal végzett kísérletek során hasonló jelenségeket tapasztaltam. Nem porózus alumínium-oxid kerámián 50 másodpercen belül a só teljesen szétfolyt, azaz az egyensúlyi peremszög $710\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 0° . A nem porózus szilícium-dioxid lapkát az olvadáspontján nem nedvesíti a magnézium-klorid. Ez valószínűleg a só és a kerámia között létrejövő kémiai reakciónak köszönhető, amely során szilárd MgO és SiCl_4 gáz keletkezik. Nagyobb hőmérsékleten, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on már a magnézium-klorid is tökéletesen nedvesíti a szilícium-dioxidot, azonban a só szétfolyásához jóval több időre, kb. 500 másodpercre volt szükség. A porózus alumínium-oxid kerámiába $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on ugyancsak bepenetrálódott a magnézium-klorid sóolvadék.

Sóolvadék / oxidkerámia rendszerben a tökéletes nedvesítés oka az erős ion - ion kölcsönhatás az oxidkerámia és a sóolvadék között. Következtetésképpen mind a kalcium-klorid, mind a magnézium-klorid könnyen és gyorsan penetrálódik be a nyitott pórusú oxidkerámiákba. Ennek nagy jelentősége van például az oxidokból álló szállóhamu sóolvadékos kezelésénél, amely során a szállóhamu nehézfém tartalmát nyerik ki [89].

a.

b.

20. ábra

*Kalcium-klorid sóolvadék viselkedése nem porózus (a.) és porózus (b.)
alumínium-oxid kerámián 780 °C-on ($t = 0$ a megolvadás időpontját jelzi)*

3.2. Adhéziós energia modell nem reaktív fémolvadék - kerámia rendszerekben

Az anyagtudomány területén gyakran van szükség a fémolvadék - kerámia rendszerek határfelületi jellemzőire. A kompozit anyagok és fémek gyártásánál, öntészeti, hegesztési és forrasztási technológiáknál a kerámiák nedvesíthetősége fémolvadékok által és a rendszerben a két fázis közötti adhézió fontos paraméter. Mint a 2. fejezetben láthattuk, a fémolvadék - kerámia rendszerekben az adhéziós energia modellezésével számos irodalom [64,71-84] foglalkozik, de ezek mindegyike csak adott kerámiára, legtöbbször oxidkerámiára, ezen belül is alumínium-oxidra, illetve átmeneti fémekre vonatkozik. A célom az volt, hogy egy elméleti modellt készítssek, mely segítségével bármely nem reaktív fémolvadék - kerámia rendszerben az adhéziós energia megbecsülhető.

3.2.1. A London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modell oxidkerámia / fémolvadék rendszerekre

A London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló termodinamikai modellt McDonald és Eberhart [72], illetve Naidich [73] használták először. Ez, a legelterjedtebben használt modell az oxidkerámia külső rétegét alkotó, nagy polarizálhatósággal rendelkező oxidion (O) és a fémolvadék (Me) fázis oldaláról szomszédos fématom közötti indukált dipólus kölcsönhatást veszi alapul, más néven a London van der Waals egyenletet, mely két szomszédos atom között fellépő kölcsönhatási energiát adja. Az elmélet szerint az adhéziós energia a következő kifejezéssel egyenlő [64,73]:

$$W = \frac{3}{2} \cdot c \cdot \frac{\alpha_{\text{Me}} \cdot \alpha_{\text{O}}}{(R_{\text{Me}} + R_{\text{O}})^6} \cdot \frac{I_{\text{Me}} \cdot I_{\text{O}}}{I_{\text{Me}} + I_{\text{O}}} \quad (42)$$

ahol c - a felületi atomkoncentráció (atom/m²) arra a komponensre nézve, melynek felületi atomsűrűsége kisebb,

α - polarizálhatósági térfogat (m³),

R - atom, illetve ionsugár,

I - ionizációs energia (J/atom),

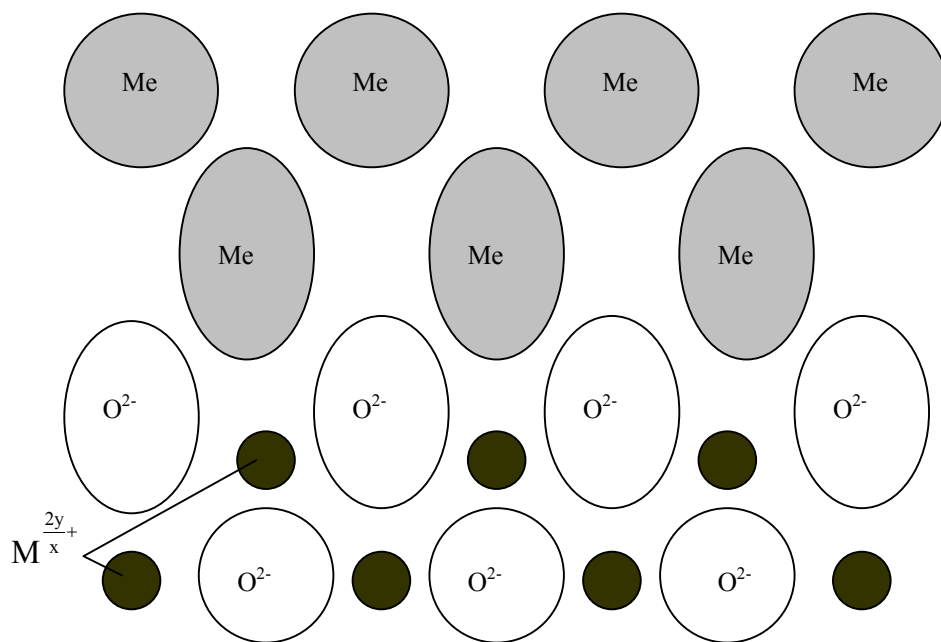
Me és O indexek a fématomra és az oxidionra vonatkoznak.

Naidich [73] az oxidion ionsugarára $1,4 \cdot 10^{-10}$ m értéket, az ionizációs potenciáljára $88 \cdot 10^{-19}$ J/ion értéket, a polarizálhatóságára $3,88 \cdot 10^{-30}$ m³ értéket használt. A fémek polarizálhatósági térfogatát a következő képlet segítségével becsülte:

$$\alpha_{Me} \cong \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2 \cdot h^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot m} \cdot \frac{1}{I_{Me}^2} = \frac{2,816 \cdot 10^{-66}}{I_{Me}^2} \quad (43)$$

ahol ϵ_0 - a vákuum permittivitása ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$),
 e - az elektron töltése ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$),
 h - Planck állandó ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$),
 m - elektron tömege ($9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
 I_{Me} - fématom első ionizációs potenciálja (J/atom)

Naidich a (42) egyenlet esetében csak az oxidkerámia külső felületén lévő oxidionokat és a fémolvadékot alkotó fématomokat vette figyelembe (21. ábra), mivel az oxidkerámia fémionja - fémolvadék fématomja közötti diszperziós kölcsönhatás a (42) egyenlethez képest elhanyagolhatóan kicsi értéket ad.



21. ábra

Az oxidkerámia (M_xO_y) - fémolvadék (Me) határfelület sematikus szerkezete

A 6. táblázatban a (42) egyenlettel és a Naidich által megadott adatokkal végzett számítások eredményeit foglaltam össze az alumíniumoxid és szilíciumoxid kerámiákra. Meg kell jegyezni, hogy a fémek felületi atomsűrűsége (c) általában kisebb, mint az oxidkerámiák felületi sűrűsége, és a modell a kisebb felületi sűrűségű komponenst veszi figyelembe, így a modellel számított adhéziós energia értékek a réz kivételével megegyeznek az alumínium-oxidra és a szilícium-dioxidra.

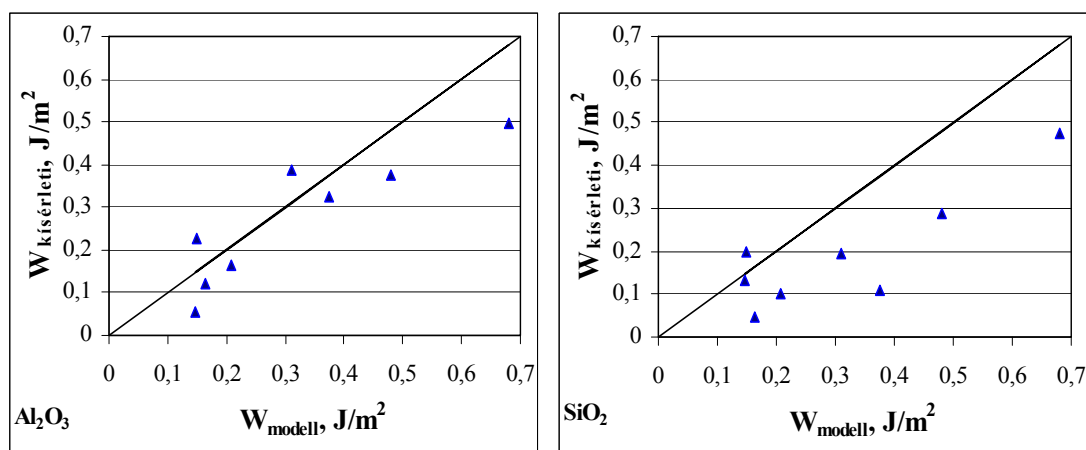
6. táblázat

Számolási eredmények a London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modellel alumínium-oxidra és szilícium-oxidra

fém	Al_2O_3 $W_{\text{kísérleti}}, \text{J/m}^2$	SiO_2 $W_{\text{kísérleti}}, \text{J/m}^2$	Naidich [73] adataival $W_{\text{modell}}, \text{J/m}^2$
Cu	$0,49 \pm 0,10$	$0,47 \pm 0,10$	$0,681 / 0,699^*$
Ga	$0,38 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,05$	0,480
Ge	$0,39 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,04$	0,311
Sn	$0,17 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,03$	0,207
Pb	$0,12 \pm 0,03$	$0,048 \pm 0,020$	0,165
Sb	$0,23 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,03$	0,148
Bi	$0,057 \pm 0,020$	$0,14 \pm 0,02$	0,147
Ag	$0,32 \pm 0,07$	$0,11 \pm 0,04$	0,375

* SiO_2 -re vonatkozó adatok

A 6. táblázat utolsó oszlopából látható, hogy a Naidich által megadott adatokkal számolt értékek átlagosan mintegy 25 - 35 % -kal nagyobbak, mint a kísérletileg meghatározott értékek (22. ábra), de nagyságrendileg a kísérleti értékekkel egyező értékeket kaptunk. Ez az eredmény azért meglepő, mert az irodalomból ismert, hogy a London-féle kölcsönhatásból tipikusan 2 kJ/mol kölcsönhatási energia származik [97], amit elosztva a fémek tipikus (átlagos) moláris felületével ($60000 \text{ m}^2/\text{mol}$), $0,03 \text{ J/m}^2$ adhéziós energiát kapunk, amely egy nagyságrenddel kisebb a számolt értéknél (13. táblázat).



22. ábra

A kísérleti adhéziós energia a Naidich által megadott adatokkal számolt adhéziós energiák függvényében Al_2O_3 és SiO_2 kerámián

Ezért első feladatként ezen ellentmondás okait próbáltam feltárni. Az ellentmondás oka a fizikailag nem adekvát paraméterek használata.

3.2.2. A London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modell Naidich változatának hibái oxidkerámia / fémolvadék rendszerekben

Az indukált dipólus kölcsönhatással dolgozó London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modell tehát túlbecsüli a várt és a kísérleti értékeket. Felülvizsgálva a Naidich által használt adatokat, a következőket állapíthatjuk meg:

- Az oxidion ionsugarára $1,4 \cdot 10^{-10}$ m értéket használ, a ma elfogadottabb érték $1,32 \cdot 10^{-10}$ m [93], amely a végeredményben 17-21 %-os növekedést okoz.
- Az O^{2-} ion ionizációs potenciáljára $88 \cdot 10^{-19}$ J/ion értéket használ, amely valójában az O^{2+} ion ionizációs potenciálja [93]. Az O^{2-} ion ionizációs potenciáljának valós értéke $14 \cdot 10^{-19}$ J/ion [93], ami hatodrésze a Naidich által használatnak, azaz a végeredményben 34-42 %-os csökkenést okoz.
- Naidich a fémek polarizálhatósági térfogatát a (43) egyenlet segítségével becsülte. Az irodalomban található polarizálhatósági térfogatok 2,5 - 4,5-szer nagyobbak a Naidich által becsülttől (7. táblázat), amelynek hatására a végeredmény 170-350 %-kal növekedik.

7. táblázat

Fémek polarizálhatósági térfogatai

fém	Polarizálhatósági térfogat értékek (α), 10^{-30} m ³		
	Naidich által becsült [64,73]	[93,94] irodalom	saját becslés
Cu	1,84	6,10	1,02
Ga	3,05	8,12	1,35
Ge	1,76	6,07	1,01
Sn	2,03	4,40	0,733
Pb	1,99	3,70	0,617
Sb	1,47	6,60	1,10
Bi	2,06	4,00	0,667
Ag	1,91	6,30	1,05

A London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modell használatához az alábbi korrekciók bevezetését tartom szükségesnek:

- Figyelembe kell venni a taszító kölcsönhatásokat, melyek mindig fellépnek, ha két atom külső elektronburka túlságosan közel kerül egymáshoz;
- A felületi atomkoncentrációt jelölő c paramétert nem a minimális felületi atomsűrűségű komponens alapján kell meghatározni;
- A fémolvadék és az oxidion polarizálhatósági térfogatára, illetve az ionizációs potenciáljára vonatkozó értékeket javítani kell, másrészt ezek értéke nem azonos minden oxidkerámiára, hiszen azokban az energetikai viszonyok különbözőek.

- Az oxidion és a fématom effektív távolsága az atom-, illetve az iontorzulások miatt nagyobb, mint az oxidion és a fématom sugarának összege.

3.2.2.1. Taszító kölcsönhatások

A London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modell nem veszi figyelembe a taszító kölcsönhatásokat, melyek mindig fellépnek, ha két atom külső elektronburka túlságosan közel kerül egymáshoz. A Lennard-Jones-féle (12,6)-potenciál szerint a vonzási energia (E) egy taszítási taggal egészül ki:

$$E^* \propto \left[\left(\frac{R^*}{R} \right)^6 - \left(\frac{R^*}{R} \right)^{12} \right] \quad (44)$$

ahol R^* - az úgynevezett ütközési sugár.

Az egyensúlyi atomtávolság akkor alakul ki, ha a kölcsönhatási energia R szerint minimumértéket ér el, azaz az R szerinti deriváltja zérus. A (44) egyenlet differenciálása után R^* értéke az egyensúlyi R -en keresztül kifejezhető:

$$\left(\frac{R^*}{R_{\text{egy}}}\right)^6 = 0,5 \quad (44.a)$$

Ekkor a teljes E^* energia és az eredeti vonzó E energia aránya 1/2 lesz, azaz a taszítási tag figyelembevételével az eddig számolt adhézíós energiának a felét kapjuk.

3.2.2.2. Felületi atomkoncentráció

A (42) egyenletben használt c paramétert nem a minimális érték alapján célszerű meghatározni, hanem az oxidionok (c_o) és a fématomok (c_{Me}) felületi koncentrációjának mértani középértékével:

$$c = \sqrt{c_{\text{Me}} \cdot c_o} \quad (45)$$

A fémolvadékok moláris felületének ismeretében a fématomok felületi koncentrációja a (2) egyenlet segítségével, míg az M_xO_y sztöchiometriájú oxidkerámiák felületén elhelyezkedő oxidionok felületi koncentrációja polikristályos anyagra a (3) egyenlettel számítható. A fématomok felületi koncentrációjának számításához szükséges adatokat a 8. táblázatban foglaltam össze.

8. táblázat

A fémolvadékok felületi koncentrációjának számítása a (2) egyenlettel

fém	$V_m, 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$	$R_{Me} [93], 10^{-10} \text{ m}$	$c_{Me}, 10^{19} \text{ atom/m}^2$
Cu	79,50	1,28	1,68
Ga	119,35	1,22	1,28
Ge	129,67	1,23	1,21
Sn	172,28	1,41	1,00
Pb	195,88	1,75	0,92
Sb	187,87	1,82	0,95
Bi	211,12	1,55	0,88
Ag	118,35	1,44	1,29

A felületi oxidion koncentráció próbaszámításának eredményeit különböző oxidokra a 9. táblázatban mutatom be. Az oxidion sugarára az $1,32 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ értéket használtam.

9. táblázat

Az oxidion felületi koncentrációjának számítása a (3) egyenlettel

Kerámia	$V_m [96], 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$	$R_{M(2y/x)+} [93], 10^{-10} \text{ m}$	$c_o, 10^{19} \text{ atom/m}^2$
Al_2O_3	25,70	0,57	1,32
SiO_2	22,70	0,26	0,84
BeO	4,95	0,34	2,33
MgO	11,04	0,78	1,53
CaO	16,65	1,06	1,35
Sc_2O_3	35,71	0,83	1,21
TiO_2	18,84	0,64	1,08

3.2.2.3. Fémolvadékok polarizálhatósági térfogata

A 9. táblázatban szereplő polarizálhatósági térfogatok gázhalmazállapotú fématomokra vonatkoznak. A fémolvadékok felületén elhelyezkedő atomok polarizálhatósági térfogataira nem találtam adatokat. Emiatt a következő módszerrel javaslom átszámolni a gázatomok polarizálhatósági térfogatát a felületen lévő atomok polarizálhatósági térfogataira:

A fémolvadék felületén elhelyezkedő atomoknak körülbelül hatodrésze érintkezik a kerámia felületével, mivel a hat irányból csak egy irány van kapcsolatban a kerámiával. Ebből kifolyólag az oxidion erőtere hatásának az atom 1/6-a van kitéve, azaz a modellben a gázhalmazállapotú fématomra vonatkozó polarizálhatósági térfogat 1/6-át kell figyelembe venni:

$$\alpha_{\text{fémolvadék atomja}} = \frac{1}{6} \cdot \alpha_{\text{gázhalmazállapotú fématom}} \quad (46)$$

Ez az elképzelés jó összhangban van a felületi feszültség és a párolgási entalpia között félempirikusan meghatározott (32) összefüggéssel, amely szerint a fémolvadékok felületi feszültsége arányos a párolgási entalpiaváltozás 18 %-ával, azaz kb. 1/6-ával.

Megjegyzem, hogy a (43) egyenlettel Naidich által becsült polarizálhatósági térfogatok kb. 60 %-kal nagyobbak, mint a (46) egyenlettel meghatározott értékek (7. táblázat).

3.2.2.4. Az oxidion polarizálhatósági térfogata oxidkerámiákban

A Clausius-Mossotti egyenlet szerint a polarizálhatóság (vagy újabb nevén a polarizálhatósági térfogat) a moláris refrakcióból (R_m) a következő képlettel számítható [97]:

$$\alpha = \frac{3 \cdot R_m}{4 \cdot \pi \cdot N_{Av}} \quad (47)$$

ahol R_m a kísérleti törésmutató (n) értékekből számítható:

$$R_m = V_m \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (48)$$

Ionos vegyületfázisokra a moláris refrakció elvileg szétválasztható a kation és az anion által okozott tagokra. Az oxidionra $7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [97] és $4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [98] értékeket találtam az irodalomban. A (47) egyenletbe helyettesítve ezeket az oxidion polarizálhatóságára $1,6 \cdot 10^{-30} - 2,8 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ értéket nyerünk, amely jelentősen különbözik a Naidich által használt $3,88 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ értéktől [73].

Az oxidkerámiák moláris térfogata és törésmutatója ismert [94,96], innen a (47,48) egyenletek felhasználásával az oxidvegyület polarizálhatósága számítható. Az M_xO_y oxidkerámia polarizálhatósága additíven számolható:

$$\alpha_{\text{oxid}} = x \cdot \alpha_{M^{+}} + y \cdot \alpha_{O^{2-}} \quad (49)$$

A fémionok és az oxidion közelítően érvényes relatív polarizálhatóságának aránya ismert [99], ezt az értéket β -val jelölöm. Ekkor az oxidkerámiában lévő oxidion polarizálhatósága a (47-49) egyenletek figyelembevételével a következő képletből számítható:

$$\alpha_{O^{2-}} = \frac{3 \cdot V_{m,\text{oxid}}}{4 \cdot \pi \cdot N_{Av}} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{x \cdot \beta + y} \quad (50)$$

A különböző oxidkerámiákban érvényes oxidion polarizálhatóságokat a 8. táblázatban foglaltam össze. Mint látható, az összes oxidkerámiára az oxidion polarizálhatósági értékére a fent megbecsült $1,6 \cdot 10^{-30}$ - $2,8 \cdot 10^{-30}$ m³ intervallumhoz közeli értékeket nyertünk. A későbbi számításokban tehát az oxidion polarizálhatóságát a 10. táblázat alapján javasolom használni. A 10. táblázatból látszik az is, hogy a teljes intervallum szignifikánsan alatta van a Naidich által használt $3,88 \cdot 10^{-30}$ m³ értéknek [73].

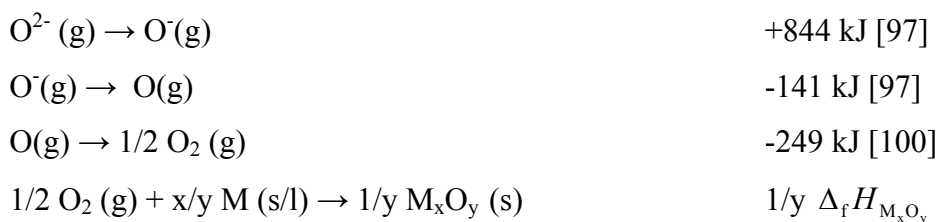
10. táblázat

Az oxidion polarizálhatóságának számítása az (50) egyenlettel

Kerámia	V_m [96], 10^{-6} m ³ /mol	n [94,96]	β [99]	$\alpha_{O^{2-}}$, 10^{-30} m ³
Al ₂ O ₃	25,7	1,76	0,021	1,38
SiO ₂	22,7	1,54	0,014	1,40
BeO	4,95	1,73	0,0090	0,78
MgO	11,04	1,737	0,039	1,69
CaO	16,65	1,837	0,18	2,47
Sc ₂ O ₃	35,71	1,99	0,12	2,17
TiO ₂	18,84	2,91	0,087	2,55

3.2.2.5. Az oxidion ionizációs potenciálja oxidkerámiákban

Az O⁻-ion elektronnaffinitása -844 kJ/mol [97]. Eszerint az O²⁻-ion ionizációs potenciálja +844 kJ/mol = $14,0 \cdot 10^{-19}$ J/ion. Ez az érték azonban a gáz halmazállapotú, kémiailag nem kötött O²⁻-ionra vonatkozik. Ezt az értéket a következő lépéseken keresztül lehet a gázhalmazállapotú ionból az oxidkerámiában kötött ionra átszámolni:



A teljes folyamat összegzése után:



Az oxidkerámiában kötött O²⁻-ion ionizációs potenciálja ezzel az energiataggal lesz nagyobb, mint a gáz halmazállapotú O²⁻-ion ionizációs potenciálja, azaz:

$$I_{O^{2-}} = 1298 + \frac{1}{y} \Delta_f H_{M_xO_y} \text{ (kJ/mol)} \quad (51)$$

A 11. táblázatban az (51) egyenlettel számolt ionizációs potenciál értékeket gyűjtöttem össze néhány oxidra. Az adatok szignifikánsan különböznek a Naidich által használt értéktől ($88 \cdot 10^{-19}$ J/ion).

11. táblázat

Az oxidion ionizációs potenciáljának számítása az (51) egyenlettel

Kerámia	$\Delta_f H_{M_xO_y}$ [100], kJ/mol	$I_{O^{2-}}$, kJ/mol	$I_{O^{2-}}$, 10^{-19} J/ion
Al ₂ O ₃	-1,676	739	12,3
SiO ₂	-911	843	14,0
BeO	-608	690	11,5
MgO	-601	697	11,6
CaO	-635	663	11,0
FeO	-272	1026	17,0

3.2.2.6. A 3.2.2. fejezet összegzése

Végeredményben a (42) egyenlet helyett a következő összefüggést használhatjuk:

$$W_{d-d} = \frac{3}{4} \cdot \sqrt{c_{Me} \cdot c_O} \cdot \frac{\frac{1}{6} \cdot \alpha_{Me} \cdot \alpha_{oxid}}{(R_{Me} + R_O)^6} \cdot \frac{I_{Me} \cdot \left(1298 + \frac{1}{y} \Delta_f H_{M_xO_y}\right)}{I_{Me} + \left(1298 + \frac{1}{y} \Delta_f H_{M_xO_y}\right)} \quad (52)$$

Az (52) egyenlettel számolva az adhéziós energiát, körülbelül egy nagyságrenddel kisebb értékét kapunk, mint a kísérleti értékek (12. táblázat), vagy mint a Naidich által számolt értékek.

12. táblázat

Kísérleti és számolt adhéziós energia értékek Al₂O₃ kerámián

fém	$W_{kísérleti}$, J/m ²	W_{d-d} , J/m ²
Cu	$0,49 \pm 0,10$	0,0426
Ga	$0,38 \pm 0,05$	0,0292
Ge	$0,39 \pm 0,05$	0,0224
Sn	$0,17 \pm 0,03$	0,0106
Pb	$0,12 \pm 0,03$	0,0075
Sb	$0,23 \pm 0,03$	0,0153
Bi	$0,056 \pm 0,020$	0,0072
Ag	$0,32 \pm 0,07$	0,0259
átlag	$0,27 \pm 0,22$	$0,020 \pm 0,024$

Mint látható, a London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló termodinamikai modell, azaz az indukált dipólusok kölcsönhatásából számolható adhéziós energia nem elégséges magyarázat arra, hogy a nem reaktív oxidkerámia/fémolvadék rendszerekben átlagosan $0,27 \pm 0,22 \text{ J/m}^2$ adhéziós energiát mérünk. Az ellentmondás abból is látszik, hogy [97] szerint a London-féle kölcsönhatásból tipikusan 2 kJ/mol kölcsönhatási energia származik, amit elosztva a fémek tipikus (átlagos) moláris felületével ($60000 \text{ m}^2/\text{mol}$), $0,03 \text{ J/m}^2$ adhéziós energiát kapunk, ami szintén 1 nagyságrenddel kisebb a kívánt értéknél (13. táblázat).

13. táblázat

Multipólus kölcsönhatások tipikus energiái

kölcsönhatás típusa	tipikus kölcsönhatási energia, kJ/mol, [97]	adhéziós energia, J/m ²
ion-ion	250	4,2
ion-dipólus	15	0,25
dipólus-dipólus	0,3-2	0,005-0,03
London-féle (diszperziós)	2	0,03

Mint látjuk, a korrigált London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modellel a valóságnak nagyságrendileg megfelelő értékeket számolhatunk (12. táblázat). Azonban ez a modell csak olyan rendszerekben érvényes, ahol valóban csak London-féle erők lépnek fel (pl. kovalens kötésű kerámiák és nemreaktív fémolvadékok között). Az oxidkerámia / fémolvadék rendszerekben a határfelület kerámia felőli oldalán O^{2-} -ionok vannak, amelyek elektromos erőteret hoznak létre, dipólust indukálva a fémolvadékban lévő fématomokban. Tehát az ion-indukált dipólus kölcsönhatás az, amellyel megbecsülhető az adhéziós energia nem reaktív fémolvadékok és oxidkerámiák között.

Az ion-dipólus kölcsönhatásból tipikusan 15 kJ/mol kölcsönhatási energia származik [97], amit elosztva a tipikus moláris felülettel, $0,25 \text{ J/m}^2$ adhéziós energiát kapunk (13. táblázat), ami megfelel a nem reaktív oxidkerámia / fémolvadék rendszerekben átlagosan mért adhéziós energiának. Ezért a következő fejezetben részletesen kidolgozom ezt az elméletet.

3.2.3. Az ion-indukált dipólus modell oxidkerámia / fémolvadék rendszerekre

Nem reaktív oxidkerámia / fémolvadék rendszerekben a határfelület kerámia felőli oldalán O^{2-} -ionok vannak. Állandó dipólusok a fémolvadék felőli oldalon nincsenek, hiszen a fémolvadék határfelületi atomjai torzultak, de az atommag és az elektronburok súlypontjai

egybeesnek. Az O^{2-} -ionok azonban elektromos erőteret hoznak létre, ami dipólust indukál az α polarizálhatósággal jellemezhető fématomban.

Az oxidkerámiában lévő egy O^{2-} -ion erőtere (ε_1) [97]:

$$\varepsilon_1 = \frac{2 \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_o \cdot (R_{Me} + R_o)^2} \quad (53)$$

ahol e – az elektron töltése ($1,60 \cdot 10^{-19}$ C/elektron)

ε_o – a vákuum permittivitása ($8,8 \cdot 10^{-12}$ C²/Jm)

Az oxidkerámiában lévő O^{2-} -ionok erőtere (ε):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \cdot \frac{a}{3} \quad (54)$$

ahol: a - Madelung állandó

Az (54) egyenletben szereplő a Madelung állandó azt veszi figyelembe, hogy az ionrácsban egy ion több ionnal van kapcsolatban és ezek hatása együttesen érvényesül [101]. Itt ugyanezt az elvet kell alkalmazni, azzal a különbséggel, hogy egy fématomra több pozitív és negatív töltésű ion is hat. A modellben csak a Madelung állandó harmadával kell számolnunk, mivel az állandó egy térbeli ionrácsra vonatkozik és mi csak a felületen elhelyezkedő ionokat vesszük figyelembe. A különböző oxidkerámiákban érvényes, egy ionra vonatkozó Madelung állandókat a 14. táblázatban foglaltam össze.

14. táblázat

Oxidkerámiákban érvényes egy ionra vonatkozó Madelung állandók [101]

Kerámia	Madelung állandó (a)
Al₂O₃	1,67
SiO₂	1,64
BeO	1,75
MgO	1,75
CaO	1,75
TiO₂	1,60

Az α polarizálhatósággal jellemezhető olvadékbeli fématom az oxidion ε erőterének hatására a következő dipólusmomentummal fog rendelkezni [97]:

$$\mu = 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_o \cdot \alpha_{Me} \cdot \varepsilon \quad (55)$$

Az ion-dipólus (vonzási) kölcsönhatási energia pedig a következő képlettel írható le [97]:

$$U = \frac{a}{3} \cdot \frac{2 \cdot e \cdot \mu}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot (R_{Me} + R_O)^2} \quad (56)$$

Behelyettesítve az (53-55) egyenleteket az (56) egyenletbe:

$$U = \left(\frac{a}{3}\right)^2 \cdot \frac{4 \cdot e^2 \cdot \alpha_{Me}}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot (R_{Me} + R_O)^4} \quad (57)$$

Ahhoz, hogy az (57) egyenlettel meghatározott kölcsönhatási energiából adhéziós energiát kapjunk, a kifejezést:

- meg kell szorozni az egységnyi felületen lévő párok számával - (45) egyenlet,
- a gázhalmazállapotú fématomra vonatkozó polarizálhatósági térfogatot el kell osztani hattal, hogy a fémolvadékok polarizálhatósági térfogatát kapjuk,
- figyelembe kell venni a tasztási tagot is, ami miatt kb. a felére kell csökkenteni az effektív vonzási energia értékét.

Végeredményben az adhéziós energiát a következő kifejezéssel becsülhetjük:

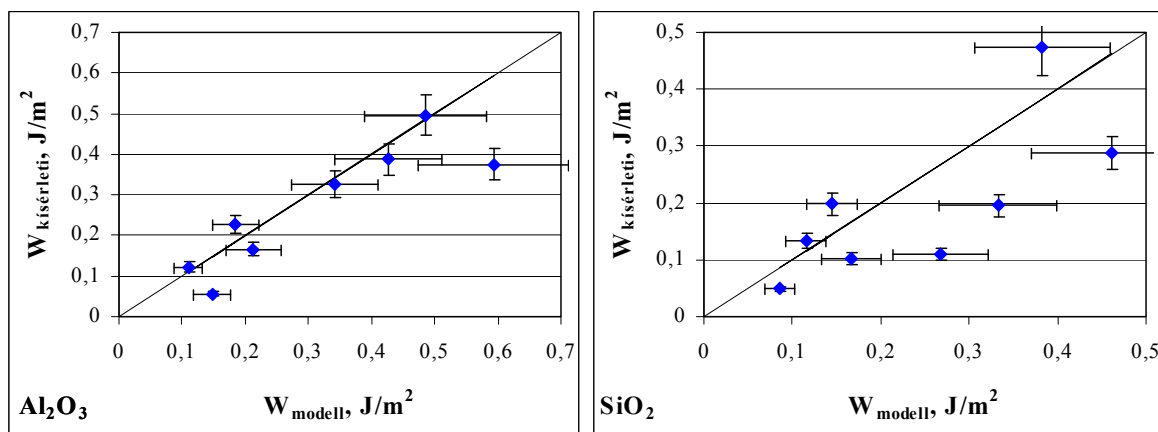
$$W_{i-d} = W_{d-d} + 7,14 \cdot 10^{-29} \cdot \sqrt{c_{Me} \cdot c_O} \cdot \left(\frac{a}{3}\right)^2 \frac{\alpha_{Me}}{(R_{Me} + R_O)^4} \quad (58)$$

Az (58) egyenlettel számolt adhéziós energia nagyságrendileg megfelel a kísérleti értékeknek, illetve megfelel a kísérleti eredményeknek az is, hogy a SiO₂ kerámián alacsonyabb az adhéziós energia, mint az Al₂O₃ kerámián (15. táblázat, 23. ábra).

15. táblázat

A kísérleti és az ion-indukált dipólus modellel számolt adhéziós energia értékek

fém	Al ₂ O ₃		SiO ₂	
	$W_{kísérleti}, J/m^2$	$W_{i-d}, J/m^2$	$W_{kísérleti}, J/m^2$	$W_{i-d}, J/m^2$
Cu	0,49 ± 0,10	0,486	0,47 ± 0,10	0,383
Ga	0,38 ± 0,05	0,593	0,29 ± 0,05	0,462
Ge	0,39 ± 0,05	0,426	0,20 ± 0,04	0,333
Sn	0,17 ± 0,03	0,213	0,10 ± 0,03	0,166
Pb	0,12 ± 0,03	0,110	0,048 ± 0,020	0,086
Sb	0,23 ± 0,03	0,184	0,20 ± 0,03	0,145
Bi	0,057 ± 0,020	0,148	0,14 ± 0,02	0,115
Ag	0,32 ± 0,07	0,341	0,11 ± 0,04	0,268



23. ábra

Az ion-indukált dipólus modellel számolt adhéziós energiák Al_2O_3 és SiO_2 kerámián

Végeredményben a oxidkerámia / nemreaktív fémolvadék rendszerekre bebizonyítottam, hogy a Naidich által javasolt indukált dipólus - indukált dipólus kölcsönhatás, azaz a London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modell egy nagyságrenddel kisebb eredményt ad az adhéziós energiára, mint a kísérleti értékek, és e helyett az ion – indukált dipólus kölcsönhatás az, amellyel az adhéziós energiát helyesen becsülhetjük.

3.2.4. A London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modell alkalmazása Si_3N_4 / fémolvadék rendszerben

A 3.1 fejezetben bemutatott mérési eredményeim szerint a szilícium-nitrid kerámián mért adhéziós energiák egy nagyságrenddel kisebbek, mint az oxidkerámiákon mérték. Ebből kifolyólag a London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modell kovalens kötésű kerámia / nemreaktív fémolvadék rendszerekben alkalmas lehet az adhéziós energia leírására. Figyelembe véve a lapka mindkét alkotóját (oxidkerámiák esetében csak a nagy méretű oxidionokat vettük figyelembe) az (52) összefüggés alapján az adhéziós energia a következőképpen számítható:

$$W_{d-d} = \frac{1}{48} \cdot \left[\sqrt{c_{Me} \cdot c_{Si}} \cdot \frac{\alpha_{Me} \cdot \alpha_{Si}}{(R_{Me} + R_{Si})^6} \cdot \frac{I_{Me} \cdot I_{Si}}{I_{Me} + I_{Si}} + \sqrt{c_{Me} \cdot c_N} \cdot \frac{\alpha_{Me} \cdot \alpha_N}{(R_{Me} + R_N)^6} \cdot \frac{I_{Me} \cdot I_N}{I_{Me} + I_N} \right] \quad (52.a)$$

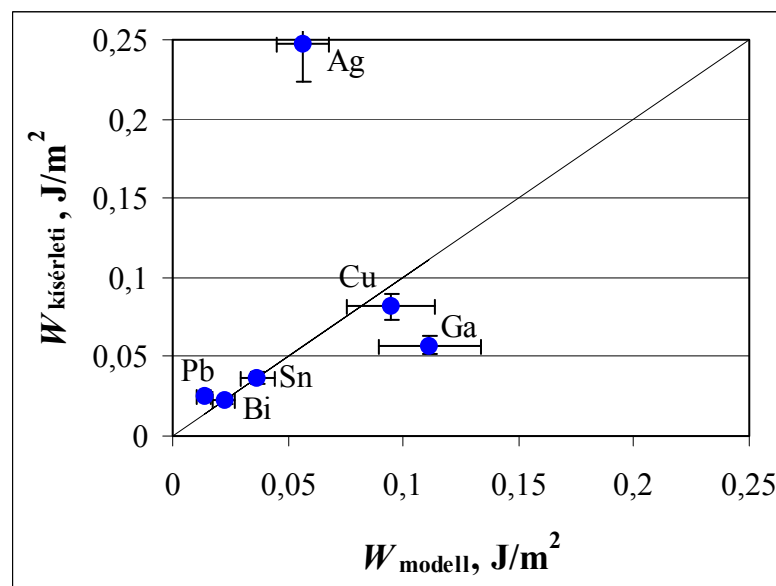
Az (52.a) összefüggésben szereplő $\frac{1}{48}$ -as konstans tartalmazza az $\frac{1}{2}$ -es taszítási tagot és a (46) összefüggésben szereplő $\frac{1}{6}$ szorzót. A (3) kifejezés alkalmazásával számítottam a kerámiában lévő szilícium ($c_{\text{Si}} = 4,03 \cdot 10^{19}$ db/m²) és nitrogén ($c_{\text{N}} = 1,48 \cdot 10^{19}$ db/m²) felületi atomkoncentrációját. A polarizálhatósági térfogatokat ($\alpha_{\text{Si}} = 5,38 \cdot 10^{-30}$ m³, $\alpha_{\text{N}} = 1,10 \cdot 10^{-30}$ m³) és az ionizációs energiákat ($I_{\text{Si}} = 1,31 \cdot 10^{-18}$ J/db, $I_{\text{N}} = 2,34 \cdot 10^{-18}$ J/db) a [94] irodalomból vettem. A 16. táblázatban összefoglaltam a számítások részeredményeit.

16. táblázat

A kísérleti és az ion-indukált dipólus modellel számolt adhéziós energia értékek

fém	$W_{\text{kísérleti}}, \text{J/m}^2$	$W_{\text{Si}}, \text{J/m}^2$	$W_{\text{N}}, \text{J/m}^2$	$W_{\text{d-d}} (W_{\text{Si}}+W_{\text{N}}) \text{J/m}^2$
Cu	$0,082 \pm 0,026$	0,061	0,034	0,095
Ga	$0,057 \pm 0,016$	0,072	0,040	0,112
Sn	$0,036 \pm 0,011$	0,024	0,012	0,037
Pb	$0,025 \pm 0,008$	0,009	0,004	0,013
Bi	$0,023 \pm 0,007$	0,015	0,007	0,022
Ag	$0,248 \pm 0,034$	0,038	0,019	0,056

A 24. ábrán látható, hogy az ezüst kivételével az általam vizsgált rendszerekre a modell viszonylag jól működik az olvadásponthoz közeli adhéziós energiákkal számolva. Az ezüst esetében, ahol már az olvadásponton is lehetőség van az adhéziós energia kémiai tagjának megjelenésére, a modell nem alkalmazható.



24. ábra

A London-féle (diszperziós) kölcsönhatáson alapuló modellel számolt adhéziós energiák Si_3N_4 kerámián

4. Határfelületi energiák vizsgálata az öntészeti technológiákban

A határfelületi jelenségek meghatározó szerepet játszanak fém- és kompozitöntészeti folyamatok irányításában és a struktúra kialakításában. A munkám során e jelenségek jobb megértését tűztem ki célul és a fémöntvények felületi minősége, illetve az öntött kompozitok tulajdonságainak javítása céljából a következő három témakörrel foglalkoztam részletesebben:

- acél folyamatos öntésének vizsgálata határfelületi szempontból;
- határfelületi reakciók vizsgálata nikkel alapú szuperötvözet irányított kristályosítása során;
- határfelületi energiák vizsgálata volfrám-karbid / réz-ón rendszerekben a kompozitgyártás szempontjából.

4.1. Acél folyamatos öntésének vizsgálata határfelületi szempontból

Az acélok folyamatos öntésének műszaki és gazdasági jelentősége közismert. Nagy probléma azonban, hogy öntéskor a megszilárdult acél felületén a mozgás irányára merőleges oszcillációs redők, azaz felületi hibák alakulnak ki. Ezek csökkentésére a gyakorlatban különböző kenőanyagokat (leggyakrabban öntőporokat) használnak. A felületi hibák morfológiája (az oszcillációs redők gyakorisága, mélysége, iránya) bonyolult függvénye a szilárd acél - olvadt acél - olvadt öntőpor - kristályosító fal határfelületek oszcillációjának, melyet a kristályosító mozgása idéz elő. A technológiai paramétereken kívül a felületi hibák nagyságára szignifikáns hatása van az acél és az öntőpor olvadáspontjának, az olvadást kísérő entalpiaváltozásának, a hőkapacitásának, a hővezetésének, a viszkozitásának és a határfelület jellemzőinek. Vitatott, hogy az acél folyamatos öntésekor az acélkéreg kristályosodása hol kezdődik el pontosan: az acélfürdő felszínénél vagy valamilyen mélységben alatta. Céлом e kérdés megválaszolása, az öntőporok hatásmechanizmusának jobb megértése, illetve a határfelületi jellemzők minél teljesebb meghatározása a DUNAFERR Acélművek Kft-ből származó minták segítségével.

4.1.1. Az öntőporok szerepe

Folyamatos öntéskor a folyékony acél kristályosítása egy vízzel hűtött, általában réz alapú ötvözetből készült, meghatározott paraméterekkel mozgatott kristályosítóban történik, mely függőleges fallal veszi körül az acéolvadékot, illetve az alatta részben megdermedt szilárd acélt. Különböző kenőanyagokat használnak azért, hogy megakadályozzák az

acéolvadék hozzátapadását a kokilla falához és a szilárduló kéreg felszakadását. A kenőanyag milyenségének kiemelkedő jelentősége van az öntött szál felületének minősége szempontjából.

A kristályosító fala és a szilárduló kéreg közötti súrlódás csökkentésére paraffint, repceolajat vagy öntőport alkalmaznak. Az olajok kizárólagos kenőhatásával szemben az öntőpor több funkciót is képes betölteni [102,103]:

- védi az olvadt acél felületét az oxidációtól,
- hőszigetelő réteget alkot az acéolvadék felszínén,
- a nemfemes zárványokat határfelületi okokból (lásd 2.2.2. fejezet) az acéolvadékból a salakolvadékba viszi át,
- a dermedő acélszál és a kristályosító között kenőfilmet képez,
- szabályozza a hőáramot az öntött szál és a kristályosító fala között,
- biztosítja az öntött szál folyamatos lehűlését és megdermedését.

Az öntőporok főleg fém-oxidokból állnak, a leggyakoribb öntőporalkotók a következők: SiO_2 , CaO , B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaF_2 , C.

Öntés közben az acélsugár oxidációjából, az öntőszerelvények tűzálló anyagából és a felszálló dezoxidációs termékekből vékony hártvány és vastagabb salakfoltok jelennek meg az acél felszínén. Ha ezek a kristályosító falához úsznak, akkor könnyen befordulnak és a dermedő szál felületére tapadnak. Az ilyen salakfoltok hőátadási rendellenességet, majd kristályosodási egyenlőtlenséget és felületi hibát okoznak. Az acélfürdő felszínére folyamatosan adagolt kis olvadáspontú öntőpor az acélfürdő hőjének hatására megolvad és olvadékfázisba viszi ezeket a felúszó nemfemes zárványokat. A kristályosító fala és a szilárduló kéreg között az öntőpor egy vékony réteget hoz létre, mely lassítja a kristályosító felső részének hőelvonását, ugyanakkor növeli a kristályosító alsó részének átadott hőmennyiséget. A két hatás eredőjeként a kristályosítóban leadott hőteljesítmény nagyobb lesz, mint az öntőpor nélküli öntéskor. Ennek eredményeként a húzás sebessége növelhető, ami fontos gazdasági szempont. A kialakuló olvadt öntőpor-réteg megakadályozza azt is, hogy az acélszál és a kristályosító fal közötti súrlódás túlzottan erős legyen, ezáltal a kialakult acélkéreg felszakadjon [104].

Ha az olvadt öntőpor a kristályosító fala és az acél között a kristályosító teljes határfelületén folyékony halmazállapotú lenne, kis viszkozitású filmet alkotna, és a kristályosodás valójában az olvadt öntőpor határfelületén menne végbe, az acél felülete valószínűleg hibamentesebb lenne. A kristályosító falának felületi hőmérsékletéről ugyan nincs pontos kép, de a vízűtésnek köszönhetően feltételezhetően az $500\text{ }^\circ\text{C}$ -nál kisebb. Az öntőporok kb. $1100\text{ }^\circ\text{C}$ körüli olvadásponttal rendelkeznek, így valójában egy megszilárdult

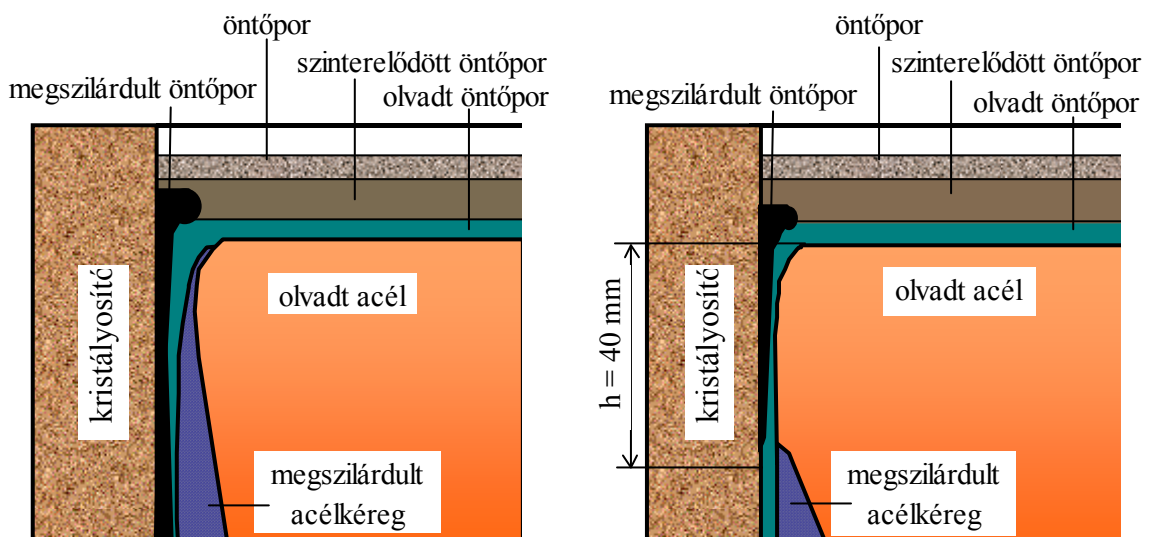
öntőporréteg-peremet kell elképzelnünk, mellette a megszilárdult acélkéreggel, melyek közé az oszcillációs mozgásnak köszönhetően folyékony öntőpor, vagy esetleg folyékony acél préselődik minden egyes periódusban. Az ily módon a kristályosító fala és a szilárd acélkéreg közé jutó anyag minősége és mennyisége bonyolult függvénye az acél és az öntőpor fizikai kémiai tulajdonságainak és a technológiai paramétereknek.

A felületi hibák milyenségét jelentősen befolyásolja, hogy öntéskor az olvadt öntőpor hogyan szűrődik be a kristályosító fala és a szilárduló kéreg közé. Megfelelő beszűrődés esetén kielégítőek lesznek a kenési és a hőátadási folyamatok, ellenkező esetben felületi hibák, száltrepedések alakulhatnak ki.

4.1.2. A szilárd acélkéreg felső peremének távolsága az acéolvadék felszínétől folyamatos öntéskor

Az irodalomban vitatott, hogy az acél folyamatos öntésekor az acélkéreg kristályosodása hol kezdődik el pontosan: az acélfürdő felszínénél vagy valamilyen mélységben alatta. A 25. ábrán kétféle elképzelés látható egymás mellett. A klasszikus elgondolás (25.a. ábra) szerint [104-106] a kristályosító fal teljes felületén a falhoz egy szilárd öntőpor-réteg tapad és a szilárd acélkéreg már közvetlenül az acélfürdő felszínénél kialakul.

Laraudogoitia és szerzőtársai [107] szerint viszont az acélfürdő felszíne és az acélkéreg kristályosodásának kezdete között egy acéolvadék zóna található, melynek hossza megegyezik a kristályosító falára dermedt szilárd öntőpor-kéreg magasságával (25.b. ábra).



a. klasszikus elképzelés [104-106]

b. [107] szerinti elképzelés

25. ábra

Az acélkéreg kristályosodásának kezdete az acél folyamatos öntésekor

Annak eldöntéséhez, hogy az *a.* vagy a *b.* verzió helyes-e, ismernünk kell a kristályosító falán kilépő hőáramsűrűség nagyságát (*q*). A hűtött kristályosítón keresztül a valós hőáramsűrűség nagyságrendjét a következő kifejezés segítségével lehet megbecsülni:

$$q = c_p \cdot \rho_{\text{víz}} \cdot \frac{v \cdot \Delta T}{K \cdot H} \quad (59)$$

ahol:

q - hőáramsűrűség (J/m²·s)

c_p - a hűtővíz hőkapacitása (≈ 4200 J/kg·K)

ρ_{víz} - a hűtővíz sűrűsége (≈ 1000 kg/m³)

v - a hűtővíz áramlási sebessége a kristályosítóban (0,05 - 0,12 m³/s)

ΔT - a kristályosítóból kilépő és az abba belépő víz hőmérsékletkülönbsége (≈ 3 K)

K - a kristályosító belső kerülete (2,2 - 3,5 m)

H - a kristályosító magassága (≈ 0,7 m)

A feltüntetett értékekkel számolva (Dunaferr adatok) a hőáramsűrűség értékére maximum 1,0·10⁶ J/m²·s adódik. A valóságban a hőáramsűrűség változik a kristályosító magassága mentén is, de ez az érték nagyságrendileg nem változik.

A kristályosító falához egy szilárd öntőpor-réteg tapad és létezik egy szilárd öntőpor / olvadt öntőpor határfelület, melynek hőmérséklete megegyezik az öntőpor olvadáspontjával (*T_m^{öntőpor}*), illetve létezik egy olvadt öntőpor / acél határfelület is. A kérdés az, hogy ennek a határfelületnek mekkora a hőmérséklete. Amennyiben az meghaladja az acél likvidusz hőmérsékletét (*T_m^{acél}*), akkor szilárd acélkéreg nem alakul ki közvetlenül az acéolvadék felszíne alatt, azaz a 25.b ábrán látható elképzelés a helyes. Az olvadt öntőpor / olvadt acél határfelület hőmérsékletét az alábbi egyenlet segítségével becsülhetjük:

$$T_{\text{aö}} = T_{\text{m}}^{\text{öntőpor}} + \frac{q \cdot d}{\lambda} \quad (60)$$

ahol:

λ - az olvadt öntőpor hővezetési tényezője (J/m·s·K)

T_{aö} - olvadt acél / olvadt öntőpor határfelület hőmérséklete (K)

d - az acél és a szilárd öntőpor függőleges síkok közötti olvadt öntőporréteg vastagsága (m)

Az olvadt öntőporréteg vastagságát a következőekben bemutatott határfelületi modellel becsülhetjük meg, melyhez az acélfürdő felszíne alatt h mélységben az olvadt öntőpor / acéolvadék határfelületére ható alábbi nyomásokat vesszük figyelembe:

- ferrosztatikai nyomás (p_G), mely próbálja kiszorítani az olvadt öntőport az olvadt acél és a szilárd öntőpor közötti résből:

$$p_G = h \cdot g \cdot (\rho_{\text{acél}} - \rho_{\text{öntőpor}}) \quad (61)$$

ahol:

ρ - sűrűség (kg/m^3)

g - gravitációs állandó ($9,81 \text{ m/s}^2$)

- határfelületi nyomás (p_σ) a (25) egyenlet alapján, amely az olvadt öntőport a résben tartja:

$$p = 2 \cdot \Delta\sigma \cdot \frac{d_a^2}{d^3} \quad (62)$$

ahol:

d_a - az öntőporolvadékban lévő átlagos részecskeméret (m)

$\Delta\sigma = 2\sigma_{\text{ső-la}} - \sigma_{\text{ső-lő}} - \sigma_{\text{lő-la}}$ (lásd (19.c) egyenletet)

$\sigma_{\text{ső-la}}$ - szilárd öntőpor / acéolvadék közötti határfelületi energia (J/m^2)

$\sigma_{\text{ső-lő}}$ - szilárd öntőpor / folyékony öntőpor közötti határfelületi energia (J/m^2)

$\sigma_{\text{lő-la}}$ - folyékony öntőpor / acéolvadék közötti határfelületi energia (J/m^2)

Mivel a szilárd öntőpor / acéolvadék és a folyékony öntőpor / acéolvadék közötti határfelületi energiák értékei nagyon közel esnek egymáshoz és a szilárd öntőpor / folyékony öntőpor közötti határfelületi energia ennél sokkal kisebb érték, így közelítőleg igaz a következő egyenlet:

$$\Delta\sigma \cong \sigma_{\text{lő-la}} \quad (63)$$

Az acéolvadék / folyékony öntőpor határfelület akkor lesz egyensúlyban, ha a (61), illetve (62) egyenletekkel leírt nyomásokból származó erők kiegyenlítik egymást. Innen kifejezhető a folyékony öntőpor egyensúlyi vastagsága:

$$d = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot \sigma_{\text{lő-la}} \cdot a^2}{h \cdot g \cdot (\rho_{\text{acél}} - \rho_{\text{öntőpor}})}} \quad (64)$$

A számításokhoz a következő adatokat használtam [94,108]:

$$\sigma_{\text{ö-la}} \cong 1,2 \text{ J/m}^2$$

$$a \cong 10^{-9} \text{ m}$$

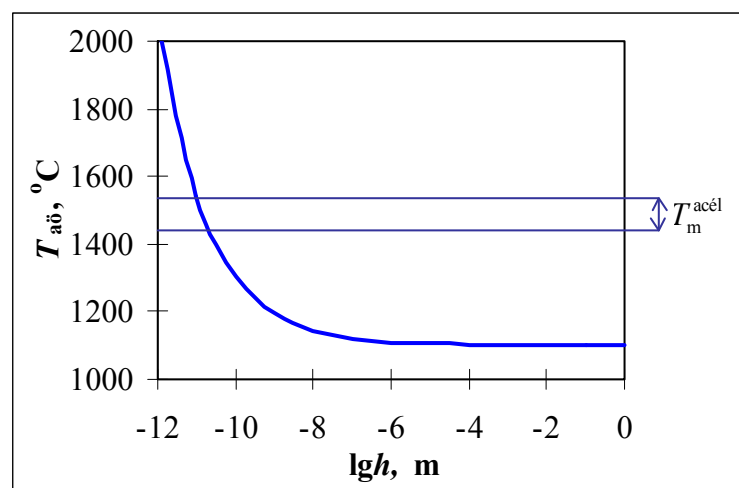
$$\rho_{\text{acél}} = 7000 \text{ kg/m}^3$$

$$T_{\text{m}}^{\text{acél}} - T_{\text{m}}^{\text{öntőpor}} \cong 400\text{K}$$

$$\rho_{\text{öntőpor}} = 2600 \text{ kg/m}^3$$

$$\lambda \cong 0,4 \text{ J/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$$

Mindezek alapján ábrázolhatjuk a (60) egyenlettel számított hőmérsékletet az acélfürdő felszínétől mért távolsága (h) függvényében (26. ábra). A 26. ábrán látható diagramból leolvasható, hogy $10^6 \text{ J/m}^2\cdot\text{s}$ nagyságrendű hőáramsűrűség esetén az acél már kb. 10^{-11} m -rel az acélfürdő felszíne alatt elkezd befagyni. Ez az adat természetesen értelmetlen, mert az atomok átmérője 10^{-10} nagyságrendű, azaz a 25.b ábrán feltüntetett helyzet kialakulása elképzelhetetlen. Ebből arra következtethetünk, hogy a szilárd acélkéreg már az acélfürdő legtetejétől elválasztja egymástól a acéolvadékot és a folyékony öntőport, tehát a 25.a ábrán látható klasszikus modell a valós.



26. ábra

*Az olvadt öntőpor / olvadt acél határfelület hőmérsékletének változása
az acélfürdő felszínétől vett mélység függvényében*

4.1.3. Határfelületi viszonyok az acél folyamatos öntésekor

Mint az előző fejezetből is látható, az acél és a kristályosító között csak egy nagyon vékony folyékony öntőpor-réteg tud kialakulni, tehát az acél folyamatos öntése során az öntőpor hatásmechanizmusát nagymértékben befolyásolják a kristályosító fala - acél - öntőpor - gáz 4 fázisú rendszerben kialakuló határfelületi viszonyok, melyek vizsgálatával közelebb kerülhetünk az öntőpor viselkedésének megértéséhez. A határfelületi viszonyok általunk mért,

illetve számított fizikai mérőszámai a nedvesítési viszonyokat jellemző peremszög, a felületi feszültség és az adhéziós energia. A határfelületi jellemzők betűjelei indexében a fázisokat jelző rövidítések: k = kristályosító fala, ö = olvadt öntőpor, g = gázatmoszféra, a = acél.

4.1.3.1. A kísérleti módszer, a vizsgált anyagok, a kísérleti eredmények és értelmezésük

A peremszögek meghatározása az első fejezetben ismertetett berendezéssel történt. A kísérletek során a Dunaújvárosból származó 9 különféle acélt, 3 féle öntőport és a kristályosító falából származó mintát használtam (17. táblázat).

17. táblázat

A kísérletekhez felhasznált anyagok jellemzői

Acél mintaszáma	Szabványszám	Minőség	
85658	MSZ EN 1013	Fe P03	
61701	ASTM A 568	SAE 1006	
61714	DIN 17100-80	St 37-2	
61649	DIN 17100-80	USt 37-2	
61652	BS 4360-86	43 A	
61516	DIN 17100-80	St 52-3	
62260	MSZ 6280-82	52 D	
DL02		dinamóacél	
X65		V-mal mikroötvözött	
fizikai és kémiai tulajdonságok	öntőporminta		
	D7 M	M3 AT	CA-84
összetétel, %			
összes szén	9-12	5,7	9,5-10,5
szabad szén	6,5-8,5	3,5	8,5-9,5
SiO ₂	32-35	32,06	31,5-35,5
Fe ₂ O ₃	0,5-1,5	1,7	2,5-4
Al ₂ O ₃	6-8	4,9	8-10
CaO	30-32	29	
MgO	0-1	10,27	
Na ₂ O+K ₂ O	4-6	2,89	4-6
F	3-5	8,91	5,5-6,5
MnO	0	0	<0,1
S	0,3	0,1	
H ₂ O (600 °C)	<0,8	0,19	<0,8
CaO/SiO ₂	0,93±0,05	0,9	
CaO/MgO			29-33
sűrűség, kg/dm ³	0,8±0,05	0,84	0,8-0,9
olvadási tartományok, °C			
lágypont	1100-1120	1045	1140
olvadáspont	1150-1180	1095	1180
folyáspont	1190-1210	1125	1210
Viszkozitás, P			
1200 °C	17		15,8
1300 °C	7,7	1,14	7
1400 °C	3,9		3,4
1500 °C	2,1		1,8

A peremszög meghatározására szolgáló berendezésben nincs lehetőség hőmérséklet gradienssel rendelkező térben mérni, így a következő kísérleteket végeztem el:

1. a szilárd acélon öntőport olvasztottam meg ($\Theta_{aög}$) 99,999 %-os argon atmoszférában
2. a kristályosító falának anyagát acélon olvasztottam meg (Θ_{akg}) vákuumban (10^{-8} bar)
3. a kristályosító falának anyagát sajtoló öntőporon olvasztottam meg ($\Theta_{ökg}$) vákuumban (10^{-8} bar)
4. a szilárd acélra öntőport helyeztem, erre rétegeztem a kristályosító falának anyagát, majd ezt a „szendvicset” olvasztottam meg ($\Theta_{ökg}$, $\Theta_{kög}$ és $\Theta_{akö}$) vákuumban (10^{-8} bar)

A kísérleti eredmények az alábbiakban foglalhatók össze:

1. Az 1. típusú kísérletek során tapasztalt olvadási körülményeket a 18. táblázatban tüntettem fel. A kísérletek azt mutatták, hogy az összes öntőpor az összes acéllapkát tökéletesen nedvesíti, azaz a szilárd acél és az olvadt öntőpor közötti peremszög értéke 0° . A szétfolyás sebessége bonyolult függvénye a szilárd próbatest felületi érdességének, az olvadék viszkozitásának, az olvadék felületi feszültségének és az olvadék/szilárd adhéziós energiának.

A kísérletek során tapasztaltak analíziséből következtethetünk a határfelületi jellemzőkre:

- az acélpróbák érdessége közel azonos volt, tehát ez gyakorlatilag nem befolyásolta a szétfolyási sebességet;
- a nagyobb viszkozitású öntőporolvadék nagyobb sebességgel folyt szét az acéllapkán, amiből az következik, hogy a szétfolyás sebességét elsősorban nem a viszkozitás, hanem inkább a határfelületi energia-viszonyok határozták meg.

18. táblázat

Az öntőporok olvadási körülményei

öntőpor	olvadási tartományok, °C	viszkozitás	átlagos szétfolyási idő, min	gázfejlődés mennyisége
D7 M	1120 - 1150	nagy	1,5	nagy
M3 AT	1100 - 1160	kicsi	5	közepes
CA-84	1090 - 1160	közepes	4	kicsi

A szétfolyás sebessége annál nagyobb, minél nagyobb a területet elősegítő erő, amely az adhéziós energia és felületi feszültség hányadosával arányos. Tehát kijelenthetjük, hogy az öntőpor-olvadékok között (gyakorlatilag függetlenül az acélminőségtől) a legnagyobb relatív adhéziót a D7M jelű öntőpor biztosítja és fennáll a következő egyenlőtlenség, amely az öntőpormintákat az acélmintáktól függetlenül rangsorolja:

$$\left(\frac{W_{a\ddot{o}}}{\sigma_{\ddot{o}g}} \right)_{D7M} > \left(\frac{W_{a\ddot{o}}}{\sigma_{\ddot{o}g}} \right)_{CA-84} > \left(\frac{W_{a\ddot{o}}}{\sigma_{\ddot{o}g}} \right)_{M3AT} \quad (65)$$

A fenti egyenlőtlenségből, mely azonosan érvényes minden acélfajtára, a (8) Young-Dupré egyenlet felhasználásával a következő egyenlőtlenséghez jutunk:

$$(\sigma_{a\ddot{o}})_{D7M} < (\sigma_{a\ddot{o}})_{CA-84} < (\sigma_{a\ddot{o}})_{M3AT} \quad (66)$$

Végeredményben tehát a vizsgált öntőporok közül a D7M jelű öntőpor és az acél közötti határfelületi feszültség a legkisebb, azaz ez az öntőpor tölti be a legmegfelelőbbben a funkcióját.

2. A 2. típusú kísérletek során a kristályosító falának anyaga 0°-os egyensúlyi peremszöget mutatott az összes acéllapkán azonnal a megolvadása után. A különböző acéllapkákon a kristályosító anyag szétfolyási sebességében mérhető különbség nem volt.

A Young-Dupré egyenletet felhasználva a kristályosító anyaga és az acél közötti adhézios energia értéke nagyobb, mint a kristályosító anyaga felületi feszültségének kétszerese, azaz ha $\sigma_{kg} = 1,35 \text{ J/m}^2$ (a tiszta réz felületi feszültsége), akkor $W_{ak} > 2,7 \text{ J/m}^2$. Ez az érték a két fémes fázis között nagy adhézios tendenciára utal, amelynek egyértelműen a fémes-fémes kölcsönhatás az oka (lásd 3.1.2.3. fejezet).

3. A 3. típusú kísérletek során a kristályosító anyaga olvadt állapotban a szárazon préselt öntőporlapkákon csepp alakot vett fel, nem nedvesítette a lapkákat. Egyes esetekben a préselt lapka is megolvadt a kísérlet során, mivel az olvadáspontja nagyon közel van a kristályosító anyagáéhoz. A lehűtött kísérleti darabokon jól megfigyelhető, hogy az olvadt állapotú öntőport sem nedvesítette a kristályosító folyékony anyaga. A meghatározott peremszög értékeket a 19. táblázatban foglaltam össze.

19. táblázat

Szilárd öntőpor és a kristályosító folyékony anyaga közötti peremszög értékek ($\Theta_{\ddot{o}kg}$)

öntőpor	$\Theta_{\ddot{o}kg}, ^\circ$
D7 M	140 ± 3
M3 AT	101 ± 3
CA 84	115 ± 3

Látható, hogy a kristályosító anyaga a D7M jelű öntőport nedvesítette a legkisebb mértékben:

$$(\cos \Theta_{\ddot{o}kg})_{D7M} < (\cos \Theta_{\ddot{o}kg})_{CA-84} < (\cos \Theta_{\ddot{o}kg})_{M3AT} \quad (67)$$

A (66) és a (67) egyenletek összevetéséből arra következtethetünk, hogy azon öntőpor esetében a legkisebb az öntőpor és az acél közötti határfelületi feszültség, mely öntőpor kevésbé nedvesíti a kristályosító anyagát.

4. A 4. típusú kísérletek során az acéllapkára préselt öntőporlapkát helyeztem és erre a kristályosító anyagát tettem. Ezt a "szendvicset" olvasztottam meg vákuumban. A kísérletet elvégezve a kristályosító anyaga hamarabb megolvadt, mint az öntőpor, így a kristályosító anyaga a határfelületi viszonyoknak megfelelő csepp alakot vette fel a préselt öntőporon (mivel nem nedvesíti azt, lásd 19. táblázat). Az öntőpor megolvadásának pillanatában a kristályosító anyaga fokozatosan elmerült a sűrűségkülönbség miatt az olvadó öntőporban és egy adott pillanatban hirtelen szétfolyt az acél felületén. A lehűtött, megszilárdult próbadarabon látható, hogy a kristályosító anyaga tökéletesen nedvesíti az acélt és az öntőpor egy része a szétfolyt kristályosítófelületen csepp alakot vett fel, másik része pedig a szétfolyt kristályosító határán kívül helyezkedett el az acéllapkán. A kristályosító anyaga kiszorította az öntőport az acél felületéről, a szétfolyó kristályosító anyag határfelülete tolta maga előtt az öntőport. A próbadarab scanning elektronmikroszkóppal való vizsgálata is alátámasztja, hogy az acél és az öntőpor között a kristályosító anyag rétege helyezkedik el. Ez a kísérlet számunkra azt bizonyítja, hogy az acél - kristályosítófal között nagyobb az adhéziós energia, mint az acél-öntőpor között.

4.1.3.2. A szilárd acél / szilárd öntőpor közötti rés kitöltéséről

A kristályosító falán körbefutó szilárd öntőpor kéreg és szilárd acélkéreg között a kristályosító oszcillációjának minden periódusában tizedmásodpercnyi ideig keskeny, egy ideig növekvő, majd csökkenő méretű rés keletkezik, amelyet az egyik olvadék (bonyolultabb esetben valamilyen arányban mindkettő) a felületi és gravitációs erők együttes hatására kitölt. A kérdés az, hogy melyik olvadéknak van erre határfelületi okokból nagyobb esélye.

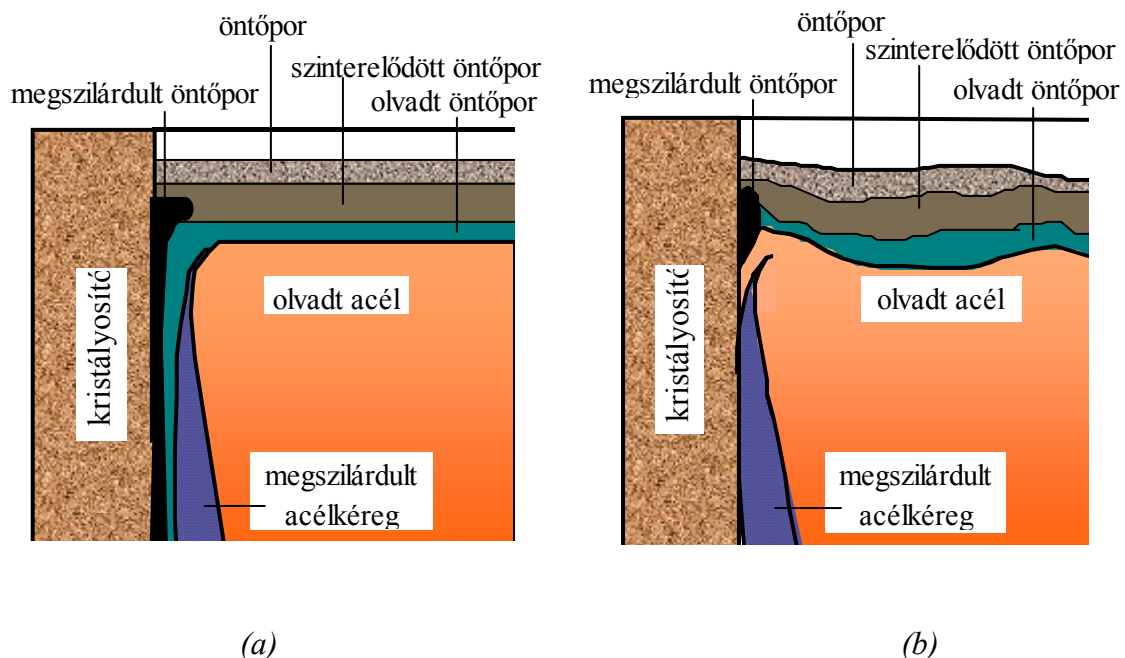
Hullámzásmentes acélolvadék / olvadt öntőpor határfelület esetében az öntőport és az acélolvadékot a résbe húzó határfelületi erők fordítottan arányosak az olvadékok felületi feszültségével, így az olvadt salakot nagyobb erő fogja a résbe húzni, mint az olvadt acélt. Normál esetben tehát a résbe folyékony öntőpor kerül (27.a ábra), amely a kristályosító közelébe érve megdermed és szilárd, por alakú kenőanyag formájában biztosítja a kenést a szilárd acél és a kristályosító között. Az egységnyi felületre jutó öntőpor mennyisége függ az oszcilláció paramétereitől és a salak fizikai-kémiai tulajdonságaitól. Annál nagyobb az

egységnyi idő alatt az egységnyi kristályosító-szilárd acél határfelületre jutó kenőanyag mennyisége

- minél kisebb az öntőpor viszkozitása,
- minél kisebb a folyáspontja és
- minél nagyobb az öntőpor és az acél közötti adhéziós energia ($W_{\text{öa}}$).

A helyzet megváltozhat, ha az acéolvadék / olvadt öntőpor határfelület hullámzik és egy acélhullám pont akkor érkezik a szilárd acél/szilárd öntőpor határfelületre, amikor az elválik egymástól. Ekkor a dinamikai és gravitációs hatások eredőjeként van esélye annak, hogy olvadt acél folyjék a résbe (27.b ábra), ami felületi hibához vezet. Tehát a felületi hiba elkerüléséhez olyan viszonyokat kell teremteni a kristályosítóban, melyek minimalizálják az acéolvadék / öntőporolvadék határfelület hullámzását.

Határfelületi szempontból a D7M típusú öntőpor tűnik ideálisnak. Annak ellenére ugyanis, hogy viszkozitás szempontjából ez az öntőpor a legelőnytelenebb, az acéllapkákon ez az öntőpor folyik szét a leggyorsabban. Feltételezésünk szerint ez az öntőpor fog a leghatékotibban a szilárd acélkéreg és a kristályosító fala közé folyni, azaz ez az öntőpor biztosítja majd a legoptimálisabb kenést. Ez a konklúzió gyakorlatilag független az acélminőségektől, de természetesen csak a vizsgált 3 öntőporfajtára vonatkozik.



27. ábra

A szilárd acélkéreg - szilárd öntőporkéreg közötti résbe jutó olvadék nyugodt (a) és erősen hullámzó (b) acéolvadék / öntőpor olvadék határfelület esetén

4.1.4. A 4.1. fejezet összegzése

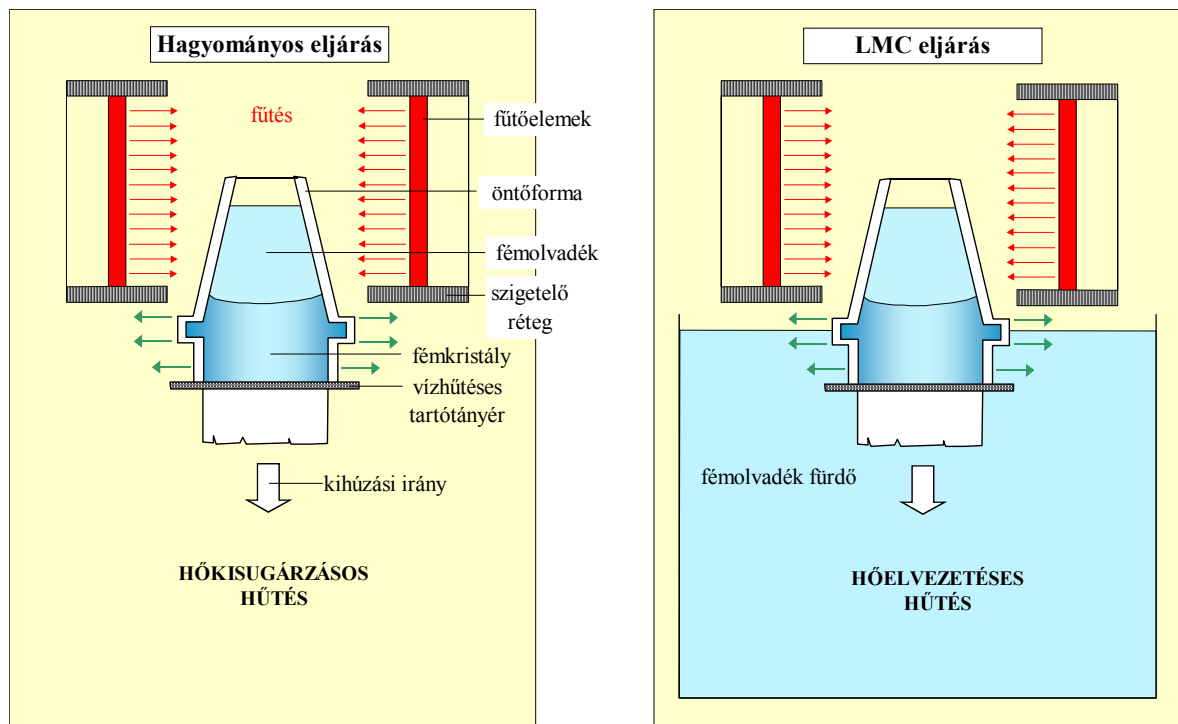
A kristályosító fala - acélolvadék - olvadt öntőpor - gáz 4 fázisú rendszerben kialakuló határfelületi viszonyokat vizsgáltam. Megállapítások:

1. Az acél folyamatos öntésekor az acélkéreg kristályosodása már azonnal az acélfürdő felszínénél megindul, hibás tehát a [107]-ban ismertetett elképzelés.
2. Az általam vizsgált öntőporok és a kristályosító falának anyaga tökéletesen nedvesítette az összes acélt, míg a kristályosító falának anyaga nem nedvesítette az öntőporokat.
3. Az acél minőségétől független volt, az öntőpor viszkozitásától pedig alapvetően nem függött a szétfolyás sebessége, melyet elsősorban az öntőpor és az acéllapka között fellépő relatív adhéziós energia határoz meg.
4. Határfelületi szempontból a folyamatos öntés céljaira a viszonylag nagyobb viszkozitású, kis olvadáspontú öntőporok az ideálisak. Az ilyen öntőpor fog a leghatékabban a szilárd acélkéreg és a kristályosító fala közé folyni, ezáltal visszafogva az olvadt acélhullámot, gátolva a 27.b ábrán látható helyzet, illetve a felületi hibák kialakulását. Ez összhangban van a [109] irodalomban leírtakkal, mely szerint az üzemi kísérletek során azt tapasztalták, hogy a nagyobb viszkozitású, kis olvadáspontú öntőporok használatakor az acél felületi minősége javult.
5. A begyűrődéses felületi hibák kialakulásának megakadályozására olyan feltételeket kell teremteni a kristályosítóban, melyek meggátolják az acélolvadék / öntőporolvadék határfelület hullámzását. Ezt a megállapítást támasztják alá a legújabb japán kutatási eredmények is, melyek szerint egy, a kristályosító körül alkalmazott elektromágneses erőterrel a hullámzás kiküszöbölhető és begyűrődéses felületi hibáktól mentes acél gyártható [110].
6. Végül a sokfajta lehetséges mérés közül kiválasztottuk azt, ami a folyamatos öntés szempontjából szignifikáns információval szolgál: azt kell vizsgálni, hogy milyen sebességgel folynak szét azonos acéllapkákon különböző öntőporolvadékok. A folyamatos öntés szempontjából az az öntőpor tekinthető optimálisnak, amelyikre ez a sebesség a lehető legnagyobb.

4.2. Határfelületi reakciók vizsgálata nikkelszuperötvözet irányított kristályosítása során

Egy viszonylag új eljárás öntvények irányított kristályosítására és egykristály készítésére az a módszer, amelynek során az öntőformában lévő fém a formával együtt fémolvadék-fürdőbe merül és itt szilárdul meg. Ezt, a 28. ábrán látható eljárást hívják röviden LMC-nek (Liquid Metal Cooling). Ebben az esetben a hűtés nem hőszigetelésen, hanem nagy hővezetésű fémolvadék-hűtőközeget át megvalósuló hőelvezetésen alapul, ezáltal a kristályosodás gyorsabb, a termelékenység nagyobb, a mikrostruktúra kedvezőbb lesz. Az eljárás további előnye, hogy a nagyobb hőmérséklet gradiens következtében csökken az öntvényben keletkező dentritágak távolsága és emellett a szegregáció és a porozitás, ill. a nem egyensúlyi kis olvadáspontú fázisok képződése visszaszorul. Mindezek eredményeképpen javulnak az ötvözet mechanikai tulajdonságai [111,112].

Az Erlangeni Egyetemen ilyen módszerrel készítenek nikkelszuperötvözetből nagy méretű turbinalapátokat és egyéb öntvényeket. Hűtőközegként ónfürdőt használnak, melyet a kristályosításkor állandó, kb. 500 °C-os hőmérsékleten tartanak [113,114]. Az eljárás során nagyon sokszor fordul elő az öntvényen felületi hiba, melynek oka valószínűleg a rosszul megválasztott hűtőközeg. A vizsgálataim célja egy megfelelő hűtőfürdő keresése.



28. ábra

A hagyományos módszer és az LMC összehasonlítása [112]

4.2.1. Nedvesítési kísérletek az LMC-hez kapcsolódóan

Az első fejezetben ismertetett berendezés segítségével tiszta nikkelen, nikkel-ötvözetben, az öntőforma tiszta alkotóin és az öntőforma anyagán mértem az θ -t, ill. a hűtőfürdőként már felhasznált, nikkel-ötvözetrel szennyezett θ -n peremszögét, illetve vizsgáltam a határfelületi reakciókat.

A kísérletsorozat eredményeit a 20. táblázatban foglaltam össze. Meg kell jegyezni, hogy a szennyezett θ -nal végzett kísérletek során a szennyezett θ -n nem vett fel tökéletes csepp alakot, amely arra utal, hogy a minta még jóval az olvadáspontja felett is (még 1000 °C-on is) heterogén (olvadt/szilárd). Mindez valószínűleg az Ni-Sn intermetallikus, nagy olvadáspontú vegyületek jelenlétének köszönhető.

20. táblázat

Kísérleti peremszögek

Szilárd lapka	fém	$T, ^\circ\text{C}$	$\theta, ^\circ (\pm 3^\circ)$
Al_2O_3	Sn	400	118
		800	120
	szennyezett Sn	400	133*
		900	138*
SiO_2	Sn	400	116
		700	118
		1080	101
		1140	101
	szennyezett Sn	700	108*
		1200	105*
Ni	Sn	400	159
		700	158
		800	124
		840	93
		900	66
		1060	33
	szennyezett Sn	< 1000	*
		> 1000	**
Ni-ötvözet	Sn	400	150
		700	145
		> 700	*
	szennyezett Sn	< 700	*
		> 700	**

* nem teljesen csepp alakú, ** szilárd reakciótermék

20. táblázat folytatása

Szilárd lapka	fém	$T, ^\circ\text{C}$	$\Theta, ^\circ (\pm 3^\circ)$
Öntőforma belső része	Sn	400	148
		700	148
		1000	147
		1160	150
	szennyezett Sn	500	166*
		1160	165*
Öntőforma külső része	Sn	400	142
		1100	115
		1200	105
		1300	80
		1400	60
	szennyezett Sn	600	144*
		1160	142*

* nem teljesen csepp alakú, ** szilárd reakciótermék

Megállapítások:

- Az ón, ill. a szennyezett ón nem nedvesítette az öntőforma fő alkotóiból készített lapkát. A peremszög nem változott jelentősen a hőmérséklettel, az adhéziós energiának csak a fizikai tagja jelent meg, illetve kémiai reakció sem játszódott le a rendszerben.
- Ennek ellenére az ón nagy hőmérsékleten, 1300 °C felett nedvesíteni kezdte az öntőforma külső részét, azaz azt a részét, amely a technológiai folyamat során érintkezik az ónfüldővel. Ennek oka valószínűleg az, hogy a nagy hőmérséklet hatására nő az ónolvadékban az oxigén oldhatósága és ennek következtében a határfelületen ion-ion kölcsönhatás alakul ki. Tehát az esetlegesen porózus vagy a nagy hőmérsékletgradiens hatására megrepedezett öntőformába a tiszta ón képes bepenetrálódni (a bepenetrálódás elméleti feltétele a nedvesítés, azaz a 90° alatti peremszög).
- A tiszta ón a tiszta nikkelt 700 °C-ig nem nedvesítette és a peremszög sem változott a hőmérséklettel. 700 °C felett azonban kémiai reakció indult be, az ónolvadék elkezdte oldani a szilárd nikkelt és a peremszög fokozatosan csökkent a hőmérséklettel. Az oldódást ugyancsak bizonyítja a 29. ábrán látható, a lehűtött minta keresztmetszeti képéről készült elektronmikroszkópos felvétel.
- A tiszta ón és a nikkel-ötvözet között 700 °C-ig nem játszódott le kémiai reakció és a peremszög nem változott jelentősen a hőmérséklettel. 700 °C felett kémiai reakció indult be és a keletkező szilárd reakciótermékek miatt a peremszögtértek nem voltak leolvashatóak. A szilárd reakcióterméket nagy valószínűséggel az ón és a nikkelt ötvöző elemek között lejátszódó kémiai reakciók eredményezték. Ennek másik bizonyítéka az, hogy a lehűtött minta keresztmetszeti képéről készült elektronmikroszkópos felvételek

(30. ábra) teljesen más szövetképet mutatnak, mint a Ni / Sn esetében, holott minden kísérlet fűtési, hőtartási és hűtési körülménye azonos volt. A 29. és a 30. ábrákat összevetve megállapítható, hogy az azonos kísérleti körülmények ellenére a nikkel-ötvözet esetében a reakciózóna sokkal mélyebb, mint tiszta nikkel esetén. Ebből nagyobb reakciókészségre és nagyobb reakciósebességre következtethetünk.

- A szennyezett ón a tiszta nikkelt nem nedvesítette 1000 °C-ig, e hőmérséklet felett kémiai reakció indult be, amely során ugyancsak szilárd reakciótermékek keletkeztek (emiat a peremszögértékek nem mérhetőek). A szilárd reakcióterméket eredményező reakció valószínűleg nem az ón és a nikkel között játszódott le, hanem az ónt szennyező elemek és a nikkel között.
- A szennyezett ón ugyancsak nem nedvesítette a nikkel-ötvözetet 700 °C-ig, azonban e hőmérséklet felett kémiai reakciók játszódtak le, amely során szilárd reakciótermékek keletkeztek.

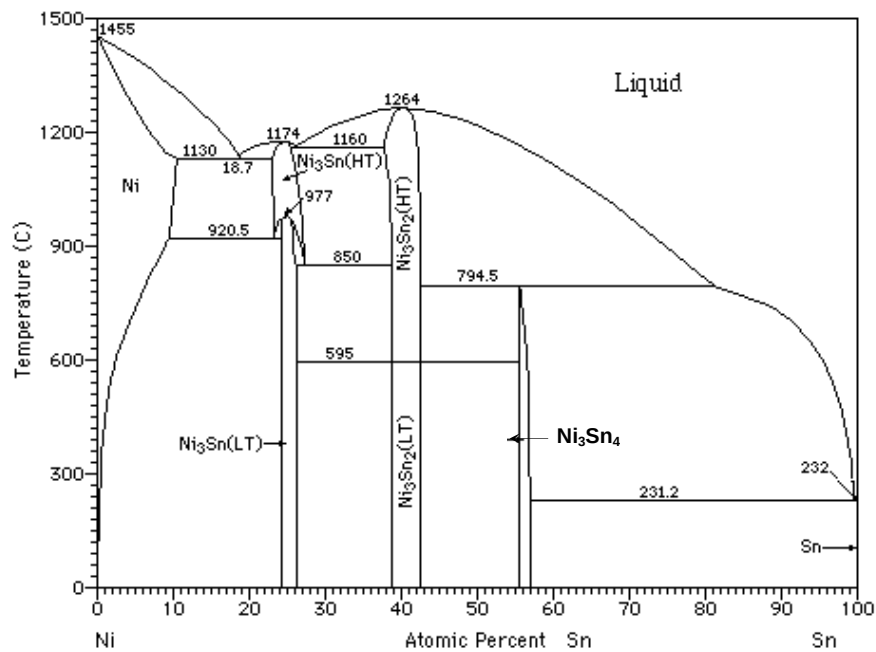
29. ábra

Nikkelen lévő óncsepp keresztmetszetéről készült elektronmikroszkópos felvétel

30. ábra

Nikkel szuperötvözetben lévő óncsepp keresztmetszetéről készült elektronmikroszkópos felvétel

Az öntvényen kialakuló felületi hibák oka tehát az, hogy ha az öntőforma porózus, akkor a nyitott pórusokon keresztül az ón az öntvény felületéhez juthat, vagy ha az öntés során megreped az öntőforma, az ón a repedésen beszivárog és reakcióba lép a nikkel-ötvözettel (Ni-Sn intermetallikus vegyületek sora keletkezik (31. ábra)). Mindezek miatt a felületi hibák kiküszöbölésére egy új hűtőfűrdőt szükséges keresni, illetve érdemes felülvizsgálni a jelenlegi öntőformaként használt kerámia alkalmasságát is. Munkám során egy alkalmasabb hűtőfűrdő keresésével foglalkoztam részletesebben.



31. ábra

Nikkel - ón rendszer fázisdiagramja [91]

4.2.2. Új hűtőközeg

Céлом az volt, hogy termodinamikai számítások segítségével és a határfelületi reakciók vizsgálatával egy új hűtőfűrdőt találjak, amely kielégíti az alábbi, a hűtőfűrdővel szemben támasztott követelményeket:

- ne lépjen reakcióba a nikkel-alapú szuperötvözzel,
- viszonylag kicsi legyen az olvadáspontja (max. 700 °C),
- kicsi legyen a gőznyomása (a berendezésben kb. 10^{-8} bar nyomás uralkodik).
- ne lépjen reakcióba a kerámiából készült öntőformával (amely fő alkotója Al_2O_3 és SiO_2),
- környezet- és egészségvédelmi szempontból legyen megfelelő.

A hűtőfűrdő lehet egy vagy többkomponensű fémolvadék, ill. szervesetlen sóolvadék. Az öntőformát egyik oldalról a hűtőfűrdő, másik oldalról a nikkel-alapú ötvözet veszi körül.

4.2.2.1. Gőznyomás meghatározása

A hűtőfűrdő szempontjából az egyik legfontosabb követelmény, hogy a gőznyomása kisebb legyen, mint a rendszerben uralkodó nyomás (kb. 10^{-8} bar), ellenkező esetben a hűtőfűrdő anyaga gyorsan elpárolog. Ezért részletesebben kitérek az egy- és többkomponensű rendszerek gőznyomásainak számítására.

A tiszta, egykomponensű fémek gőznyomását (p^*) T hőmérsékleten a következő összefüggéssel számítottam:

$$p^* = \exp \frac{-\Delta_{\text{pár}} G_i^0}{R \cdot T} \quad (68)$$

ahol: $\Delta_{\text{pár}} G_i^0$ - az olvadék standard párolgási szabadentalpia-változása T hőmérsékleten (J/mol),

R - gázállandó (8,314 J/K·mol),

T - hőmérséklet (K).

Többkomponensű rendszerek gőznyomása (p_Σ) az egyes komponensek gőznyomásértékeiből adódik össze:

$$p_\Sigma = \sum_{i=1}^n p_i \text{ ahol } p_i = a_i \cdot p_i^*, \quad a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (69)$$

ahol p_i^* - az i -edik komponens gőznyomása tiszta állapotban

a_i - az i -edik komponens aktivitása a rendszerben

γ_i - az i -edik komponens aktivitási koefficiense a rendszerben

x_i - az i -edik komponens móltörtje a rendszerben

Az aktivitási koefficiens meghatározása az excess szabadentalpia-többletből (ΔG_i^E) történt a következő összefüggés felhasználásával:

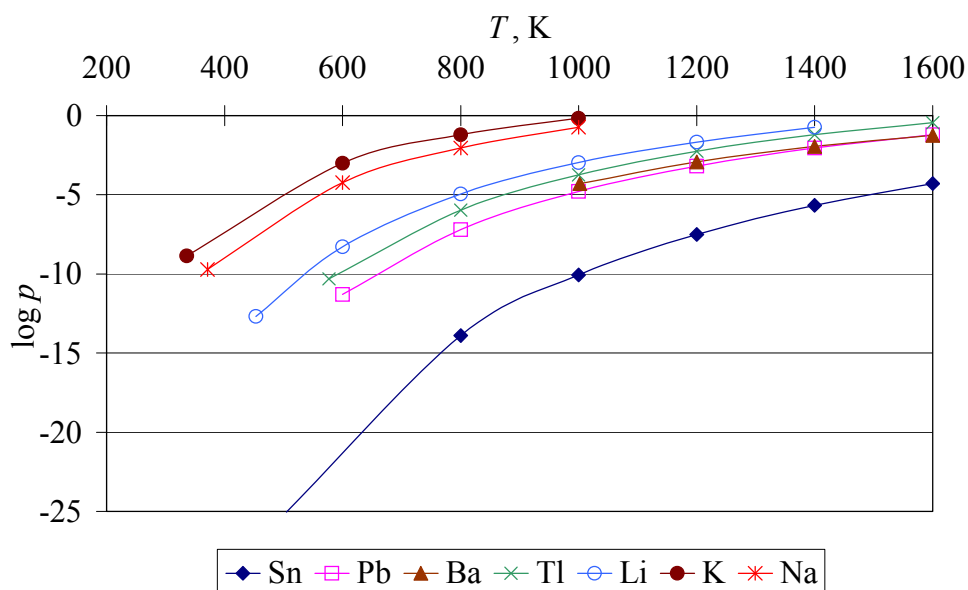
$$\gamma_i = \exp \frac{\Delta G_i^E}{R \cdot T} \quad (70)$$

A fém- és sóolvadékok gőznyomásainak meghatározásához az [92,115,116] irodalmakból vettem a számításokhoz szükséges adatokat.

4.2.2.2. Fémolvadék-fürdők

Ahhoz, hogy a fémfürdő ne lépjen reakcióba az öntvénnel, az szükséges, hogy a két fém sem olvadt állapotban, sem szilárd állapotban ne oldja egymást és ne képezzenek vegyületeket egymással. Emiatt célszerű a fázisdiagramokból kiindulni: monotektikus fázisdiagramokat kell keresni.

Mivel a gyártandó ötvözet több, mint 60 %-a nikkell, először csak ezzel a fémrel foglalkozom. Monotektikumot alkotnak a nikkellel a következők: Ag, Pb, Se, Yb, Ba, Cs, Eu, Hg, Ho, K, Li, Na, Rb, Tc, Tl, Po [90,91]. Ezek a fémek nem fognak reakcióba lépni sem a szilárd, sem az olvadt nikkellel. Első megközelítésben (figyelembe véve a fizikai, kémiai és egyéb tulajdonságokat) ezek közül alkalmasnak tűnik a Pb, Ba, Tl, Li, K, Na. A továbbiakban e fémek gőznyomásait szükséges megvizsgálni. A 32. ábrán a (68) egyenlet segítségével számított gőznyomásokat tüntettem fel a hőmérséklet függvényében. E tiszta fémek gőznyomásait tekintve egyik fém sem felel meg a követelménynek.



32. ábra

Fémek gőznyomása a hőmérséklet függvényében

A legkisebb a gőznyomásuk a következőknek: Pb, Tl, Li. Érdekes megvizsgálni még a Li-Pb, illetve az Li-Tl ötvözetek gőznyomásviszonyait is, hiszen mindkét esetben intermetallikus vegyületek keletkeznek, melyek a gőznyomás csökkenéséhez vezetnek [90,91].

A nikkell szuperötvözet főbb ötvözői: kb. 12 % Cr, 9 % Co, 4 % Ti, 4 % Ta, 4 % W, 3,5 % Al és 2 % Mo. Szükséges megvizsgálni milyen reakciók játszódhatnak le az ötvözőelemek és a kiválasztott fémek között (Pb, Tl, Li). A 21. táblázatból látható, hogy csak az alumínium és a lítium között játszódik le reakció (33. ábra). Emiatt a lítiumot ki kell zárni a lehetséges hűtőfürdő-komponensek közül, főképp azért, mert az alumínium a legfelületaktívabb az ötvöző elemek között, így az olvadt ötvözet felületén fog koncentrálni és vegyületképződést, ezáltal felületi hibát okoz. Következésképpen a szóbajöhető Li-Pb, illetve az Li-Tl intermetallikus fürdőt is ki kell zárni a sorból.

Végeredményben tehát a rendszer szempontjából a fémek nagy göznyomásai miatt nincs alkalmas fém-hűtőfürdő a fenti összetételű, nikkel-alapú szuperötvözet öntéséhez. A legalkalmasabb fém az ólom lenne, amelynek párolgási vesztesége csökkenthető a későbbiekben ismertetett kétrétegű rendszer segítségével.

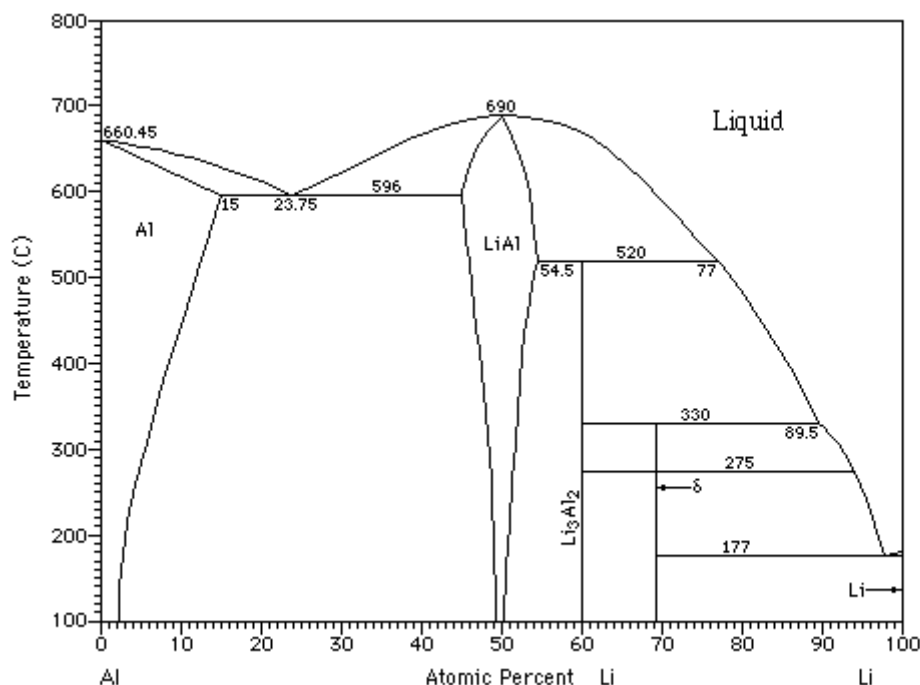
21. táblázat

Lehetséges vegyületképződések a fémek között [90,91]

A fázisdiagramok alapján: v - van vegyületképződés, n - nincs fázisdiagram, sz - szétválás

fémek	Ni	Cr	Co	Ti	Ta	W	Al	Mo
Pb	SZ	n	n	n	n	n	SZ	n
Tl	n	n	n	n	n	n	n	n
Li	SZ	n	n	n	n	n	v	n

Szükséges azt is megvizsgálni, hogy a hűtőfürdőként kiválasztott fém és az öntőforma között milyen határfelületi jelenségek játszódhatnak le. Ha az öntőforma porózus és a fém és a kerámia között lévő peremszög kisebb, mint 90 fok, akkor a fém beszűrődhet a pórusokba. Az öntőforma főleg Al_2O_3 -t és SiO_2 -t tartalmaz. Az ólom nem nedvesíti ezeket (lásd a 3.1.2.2. fejezetet és a mellékletben lévő peremszög adatbankot). Nagy valószínűséggel tehát az ólomfürdő nem fog reakcióba lépni a kerámiából készült öntőformával.



33. ábra

Az alumínium - lítium rendszer fázisdiagramja [91]

4.2.2.3. Sóolvadék fürdők

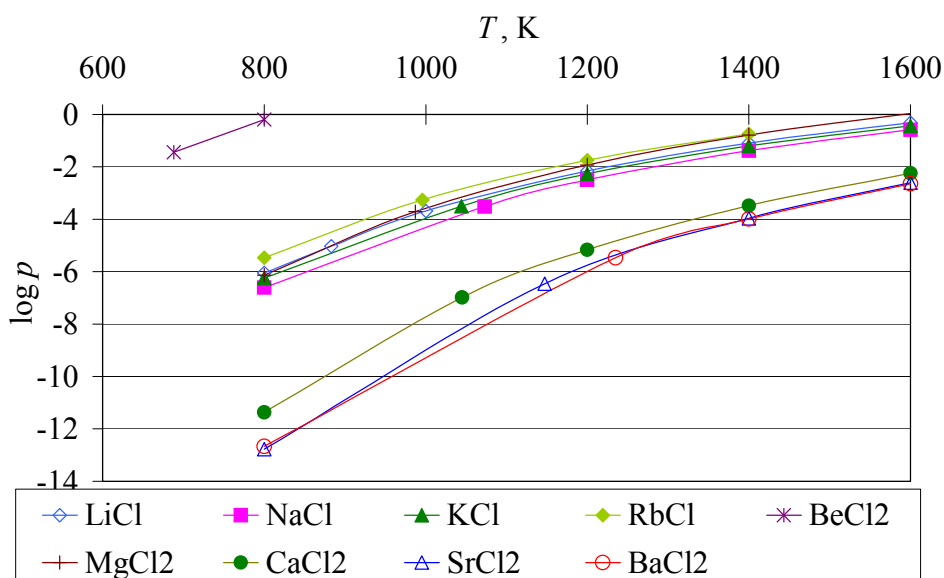
A sóolvadék fürdők előnye a fémfürdőkhöz képest, hogy a nikkel-alapú ötvözzel nem lépnek reakcióba. Sóolvadék fürdőként szóba jöhetnek az oxidok, fluoridok, kloridok, bromidok és jodidok. Mivel az öntőforma főleg Al_2O_3 -t és SiO_2 -t tartalmaz, az oxidok és a fluoridok nem alkalmasak, mert megtámadják az öntőformát. A bromidok, a jodidok és a kloridok megfelelőek, ezek közül a kloridfürdő a legkönnyebben megvalósítható. A fém-kloridok közül azok lesznek alkalmasak hűtőfürdőre, melyek elektródpotenciálja negatívabb a nikkel-kloridénál, illetve a nikkel-ötvözők kloridjainál. A 22. táblázatban a fémek szabadentalpia-változásából számított, illetve kloridolvadékban mért elektródpotenciáljait tüntettem fel.

A 22. táblázatból látható, hogy az alkálifémek- és az alkáli földfémek kloridjainak elektródpotenciálja a legnegatívabb, ezek alkalmasak lehetnek hűtőfürdőnek. Az alkáli- és alkáliföldfém-kloridok göznyomásait az (68-70) egyenletek segítségével számítottam és a 34. ábrán ábrázoltam a hőmérséklet függvényében.

22. táblázat

Fémek elektródpotenciáljai

fémek	számított standard elektródpotenciál az olvadásponton, V [117]	Kloridolvadékban mért elektródpotenciál, V [118]
$\text{Ba}^{2+} \text{Ba}$	-3,622	-
$\text{K}^+ \text{K}$	-3,492	-
$\text{Li}^+ \text{Li}$	-3,483	-3,626
$\text{Sr}^{2+} \text{Sr}$	-3,396	-
$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	-3,290	-
$\text{Na}^+ \text{Na}$	-3,236	-3,566
$\text{Rb}^+ \text{Rb}$	-2,568	-
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	-2,526	-2,902
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	-2,030	-2,084
$\text{Be}^{2+} \text{Be}$	-2,022	-2,023
$\text{Ti}^{2+} \text{Ti}$	-1,418	-2,051
$\text{Ta}^{3+} \text{Ta}$	-1,402	-1,923
$\text{Cr}^{2+} \text{Cr}$	-1,354	-1,747
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	-1,337	-1,404
$\text{W}^{2+} \text{W}$	-1,276	-0,891
$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	-0,927	-1,313
$\text{Mo}^{3+} \text{Mo}$	-0,760	-1,419
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	-0,592	-1,117



34. ábra

Fém-kloridok gőznyomásai a hőmérséklet függvényében

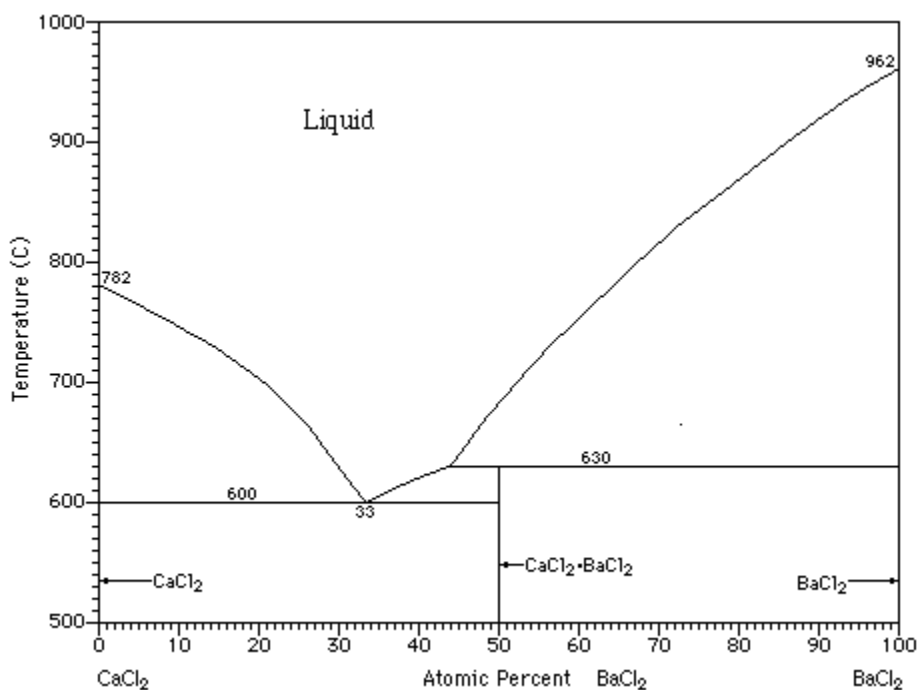
A 34. ábra alapján a fém-kloridok közül megfelelőnek tűnnek a Ca, Sr és a Ba kloridjai. A 23. táblázatban néhány tiszta fém-klorid és fém-klorid eutektikum olvadáspontja, olvadásponti sűrűsége és a kloridolvadékok 800 K-re extrapolált gőznyomása található. Látható, hogy a gőznyomás (kb. egy nagyságrenddel) csökkenthető, ha két vagy három klorid eutektikumát választjuk ki. NaCl vagy KCl hozzáadásával ugyan csökkenthető az olvadáspont, viszont a gőznyomása ennek a két kloridnak még az eutektikumban is meghaladja az öntőberendezésben uralkodó nyomást.

23. táblázat

Fém-kloridok olvadáspontja [116], sűrűsége [119,120] és gőznyomása

Fém-klorid	T_m , K	ρ , kg/m ³	p , bar (800 K-en)
NaCl	1073	1556	$2,4 \cdot 10^{-7}$
KCl	1044	1510	$5,7 \cdot 10^{-7}$
CaCl ₂	1045	2073	$4,3 \cdot 10^{-12}$
SrCl ₂	1147	2690	$1,7 \cdot 10^{-13}$
BaCl ₂	1235	3148	$2,2 \cdot 10^{-13}$
CaCl ₂ -BaCl ₂ ($x_{CaCl_2}=0,635$)	867	2465	$p_{CaCl_2}=2,38 \cdot 10^{-12}$ $p_{BaCl_2}=4,47 \cdot 10^{-14}$
SrCl ₂ -BaCl ₂ ($x_{SrCl_2}=0,7$)	1147	-	$p_{SrCl_2}=1,16 \cdot 10^{-13}$ $p_{BaCl_2}=5,78 \cdot 10^{-14}$
CaCl ₂ -SrCl ₂ ($x_{CaCl_2}=0,65$)	929	2330	$p_{CaCl_2}=2,69 \cdot 10^{-12}$ $p_{SrCl_2}=5,2 \cdot 10^{-14}$
BaCl ₂ -CaCl ₂ -NaCl ($x_{BaCl_2}=0,17$; $x_{CaCl_2}=0,47$)	727	-	$p_{NaCl}=5,75 \cdot 10^{-8}$ $p_{CaCl_2}=1,97 \cdot 10^{-12}$
BaCl ₂ -CaCl ₂ -KCl ($x_{BaCl_2}=0,14$; $x_{CaCl_2}=0,28$)	808	-	$p_{KCl}=2,10 \cdot 10^{-7}$ $p_{CaCl_2}=4,24 \cdot 10^{-13}$

Végeredményben a $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ eutektikuma a legalkalmasabb hűtőfürdőként. A 35. ábrán a $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ fázisdiagramját tüntettem fel. Valószínűleg a $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-SrCl}_2$ ternér eutektikum olvadáspontja és gőznyomása is kisebb, de adatokat azokra nem találtam. A becsült olvadáspontja a ternér eutektikumnak $600\text{ }^\circ\text{C}$, a becsült összetétele: $60 \pm 10\%$ CaCl_2 , $25 \pm 10\%$ BaCl_2 és $15 \pm 10\%$ SrCl_2 .

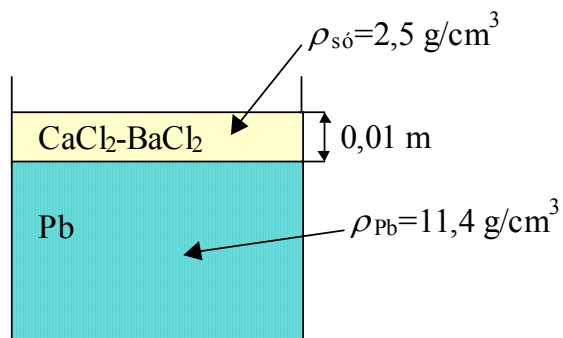


35. ábra

A $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ rendszer fázisdiagramja [121]

4.2.2.4. Kétrétegű, kombinált fürdő

Mint az előző két fejezetből kiderült, az ólom a viszonylag nagy gőznyomása miatt nem alkalmas hűtőfürdőnek, pedig a hővezetőképesség szempontjából sokkal kedvezőbb lenne a fém-kloridoknál. Emiatt egy kétrétegű hűtőfürdőt javaslok, amelyet sematikusan a 36. ábrán mutatok be. A hűtőfürdő lényegében ólomolvadék, de a tetején van egy vékony réteg $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ eutektikum sóolvadék is, mely megakadályozza az ólom párolgását. Az ólom és az eutektikum nem oldja egymást, nem játszódik le reakció közöttük és a nagy sűrűségkülönbség miatt a kloridolvadék a fürdő tetején fog elhelyezkedni.



36. ábra

A kétrétegű, kombinált hűtőfürdő sematikus rajza

A felső kloridréteg hidrosztatikus nyomása (p_h) az alábbi egyenlettel számítható:

$$p_h = \rho_{\text{só}} \cdot g \cdot h_{\text{só}} \quad (71)$$

ahol: $\rho_{\text{só}}$ - a $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ eutektikus sóolvadék sűrűsége,

$h_{\text{só}}$ - az $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ eutektikus sóolvadékréteg vastagsága.

Példaképpen egy 0,01 m vastagságú $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ sóolvadékréteg hidrosztatikus nyomása $2,5 \cdot 10^{-3}$ bar, amely jóval nagyobb az ólomolvadék gőznyomásánál, így az ólom párolgása nem lesz számottevő.

4.3. Határfelületi energiák vizsgálata volfrám-karbid / réz-ón rendszerekben a kompozitgyártás szempontjából

Az öntött fém-kerámia kompozitok jelentik az autóipari és az elektromechanikai alkalmazások számára az egyik legolcsóbb tribológiai anyagokat. Ezeket sikerrel próbálták ki csapágyak, dugattyúk, hengerperselyek, áramszedők és féktárcsák anyagaként, anyagot és energiát takarítva meg. Óriási előnyük, hogy az ilyen anyagból készült alkatrészek felmelegedésekor a súrlódási viszonyok állandósága megmarad, súlyuk kisebb, a keményebb felületüknek köszönhetően a kopásuk is kisebb, így élettartalmuk is jóval hosszabb a hagyományosakénál. További előnyük, hogy a szokásos fémfeldolgozási módszerekkel előállíthatók [122,123]. Emellett felmerült turbinalapát egykristály kompozit kristályosítása is [124].

Az öntött fém-kerámia kompozitokból készült alkatrészek széles körű elterjedését nagyban gátolja, hogy az ipari méretű gyártástechnológiában nehéz garantálni a megfelelő, zárványmentes, homogén összetételt. A kompozitanyag-gyártás közben fellépő inhomogenitás egyik legfontosabb okozója a kristályfront és a részecske között fellépő határfelületi taszítóerő.

Fém - kerámia kompozitanyagok (pl. WC/Cu-Sn kompozitok) selejtmentes előállításának, optimális szerkeze biztosításának alapvető határfelületi kritériumairól a 2.2. fejezetben szóltam. A sikeres kompozitgyártáshoz szükséges, hogy a fém és a kerámia közötti adhéziós energia értéke nagy legyen, azaz az alapfém jól nedvesítse (sok esetben tökéletesen nedvesítse) a kerámia részecskéket.

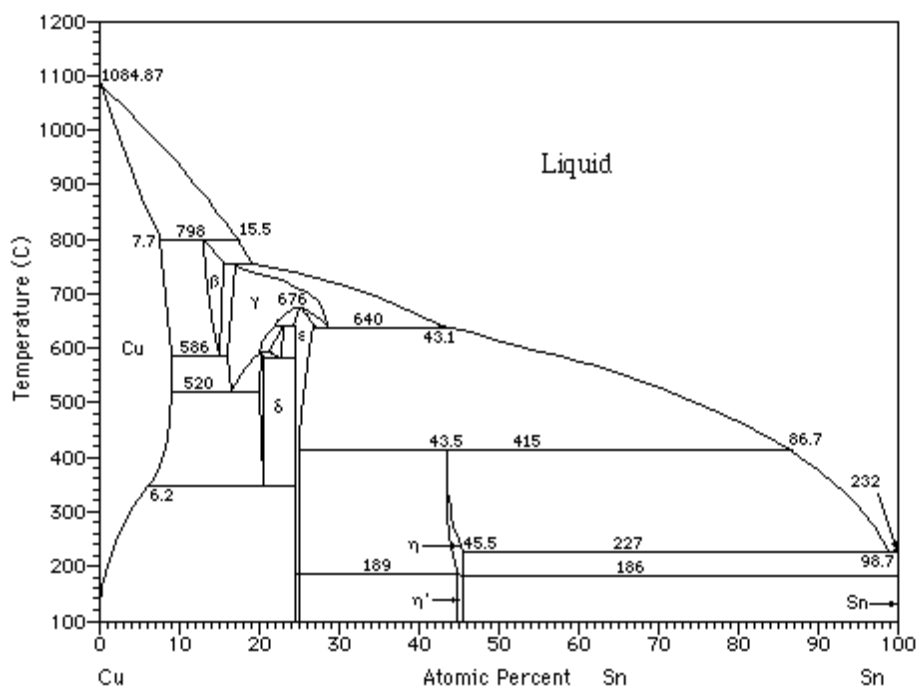
Csak akkor használhatunk fém/kerámia párokat kompozitgyártásra, ha kémiai reakció egyáltalán nem játszódik le a fázisok között, vagy ha mégis, akkor a határfelületen képződő reakciótermék oldhatatlan mindkét fázisban, azaz a rendszer hosszú távon stabil marad. Határfelületi szempontból kompozitgyártáshoz tehát azokat a fém/kerámia párokat tekinthetjük a legalkalmasabbnak, amelyekben az adhéziót a fémes kölcsönhatás biztosítja anélkül, hogy kémiai reakció játszódna le a komponensek között. Mint látni fogjuk, a WC/Cu-Sn rendszer bizonyos hőmérséklettartományban e ritka, optimális csoportba tartozik.

Vizsgálataim célja az volt, hogy a WC/Cu-Sn rendszerben a határfelületi jellemzőket minél pontosabban meghatározzam és a nyert információk alapján a sikeres kompozitanyag előállítását biztosító ötvözet-összetételt megadjam. Ez a munkám szorosan kapcsolódik a kerámiarészecskékkal erősített Cu-4Sn fémmátrixú kompozitok témájú projekthez [124].

4.3.1. A WC/Cu-Sn rendszer jellemzése

A WC fémes tulajdonságú, szabad vegyértékelektronokat tartalmazó elektronvezető kerámia. Nagyon stabil vegyület, olvadáspontja 2870 °C, a forráspontja 6000 °C felett van [93]. Nagy keménysége és előnyös mechanikai, fizikai és kémiai tulajdonságai révén alkalmas lehet fémmátrixú kompozitokban erősítőszemcséként.

A Cu-Sn ötvözet fázisdiagramjából (37. ábra) megállapítható, hogy a két komponens között intermetallikus vegyületek sora keletkezik. A Cu-C, Cu-W, Sn-C, Sn-W fázisdiagramjai [90,91] alapján azonban azt állíthatjuk, hogy a komponensek sem szilárd, sem olvadék állapotban nem oldják egymást és reakció sem játszódik le közöttük. Mivel ráadásul a WC stabil kerámia, nem valószínű, hogy alkotóival kémiai reakcióba lépne a Cu-Sn ötvözet, tehát WC/Cu-Sn rendszerben nem fog megjelenni az adhézios energia kémiai tagja, viszont a WC fémes tulajdonságának köszönhetően a fémes tag megjelenésének van lehetősége.



37. ábra

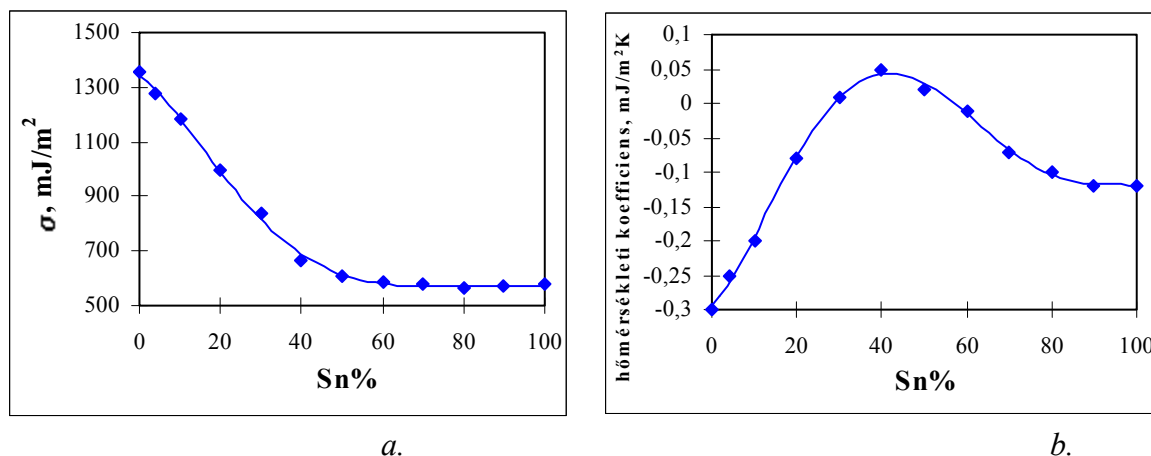
A Cu-Sn rendszer fázisdiagramja [91]

4.3.2. A határfelületi jellemzők meghatározása a WC/Cu-Sn rendszerben

A WC/Cu-Sn rendszer adhézios energiájának megállapítása a (4) Young-Dupré egyenletnek megfelelően az ötvözetolvadék felületi feszültségének irodalmi adatok alapján történő számításán és a kerámia - ötvözetolvadék között kialakuló peremszög mérésén keresztül valósítható meg.

4.3.2.1. A Cu-Sn ötvözetrendszer felületi feszültsége

A 38. ábrán az [125-127] irodalmak alapján a Cu-Sn ötvözetrendszer felületi feszültségét ábrázoltam az összetétel függvényében. A 38.a. ábrán látható az adott ötvözet olvadáspontján a felületi feszültség, mely csökken az óntartalom növekedésével. 60 % feletti óntartalom esetében a felületi feszültség állandónak tekinthető, azaz az ötvözet felületi feszültségét teljes mértékben a felületaktívabb ón határozza meg. Az 38.b. ábrán az adott ötvözet felületi feszültségének hőmérsékleti együtthatóját tüntettem fel, mely segítségével bármely hőmérsékleten kiszámítható az olvadt ötvözet felületi feszültsége.



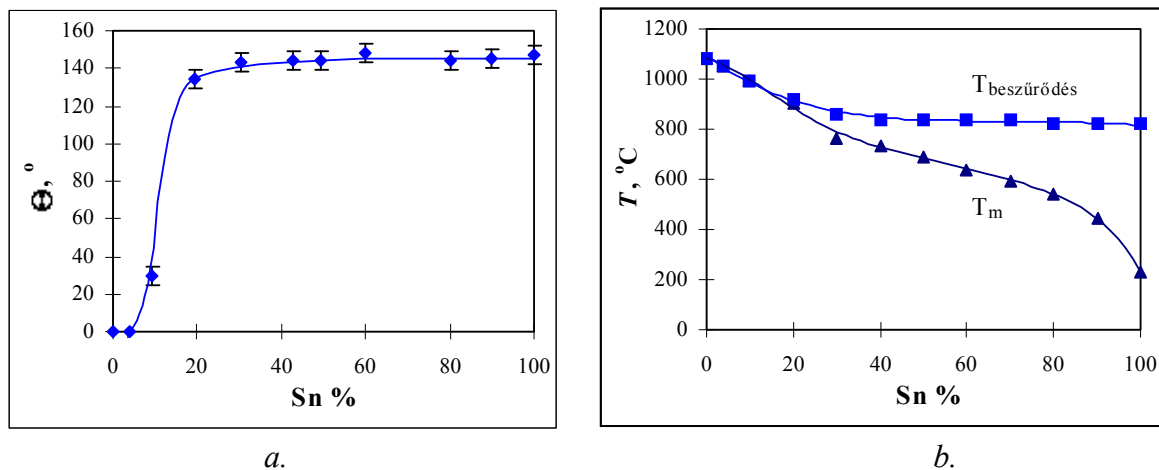
38. ábra

A felületi feszültség változása Cu-Sn rendszerben az ötvözet olvadáspontján (a.) és annak hőmérsékleti együtthatója (b.) az összetétel (m/m)% függvényében

4.3.2.2. A WC/Cu-Sn ötvözetrendszerben mért peremszögek

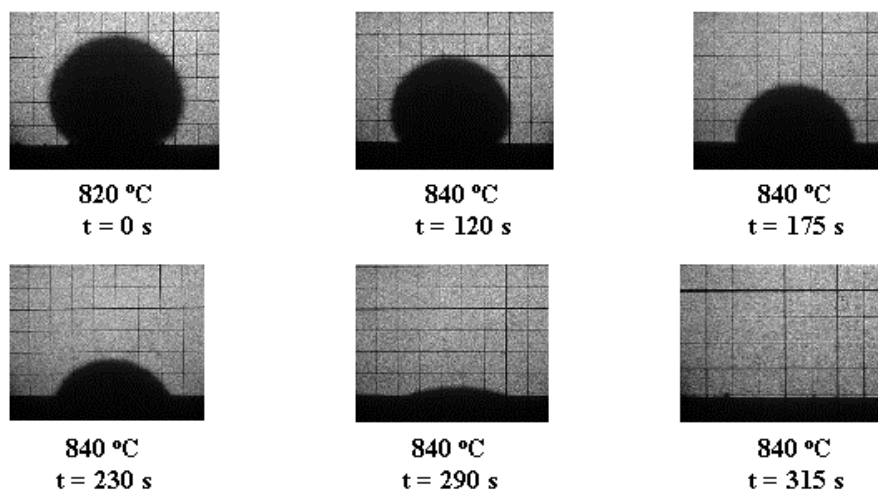
A kerámia - fémolvadék közötti peremszögeket az első fejezetben ismertetett berendezés segítségével mértem meg nagyvákuumban. Különböző összetételű ötvözetek nedvesítőképességét vizsgáltam WC lapkán és az ötvözetek olvadáspontján mért peremszögeket ábrázoltam az összetétel függvényében a 39. ábrán. Tökéletes nedvesítést (0° -os peremszög) csak a tiszta réz, illetve a Cu-4%Sn ötvözet esetében tapasztaltam. A lehűtött mintákon jól megfigyelhető a kerámialapka minden oldalát befedő vékony fémréteg, mely a tökéletes nedvesítés bizonyítéka.

A 20 % és ennél nagyobb óntartalmú ötvözetek esetében ettől teljesen eltérő viselkedést tapasztaltam: ezek az ötvözetek az olvadáspontjukon nem nedvesítették a kerámiát (a peremszög 90° feletti). Példaként az 40. ábrán a Cu-30%Sn ötvözet viselkedését láthatjuk WC kerámián.



39. ábra

A WC/Cu-Sn rendszerben a peremszögértékek a különböző ötvözetek likvidusz hőmérsékletén (a.), illetve a beszűrődési és a likvidusz hőmérséklet (T_m) változása (b.) az összetétel (m/m)% függvényében



40. ábra

A 30 (m/m) % önt tartalmazó rézötvözet WC-on való viselkedése

Nagyobb hőmérsékleten a Cu-30%Sn ötvözet peremszöge 830 és 860 °C között csökkent, és szemmel látható térfogatsökkenés nélkül elérte a 90°-ot, majd a csepp térfogata a peremszöggel párhuzamosan csökkenni kezdett. Mivel az ötvözetek gőznyomása kicsi, a csepp térfogatsökkenése nem a fém párolgásának volt köszönhető. Ezt erősítette meg az is, hogy a kerámialapka és az ötvözet együttes tömegének különbsége a kísérletek előtt és után elhanyagolható volt.

A térfogatsökkenés oka az volt, hogy a fémolvadék bepenetrálódott a porózus WC kerámiába. Látszólag a peremszög a penetrálódás folyamata alatt is fokozatosan csökken, ez azonban nem a valós peremszög. Ez egyértelmű, hiszen a fémcsepp és a kerámia érintkezési

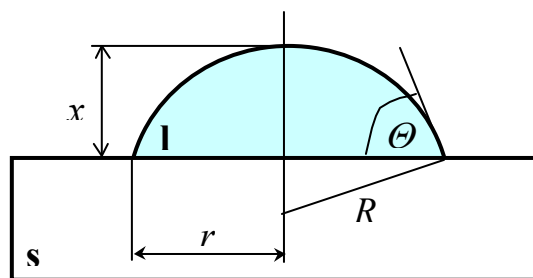
határfelülete nem nő, míg a peremszög és a csepp térfogata is csökken. A valós peremszög meghatározásához a következőkben ismertetett algoritmust használtam fel. A 41. ábrán látható, hogy a kerámialapkán nyugvó V térfogatú fémolvadék-csepp egyensúlyi állapotban egy R sugarú, x magasságú gömbsüveget alkot, amely egy r sugarú felületen érintkezik a szilárd fázissal és azzal θ peremszöget alkot. A fémcsepp jó közelítéssel szabályos gömbsüvegnek tekinthető, mivel a fém felületi feszültsége nagy, a mérete kicsi. Ezért a peremszög V , r és x ismeretében a következőképpen számítható:

➤ Ha $\theta > 90^\circ$:

$$\Theta = 180 - \arcsin \frac{r \cdot \pi \cdot x^2}{V + \frac{\pi}{3} \cdot x^3} \quad (72.a)$$

➤ Ha $\theta < 90^\circ$:

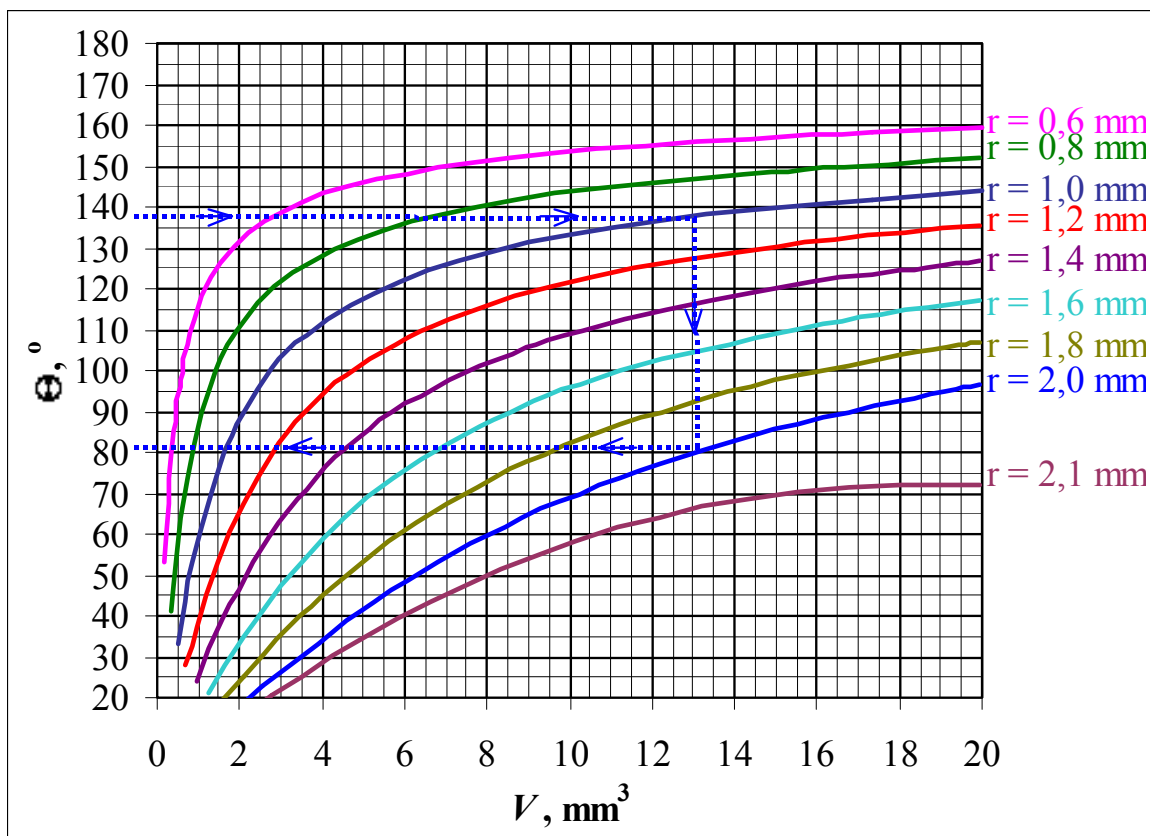
$$\Theta = \arcsin \frac{r \cdot \pi \cdot x^2}{V + \frac{\pi}{3} \cdot x^3} \quad (72.b)$$



41. ábra

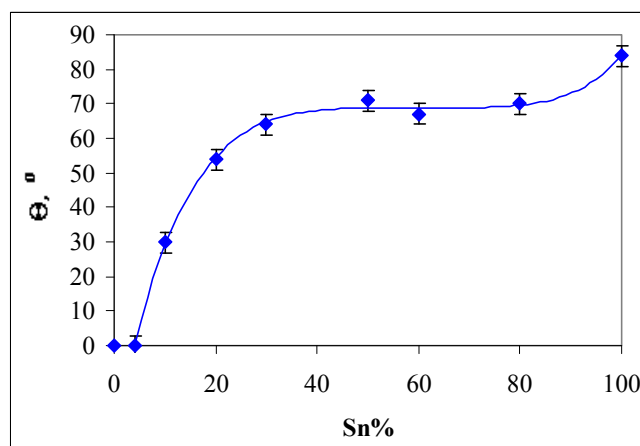
Kerámialapkán lévő fémolvadék-csepp geometriája

A fentiek alapján elkészíthető egy nomogram (42. ábra), amelyről adott V és r értékhez tartozó peremszög értékek egyszerűen leolvashatók. A még nem nedvesítő csepp fényképén lemérve a peremszöget és a csepp r_0 sugarát a nomogramról leolvasható a csepp térfogata. Az ehhez a térfogathoz és a már nedvesítő csepp maximális r_1 sugarához tartozó peremszögérték adja a valós peremszöget. Példaként a 42. ábrán bejelölt szaggatott vonal jelzi, hogy ha egy 1 mm-es csepp sugara a hőmérsékletnövekedés hatására adódó nedvesítés miatt 2 mm-re növekszik, akkor az eredeti 138° -os peremszög 82° -ra csökken. Ez a módszer tehát független a látszólagos peremszög értékétől, amelyben a penetrálódás miatt jelentős hiba van. Az így meghatározott valós peremszögeket ábrázoltam az ötvözet összetételének függvényében a 43. ábrán.



42. ábra

Nomogram a peremszög meghatározásához



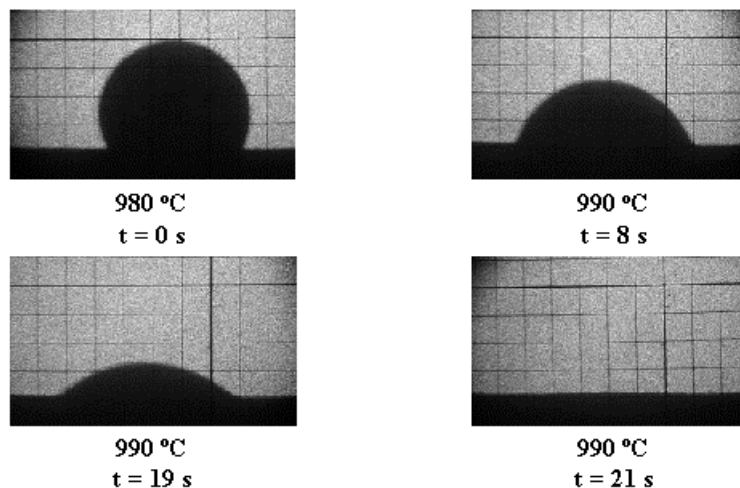
43. ábra

A WC/Cu-Sn rendszerben a peremszögértékek a beszűrődési hőmérsékleten

A 20 % -nál több ónt tartalmazó rézötvözetek esetében kijelenthető, hogy 840 °C körül a peremszög 90° alá csökken, és ez a kritikus hőmérséklet nem függ az ötvözet összetételétől. Valószínűleg nagyobb hőmérsékleten a peremszög eléri a 0° -ot, de a WC porózus szerkezete miatt ez nem mérhető. Mivel a 90° -hoz tartozó kritikus hőmérséklet nem függ az ötvözet összetételétől, valószínűleg a 0° -hoz tartozó kritikus hőmérséklet sem fog függni attól. A

tiszta Cu (olvadáspontja: 1084 °C) és a Cu-4%Sn ötvözet (likvidusz hőmérséklete: 1050 °C) 0° -os peremszöggel nedvesít már az olvadásponton, így valószínűsíthető, hogy bármely összetételű Cu-Sn ötvözet tökéletesen fogja nedvesíteni a WC kerámiát 1050 °C felett.

A Cu-10%Sn ötvözet esetében átmeneti viselkedést tapasztaltunk. A likvidusz hőmérsékletéhez (990 °C) tartozó peremszögérték 0° és 90° között van (44. ábra).



44. ábra

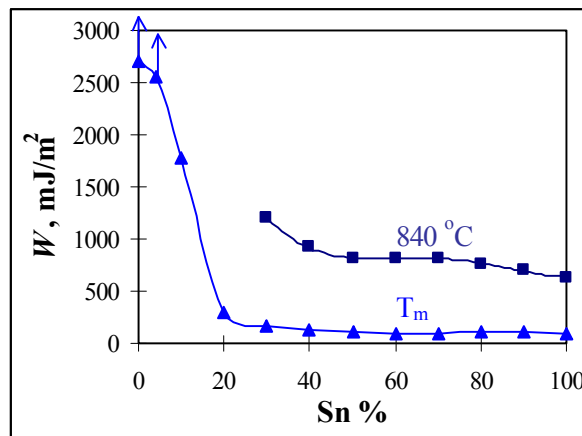
A 10 (m/m) % ónt tartalmazó rézötvözet WC-on való viselkedése

A 44. ábrán látható, hogy a fém a megolvadása után azonnal penetrálódni kezd a kerámiába, ami megnehezíti a valós peremszög lemerését. A csepp kezdeti térfogatából, illetve a csepp és a kerámia érintkezési határfelületének maximum értékéből a fenti módszerrel becsült peremszög értéke 30°. Alapul véve az előző feltételezéseket, kijelenthetjük, hogy bármely Cu-Sn ötvözet 990 °C-on megközelítően azonos, kb. 30°-os peremszöggel fogja nedvesíteni a WC kerámiát.

A WC/Cu-Sn rendszerben kémiai reakció nem játszódik le (ezt elektronmikroszkópos felvételek is igazolták), azonban 840 °C felett meghatározóvá válik az elektron-elektron kölcsönhatás és az ötvözetolvadékok nedvesítik a kerámiát. A nedvesítés oka valószínűleg az, hogy a WC-ban lévő karbon $2s^1 2p^3$ elektronkonfigurációját e hőmérséklet felett a W átmeneti fém olyan mértékben megzavarja, hogy a kerámiában ugrásszerűen megnő a nem lokalizált vegyértékelektronok száma. Ebből kifolyólag lehetővé válik a Cu-Sn ötvözet és a WC közötti határfelületen az elektronfelhők átlapolódása, azaz fémes kötés alakul ki a két fázis között.

4.3.2.3. A WC/Cu-Sn ötvözetrendszer adhéziós energiája

A mért peremszögértékekből és az irodalmi felületi feszültség adatokból a (8) egyenlet segítségével számoltam az olvadáspontokhoz, illetve 840 °C-hoz tartozó adhéziós energiát. A kapott értékeket a 45. ábrán tüntettem fel az óntartalom függvényében. Az ábrán látható kis nyilak azt jelzik, hogy a 0°-os peremszögek miatt csak az adhéziós energia minimum értékét tudjuk meghatározni, azaz ezekben a rendszerekben ennél jóval nagyobb is lehet az adhézió.



45. ábra

Az adhéziós energiák változása WC/Cu-Sn rendszerben a különböző ötvözetek olvadáspontján (T_m) és 840 °C-on az összetétel (m/m)% függvényében

4.3.4. A 4.3. fejezet összegzése

A WC/Cu-Sn rendszerben kémiai reakció nem játszódik le és a nedvesítés a fémek tulajdonságával rendelkező WC kerámia és a fémolvadékok között létrejövő fémek kölcsönhatásnak köszönhető. A peremszög értékei nagyban függenek a hőmérséklettől és kevésbé az ötvözet összetételétől. A 840 °C-nál kisebb likvidusz hőmérsékletű ötvözetek nem nedvesítették a kerámiát 840 °C alatt. E hőmérséklet felett az összes ötvözet peremszöge 90°-nál kisebbre csökkent és az olvadék bepenetrálódott a porózus kerámiába. Emiatt e hőmérséklet felett a peremszög valós értéke nem mérhető. A Cu-10%Sn ötvözet közvetlenül a megolvadása után kb. 30 °-os szöggel nedvesített és gyorsan bepenetrálódott a kerámiába. A tiszta Cu, ill. a Cu-4%Sn a megolvadásakor azonnal szétterült a kerámián és a kerámia egész felületét vékony fémréteg fedte be. Mindezek alapján várható, hogy 1050 °C felett az összes Cu-Sn ötvözet tökéletesen nedvesíti a WC kerámiát.

A WC szemcsékkel erősített Cu-Sn mátrixú kompozit csak akkor lesz megfelelő tulajdonságú, ha a kompozitot a 4 (m/m) % alatti óntartalmú Cu ötvözetből gyártjuk. A megengedett maximális óntartalom valójában 4 és 10 (m/m) % között van, azonban ennek pontos meghatározása még további vizsgálatokat igényel.

5. A tudományos eredmények összefoglalása

A kutatásaim során elért tudományos eredményeimet a következő tézisek szerint foglalom össze:

1. Peremszög-adatbankot hoztam létre több száz irodalmi forrás feldolgozásával. Az irodalmi peremszög-adatbank ellenőrzése és bővítése céljából szilícium-nitrid, alumínium-oxid, szilícium-dioxid és volfrám-karbid kerámiák nedvesíthetőségét vizsgáltam fémolvadékok által:

- 1.1. Összesen 11 rendszerben új, eddig az irodalomban más által még nem publikált kísérleti eredményt értem el (24. táblázat), 7 esetben megfelelő pontossággal ($\pm 10^\circ$) megerősítettem az irodalomban talált peremszög értékeket. 4 esetben sikerült feloldanom az ellentmondásos irodalmi adatokat (25. táblázat), és ugyancsak 4 esetben $\pm 10^\circ$ -nál nagyobb mértékben tértek el az általam mért peremszögek az irodalmi adatoktól.

24. táblázat

Új, eddig az irodalomban más által még nem publikált kísérleti eredmények

kerámia	fém	$T, ^\circ\text{C}$	$\Theta, ^\circ, \pm 3^\circ$
Si_3N_4	Ga	29 - 950	157
		1050	142
Al_2O_3	Ga	400	118
	Ge	940	111
	Sn	400	134
	Bi	400	149
SiO_2	Ga	400	127
	Ge	940	133
	Pb	400	153
	Sb	640	119
	Sn	400	145
	Bi	400	130

25. táblázat

Az irodalomban lévő ellentmondásokat feloldó kísérleti eredményeim

kerámia	fém	$T, ^\circ\text{C}$	Ellentmondásos irodalmi Θ adatok	$\Theta, ^\circ, \pm 3^\circ$
Si_3N_4	Sn	232 - 900	126 - 169 $^\circ$	159
	Pb	500	105 - 159 $^\circ$	161
	Cu	1100	60 - 150 $^\circ$	160
Al_2O_3	Cu	1100	130 - 170 $^\circ$	129

2. Nem reaktív fémolvadék - kerámia rendszerekben végzett mérések és adhéziós energia számítások alapján a következőket állapítottam meg:
 - 2.1. Az általam vizsgált rendszerek közül a szilícium-nitrid kovalens kerámia / fémolvadék rendszerben tapasztaltam a leggyengébb adhéziós energiát, amely a London-féle (diszperziós) kölcsönhatásokra utal. Az indukált dipólus - indukált dipólus modell ebben a rendszerben alkalmas az adhéziós energia becslésére.
 - 2.2. Oxidkerámia / nem reaktív fémolvadék rendszerben egy nagyságrenddel nagyobb adhéziós energiát mértem, amely ion - indukált dipólus kölcsönhatásokra utal. Bebizonyítottam, hogy az irodalomban az oxidkerámia / fémolvadék rendszerekre legelterjedtebben használt indukált dipólus - indukált dipólus modell a helyes adatokkal számítva egy nagyságrenddel kisebb eredményt ad az adhéziós energiára, mint a kísérleti értékek.
 - 2.3. Oxidkerámia / nem reaktív fémolvadék rendszerben az adhéziós energia meghatározására kidolgoztam egy ion - indukált dipólus modellt. Az (58) összefüggéssel jól sikerült reprodukálni a kísérleti értékeket.
 - 2.4. Megállapítottam, hogy rendszertől függően a következő kölcsönhatások határozzák meg az adhéziós energiát:
 - London-féle (diszperziós) kölcsönhatás (kovalens kerámia / fémolvadék rendszerben);
 - Ion - indukált dipólus kölcsönhatás (ionos kerámia / nem reaktív fémolvadék rendszerben);
 - Ion-ion kölcsönhatás (ionos kerámia / sóolvadék rendszerben, vagy ionos kerámia / fémolvadék rendszerben, amennyiben a fémolvadék az oldhatósági értékhez közeli mennyiségben tartalmaz oldott oxigént);
 - Fémes-fémes kölcsönhatás (fémes kerámia / fémolvadék rendszerben);
 - Kémiai kölcsönhatás (kerámia / reaktív fémolvadék rendszerben).
3. Acél folyamatos öntéséhez kapcsolódóan a kristályosító fala - acélolvadék - olvadt öntőpor - gáz 4 fázisú rendszerben kialakuló határfelületi viszonyokat vizsgálva a következők megállapításokat teszem:
 - 3.1. Határfelületi modell segítségével bebizonyítottam, hogy az acél folyamatos öntésekor az acélkéreg kristályosodása az acélfürdő / öntőporolvadék / kristályosító határfelületen indul meg. Hibás tehát Laraudogoitia és szerzőtársai (1998) által ismertett elképzelés, amely szerint az acélfürdő felszíne és az acélkéreg

- kristályosodásának kezdete között egy acéolvadék zóna található, melynek hossza megegyezik a kristályosító falára dermedt szilárd öntőpor-kéreg magasságával.
- 3.2. Az általam vizsgált öntőporok és a kristályosító falának anyaga tökéletesen nedvesíti a különböző minőségű acélokat, míg a kristályosító falának megolvasztott anyaga nem nedvesíti a préselt öntőporlapkákat.
- 3.3. Az öntőporolvadék acélfelületen történő szétterülésének sebessége az acél minőségétől független, az öntőpor viszkozitásától pedig alapvetően nem függ. A szétterülés sebességét elsősorban az öntőpor és az acéllapka között fellépő adhéziós energia határozza meg.
- 3.4. A sokfajta lehetséges mérés közül kiválasztottam azt, ami a folyamatos öntés szempontjából szignifikáns információval szolgál: azt kell vizsgálni, hogy milyen sebességgel terülnek szét azonos acéllapkákon különböző öntőporolvadékok. A folyamatos öntés céljaira határfelületi szempontból az az öntőpor tekinthető optimálisnak, amelyikre ez a sebesség a lehető legnagyobb.
- 3.5. A felületi hibák leginkább akkor kerülhetők el, ha az acéolvadék hullámzását csökkentjük.
4. Egykristály nikkelszuperötvözet kristályosító öntésekor fellépő határfelületi reakciók vizsgálata során az alábbi következtetéseket teszem:
- 4.1. Nikkel alapú szuperötvözet öntéséhez az ónfürdő, mint hűtőközeg nem alkalmas. Kísérleti eredményeim bebizonyították, hogy az öntvényen kialakuló felületi hibák oka az, hogy amikor a kerámia öntőforma az öntés során megreped, az ón (mivel nagy hőmérsékleten nedvesíti az öntőformát) a repedésen beszivárog és reakcióba lép a nikkelszuperötvözetrel (többek között Ni-Sn intermetallikus vegyületek sora keletkezik).
- 4.2. Komplex termodinamikai számítások és határfelületi reakciók vizsgálata alapján a felületi hibák kiküszöbölésére egy új, kétrétegű hűtőfürdőt javaslok: a hűtőfürdő lényegében ólomolvadék, amelynek tetején vékony réteg (kb. 0,01 m vastagságú) $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ eutektikum összetételű sóolvadék akadályozza meg az ólom párolgását. Az ólom a nikkellel monotektikumot alkot, és az ólom a nikkelszuperötvözetével sem lép reakcióba. Az ólom és a $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ sóolvadék nem oldja egymást, nem játszódik le reakció közöttük és a kellően nagy sűrűségkülönbség miatt a kloridolvadék a fürdő tetején marad.

5. WC/Cu-Sn rendszerben meghatároztam a határfelületi jellemzőket és az alábbiakat állapítottam meg:
 - 5.1. A porózus volfrám-karbid kerámiát egy T_{krit} hőmérséklet felett az összes Cu-Sn ötvözet (a tiszta komponensek is) nedvesíti. A 840 °C-nál nagyobb likvidusz hőmérsékletű ötvözetek esetén T_{krit} egyenlő a likvidusz hőmérséklettel, míg a 840 °C-nál kisebb likvidusz hőmérsékletű ötvözetek esetén $T_{krit} = 840$ °C.
 - 5.2. A rendszerben kémiai reakció nem játszódott le. A nedvesítés a fémes tulajdonsággal rendelkező WC kerámia és a fémolvadékok között létrejövő fémes kölcsönhatásnak köszönhető.
 - 5.3. A peremszög értékei nagyban függenek a hőmérséklettől és kevésbé az ötvözet összetételétől. Mindezek alapján várható, hogy 1050 °C (Cu-4Sn likvidusz hőmérséklete) felett az összes Cu-Sn ötvözet tökéletesen nedvesíti a WC kerámiát.
 - 5.4. A WC szemcsékkel erősített Cu-Sn mátrixú kompozit csak akkor lesz megfelelő tulajdonságú, ha a kompozitot a 4 % vagy annál kisebb öntartalmú rézötvözetből gyártjuk.

A tézisekben ismertetett kutatási eredmények új ismeretekkel gazdagítják a metallurgia és az anyagtudomány, ezeken belül pedig a fém- és kompozitgyártás területeit. Az öntvények minőségi mutatói javíthatók és hatékonyan befolyásolhatók az általam bemutatott elméleti háttérrel, amelynek ismeretében jobb minőséget, kisebb önköltséget, kevesebb gyártási selejtet és kisebb környezeti terhelést érhetünk el, növelve az öntvényt előállító üzem termelékenységét, gazdaságosságát és versenyképességét.

A továbbfejlesztett berendezés segítségével a peremszög értéke sokkal nagyobb megbízhatósággal mérhető és kis változtatásokkal az olvadékok felületi feszültségének mérésére is alkalmassá tehető. A továbbfejlesztett peremszögmérő berendezés jól hasznosítható az oktatásban is: a peremszög mérése szerepel a nappali tagozatos mérnökhallgatók fizikai kémiai laboratóriumi gyakorlatai között.

A peremszög-adatbankot, amelyet a metallurgiával és az anyagtudománnyal foglalkozó szakemberek is felhasználhatnak mérnöki munkájuk során saját méréseimmel bővítettem. A fémek öntésével foglalkozó szakemberek számára a bemutatott eredményeim megkönnyítik a folyamatos öntéshez alkalmas öntőpor és az egykristály gyártáshoz megfelelő hűtőközeg kiválasztását, a kompozitöntészeti szakemberek számára pedig egy új anyagpárt javaslok kompozitgyártás céljára.

6. Felhasznált irodalom

- [1] Adamson A.W.: Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley and Sons, 1990
- [2] Berecz E.: Fizikai Kémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 1988
- [3] Kaptay Gy.: Habilitációs téziszfüzet, Miskolci Egyetem, 1998.
- [4] W.Kurz, D.J.Fisher: Fundamentals of Solidification, Trans. Tech. Publ., 1985.
- [5] A.W.Neumann, C.J.vanOss, J.Szekely: Kolloid Z.u.Z. Polymere, 251 (1973) 415
- [6] D.M.Stefanescu, F.Rana, A.Moitra, S.Kacar: in: Solidification of Metal Matrix Composites, ed. by P.Rohatgi, TMS, 1989, p.77
- [7] K.C.Russel, S-Y. Oh, A.Figuerado: MRS Bulletin, April 1991, p.46
- [8] P.K.Rohatgi, R.Asthana, R.N.Yadav, S.Ray: Met.Trans, 21A (1990) 2073
- [9] G.Kaptay: Materials Science Forum, 215-216 (1996) 459
- [10] Gy.Kaptay: BKL Kohászat, 130 (1997) 201
- [11] K.K.Kelemen, R.Gemela, G.Kaptay: MICROCAD 98, Section C: Materials Science and Technologies, Miskolci Egyetem, 1998, 107
- [12] R.Gemela, K.K.Kelemen, G.Kaptay: MICROCAD 99, Section C: Materials Science and Technologies, Miskolci Egyetem, 1999, 187
- [13] G.Kaptay, P.Bárczy, F.Szigeti, A.Lovas, Z.Gácsi, L.Bolyán: J. of Non-Crystalline Solids, 205-207 (1996) 742
- [14] G.Kaptay, A.Lovas, F.Szigeti, P.Bárczy, L.Bolyán: Materials Science and Engineering, A226-228 (1997) 1083
- [15] K.O.Fagerlund, H.Jalkanen: Met. and Mat.Trans, 31B (2000) 439
- [16] D.Poggi, R.Minto, W.G.Davenport: J.Met., 1969 Nov., 40
- [17] G.Kaptay: submitted to Met and Mat Trans.
- [18] Kaptay: in „Metal Foams and Porous Metal Structures”, ed. by J.Banhart, M.F.Ashby, N.A.Fleck, Verlag MIT Publishing, 1999, 141
- [19] G.Kaptay: MICROCAD 99, Section C: Materials Science and Technologies, Miskolci Egyetem, 1999, 79
- [20] A.Mortensen, J.A.Cornie: Met.Trans. A., 18A (1987) 1160
- [21] A.Mortensen, T.Wong: Met.Trans.A., 21A (1990) 2257
- [22] G.Kaptay, D.M.Stefanescu: AFS Transactions, 213 (1992) 707
- [23] Kaptay Gy: BKL Kohászat, 130 (1997) 311
- [24] G.Kaptay: in: High Temperature Capillarity, ed. by N.Eustathopoulos and N.Sobczak, Cracow, 1997, p.388
- [25] Varga L. (konzulens: Kaptay Gy.): TDK-dolgozat, Miskolci Egyetem, 1998.
- [26] E.J.Gonzalez, K.P.Trumble: J.Am.Ceram.Soc., 79 (1996) 114
- [27] K.P.Trumble: Acta mater, 46 (1998) 2363
- [28] Csepeli Zs. (konzulens: Gácsi Z.): PhD értekezés, Miskolci Egyetem, 1997.
- [29] Csepeli Zs., Sólyom B., Gácsi Z., Buza G., Teleszky I., Kovács Á.: BKL Kohászat, 131 (1998) 41
- [30] B.V.Deryagin: Kolloid Z., B.69., H.2. (1934) S.155
- [31] B.V.Deryagin, N.A.Krotova, V.P.Smilga: Adhesion in Solids: Consultants Bureau, New York, 1978 (especially page 286)
- [32] B.V.Deryagin, Y.I.Rabinovich, N.V.Churaev: Nature, 272 (1978) 313
- [33] D.Tabor, R.H.S.Winterton: Nature, 219 (1968) 1120
- [34] D.R.Uhlmann, B.Chalmers, K.A.Jackson: J. of Appl. Phys., 35 (1964) 2986
- [35] Ch.Körber, G.Rau, M.D.Cosman, E.G.Cravalho: J.of Crystal Growth, 72 (1985) 649
- [36] D.M.Stefanescu, B.K.Dhindaw, S.A.Kacar, A.Moitra: Met.Trans., 19A (1988) 2847
- [37] J.Pötschke, V.Rogge: J. of Crystal Growth, 94 (1989) 726
- [38] D.Shangguan, S.Ahuja, D.M.Stefanescu: Met. Trans., 23A (1992) 669

- [39] R.P.Smith, D.Li, D.W.Francis, J.Chappuis, A.W.Neumann: J. of Colloid and Interface Science, 157 (1993) 478
- [40] G.Kaptay: Materials Science Forum, 215-216 (1996) 467
- [41] A.W.Neumann, J.Székely, E.J.Rabenda: J. of Colloid and Interface Science, 43 (1973) 727
- [42] D.M.Stefanescu, A.Moitra, A.S.Kacar, B.K.Dhindaw: Met.Trans.A, 21A (1990) 231
- [43] S.Sen, B.K.Dhindaw, D.M.Stefanescu, A.Catalina, P.A.Curreri: J.Cryst.Growth, 173 (1997) 574
- [44] D.M.Stefanescu, A.V.Catalina: ISIJ International, 38 (1998) 503
- [45] D.M.Stefanescu, F.R.Juretzko, B.K.Dhindaw, A.Catalina, S.Sen, P.A.Curreri: Met. & Mat. Trans.A., 29A (1998) 1697
- [46] G.Kaptay: Met. & Mat. Trans.A., 30A (1999) 1887
- [47] D.M.Stefanescu, F.R.Juretzko, B.K.Dhindaw, A.Catalina, S.Sen, P.A.Curreri: Met. & Mat. Trans.A., 30A (1999) 1890
- [48] G.Kaptay: Met. & Mat. Trans.A., 31A (2000) 1695
- [49] D.M.Stefanescu, F.R.Juretzko, B.K.Dhindaw, A.Catalina, S.Sen, P.A.Curreri: Met. & Mat. Trans.A., 31A (2000) 1700
- [50] G.Kaptay: Materials Science Forum, 329-330 (2000) 121
- [51] G.Kaptay: publikációra leadva a Met.Mat.Trans-ba
- [52] G.Kaptay, K.K.Kelemen: a MICROCAD 2000 kiadványban közlésre elfogadva
- [53] G.Kaptay, K.K.Kelemen: a TMS 2000 Fall Meeting (USA) Proceeding-jében közlésre elfogadva
- [54] K.Mukai, W.Lin: Tetsu-to-Hagane, **80**(1994), 527
- [55] K.Mukai, W.Lin: Tetsu-to-Hagane, **80**(1994), 533
- [56] G.Kaptay, K.K.Kelemen: az ISIJ International folyóiratban közlésre elfogadva
- [57] G.Kaptay, K.K.Kelemen: a High Temperature Capillarity 2000 konferencia (Japán) kiadványába közlésre elfogadva
- [58] Z.Wang, K.Mukai, I.J.Lee: ISIJ Int., **39**(1999), 553
- [59] J.A. Champion et al.: J. Mater. Sci. 4 (1969) 39
- [60] V.N. Eremenko, Ju.V. Naidich: Akad. Sci. Ukrain, Kiev, 1958, p.94
- [61] I. Rivollet et al.: Acta Metall. 35 (1987) 835
- [62] B.C. Allen, W.D. Kingery: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959) 30
- [63] D. Chatain et al.: J. Chimie Physique 83 (1986) 561
- [64] Ju.V. Naidich: Prog. In Surf. Membr. Sci. 14 (1981) 353
- [65] G.V. Samsonov, A.P. Epik: Tugoplavkije pokrytija, Metallurgia, Moskva, 1973
- [66] T.Ja. Kosolapova: Svoystva, polucsenije i primenenie tugoplavkih soedinenij, Metallurgia, Moskva 1986
- [67] A.P. Tomsia, J.A. Pask, R.E. Loehman: Ceram. Eng. Sci. Proc. 10 (1989) 1631
- [68] M.G. Nicholas et al.: J. Mater. Sci. 25 (1990) 2679
- [69] L. Ljungberg, R. Warren: Ceram. Eng. Sci. Proc. 10 (1989) 1655
- [70] L.F. Mondolfo - in: „Grain refinement in castings and welds”, ed. by G.J.Abbaschian and S.A.David, AIME, 1982, pp.3-52
- [71] M. Humenic and W.D. Kingery: J. Am. Ceram. Soc. 37 (1954) 18
- [72] J.E. McDonald, J.G. Eberhart: Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1965) 512
- [73] Naidich Ju.V.: Kontaktnie iavlenia v metallicheskich rasplavach - Kiev, Naukova Dumka, 1972
- [74] A.M. Stoneham, P.W. Tasker: J. Phys. C: Solid State Phys. 18 (1985) 543
- [75] D. Chatain, I. Rivollet, N. Eustathopoulos: J. Chim. Phys. 83 (1986) 561
- [76] P. Hichter, D. Chatain, A. Pasturel, N. Eustathopoulos: J. Chim. Phys. 85 (1988) 941
- [77] J. Wu, P. Li: Scripta Metallurgica et Materiala, 27 (1992) 1429
- [78] J. Wu, X. Wang: Materials Research Society Symp. Proc. 492 (1998) 363
- [79] J.G. Li: Rare Metals, 11 (1992) 177

- [80] J.G. Li: J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 3118
- [81] D. Sotiropoulou, P. Nikolopoulos: Materials Science Forum, 126-128 (1993) 691
- [82] K.H. Jonson, S.V. Pepper: J. Appl. Phys. 53 (1982) 6634
- [83] K. Nath, A.B. Anderson: Phys. Rev. B, 39 (1989) 1013
- [84] T. Hong, J.R. Smith, D.J. Srolovitz: Acta Metall. Mater., 43 (1995) 2721
- [85] J.M. Howe: International Materials Reviews, 38 (1993) 223
- [86] M.W. Finnis: J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 5811
- [87] Bárczy Pál: Anyagismeret, Miskolci Egyetem, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1993.
- [88] Szépvölgyi János: Korszerű műszaki kerámiák, Anyagok világa, I. évf. 2. sz. 2000. ápr., <http://www.extra.hu/materialworld/index.html>
- [89] R. Roman, G. Kaptay, J. Lakatos, H. Verelst, A. Buekens: Proc. of EUCHEM 2000 Conference on Molten Salts, Denmark
- [90] Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook vol. 3, Ed. by H. Baker, 1992
- [91] T.B. Massalski, et al.: Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed., ASM Int., Materials Park, OH. 1990
- [92] L. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, vol. 1-2, 2nd ed., VHC, 1993
- [93] J. Emsley: The Elements, Clarendon Press, Oxford, 1989
- [94] CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed. by D.R. Lide, CRC Press, 1993-94
- [95] T.M. Miller, B. Bederson: Advances in Atomic and Molecular Physics, 13 (1977) 1
- [96] G.B. Samsonov: Fiziko-khimicheskie svoistva okislov. Metallurgija, Moskva, 1978
- [97] P.W. Atkins: Fizikai Kémia, I.-II. kötet, Tankönyvkiadó, Budapest, 1992.
- [98] A.G. Morachevskii, I.B. Sladkov: Fiziko-khimicheskie svoistva molekuliarnich neorganicheskikh soedinenii, Khimiia, Leningrad, 1987
- [99] C.I. Smithells: Metals Reference Book, Butterworth and Co., London, 1976
- [100] M.W. Chase, et al: JANAF Thermochemical Tables, J. of Phys. and Chem. Ref. data, vol.14, 1985, Suppl. No.1
- [101] G.B. Bokij: Krisztallokhimiia, Izdatyelsztvo Nauka, Moskva, 1971
- [102] Hans F. Schrewl: Continuous Casting of Steel, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1989
- [103] Sardemann J., Schrewe H.: Stahl und Eisen 111 (1991) No 11, 39-46
- [104] Simon S., Sziklavári J., Szőke L.: Újabb technológiai megoldások az acélgyártásban, Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1987.
- [105] E. T. Turkdogan: Fundamentals of Steelmaking, The Institute of Materials, Cambridge, 1996
- [106] Edward S. Szekeres: Iron and Steel Engineer, 350 (1996) No 7
- [107] Laraudogoitia et al.: The E.L.V. Proc. of 3rd European Conference on Continuous Casting - Florence, Italy (1998) 155-164
- [108] Slag Atlas, Verlag Stahleisen GmbH, D-Düsseldorf, 1995. 403-557
- [109] Wereecke M., Vermeersch W., Meers U: Steelmaking Conference Proceedings, (1990) 128-141
- [110] Takateru Umeda: Material Science Forum 329-330 (2000) 423-434
- [111] F. Hugo, H. Mayer, R.F. Singer: Conference Proceedings, 42nd Annual Technical Meeting and Tabletop Exhibition, Investment Casting Institute, Atlanta, Georgia, 1994, Paper 9.1.
- [112] Th. J. Fitzgerald, R.F. Singer: MCS2-'95, Conf. Proc., 2nd Pacific Rim Int. Conf. on Modeling of Casting and Solidification, E. Niyama et al. (Eds.), Hitachi, Japan, 1995, Paper 16.
- [113] R.F. Singer: Materials for Power Engineering, Kluwer Academic Publ., Dordrecht. 1994, pp 1707-1729
- [114] J. Großmann, J. Preuhs, W. Eßer, R.F. Singer: International Symposium on Liquid Metal Processing and Castings, Vacuum Metallurgy Division of AVS, Santa Fe, New Mexico, 1999

- [115] B.F.Markov: *Thermodinamicheskie svoistva rasplavov solevih sistem*, Kiev, Naukova Dumka, 1985
- [116] G.J.Janz, C.B. Allen, J.R. Downey, R.P.T. Tomkins: *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Store, I. Molten Salts: Eutectic Data*, Troy, New York 1978
- [117] *Thermodynamic Properties of Halides*, Ed. by L.B.Pankratz, Bulletin 674, 1984
- [118] U.K.Delimaarskij: *Elektrohimia ionnih rasplavov*, Moscow Metallurgiya, 1978
- [119] *Molten Salts Chemistry*, Ed. by Milton Blander, Mack Printing Co., Easton, USA, 1964
- [120] G.J.Janz, C.B. Allen, J.R. Downey, R.P.T. Tomkins: *Journal of Physical and Chemical Reference data*, vol. 4, No. 4, Troy, New York, 1975
- [121] E.M.Levin: *Phase Diagrams for Ceramists*. vol. 1, Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., 1964
- [122] P.K. Rohatgi, R. Asthana, S. Das: *International Metals Reviews*, Vol.31 No.3 (1986) 115
- [123] H.D. Steffens, H. Kern, J. Janczak: *Proc of Int. Conference on Advanced Composite Materials*, Edited by T. Chandra and A.K. Dhingra, TMS, 1993
- [124] Alakos kompozit Cu-Sn/SiC egykristály növesztése, Kutatási jelentés, ME Fémtani Tanszék, 1999
- [125] Y. Kawai, M. Kishimoto, H. Tsuru: *Nippon Kinz. Gakk.* 37 (1973) 6, 668
- [126] I. Lauermann, F. Sauerwald: *Z. Metallk.* 55 (1964) 605
- [127] B.J. Keene: *The Surface Tension of Tin and its Alloys with Particular Reference to Solder*, Division of Materials Metrology, NPL, Middlesex, UK, 1995

- A.P. Tomsia, J.A. Pask, R.E. Loehman: Ceram. Eng. Sci. Proc. 10 (1989) 1631
L. Ljunberg, R. Warren: Ceram. Eng. Sci. Proc. 10 (1989) 1655
M. Naka, I. Okamoto: Transaction of JWRI, 14 (1985) 29
B.C. Allen, W.D. Kingery: Trans. of the Met. Soc. of AIME, 215 (1959) 30
N. Eustathopoulos et al.: Wettability at High Temperatures, Pergamon Materials Series, Ed. by R.W. Cahn, 1999
Yu. N. Chuvasov, et al - Journal of Mat. Sci., 7 (1981) 59, 8 (1982) 29
Samsonov G. V. - Epik A. P.: Tugoplavkie pokrytia. Metallurgia, Moskva, 1973
Yu. V. Naidich, V.S.Zhuravljov, N.I.Frumkina - J. of Mat. Sci., 25 (1990) 1895
Yu. V. Naidich, et al - Adgeziiia rasplavov, 6 (1980) 6, 6 (1980) 39, 7 (1981) 12, 10 (1982) 57, 19 (1987) 23
Yasinskaya G. A.: Poroshkovaja metallurgia, 7 (1966) 53
N. Eustathopoulos, D. Chatain, L. Coudurier - in Metal Matrix Composites, EMRS, 1990
Oesen L. O. - J. Amer. Cer. Soc., 37 (1954) 18
Tangermann I.: Neue Hütte, Bd 6, S. 767, 1961
Eremenko V. N., Naidich Yu. V.: Smachivanie redkimi metallami poverhon tugoplavkih spoluk, Izd-vo, Haukova Dumka, Kiev, 1958
Kozina G. K.: Issledovanie kontaktnogo vzaimodeistvia tugoplavkihkarbidov i materialov na ih osnove s zhidkimi metallami i splavami. Avtoref, kand. dis., AN USSR, IN-tprobl. materialovedenia, Kiev, 1970
Samsonov G. V. - Panasyuk A. D. - Kozina G. K.: Poroshkovaja metallurgia, 11 (1968) 42

8. MELLÉKLETEK

8.1. Fémolvadékok moláris felülete, felületi feszültsége, szilárd / olvadék határfelületi energiája

Fémolvadékok moláris felülete ($\pm 5\%$), felületi feszültsége ($\pm 5\%$), szilárd / olvadék határfelületi energiája ($\pm 10\%$), illetve ezen mennyiségek hőmérséklet-tényezői ($\pm 20\%$) [1-6]

fém	ω m ² /mol	$d\omega/dT$ m ² /molK	σ_{lg} mJ/m ²	$d\sigma_{lg}/dT$ mJ/m ² K	σ_{sl} mJ/m ²	$d\sigma_{sl}/dT$ mJ/m ² K
Li	50150	6,56	470	-0,20	30	0,04
Na	75280	13,0	190	-0,13	20	0,04
K	115700	22,1	100	-0,08	10	0,02
Rb	133500	27,4	86	-0,07	7	0,02
Cs	153200	31,0	69	-0,06	6	0,01
Be	27030	1,17	1300	-0,31	150	0,064
Mg	54670	4,83	590	-0,19	80	0,06
Ca	84210	9,08	370	-0,12	55	0,033
Sr	98140	7,22	300	-0,11	35	0,022
Ba	105700	6,35	280	-0,11	30	0,02
Al*	-	-	860	-0,15	-	-
Al**	44860	3,32	1200	-0,26	150	0,11
Ga	44930	3,44	715	-0,088	90	0,20
In	57140	4,56	565	-0,090	40	0,06
Tl	61230	5,38	460	-0,10	50	0,06
Si	43600	10,5	830	-0,084	350	0,14
Ge	49050	2,17	610	-0,11	250	0,14
Sn	58620	3,92	550	-0,076	60	0,08
Pb	63980	5,56	455	-0,085	40	0,04
Sb	62520	4,17	380	-0,070	120	0,088
Bi	66970	5,64	385	-0,077	60	0,07
Cu	35154	2,28	1350	-0,30	200	0,1
Ag	45300	3,18	920	-0,24	130	0,07
Au	44800	2,42	1140	-0,23	150	0,075
Zn	40940	4,56	820	-0,27	90	0,09
Cd	51520	5,15	630	-0,20	70	0,08
Hg	53260	6,27	500	-0,19	33	0,094
Y	68860	1,23	880	-0,15	70	0,03
La	72260	1,94	750	-0,10	35	0,02
Ti	45520	5,17	1600	-0,35	160	0,06
Zr	53800	5,3	1500	-0,29	180	0,06
Hf	53650	4,8	1500	-0,24	220	0,06
V	39730	1,58	1900	-0,29	250	0,07
Nb	47000	1,5	2100	-0,21	300	0,07
Ta	48500	1,3	2200	-0,19	350	0,07
Cr	36250	2,77	1700	-0,35	250	0,08
Mo	42600	2,4	2300	-0,32	330	0,08

fém	ω m ² /mol	$d\omega/dT$ m ² /molK	σ_{lg} mJ/m ²	$d\sigma_{lg}/dT$ mJ/m ² K	σ_{sl} mJ/m ²	$d\sigma_{sl}/dT$ mJ/m ² K
Mn	39800	4,14	1200	-0,38	140	0,06
Re	41400	1,9	2800	-0,30	400	0,08
Fe	35160	2,42	1900	-0,42	200	0,07
Ru	39100	1,9	2300	-0,31	300	0,08
Os	39600	1,5	2500	-0,25	350	0,08
Co	34210	2,94	1900	-0,40	250	0,09
Rh	40050	2,70	2000	-0,34	300	0,09
Ir	40400	2,3	2300	-0,32	350	0,09
Ni	33730	3,13	1800	-0,44	250	0,1
Pd	41500	3,16	1500	-0,26	270	0,1
Pt	41990	4,30	1750	-0,36	300	0,1

* oxidhártyával fedett alumínium, ** oxidhártyamentes alumínium

Irodalom:

- [1] Kaptay Gy.: Habilitációs téziszfüzet, Miskolci Egyetem, 1998.
- [2] A. Miedema, R. Boom: Z. Metallkunde, 69 (1978) 183
- [3] C. I. Smittels: Metas Reference Book, Butterworth & Co, 1976
- [4] V.I. Nizhenko, L.I. Floka: Poverhnostnoe natiashenie zhidkich metallov, Moskva, Metallurgiya, 1981
- [5] T. Iida, R.I.L. Guthrie: Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, 1988
- [6] G. Lang: Z. Metallkunde, 67 (1976) 549

8.2. Kerámiák felületi energiája

Oxid és nitrid kerámiák felületi energiája 1000 °C-on ($\pm 20\%$)

Oxid	σ_{cg} , mJ/m ²	irodalom	Nitrid	σ_{cg} , mJ/m ²	irodalom
BeO	1200	[1]	AlN	2530	[4]
MgO	850	[2]	Si ₃ N ₄	1210	[4]
CaO	650	[1]	TiN	2500	[1]
SrO	450	[1]	ZrN	2400	[1]
BaO	400	[1]	HfN	2500	[1]
FeO	730	[1]	VN	2300	[1]
MnO	740	[1]	NbN	2400	[1]
NiO	900	[1]	TaN	2500	[1]
ZnO	600	[1]	CrN	2000	[1]
PbO	250	[1]	CeN	1600	[1]
Al ₂ O ₃	950	[3]	ThN	1800	[1]
ZrO ₂	750	[3]	UN	1800	[1]
TiO ₂	600	[1]			
SiO ₂	350	[1]			

Karbid és borid kerámiák felületi energiája 1000 °C-on ($\pm 20\%$)

Karbid	σ_{cg} , mJ/m ²	irodalom	Borid	σ_{cg} , mJ/m ²	irodalom
SiC	1910	[4]	TiB ₂	3000	[1]
TiC	2600	[1]	ZrB ₂	2900	[1]
ZrC	2300	[1]	HfB ₂	3000	[1]
HfC	2500	[1]	VB ₂	2900	[1]
VC	2600	[1]	NbB ₂	2900	[1]
NbC	2900	[1]	TaB ₂	3000	[1]
TaC	3000	[1]	CrB ₂	2400	[1]
WC	3000	[1]	MnB ₂	1800	[1]
CeC	1800	[1]	ReB ₂	2800	[1]
ThC	1900	[1]	ScB ₂	2400	[1]
UC	2000	[1]	YB ₂	1900	[1]
			UB ₂	2200	[1]
grafit	2100	[1]	TbB ₂	1800	[1]
gyémánt	>5000	[1]	bór	1400	[23]

Irodalom:

- [1] Kaptay Gy.: Habilitációs téziszfüzet, Miskolci Egyetem, 1998.
- [2] G. Jura, A.W. Garland: J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 603
- [3] W.D. Kingery: J. Am. Ceram. Soc. 37 (1954) 42
- [4] M.W. Barsoum, P.D. Ownby: Surfaces and Interfaces in Ceramic-Metallic Systems, Ed. by J. Pash and A. Evans, Plenum Press, 1981. P. 463
- [5] W.R. Tyson, W.A. Miller: Surface Science 62 (1977) 267

8.3. Peremszögértékek fémolvadék / kerámia rendszerekben

Az irodalmi peremszögértékek a "peremszög adatbank.xls" fájlban találhatóak.

Irodalom:

- all - B.C. Allen, W.D. Kingery: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959) 30
arm - W.M. Armstrong et al.: J. Am. Ceram. 45 (1962) 115
bai - G.L. Bailey, H.C. Watkins: J. Inst Metals, 80 (1951) 57
bre - J.J. Brennen, J.A. Pask, J. Am. Ceram. 51 (1968) 569
cha - J.A. Champion et al.: J. Mater. Sci. 4 (1969) 39
chat - D. Chatain et al.: J. Chimie Physique 83 (1986) 561
chi - F.P. Chiaramonte, B.N. Rosenthal: J. Am. Ceram. 74 (1991) 658
chiz - S.P. Chizhik et al.: Poverkhnost, 12 (1985) 111
cou - L. Coudurier, N. Eustathopoulos, J. Joud, P. Desre: J. Chim. Phys. 3 (1977) 289
ere - V.N. Eremenko, Ju.V. Naidich: Akad. Sci. Ukrain, Kiev, 1958, p94
ere1 - V.N. Eremenko et al.: Poroshkovaja Metallurgija, 7 (1973) 58
eus - N. Eustathopoulos et al.: J. Mater. Sci. 9 (1974) 1233
eus1 - N. Eustathopoulos, L.Coudurier.: J. Adhesion. Sci. Technol. 9 (1992) 1011
eus2 - N. Eustathopoulos et al.: Wettability at High Temperatures, Pergamon Materials Series, Ed. by R.W. Cahn, 1999
fuji - H. Fujii, H. Nakae: Acta Mater., 44 (1996) 3567
fuji1 - H. Fujii et al.: Acta Metall. Mater., 41 (1993) 2693
ghe - V. Ghetta et al.: Acta Mater., 44 (1996) 1927
gom - O. Gomez-Moreno, L. Coudurier, N. Eustathopoulos: Acta Metall., 30 (1982) 831
gor - H. Goretzki, W. Scheuermann: High Temperature - High Pressures, 3 (1971) 649
gors - D.V. Gorskii et al.: Adgez. Rasplavov 5 (1974) 95
gur - J. Gurland, L. Norton: J. Metals, 4 (1952) 1051
har - F.L. Hardling, D.R. Rossington: J. Am. Ceram. 53 (1970) 87
hum - M. Humenic and W.D. Kingery: J. Am. Ceram. Soc. 37 (1954) 18
kan - C.S. Kanetkar et al.: Met. Trans A, 19 (1988) 1833
koh - W. Kohler: Aluminium, 51 (1975) 4437
lan - K. Landry, N. Eustathopoulos: Acta Mater., 44 (1996) 3923
lau - V. Laurent et al.: Acta Metall. Mater., 36 (1988) 1797
les - N.D. Lesnik et al.: Adgez. Rasplavov Paika Mater. 13 (1984) 54
li1 - J.G. Li: Rare Metals, 11 (1992) 177
li2 - J.G. Li: J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 3118
lig - A.E. Ligachev: Fiz. Obrab. Mater., 5 (1979) 155
lil - G.V. Samsonov: Fiziko-himicheskie svoistva oksidov, Moskva, Metallurgia, 1978
lju - L. Ljungberg, R. Warren: Ceram. Eng. Sci. Proc. 10 (1989) 1655
mar - C. Marumo, J.A. Pask: J. Am. Ceram. 60 (1977) 276
med - J.E. McDonald, J.G. Eberhart: Trans. Met. Soc. AIME, 223 (1965) 512
meh - S.P. Mehrotra, A.C.D.: Met. Trans B, 16 (1985) 267
mor - D.A. Mortimer, M. Nicholas: J. Mater. Sci. 8 (1973) 640
nai1 - Ju.V. Naidich et al.: J. Mater. Sci. 25 (1990) 1895
nai2 - Ju.V. Naidich: Prog. In Surf. Membr. Sci. 14 (1981) 353
nai3 - Ju.V. Naidich, Ju.N. Chuvasov: J. Mater. Sci. 18 (1983) 2071
nai4 - Ju.V. Naidich, V.P. Krasovsky: Proc. Int. Conf. HTC, 1997, Cracow, Poland
nak - M. Naka, I. Okamoto: Transaction of JWRI, 14 (1985) 29
nic - M.G. Nicholas et al.: J. Mater. Sci. 25 (1990) 2679
nic2 - M.G. Nicholas, D.M. Poole, 2 (1967) 269

- nik - P. Nikolopoulos, G. Ondracek: Z. Werkstofftech. 13 (1982) 60
nik1 - M. G. Nicholas et al.: J. Nucl. Mater. 71 (1977) 89
oh - S.Y. Oh et al.: Ceram. Eng. Sci. Proc., 8 (1987) 912
orb - T.Ja. Kosolapova: Svoistva, poluchenie i primenenie tugoplavkih soedinenii, Metallurgia, Moskva 1986
ordr - G.V. Samsonov, I.M. Vinickii: Tugoplavkie soedineneia, Moskva, Metallurgia, 1976
pas - A. Passerone, R. Sangiorgi, N. Eustathopoulos: Scripta Met. 16 (1982) 547
piq - D. Pique, R. Sangiorgi, N. Eustathopoulos: Ann. Chim. Sci. Mater.6 (1981) 443
pop - S. I. Popel, V.N. Kozhurkov, T.V. Zakharova: Zashita Metall. 7 (1971) 421
ram - L. Ramqvist: Int. J. of Powder Metall. 1 (1965) 2
rhe - S.K. Rhee: J. Am. Ceram. 53 (1970) 639
rhe1 - S.K. Rhee: J. Am. Ceram. 55 (1972) 157
rhe2 - S.K. Rhee: J. Am. Ceram. 53 (1970) 426
rhe4 - S.K. Rhee: J. Am. Ceram. 54 (1971) 332
riv - I. Rivollet et al.: Acta Metall. 35 (1987) 835
sam - Samsonov G.B., et al: Fiziko-khimicheskie svoistva okislov. Metallurgija, Moskva, 1978
san - R. Sangiorgy et al.: J. Am. Ceram. 71 (1988) 742
sha - P.R. Sharps, A.P. Tomsia, J. A. Pask: Acta Metall., 29 (1981) 855
shi1 - N. Shinozaki et al.: Met. And Mat. Trans., A 29 (1998) 1121
shi2 - N. Shinozaki et al.: Materials Transactions, JIM, 40 (1999) 52
shim - M. Shimbo et al.: J. Mater. Sci. Lett. 8 (1989) 663
sug - T. Sugita et al.: Surface Science, 20 (1970) 417
tak - N. Takiuchi et al.: J. Jpn. Inst. Met., 55 (1991) 44
tik - M.H. Tikkanen et al.: Phys. Sintering, 3 (1971) 1
tom - A.P. Tomsia, J.A. Pask, R.E. Loehman: Ceram. Eng. Sci. Proc. 10 (1989) 1631
tom1 - A.P. Tomsia, Z. Feipeng, J.A. Pask: Acta Metall., 30 (1982) 1203
tsa - B.V. Tsarevskii, S.I. Popel: The Role of Surface Phenomena in Metallurgy, Ed. By V.N. Eremenko, Akad.Sci.Ukrain, Kiev, 1961
tso - A. Tsoga et al.: Acta Mater., 45 (1997) 3515
uko - V.F. Ukov et al.: Akad. Nauk. Ukr., Naukova Dumka, Kiev, 1971, p139
wan - D.J. Anng, S.T. Wu: Acta Metall. Mater., 42 (1994) 4029
wei - D. A. Weirauch: Mater. Res., 3 (1988) 729
wei2 - D. A. Weirauch: Mater. Res., 13 (1998) 3504
xia - P. Xiao, B. Derby: Acta Mater., 44 (1996) 307
xue - X.M.Xue et al.: J. Mater. Sci. Eng. A 132 (1991) 277
yup1 - V.L. Yupko et al.: Poroshkovaja Metallurgija, 11 (1986) 64
yup2 - V.L. Yupko et al.: Poroshkovaja Metallurgija, 10 (1991) 72
zhou - X.B. Zhou, J.M. Hosson: Acta Mater., 44 (1996) 421

ÖSSZEFOGLALÓ

Báder Enikő Ph.D. értekezéséhez, Miskolci Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 2000.

A fémek kristályosításakor és az öntött kompozitanyagok gyártásakor többfázisú rendszerekben játszódó folyamatok sora zajlik, így meghatározó szerep jut a határfelületeknek, a határfelületi energiáknak. A kerámia / fémolvadék rendszerben kialakuló peremszög értéke nemcsak a határfelületi erők nagyságát, hanem azok előjelét is meghatározza, ezért ennek - az egyébként önmagában is komplex paraméternek - van a legnagyobb hatása az öntvények és fémmátrixú kompozitok szerkezetére és tulajdonságaira. Jelen disszertációban ismertetett mérési eredmények és modellek mind ezzel a mennyiséggel, illetve az ebből származtatott adhéziós energiával kapcsolatosak.

1. **Kísérleti úton, illetve modellezés** segítségével továbbfejlesztettem és bővítettem a határfelületi energiák és peremszög adatbankot:
 - a., Nyugvócsepp módszerrel meghatároztam szilícium-nitrid, alumínium-oxid, szilícium-dioxid és volfrám-karbid kerámiák nedvesíthetőségét fémolvadékok által,
 - b., Kidolgoztam egy új, ion - indukált dipólus modellt, amely segítségével meghatározható oxidkerámia / nem reaktív fémolvadék rendszerekben az adhéziós energia.
2. **Konkrét gyakorlati problémák** megoldásához nyújtottam tudományos alapokat:
 - d., Acél folyamatos öntéséhez kapcsolódóan a kristályosító fala - acéolvadék - olvadt öntőpor - gáz négy-fázisú rendszerben kialakuló határfelületi viszonyokat vizsgáltam. A folyamatos öntés céljaira határfelületi szempontból az az öntőpor tekinthető optimálisnak, amelynek az acélon való szétfolyási sebessége a lehető legnagyobb. A felületi hibák leginkább akkor kerülhetők el, ha az acéolvadék hullámzását csökkentjük.
 - e., Nikkel-szuperötvözet irányított kristályosítása során az ón hűtőközegként nem alkalmas, mert reakcióba lép a nikkellel és ötvözőivel. A felületi hibák kiküszöbölésére egy kétrétegű hűtőfürdőt javaslok: a hűtőfürdő lényegében ólomolvadék, amelynek tetején vékony réteg (kb. 10 mm vastagságú) $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ eutektikum összetételű sóolvadék helyezkedik el.
 - f., A kompozitgyártás szempontjából WC/Cu-Sn ötvözetrendszerben vizsgáltam a határfelületi energiákat. A volfrám-karbid kerámiát egy T_{krit} hőmérséklet felett az összes Cu-Sn ötvözet (a tiszta komponensek is) nedvesíti, azonban a WC szemcsékkel erősített Cu-Sn mátrixú kompozit csak akkor lesz megfelelő tulajdonságú, ha a kompozitot a 4 % vagy annál kisebb öntartalmú rézötvözetből gyártjuk.

SUMMARY

**of the Ph.D. Thesis by Enikő Báder, 2000, University of Miskolc, Dep. of Physical Chemistry
“Study of Interfacial Energies in Casting of Metallic Alloys and Composite Materials”**

A number of processes taking place in multiphase systems during the casting of metallic alloys and metal matrix composites are mainly determined by the interfacial energies in the system. The value of the contact angle between ceramic and liquid metal determines both the magnitude and the sign of the interfacial forces. That is why the contact angle has the greatest influence on the structure and the properties of castings and metal matrix composites. All experimental results and models given in the present thesis are connected with the contact angle and the adhesion energy between liquid metals and ceramic phases.

1. The databank on interfacial energies and contact angles was improved and enlarged by experiments and modelling:
 - a., Wettability by liquid metals of silicon nitride, aluminium oxide, silicon oxide and tungsten carbide ceramics has been measured by the sessile drop method.
 - b., A new, ion-dipole model has been developed for predicting the adhesion energy between oxide ceramics and non reactive liquid metals.
2. The following technology-related practical problems have been studied:
 - a., For better understanding the processes taking place during continuous casting of steel the interfacial energies in the 4-phase system mould/liquid steel/molten mould powder/gas have been studied. The optimum mould powder will be that which forms the zero contact angle on the surface of solid steel sample within the shortest time possible from the moment of its melting. The main reason of the formation of oscillation marks on the steel surface is the formation of waves at the liquid steel molten mould powder interface.
 - b., Liquid tin as cooling medium is not suitable for directional solidification of Ni-based superalloys, because it reacts with nickel and its alloying elements, causing surface defects. To eliminate these defects a two-layer cooling bath has been developed: liquid lead covered by a protecting thin (10 mm) layer of molten CaCl_2 - BaCl_2 eutectic.
 - c., The interfacial energies have been studied as function of composition and temperature in the WC/Cu-Sn system to be used for preparing single crystal Cu-Sn turbine blades reinforced by WC particles. It has been experimentally found that all Cu-Sn alloys (including the pure Cu, Sn) wet the WC ceramic above a certain critical temperature. Perfect wetting, and therefore improved microstructure and perfect adhesion between the particles and matrix in the composite material can be ensured only, if the Sn-content of Cu matrix is not higher than 4 w%.