

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

SZEMCSÉKKEL STABILIZÁLT FÉM MEMULZIÓK ÉS MONOTEKTIKUS ÖTVÖZETEK FEJLESZTÉSE

Ph.D. értekezés téziséhez

Készítette:

Budai István
okleveles előkészítéstechnikai mérnök

Tudományos vezető:

Prof. Dr. Kaptay György

Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar Fizikai Kémia Tanszék (2003-2004)

Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar Kémia Tanszék (2004-2006)

BAY-NANO Nanotechnológiai Kutatóintézet (2006-2009)

Miskolc, 2009

1. Bevezetés és célkitűzés

Monotektikus ötvözeteknek nevezzük azokat a fémötvözeteket, amelyek magasabb hőmérsékleten két, egymásban nem elegyedő fémolvadékot alkotnak. Amennyiben ezeket az ötvözeteket a monotektikus hőmérséklet alá hűtjük, először az egyik fázis, majd az eutektikus hőmérséklet alá való hűtés következtében a másik fázis is megszilárdul, és megkapjuk a szilárd fázisú monotektikus ötvözetet. Alapesetben két, egymás felett elhelyezkedő makroszkópikus fázist kapunk, aminek oka a két folyadék fázis sűrűségkülönbsége [1-12].

Al-Pb, Cu-Pb, Al-Bi, Al-In és más monotektikus ötvözeteket az ipar különböző területein használnak, pl. csapágyfémként vagy potenciálisan nagyhőmérsékletű szupravezetőként. A monotektikus ötvözetek jellemzően akkor (lennének) a leghasznosabbak a különféle felhasználási területeken, ha az egyik fázis kisméretű, homogén eloszlású diszperziót alkotna a másik fázisban (mátrixban). Minél kisebb a cseppméret és minél homogénebb a cseppek eloszlása, várhatóan annál hasznosabb a monotektikus ötvözet. Ennek a követelménynek azonban a gyártás során ellentmond a két folyadék fázis közötti határfelületi energia léte (ami a cseppeket összeolvadásra készíti), illetve a folyadékok sűrűségkülönbsége, ami a diszpergált fázis függőleges irányban való makroszkópikus elválásához (kiülepedéséhez) vezet, ráadásul annál nagyobb sebességgel, minél nagyobb az összeolvadó cseppek mérete. Ezekhez a hatásokhoz hozzáadódik még a határfelületi gradiens erő (Marangoni erő) hatása, ami általában a nagyobb hőmérsékletű rész felé vonzza a cseppeket, amennyiben a rendszerben hőmérséklet gradiens lép fel. Hőmérséklet gradiens nélkül fémolvadékot befagyasztani nem lehet, tehát ez a hatás szintén a homogén cseppeloszlás ellen hat [1-12].

A fentiek miatt a homogén eloszlású monotektikus ötvözetek gyártásának kulcsa az, hogy a diszpergált cseppeket stabilizálni kell; azaz meg kell gátolni, hogy azok összeolvadjanak és emiatt kiülepedjenek. A disszertációmban azt mutatom meg, hogy ezt a célt el lehet érni megfelelően megválasztott szilárd szemcsékkel, hasonlóan

ahhoz, ahogy a kolloidkémiai szemcsékkel stabilizálják a víz/olaj emulziókat [13-19].

Emulziók előállítása során különböző folyadékokat kevernek össze oly módon, hogy a keverés befejezése után a két folyadék makroszkópiusan ne váljon szét, hanem egymással nagyfinomságú heterogén rendszert alkosson. Ahhoz, hogy ilyen stabil emulziót állítsunk elő, nem elegendő a keverés, hiszen az egymásban diszpergálódó fázisok a megnövelt határfelület csökkentése céljából gyorsan rekombinálódnak, azaz két nagyméretű fázissá állnak össze. Emiatt van szükség valamilyen határfelület-aktív anyagra, amivel stabilizálni lehet az emulziót. Ez a „határfelület-aktív anyag” nem feltétlenül oldott atom, vagy molekula, lehet külön fázisban lévő mikrométer vagy akár nanométer méretű szilárd szemcse is.

Munkám célja a szilárd szemcsékkel stabilizált homogén eloszlású fémolvadék-emulziók és monotektikus ötvözetek laboratóriumi előállítási technológiájának kifejlesztése; valamint annak feltárása, hogy a peremszög és a folyadékfázis-arány milyen hatással van a kialakuló emulziók típusára, illetve arra, hogy az emulzió kialakul-e egyáltalán. Ebből levezethető célom annak vizsgálata, hogy milyen peremszöggel nedvesít egy fémolvadék egy szilárd szemcsét egy másik (vele nem elegyedő) fémolvadék közegében. Lévéen, hogy az emulziógyártás energiaigénye viszkozitás-függő, vizsgálom az emulziókat alkotó fémolvadékok dinamikai viszkozitását is.

2. Az irodalomban ismert adatok és a tézisek rövid összevetése

Összefoglalva a disszertációban közölt irodalmi áttekintést, az alábbi kijelentéseket teszem a téziseim és az irodalomban ismert adatok kapcsolatáról:

Az 1. tézis a szemcsékkel stabilizált fém/fémemulziók és monotektikus ötvözetek előállításáról szól. Az irodalomban egyáltalán nem találtam ilyen jellegű

információt. A módszer tehát legjobb tudomásom szerint teljesen új, jelenleg szabadalmaztatás alatt áll.

A 2. tézis arról szól, hogy hogyan lehet egy fémolvadék peremszögét meghatározni szilárd szemcséken egy másik, az előzővel nem elegyedő fémolvadék közegében. Ebben a témában sincs tudomásom irodalmi adatokról, tehát ez a módszer is teljesen új.

A 3. tézis az 1. és 2. tézisek összekapcsolásáról szól. Lévén, hogy az 1.-2. tézisek abszolút újak, ezért a 3. tézispont is az. Az ott hivatkozott elméleti „emulzió stabilitási diagram” azonban irodalmi adat, ami a víz/olaj rendszerekre lett validálva. Az én új eredményem az, hogy megmutattam: fém/fém rendszerekre elvégzett kísérleteim eredményei teljesen összhangban vannak ezzel az elméleti diagrammal.

A 4. tézispont a binér fémolvadékok viszkozitásának koncentráció-függéséről szól 6 modell [20-25] és 59 kísérletileg vizsgált rendszer ütköztetésével. Sem a modellek, sem a mérések nem az én eredményeim. Az én eredményem az, hogy ezeket az adatokat az irodalomban először ilyen teljességben ütköztettem, kiválasztottam a legjobban működő egyenletet, és arra megadtam azt, hogy átlagban hány százalékban képes a mért adatokat reprodukálni, annak függvényében, hogy az adott rendszer fázisdiagramja milyen típusú.

3. A kutatási módszerek ismertetése

Fő célom a szemcsékkel stabilizált fémolvadék emulziók és monotektikus ötvözetek laboratóriumi gyártási technológiájának kidolgozása volt. A kísérleteket az 1. ábrán bemutatott berendezésben végeztem el. A berendezés lelkét alkotó diszperziós tégelyt és keverőt én terveztem (lásd az 1. tézispontban). A keverési intenzitás szempontjából a kísérleteket három típusba osztottam: erős keveréssel, gyenge keveréssel és keverés nélkül végzett kísérletekre. A kísérletek menete a következő volt:

- i. Az alapanyagokat a keverőtégelybe tettem, a tégely aljára a diszperziós közeg (A anyag), erre a diszperz rész (B anyag) került (1. táblázat). A tégelyt egy acéltartályba helyeztem, ami elszeparálja a tégelyt a kemencetértől. Az acéltartályra illesztettem a becsapágyazott keverőeszközt, illetve a csapágy-hűtést.
- ii. A fűtést elindítottam, a fűtési sebesség $v_f = 350 \text{ }^\circ\text{C/h}$; a keverési hőmérséklet $T_k = 650\text{-}710 \text{ }^\circ\text{C}$ volt. A fűtés indítása után elindítottam az argon gáz adagolását, tíz percen keresztül $\dot{Q} = 1 \text{ l/min}$, majd $\dot{Q} = 0,4 \text{ l/min}$ sebességgel. A gázt folyamatosan adagoltam a kísérlet végéig.
- iii. A T_k keverési hőmérséklet elérése után hőntartás, $t_h = 60 \text{ min}$, célja a rendszer teljes megolvadása és az egyensúly-közeli állapot elérése volt. Ezután a keverőpropellert behelyeztem az olvadékba. A propeller és a tégely alja között (kis kb.: 2-3mm távolságot) hagytam.
- iv. **Erős keverés esetén:** a fordulatszám $n = 50 \text{ 1/min}$ keverési idő $t_k = 20 \text{ min}$, ezután $n = 1000 \text{ 1/min}$ -re növeltem a fordulatszámot ($t_k = 5 \text{ min}$). A keverés leállítása. **Gyenge keverés esetén:** a fordulatszám $n = 50 \text{ 1/min}$ és a keverési idő $t_k = 40 \text{ min}$. **Keverés nélkül:** nem volt keverés, a további hőntartási idő $t_h = 60 \text{ min}$.
- v. A tégelyt kivettem a kemencéből és levegőn, szobahőmérsékleten hagytam spontán kihűlni.
- vi. A megszilárdult emulzióból egy kereszt- és egy hosszmetzeti csiszolatot készítettem. Ezeket kétkomponensű hidegen keményedő műgyantába ágyaztam be. A műgyanta megszilárdulása után a csiszolat felszínét csiszoltam és políroztam. A csiszolatokról SEM felvételek készültek különböző helyekről, reprezentálva a teljes mintát.

Az emulzió-stabilizálás lehetőségét elsősorban a peremszög határozza meg. Esetemben egy fémolvadék szilárd szemcsén mért peremszögéről van szó, miközben az egész rendszer egy másik, az előzővel nem elegyedő fémolvadékban van. Mivel ez utóbbi nem átlátszó, a megszokott optikai módszer nem alkalmazható a peremszög

meghatározására. Ezért egy új kísérleti és két számítási módszert dolgoztam ki a peremszög meghatározására. A kísérleti módszer megegyezik a fent leírttal. A két számítási módszert és a vonatkozó képleteket a 2. tézispontban adom meg.

Az emulzió készítés energiaigényét erősen befolyásolja az emulzió dinamikai viszkozitása. A fémolvadék szuszpenziók és emulziók dinamikai viszkozitását a rendelkezésre álló berendezéssel sajnos nem sikerült meghatározni, így a disszertációba csak az a fejezet került be, amelyben 6 irodalmi modellt [20-25] és 59 irodalomban talált mért adatsort hasonlítok össze és választom ki a 6 modell közül azt, amelyik a legjobban képes reprodukálni a kísérleti eredményeket.



1. ábra: A szemcsékkel stabilizált monotektikus ötvözetek fejlesztéséhez használt berendezés-együttes fényképe

1. táblázat: Az erős keveréssel elvégzett kísérletek paraméterei

Sorszám BNCB*	Kiindulási anyagok	T (°C)	1. keverés (1/min)	1. keverés (min)	2. keverés (1/min)	2. keverés (min)
7 (14, 18)	MMC1+25,4 v/v % Bi	650	50	20	1000	5
8 (22, 20)	MMC2+8 v/v % Bi	665	50	20	1000	5
9+10 (19, 16)	MMC3+7 v/v % Cd	680	100	20	1000	5
11 (23, 21)	MMC2+7,4 v/v % Cd	670	50	20	1000	5
12 (25, 24)	MMC1+24 v/v % Cd	665	50	20	1000	5
13 (17, 15)	MMC3+6,5 v/v % Bi	670	50	20	850	5
26	MMC1+74,8 v/v % Cd	665	50	20	1000	5
27	MMC1+70 v/v % Cd	670	50	10	1000	5
28	MMC1+40 v/v % Cd	670	50	15	1000	5
29	MMC1+25 v/v % Pb	700	50	10	1000	5
30	MMC1+25 v/v % Pb	700	50	10	700; 1000	4; 1
31-32-34	MMC3+14,6 v/v % Pb	700	50	5	700	5
35	MMC3+14,5 v/v % Pb	750	50	20	1100	5
36	MMC3+14,6 v/v % Pb	710	50	20	1100	5
37	MMC3+13,3 v/v % Bi	710	50	20	1000	5
41	MMC3+7,2 v/v % Pb	680	50	5	1100	5
42	MMC1+67,7 v/v % Pb	710	50	10	1100	5
43	MMC3+7,2 v/v % Pb	710	50	20	1000	5
56	MMC1a+50,2 v/v % Bi	700	50	20	1000	5
61	MMC1b+66,9 v/v % Bi	700	50	20	1000	5
63	A356+25,2 v/v % Bi	700	50	20	1000	5

* zárójelben először a gyenge keveréssel, majd a keverés nélkül előállított minták sorszámai

MMC1-2-3: az emulziók diszperz-mátrix anyaga

MMC1=A356 ötvözet + 20 v/v % SiC, $d_{SiC} = 10\mu m$ (MMC1a: 30 v/v % SiC, MMC1b: 45 v/v % SiC)

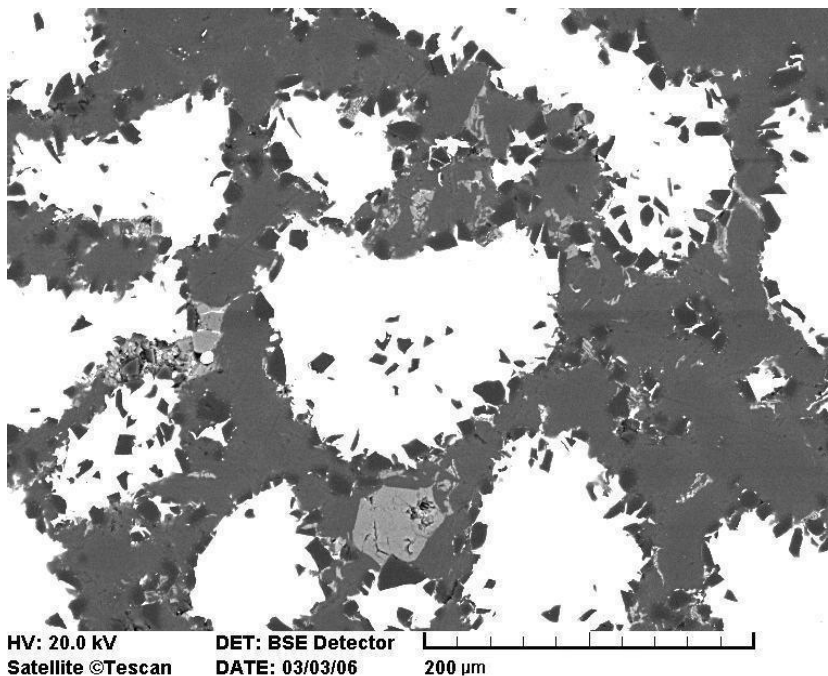
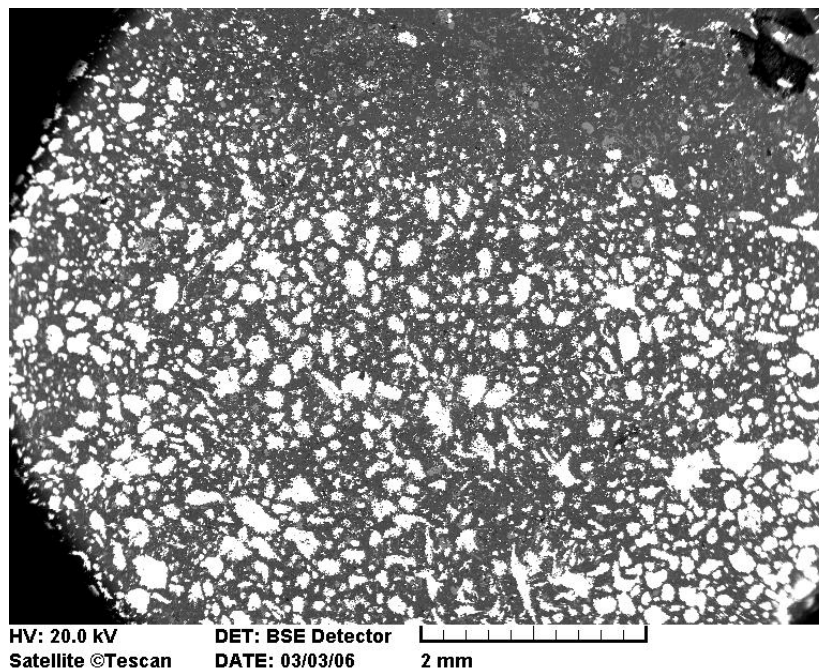
MMC2 = Al + 5,2 v/v % Al_2O_3 $d_{Al_2O_3} = 10\mu m$

MMC3 = Al szemcsefinomító (KBM AFFILIPS) Al Sr(10) Ti(1) B(0,2)

4. A fejlesztés eredményeinek rövid ismertetése

A disszertáció eredményeit a tézisekben fogom bemutatni. A 2. ábrán SEM felvételeket látunk különböző nagyításokban annak a mintának keresztmetszeti csiszolatáról, amelynél SiC szemcséket tartalmazó Al-Si kompozitot kevertem össze nagy fordulatszámon olvadt bizmuttal. A bizmutnak lényegesen nagyobb a sűrűsége, mint az alumíniumnak, ezért a Bi cseppek többsége a minta közepén és alján helyezkedik el (2. felső ábra). Azonban e Bi cseppek a minta középső és alsó felében homogén eloszlásban vannak jelen és nem olvadnak össze egymással. Ennek oka a 2.

alsó ábrán látszik: a Bi cseppek felületét SiC szemcsék fedik, amelyek meggátolják a cseppek összeolvadását. A 2. ábrán tehát a szemcsékkel stabilizált fémemulziót, illetve a kihülés/dermedés után az abból keletkezett monotektikus ötvözetet látjuk.

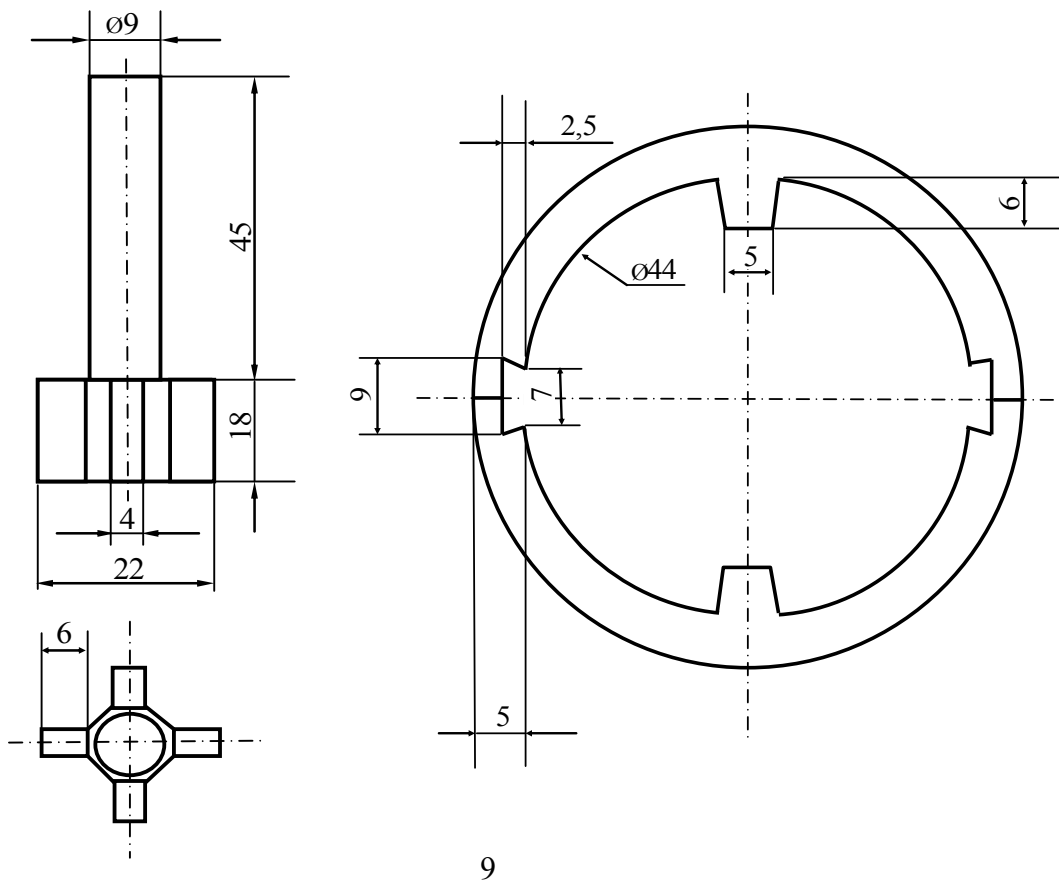


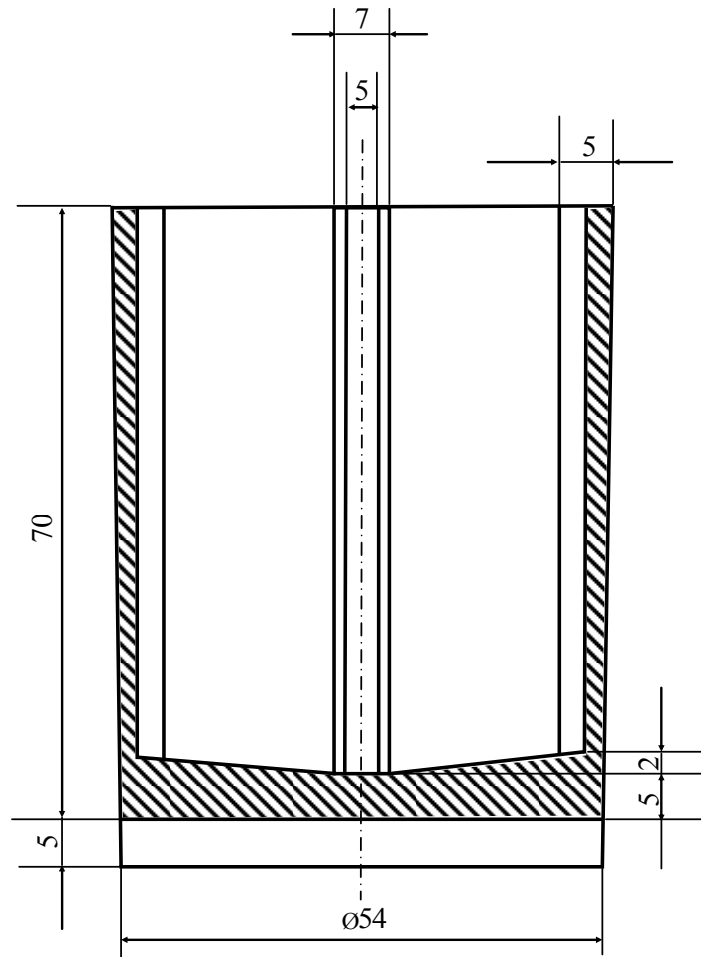
2. ábra: A BNCB-7 kísérlet H6 helyének SEM felvétele két különböző nagyításban (Al-Si + SiC + Bi, erős keveréssel, fehér: Bi, sötétszürke: Al, világosszürke: Si, fekete: SiC)

5. Az új tudományos eredmények (tézisek)

1. Kifejlesztettem a szilárd szemcsékkel stabilizált fémolvadék emulziók és homogén eloszlású második fázist tartalmazó monotektikus ötvözetek előállításának laboratóriumi módszerét. Ezzel a műszaki anyagok egy új csoportját hoztam létre, amelyet „szemcsékkel stabilizált fémolvadék emulzió”-nak, illetve „szemcsékkel stabilizált monotektikus ötvözet”-nek neveztem el. Az előállításhoz két ismert kiindulási anyagtypust használtam: az egyik anyagtypus szemcsékkel erősített alumínium mátrixú kompozit, a másik pedig egy olyan B fém, ami az alumíniummal monotektikus rendszert alkot ($B = Bi$, vagy Cd , vagy Pb). Az eljárás lényege, hogy anyagpárt megfelelő arányban összeolvasztva, összekeverve az Al olvadéokban a B olvadék cseppek (vagy fordítva) keletkeztek, amelyek határfelületét az eredeti Al-mátrixú kompozitban lévő (vagy onnan precipitálódó) szilárd szemcsék veszik körbe, megakadályozva a szomszédos cseppek összeolvadását.

1.a. Az optimális tégely és keverőpropeller műszaki rajza:





1.b. A kísérleti algoritmus a következő: az anyagot a tégelybe helyezem, majd argon védőgázt vezetek a tégelybe 0,4 l/min áramlási sebességgel, a rendszert 350 °C/h fűtési sebességgel melegítem 650-710 °C-ig, majd behelyezem a keverőt, a rendszert a keverési hőmérsékleten 1 órán át homogenizálási céllal hőn tartom. Először 20 percen keresztül 50 1/min fordulatszámmal majd 5 percen keresztül 1000 1/min fordulatszámmal keverem a rendszert, ezután a keverőt kiviszem a tégelyből, a tégelyt a kemencéből és az anyagot a tégelyben hagyom spontán kihűlni levegőn, szobahőmérsékleten.

1.c. Az anyag típus kombinációk szempontjából a vizsgált 8 közül két jól működő kombinációt találtam:

1.c.1. 10 mikrométer átmérőjű, 20 térfogat % SiC szemcsét tartalmazó A356 ötvözet (Al + 7 % Si + 0.3 % Mg + max.0.2 % Fe + max. 0,10 % Zn) + 25,4

térfogat % tiszta Bi, ami Al-Si-Bi mátrixban diszpergálódott Bi-Al-Si cseppeket adott. Az emulzió megfordult, azaz Bi-Al-Si mátrixban diszpergálódott Al-Si-Bi cseppeket kaptam, amikor 10 mikrométer átmérőjű, 45 térfogat % SiC szemcsét tartalmazó A356 ötvözetet kevertem össze 66,9 térfogat % tiszta Bi-tal. A cseppek felületét mindkét esetben SiC szemcsék stabilizálták.

1.c.2. KBM AFFILIPS típusú ötvözet (Al + 10 % Sr + 1 % Ti + 0,2 % B) + 7 térfogat % tiszta Cd: végeredményben Al-Sr-Ti-Cd-B mátrixban diszpergálódott Cd-Al-Sr-Ti-B cseppeket kaptunk, melyek felületét in-situ keletkezett Al_4Sr szemcsék stabilizálták.

2. Szilárd C szemcsék A fémolvadék közegben lévő B, az előzővel nem elegendő fémolvadék általi nedvesíthetőségének (peremszögének, Θ) meghatározására egy kísérleti módszert és két számítási módszert dolgoztam ki. A kísérleti módszer minden elemében megegyezik az 1. tézispontban részletezett módszerrel.

2.a. A két számítási módszer lényege a következő:

2.a.1. A megoszlás-méréseken alapuló módszer lényege, hogy az 1. tézispontban leírt módon előállított rendszer egy megfelelően kiválasztott keresztmetszeti SEM képén három különböző szemcse-állapotot különböztetünk meg. A szemcse „A” állapotban van, ha teljes terjedelmében az A fázisban van, „B” állapotban van, ha teljes terjedelmében a B fázisban van és „H” állapotban van, ha az A és B fázisok határfelületén helyezkedik el. Ekkor a peremszöget a következő képlettel számíthatjuk:

$$\cos \Theta \cong \frac{\frac{N_B}{S_B} - \frac{N_A}{S_A}}{\frac{N_A}{S_A} + \frac{N_B}{S_B} + \frac{N_H}{S_H}}$$

ahol N_i – az adott i állapotban ($i = A, B, H$) talált szemcsék száma,

S_i – az i állapotok által lefedett alapterület. Ezek megállapítása a következőképpen történik. Tegyük fel, hogy B cseppek diszpergálódtak A mátrixban. Akkor a B cseppeken belül és kívül húzunk egy-egy vonalat, amelyek a szemcsék átlagos sugarával egyező távolságra vannak az A/B határfelülettől. E két vonal közötti sáv alapterületének összege az összes cseppre egyenlő S_H -val. A belső vonalakon belüli alapterületek összege az összes cseppre egyenlő S_B -vel. S_A értékét úgy kapjuk, ha a teljes alapterületből levonjuk S_H és S_B összegét. Ha az A cseppek diszpergálódtak a B mátrixban, a módszer az előző inverze. S_i mértékegysége bármi lehet, de azonosnak kell lennie minden $i = A, B, H$ -ra.

2.a.2. A pozíció-méréseken alapuló módszer (amit csak gömbszerű szemcsékre szabad használni) lényege, hogy az 1. tézispontban leírt módon előállított rendszer egy megfelelően kiválasztott keresztmetszeti SEM képén kiválasztunk egy olyan jellemző szemcsét, ami az A és B fázisok határfelületén helyezkedik el. Húzzunk az A/B fázishatárral párhuzamosan egy-egy vonalat a határfelület két oldalán úgy, hogy e két vonal érintse a szemcsét. Mérjük le a B fázis oldalán lévő vonal és az A/B határfelület távolságát és jelöljük ezt a távolságot h_B -vel, majd analóg módon határozzuk meg h_A -t. Innen a keresett peremszög számítási képlete:

$$\cos \Theta \cong \frac{2 \cdot h_B}{h_A + h_B} - 1$$

2.b. Fenti két módszerrel összesen 7 anyagkombinációra határoztam meg a peremszög értékeket. Megállapítottam, hogy az Al-ban gazdag olvadék alatt:

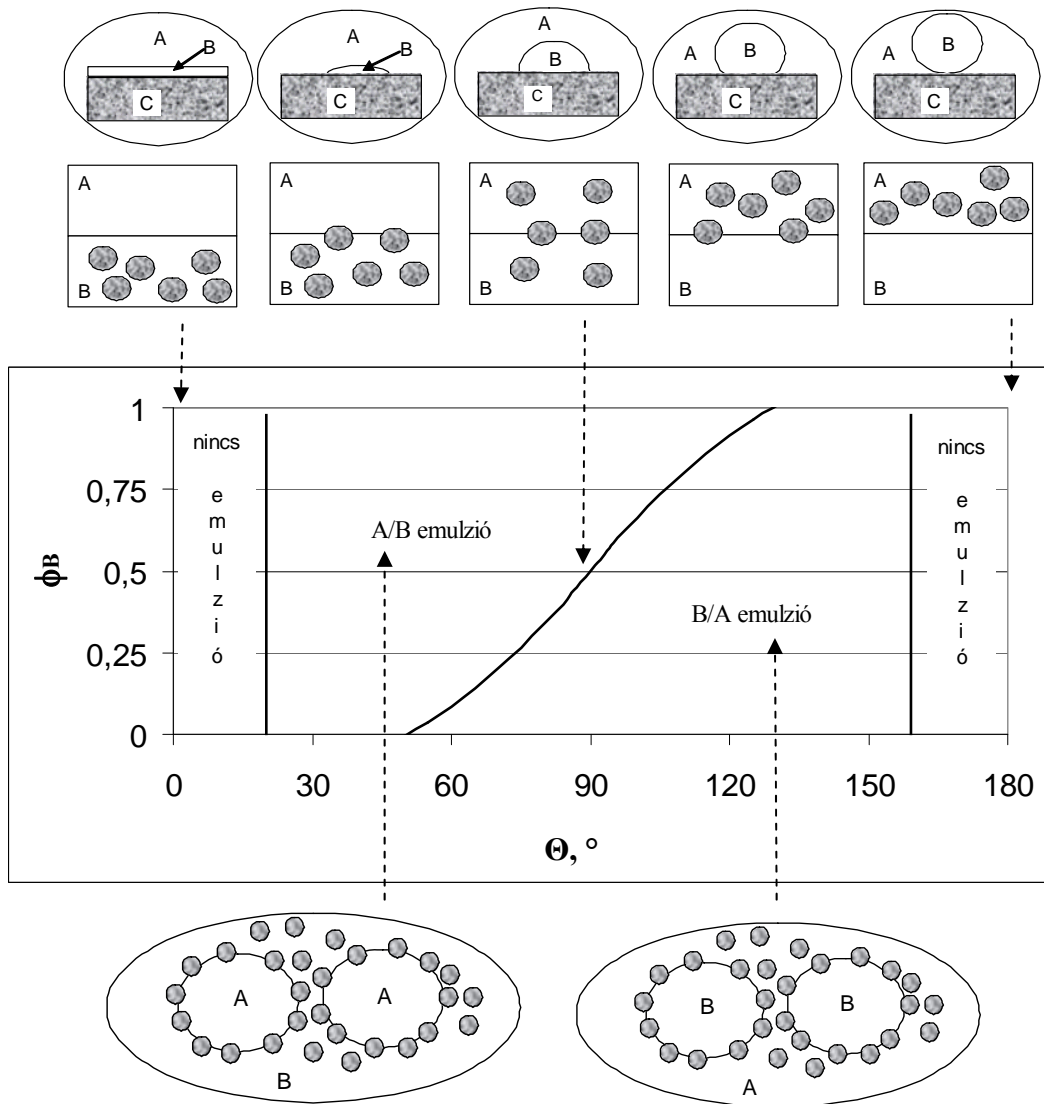
2.b.1. $81^\circ \pm 5^\circ$ peremszöggel nedvesíti a Bi-ban gazdag olvadék a SiC szemcséket,

2.b.2. $91^\circ \pm 5^\circ$ peremszöggel nedvesíti a Cd-ban gazdag olvadék az Al_4Sr szemcséket,

2.b.3. közel 180° -os peremszöggel (azaz egyáltalán nem) nedvesíti a Cd és a Pb a SiC szemcséket,

2.b.4. közel 0° -os peremszöggel (azaz tökéletesen) nedvesíti a Bi és Cd az Al_2O_3 szemcséket, a Pb a Pb_3Sr szemcséket.

3. Kapcsolatot teremtettem az 1. és 2. tézispontok között, a folyékony fázisok térfogathányadának (ϕ_B) figyelembe vételével. Megállapítottam, hogy mind a 7 vizsgált esetben (lásd 2.b.1-4 al-tézispontok) a kísérleti eredmények tökéletesen magyarázhatóak a következő elméleti ábrával (emulzió stabilitási diagrammal) [19], amely a 2005 előtt megjelent víz/olaj emulziókkal kapcsolatban felgyűlt adatok segítségével lett validálva. Ezen az alapon megállapítom, hogy a szilárd szemcsékkal stabilizált fém/fém emulziókban az emulzió típusa, illetve az, hogy egyáltalán keletkezik-e stabil emulzió, ugyanúgy függ a 2. tézispontban definiált peremszögtől és a folyékony fázisok térfogathányadától, mint ahogyan ez az összefüggés kísérletileg bizonyított a szilárd szemcsékkal stabilizált víz/olaj emulziókra. A szemcsékkal stabilizált emulziók tehát hasonló módon viselkednek a folyékony fázisok anyagtípusától függetlenül



4. A binér fémolvadékok dinamikai viszkozitásának koncentráció-függését leíró irodalmi modelleket [20-25] vizsgálva a következő megállapításokat tettem, ütköztetve az irodalomban fellelhető mind a 6 fajta modellt mind az 59, általam fellelt kísérletileg vizsgált binér rendszer adataival:

4.a. Megállapítottam, hogy a különböző fázisdiagram típusú rendszerek viszkozitásának koncentráció függését a modellek statisztikailag különböző módon képesek reprodukálni, aminek oka a különböző olvadék szerkezetben van. Ezen belül a modellek annál pontosabb becült értékeket adnak, minél

közelebb van a rendszer a termodinamikai szempontból ideális oldathoz és fordítva.

- 4.b. Megállapítottam, hogy a következő irodalmi egyenlet [25] reprodukálja a legjobban a mért adatokat: az 59 vizsgált rendszerben az ismert mérési pontokat átlagban 17 %-os pontossággal írja le. A monotektikus rendszerekben azonban az eltérés 32 %-ra nő, ami értelmetlenné teszi akár ennek az eddigi legjobb modellnek is a használatát az általam vizsgált monotektikus rendszerekre:

$$\eta = \frac{h \cdot N_{Av}}{\sum_i x_i \cdot V_i + \Delta V^E} \cdot \exp \left[\frac{\sum_i x_i \cdot \Delta G_i^* - \alpha \cdot \Delta H}{R \cdot T} \right]$$

ahol η az i komponensekből álló ötvözet dinamikai viszkozitása (Pas), h a Planck állandó (Js), N_{Av} az Avogadro szám (1/mol), x_i az egyes komponensek móltörtje, V_i az i komponens moláris térfogata (m^3/mol), ΔV^E az olvadék összetételétől függő moláris integrális többlet térfogat (m^3/mol), ΔG_i^* a tiszta i komponensben a folyáshoz szükséges aktiválási Gibbs energia (J/mol), α a folyás során felszakadó kötések részaránya ($\alpha = 0.155 \pm 0.015$), ΔH az olvadék összetételétől függő integrális oldódási entalpia (J/mol), R az univerzális gázállandó (J/molK), T az abszolút hőmérséklet (K).

5. Az eredmények gyakorlati hasznosíthatósága

Az eredmények feltehetőleg / remélhetőleg hasznosíthatóak homogén eloszlású monotektikus fémötvözetek ipari előállítására. Az eredmények jogi védelme céljából 2008 szeptemberében szabadalmi kérelmet nyújtottunk be.

A kidolgozott peremszög mérési módszer alkalmas a legkülönbözőbb háromfázisú A/B/C fázis kombinációkban a peremszög meghatározására. Ezen az alapon a közeljövőben várhatóan megkezdődik és kiteljesedik ezeknek az adatoknak a mérése, rendszerezése és értelmezése, ami az emulziók előállításához alkalmas háromfázisú rendszerek tudatosabb fejlesztését teszi lehetővé.

Bemutattam, hogy a 3. tézispontban közölt emulzió stabilitási diagram nemcsak a víz/olaj emulziókra, hanem a fém/fém emulziókra is érvényes. Ezzel megteremttem a szemcsékkel stabilizált fémemulziók tudatos mérnöki tervezésének alapjait.

Az irodalomban eddig 6 különböző modell állt rendelkezésre ahhoz, hogy binér, vagy többkomponensű fémolvadékok viszkozitásának koncentráció-függését meg lehessen becsülni. A 4. tézispontban közölt eredményeim remélhetőleg hozzásegítik a kutatókat ahhoz, hogy a legjobbnak számító egyenletet használják, illetve továbbfejlesszék.

6. A disszertáció témájában született saját publikációk és az ezekre kapott független hivatkozások

6.1. Szabadalmak (P = Patents)

PA1. Kaptay Gy., **Budai I.**: Eljárás monotektikus ötvözet létrehozására – Magyar Szabadalom, benyújtva 2008. augusztus 30. (Danúbia, Palágyi Tivadar), tulajdonos: BAY-NANO.

6.2. Folyóiratban megjelent cikkek (J = Journal papers)

J3. **I. Budai**, G. Kaptay: A new class of engineering materials: particles stabilized metallic emulsions and monotectic alloys, *Metall. Mater Trans A*, 2009, DOI: 10.1007/s11661-009-9857-6 (közlés alatt)

J2. **Budai, I.**, Benkő, M.Z., Kaptay, Gy.: Comparison of different theoretical models to experimental data on viscosity of binary liquid alloys - *Material Science Forum*, 2007, vols. 537-538 pp. 489-496 (IF = 0)

J2-c1. D.Zivkovic: Application of the Kaptay model in calculation of ternary liquid alloys viscosities – *Int J Mat Res*, 2008, vol.99, pp.748-750 – „Kaptay’s approach to estimate the viscosity of liquid metallic alloys from viscosities of pure liquid metals and thermodynamic properties of the liquid alloy has been tested for different types of binary systems [J2], including those with considerable deviations from ideality” – pp.748-749.

J2-c2. D.Zivkovic: A new approach to estimate the viscosity of the ternary liquid alloys using the Budai-Benko-Kaptay equation – *Metall Mater Trans B*, 2008, vol.39, pp.395-398 – „The new Budai-Benko-Kaptay (BBK) equation has been recently derived for estimation of the viscosity of liquid alloys and tested on numerous binary systems, showing a good agreement with experimentally obtained data. Equations.... The presented new BBK equation for estimation of the viscosity of liquid metallic alloys has been already tested for different types of binary systems [J2], showing good compliance with experimental data in most cases. In this article, the applicability of a new equation to ternary systems will be tested in examples of Au-Ag-Cu alloys. „ – p.395, „There is an agreement between the results of the BBK equation application, presented in this work and the experimental literature data... the ability to predict the viscosity, even if the viscosities of the pure components are not known, should be underlined in the application of the new BBK equation and taken as an advantage among other models in the case when these data are not known” – p.396. „The greatest advantage of the presented BBK equation is to be accepted – such estimation of the viscosities of multicomponent liquid alloys demands just a few starting data for the calculation compared to the other known models, which makes it simple and easy to apply in different cases” – p.397.

J1. **Budai, I.**, Benkő, M.Z., Kaptay, Gy.: Analysis of literature models on viscosity of binary metallic alloys on the example of the Cu-Ag system - *Material Science Forum*, 2005, vols. 473-474 pp. 309-314 (IF = 0,399)

J1-c1. D.Zivkovic: Estimation of the viscosity for Ag-In and In-Sb liquid alloys using different models – *Z.Metallkunde*, 2006, vol.97, pp.89-93 – „some models can be in conflict with experimental points, as was already shown [J1]” – p.90, „Eq.(6) works particularly well for system in which the pure components have similar properties (i.e. the Ag-Cu system [J1])” – p.91.

J1-c2. Brillo J, Brooks R, Egry I, Queded P: Viscosity measurement of liquid ternary Cu-Ni-Fe alloys by an oscillating cup viscometer and comparison with models - *INTERNATIONAL JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH* 98 (6): 457-462 JUN 2007 – „An overview of selected models that will be discussed in the present work is given in [J1].” – p.457.

J1-c3. YH Liu: Viscosity of molten Zn-Al, Zn-Cu and Zn-Al-Cu alloys – *Galvantech07 (Proceedings)*, 2007, pp.171-176 – „Recently it was noticed by the author that prior to Liu’s work, Budai et al [J1] had already modified Seetharaman’s model based on the same argument, but used the excess enthalpy of mixing to replace the excess Gibbs energy of mixing” – p.172. „Budai et al [J1] pointed out that a positive ΔH

- would reduce rather than increase ΔG^* , thus changed Eq.(7) to: {Equation 8}" – p.174. „ Summary: The thermodynamic model by Budai, Benko and Kaptay [J1] for predicting the viscosity of binary alloys has been successfully extended and used in prediction of the viscosity of ternary Al-Cu-Zn alloys" – p.175.
- J1-c4. S.Gruner, W.Hoyer: The dynamic viscosity of liquid Cu-Si alloys – J Alloys Compds, 2008, vol.460, pp.496-499 – „... both linear and semi-logarithmic mixing rules are used in literature, see [J1]. Reviews are to be found in [J1]" – p.498.
- J1-c5. D.Zivkovic: Application of the Kaptay model in calculation of ternary liquid alloys viscosities – Int J Mat Res, 2008, vol.99, pp.748-750 – „Kaptay's approach to estimate the viscosity of liquid metallic alloys from viscosities of pure liquid metals and thermodynamic properties of the liquid alloy has been tested for different types of binary systems [J1], including those with considerable deviations from ideality" – pp.748-749.
- J1-c6. M.Kehr, M.Schick, W.Hoyer, I.Egry: Viscosity of the binary system Al-Ni - High Temperatures - High Pressures, 2008, vol.37, pp.361-368. - "An overview of the common models is given in [J1]. After having tested a variety of models it turned out that the two models provide reasonable results in the case of Al-Ni alloys. One is the model of Kozlov [J1]:.. {Eq.2}. The second model has been developed by Kaptay [J1] {Eq-s.3-4}. " - p.364, "The calculated data are compared to the measured data in Fig.3. The Kozlov model produces values significantly higher than the measured ones. On the other hand the Kaptay-model fits the measured values reasonably well. While the Kozlov model is taking into account only the viscosity of the pure liquid elements and the enthalpy of mixing, the Kaptay-model also considers the interaction between the atoms of the liquid. Structural ordering is not taken into account in both models. The partial deviations of the measured values from the smooth function of the Kaptay-model can therefore be interpreted as a sign of structural ordering in the liquid. - pp.365-367, "Fig.3. Viscosity values calculated using the Kozlov-model [J1] (solid line) and the Kaptay-model [J1] (dashed line) and measured values of this work" - p.366.
- J1-c7. S. Gruner, W. Hoyer: A statistical approach to estimate the experimental uncertainty of viscosity data obtained by the oscillating cup technique - J. Alloys Compounds, 2009, doi: doi:10.1016/j.jallcom.2009.02.006 - "A variety of model equations for the viscosity of multi-component liquids have been developed - for recent reviews see [J1]" - p.1

6.3. Konferencia kiadványokban megjelent cikkek (P = Proceedings papers)

- P3. **Budai I.**, Babcsán N., Kaptay Gy.: Alumíniumalapú kompozit-olvadék viszkozitásmérésének problematikája és fejlesztése a Stokes módszer alapján – Tavasz Szél konferencia kiadványa, 2005, pp.48-51 ISBN 963 218 368
- P2. **Budai I.**: Binér fémolvadékok viszkozitás modelljeinek analízise - Doktoranduszok Fóruma Műszaki Anyagtudományi Kar Szekciókiadványa, Miskolc 2004, pp. 107-114

P1. **I. Budai**, M.Z. Benkő, G. Kaptay: Comparison of theoretical models, describing the concentration dependence of viscosity of liquid alloys on the example of the Ag-Sb system - MICROCAD 2004 Int. Conf., Section: Materials Science, 2004, University of Miskolc, Hungary, pp.27-32.

P1-c1. D.Zivkovic: Estimation of the viscosity for Ag-In and In-Sb liquid alloys using different models – Z.Metallkunde, 2006, vol.97, pp.89-93 – „Recently, Budai et al [P1] gave a complete comparative survey on theoretical models describing the concentration dependence of viscosity of liquid alloys with the example of Ag-Sb system.” – p.89, „some of the calculation models could be in conflict with experimental points, as was already shown in different cases [P1]” – p.90.

6.4. Konferencia előadások (C = Conference presentations)

C5. **Budai, I.**, Benkő, M.Z., Kaptay, Gy.: Binér fémötvözet olvadékok viszkozitás modelljeinek összehasonlítása kísérleti adatokkal - V. OAAKK Konferencia, Balatonfüred 2005, poszter

C4. **Budai I.**, Babcsán N., Kaptay Gy.: Alumíniumalapú kompozit-olvadék viszkozitás mérésének problematikája és fejlesztése a Stokes módszer alapján - Tavaszi Szél Doktorandusz Konferencia, Debrecen 2005,

C3. Kaptay, Gy., Zivkovic, D., **Budai, I.**: Estimation of viscosity for binary and ternary liquid alloys in the Cu-Au-Ag system from thermodynamic data, using a new theoretical approach - 33. CALPHAD Conference, Krakow Poland 2004, poster presentation

C2. **Budai I.**: Binér fémolvadékok viszkozitás modelljeinek analízise - Doktoranduszok Fóruma, Miskolc 2004.

C1. **Budai, I.**, Benkő, M.Z., Kaptay, Gy.: Comparison of theoretical models, describing the concentration of liquid alloys on the example of the Ag-Sb system -

microCAD Nemzetközi Tudományos Konferencia Anyagtudományi Szekció, Miskolc
2004, pp. 27-32

7. Irodalom

1. J.P.Pathak, S.N.Tiwari, S.L.Mathotra: Metals technology (1979) pp. 442-445
2. T.Ikeda, S.Nishi, T.Yagi: J. Japan Inst Metals Vol. 50 (1986), pp. 98-107
3. J.B.Andrews, A.C.Sandler, P.A.Curreri: Metall Trans A Vol. 19A (1988) pp. 2645-2650
4. A.Mohan, V.Agarwala, S.Ray: Z. Metallkde Vol. 80 (1989), pp. 439-443
5. Y.C.Suh, Z.H.Lee: Scripta Metall et Materiala Vol. 33 (1995), pp. 1231-1237
6. J.Z. Zhao, S.Drees, L.Ratke: Mater. Sci. and Eng. Vol. A282 (2000), pp. 262-290
7. Roósz A., Sólyom J., Buza G., Kálazi Z.: Eljárás monotektikus ötvözetből álló munkafelülettel ellátott fém munkadarabok előállítására - HU 223 610 B1 - 2004. október 28.
8. M.Svéda, A.Roósz, J.Sólyom, Á.Kovács, G.Buza: Mater. Sci. Forum Vol. 414-415 (2003), pp. 147-152
9. G.Kaptay: Materials Science Forum Vol. 508 (2006), pp. 269-274
10. M.Svéda, A.Roósz, G.Buza: Mater. Sic. Forum Vol. 508-509 (2006), pp. 99-105.
11. Svéda Mária: Monotektikus felületi rétegek létrehozása lézersugaras felületkezeléssel – PhD értekezés, 2007., Miskolc
12. X.Liu, X.Lu, B.Wei: Science in China Ser. E Engineering and Materials Sciences, Vol. 47 No.4 (2004) pp. 1-12
13. S.U.Pickering: Chem. Soc. Vol. 91 (1907), pp. 2001-2021
15. J.H.Schulman, J.Leja: Trans. Farad. Soc. Vol. 50 (1954), pp. 598-605
16. A.W. Thomas: J. Am. Leather Chem. Assoc. Vol. 22 (1927), pp. 598
17. B.P.Binks, S.O.Lumsdon: Phys. Chem. Chem. Phys. Vol. 1 (1999), pp. 3007-3016
18. S.Melle, N.Lask, G.G.Fuller: Langmuir Vol. 21 (2005) pp. 2158-2162

19. G.Kaptay: Colloids and Surfaces A, 282-283 (2006), pp.387-401.
20. E.A.Moelwyn-Hughes: Physical Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1961
21. Z.Morita, T.Iida, M.Ueda: in "Liquid Metals 1976", Ins. Phys. Conf. Ser. No. 30, Bristol, (1977), pp. 600-606.
22. L.Ya.Kozlov, L.M.Romanov, N.N.Petrov: Izv. Vuzov, Chernaya Metall. No. 3, (1983), pp. 7-11
23. M.Hirai: Iron Steel Inst. Jpn. Int., Vol.33 (2) (1993), pp. 251-258
24. S.Seetharaman, Du Sichen: Metall. Mater. Trans. B Vol. 25B (1994), pp. 589- 595
25. G.Kaptay: Proc. of microCAD 2003 Conference, Section Metallurgy, University of Miskolc, (2003), pp. 23-28.