

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Karbon fázissal erősített alumínium mátrixú kompozitok létrehozása sóolvadék segédfázis alkalmazásával

Baumli Péter

Okl. anyagmérnök



Tudományos vezető:

Prof. Dr. Kaptay György

egyetemi tanár

Doktori Iskola vezetője:

Prof. Dr. Roósz András

egyetemi tanár

Kerpely Antal

Anyagtudományok és Technológiák

Doktori Iskola

Miskolc, 2009.

Tartalomjegyzék

A dolgozatban használt jelölések jegyzéke	4
1 Bevezetés.....	6
2 Irodalmi áttekintés	8
2.1 Fémátrixú kompozitok előállítási módszerei.....	8
2.1.1 Kompozitok előállítása öntészeti módszerekkel	8
2.1.2 Kompozitok előállítása porkohászati úton.....	11
2.2 A fémes alapanyag és az erősítő fázis közötti határfelület.....	11
2.2.1 A határfelület szerepe a fémátrixú kompozit struktúrájára.....	12
2.2.2 A grafit nedvesíthetősége alumínium olvadék által	15
3 Az elvégzett kísérletek tervezése és a kísérleti körülmények leírása	23
3.1 A só elegyek kiválasztása, a kísérletek kémiai-termodinamikai tervezése	23
3.1.1 NaCl-KCl olvadék.....	24
3.1.2 NaCl-KCl-NaF rendszer	25
3.1.3 NaCl-KCl-K ₂ TiF ₆ rendszer.....	26
3.1.4 NaCl-KCl-K ₃ AlF ₆ rendszer	27
3.1.5 A sóolvadék sűrűsége	30
3.2 Kísérleti és vizsgálati módszerek bemutatása	31
3.2.1 DSC mérés	31
3.2.2 Sólolvadék/grafit kémiai reakciójának vizsgálata.....	31
3.2.3 Sólolvadék/grafit rendszer nedvesítési viszonyainak vizsgálata peremszög méréssel	32
3.2.4 Sólolvadék/grafit/alumínium olvadék rendszer vizsgálata.....	35
3.2.5 Kompozit készítési kísérletek	36
3.2.6 A kísérleti eredmények meghatározásához használt vizsgálati módszerek.....	36
4 A kísérleti eredmények bemutatása	38
4.1 A K ₂ TiF ₆ DSC vizsgálati eredményei.....	38
4.2 Sólolvadék és grafit kémiai kölcsönhatásának vizsgálata.....	39
4.3 Grafit nedvesíthetősége sóolvadék által.....	41
4.3.1 Grafit nedvesíthetősége tiszta alkálifém-kloridok által.....	41
4.3.2 Grafit nedvesíthetősége NaCl-CsCl, RbCl-CsCl binér és NaCl-KCl-CsCl ternér rendszerek által.....	43
4.3.3 Sólolvadék spontán penetrációja porózus grafitba.....	44
4.3.4 Fázis szétválás penetráció közben.....	46
4.4 Grafit nedvesíthetősége alumínium olvadék által sóolvadék alatt.....	48
4.4.1 Grafit/Al-olvadék/sólolvadék rendszerben végzett előkísérletek eredményei	48
4.4.2 A grafit/Al/NaCl-KCl-K ₂ TiF ₆ -NaF sóolvadék rendszer vizsgálata.....	53
4.4.3 A kísérleti paraméterek hatása a NaCl-KCl-K ₂ TiF ₆ sóolvadék/Al/grafit rendszerben az Al/grafit nedvesíthetőségre	56
4.5 Kompozit előállítása sóolvadék alatt	61
4.5.1 Sikertelen kompozitgyártás.....	62
4.5.2 Szénszálas kompozit készítés 700°C hőmérsékleten (só/Al tömegarány 8)	62
4.5.3 Kompozit készítés 800°C hőmérsékleten (só/Al tömegarány 5)	65
5 A kísérleti eredmények kiértékelése és értelmezése.....	68
5.1 A szilárd és folyékony K ₂ TiF ₆ standard termodinamikai adatainak meghatározása a saját DSC vizsgálatok és egyéb irodalmi adatok alapján	68
5.1.1 A δ -K ₂ TiF ₆ hőkapacitásának hőmérsékletfüggése.....	68
5.1.2 A δ -K ₂ TiF ₆ - γ -K ₂ TiF ₆ fázisátalakulás jellemzői.....	69

5.1.3	A γ - K_2TiF_6 hőkapacitásának hőmérsékletfüggése	70
5.1.4	A γ - K_2TiF_6 - β - K_2TiF_6 fázisátalakulás jellemzői	71
5.1.5	A β - K_2TiF_6 átlagos hőkapacitása	71
5.1.6	A K_2TiF_6 olvadási termodinamikai jellemzői	72
5.1.7	A K_2TiF_6 olvadék átlagos moláris hőkapacitása	73
5.1.8	A K_2TiF_6 Gibbs energiájának számítása 1100 K-en	73
5.1.9	A szilárd K_2TiF_6 standard entrópiájának becslése 1100 K-en	77
5.1.10	A szilárd K_2TiF_6 standard entalpiájának számítása 1100 K-en	78
5.1.11	A szilárd K_2TiF_6 standard entalpiájának számítása 298,15 K-en	79
5.1.12	A szilárd K_2TiF_6 standard entrópiájának számítása 298,15 K-en	79
5.1.13	A szilárd és folyékony K_2TiF_6 standard termodinamikai függvényeinek összefoglalása és a Barin-kompatibilis táblázat adatainak kiszámítása	80
5.1.14	A K_2TiF_6 reakciója a levegő vízgőztartalmával	81
5.1.15	A K_2TiF_6 + Al reakció reakcióhője	82
5.2	A grafit és a sóolvadék kémiai kölcsönhatása	83
5.3	Grafít nedvesíthetősége sóolvadékok által	85
5.3.1	Tiszta alkáli-halogenidek peremszöge grafiton	85
5.3.2	A spontán penetrációhoz tartozó kritikus peremszög	88
5.4	Grafít nedvesíthetősége alumínium olvadék által sóolvadék alatt	89
5.4.1	Az alumínium olvadék és a sóolvadék kémiai kölcsönhatása	90
5.4.2	Az Al-Ti olvadék kémiai kölcsönhatása a grafitral	93
5.4.3	A tökéletes nedvesítés feltétele	97
5.4.4	Az anyagmérleg	100
6	Tézisek	105
7	Summary	111
8	Köszönetnyilvánítás	112
9	Felhasznált irodalom	113
10	A témában megjelent publikációim	127
11	Melléklet	133

A dolgozatban használt jelölések jegyzéke

a, aktivitás
 A_c szubsztrát felülete, m^2
C, tömegszázalékos összetétel, m/m%
 C_p hőkapacitás, J/molK
 $C_{p,\delta}$ a δ fázis moláris hőkapacitása, J/molK
 $C_{p,\gamma}$ a γ fázis moláris hőkapacitása, J/molK
 $C_{p,\beta}$ a β fázis moláris hőkapacitása, J/molK
 C_{p,l, K_2TiF_6} a K_2TiF_6 olvadék moláris hőkapacitása, J/molK
 $C_{K_2TiF_6}$ a sóolvadék K_2TiF_6 tartalma, m/m%
 C_{sol} az Al_2O_3 oldhatósága sóolvadékban, m/m%
 C^* alumínium oxid oldhatósága tiszta K_2TiF_6 -ban
f, geometriai faktor
 $f_{b,M}$ az M fém térkitöltési tényezője
 G° , standard szabadentalpia, J/mol
 H° , standard entalpia, J/mol
 I_i – i komponens első ionizációs energiája, J/mol
k - félempirikus paraméter az (5.3.1) egyenletben, mJ/m^2pm
 $k_{F,ox}$ félempirikus paraméter a (5.4.4) egyenletben, $kg^{1/3}$
 k_{ox} félempirikus paraméter a (5.4.20) egyenletben, $kg^{1/3}$
 k_{veszt} félempirikus paraméter a (5.4.22) egyenletben, kg
 m_{Ti}^{in} : Ti tömege, melyet a sóolvadékba a K_2TiF_6 segítségével viszünk be, kg
 m_{Ti}^{Al} : Az alumínium olvadékban feloldódott titán tömege, kg
 m_{Ti}^{TiC} : Az Al-Ti/C határfelületen TiC képződésére használandó Ti tömege, kg
 m_{Ti}^{ox} : az oxidhártya elbontásához szükséges Ti mennyiség, kg
 m_{Ti}^{veszt} : a K_2TiF_6 párolgása ill. oxidációja okozta Ti veszteség, kg
m, tömeg, kg
M moláris tömeg, g/mol
MX - fémhalogenid általános jelölése
N - nagyítás mértéke
 N_{Av} – Avogadro szám ($6,02 \cdot 10^{23}$ 1/mol),
p – nyomás, bar
R – egyetemes gázállandó, J/molK
 R_i – az i atom atomsugara, m
 R_M - kation ionrádiusza, pm
 R_X - az anion ionrádiusza, pm
 S° , standard entrópia, J/molK
T, hőmérséklet, °C; K
 T_{cr} TiC képződéséhez szükséges kritikus hőmérséklet, K
 $T_{\delta \rightarrow \gamma}$ δ - γ fázisátalakulás egyensúlyi hőmérséklete, K
 $T_{\gamma \rightarrow \beta}$ γ - β fázisátalakulás egyensúlyi hőmérséklete, K
 T_m - olvadáspont, °C; K
 V_i – az i komponens moláris térfogata (m^3/mol)
W - adhéziós energia, J/ m^2
x, mólört

Görög nagy és kis betűk

α_i – a gáz halmazállapotú i atom polarizálhatósága, m^3

β_{TiC} karbon TiC borítottsága

γ aktivitási tényező

δ , rétegvastagság, m

Δ_S korrekciós tag (5.1.7) egyenletben

$\Delta_f G$, képződési szabadentalpiaváltozás, kJ/mol

$\Delta_r G$ reakciót kísérő szabadentalpia változás, kJ/mol

$\Delta_m H_i$ az i komponens olvadását kísérő entalpia, J/mol

$\Delta_{\delta \rightarrow \gamma} H$ δ - γ fázisátalakulás entalpiaváltozása, J/mol

$\Delta_{\gamma \rightarrow \beta} H$ γ - β fázisátalakulás entalpiaváltozása, J/mol

$\Delta_m H$ az olvadást kísérő entalpiaváltozás, kJ/mol

$\Delta_{\delta \rightarrow \gamma} S$ δ - γ fázisátalakulás entrópiaváltizása, J/molK

$\Delta_{\gamma \rightarrow \beta} S$ γ - β fázisátalakulás entrópiaváltizása, J/molK

$\Delta_m S$ az olvadást kísérő entrópiaváltozás, J/molK .

η - dinamikai viszkozitás, mPas

Ω_{i-j} – kölcsönhatási energia i és j komponens között az olvadt fémötvözetben (J/mol)

Θ - peremszög, $^\circ$

ρ - sűrűség, g/cm^3

σ_{cv} - a kerámia és a vákuum között érvényes határfelületi energia, J/m^2

σ_{cl} - a kerámia és az olvadék között érvényes határfelületi energia, J/m^2

σ_{lv} - az olvadék és a vákuum között érvényes felületi feszültség, J/m^2

$\sigma_{C/g}$ - karbon és a gáz között érvényes határfelületi energia, J/m^2

1 Bevezetés

A kompozitok két vagy több hagyományos fázis (fém, kerámia, polimer) egyesítésével állíthatók elő. Kompozit anyagokban az alapanyagok tulajdonságainak egy előnyösebb kombinációja valósítható meg.

Fémhátrixú kompozitok (MMC) készítésénél a hátrix anyagául bármely fém szóba jöhet, elsősorban viszont a könnyűfémek, mint például az alumínium, magnézium, titán, stb. használatosak. Erősítő fázisként különböző kerámiákat, oxidokat, nitrídeket, karbidokat, illetve a karbont alkalmazzák, amelyeket a hátrixot adó fémbe szálak, csövek (pl. karbon nanocsövek), tűk (whiskers), illetve szemcsék formájában lehet beépíteni. A kompozitok egyik fontos jellemzője, hogy tulajdonságaik adott tartományon belül folyamatosan változtathatóak, valamint tervezhetőek.

A kompozitok tervezésénél nagy jelentőséggel bír a hátrix és az erősítő fázis anyagának határfelületi tulajdonsága. A határfelületnek ugyanis fontos szerepe van a kompozitot érő igénybevétel, terhelés közvetítésében. Ha nem megfelelő a határfelület, azaz nincs jó adhézió a hátrix anyaga és az erősítő fázis között, akkor a kompozit a várt tulajdonságokkal nem fog rendelkezni. A kompozitot alkotó anyagok között a megfelelő kapcsolat akkor jön létre, ha az olvadék állapotú hátrix-anyag tökéletesen nedvesíti az erősítő fázis anyagát, ezért a megszilárdult hátrix és az erősítő fázis közötti adhéziós energia maximális.

A nedvesítés mértékét a peremszöggel jellemezzük. Ha a peremszög 90° vagy a felett van, az olvadék a szubsztrátot nem nedvesíti. Ilyen nem nedvesítő rendszert alkot az alumínium olvadék az erősítő anyagok többségével. Grafiton az alumínium peremszöge például jellemzően 120° - 130° . Ebből következnek a gyártástechnológia problémái és a kompozitanyagok elvárhatónál rosszabb mechanikai tulajdonságai. Ezen problémák kiküszöbölhetőek, ha a fémolvadék és az erősítő fázis között tökéletes nedvesítést érünk el.

Sóolvadék segédfázist alkalmazva az alumínium és a grafit között a tökéletes nedvesítés elérésének lehetőségével foglalkoztam munkám során, keresve a választ a következő kérdésekre:

- Milyen kémiai reakciók játszódnak le sóolvadék és az erősítő fázisnak szánt anyag között?
- Javítható-e az alumínium nedvesítése grafiton sóolvadékok segítségével?
- Melyek azok a sóolvadék összetételek, amelyek segítik a peremszög csökkenését?

- Elérhető-e tökéletes nedvesítés alumínium és grafit között?
- Lejátszódik-e kémiai reakció a sóolvadék és az erősítő fázisnak szánt alapanyagok között?
- Az erősítő anyagokat milyen mértékben nedvesítik a sóolvadékok?

Ezeket a kérdéseket szem előtt tartva, értekezésem fő célkitűzései a következők:

1. Meghatározni, milyen kémiai reakciók mennek végbe a sóolvadék és grafit határfelületén.
2. Megvizsgálni, hogyan nedvesítik a sóolvadékok a grafit felületét.
3. Sóolvadék/alumínium olvadék/grafit rendszerben meghatározni az alumínium grafiton mért peremszögének változását a sóolvadék összetételének, valamint a kísérleti hőmérséklet illetve a minta tömegének változtatása függvényében. A kísérleti eredmények alapján meghatározni egy optimális technológiai ablakot a tökéletes nedvesítés biztosítására.
4. Karbon szállal erősített alumíniummátrixú kompozit anyagok laboratóriumi előállítása keverés nélkül, sóolvadék segédfázis segítségével a fent meghatározott optimális technológiai ablakon belül.

2 Irodalmi áttekintés

2.1 Fémmátrixú kompozitok előállítási módszerei

Fémmátrixú kompozitok előállíthatóak olvadék-fázisú, valamint szilárdfázisú módszerekkel. Az olvadék-fázisú módszerek közé tartozik a stir casting, a nyomásos öntés, illetve a nagynyomású gázzal történő féminfiltráció. Szilárd fázisú eljárás például a porkohászati technológia.

2.1.1 Kompozitok előállítása öntészeti módszerekkel

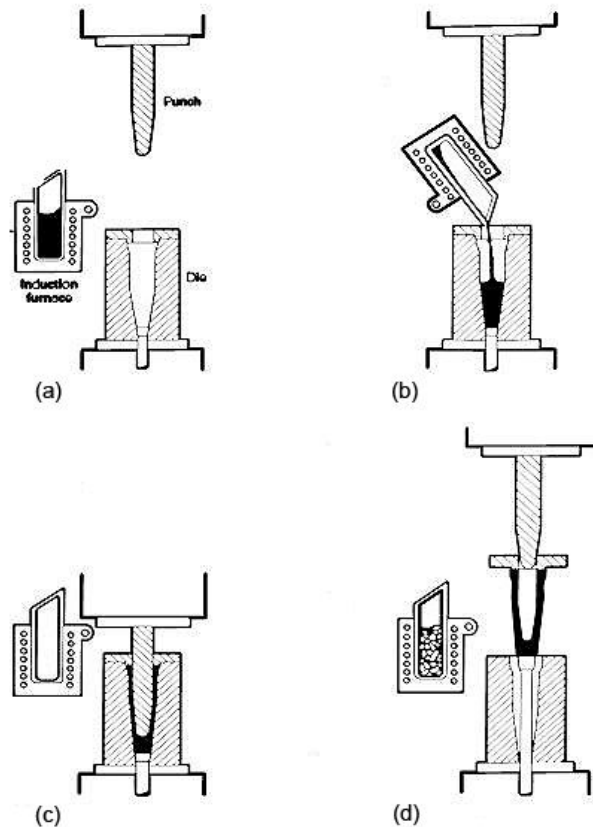
2.1.1.1 Stir Casting

Az eljárás során a kerámia szemcséket az olvadékba folyamatos keveréssel juttatják. A szuszpenzió előállítása során védőgázt alkalmaznak, pl: Ar-SF₆ gázkeveréket. A szuszpenzió keverése közben a legfontosabb, hogy a szemcsék egyenletes eloszlása biztosított legyen [1]. A kompozit olvadékot az előkészített öntőmintába hagyományos módon öntik [2].

Az öntéssel készülő kompozitok esetében az erősítő fázist csak bizonyos százalékig lehet alkalmazni, mivel a szemcsék az olvadék viszkozitását növelik [3], ezzel rontják az önthetőséget, illetve az olvadékban koagulálódhatnak [4].

2.1.1.2 Nyomásos öntés

Ebben az esetben az erősítő fázis anyagából előformát készítenek. Ebbe a porózus anyagba nagy nyomással sajtolják be a fémolvadékot. A hidraulikus nyomás hatására a fém a pórusokba jut és kitölti azokat. A nyomást a megszilárdulás végéig fenn kell tartani. Az eljárás sematikus vázlatát a következő ábra mutatja (2-1. ábra).



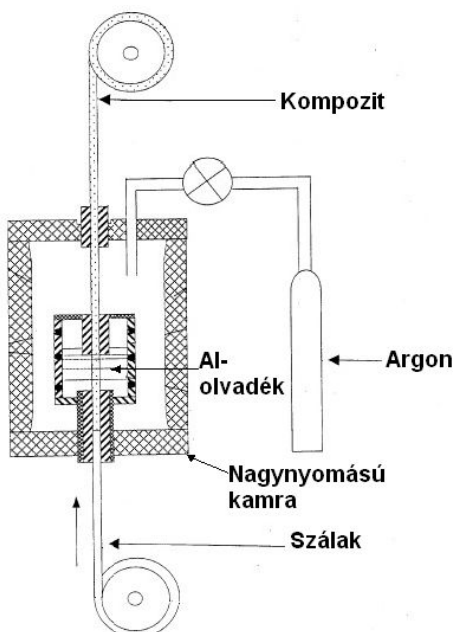
2-1 ábra Nyomásos öntés sematikus ábrája: a) a forma előmelegítése; b) öntés; c) szilárdulás nyomás alkalmazása mellett; d) késztermék eltávolítása a formából

[<http://nonferrous.keytometals.com/default.aspx?ID=CheckArticle&LN=AR&NM=172>].

2.1.1.3 Nagynyomású gázzal történő féminfiltráció

Nagynyomású féminfiltráció egyik módja, amikor az erősítő szemcsékből, vagy tűkből előformát készítenek [2, 5]. Az előforma állhat teljes egészében az erősítő fázisból, illetve elsődleges „neméghető” részekből (pl.: SiC) és másodlagos „éghető” részecskékből (karbon) [6]. Utóbbi preforma alkalmazása során az „éghető” részeket oxidációval távolítják el a féminfiltráció előtt. Az olvadt fém-mátrix a fölötte lévő inert gáztér nyomásának segítségével jut az előforma szálai közé. A mátrix anyagául szolgáló fémolvadék az erősítő fázisként alkalmazott kerámiákat valamint karbon szálakat nem nedvesíti, ezért a kompozitok készítésénél az infiltráció után az alkalmazott nyomást növelik ($> 70 \text{ MPa}$) és ezen a nyomáson tartják a kompozitot a fém megszilárdulásának végéig [2]. Aghajanian [7] kutatásai során az előforma pórusainak kitöltéséhez 10-100 MPa nyomást alkalmazott.

Nagynyomású gáz alkalmazásával folyamatos féminfiltrációs módszerrel is lehet kompozitot előállítani. Ennek módja, hogy a SiC-, Al_2O_3 -, illetve karbonszálakat húznak át nagy nyomás alatt lévő alumínium olvadékon (2-2. ábra) [8 - 12].



2-2. ábra Folyamatos infiltráló berendezés vázlata [8]

A tökéletes infiltráláshoz kerámiaszálak esetén 1,2 MPa, míg karbonszálak alkalmazásakor 8,25 MPa nyomás szükséges. Karbonszálakat alkalmazva az Al/C határfelületen Al_4C_3 fázist találtak, aminek mennyiségét a kontaktusidő csökkentésével tudták csökkenteni. Karbonszálak esetén felületkezelés nélkül C/Al kompozitot reprodukálható módon nem tudtak gyártani. Ehhez a karbonszálak felületén bevonatok kialakítása szükséges. A gyártás szempontjából megfelelő a CVD módszerrel létrehozott Al_2O_3 -, SiO_2 -, TiN- illetve TiB_2 -bevonat, valamint a Cu- és Ni-bevonat is [13].

Rossi [14] és munkatársai szénszál erősítésű alumínium mátrixú kompozitot állítottak elő nyomást használva az infiltrációhoz. Vizsgálataik során arra a megállapításra jutottak, hogy nem elégséges a nyomás alkalmazása, a szénszálak felületét tisztítani kell.

Rodriguez-Guerrero és munkatársai [15] is nyomásos infiltrációval állítottak elő Al/C kompozitot, $\text{Al}+12 \text{ m/m}\% \text{Si}+X$ ($X = 0,5 - 1,5 \text{ m/m}\% \text{Ti}$, vagy $1 \text{ m/m}\% \text{Cu}$, vagy $1-4 \text{ m/m}\% \text{Mg}$) ötvözetből, 640-740 °C közötti hőmérsékletet alkalmazva. A Ti és Cu nem, míg a Mg valamelyest csökkentette az infiltrációhoz szükséges küszöbnyomást. Az oxidhártya csökkentésére K_2ZrF_6 -tal vonták be a grafit felületét, mint ahogy Magyar és munkatársai is [16]. A kezelés a küszöbnyomást körülbelül a felére csökkentette.

Xia és munkatársai [17] időben változó nyomást alkalmaztak a kompozit előállítására. A karbon szálakat kémiai úton nikkellel vonták be a nedvesítés javítására.

2.1.2 Kompozitok előállítása porkohászati úton

Az eljárás során megfelelő porkeverékből sajtolás és szinterelés után nyerhető a kompozit [18].

A technológiának három fő lépése van:

1. A porok előkészítése sajtoláshoz, ami a porok megfelelő kenőanyaggal történő keverését jelenti. Az előkészítés során hozható létre a homogén szerkezet. Kenőanyagként alkalmazhatóak fém-sztearátok, sztearinsav, illetve viaszos szervetlen vegyületek.
2. A megfelelően előkészített porok sajtolása. Ekkor a porkeveréket a sajtolószerszámba helyezik, és egy vagy két oldalról préselik nyomótüskével. A sajtoláshoz jellemzően 150-900 MPa nyomást alkalmaznak.
3. A préselt darab szinterelése. Két típusú szinterelést különböztethetünk meg, a szilárd és az olvadék fázisút. Olvadék fázisú szinterelésre példa, ha ón-réz vagy réz-vas a cementált karbid kötőfázisa. A szilárd fázisú szinterelés esetén a fő alkotó olvadáspontja alatti hőmérsékletű sajtolásról van szó, azaz egyik alkotó sem olvad meg.

2.2 A fémes alapanyag és az erősítő fázis közötti határfelület

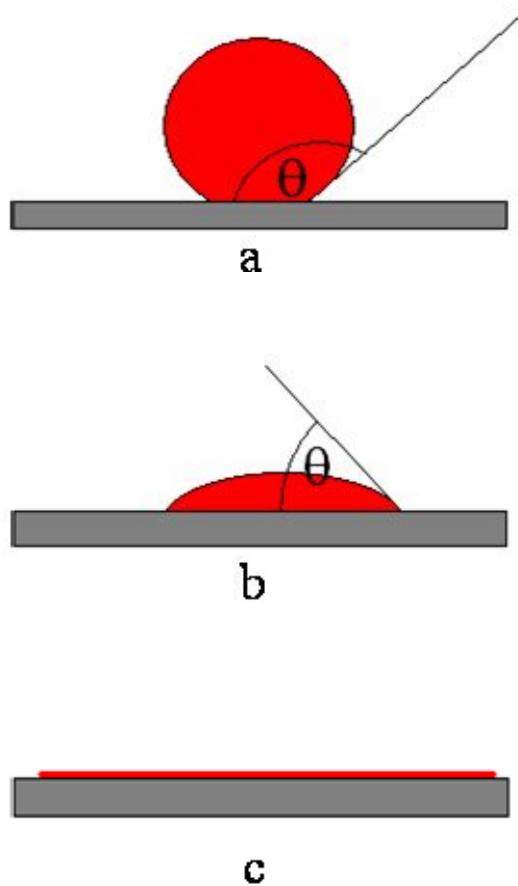
A fém mátrixú kompozitok (MMC) előállításánál és tervezésénél sok más szempont mellett nem kerülheti el a figyelmet az olvadék és az erősítő fázis közötti nedvesítés. A nedvesítés határozza meg a mátrix és a második fázis kapcsolatát, a szemcsék és szálak beépülését a fémmátrixba, a kompozit előállíthatóságát, a kompozit mechanikai, fizikai és kémiai tulajdonságait.

2.2.1 A határfelület szerepe a fémmátrixú kompozit struktúrájára

A fémmátrixú kompozitokban a második, erősítő fázisként használt kerámia lehet szemcsés, szálas vagy tűs szerkezetű, és legalább egyik jellemző mérete 100 μm -nél kisebb. A méret következménye, hogy az MMC-k gyártása során a határfelületi jelenségek – erők és energiák – meghatározó szerepet játszanak a kerámia szemcse és az alap fémolvadék kölcsönhatásában. Különösen jelentős a szerepe a határfelületi erőknek, amikor a μm -es mérettartományba tartozó, szemcsés vagy tűs kerámiát kell valamilyen technológiával, pl. szórással bejuttatni a fémolvadékba. E mérettartományban ugyanis az olvadék és a szemcse sűrűségkülönbsége, ill. a gravitációs erő már nincs hatással a szemcse elsüllyedésére. Ilyen esetben a komponensek között ható határfelületi jelenségek befolyásolják a szemcse mozgását, behatolását és beépülését az alapmátrixba. E kölcsönhatások eredményeként alakul ki a kompozit struktúrája, mely döntő mértékben meghatározza a keletkezett anyag (MMC) szilárdsági és mechanikai tulajdonságait.

Termodinamikai megfogalmazások alapján vezethetjük le a szükséges kritériumokat, melyek a határfelületi energiákat tartalmazzák megfelelő paraméterként. A határfelületi energia fogalmáig a következő alapfogalmakon és összefüggéseken keresztül lehet eljutni [19, 20].

- A felületi feszültség a folyékony és a szilárd testek vákuummal érintkező síkjának egységnyi felületén érvényesülő többletenergiája a térfogati energiához képest. Mivel a felületen elhelyezkedő atomok a vákuum oldaláról nincsenek körülveve a fázist összetartó kohéziós energiát biztosító szomszédokkal, a felületi feszültség értéke mindig pozitív. A felületi feszültséget σ -val jelöljük, mértékegysége J/m^2 , vagy N/m .
- Határfelületi energia a fenti definícióban megfogalmazott többletenergia bármely két fázis közös kontaktussíkjában értelmezve, mértékegysége ugyancsak J/m^2 .
- A peremszög két kontaktusban lévő, szilárd-folyékony fázis határfelületi viselkedésére jellemző. Akkor figyelhető meg legjobban, ha pl. egy kisméretű fémolvadék cseppet helyezünk el egy sík szilárd kerámia felületén. Ekkor a fémolvadék egy jellemző alakot vesz fel, amely lehet gömb, félgömb vagy teljesen elterülő, attól függően, hogy a rendszerben milyen felületi feszültség és adhéziós energia uralkodik. A kialakult csepp-alakot az ún. peremszöggel jellemezhetjük, mely a folyadék és a szilárd fázis érintkezési pontjában a folyadékcsepp kontúrjához húzott érintő és a szilárd sík közötti szög a folyékony fázis irányában (2-3. ábra).



2-3. ábra A peremszög értelmezése: a) nem nedvesítés; b) nedvesítés; c) tökéletes nedvesítés esetén

A peremszög és a határfelületi energiák között érvényes a Young egyenlet:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{cv} - \sigma_{cl}}{\sigma_{lv}} \quad (2.2.1.)$$

ahol: σ_{cv} - a kerámia és a vákuum között érvényes határfelületi energia, J/m²

σ_{cl} - a kerámia és az olvadék között érvényes határfelületi energia, J/m²

σ_{lv} - az olvadék és a vákuum között érvényes felületi feszültség, J/m²

Az (2.2.1) jelentősen egyszerűsödik, ha figyelembe vesszük a kerámia és a fémolvadék között érvényes ún. adhéziós energiát, amely definíció szerint:

$$\mathbf{W} = \sigma_{cv} + \sigma_{lv} - \sigma_{cl} \quad (2.2.2.)$$

Az adhéziós energia 0-nál mindig pozitívabb szám, mértékegysége szintén J/m^2 . Minél nagyobb W értéke, annál erősebb a fémolvadék és a kerámia közötti kölcsönös vonzás, azaz az adhézió. A fémmátrixú kompozit gyártásban elméletileg csak olyan fém- kerámia párok alkalmazása érdemes, melyek egymással érintkezve stabilan két fázist alkotnak, azaz amelyekre σ_{cl} értéke biztosan pozitív. A fémmátrixú kompozitok gyártásához használt fém-kerámia párokra tehát az adhéziós energia a következő tartománnyal rendelkezik:

$$0 < W < \sigma_{cv} + \sigma_{lv} \quad (2.2.3.)$$

Ha a (2.2.2) egyenletet az (2.2.1) egyenletbe helyettesítjük, a peremszögre a következő összefüggést kapjuk:

$$\cos \Theta = \frac{W}{\sigma_{lv}} - 1 \quad (2.2.4.)$$

A peremszög értéke $0 - 180^\circ$ értéket vehet fel, mely értékek, valamint az energiák arányai szemléletesen jellemzik a rendszerben uralkodó nedvesítési viszonyokat. A (2.2.4) alapján a peremszögnek különböző tartományai állapíthatóak meg:

- a) $\Theta \geq 90^\circ$: az olvadék nem nedvesíti a kerámiát, az adhéziós energia kisebb az olvadék felületi feszültségénél
- b) $\Theta < 90^\circ$: az olvadék nedvesíti a kerámiát; az adhéziós energia az olvadék felületi feszültségénél nagyobb (de kevesebb, mint annak kétszerese)
- c) $\Theta = 0^\circ$: az olvadék tökéletesen nedvesíti a kerámiát; az adhéziós energia legalább kétszerese az olvadék felületi feszültségének [21]

Az öntészeti kompozit előállítás egyik kritikus pontja az erősítő fázis fémolvadékba juttatása. A részecske teljes elmerüléséhez az olvadékban tökéletes nedvesítés szükséges [19, 22- 26]. Amennyiben a fémolvadék az erősítő fázist nem nedvesíti tökéletesen, a kompozitot hosszabb ideig tartó keveréssel tudják csak előállítani [27]. Hashim és munkatársai [27] a keveréssel előállított öntészeti alumínium kompozitok készítése során a következőket tapasztalták:

- a keverés nem segíti elő a szemcsék elmerülését a mátrixban, a szemcsék a fémolvadék felszínén úsznak, függetlenül a keverés sebességétől.

- a keverés hatására a szilárduló fémbe a kerámia szemcsék beépülnek, de a kompozit újra olvasztása során, ha a fém teljesen megolvad, a kompozit szétválk.
- magnéziumot használva a nedvesítés javul, viszont, ha az alumínium olvadék magnézium tartalma 1 m/m% - ot meghaladja, megnő az olvadék viszkozitása.

Az öntészeti kompozitok előállításának másik kritikus pontja az erősítő fázis koagulációja. Az erősítő szemcsék koagulációjának kiváltó oka ugyancsak a nedvesítésre vezethető vissza, azaz minél kevésbé nedvesíti a fémolvadék a kerámia felületét, annál nagyobb valószínűséggel tapadnak össze az egymással kapcsolatba kerülő kerámia részecskék [19]. E kedvezőtlen folyamat elkerülése, ezáltal az erősítő fázis homogén eloszlása a fémolvadékban abban az esetben valósulhat meg, ha minél jobban nedvesítő kerámia-fémolvadék párt választunk.

2.2.2 A grafit nedvesíthetősége alumínium olvadék által

Az előző fejezetekből kitűnik, hogy a kompozitok gyártásánál az egyik legfontosabb kérdés, hogy a fémolvadék hogyan nedvesíti az erősítőnek szánt alapanyagot. A következő alfejezetekben az alumínium olvadék és a grafit közötti nedvesítést, és annak javítási lehetőségeit mutatom be.

2.2.2.1 Nedvesíthetőség normál kiindulási állapotban

Az alumínium felületét közismerten vékony oxidhártya fedi, ami az olvadáspont felett is megmarad. A technológiai szempontból érdekes 700 °C környékén az oxidhártya stabilan fedi az Al-olvadékot. Ez az oxidhártya megakadályozza a valós Al/C határfelület kialakulását és 140° - 160° közötti peremszöget eredményez [20, 28- 33]. A fémolvadék felületén lévő oxidhártya megakadályozza a szemcsék fémolvadékba juttatását, különösen akkor, ha az erősítő fázist a fémolvadék felszínén keresztül próbáljuk az olvadékba juttatni. A kerámia szemcsék felületén is kialakul egy adszorpciós gáz réteg, amely hozzájárul a rossz nedvesítéshez. A szemcsék felületén lévő gáz réteg megakadályozza, hogy a fémolvadék a szemcsével közvetlenül érintkezzen.

2.2.2.2 Túlhevítés és nagyvákuum használata a nedvesítés javítására

Az oxidhártya eltávolításának egyik módja a nagy (legalább 950 °C, vagy afeletti) hőmérséklet kialakítása, párhuzamosan nagyvákuum alkalmazásával (28, 32). Ekkor az Al-olvadék nedvesíti a karbon felületét, 1000 °C körül kb. 50° – 70° közötti peremszöggel [20, 28 - 31, 34, 35]. Ekkor a határfelületen 1-20 mikrométer vastagságú Al_4C_3 réteg alakul ki, és a nedvesítés nem az Al/C, hanem az Al/ Al_4C_3 határfelületnek köszönhető [28].

Naydich és munkatársai [29] 1200 °C-on grafiton, valamint szénüvegen az alumínium-olvadék peremszögét 20° körüli értéknek mérték, melyhez azonban 30 – 60 perces hőntartásra volt szükség.

Az alumínium-olvadék felületén kialakuló oxidhártya a reakcióképes alumíniumot elválasztja a vele reagálni képes karbontól. Egy bizonyos „kritikus” hőmérséklet felett az adhézió hirtelen megnő és a rendszer nedvesítővé válik. Ennek oka, hogy az alumínium-olvadék és a rajta lévő oxidhártya között kémiai kölcsönhatás eredményeként gáz-halmazállapotú Al_2O vegyület keletkezik és az oxidhártya „eltűnik”, azaz az alumínium-olvadék és a kerámia között ezen a nagyobb hőmérsékleten valósul meg a tényleges kapcsolat [36]. Az oxidhártya az olvadék felületéről eltávolítható, ha az alumíniumot mintegy 3 m/m% magnéziummal ötvözzük. Ekkor a tiszta alumínium-olvadék felületén kialakult tömör oxidhártya szerkezete átalakul, és rajta keresztül lehetővé válik az alumínium és az erősítő fázis közötti kontaktus [32].

Az Al/C kompozit gyártása szempontjából se a magas hőmérséklet, se a nagyvákuum, se az Al_4C_3 keletkezése nem kedvező, illetve nem megengedett. Ráadásul az így elért 50° – 70° közötti peremszög is messze van az optimálistól. Ezért nyilvánvaló, hogy más technológiai megoldásra van szükség a nedvesítés javítására. Olyanra, ami 700 – 800°C-on, 1 bar nyomáson is működik úgy, hogy alumínium-karbid nem keletkezik a határfelületen.

2.2.2.3 Oxidhártya-destabilizáló ötvözőanyagok használata a nedvesítés javítására

Al/C rendszerben 700°C közelében azért figyelhető meg nem-nedvesítő peremszög, mert az Al-olvadékot összefüggő oxidhártya fedi. Azok az ötvöző elemek, melyek az oxidhártya stabilitását csökkentik, javítani fogják a nedvesíthetőséget, pl.: Ca, Li, Mg [28].

Az alumínium-ötvözőit két csoportra bonthatjuk a viselkedésük alapján [32]. Az egyik csoportba azok az elemek tartoznak (Li, Be, Mg, Ca, Zr, La), melyeknek az oxigénhez való

affinitása hasonló vagy erősebb, mint az Al oxigénhez való affinitása. Ezek az elemek destabilizálják az oxidhártyát. Az ötvözők egy másik csoportja (In, Tl, Bi, Cd, Na) azok, melyek nem elegyedő olvadékot alkotnak az alumíniummal, és ezért felületük oxidhártya mentes lesz, amin keresztül a korlátozottan oldódó Al a felülethez diffundálhat.

2.2.2.4 Ötvözőanyagok használata a nedvesítés javítására

Az irodalomban közismert, hogy karbidképző elemek ötvözőanyagként való használata általában segíti a fémolvadékok nedvesítését karbon felületeken. Például a Cr és a Ti már kis mennyiségben (néhány tized, illetve néhány m/m %) jelentősen csökkentették Cu, Ga, Ag stb. olvadékok peremszögét karbonfelületeken [20, pp.331-335]. Ennek oka a felületi karbidképződés (pl. TiC), azaz a fémolvadék valójában nem az eredeti karbon, hanem a kialakuló, fémes jellegű TiC felületet nedvesíti. Ez a mechanizmus a kompozit gyártás szempontjából megfelelő lenne, hiszen a vékony TiC film feltehetőleg nem rontja az Al/C kompozitok tulajdonságait. Sajnos ezek a próbálkozások az Al olvadék esetében kudarcot vallottak [20, 335-336 o.].

A karbon nedvesíthetősége Al-Ti (0.1 m/m%), az Al-Si (19 m/m %) és Al-Cr (0.5 m/m%) ötvözetek esetében semmivel sem volt jobb, mint a tiszta Al-olvadéké [28].

Varenkov és munkatársai [37] különböző hőmérsékleten grafitizált szénszálon vizsgálták négy különböző összetételű alumínium ötvözet nedvesítő képességét 900 és 1200 °C között. Függetlenül az olvadék összetételtől úgy találták, hogy a 2000 és 3000 °C-on grafitizált szénszálon a peremszög 160° és 80° között változik, amely a hőmérséklet növelésével csökken, míg az 1000 és 2750 °C-on grafitizált szénszálon az olvadék peremszöge kb 100°-ról indul (900 °C-on) és 0°-ra csökken, azaz tökéletesen nedvesítővé válik 1050°C és 1150 °C között, hasonlóan minden vizsgált olvadék összetételnél.

Nakae és munkatársai [38] vizsgálataik során megállapították, hogy Al-Si ötvözetekben 10 m/m % Si tartalom alatt az Al-grafit határfelületen Al_4C_3 keletkezik. 20 m/m % Si mellett már SiC jött létre 1000 °C-on.

Landry [31] szénüveg, pirolitikus karbon és grafit felületén vizsgálta különböző Al-Si (13 és 20 at% Si) és Al-Ti (0,8 at% Ti) ötvözetek nedvesíthetőségét 750 és 977 °C tartományban. Arra a következtetésre jutott, hogy 1000 °C alatt egyik ötvözet sem nedvesíti a különböző karbon felületeket, különösen, ha a kontaktusidő mindössze néhány perc. Amennyiben a hőntartás minimum 30 perc, a végső peremszög 38° (20 at % Si) és 46°

(0,8 at % Ti) között változik. Utóbbi esetben az Al/C határfelületen először Al_4C_3 alakult ki, amit részben TiC fedett. A kísérletileg meghatározott minimum 46° peremszöget azonban ebben az esetben is az Al/ Al_4C_3 határfelület alakította ki.

Sobczak és munkatársai az olvadékot túltelítették titánnal, és így a peremszög 20° -ra csökkent [20, 335. o.]. Ehhez azonban magas hőmérséklet és nagyvákuum használatára van szükség, ami technológiai szempontból nem előnyös.

2.2.2.5 A karbon felületén kialakított bevonat használata a nedvesítés javítására

Kompozitok tulajdonságának és a gyártás egyszerűsítésének céljából az erősítő fázist be lehet vonni fémekkel, vagy fémes jellegű anyagokkal.

Goddard és munkatársai [39] 1987-ben egy összefoglaló cikkben írták le ezen terület addigi eredményeit. Megállapításuk szerint karbon szálak közé Al olvadékot műszakilag csak úgy tudtak bevinni, ha CVD módszerrel TiB_2 bevonatot hoztak létre a karbon szálon. Ez a módszer nyilván nagyon költséges, és a repülőgép, illetve űriparra szűkíti az így előállított C/Al kompozitok piacát.

Kerámia szemcsék nedvesítését javíthatjuk a kerámia felületén kialakított vékony fémbevonattal [40], valamint fémes jellegű kerámia bevonattal. Kompozit gyártás szempontjából leggyakrabban a nikkel és a réz bevonatot alkalmazzák. Nikkel bevonatot kémiai úton, vizes fázisból létre lehet hozni fémek felületén [41], karbon szál felületén [17, 42], Al_2O_3 felületen [43], valamint SiC szemcséken [44 - 47]. A nikkel bevonat ugyanis csökkenti az infiltrációhoz szükséges nyomást, illetve javítja a nedvesíthetőséget [17].

Az Al peremszöge kezeletlen SiC-on 150° , amely még 2 órás kontaktus idő után is csak 115° -ot ért el. A nikkellel bevont SiC felületen az alumínium olvadék peremszöge 12° . Nikkel bevonat esetén az Al/SiC határfelületen nem keletkezett Al_4C_3 fázis [43].

Réz bevonat is előállítható vizes oldatból grafit szál [48, 49], illetve SiC szemcsék felületén [50].

Az adhézió javítható akkor is, ha a szénszálakra Fe, Cr, Al-Si (5 m/m%) illetve Al-Mg(5 m/m%) bevonatot szórnak fel. A C-szálon létrehozott Na/Sn bevonat szintén segíti a nedvesítés javulását [51].

Weirauch [30] Ti, illetve TiB_2 bevonatot használt grafiton. Utóbbival 60 perc alatt 970°C -on 10° -os peremszöget ért el. Ez tökéletes lenne, de nagymértékben megnöveli a kompozitgyártás költségigényét [34].

Körner és munkatársai vizsgálataik során TiC, SiC bevonatok használatával azt tapasztalták, hogy TiC bevonat alkalmazásával lényegesen javultak a kompozitok mechanikai tulajdonságai [52].

2.2.2.6 Sóolvadékok az oxidhártya megszüntetésére

Sóolvadékokat főleg azért használnak, hogy az alumíniumon lévő oxidhártyát „eltüntessék”. A NaCl-KCl-KF típusú ún. fedősók vagy tisztítósók közismertek az Al-alapú ötvözetek olvasztása és tisztítása során. A sóolvadékoknak több szerepe is van: egyrészt feloldják az oxidhártyát, másrészt az Al-olvadékot megtisztítják a zárványoktól. Ennek magyarázata, hogy az adott zárványt az alumínium olvadék az adott sóolvadék alatt egyáltalán nem nedvesíti (a peremszög 180°), így az, könnyen átjut a nedvesítő sóolvadékba. A NaCl-KCl-KF típusú sóolvadékok elsősorban az Al-olvadék oxidtípusú zárványoktól való megtisztítására alkalmasak [53].

Roy és Sahai [54] azt vizsgálta, hogy az alapnak számító NaCl-KCl ekvimoláris összetételű sóolvadékokhoz adagolt különböző klorid- és fluorid adalékok milyen mértékben képesek elősegíteni a kis méretű Al-olvadék cseppek koaleszcenciáját, ami akkor lesz sikeres, ha a cseppeket fedő oxidhártyát a sóolvadék sikeresen feloldja. A kísérleteket 740°C -on végezték. Az idő függvényében azt mérték, hogy a kiindulási 100 Al cseppből hány csepp keletkezett. A legjobb összetétel nyilván az, amelyik az 1 nagy cseppet biztosította minél rövidebb idő alatt. Ez a NaCl-KCl alap-olvadékkal csak a 600 és 720 perc közötti intervallumban következett be. Még rosszabb volt a helyzet, ha 5-5 m/m% LiCl, CaCl₂ és MgCl₂ adalékot használtak. A fluorid sók ennél hatásosabbak voltak, mint pl. az AlF₃, de a MgF₂, CaF₂, és különösen a KF, illetve a NaF, LiF, Na₃AlF₆. A NaF:AlF₃ arány növelésével (NaCl-KCl-hoz adagolva) a hatás erősödött. Az adalékok hatékonysága annál jobb, minél kisebb az Al/só határfelületi energia. Ez arra utal, hogy az Al-olvadék felületének oxidmentesítése nem azért történik meg, mert az Al₂O₃ feloldódik a sóolvadékban (oldhatósága valójában elhanyagolható), hanem azért, mert a sóolvadék penetrál az Al 7 V/V% tágulással járó olvadása miatt az oxidhártyán megjelenő repedésekbe, majd azokon keresztül határfelületi okokból lefejtí az olvadt Al cseppről az oxidhártyát.

Ravi és munkatársai [55] Al/SiC kompozitot választottak szét Al-ra és SiC-ra úgy, hogy a megolvasztott kompozitot NaCl-KCl-5 m/m% NaF olvadékkal keverték. A

szétválasztási mechanizmus itt is arra vezethető vissza, hogy a sóolvadék tökéletesen nedvesíti a SiC szemcséket az Al olvadék közegében.

2.2.2.7 Grafit nedvesíthetősége sóolvadékok által

Kevés irodalmi utalás található a sóolvadék/grafit rendszer határfelületi viselkedésének vizsgálatáról, annak ellenére, hogy különböző magas hőmérsékletű technológiákban ez a rendszer gyakran fellelhető. Sóolvadék/karbon rendszereket alkalmaznak például fémek elektrolízisének [56, 57], karbon nanocsövek előállításánál [58, 59-63], energiatárolásnál, üzemanyagcelláknál [64 - 66], kompozit anyagok előállításánál [34, 51, 67, 68], vagy fémolvadékok tisztítására [53, 54]. Ezen technológiák irányítása és kivitelezése nehézkes a különböző sóolvadékok nedvesítési szögének ismerete nélkül.

K. Grjotheim [56] összefoglaló munkát készített a grafit nedvesíthetőségéről fluorid olvadékok által. Eustathopoulos és munkatársai [20] Morel [69] jelentésére alapozva mutatták be, hogy száraz inert gáz atmoszférában 1000°C-on a grafit szubsztrátot nem nedvesítik a nátrium- és lítium-bromidok, -kloridok illetve -fluoridok (pl.: $\theta_{\text{LiCl}} = 136^\circ$, $\theta_{\text{NaCl}} = 128^\circ$). A nedvesítés javul KBr-t, KCl-t, vagy KF-t alkalmazva (pl.: $\theta_{\text{KCl}} = 73^\circ$). A grafitot legjobban a RbCl ($\theta_{\text{RbCl}} = 47^\circ$) nedvesítette Morel munkája szerint.

Borisoglebskii és munkatársai [70] grafit/NaCl-KCl olvadék rendszert vizsgáltak 820-850°C közötti hőmérsékleteken. Tiszta NaCl olvadék esetén a peremszög értékét 110°-120°-nak találták, ami valamivel kevesebb, mint amit Morel meghatározott. Morelrel ellentétben viszont a tiszta KCl olvadék peremszögét 20°-30° között mérték. Abban az esetben, amikor NaCl-KCl eutektikus olvadékhoz AlCl_3 -t adagoltak, a peremszög értékének kis csökkenését figyelték meg.

Masson és munkatársai [53] grafit/NaCl-KCl-KF rendszer esetén azt tapasztalták, hogy a sóolvadék a grafit tégl falába infiltrálódott, vagyis ennek az olvadéknak a peremszöge kisebb volt, mint 90°.

Bolyán és munkatársai [71] grafit nedvesíthetőségét vizsgálták kriolit olvadék által. A tiszta kriolit olvadék a grafitot nem nedvesíti, a peremszög 123°, 1040 °C hőmérsékleten.

2.2.2.8 Karbon nedvesíthetősége Al olvadék által sóolvadékok segítségével

Choh, Kammel és Oki [51] NaCl-KCl fedősót használtak az Al olvadék felületén, amelybe felülről egy grafit hengert nyomtak és mérték, hogy bizonyos idő elteltével a grafit felületének mekkora részét fedi alumínium. Tökéletes nedvesítésnek azt tekintették, amikor a fémolvadék a grafit felületét teljesen beborította. Tiszta Al esetében 900 °C-on egyáltalán nem tapasztaltak nedvesítést a maximális 1200 s kísérleti idő alatt. Ugyanakkor a hőmérséklet emelésével (1000 és 1100 °C-ra) fokozatosan csökkent az az inkubációs idő, ami a kvázi tökéletes nedvesítéshez kellett. Az Al-olvadékhoz 5 m/m % Ti, Hf, V, Nb, Ta és Mg adalékot adva 1000 °C-on a kvázi tökéletes nedvesítéshez tartozó inkubációs idő csökkent, Mo és W esetén azonos maradt, míg Cr esetén növekedett ahhoz képest, mint amit a tiszta Al esetén tapasztaltak. Az Al-Ti (2 m/m%) ötvözet már 900 °C-on is kvázi tökéletes nedvesítést okozott, de közel 2000 s eltelte után.

Lee [72] eredetileg azt vizsgálta, hogy az Al-Ti-B mesterötvözet gyártása során hogyan lehet elválasztani az Al olvadékot a KF-AlF₃ sóolvadéktól, alapesetben ugyanis az Al-Ti-B emulzifikálódik a sóolvadékban. Valójában ők a só/Al emulzifikációt vizsgálták, a vizsgálathoz grafit tégelyt használtak. 740 °C-on és az alatt az Al-Ti (9 m/m% Ti) ötvözet a sóolvadék alatt nem nedvesítette a grafitot. Ugyanakkor 790 °C-on és 840 °C-on azt figyelték meg, hogy az Al-csepp leszorítja a sót a karbon felületről, és az Al jobban nedvesíti a karbont, mint a sóolvadék. Ezt az Al-ban oldott Ti és a C reakciójából keletkező TiC vegyülettel magyarázzák. Azt furcsállják azonban, hogy szerintük a TiC minden hőmérsékleten stabilabb a TiAl₃-nál, és ezért csodálkoztak azon, hogy 740 °C-on és az alatt vajon miért nem ugyanaz történt, mint 790 °C-on és 840 °C-on. Ezt az ellentmondást azonban elintézik a „kinetikára” hivatkozva. Végül a nedvesítési „problémát” megoldják azzal, hogy MgF₂-t és/vagy CaF₂-t adagolnak a sóolvadékhoz, ami meggátolja a grafit nedvesíthetőségét az Al-Ti olvadék által a sóolvadék alatt.

Rocher és munkatársai [34], és más kutatók [16, 73, 74] is, fluorid vegyületeket vittek fel karbon felületére vizes oldatból, azzal a céllal, hogy ezek fel fogják oldani az Al olvadékon lévő oxidhártyát és elősegítik a nedvesítést. Rocher különböző vegyületek közül a K₂ZrF₆ vegyületet találta optimálisnak. Nagyvákuumot alkalmazva a legalább 12 mg/cm² felületi fluorid koncentráció hatására az Al olvadék már 700 °C-on 63°-os peremszöggel nedvesítette a karbont. Ez az érték nagyon hasonló a nagy hőmérsékleten, nagyvákuumban, felületmódosítás nélkül elért értékekhez: 1000 °C körül kb. 50° – 70° közötti peremszög [20,

28 - 31, 34, 35]. A K_2ZrF_6 bevonat hatására az oxidhártya feloldódik és kialakul a közvetlen Al/C, helyesebben az Al/ Al_4C_3 /C határfelület.

A másik lehetőség az, hogy az Al és a só közötti cserereakcióval K_3AlF_6 keletkezett, ami közismerten jól oldja az alumínium oxidot. Emellett ugyanezen cserereakcióban Zr keletkezik, ami oldódik az Al-ban és karbidképzőként segítheti elő a nedvesítést.

El-Mahallawy [75.] Al és K_2TiF_6 reakcióját vizsgálta, amely során Al_3Ti keletkezett. Az Al_3Ti morfológiája erősen attól függ, hogy mennyi az Al Ti-tartalma és milyen a hűtési sebesség. A reakció során K_2TiF_6 emulzió keletkezik az Al mátrixban, a [72]-vel azonosan. A K_2TiF_6 melegítés során oxigént vesz fel és K_3TiOF_5 keletkezik.

Kennedy és Karantzalis [67] a $KAlF_4$ és K_3AlF_6 vegyületek 560 °C-on olvadó eutektikus elegyét használták, melyben az Al-ot fedő oxidhártya jól oldódik. Ezt a sót Al-olvadék tetejére öntötték úgy, hogy a sóba előzetesen különböző szilárd szemcséket kevertek. Azt vizsgálták, hogy a különböző szemcsék 10 perces, 800 °C-on való hőntartás után képesek-e legalább 10 %-os kihozattal spontán átmenni az Al-olvadék fázisba. Minél nagyobb mértékben következik be ez az átmenet, annál jobb az Al/szilárd fázis nedvesíthetősége az adott sóolvadék alatt. Azt tapasztalták, hogy a grafit szemcsék egyáltalán nem mentek át az Al olvadékba, azaz az Al/C nedvesítés az adott sóolvadék alatt nyilvánvalóan gyenge volt.

Ugyancsak Kennedy és munkatársai [76.] Al-mátrixba vittek be spontán TiC szemcséket AlF_3 -KF eutektikus sóolvadékon keresztül (ez azért történt meg, mert [77] szerint a rendszerben tökéletes a nedvesítés). Ezután hőntartás mellett vizsgálták, hogy milyen reakciók játszódnak le a TiC szemcsék és az Al mátrix között. Úgy találták, hogy 700 °C-on a TiC szemcsék nem stabilak, átalakulnak Al_3Ti -vé és Al_4C_3 -má. Ugyanakkor 900°C-on ez a reakció már nem ment végbe.

Frumin [78] $TiC(x)$ ($x = 0,5 \dots 1$) sztöchiometriájú TiC-on vizsgálta az Al peremszögét és úgy találta, hogy minél kisebb az x és minél nagyobb a hőmérséklet, annál jobb a nedvesítés. Tökéletes nedvesítést azonban csak 1050°C felett ért el, azt is csak $TiC_{0,5}$ esetében.

Contreras [79] TiC nedvesíthetőségét vizsgálta tiszta Al olvadék által argon gáz alatt. A peremszög $120^\circ \pm 10^\circ$ -ról indul, és idővel fokozatosan csökken kb. 60° -ra, 800-900 °C között. Ennek oka, hogy a $TiC + Al$ reakcióban Al_4C_3 keletkezik a felületen. 1000 °C-on azonban a peremszög 10° -ra csökken (valószínűleg az oxidhártya spontán disszociációja miatt).

Lopez [77] TiC felület nedvesíthetőségét vizsgálta Al olvadék által Ar gázban és KF- AlF_3 eutektikus sóolvadék alatt 660°C és 900 °C között. Úgy találta, hogy Ar gáz alatt az Al erősen nem nedvesítő, míg sóolvadék alatt tökéletes nedvesítés érhető el viszonylag gyorsan

(660°C-on 60 s alatt, míg 900°C-on 10 s alatt). A sóolvadék kizárólag a TiC-t és Al-ot fedő oxidréteg feloldásában játszott szerepet, semmilyen kémiai reakció ezen kívül nem történt. Lopez ebben a munkájában ugyan nem foglalkozott TiC bevonat kialakításával, de számomra ez az eredmény azért biztató, mert az előző irodalmi forrásoknál egyértelműbben bizonyítja, hogy ha sikerül karbon felületen in-situ TiC réteget létrehoznunk, akkor az oxidhártyát eltüntetni képes sóolvadék alatt az Al olvadék tökéletesen fogja nedvesíteni a karbon felületét.

Birol [68] Al/TiC in-situ kompozitot akart előállítani és ehhez Al + grafit + K_2TiF_6 keveréket használt, amit 30 percen át kevert 800, 900, 1000 és 1100 °C-on. Az előállítás csak 900 °C felett volt sikeres. Feltételezte, hogy a K_2TiF_6 és az Al cserereakciójaként keletkező $KAlF_4$ és K_3AlF_6 -nak köszönhetően a nedvesítési viszonyok úgy fognak változni, hogy a grafit szemcsék spontán az Al olvadékba mennek át, ahol az ott feloldódott Ti-nal TiC-dá alakulnak. Közvetlen bizonyítéka a nedvesítésre nincs, ez inkább hipotézis a végeredmény magyarázatára.

Ugyan több olyan cikk lelhető fel az irodalomban, mely szerint különböző sóolvadékok elősegítik az Al/C nedvesíthetőséget, de az általam használt NaCl-KCl- K_2TiF_6 típusú összetétel ezek között nem szerepel.

3 Az elvégzett kísérletek tervezése és a kísérleti körülmények leírása

3.1 A só elegyek kiválasztása, a kísérletek kémiai-termodinamikai tervezése

A cél olyan sóolvadékot találni, ami alatt az Al olvadék tökéletesen nedvesíti a karbon felületet. Mivel az Al olvadáspontja 660°C, és az Al olvadékkal folyó ipari műveletek jellemző hőmérséklete 700°C, ezért olyan rendszert kell keresni, aminek likvidusz hőmérséklete 700°C-nál alacsonyabb.

Mindezen követelményeket figyelembe véve a kloridok jöhetnek szóba, azok közül is az alkálifémek, alkáli földfémek kloridjai. Ezek tulajdonságait a 3-1. Táblázatban foglaltam össze. A feltüntetett sók közül a LiCl tűnik a legjobbnak, ám nehezen kezelhető, mivel higroszkópos, mint ahogy a $MgCl_2$ és a $CaCl_2$ is. Nagy viszkozitása miatt nem alkalmas a $SrCl_2$ és a $BaCl_2$, a CsCl és a RbCl pedig túlságosan költségessé tenné a kompozitgyártást. Alapelektrolitnak ezért a 3-1. Táblázat alapján az ekvimoláris NaCl-KCl olvadékot választottam, mivel olvadáspontja és egyéb tulajdonságai alkalmassá teszik arra, hogy az alumíniummal közel egyszerre olvadjon meg. Ezen kívül könnyen kezelhető, mivel nem

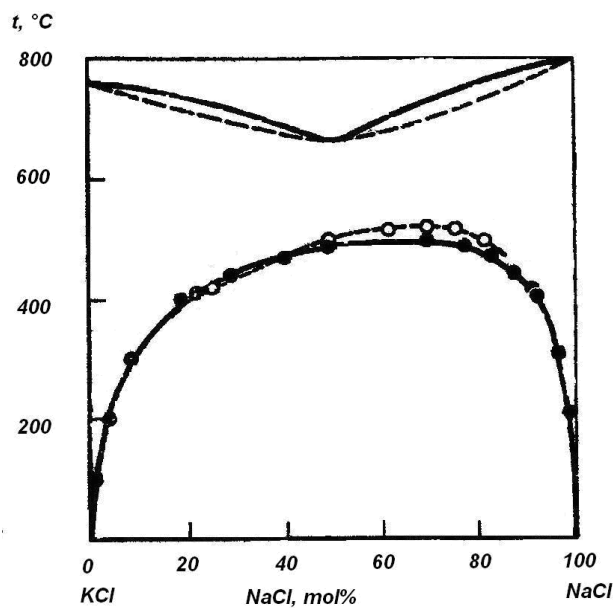
higroszkópos, és nem utolsó sorban a szóba jövő sók közül az egyik legolcsóbban beszerezhető.

3-1. Táblázat Néhány klorid olvadáspontja, sűrűsége és dinamikai viszkozitása [80]

Só-típus	Olvadáspont T_m , °C	Sűrűség ρ , g·cm ⁻³	Dinamikai viszkozitás η , mPas
LiCl	610	1.45	1.1
NaCl	801	1.60	1.3
KCl	776	1.55	1.3
NaCl-KCl (1:1 mol)	645	1.56	1.6
RbCl	723	2.24	1.3
CsCl	645	2.70	1.2
MgCl ₂	714	1.68	2.1
CaCl ₂	772	2.10	3.9
SrCl ₂	874	2.81	6.4
BaCl ₂	960	3.33	9.3

3.1.1 NaCl-KCl olvadék

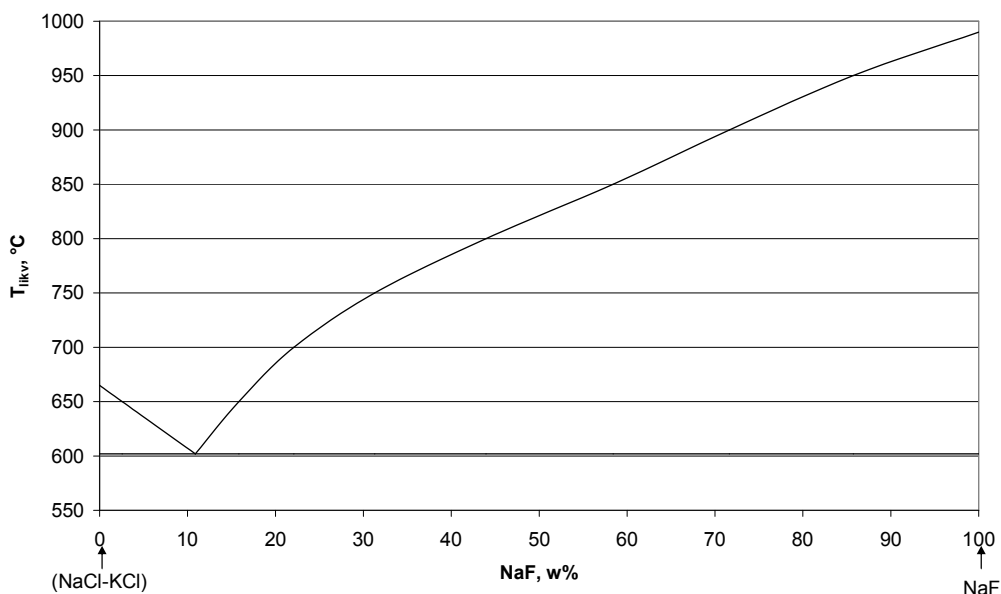
A NaCl-KCl keverék 500°C felett szilárd oldatot alkot a teljes koncentrációtartományban. Az ekvimoláris (50 – 50 mol%) NaCl-KCl oldat azeotróp elegyet alkotva minimális likvidusz hőmérséklettel rendelkezik (kb. 665°C) (3-1. ábra). Ezt az elektrolitot (NaCl-KCl)-nak fogom jelölni a továbbiakban. Minden egyéb komponenst ehhez az alapelektrolithoz fogok adagolni.



3-1. ábra NaCl-KCl fázisdiagram [81.]

3.1.2 NaCl-KCl-NaF rendszer

A NaF, mint komponens segít eltávolítani az Al olvadék felületéről az oxidhártyát. A (NaCl-KCl) – NaF kvázibinér metszetet a 3-2. ábrán mutatom be, amit a [82] alapján szerkesztettem.

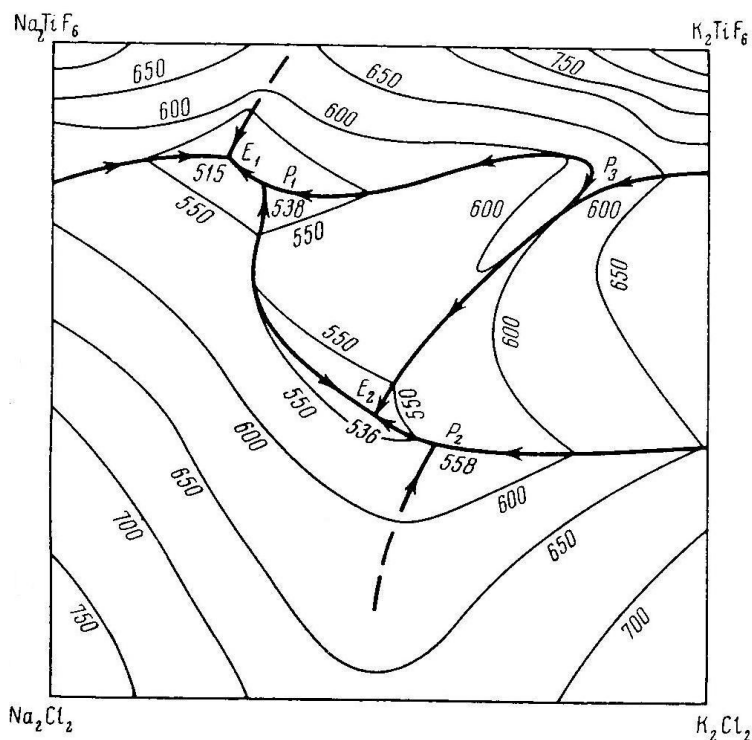


3-2. ábra A (NaCl-KCl) – NaF kvázibinér metszet likvidusz hőmérséklete [82] alapján szerkesztve

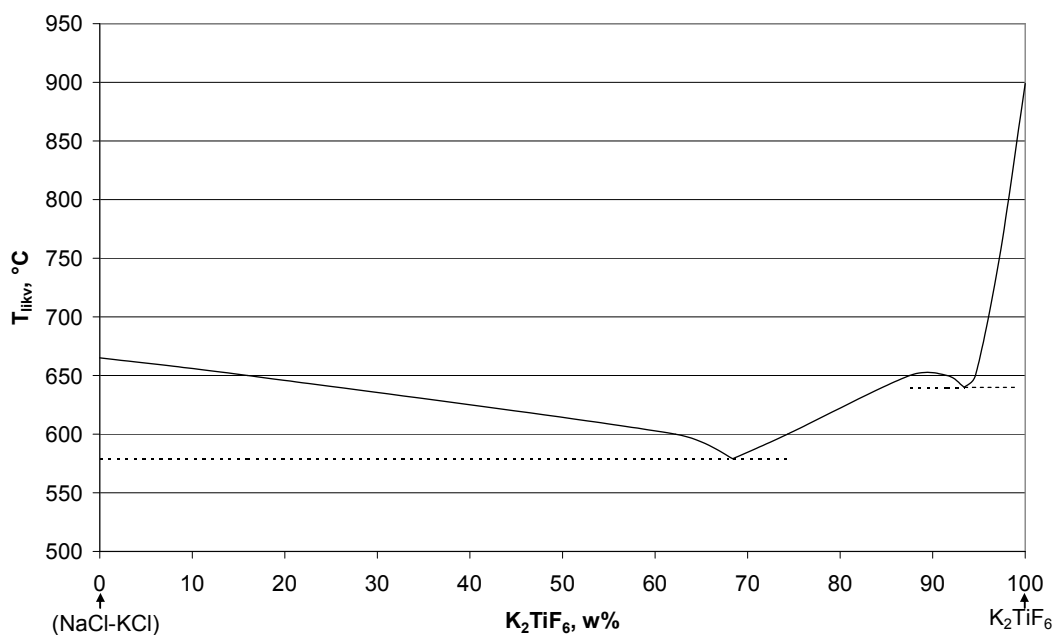
Láthatjuk, hogy 700°C alatti likvidusz hőmérsékletéhez a 21-22 m/m% alatt kell tartani a NaF mennyiségét. Ez elegendőnek tűnik, hiszen irodalmi adatok szerint már 10 m/m% NaF is elegendő az oxidhártya eltüntetéséhez. Ráadásul ez az összetétel az eutektikus vályú közelében van.

3.1.3 NaCl-KCl-K₂TiF₆ rendszer

A K₂TiF₆, mint komponens azért fontos, mert feltehetőleg TiC bevonatot hoz létre a karbon felületén (vagy közvetlenül, vagy az Al-mal való csere-reakciónak köszönhetően), amit az Al olvadék az irodalom szerint tökéletesen nedvesíthet. A (NaCl-KCl) - K₂TiF₆ kvázibinér metszetet a 3-4. ábra mutatja, amit a 3-3. ábra alapján szerkesztettem. A (NaCl-KCl) - K₂TiF₆ kvázibinér fázisdiagramon látszik, hogy K₂TiF₆ adagolás során két, alacsony hőmérsékletű eutektikus vályún is áthaladunk, és ennek köszönhetően akár 90 m/m% K₂TiF₆-ot is adagolhatunk, mire a likvidusz hőmérséklet eléri a 700 °C-ot. Ebből a szempontból tehát szinte tetszőleges mennyiségű K₂TiF₆ adagolható a (NaCl-KCl) alapolvadékhoz.

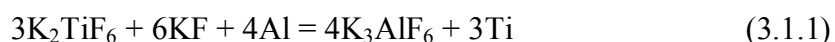


3-3. ábra NaCl-KCl-Na₂TiF₆-K₂TiF₆ reciprok rendszer [83]



3-4. ábra. A (NaCl-KCl) – K_2TiF_6 kvázibinér metszet likvidusz hőmérséklete

Kutató munkám során a sóolvadékot folyékony alumíniummal hozom érintkezésbe, ami cserereakcióba lép a sóolvadékkal. Ezt többek között az is bizonyítja, hogy az így nyert Al keresztmetszeti csiszolatán Al_3Ti intermetallidos fázist találunk viszonylag nagy mennyiségben. A cserereakció során a sóolvadékban kálium-kriolit keletkezik a következő reakcióegyenlet szerint:

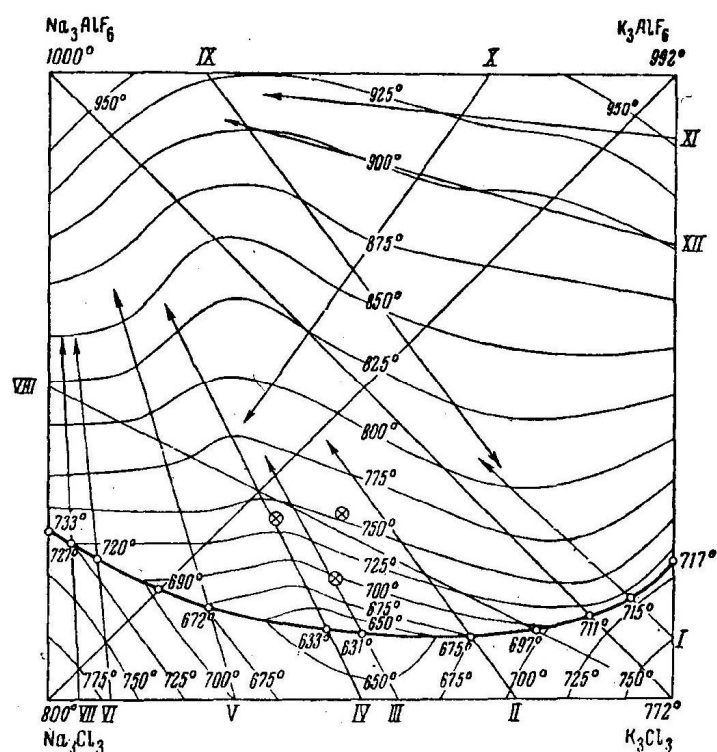


A keletkező Ti az Al olvadékban, míg a keletkező kálium-kriolit a sóolvadékban fog feloldódni. Emiatt meg kell vizsgálni, milyen hatással van a keletkező kálium kriolit a sóolvadék olvadáspontjára.

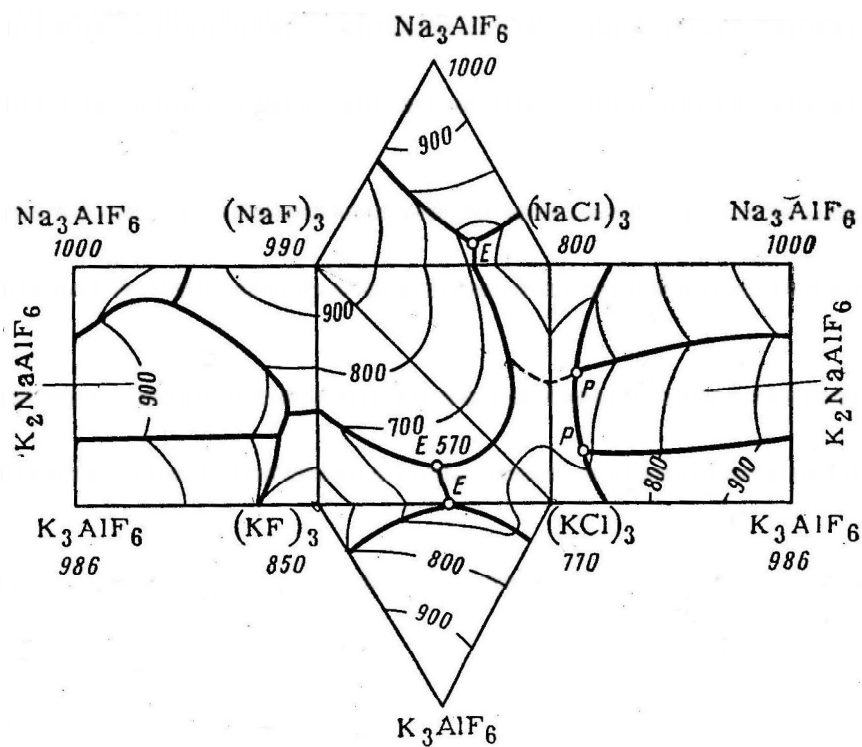
3.1.4 NaCl-KCl- K_3AlF_6 rendszer

A NaCl-KCl- K_3AlF_6 - Na_3AlF_6 reciprok rendszer viszonylag egyszerű, egyetlen eutektikus vályút tartalmaz, amely a nátriumos és a káliumos oldalakat köti össze, ahol egy-egy kvázi-binér eutektikum van a KCl- K_3AlF_6 és a NaCl- Na_3AlF_6 rendszerekben. A K_3AlF_6 -

Na_3AlF_6 oldal mentén egy NaK_2AlF_6 vegyület is keletkezik 932°C olvadásponttal. Ezen vegyület két oldalán 1-1 eutektikum van. (3-5. ábra).

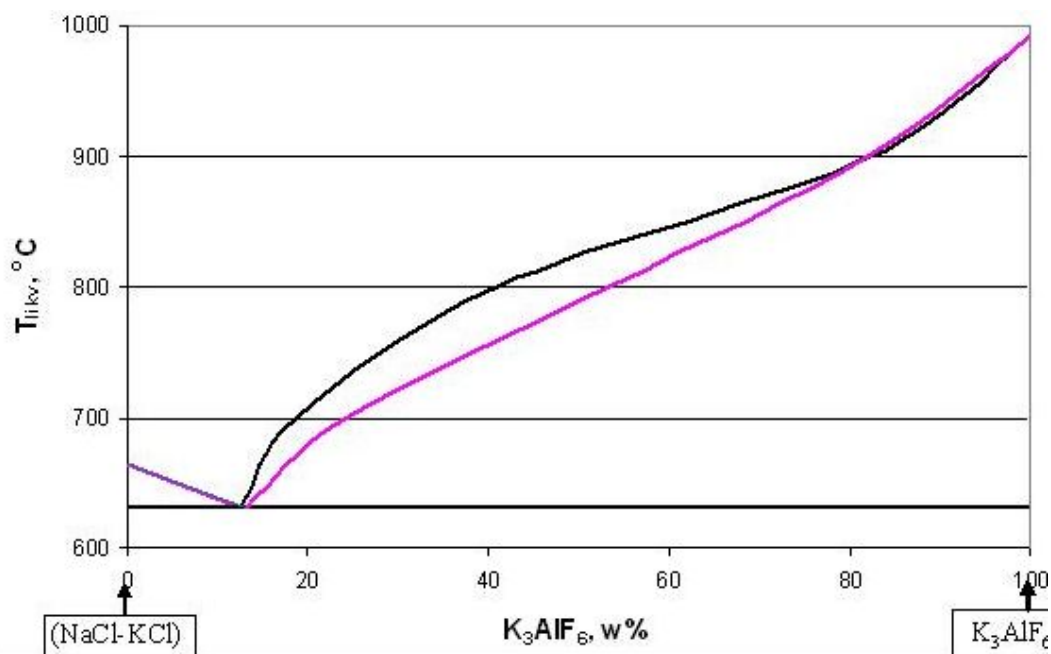


3-5. ábra $\text{NaCl-KCl-K}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ reciprok fázisdiagram [84]



3-6. ábra $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{AlF}_6^{3-}$ reciprok fázisdiagram [85, 86]

A 3-7. ábra a (NaCl-KCl)-K₃AlF₆ kvázibinér metszetet likvidusz görbáját mutatja, melyet a 3-5. és a 3-6. ábrák alapján szerkesztettem.



3-7. ábra. A (NaCl-KCl) – K₃AlF₆ kvázibinér metszet likvidusz hőmérséklete (két színnel a két különböző irodalmi verzió)

Ahogy a fenti ábrán látható, ha 700°C alatti likvidusz hőmérsékletet akarunk tartani, akkor maximum 21 ± 3 m/m% K₃AlF₆ keletkezését engedhetjük meg, míg 800°C kísérleti hőmérséklet esetén az olvadékban 45 ± 5 m/m% K₃AlF₆ keletkezhet anélkül, hogy az befagyana. A (3.1.1) reakció sztöchiometriájából az következik, hogy a szilárd fázis megjelenésének elkerüléséhez az eredeti olvadékban maximum 16 ± 2 m/m% K₂TiF₆ lehet.

Ha az alkalmazott sóolvadék NaCl és KCl sókon kívül csak K₂TiF₆-t tartalmaz, akkor a (3.1.1) helyett a következő reakció játszódik le:



Az általam fellelt irodalomban nem találtam sem a ternér (NaCl-KCl) – KAlF₄, sem az ötkomponensű NaCl-KCl-NaF-K₂TiF₆-K₃AlF₆ rendszerekre vonatkozó fázisdiagramokat.

Általános szabály, hogy minél több komponenst oldunk fel egymásban kis koncentráció mellett, annál kisebb a likvidusz hőmérséklet a konfigurációs entrópiának

köszönhetően. Fentiek alapján nagy biztonsággal állítható, hogy a (NaCl-KCl) alap-elektrolithoz maximum 10 m/m% NaF és max 15 m/m% K₂TiF₆ adagolható egyidejűleg úgy, hogy a rendszer likvidusz hőmérséklete ne érje el a 700°C-ot még akkor sem, ha a rendszert tetszőleges mennyiségű Al olvadékkal hozzuk kapcsolatba.

3.1.5 A sóolvadék sűrűsége

Fontos, hogy az Al olvadék és a sóolvadék jól elváljanak egymástól, aminek egyik feltétele a minél nagyobb sűrűségkülönbség. Az olvadt alumínium sűrűsége az olvadáspontja közelében 2,3 g/cm³ körüli érték [87].

A NaCl-KCl-NaF rendszer sűrűségét R.R. Roy és munkatársai [88] mérték. A binér, ekvimoláris NaCl-KCl rendszer sűrűsége 740 °C-on kb. 1,555 g/cm³. Ha ehhez NaF-ot adunk, a sűrűség fokozatosan növekszik: 10 mol% NaF mellett eléri az 1,58 g/cm³ értéket. A Na₃AlF₆ adagolás sokkal erősebben növeli a sűrűséget, már 5 mol% is 1,62 g/cm³ értéket eredményez.

A szilárd K₂TiF₆ sűrűsége 800°C-on 2,5 g/cm³ [89], olvadék állapotban pedig, Danek munkája alapján a következő összefüggéssel lehet meghatározni [90]:

$$\rho_{K_2TiF_6} = 2,7715 - 6,102 \cdot 10^{-4} \cdot T(K) \pm 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3 \quad (3.1.3)$$

Ezek alapján nagy valószínűséggel állítható, hogy a fentebb meghatározott maximum 10 m/m% NaF és max. 15 m/m% K₂TiF₆ tartalmú (NaCl-KCl) sűrűsége 700°C-on az 1,6 - 1,8 g/cm³ tartományban lesz, még akkor is, ha a sóolvadék Al olvadékkal reagál. Ilyen módon a sóolvadék és az Al olvadék között megfelelően nagy, 0,5 – 0,7 g/cm³ sűrűség különbség várható, tehát az így kialakított rendszer gravitációs térben hatékonyan két fázisra fog szétválni.

3.2 Kísérleti és vizsgálati módszerek bemutatása

Ebben a fejezetben bemutatom a rendelkezésemre álló, jól felszerelt eszközpark felhasználásával végzett kísérletek körülményeit, módszereit és a vizsgálatok paramétereit.

3.2.1 DSC mérés

A termodinamikai adatok számításának alapját képező hőkapacitást hőáram mérésen alapuló DSC vizsgálatokkal határoztuk meg, melyhez a Fémteni Tanszék munkatársa, Dr. Czél Györgyné nyújtott segítséget.

A mérés argon atmoszféra alatt, NETZSCH 404 típusú berendezésben zajlott, mely során a hőmérséklet-idő program a következő volt:

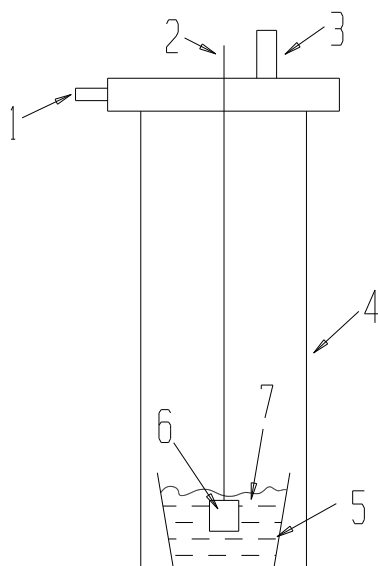
- kezdeti hőmérséklet 20 °C,
- izoterma 20 °C-on 10 percig,
- dinamikus felfűtés 10 °C/perc fűtési sebességgel 735 °C-ig.

A méréssorozat három lépcsőben valósult meg:

- első fűtés program során üres mintatartókkal,
- második fűtés program során ugyanazon mintatartókkal zafír etalonnal a próbatest helyén,
- harmadik fűtés program során ugyanazon mintatartókkal K_2TiF_6 mintával.

3.2.2 Sóolvadék/grafit kémiai reakciójának vizsgálata

Ebben a kísérletsorozatban a NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 sókeveréket argon védőgáz alatt szénüveg tégelyben megolvasztottam, majd a rendszert 800 °C-ra hevítettem. A kísérleti hőmérséklet elérését követően fél órán keresztül hőn tartottam a rendszert, hogy a sóolvadék homogenizálódjon, majd molibdén drót segítségével a grafit lapot a sóolvadékba engedtem (lásd sematikusán a 3-8. – 3-9. ábrák). Ezután még fél óra hőntartás következett, majd a grafit lapot kihúztam a sóolvadék fölé, a fűtést kikapcsoltam és hagytam a rendszert spontán lehűlni. A grafit lapkáról vízzel lemostam a só maradékait, majd SEM + EDAX módszerrel, illetve röntgen diffrakcióval vizsgáltam a grafit lapkán megjelenő fázisokat.



3-8. ábra A sóolvadék/grafit rendszer vizsgálatához használt cella vázlata. 1. vízhűtés; 2. molibdén drót a lapka belógatásához; 3. vákuumcsonk a vákuumrendszerhez; 4. cella acélfala; 5. szénüveg tégely; 6. grafit lapka; 7. sóolvadék



a.



b.

3-9. ábra. A kísérletekhez használt acél cella (a) és kemence-vákuum-argon rendszer (b)

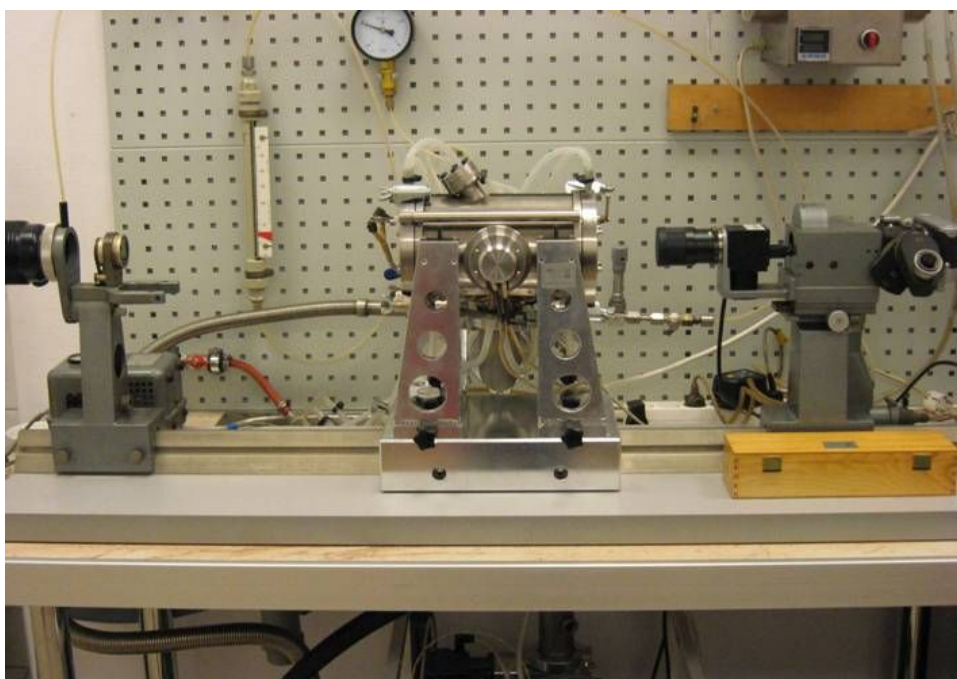
3.2.3 Sóolvadék/grafit rendszer nedvesítési viszonyainak vizsgálata peremszög méréssel

A peremszög meghatározás egyik legmegbízhatóbb lehetősége a nyugvócsepp módszer, melynek lényege, hogy a szubsztrátra folyadék cseppet helyezünk, vagy szilárd só

vagy fém mintát, melyet megolvasztunk. A folyadék a határfelületi energiáknak megfelelő csepp alakot vesz fel, melynek sziluettjét oldalról fényképezőgép segítségével rögzítjük.

Kísérleteimhez legalább 99,9 m/m% tisztaságú NaCl, KCl, RbCl, CsCl, K_2TiF_6 sókat alkalmaztam. A sókat és sókeverékeket elő-olvasztottam argon atmoszférában, majd 30 perc hűtést követően az olvadékot hagytam spontán kihűlni. Az elő-olvasztott sókeverékből egy-egy nedvesítési vizsgálat elvégzéséhez kb. 0,02g-os mintát használtam.

A mérésre szolgáló hevítőmikroszkóp (3-9. ábra) nagyvákuum és argontisztító rendszerrel van ellátva, ezzel csökkentve a rendszerben az oxigén és a vízgőz jelenlétét, amelyek a peremszög kedvezőtlen hatást gyakorolnak.



3-9. ábra A peremszög vizsgálatához használt hevítőmikroszkóp

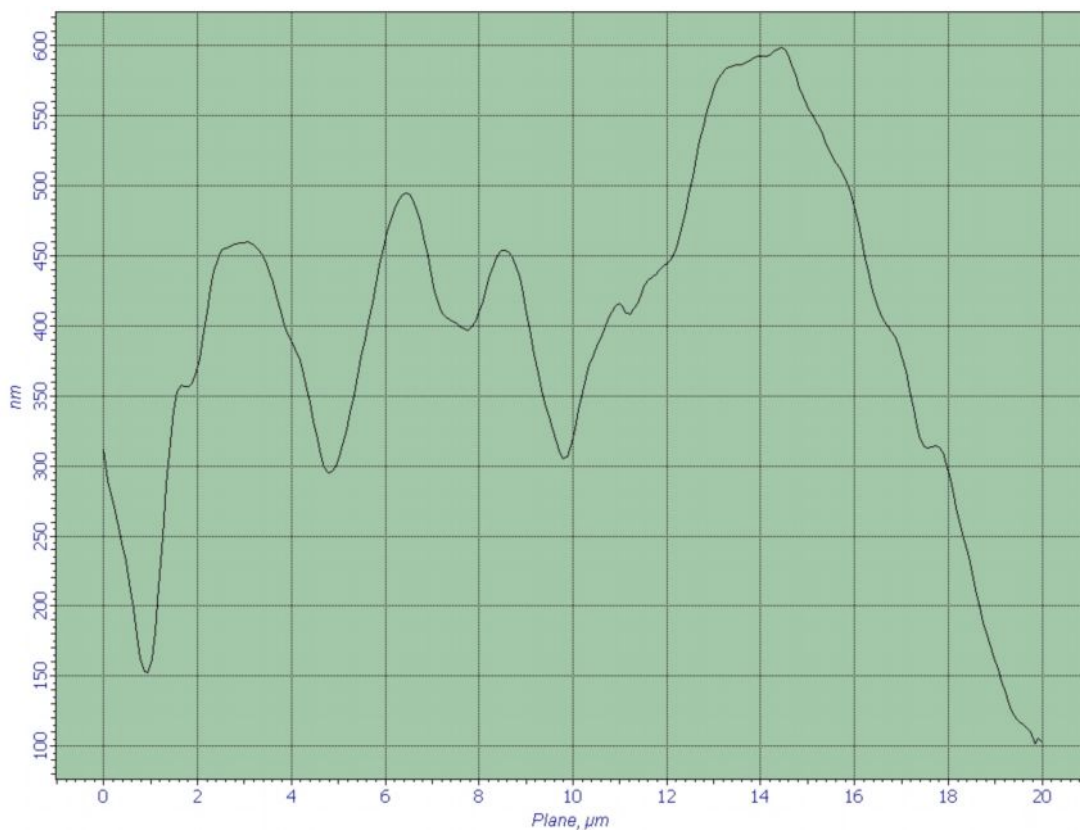
A kísérletek fő lépései:

- a só minta kemencébe helyezése a szubsztráttal együtt,
- a cella vákuumozása,
- a rendszer feltöltése 1 bar nyomásig nagy tisztaságú argonnal (ezen nyomás alkalmazásával kerülhető el a só intenzív párolgása),
- a kemence felfűtése 10 °C/perc sebességgel a kísérleti hőmérsékletig.

A kísérlet folyamán, fő hangsúlyt helyezve a minta olvadáspontjára és a vizsgált hőmérséklettartományra, digitális formában folyamatosan rögzítettem az olvadék alakjának változását.

A vizsgálathoz szubsztrátként nagy tisztaságú (>99,99 m/m%) grafit, illetve szénüveg lapkákat használtam, melyeket a Carbone Lorraine Composant cég állított elő. Előbbiből kétféle polikristályos grafit lapot alkalmaztam: melyeknek a kísérletet befolyásoló fizikai jellemzői:

- 1,76 g/cm³ sűrűségű 16 V/V% nyitott porozitással, illetve
- 1,84 g/cm³ sűrűségű 7,5 V/V% nyitott porozitással,
- mindkét esetben az átlagos szemcseméret 12 μm,
- a felületi érdességet NTEGRA PRIMA típusú AFM-mel vizsgáltam. A kiindulási grafit lap érdessége 2,5 μm volt, melyet polírozással átlagosan 500 nm-re sikerült csökkenteni (lásd.: 3-10. ábra). Ez az érdesség megfelel az irodalmakban megfogalmazott elvárásoknak [91].



3-10. ábra polírozott grafit lap AFM felvétele

A szénüveglap sűrűsége 1,51 g/cm³, nyitott porozitása 0 V/V%.

A kísérletekhez felhasznált lapkák mérete minden esetben 13 mm x 10 mm x 3 mm.

3.2.4 Sólolvadék/grafit/alumínium olvadék rendszer vizsgálata

3.2.4.1 Sólolvadék/grafit/alumínium olvadék rendszer előkísérletei

Az előkísérletek során 80 g sókeveréket és 10 g alumíniumot használtam. A sókeverék alapja a (NaCl-KCl) ekvimoláris keverék volt, amely 10 m/m%-ban tartalmazott egyéb sót (NaF, K_2TiF_6 , K_2SiF_6 , $CuCl_2-NaF$, $MgCl_2-NaF$).

A sókeveréket argon védőgáz alatt, szénüvegtégelyben 700°C-on megolvasztottam, majd 30 perc hűtőtartás következett a sókeverék homogenizálódása céljából. Ezt követően az alumínium darabokat a só olvadékba juttattam, majd további fél óra hűtőtartás következett. A kísérlet végeztével hagytam a rendszert spontán kihűlni. Az így kapott sötömbben és alumíniumban kialakult fázisokat röntgendiffrakciós vizsgálattal azonosítottam, valamint vizsgáltam a befagyott alumínium csepp alakját, a peremszög szempontjából. A kísérleteket a 3-9. ábrán bemutatott rendszerrel végeztem.

3.2.4.2 NaCl-KCl- K_2TiF_6 /grafit/ alumínium olvadék rendszer vizsgálata

A kísérleteket a 3-9. ábrán bemutatott rendszerrel végeztem. Az előkísérletek során megfelelőnek ítélt sólolvadék/grafit/alumínium olvadék rendszer vizsgálatait argon atmoszférában, de ez esetben 700°C, 800°C illetve 900°C hőmérsékleten végeztem, különböző só/alumínium tömegarányokat alkalmazva. Ezeket a kísérleteimet minden esetben grafit téglában végeztem. A felhasznált alumínium tömege 0,3 g volt alkalmanként.

A kísérletekhez használt alumínium darabot a grafit téglába, az előzetesen összekevert sót pedig az alumínium darabra helyeztem. Az így összeállított mintát a cellába helyezést követően 1 órán át a kísérleti hőmérsékleten tartottam. A cella kihűlése után a vizsgálat tárgyát képező alumínium darabot megtisztítottam a sótól, hogy meghatározhassam annak peremszögét, s így képet nyerjek a nedvesítési viszonyokról az adott rendszerben.

3.2.5 Kompozit készítési kísérletek

Ezen kísérleteim során alumínium mátrixú, grafit szálakkal erősített kompozitok előállításának lehetőségét vizsgáltam sóolvadék segédfázis alkalmazásával.

A NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 só és az erősítő fázisnak szánt grafit szálak keverékét alumíniummal együtt megolvasztottam argon védőgáz alatt. Az előzőekben ismertetett eljárásnak megfelelően a kísérleti hőmérséklet elérését követően 1 órás hűtőtartás után a rendszert hagytam lehűlni. A kísérleteket a 3-9. ábrán bemutatott rendszerrel végeztem. A kapott alumínium mátrixú kompozitot azután SEM és TEM vizsgálatoknak vettem alá.

3.2.6 A kísérleti eredmények meghatározásához használt vizsgálati módszerek

3.2.6.1 SEM-EDS vizsgálatok

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) Quarant System típusú energiadiszperzív mikroszondával (EDS) felszerelt HITACHI S-4800 típusú készülék, melyen a mérések maximálisan 30 kV gyorsítófeszültség mellett, normál SEM üzemmódban zajlottak.

A minták keresztmetszeti csiszolatainak mikroszkópos felvételeit Dr. Anna Sytcheva és Dr. Hegman Norbert készítette a BAY-NANO metrológiai laboratóriumában. Az elkészített SEM képek és EDS spektrumok lehetővé tették a mintákban lévő fázisok elhelyezkedésének meghatározását és összetételének azonosítását.

3.2.6.2 Röntgendiffrakciós vizsgálat

A röntgendiffrakciós vizsgálatokat a Fémteni Tanszék munkatársa, dr. Sólyom Jenő végezte BRUKER AXS gyártmányú D8 ADVANCED típusú röntgendiffrakciós berendezéssel az alábbi mérési paramétereket alkalmazva:

- Kobalt antikatódú röntgenső,
- gyorsító feszültség 40 kV,
- Fe abszorpciós szűrős monokromatizálás,
- szekunder oldalon 1 mm-es anti-scattering rés,
- 0,2 mm-es detektorrés,

- szcintillációs detektor.

A mérést 20-100 2Θ tartományban végeztük, rögzítés $\Delta 2\Theta=0,1$ értékenként történt.

3.2.6.3 Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálat

Mintaelőkészítés: az eredeti mintából vágógéppel vágott vékony lemezből csiszolással (SiC csiszolópapíron, $\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ vastagságig), majd argonion-sugaras vékonyítással értük el a vizsgálathoz megfelelő néhány tíz nanométeres vastagságú preparátumot.

A mérések egy FEI Tecnai G² típusú, EDAX energiadisperzív spektrométerrel felszerelt transzmissziós elektronmikroszkópon, 200 kV gyorsító-feszültség mellett, normál TEM és STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) módban készültek. A méréseket és felvételeket kellően elvékonyodott szénszálak környezetében végeztük.

A TEM felvételeket Dr. Dódony István és Pekker Péter készítették a Nanotechnológiai Kutatóintézet Metrológiai Laboratóriumában.

4 A kísérleti eredmények bemutatása

Kutatásom célja 3 fázisú – sóolvadék/Al olvadék/karbon - rendszer kémiai és határfelületi viselkedésének leírása. Ahhoz, hogy ennek az összetett rendszernek a viselkedését pontosan meg tudjam határozni, szükséges megvizsgálni először azt, hogy milyen folyamatok játszódnak le a sóolvadék/grafit kétfázisú rendszerben.

Ezért a dolgozatomban először a sóolvadék és a grafit között lejátszódó kémiai folyamatokat fogom meghatározni. Ezután jellemzem a sóolvadék/grafit határfelületi jelenségeit, majd harmadik lépésként együtt vizsgálom a három fázist.

Jelen fejezetben az egyes kísérletek eredményeit (fényképek, SEM-, EDS-, TEM-felvételek, XRD) mutatom be. Az eredmények kiértékelését az 5. fejezetben fogom ismertetni.

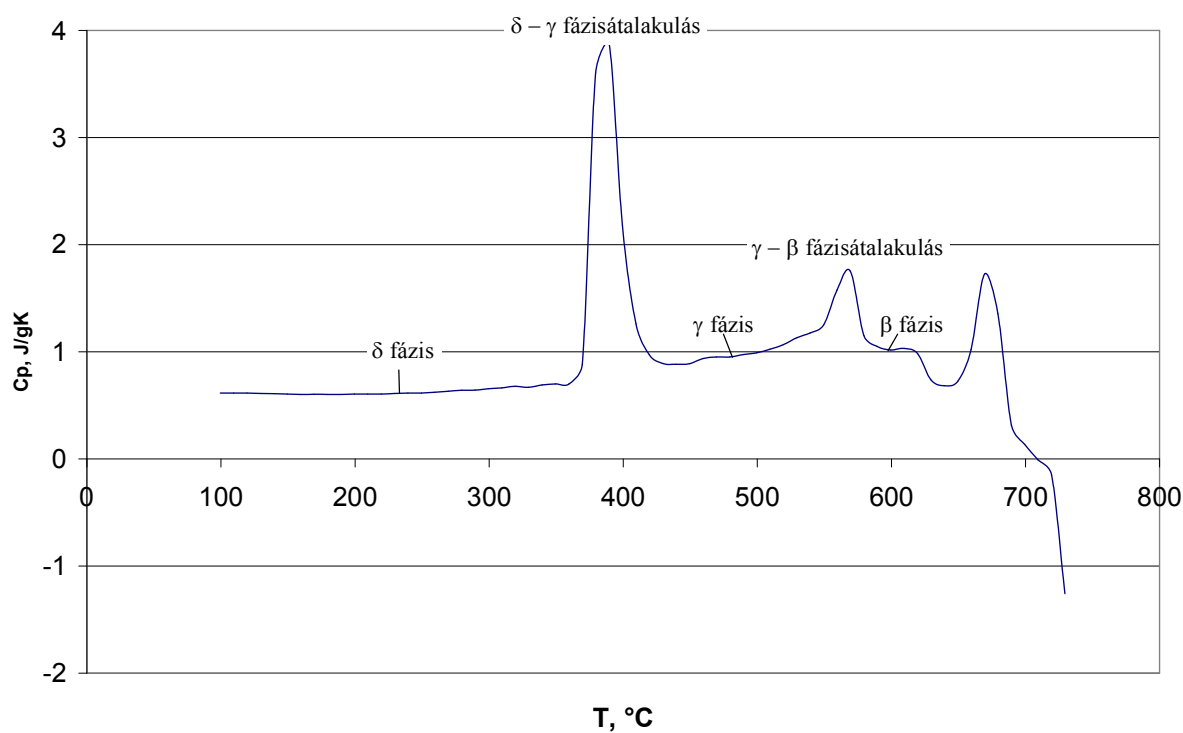
4.1 A K_2TiF_6 DSC vizsgálati eredményei

A vizsgálat célja a tiszta szilárd K_2TiF_6 hőkapacitásának és fázisátalakulási hőinek meghatározása. A mérés primér eredményét a 11.1. mellékletben közlöm. A szoftver által számolt görbét az 4-1. ábrán mutatom be. Az ábra y-tengelyére ugyan „hőkapacitás” van írva (mértékegység: J/gK), de ez csak akkor lenne igaz, ha az anyag az adott hőmérséklet tartományban nem szenvedne fázisátalakulásokat. Ahhoz, hogy az ábrát értelmezni tudjuk, össze kell vetnünk azt a K_2TiF_6 fázisviszonyairól szóló irodalmi adatokkal [92]. Ezek alapján az ábrát a következő részekre bonthatjuk:

1. a 380 °C alatti rész a szilárd δ - K_2TiF_6 hőkapacitását adja meg [92],
2. 380 °C környékén a δ - $K_2TiF_6 \rightarrow \gamma$ - K_2TiF_6 fázisátalakulás endoterm csúcsát látjuk. Ez a hőmérséklet megegyezik az irodalmi értékkel [92]. A görbe alatti terület integrálásából a szoftver meghatározta e fázisátalakulás entalpia-változását: 72,8 J/g. Erre a mennyiségre irodalmi adatot nem találtunk
3. 380 és 560 °C között a γ - K_2TiF_6 hőkapacitását látjuk,
4. 560 °C körül van egy újabb endoterm csúcs, ami valószínűleg a γ - $K_2TiF_6 \rightarrow \beta$ - K_2TiF_6 fázisátalakulásnak felel meg, bár [92] alapján ezt a csúcsot 80 °C-kal feljebb vártuk. A görbe alatti terület integrálásából a szoftver meghatározta e fázisátalakulás entalpia-változását: 16,9 J/g. Erre a mennyiségre irodalmi adatot nem találtunk.
5. 560 és 610 °C között a β - K_2TiF_6 hőkapacitását látjuk,

6. 610 °C felett egy összetett exoterm – endoterm – exoterm folyamatgyűttes indul meg. Ez feltehetőleg egy kémiai reakcióval kezdődik a β - K_2TiF_6 és környezete között, ami megváltoztatja a β - K_2TiF_6 sztöchiometriáját. Emiatt egy részleges olvadás indul be (endoterm), ami újra exoterm reakcióba megy át. Jelen disszertációban nem foglalkozom ezen folyamatok részletes megértésével. Számomra a görbe ezen részéből csak annyi érdekes, hogy a 610 °C feletti adatokat nem fogom tudni a tiszta K_2TiF_6 standard termodinamikai tulajdonságainak leírására használni.

A 4-1 ábrán látható értékeket és a fenti megállapításokat az 5.1 fejezetben fogom arra használni, hogy meghatározzam a tiszta K_2TiF_6 standard termodinamikai tulajdonságait.

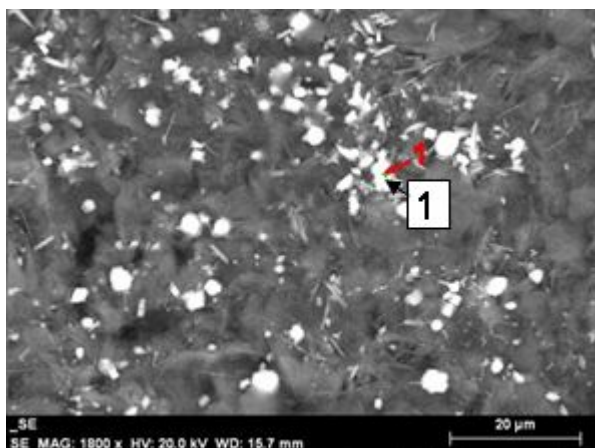


4-1 ábra A K_2TiF_6 hőkapacitása a hőmérséklet függvényében (DSC mérés eredménye)

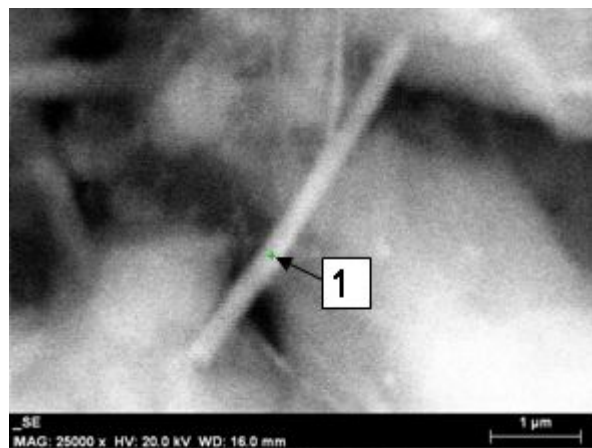
4.2 Sóolvadék és grafit kémiai kölcsönhatásának vizsgálata

Ezekben a kísérleteimben grafit lapka és K_2TiF_6 tartalmú sóolvadék reakcióját vizsgáltam. A kezelt grafit lap SEM felvételét és EDS spektrumát a 4-2. – 4-5. ábrákon mutatom be.

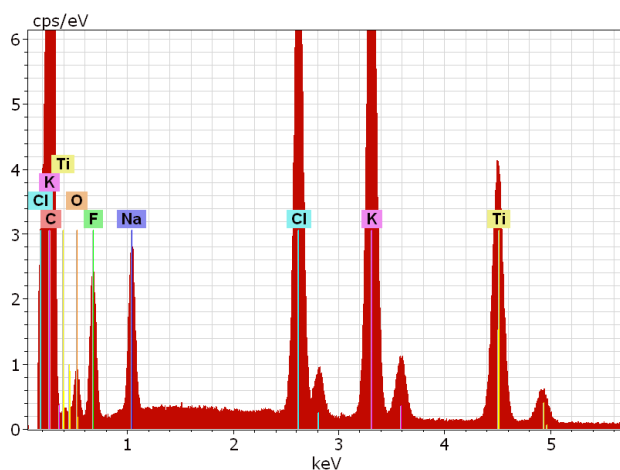
A grafit felületén nagyobb nagyításban (M 25000x) látható kis tű alakú képződmények (4-3. ábra). Ennek a tűszerű képződménynek az EDS spektrumát mutatja a 4-5. ábra, amelyen látható, hogy csak titán és karbon van a vegyületben, röntgendiffrakciós vizsgálattal azonban nem lehetett a grafit felületén TiC vegyületet azonosítani (11.2. sz. melléklet). A 4-2. és 4-4. ábrák tanúsága szerint a grafit felületén nagy mennyiségű só található.



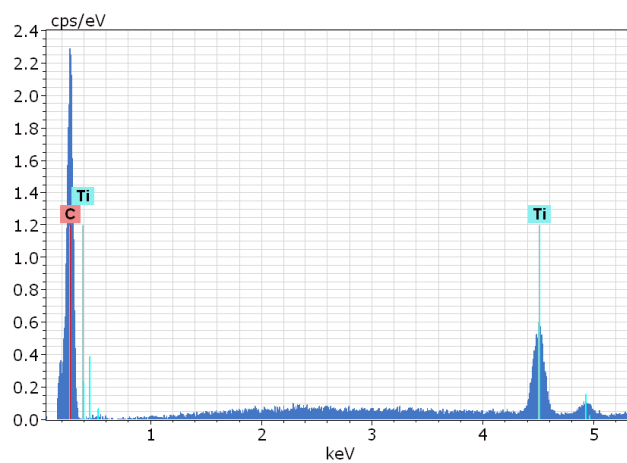
4-2. ábra A (NaCl-KCl)-K₂TiF₆ sóolvadékban kezelt grafit lap SEM felvétele (M1800x)



4-3. ábra A (NaCl-KCl)-K₂TiF₆ sóolvadékban kezelt grafit lap SEM felvétele (M=25000x)



4-4. ábra A 4-2. ábra 1.-gyel jelölt helyéhez tartozó EDS spektrum

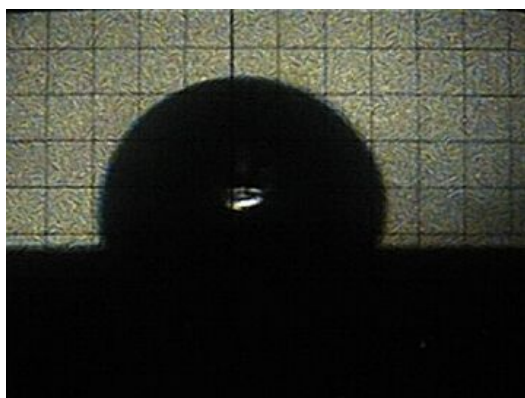


4-5. ábra A 4-3. ábra 1 pontjához tartozó EDS spektrum

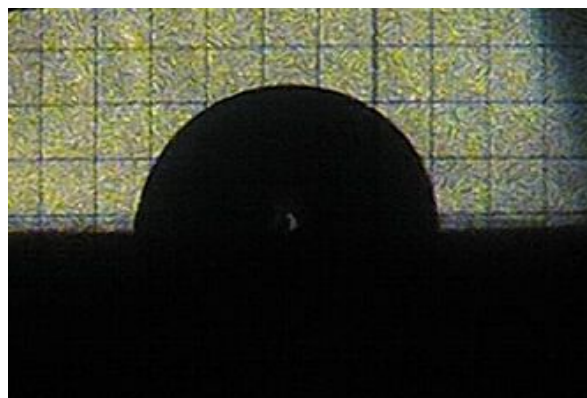
4.3 Grafit nedvesíthetősége sóoldadék által

4.3.1 Grafit nedvesíthetősége tiszta alkálifém-kloridok által

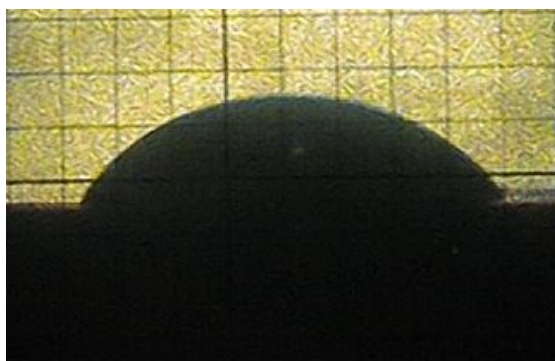
NaCl, KCl, RbCl és CsCl oldadékok hevítőmikroszkópos fényképeit a a sók olvadáspontján 4-6 ábrán mutatom be. Az átlagosan mért kontaktszög értékeket a 4-1 táblázatban foglaltam össze. A 4-1. táblázat utolsó előtti oszlopa tartalmazza az adhézíós energia értékeket, melyeket a Young-Dupré egyenlet alapján határoztam meg.



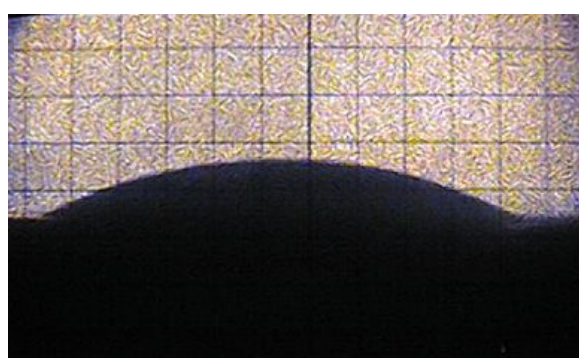
a



b



c



d

4-6. ábra Sóoldadék cseppek 16 V/V% porozitású grafit lapkán: a) NaCl, b) KCl, c) RbCl, d) CsCl

4-1. Táblázat Az alkáli-kloridok olvadáspontja, kationjának ionrádiusza (R_M), peremszöge (Θ), felületi feszültsége ($\sigma_{l/v}$) és adhéziós energiája (W) grafiton.

Só	$T_m, ^\circ\text{C}$	R_M, pm [97]	$\Theta, ^\circ$ 16 V/V% porozitású grafiton ($\pm 5^\circ$)	$\Theta, ^\circ$ 7,5 V/V% porozitású grafiton ($\pm 5^\circ$)	$\sigma_{l/v}, \text{mJ/m}^2$ [93]	$W, \text{mJ/m}^2$
NaCl	810	98	113	119	114	69-59
KCl	780	133	78	82	99	120-112,9
RbCl	740	149	58	66	95	145-133
CsCl	645	165	31	37	92	171-165

Egyértelműen megállapítható, hogy a kation-sugár növekedésével a peremszög csökken, valamint az adhéziós energia növekszik. A mért peremszög értékek jó egyezést mutatnak az irodalmi adatokkal. NaCl esetén a mért peremszög $\Theta_{\text{NaCl}} = 113^\circ$, ami jól megközelíti Borisoglebskii által is meghatározott [70] 115° -os adatot, és nem sokkal marad el a [69]-ben közölt értéktől (128°). Hasonló megállapításokat lehet tenni KCl és RbCl esetén is. Az irodalomban fellelhető adatok KCl esetén 78° , RbCl esetén 58° [69], amelyekről az általam mért peremszög értékek szignifikánsan nem térnek el. Egyetlen ellentmondásos irodalmi adatot találtam, amelyben Borisoglebskii [70] szerint a KCl peremszöge 25° .

Az általam fellelt irodalmak egyikében sincs említés tiszta CsCl peremszög értékére, a CsCl 31° -os peremszög értéke az irodalomban új eredmény.

A peremszög hőmérsékletfüggését KCl/grafit rendszer esetén vizsgáltam annak olvadáspontjától 860°C -ig (860°C felett a sóolvadék erősen párologni kezd). $780^\circ\text{C} - 840^\circ\text{C}$ tartományban a csepp térfogata változatlan, tehát nincs se penetráció, se párolgás. Ebben a hőmérséklet tartományban a peremszög 78° -ról 75° -ra változott, azaz 4%-os növekedés tapasztalható a Young- Dupré egyenletben szereplő $(1 + \cos\Theta)$ kifejezésben. A felületi feszültség értéke pedig az adott hőmérséklet tartományban hozzávetőleg 5%-ot csökken [93]. Mindebből az következik, hogy a kísérleti adatok pontosságán belül az adhéziós energia értéke gyakorlatilag független a hőmérséklettől nem-reaktív MX/C rendszer esetén.

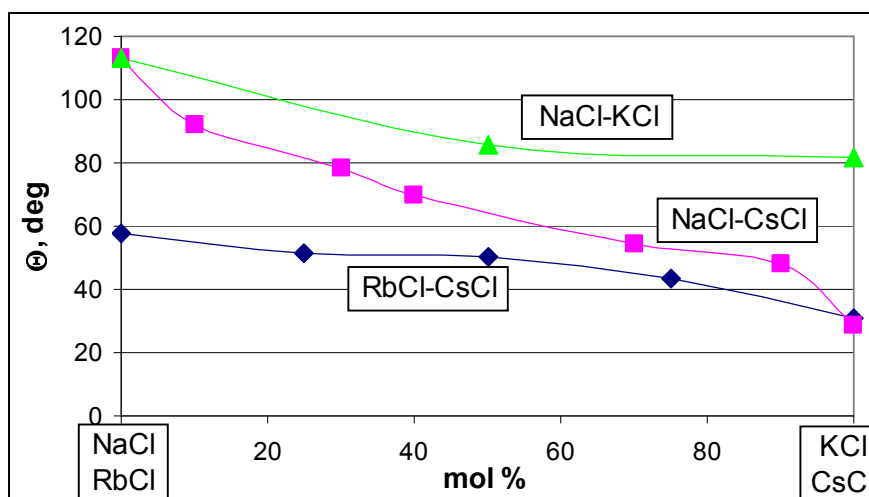
4.3.2 Grafit nedvesíthetősége NaCl-CsCl, RbCl-CsCl binér és NaCl-KCl-CsCl ternér rendszerek által

A tiszta sóolvadékokkal végzett kísérletek során a legkisebb peremszöge a CsCl olvadéknak volt, ezért a következőkben azt fogom vizsgálni, hogy milyen hatása van a cézium-kloridnak az alábbi binér és ternér rendszerek peremszögére. Kísérleteimhez NaCl-CsCl valamint NaCl-KCl-CsCl sóolvadékokat használtam.

A kísérleti eredményeimet a 4-2. Táblázatban foglaltam össze, valamint a 4-7. ábrán mutatom be a peremszög koncentráció függését.

4-2. Táblázat Sókeverékek likvidusz hőmérsékleten mért peremszöge grafiton

Só összetétel	T _m , °C	Peremszög
NaCl + 10 m/m% CsCl	780	92°
NaCl + 30 m/m% CsCl	740	78°
NaCl + 40 m/m% CsCl	720	70°
NaCl + 70 m/m% CsCl	620	54°
NaCl + 90 m/m% CsCl	520	56°
CsCl-25 mol%RbCl	650	43°
CsCl- 50 mol% RbCl	670	51°
CsCl-75 mol%RbCl	760	53°
NaCl-KCl (1:1 mol)	680	94°
NaCl-KCl (1:1 mol) + 5 m/m% CsCl	620	65°
NaCl-KCl (1:1 mol) + 10 m/m% CsCl	600	74°
NaCl-KCl (1:1 mol) + 50 m/m% CsCl	520	58°



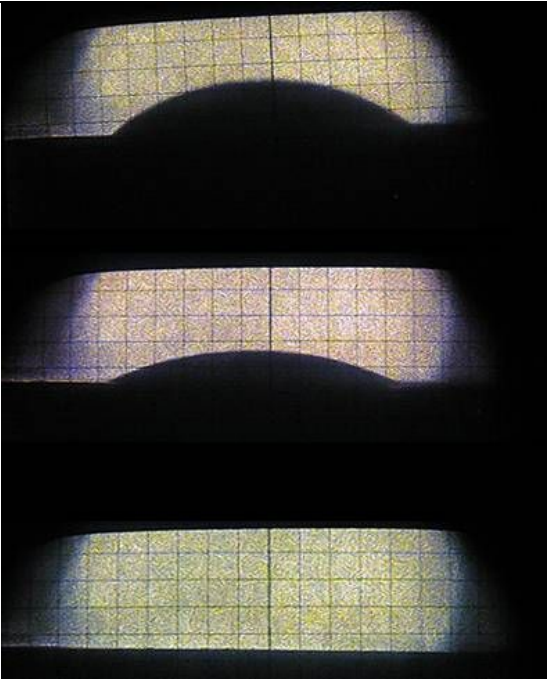
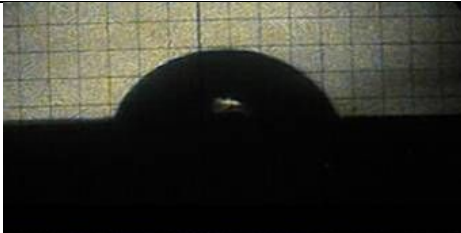
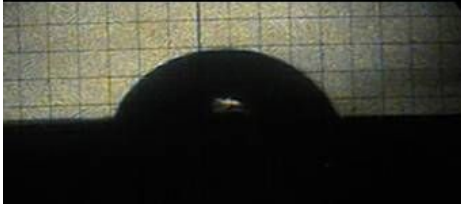
4-7. ábra RbCl-CsCl, NaCl-CsCl, NaCl-KCl rendszer peremszögének koncentráció függése, a likvidusz hőmérsékleten

A 4-2. Táblázatból látható, hogy a NaCl-KCl-CsCl háromalkotós rendszer is hasonlóan viselkedik a NaCl-CsCl olvadékhoz, azaz a CsCl adagolás csökkenti a peremszöget.

4.3.3 Sólolvadék spontán penetrációja porózus grafitba

Tiszta alkáli-klorid olvadékok esetén azt tapasztaltam, hogy a 16 V/V% porozitású grafitlapba a CsCl az olvadás után 4 perccel teljesen penetrált, míg az 58°-os peremszögű RbCl a porózus grafitba nem penetrált (4-8. ábra). Természetesen nem penetrált se a KCl (78° peremszög), se a NaCl (113° peremszög). Ezért a továbbiakban RbCl-CsCl rendszer penetrációját vizsgáltam.

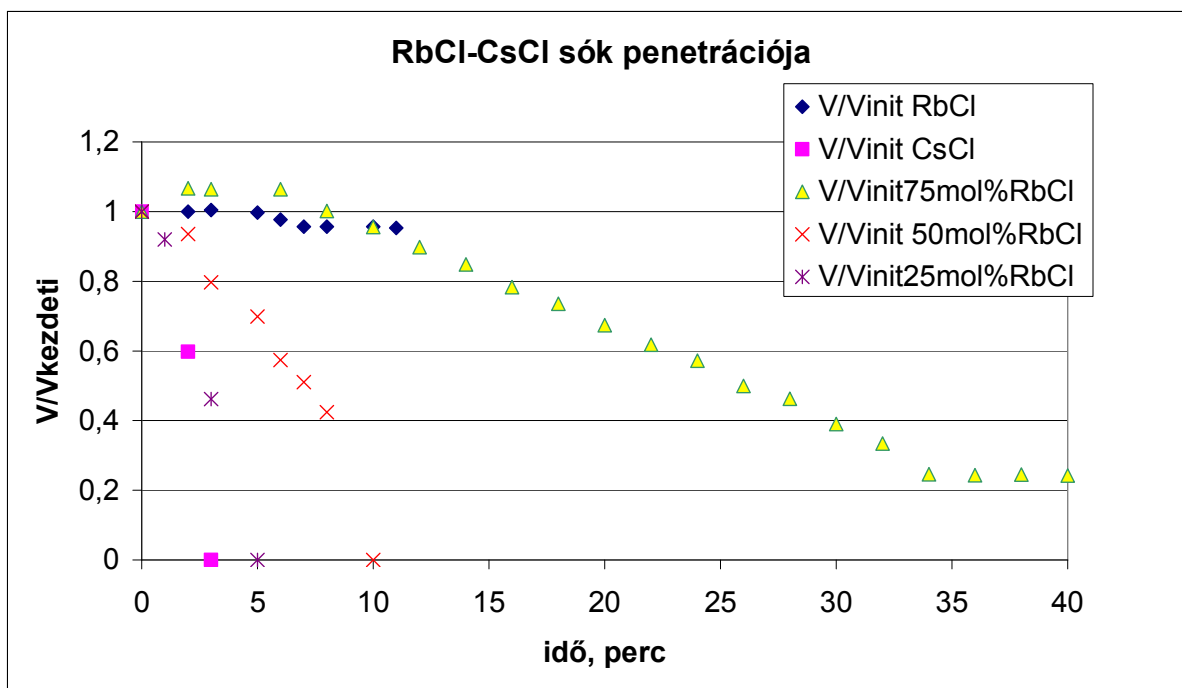
A 4-3. Táblázatban mutatom be a spontán penetráció megfigyelésének eredményeit. A látszólagos térfogatváltozás alapján, illetve a kísérlet előtti és utáni tömegmérés alapján elkülöníthető a párolgásból és a penetrációból adódó térfogatváltozás. Abban az esetben, ha a folyadék csepp fokozatosan eltűnik a felületről, és nincs számottevő tömegváltozás, akkor a folyadék a porózus szubsztrátba penetrált.

CsCl ($\Theta=31^\circ$)		RbCl ($\Theta=58^\circ$)
	t= 1. perc	
	t= 2. perc	
	t= 4. perc	

4-8. ábra CsCl és RbCl olvadékok viselkedése 16 V/V%-os porozitású grafit szubsztráton

4-3. Táblázat Sóolvadékok spontán penetrációja porózus grafitba

Sóolvadék (peremszög)	Spontán penetráció
RbCl (58°)	Nincs
CsCl-75 mol%RbCl (54°)	Részleges
CsCl-50 mol% RbCl (51°)	Teljes
CsCl- 25 mol% RbCl (43°)	Teljes
CsCl (31°)	Teljes



4-9. ábra Az RbCl-CsCl sók V/V kezdeti ($V_{kezdeti}$ az olvadásponton mért térfogat érték) térfogattörtjének változása a kísérlet időtartamának függvényében

A sóolvadékok látszólagos relatív térfogatváltozásait a 4-9. ábrán mutatom be. Látható, CsCl-25 mol% RbCl olvadék (peremszöge 43°) az 5. percben, az CsCl-50 mol% RbCl olvadék, melynek peremszöge 51° , a 10. percben teljesen penetrál a porózus grafitba. Azt is láthatjuk, hogy a tiszta RbCl egyáltalán nem, míg a CsCl-75 mol% RbCl olvadék 25 V/V%-ban penetrál a grafitba, majd állapota állandósul.

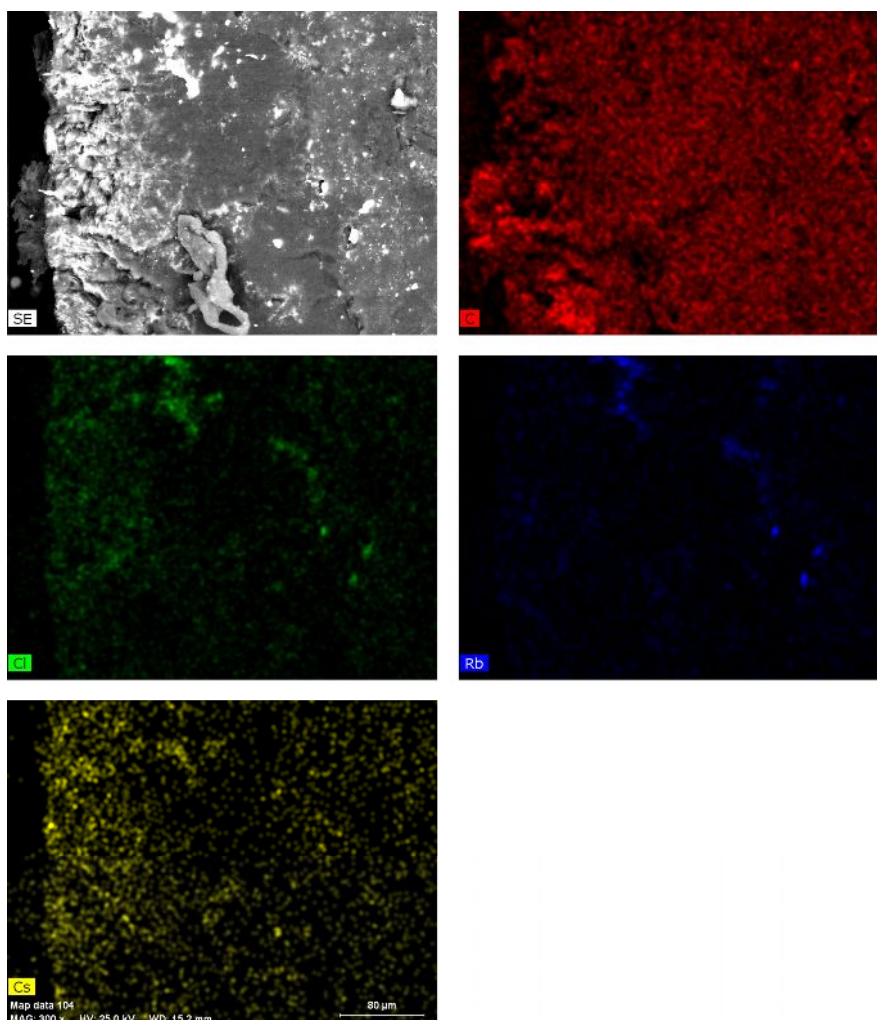
4.3.4 Fázis szétválás penetráció közben

A penetráció során a só összetétele elvileg változhat. Ennek vizsgálatára CsCl-50 mol% RbCl sómintát használtam. A kísérlet során a sómintát grafitlapon megolvasztottam, majd 760°C elérésekor a fűtést kikapcsoltam, és hagytam a rendszert kihűlni. Ezáltal egy nem-egyensúlyi állapotot rögzíték ugyan, de elkerülhető a minta párolgása okozta koncentrációváltozás. Ekkor a sóolvadék csak részben penetrált a porózus grafitba (vesd össze a 4-9 ábrával).

Az optimális az lett volna, ha a bepenetrált és a be nem penetrált sóra teljes anyagmérleget tudtam volna felállítani. Azonban a kis mennyiségű bepenetrált só analízise okozta problémák miatt nem volt lehetséges. Így csak minőségi következtetéseket tudok

levonni a 4-10. ábra alapján. Az ábráról azt látjuk, hogy a porózus grafit külső, 10 μm -es rétegének pórusai közel telítődtek a penetráló sóoldattal, a mélyebb rétegek csak részben. A penetrált rész azonban jelentősen több CsCl-ot tartalmaz, mint RbCl-ot, holott az eredeti sóoldék azonos mennyiségben tartalmazta a komponenseket. Az EDAX segítségével végzett fél-kvalitatív elemzés azt mutatja, hogy a bepenetrált rész CsCl tartalma $72 \pm 5 \text{ mol}\%$. Az eredeti só kontrol mérései $52 \pm 5 \text{ mol}\%$ CsCl-ot adnak, ami megfelelően reprodukálja az 50 mol% értéket.

Végeredményben megállapítottam, hogy a porózus szilárd anyagot jobban nedvesítő komponens koncentrálódik a bepenetrált részben, amit „szelektív penetrációnak”, vagy „penetráció indukálta fázis-szétválásnak” nevezhetünk. Az általam fellelt irodalomban ezt a jelenséget még nem írták le.



4-10. ábra. A porózus grafit külső rétege (a kép bal felső sarkában) a bepenetrált só elem-térképeivel. Láthatjuk, hogy a határfelülethez közel a grafit pórusaiban a Cl és a Cs koncentrálódik, a Rb koncentrációja sokkal kisebb.

4.4 Grafit nedvesíthetősége alumínium olvadék által sóolvadék alatt

A különböző sóolvadékok viselkedését megismerve áttérek a grafit/alumínium olvadék/sóolvadék rendszerek vizsgálatára. A fejezet célja bemutatni, hogyan viselkedik az alumínium olvadék grafit szubsztráton sóolvadék alatt, valamint megtalálni azokat az ideális kísérleti körülményeket, melyek biztosítják kompozit anyagok keverés nélküli gyárthatóságát. Mint korábban említettem, az alumínium olvadék a grafit felületét nem nedvesíti. A kompozit gyártás kulcsa viszont, hogy két anyag között megfelelő adhéziót érjünk el, azaz minél jobban nedvesítő rendszerre van szükségünk. Sóolvadékok alkalmazásával a grafit-Al nedvesítés elviekben javítható, viszont ehhez meg kell találni a megfelelő kísérleti körülményeket (sóolvadék összetétele, hőmérséklet, sóolvadék/Al olvadék tömegaránya).

A fejezet első részében előkísérleteket mutatok be, amelyek segítségével kiválasztottam a nedvesítés javításhoz és a kompozit fejlesztéshez megfelelő só-komponenst. A fejezet további részeiben bemutatom, hogyan változik az alumínium olvadék peremszöge grafiton a kiválasztott sóolvadék alatt, ha változtatom a kísérleti paramétereket, így például a só/alumínium tömegarányt, a kísérleti hőmérsékletet, vagy a sókeverék koncentrációját.

4.4.1 Grafit/Al-olvadék/sóolvadék rendszerben végzett előkísérletek eredményei

Az előkísérletek során választottam ki azt a sóolvadék összetételt, amelynek köszönhetően az alumínium a grafitot nedvesíti. Ehhez különböző összetételű sóolvadékot használtam. Az összetétel kiválasztásánál az a szempont vezérelt, hogy az alap (NaCl-KCl) keverékhez olyan sót adjak, amely tartalmazza az alumínium valamely ötvözőjét.

A sóolvadékok összetételét a 4-4. Táblázat második oszlopa tartalmazza. A kísérlet végeztével az alumínium nedvesítését határoztam meg, azaz mértem a peremszög értékeit. A nedvesítéssel kapcsolatos megfigyelésemet a táblázat utolsó oszlopában tüntettem fel. Ugyancsak a 4-4. Táblázat tartalmazza az alumíniumban és a sötömbben röntgen diffrakciós vizsgálattal talált fázisok felsorolását.

4-4. Táblázat A szénüveg/Al-olvadék/sóolvadék rendszer előkísérleteinek eredményei 700°C-on

	Só olvadék összetétele	Alumíniumban talált fázisok	Sóolvadékban talált fázisok, *	Nedvesítés
1	NaCl-KCl ekvimoláris keverék	Al	AlCl ₃ ; NaAlCl ₂ ; KAlCl ₄	Nincs ($\Theta > 90^\circ$) 4-11. ábra
2	NaCl-KCl-10 m/m% NaF	Al	KAlF ₄	Nincs ($\Theta > 90^\circ$) 4-12. ábra
3	NaCl-KCl-10 m/m% K ₂ TiF ₆	Ti; Al ₃ Ti; AlTi;	K ₂ TiCl ₆ ; Na ₅ Al ₃ F ₁₄ ; NaAlCl ₄ ; AlCl ₃	Tökéletes nedvesítés ($\Theta = 0^\circ$) 4-13. ábra
4	NaCl-KCl-10 m/m% CuCl ₂ -NaF	Al ₂ Cu, Al ₄ Cu ₉ , KAlF ₄ , AlF ₃	Na ₃ AlF ₆ ; CuCl ₂ ; KCuF ₃ ; CuF ₂	Nincs ($\Theta > 90^\circ$) 4-14. ábra
5	NaCl-KCl-10 m/m% K ₂ SiF ₆	AlF ₃ , NaAlCl ₄ , Si	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ ; K ₂ NaAlF ₆ ; AlF ₃ ; SiCl ₄	Nincs ($\Theta > 90^\circ$) 4-15. ábra
6	NaCl-KCl-10 m/m% (MgCl ₂ -NaF)	-	-	Nincs ($\Theta > 90^\circ$) 4-16. ábra
7	CsCl- 10 m/m% K ₂ TiF ₆	-	-	Nincs ($\Theta > 90^\circ$)
8	LiCl- 10 m/m% K ₂ TiF ₆	-	-	Tökéletes nedvesítés ($\Theta = 0^\circ$)

* Röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei

Első esetben a NaCl-KCl olvadék hatását vizsgáltam. A NaCl-KCl sóolvadék az alumínium olvadék peremszögét nem csökkentette 90° alá (4-11. ábra). A NaF az Al-olvadékot fedő oxidhártyát oldja, ezért az alapsóhoz (NaCl-KCl) 10 m/m% NaF-et adtam (4-14. ábra). A kísérlet eredménye szerint a peremszög ebben az esetben is nagyobb, mint 90°.

bár a megszilárdult csepp matt színe (4-11. ábra) fényessé vált (4-12. ábra), tehát az oxidhártya-mentesítés valóban megtörtént. Tehát az Al/C rendszerben nem elegendő az oxidhártya eltüntetése a nedvesítés javításához. Mint a következőkben látjuk, ehhez olyan komponenst kell a sóolvadékba adagolni, ami fémes jellegű karbid réteg kialakulásához vezet.



4-11. ábra Megszilárdult alumínium csepp fényképe (szénüveg tégely, NaCl-KCl sóolvadék, 700°C)



4-12. ábra Megszilárdult alumínium csepp fényképe (szénüveg tégely, NaCl-KCl-10 m/m% NaF sóolvadék, 700°C)

A 10 m/m% K_2TiF_6 -ot tartalmazó NaCl-KCl- K_2TiF_6 olvadékot használva segédfázisként, az alumínium a szénüveg felületét tökéletesen nedvesítette, a fémolvadék a tégely falán a gravitáció ellenében felkúszott a sóolvadék felszínéig (4-13. ábra). Feltételezésem szerint a K_2TiF_6 egyrészt feloldja az Al-olvadékot fedő oxidhártát, másrészt az Al-mal való cserereakciójának eredményeként az Al-ban oldódó titán a szénüveg falán TiC

réteget képez, ami fémes jellegű karbid, ezért a fémolvadék azt tökéletesen nedvesíti (részletesebben lásd az 5. fejezetben).



4-13. ábra Megszilárdult alumínium fényképe (szénüveg tégely, NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 sóolvadék, 700°C)

A következő három kísérletben olyan fémsókat használtam adalékként, amely sókból származó fématomok nem képeznek fémes jellegű karbidot. A felvételeken látszik, hogy sem $CuCl_2$, sem K_2SiF_6 , sem $MgCl_2$ tartalmú sóolvadékok esetén nem csökken a peremszög 90° alá, azaz nem válik nedvesítővé a szénüveg/alumínium-olvadék rendszer (4-14. - 4-16 ábrák). Tehát a fémes jellegű felületi karbid megjelenése a tökéletes nedvesítés elengedhetetlen feltétele.



4-14 ábra Megszilárdult alumínium csepp fényképe (szénüveg tégely, NaCl-KCl-10 m/m% $CuCl_2$ -NaF sóolvadék, 700°C)



4-15. ábra Megszilárdult alumínium csepp fényképe (szénüveg tégely, NaCl-KCl-10 m/m% K_2SiF_6 sóolvadék, 700°C)

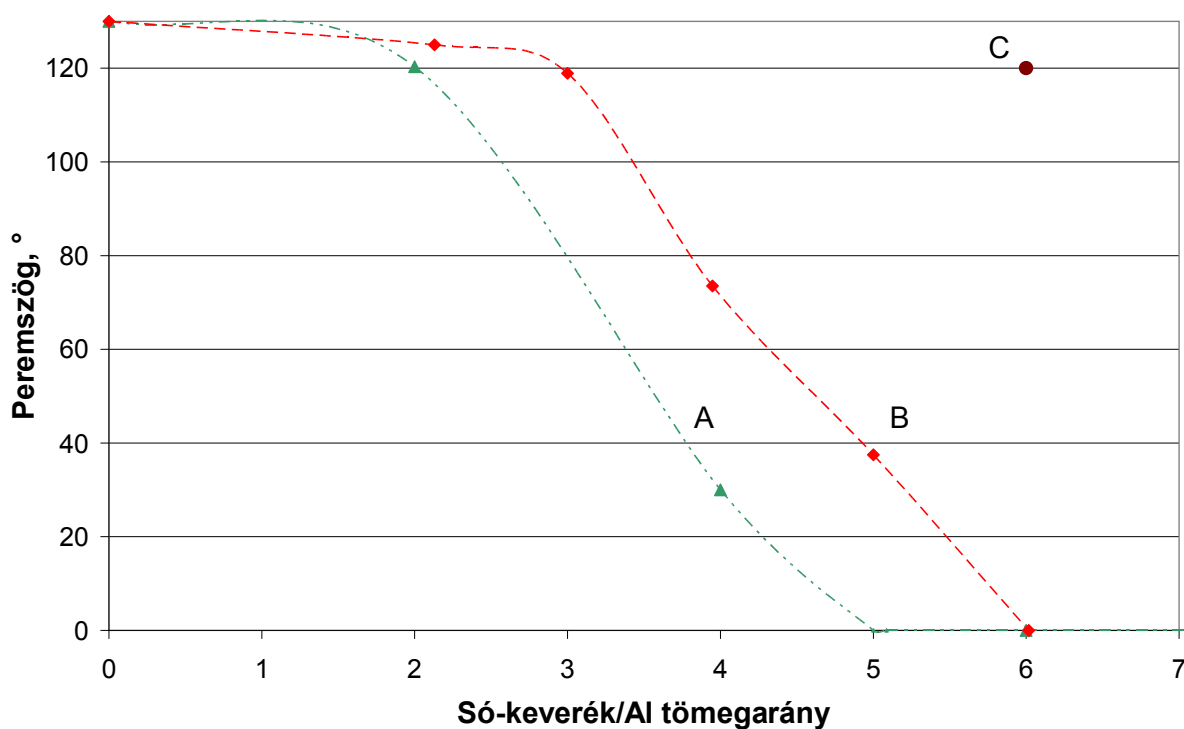


4-16. ábra Megszilárdult alumínium csepp fényképe (szénüveg tégely, NaCl-KCl-10 m/m% $MgCl_2$ -NaF sóolvadék, 700 °C)

Mivel a grafit/sóolvadék nedvesítési kísérletek során a sóolvadékok közül a CsCl peremszöge volt a legkisebb, valamint a CsCl a porózus grafitba penetrált, ezért a kompozit gyártásánál, mint alap só a CsCl szóba jöhet. Ezért az előkísérletek során CsCl-10 m/m% K_2TiF_6 sóolvadék alatt is vizsgáltam, hogyan nedvesíti az alumínium a szénüveg felületét. A CsCl- K_2TiF_6 /Al/szénüveg rendszer esetén az alumínium olvadék sem a szénüveg, sem a grafit tégelyt nem nedvesítette, szemben az azonos tömegarányú és összetételű (NaCl-KCl)- K_2TiF_6 /Al/grafit rendszerrel. Összehasonlítási célból vizsgáltam a LiCl-10 m/m% K_2TiF_6 sóolvadék nedvesíthetőségét is. Úgy találtam, hogy ez a sóolvadék valamivel jobb nedvesítést biztosít a Al/grafit rendszerben, mint a (NaCl-KCl)- K_2TiF_6 rendszer (lásd 4-17. ábra). Megállapítottam, hogy az alap kloridolvadék kationsugarának csökkentésével javul a nedvesítés az Al/grafit rendszerben. Ennek oka valószínűleg az, hogy a kloridolvadék kationsugarának csökkentése megnöveli az oldott K_2TiF_6 aktivitási tényezőjét [94], és ezért az

jobban részt tud venni az Al_2O_3 oldásban, az Al-mal való csere-reakcióban és így végül a fémes TiC réteg kialakításában.

Ennek ellenére a későbbiekben a NaCl-KCl alapú sóolvadékot fogom preferálni, mivel az kevésbé higroszkópos és így a gyakorlatban könnyebben kezelhető, mint a LiCl alapú olvadék.



4-17. ábra. Alumínium olvadék peremszögének változása grafiton különböző sóolvadékok alkalmazása esetén, a só/alumínium tömegarány függvényében, 700°C kísérleti hőmérsékleten. „A” görbe: LiCl-10 m/m% K_2TiF_6 ; „B” görbe: NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 ; „C” mérési pont CsCl-10 m/m% K_2TiF_6

4.4.2 A grafit/Al/NaCl-KCl- K_2TiF_6 -NaF sóolvadék rendszer vizsgálata

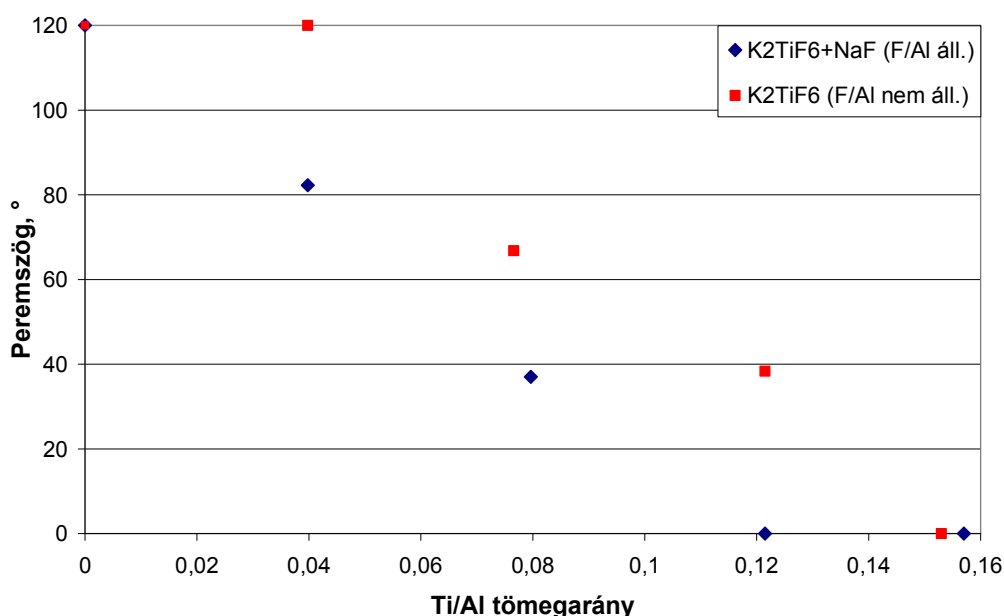
Az előkísérletekben a (NaCl-KCl)- K_2TiF_6 só/alumínium tömegaránya 8 volt, a hőmérséklet 700°C, az Al tömege 0,3 g, a sókeverék K_2TiF_6 tartalma pedig 10 m/m%. Ezen értékek mellett lehetett tökéletes nedvesítést elérni.

Először azt vizsgáltam, hogy a fluorid tartalom milyen hatással van a nedvesítésre. Ehhez a kísérleti adatok segítségével meghatároztam, hogy a tökéletes nedvesítés eléréséhez 8

sókeverék/alumínium tömegarány esetén a Ti/Al tömegarány 0,153, valamint az F/Al tömegarány 0,38.

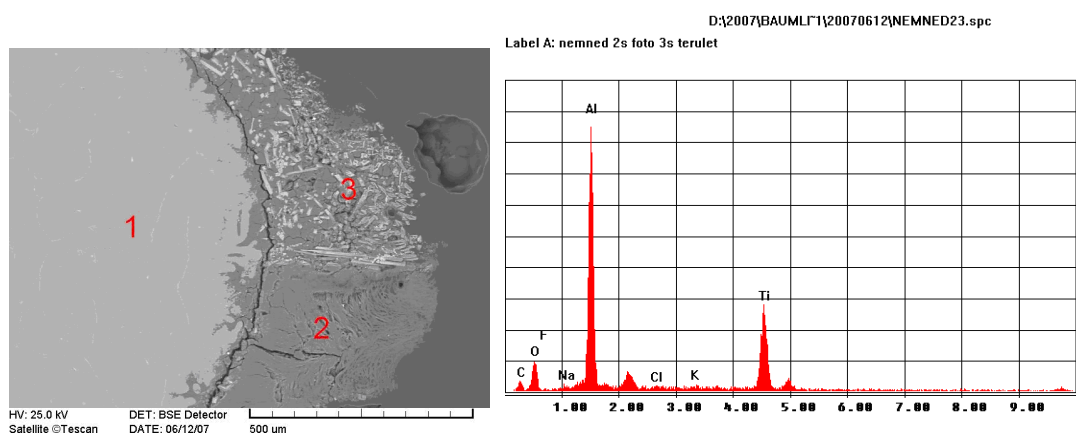
Állandó só/alumínium tömegarány esetén, ha a sóolvadék K_2TiF_6 tartalmát csökkentem, csökken a Ti/Al és a F/Al tömegarány. A Ti/Al tömegarány függvényében csökken az alumínium peremszögértéke (4-18. ábra, piros négyzettel jelölve). Ha állandó só/Al tömegarány mellett (só/Al=8) csökkentem a sóolvadék K_2TiF_6 tartalmát, tehát csökkentem a Ti/Al tömegarányt, de a F/Al tömegarány értéket állandó értéken tartom NaF adagolással, abban az esetben is csökken az alumínium peremszöge grafiton, viszont azonos Ti/Al tömegarány esetén sokkal kisebb peremszöget lehet elérni (4-18. ábra, kék négyzet).

A 4-18. ábra adatai alapján elmondható, hogy a tökéletes nedvesítés elérésének egyik feltétele a grafit/Al/só-olvadék rendszerben a megfelelő F^- mennyiség a sóolvadékban, mely biztosítja az alumínium olvadék felületén lévő oxidhártya feloldását, biztosítva ezáltal a Ti^{4+} és az alumínium olvadék közti cserereakció végbemenetelét. Az oxidhártya elbontása önmagában azonban még nem elégséges a nedvesítés eléréséhez, mivel abban az esetben, amikor az olvadék csak NaF-ot tartalmaz, 120° -os az alumínium olvadék peremszöge grafiton (lásd 4-12 ábra).



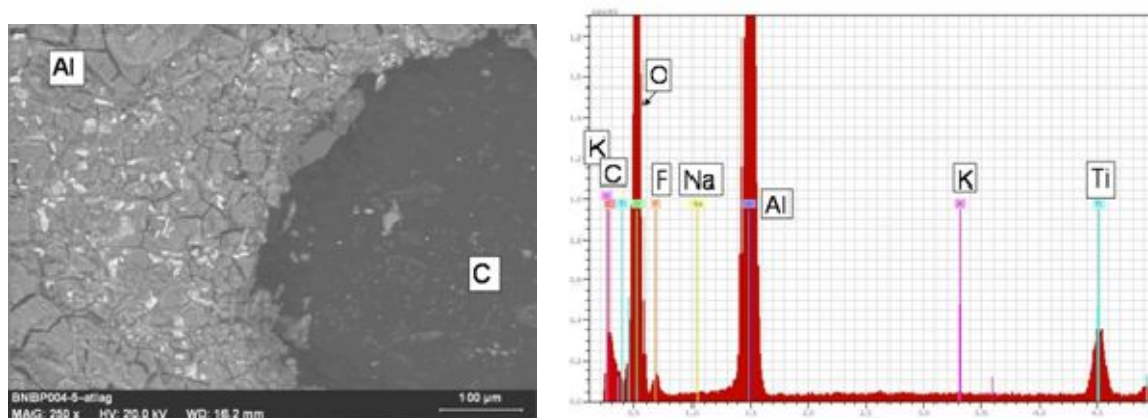
4-18. ábra Alumínium olvadék peremszögének változása grafiton sóolvadék alatt, a Ti/Al tömegarány függvényében, 700°C -on, változó F/Al (a fluor mennyiségét ebben az esetben csak a K_2TiF_6 biztosítja) valamint NaF-dal állandó értéken tartott F/Al tömegarány esetén

Azt, hogy elegendő mennyiségű fluorid jelenléte szükséges a tökéletes nedvesítés eléréséhez, a 4-19. ábra mutatja. Az ábrán az alumínium csepp keresztmetszeti csiszolatának SEM felvételét mutatom be, ahol a csepp sóoldattal érintkező felülete a 3. ponttal jelölt rész, a 2. pont pedig a vizsgálathoz használt só maradványa. Az ábrán látható alumínium olyan só oldadékban volt kezelve, mely nem tartalmazott elegendő fluoridot. Az alumínium oldadék felületén megmarad az oxidhártya, amivel a sóoldékban lévő Ti^{4+} ionok reakcióba lépnek és titán-oxidot hoznak létre. Ezt igazolja az ábrán bemutatott EDS spektrum, amely az alumínium csepp felületén 3. ponttal jelölt helyen készült.



4-19. ábra Grafitot nem-nedvesítő alumínium keresztmetszete és a 3. pont EDS spektruma

Az alumínium/grafit határfelületéről készült SEM felvételt és EDS spektrumot a 4-20. ábrán mutatom be. Az EDS spektrumon látható, hogy az alumínium és a karbon csúcsok mellett intenzíven jelentkezik a titán és az oxigén, a többi csúcs jelentéktelenebb. Az oxigén a mintaelőkészítés során került a rendszerbe. A Ti jelenléte viszont azt igazolja, hogy az Al oldadékban, vagy az Al/C határfelületen Ti van jelen.



4-20. ábra A NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 -10 m/m% NaF sóoldékban kezelt Al/grafit felület és EDS spektruma

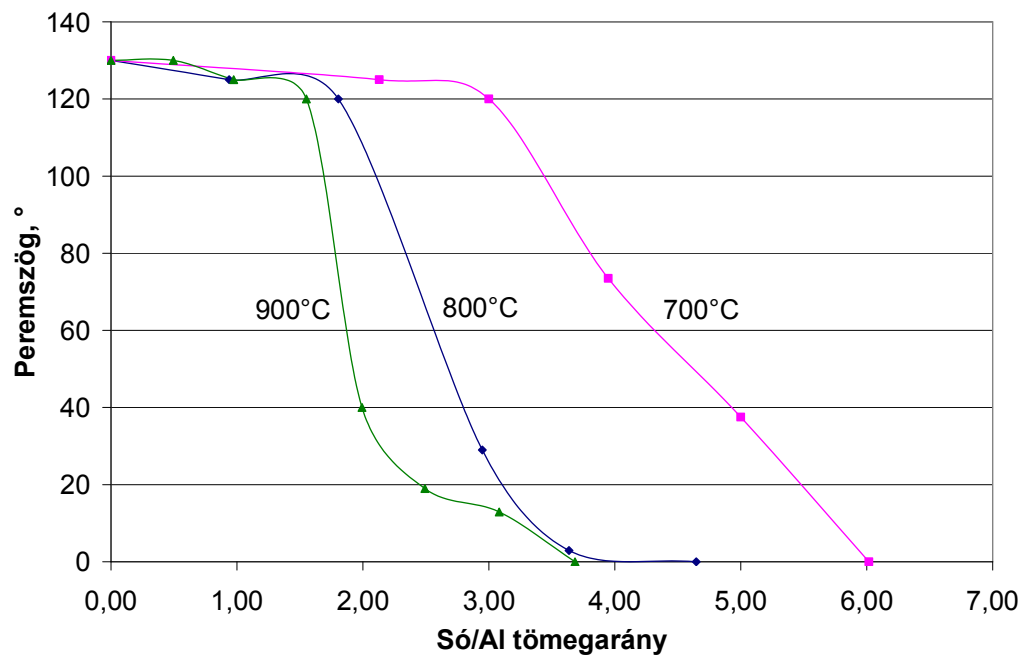
A kísérletek során abban az esetben, amikor a sóolvadék 10 m/m% K_2TiF_6 -ot és 10 m/m% NaF-ot tartalmazott, az alumínium a mintaelőkészítés során lepattant a grafit felületéről. Ha a sóolvadék nem tartalmazott NaF-ot a mintaelőkészítésénél ilyen nem tapasztaltam. Ezért a későbbiekben csak a K_2TiF_6 -ot fogom használni adalékanyagként alapsóként pedig a NaCl-KCl sókeveréket.

4.4.3 A kísérleti paraméterek hatása a NaCl-KCl- K_2TiF_6 sóolvadék/Al/grafit rendszerben az Al/grafit nedvesíthetőségre

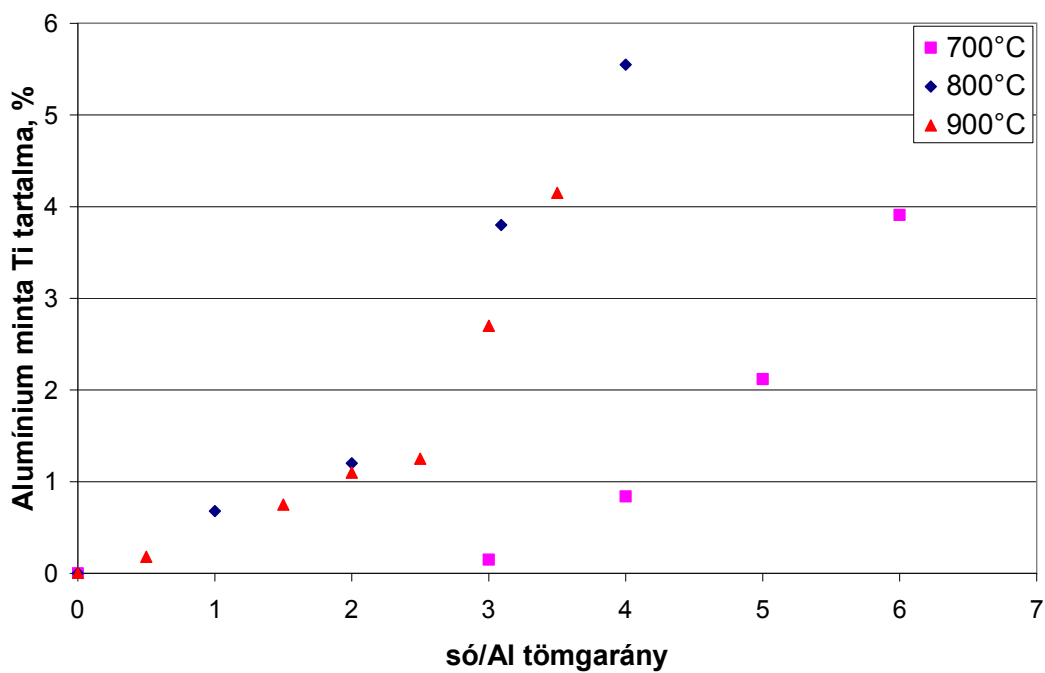
Az előző fejezetekben meghatároztam, hogy melyik az a sóolvadék rendszer, amely alkalmas lehet grafiton az alumínium olvadék peremszögének csökkentésére. A következőkben azt fogom bemutatni, hogy a különböző kísérleti paraméterek (úgy mint a sóolvadék/alumínium tömegarány, a kísérleti hőmérséklet, a sóolvadék K_2TiF_6 tartalma, a kísérleti minta tömege) milyen hatással vannak az alumínium olvadék grafiton mért peremszögére, azaz milyen kísérleti feltételek mellett lehetséges Al/C kompozit gyártása sóolvadék alkalmazásával.

4.4.3.1 A kísérleti hőmérséklet hatása

A kísérleti hőmérséklet sóolvadék/alumínium olvadék/grafit rendszerre gyakorolt hatását 700°C, 800°C illetve 900°C hőmérsékleten vizsgáltam. A kísérletekhez használt sóolvadék a (NaCl-KCl)-10 m/m% K_2TiF_6 volt. Az eredményeket a 4-21. ábra szemlélteti. Látható, hogy a hőmérséklet emelés hatására a peremszög-görbe a kisebb só/Al tömegarányok felé tolódik el. A 800 °C és 900 °C-os eredmények csak minimálisan különböznek egymástól, a 3,5-4 só/Al tömegarányú tartományban a peremszög $\Theta=0^\circ$, miközben nagy különbség tapasztalható a 700 °C-os eredményekhez képest, ahol ugyanebben a só/Al tömegarány tartományban a peremszög 60-90°. Ez arra utal, hogy valamilyen minőségi változás történik a 700°C - 800°C hőmérséklet tartományban. Mint ahogy az 5. fejezetben be fogom mutatni, ez a TiC keletkezés termodinamikai lehetőségének megjelenésével magyarázható. A só + Al cserereakció erősen exoterm folyamat. Azaz 700 °C-on a tökéletes nedvesítéshez szükséges nagy só/Al tömegarány egy része a rendszer lokális melegítésére fordítódik.



4-21. ábra Grafit/Al rendszer peremszögének változása a (NaCl-KCl)-10 m/m% K_2TiF_6 /Al tömegarány függvényében 700°C, 800°C és 900°C-on



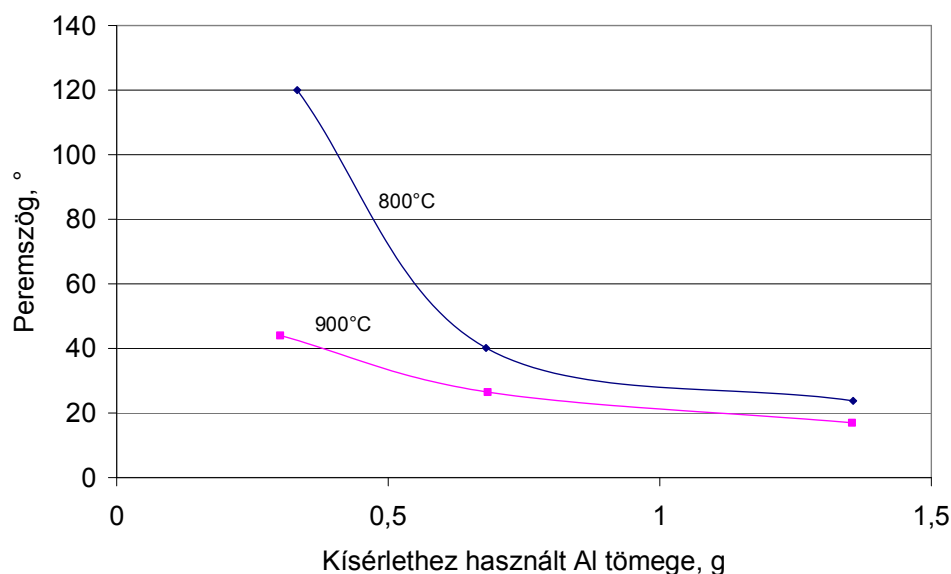
4-22. ábra Az alumínium minták titántartalma a só/Al tömegarány függvényében (A sóoldadék minden esetben 10 m/m% K_2TiF_6 -ot tartalmazott)

A nedvesítési kísérletek után az alumínium minta titán tartalmát határoztam meg atomabszorpciós vizsgálattal, melynek eredményét a 4-22. ábrán mutatom be. Az ábra jól szemlélteti, hogy a különböző hőmérsékleteken végzett kísérletek során az alumínium olvadék különböző mértékben vett fel titánt a sóolvadékból. Látható, hogy a 800 °C és 900 °C-on végzett kísérletek esetén a minták titán tartalma közel azonos, ahogy a peremszög értékek is ebben a két esetben kevéssé térnek el egymástól (lásd. 4-21. ábra). A 700 °C-on kezelt alumínium minták titán tartalma jelentősen eltér a 800 °C és 900 °C-on kezeltétől. Az összetétel vizsgálat pontos körülményeinek meghatározása nem disszertációm része, ezzel szakdolgozatomban foglalkoztam [95].

4.4.3.2 A kísérlethez használt alumínium tömegének hatása

Tömegnövelési kísérletet 800°C és 900°C-on végeztem, a NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 sóolvadék/alumínium tömegarány 2 volt. A kísérletekhez 0,3 g; 0,68 g illetve 1,35 g alumíniumot használtam. Az eredményeket a 4-23. ábra mutatja.

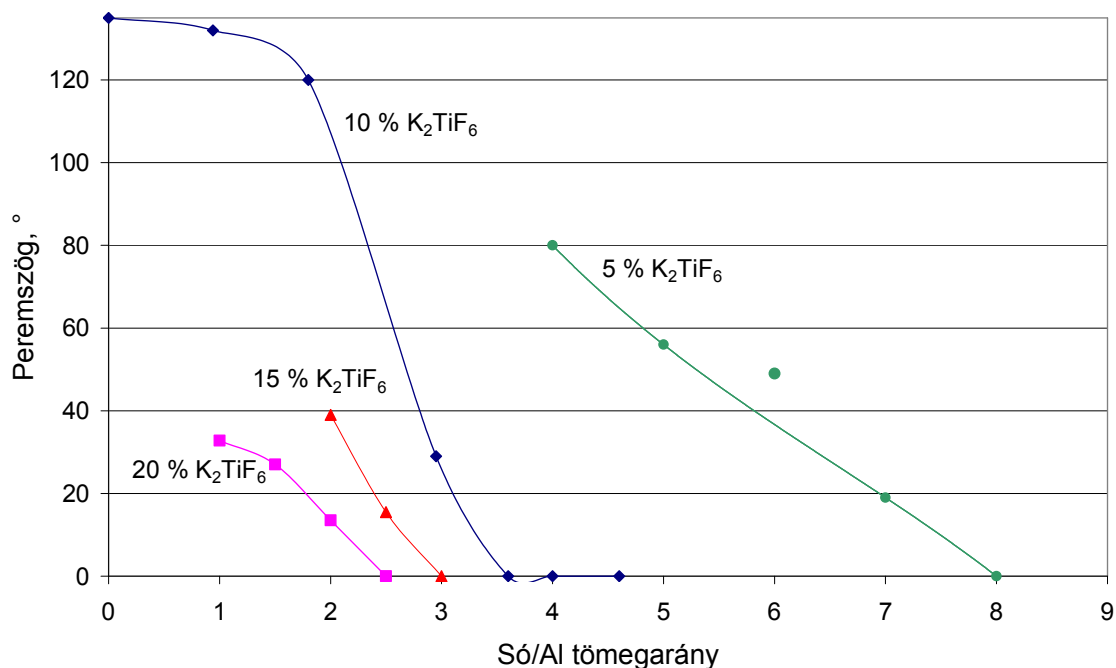
Az ábrán látható, hogy a 900°C hőmérsékleten végzett kísérlet során a 0,3 g alumínium alkalmazásakor elért 45° peremszög 17°-ra csökken, ha az alumínium tömegét 1,354 g-ra növelem. A 800°C kísérleti hőmérséklet alkalmazása során a 0,3 g alumíniummal elért 120°-os peremszög érték 23°-ra csökken, ha az alumínium minta tömegét 1,356 g-ra növelem. Az eredmények magyarázata az Al csepp fajlagos felületének csökkenésében van a minta tömegének (térfogatának) növelésével (részletesebben lásd 5. fejezet). Ezzel ugyanis csökken az Al felületén bevitt Al_2O_3 tömege, és csökken az a K_2TiF_6 mennyiség is, ami ezen csökkent mennyiségű Al_2O_3 oldásához szükséges. Ezek az eredmények azért fontosak, mert ismét rámutatnak, hogy a sóban lévő K_2TiF_6 többfunkciós adalék: részben az oxidhártya oldásához, részben az Al olvadék Ti-nal való ötvözéséhez, részben (ezen keresztül) a karbon felületén a felületi TiC kialakításához van rá szükség.



4-23. ábra A kísérlethez használt alumínium minta tömegének hatása a peremszögre 800 °C és 900°C hőmérsékleten. A só/Al tömegarány 2.

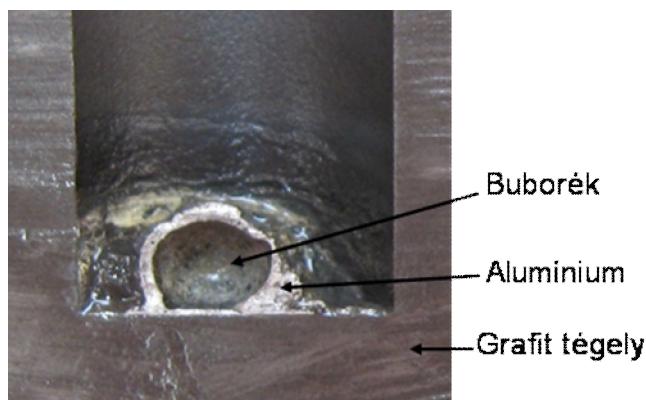
4.4.3.3 A sóolvadék K_2TiF_6 tartalmának hatása

Jelen kísérlet sorozatban 5, 10, 15, ill. 20 m/m% K_2TiF_6 tartalmú NaCl-KCl sókeveréket használtam a nedvesítés vizsgálatához. A kísérleti hőmérséklet 800°C, a kísérletekhez használt alumínium tömege 0,3 g volt. Mint a 4-24. ábráról láthatjuk, hogy a sóolvadék K_2TiF_6 tartalmának növelésével fokozatosan csökken az a kritikus só/Al tömegarány, ami az Al/grafit tökéletes nedvesítéshez szükséges. A sóolvadék K_2TiF_6 tartalmának 10 m/m%-ról 20 m/m%-ra emelésével a tökéletes nedvesítéshez szükséges só/alumínium tömegarány például 3,5-ről 2,5 értékre csökkent (4-24. ábra).



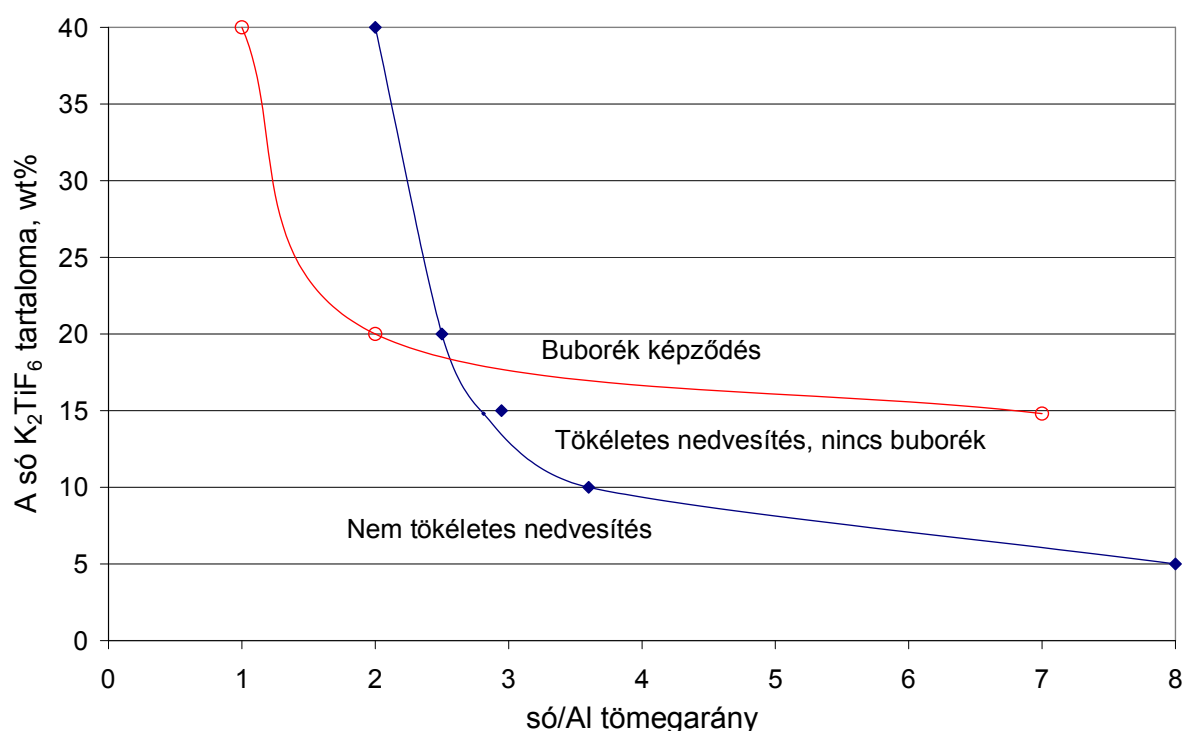
4-24. ábra Az Al/grafit peremszög változása különböző összetételű sóolvadékok alkalmazása során. Kísérleti hőmérséklet: 800°C. Al tömege 0,3 g. Só/Al tömegarány = 2.

A nedvesítési kísérletet 40 m/m% K₂TiF₆ tartalmú sóolvadékkal is elvégeztem. Ebben az esetben azonban 2-es só/Al tömegarány alkalmazása mellett - és attól nagyobb tömegarányok esetén is - az alumínium csepp egy nagy buborékká fújódott fel, mint ahogy azt a 4-25. ábra a minta keresztmetszete is mutatja. Ennek ellenére az Al olvadék tökéletesen nedvesíti a grafit téglát. Ez az összetétel azonban nem használható kompozit anyag gyártására, mert a keletkező buborék nem kívánatos a kompozit anyagban. A keletkező buborék magyarázatát az 5. fejezetben adom meg.



4-25. ábra 40 m/m% K₂TiF₆ tartalmú sóolvadékban kezelt alumínium keresztmetszeti csiszolata grafit téglában, 800 °C-on. Só/Al tömegarány = 2

A sóolvadék K_2TiF_6 tartalmának változtatásával kapott eredmények alapján az eredményes kompozitgyártáshoz megalkotható egy technológiai ablak (lásd. 4-26. ábra). A diagramon a kék vonal jelzi a grafit alumínium általi tökéletes nedvesítését. A piros vonal azt jelenti, hogy az olvadékban buborék jelenik meg, ami kompozitgyártás szempontjából előnytelen. A két görbe közötti terület adja ki a kompozitgyártás szempontjából megfelelő technológiai ablakot. A diagramról leolvasható, hogy adott K_2TiF_6 tartalmú sóolvadék esetén milyen só/Al tömegarányt kell választani ahhoz, hogy a $\theta=0^\circ$ -os peremszöget elérjük, illetve az alumínium olvadékban ne keletkezzen buborék.



4-26. ábra A $NaCl-KCl-K_2TiF_6$ sóolvadék összetételének hatása a grafit/alumínium rendszer nedvesítésre és a buborékképződésre $800^\circ C$ kísérleti hőmérsékleten

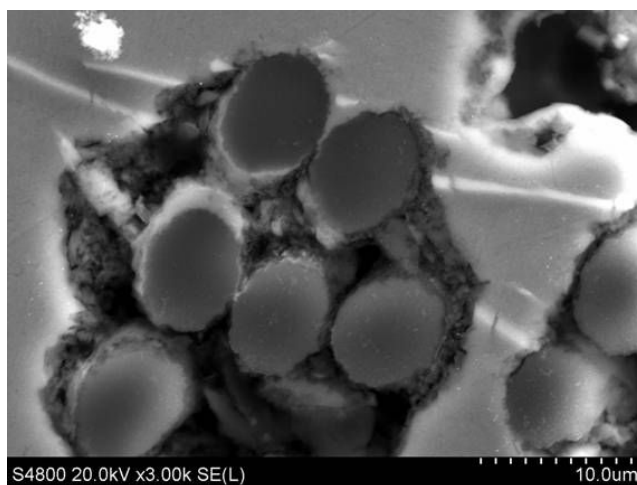
4.5 Kompozit előállítása sóolvadék alatt

Az előző fejezetben bemutattam, hogyan viselkedik az alumínium olvadék $NaCl-KCl-K_2TiF_6$ sóolvadék alatt különböző só/Al tömegarányok esetén, illetve különböző hőmérsékleteken. Megállapítottam, melyek azok a paraméterek, melyek mellett tökéletes a nedvesítés, azaz elméletileg előállítható megfelelő kompozit.

Jelen fejezetben azt mutatom be, hogy a sóolvadék alkalmazásával milyen szerkezetű alumínium mátrixú kompozitokat kaptam.

4.5.1 Sikertelen kompozitgyártás

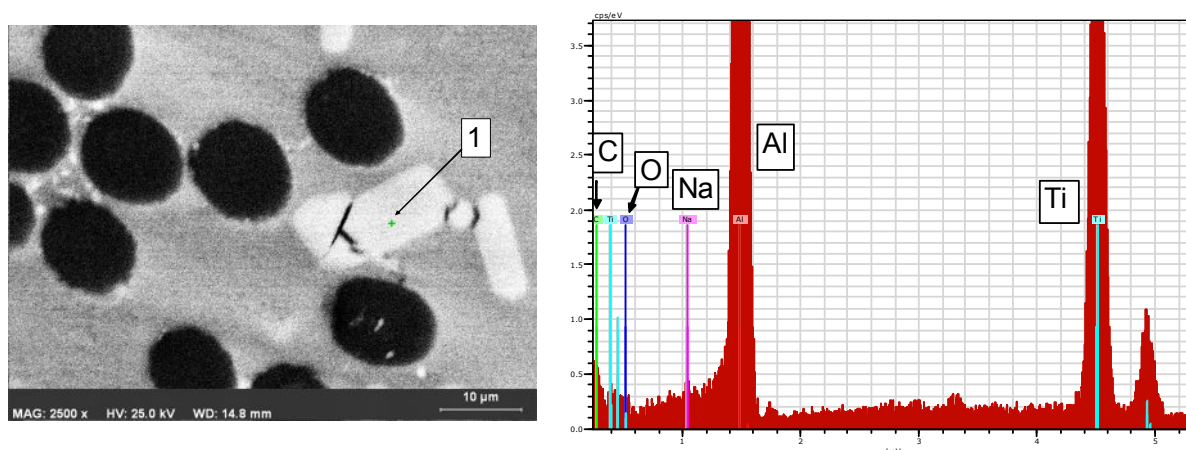
Abban az esetben, ha az alumínium olvadékot csak a NaCl-KCl-10 m/m% NaF sóolvadékkal kezeljük, a szénuszálakat a fémolvadék nem folyja körül, mivel nem lesz megfelelő nedvesítés és adhézió a szál és a mátrix anyaga között, mint ahogy látható a minta szálra merőleges keresztmetszeti csiszolatán (4-27. ábra).



4-27. ábra Nem nedvesítő rendszerben előállított kompozit keresztmetszeti csiszolata

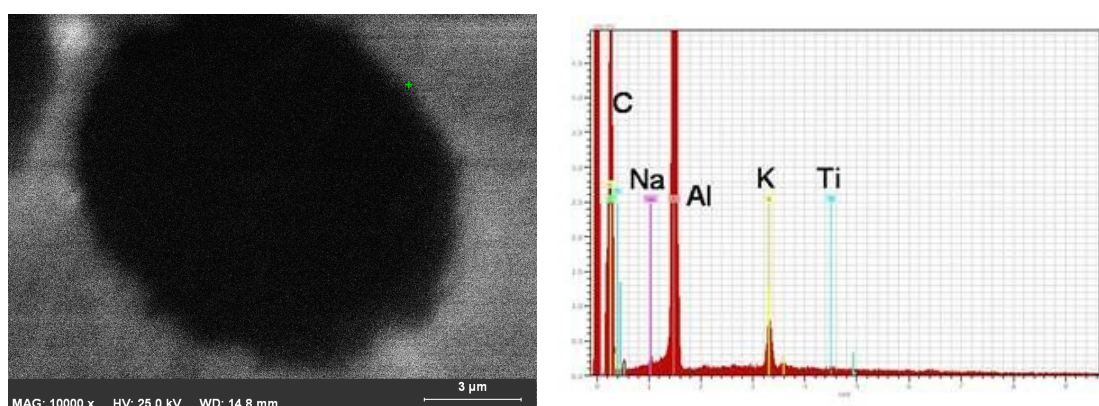
4.5.2 Szénuszálak kompozit készítés 700°C hőmérsékleten (só/Al tömegarány 8)

NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 sóolvadék segítségével 700°C-on alumínium olvadékba szénuszálak bevezethetők a 4-28. és 4-29. ábrák tanúsága szerint. Az ábrákon 7 μm átmérőjű szénuszálal erősített alumínium mátrixú kompozit látható. Az erősítő fázist a fémolvadék körülfolylta, anyagfolytonossági hiba nincs. A mátrix anyagában a só nem volt azonosítható, a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredménye szerint az alumínium mátrixban Al_3Ti fázist található.



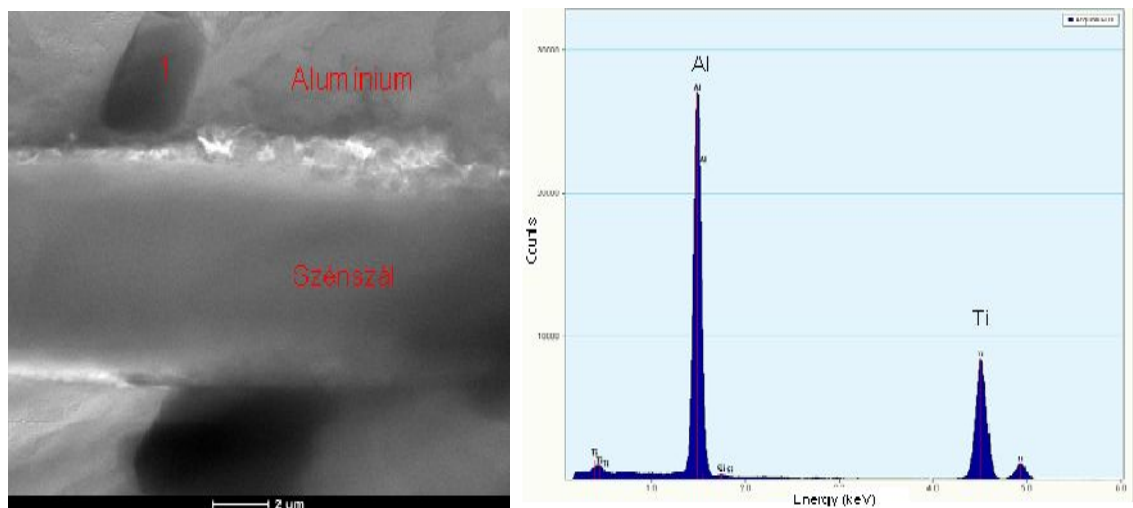
4-28. ábra NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 sóolvadék alatt előállított szénzál erősítésű, alumínium mátrixú kompozit SEM felvétele (2500x nagyítás) és EDS spektruma az 1. helyről

A 4-28. ábrán látható keresztmetszeti csiszolaton 1. ponttal jelölt fázis a röntgendiffrakciós vizsgálat és az EDS spektrum alapján: Al_3Ti (11.3. melléklet).

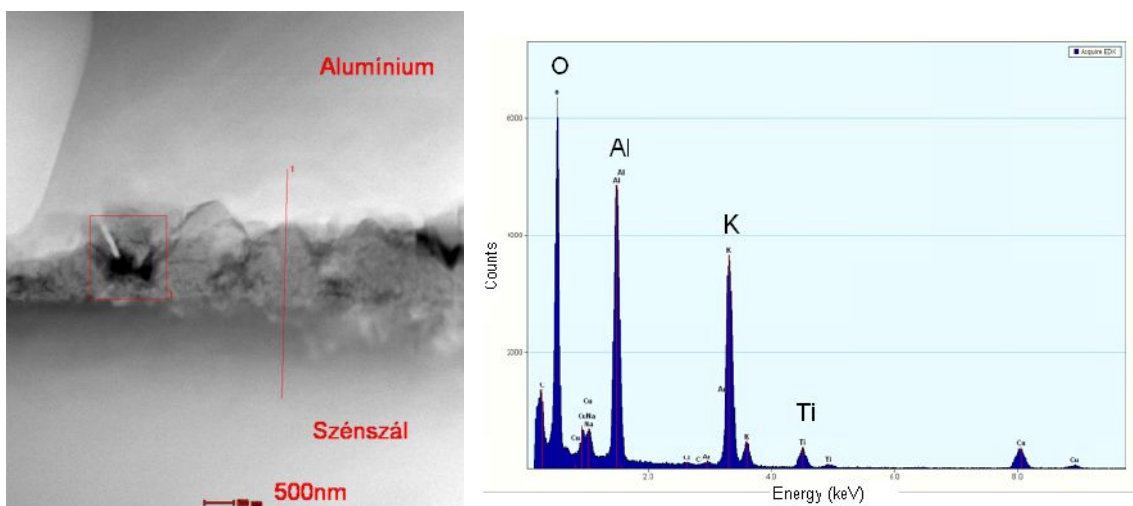


4-29. ábra A 700°C-on készített kompozit szénzál/alumínium határfelület 10000x nagyításban, és EDS spektrum a határfelületről

A 700°C-on készített kompozitban a szénzál/alumínium határfelületen a SEM/EDS vizsgálat nagy mennyiségű kálium és oxigén jelenlétét mutatta (4-29. ábra). A kompozitban lévő szénzálak felületének vizsgálatát transzmissziós elektronmikroszkóppal végeztem el. A szénzálak felületéhez közel Al_3Ti fázisok találhatók (4-30. ábra).



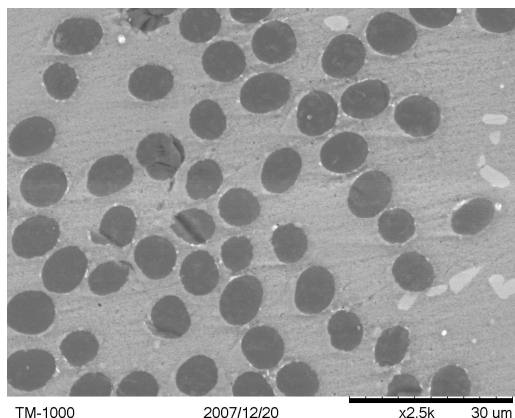
4-30. ábra 700°C-on előállított kompozit TEM felvétele és az 1. pont spektruma



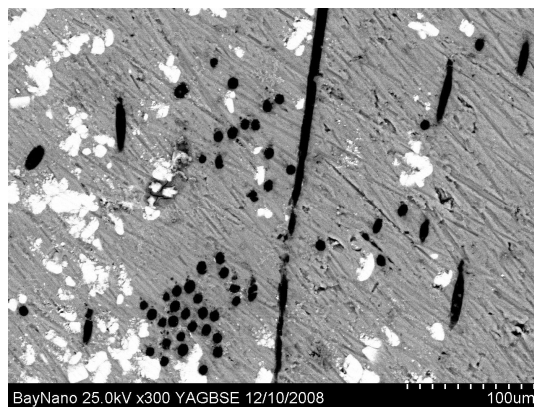
4-31. ábra 700°C-on előállított kompozit TEM felvétele és a határfelületen lévő vegyület spektruma

700°C-on előállított kompozit TEM vizsgálatának eredményét mutatja az 4-30. ábra és a 4-31. ábra. A felvételeken látszik, hogy a szénszál felületén kialakult egy magas kálium tartalmú vegyület, amely a röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján K_2AlO_4 összetételű (11.3. sz. melléklet).

4.5.3 Kompozit készítés 800°C hőmérsékleten (só/Al tömegarány 5)



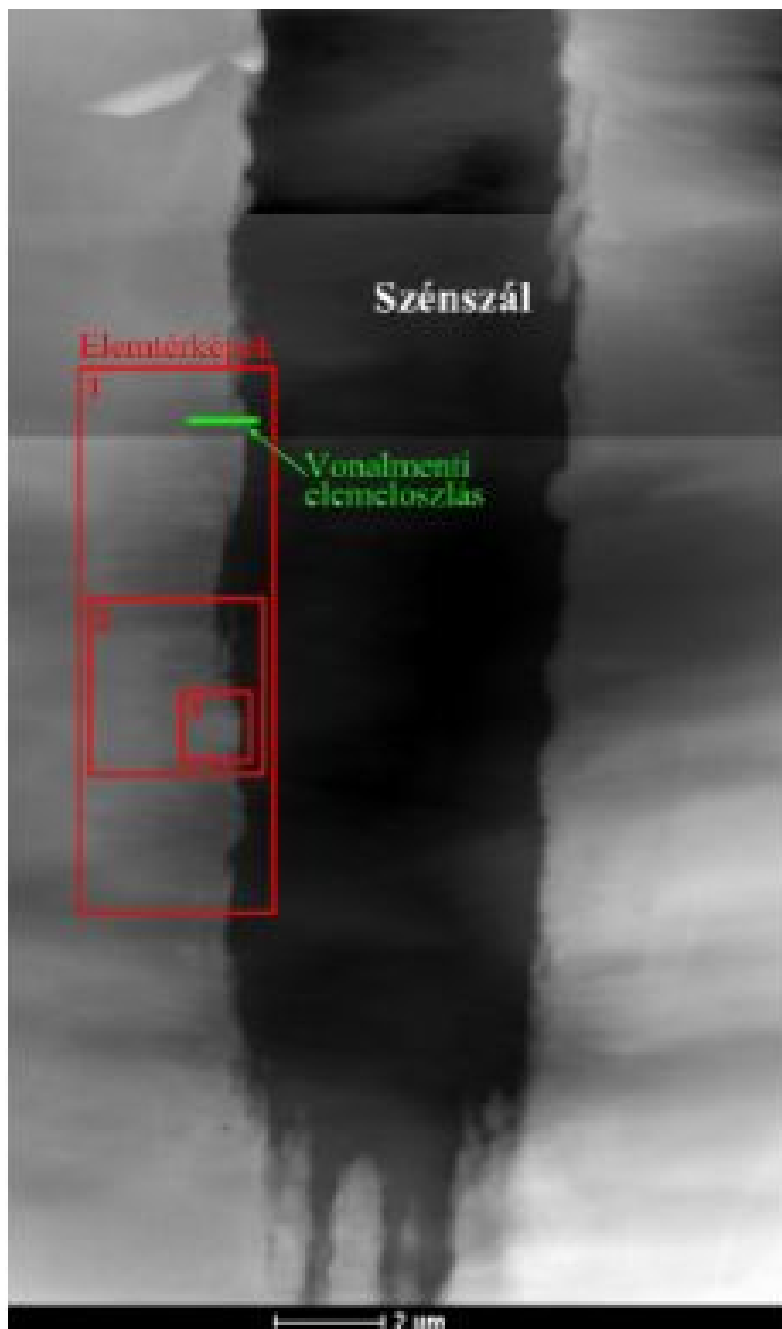
4-32. ábra NaCl-KCl- 10 m/m% K_2TiF_6 sóolvadék alatt előállított szén-szál erősítésű alumínium mátrixú kompozit SEM felvétele (200x nagyítás)



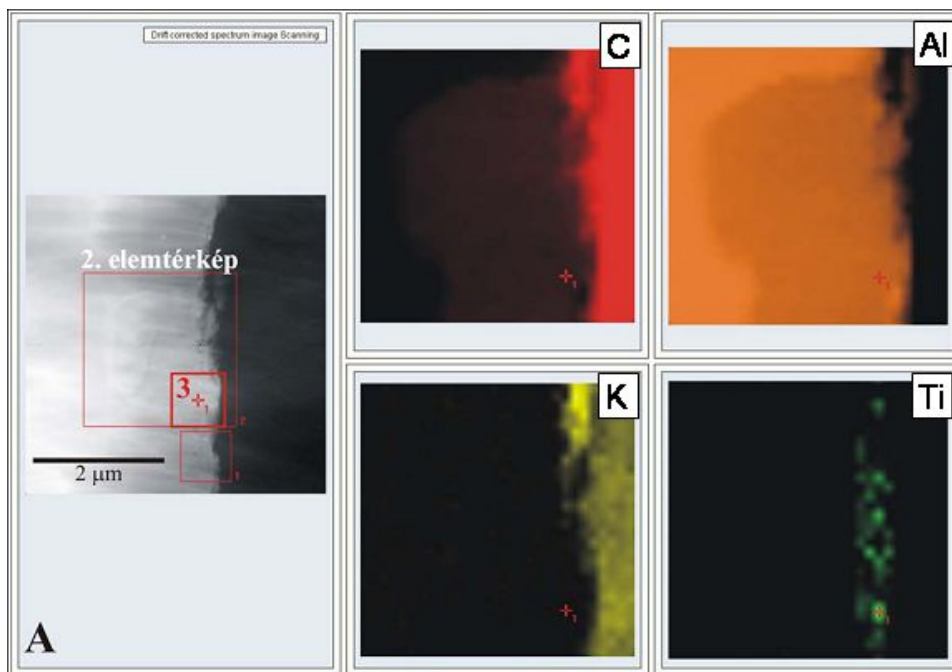
4-33. ábra NaCl-KCl- 10 m/m% K_2TiF_6 sóolvadék alatt előállított szén-szál erősítésű alumínium mátrixú kompozit SEM felvétele (300x nagyítás)

NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 sóolvadék, 5-ös só/Al tömegarány, és 800 °C kísérleti hőmérséklet esetén is az alumínium olvadék a szálakat megfelelően körülfolymta, (4-32. ábra). Röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei alapján a 800°C kísérleti hőmérsékleten készült kompozitban Al_3Ti fázis azonosítható. A röntgendiffrakciós vizsgálat eredményeként a diffraktogramon a TiC és az Al_4C_3 csúcsai több helyen együtt jönnek (11.4. sz. melléklet), ezért a fázisok pontos azonosítására a kompozitot TEM vizsgálatnak vetettem alá.

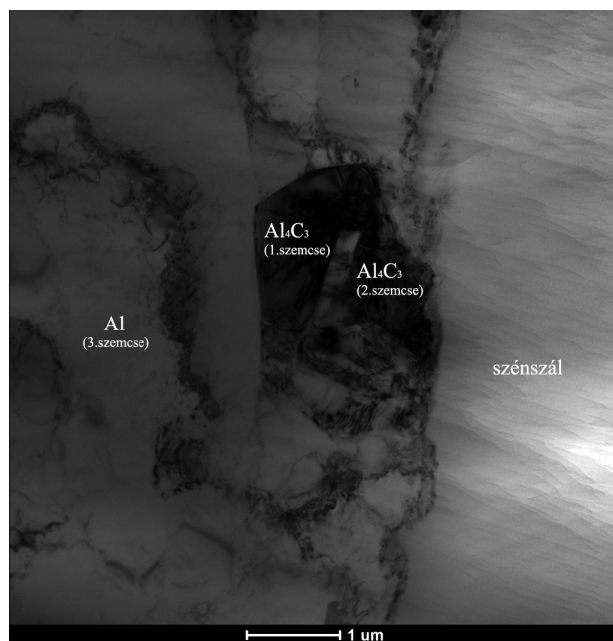
A 4-34. ábra a mintaelőkészítés során megfelelően elvékonyított szén-szál/alumínium területet mutatja, melyen a TEM vizsgálatokat elvégeztük. A szén- és az alumíniumtérképen (4.35. ábra) láthatjuk, hogy a C-szál K-tartalmú, illetve, hogy a C/Al határfelület mentén titángazdag részek mutatkoznak, amelyek 10 nm átmérőjű TiC szemcsékből állnak. A 4-36. ábrán az is megfigyelhető, hogy az Al/C határfelületen 0,1–1 μ m-es Al_4C_3 szemcsék helyezkednek el.



4-34. ábra: A képen egy elvékonyított szénszál és környezetének STEM felvétele látható. A 4-35. ábrán az itt jelölt 2. számú területekről felvett elemterképeket mutatom be.



4-35. ábra. A 4-34. ábrán jelölt 2. számú terület nagyobb felbontású STEM elemtérképei a határfelülethez kötődő titángazdag sáv részleteit mutatják.



4-36. ábra A 4-34. ábrán látható alumínium- és széntartalmú terület világos látóterű TEM képe. Jól látszanak az Al_4C_3 szemcsék

5 A kísérleti eredmények kiértékelése és értelmezése

5.1 A szilárd és folyékony K_2TiF_6 standard termodinamikai adatainak meghatározása a saját DSC vizsgálatok és egyéb irodalmi adatok alapján

Mivel ebben a disszertációban a K_2TiF_6 vegyület központi szerepet játszik, a folyamatok értelmezése céljából szükségem van a termodinamikai tulajdonságai ismeretére. Sajnos ez a vegyület nem szerepel Barin termodinamikai kézikönyvében [96], illetve egyéb, általam ismert termodinamikai adatgyűjteményben sem. Ezért ebben a fejezetben előállítom a szilárd és folyékony K_2TiF_6 Barin-formátumú standard termodinamikai táblázatát, ami az irodalomban erősen hiánypótló vállalkozás. Ehhez részben saját DSC méréseim eredményeit, nagyrészt azonban irodalmi adatokat használok.

Minden vegyület két legkritikusabb termodinamikai standard tulajdonsága a standard képződéshője és a standard entrópiája. Ezek egyike sem ismert a K_2TiF_6 vegyületre. Van azonban irodalmi adatunk a K_2TiF_6 feletti nagyhőmérsékletű gőznyomás értékekre, amelyekből nem standard körülmények között (nagy hőmérsékleten) a képződési Gibbs energia kiszámítható. Összevetve ezeket az adatokat az általam mért értékekkel és egyéb irodalmi adatokkal, a standard képződéshő és entrópia jó közelítéssel megbecsülhetővé válik, és kiszámítható a K_2TiF_6 vegyület Barin-kézikönyvvel kompatibilis termodinamikai táblázata.

Ebben a fejezetben a szobahőmérséklet felől fogok fokozatosan haladni a nagyobb hőmérsékletek felé, majd miután az egyes mért termodinamikai tulajdonságokat külön-külön analizáltam, meghatározom a K_2TiF_6 standard képződéshőjét és entrópiáját, illetve összeállítom a K_2TiF_6 komplett standard termodinamikai táblázatát is. Minden itt közölt érték 1 bar standard nyomásra vonatkozik.

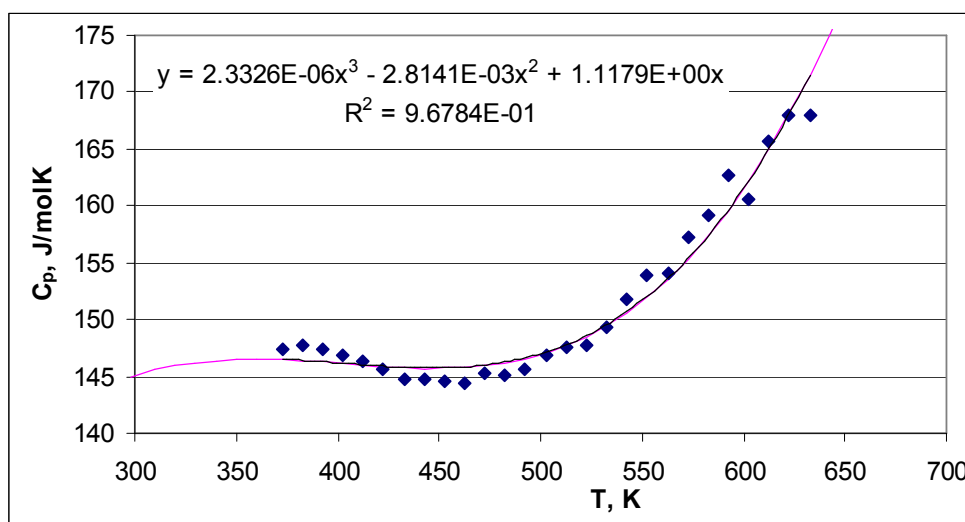
5.1.1 A δ - K_2TiF_6 hőkapacitásának hőmérsékletfüggése

A 4.1. alfejezetben kiderült, hogy a szobahőmérsékleten a K_2TiF_6 stabil allotróp módosulata a δ - K_2TiF_6 . Ezért a 4.1. ábra 380°C alatti része a δ - K_2TiF_6 hőkapacitásának felel meg (J/gK). Megszorozva az értékeket a K_2TiF_6 moláris tömegével (240,06 g/mol [97]), a δ - K_2TiF_6 moláris hőkapacitását kapjuk J/molK mértékegységben (5-1. ábra). Az értékeket 100°C (a legalacsonyabb hitelesen mért érték) és 360°C (a legmagasabb érték, ahol még nem érzékelhető a kezdődő fázisátalakulás hatása) között mutatom be. Ezekre a mérési pontokra

egy harmadfokú polinomot illesztettem úgy, hogy a görbét a (0, 0) pontba kényszerítem, a termodinamika 3. főtörvényének értelmében. Erre elvileg nincs szükség, hiszen a 0 K-tól a standard hőmérséklet messze van, de ennek hiányában a függvény már szobahőmérsékletre vissza-extrapolálva is irracionálisan nagy értékeket adna. Ezek alapján a δ -K₂TiF₆ moláris hőkapacitásának hőmérséklet függését a következő közelítő képlettel írható le ($R^2 = 0,968$, a T K-ben helyettesítendő be, a C_p J/molK-ben adódik):

$$C_{p,\delta} \cong 1,1179 \cdot T - 2,8141 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2,3326 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \pm 2 \quad (5.1.1)$$

Mint az 5-1. ábráról látjuk, az (5.1.1) képlet kellően jól közelíti meg a mérési pontokat. Más mérési pontokat nem találtunk az irodalomban, ezért a későbbiekben az (5.1.1) képletet fogjuk használni.



5-1. ábra. A δ -K₂TiF₆ moláris hőkapacitásának hőmérséklet függése (pontok: mérés, lásd 4.1 ábra, vonal: számítás az 5.1.1 képlettel)

5.1.2 A δ -K₂TiF₆ - γ -K₂TiF₆ fázisátalakulás jellemzői

A 4.1 ábra tárgyalásánál megállapítottuk, hogy az irodalommal összhangban [92] a δ -K₂TiF₆ - γ -K₂TiF₆ fázisátalakulás $T_{\delta \rightarrow \gamma} = 380 \pm 10^\circ\text{C} = 653 \pm 10 \text{ K}$ egyensúlyi hőmérsékleten játszódik le. A görbe alatti területből ehhez 72,8 J/g entalpiaváltozás tartozik. megszorozva ezt a moláris tömeggel, a fázisátalakulás entalpiaváltozására végül a következő értéket kaptam: $\Delta_{\delta \rightarrow \gamma} H = 17,5 \pm 1 \text{ kJ/mol}$. E két érték hányadosából a fázisátalakulás

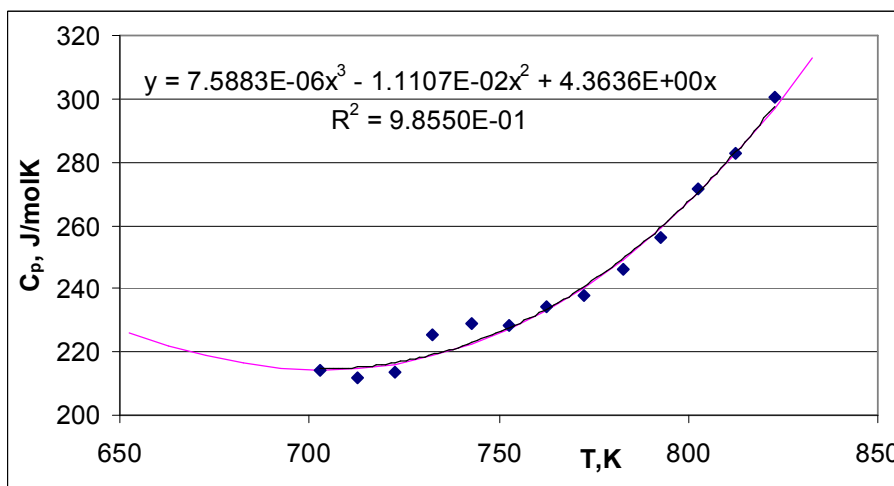
entrópiaváltozására: $\Delta_{\delta \rightarrow \gamma} S = 26,8 \pm 2 \text{ J/molK}$ érték adódik. Más mérési pontokat nem találtam az irodalomban, ezért a későbbiekben az itt közölt értékeket fogom használni.

5.1.3 A $\gamma\text{-K}_2\text{TiF}_6$ hőkapacitásának hőmérsékletfüggése

A 4.1. alfejezetben kiderült, hogy a 4.1. ábra 380 °C feletti szakasza a $\gamma\text{-K}_2\text{TiF}_6$ fajlagos hőkapacitásának felel meg (J/gK). megszorozva az értékeket a K_2TiF_6 moláris tömegével a $\gamma\text{-K}_2\text{TiF}_6$ moláris hőkapacitását kapjuk J/molK mértékegységben (5.1.2 ábra). Az értékeket 430 és 550 °C között mutatom be, mivel ebben a hőmérsékleti intervallumban nem tapasztalható a fázisátalakulások hatása. Ezekre a mérési pontokra a fentiekhez hasonlóan egy harmadfokú polinomot illesztettem úgy, hogy a görbét a (0, 0) pontba kényszerítem ($R^2 = 0,986$, a T K-ben helyettesítendő be, a C_p J/molK-ben adódik):

$$C_{p,\gamma} \cong 4,3636 \cdot T - 1,1107 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 7,5883 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \pm 2 \quad (5.1.2)$$

Mint az 5-2. ábrán látjuk, az (5.1.2) képlet kellően jól közelíti meg a mérési pontokat. Más mérési pontokat nem találtam az irodalomban, ezért a későbbiekben az (5.1.2) képletet fogom használni.



5-2. ábra A $\gamma\text{-K}_2\text{TiF}_6$ moláris hőkapacitásának hőmérséklet függése (pontok: mérés, lásd 4.1 ábra, vonal: számítás az 5.1.2 képlettel)

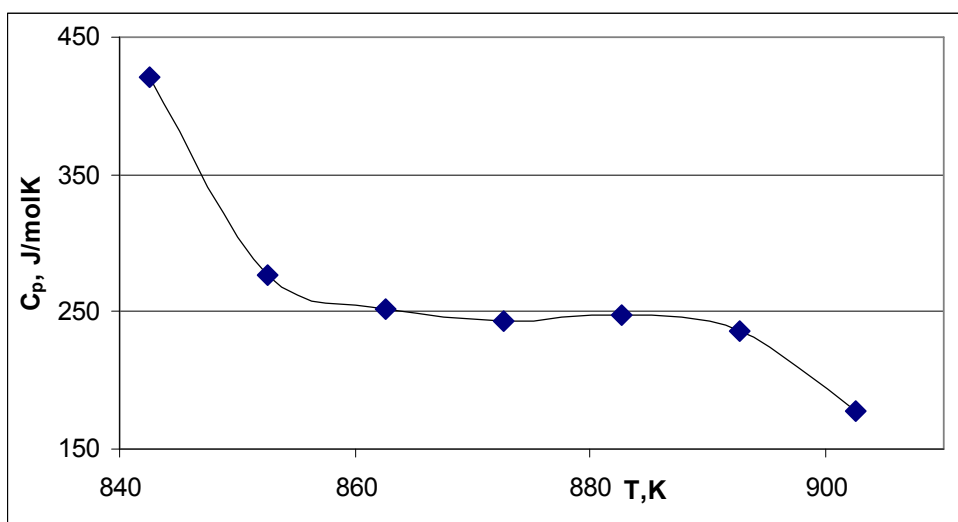
5.1.4 A γ -K₂TiF₆ - β -K₂TiF₆ fázisátalakulás jellemzői

A 4.1. ábra tárgyalásánál megállapítottuk, hogy az irodalommal viszonylagos összhangban [92] a γ -K₂TiF₆ - β -K₂TiF₆ fázisátalakulás $T_{\gamma \rightarrow \beta} = 560 \pm 10^\circ\text{C} = 833 \pm 10\text{ K}$ egyensúlyi hőmérsékleten játszódik le. A görbe alatti területből ehhez 16,9 J/g entalpiaváltozás tartozik. Megszorozva ezt a moláris tömeggel, a fázisátalakulás entalpiaváltozására végül a következő értéket kaptam: $\Delta_{\gamma \rightarrow \beta} H = 4,06 \pm 0,4\text{ kJ/mol}$. E két érték hányadosából a fázisátalakulás entrópiaváltozására: $\Delta_{\gamma \rightarrow \beta} S = 4,87 \pm 0,5\text{ J/molK}$ érték adódik. Más mérési pontokat ebben az esetben sem találtam az irodalomban, ezért a későbbiekben az itt közölt értékeket fogom használni.

5.1.5 A β -K₂TiF₆ átlagos hőkapacitása

A 4.1. alfejezetben kiderült, hogy a 4.1. ábra 560°C feletti szakasza a β -K₂TiF₆ hőkapacitásának felel meg (J/gmol). Megszorozva az értékeket a K₂TiF₆ moláris tömegével a β -K₂TiF₆ moláris hőkapacitását kapjuk J/molK mértékegységben (5-3. ábra). Az 5-3. ábrán 70 K hőmérsékletközben mutatok be 7 mérési pontot. Nyilvánvaló, hogy a 7 pont közül csak a középső 3 pont független az azt megelőző endoterm, illetve az azt követő exoterm folyamattól. A köztes 3 pont azonban nem elegendő ahhoz, hogy a hőkapacitás hőmérsékletfüggését leírjuk. Ezért az 5-3. ábra alapján az átlagos $C_{p,\beta} \cong 248 \pm 4\text{ J/molK}$ értéket választjuk. Más mérési pontokat nem találtam az irodalomban, ezért a későbbiekben is ezt az átlagos értéket fogom használni.

A szilárd kristályos anyagok hőkapacitása általában növekszik a hőmérséklet növelésével. Azonban a növekedés üteme a nagyobb hőmérsékletű fázisok esetében lassúbb. Ezért véleményem szerint indokolt, hogy a legnagyobb hőmérsékletű módosulat hőkapacitását első közelítésben konstans értékűnek vegyük.



5-3 ábra. A β - K_2TiF_6 moláris hőkapacitásának hőmérséklet függése (pontok: lásd 4.1 ábra)

5.1.6 A K_2TiF_6 olvadási termodinamikai jellemzői

A K_2TiF_6 olvadáspontjára [89] korai adatát ($874^\circ\text{C} = 1147\text{ K}$) leszámítva az irodalom egységesen $899^\circ\text{C} = 1172\text{ K}$ értéket ad meg [83, 90, 92, 98], ami az általam használt fázisdiagramokon is megjelenik. Lévéen, hogy a különbség az 50 évvel ezelőtti adat és az újabb adatok között nem jelentős (25 K), illetve, hogy az elmúlt 40 évben minden szerző azonos adatot ad meg, én is elfogadom a $T_m = 899 \pm 10^\circ\text{C} = 1172 \pm 10\text{ K}$ értéket.

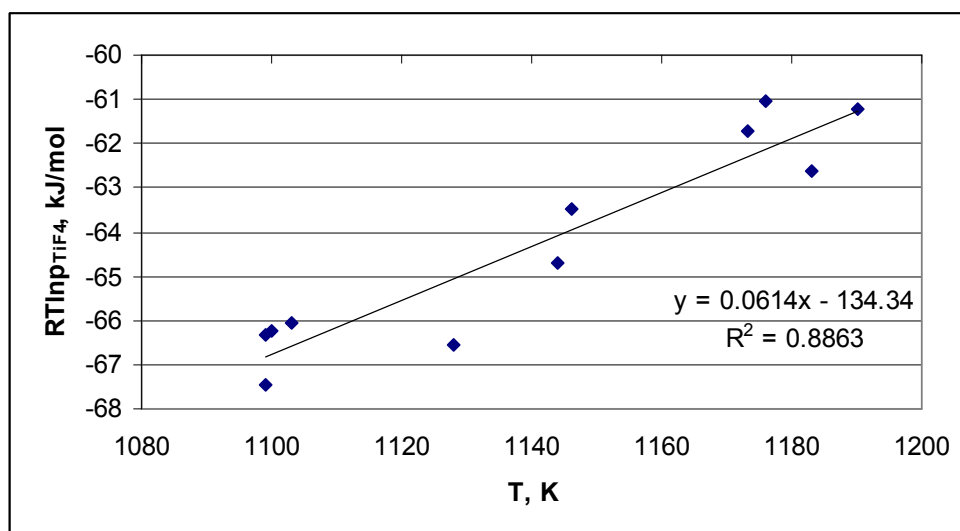
Az olvadást kísérő entalpia változásra először egy becsült érték született (34,4 kJ/mol [90]). Ezt az értéket a $\text{K}_2\text{TiF}_6 - \text{LiCl}$ rendszer fázisdiagramjának mért adataiból, a Temkin-modell alapján határozták meg. Itt meg kell jegyezzem, hogy a Temkin modell csak ideális sóoldadékokra érvényes, ami a $\text{K}_2\text{TiF}_6 - \text{LiCl}$ rendszerről nem mondható el. Ezért a 34,4 kJ/mol érték erősen kétséges. Szerencsére kalorimetriás kísérleti adat is rendelkezésünkre áll: a mért érték $21 \pm 1\text{ kJ/mol}$ az 1172 K-es olvadásponton [99]. Én természetesen ezt az adatot preferálom: $\Delta_m H = 21 \pm 1\text{ kJ/mol}$. E két érték hányadosából az olvadást kísérő entrópiaváltozás: $\Delta_m S = 17,9 \pm 1\text{ J/molK}$.

5.1.7 A K_2TiF_6 olvadék átlagos moláris hőkapacitása

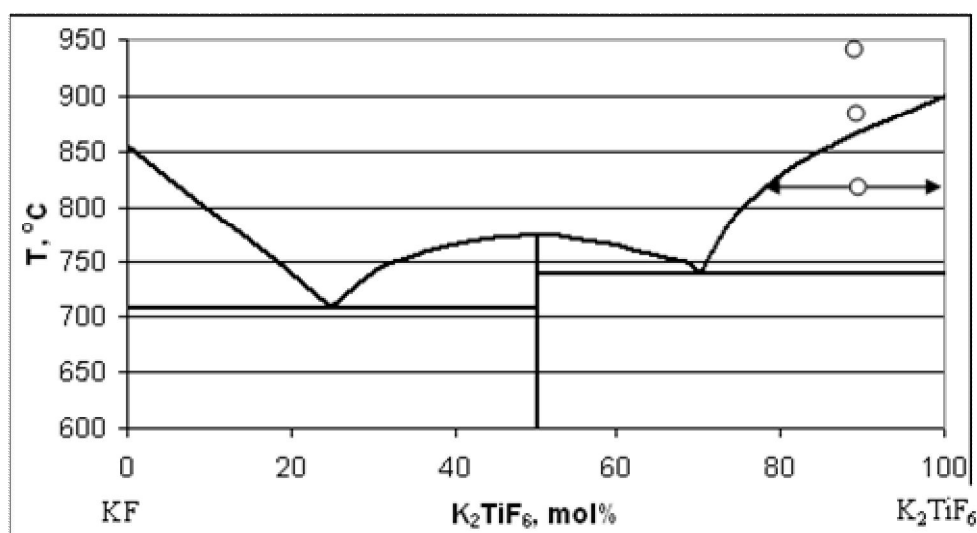
Erre a mennyiségre semmilyen kísérleti adattal nem rendelkezem. Ezért első közelítésben 1 mól, 1172 K hőmérsékletű szilárd TiF_4 [100] és 2 mól folyékony KF hőkapacitásának [100] összegével teszem egyenlővé a folyékony K_2TiF_6 olvadék átlagos moláris hőkapacitását: $C_{p,l,K_2TiF_6} = 154 + 2 \cdot 72,0 = 298 \pm 5 \text{ J/molK}$.

5.1.8 A K_2TiF_6 Gibbs energiájának számítása 1100 K-en

M.S. Lee [101] 1099 - 1190 K hőmérsékleti intervallumban mérte le a K_2TiF_6 disszociációjából származó TiF_4 gőznyomást, ami a következő kémiai reakciónak felel meg: $K_2TiF_6 = 2KF + TiF_4 (g)$. Ebben a cikkben 11 olyan kísérletről számolnak be, amikor adott hőmérsékletű K_2TiF_6 felett Ar gázt fújtak el úgy, hogy ez a gáz telítődjön a K_2TiF_6 disszociációjából származó TiF_4 gőzzel és azt mérték, hogy adott Ar mennyiség átfújása mennyivel csökkenti az eredeti K_2TiF_6 tömegét. Innen kiszámítható a TiF_4 egyensúlyi gőznyomása (feltételezve, hogy a rendszerben egyensúly volt). A mérési eredményeket az 5-4. ábrán mutatom be. Ezekből a mérésekből a reakciót kísérő Gibbs energiaváltozás kb. $\pm 1 \text{ kJ/mol}$ pontossággal kiszámítható (5-4. ábra). Mivel [96] irodalom adatai alapján ismerjük a KF és a TiF_4 standard termodinamikai tulajdonságait, innen a K_2TiF_6 standard tulajdonságai bizonyos elhanyagolásokkal kiszámíthatóak. M.S. Lee [101] természetesen meg is tette ezt, és a K_2TiF_6 standard képződési entalpiájára $-2,983 \text{ kJ/mol}$, míg standard képződési entrópiájára $-531,4 \text{ J/molK}$ értéket kapott. M.S. Lee cikkének ezen adatainak jelentőségét az elmúlt 15 évben viszonylag kevesen ismerték fel. Ismereteim szerint csak M.A. Marin [102] használta fel azokat, Ő sem az Al-mal, hanem a Mg-mal való cserereakció számítására.



5-4. ábra. A $K_2TiF_6 = 2KF + TiF_4(g)$ reakció szerint [101] által mért gőznyomás értékekből számolt $RT\ln p_{TiF_4}$ értékek hőmérsékletfüggése



5-5. ábra. A KF- K_2TiF_6 egyensúlyi fázisdiagram [127]

A jobb oldali likvidusz vonal közelítő képlete (koncentráció mol%-ban, T °C-ban):

$$K_2TiF_6 = 651,8 - 1,58479 \cdot T + 0,00107989 \cdot T^2 \pm 0,4 \text{ mol\%}$$

(a pontok a K_2TiF_6 részleges disszociációja és a TiF_4 egy részének szublimációja utáni maradék anyag átlagos összetételét jelölik sematikusán)

Lee adatainak feledésbe merülésének oka feltehetően az, hogy az a számítási algoritmus, amivel eljutott a mért TiF_4 gőznyomásából a K_2TiF_6 számolt standard tulajdonságáig, véleményem szerint is termodinamikai szempontból megkérdőjelezhető. Lee

ugyanis e számítás során feltételezte, hogy a tiszta szilárd (vagy folyékony) KF és tiszta szilárd (vagy folyékony) K_2TiF_6 tart egyensúlyt a $K_2TiF_6 = 2KF + TiF_4(g)$ reakcióegyenlet szerint az adott parciális nyomású TiF_4 gőzzel. A valóságban a KF- K_2TiF_6 fázisdiagram (lásd 5-5. ábra) szerint nem ez történik. Eszerint, miután a tiszta K_2TiF_6 részlegesen disszociál és a TiF_4 egy része távozik, nem tiszta KF és tiszta K_2TiF_6 keveréke marad vissza, hanem tiszta K_2TiF_6 és K_2TiF_6 -KF olvadék kétfázisú keveréke (lásd az 5-5 ábrán mutatott alsó pontot). Nagyobb hőmérsékleten, vagy nagyobb arányú disszociáció esetén csak az utóbbi K_2TiF_6 -KF egyfázisú olvadék marad vissza (lásd az 5-5. ábra felsőbb pontjait).

A cél tehát az, hogy Lee göznyomás (5-4. ábra) és Csernov fázisdiagram (5-5. ábra) adatainak kombinációjából kiszámítsuk a K_2TiF_6 standard Gibbs energiáját 1100 K-en. Azért 1100 K-en, mert ez Lee legalacsonyabb mérési hőmérséklete (lásd 5-4. ábra), és itt a legnagyobb a tiszta K_2TiF_6 -tal egyensúlyt tartó KF-koncentráció (5-5. ábra). Ez azért fontos, mert sajnos Lee cikkében nem adta meg a kiindulási K_2TiF_6 tömeget, csak annak megváltozását (ez elegendő a TiF_4 göznyomás számításához), ezért nem tudhatjuk, hogy az 5-5. ábrába sematikusan berajzolt pontok valójában hol helyezkednek el. A legnagyobb esélyünk (Lee kísérleti hőmérséklet intervallumában) arra, hogy az 5-5. ábrán látható kétfázisú tartományba essen a valóságban is a mérséi pont, a legalacsonyabb, 1100 K hőmérsékleten van. Ekkor nincs szükségünk a kiindulási K_2TiF_6 tömegének pontos ismeretére a számításhoz.

Vizsgáljuk tehát a következő kémiai reakciót:



Az egyensúly feltétele:

$$G_{K_2TiF_6}^o + R \cdot T \cdot \ln a_{K_2TiF_6} = 2 \cdot (G_{KF}^o + R \cdot T \cdot \ln a_{KF}) + G_{TiF_4}^o + R \cdot T \cdot \ln p_{TiF_4} \quad (5.1.4)$$

ahol p_{TiF_4} mértékegysége bar, G^o mértékegysége pedig J/mol. Mivel feltételezésem szerint (lásd 5-5. ábra alsó pont) a rendszerben az egyik fázis a tiszta szilárd K_2TiF_6 , ezért aktivitása definíció szerint egységnyi, így az (5.1.4) egyenlet bal oldalának második tagja kiesik:

$$G_{K_2TiF_6}^o = 2 \cdot (G_{KF}^o + R \cdot T \cdot \ln a_{KF}) + G_{TiF_4}^o + R \cdot T \cdot \ln p_{TiF_4} \quad (5.1.5)$$

A szilárd KF standard Gibbs energiája 1100 K-en $-675,3 \pm 2,5$ kJ/mol [96, 100]. Nekünk azonban a tiszta folyadék értékére van szükségünk. Ehhez tudni kell, hogy a KF olvadáspontja 1130 K, olvadást kísérő entrópiaváltozása 24,067 J/molK, míg a folyadék moláris hőkapacitása kb. 2,6 J/molK-nel nagyobb, mint a szilárdé. Innen a túlhűtött, folyékony, tiszta KF standard Gibbs energiája $-674,6 \pm 2,5$ kJ/mol (kb. 0,7 kJ/mol-lal pozitívabb, mint a szilárdé).

A gőzhalmazállapotú TiF_4 standard Gibbs energiája 1100 K-en $-1958,6 \pm 6,5$ kJ/mol [96, 100]. Az 5-4. ábra az (5.1.5) egyenlet utolsó tagjának értéke: $RT \ln p_{\text{TiF}_4} = -66,8 \pm 0,6$ kJ/mol.

Az 5-5. ábrából az 1100 K-en a tiszta szilárd K_2TiF_6 -tal egyensúlyt tartó olvadék KF-móltörtje: $x_{\text{KF}} = 0,203 \pm 0,004$. Az (5.1.5) egyenlet használatához szükség van a KF aktivitási tényezőjének ismeretére a KF- K_2TiF_6 olvadéokban adott hőmérsékleten és koncentráció mellett. A KF- K_2TiF_6 rendszerre vonatkozó egyetlen mért többlet-termodinamikai értéket I. Nerad [103] kalorimetriás vizsgálata szolgáltatja, aki szerint az oldódási entalpia közel szimmetrikus függvénye a koncentrációnak, minimum pontja pedig 1198 K-en $-4,9 \pm 0,1$ kJ/mol értéknél van. Innen a KF aktivitási tényezője megbecsülhető (a részletes levezetést lásd. [104]):

$$\gamma_{\text{KF}} \cong \exp \left[\frac{-3514 \pm 72}{T} \cdot (1 - x_{\text{KF}})^2 \cdot \exp \left(-\frac{T}{3000} \right) \right] \quad (5.1.6)$$

Az $x_{\text{KF}} = 0,203 \pm 0,004$ és $T = 1100$ K értékek mellett: $\gamma_{\text{KF}} = 0,245 \pm 0,010$. Innen a KF aktivitása az olvadéokban: $0,0497 \pm 0,0031$. Az (5.1.5) egyenletben szereplő második tag értéke tehát: $2RT \ln a_{\text{KF}} = -54,9 \pm 1,2$ kJ/mol.

Behelyettesítve az (5.1.5) egyenletbe a fenti értékeket, végeredményben 1100 K-en a K_2TiF_6 standard Gibbs energiájára a következő értéket kaptam: $G_{1100\text{K}}^o = 2*(-674,6 \pm 2,5) - 54,9 \pm 1,2 - 1958,6 \pm 6,5 - 66,8 \pm 0,6 = -3429,5 \pm 13,3$ kJ/mol.

Elvileg ugyanezt az algoritmust megismételhetnénk egy magasabb hőmérsékleten az 5-4. ábra adataival. Ebben az esetben elvileg megkaphatnánk G^o hőmérsékletfüggését, amit viszonylag könnyen szét lehetne választani standard entalpia és entrópia értékekre. Az irodalom szerint azonban ehhez legalább 100 K-es hőmérséklet tartományban felvett kísérleti pontok kellenek. Az 5-5. ábrán láthatjuk, hogy erre maximum a K_2TiF_6 olvadáspontjáig (1172 K) van lehetőségünk, ami maximum 72 K széles hőmérséklet tartományt jelent. A valóságban

ez a lehetséges tartomány még szűkebb, hiszen a számítást csak olyan hőmérsékleten végezhetjük el a fenti algoritmussal, ahol biztosak vagyunk abban, hogy a TiF_4 párolgása után a maradék rendszer a kétfázisú tartományban van (lásd az 5-5. ábra alsó pontját). Ennek az esélye fokozatosan nullára csökken, miközben a hőmérsékletet 1100 K-ről 1172 K-re emeljük. Ugyanakkor a 72 K-nél szűkebb hőmérséklet tartomány az 5-4. ábrán látható kísérleti szórással együtt már gyakorlatilag lehetetlenné teszi G° korrekt szétválasztását H° -ra és S° -ra. Ezért ebből a célból független információra van szükségünk.

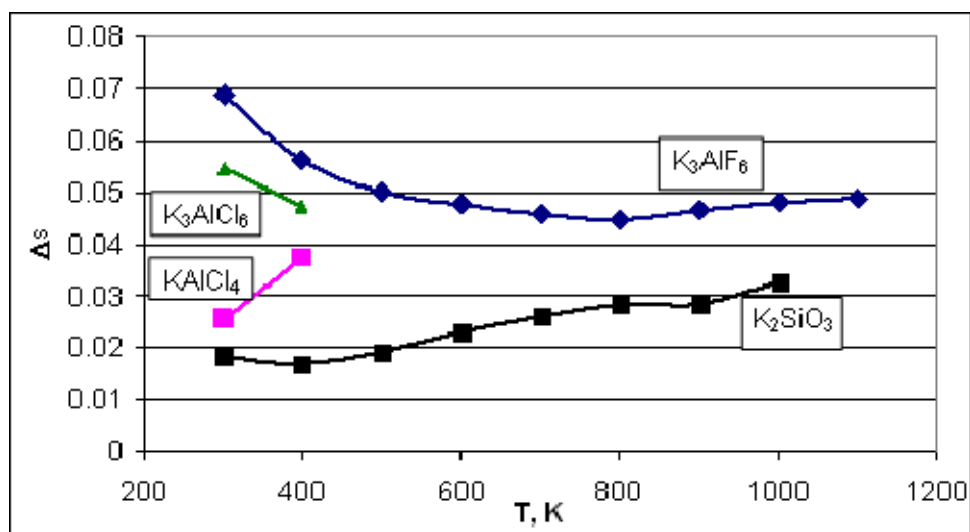
5.1.9 A szilárd K_2TiF_6 standard entrópiájának becslése 1100 K-en

Amennyiben két rendezett kristályos sóból (KF és TiF_4) kialakul egy kristályos rendezett komplex só ($2\text{KF} \cdot \text{TiF}_4 = \text{K}_2\text{TiF}_6$), e folyamatot konstans hőmérsékleten (és nyomáson) relatíve alacsony entrópia-változás kíséri. A kristályos, rendezett anyagok entrópiája ugyanis mentes a konfigurációs entrópiától és csak az entrópia rezgési tagja jelentkezik, plusz egy nehezen meghatározható strukturális tag. Mivel a komplex sóban az ionokat definíció szerint erősebb kötőerők tartják össze, ez valamelyest limitálja az ionok rezgését, így a komplex só entrópiája várhatóan valamivel alacsonyabb lesz a két só entrópiájának összegénél (megszorozva a sztöchiometria koefficienssekkel). Ezt a hatást azonban a strukturális tag felülírhatja. Formálisan tehát a következő egyenletet írhatjuk fel:

$$S_{\text{K}_2\text{TiF}_6}^\circ = (2 \cdot S_{\text{KF}}^\circ + S_{\text{TiF}_4}^\circ) \cdot (1 + \Delta_S) \quad (5.1.7)$$

ahol Δ_S egy korrekciós tag, ami lehet mind pozitív, mind negatív előjelű, de abszolút értéke várhatóan 1-nél jóval kisebb. Ez a korrekciós tag a hasonló komplex vegyületekben feltehetőleg hasonló értékű. Ezért, ha ez az érték ismert más komplex vegyületekre, akkor ez az érték extrapolálható az általam vizsgált K_2TiF_6 komplexre is. A kérdés, hogy milyen rokon komplex vegyületekre rendelkezünk kísérleti adatokkal. Barin kézikönyvében [96] a következő hasonló (kálium alapú) komplexeket találtam: K_3AlF_6 , KAlCl_4 , K_3AlCl_6 , K_2SiO_3 . Ezekre a komplexekre az egyszerű és komplex sók szilárd tartományában [96] adataival kiszámolt értékeket a hőmérséklet függvényében az 5-6. ábrán mutatom be. Látható, hogy 1100 K-en a komplexekre jellemző Δ_S érték 0,03 - 0,05 tartományban van. Ez az érték annál nagyobb, minél több ion van a komplexben (a K_3AlF_6 -ra -10 ionra- $\Delta_S = 0,049$, míg a K_2SiO_3 -

ra- 6 ionra- $\Delta_S = 0,035$). A K_2TiF_6 -ban 9 ion van, ezért interpolálva a fenti értékeket 1100 K-en a K_2TiF_6 -ra $\Delta_S = 0,045 \pm 0,005$.



5-6. ábra. Barin adataival és az (5.1.7.) egyenlettel számolt Δ_S értékek hőmérsékletfüggése néhány K-alapú komplex vegyületre

Felhasználva a kristályos TiF_4 1100 K-re extrapolált standard entrópiáját ($312,8 \pm 3$ J/molK) [100] és a szintén kristályos KF 1100 K-en érvényes standard entrópiáját ($137,7 \pm 0,5$ J/molK) [96, 100], illetve a fent megbecsült $\Delta_S = 0,045 \pm 0,005$ értéket, valamint az (5.1.7) egyenlet alapján a K_2TiF_6 standard entrópiája 1100 K-en:

$$S_{1100K}^o = 614,7 \pm 7,1 \text{ J/molK.}$$

5.1.10 A szilárd K_2TiF_6 standard entalpiájának számítása 1100 K-en

Kiindulva a fent meghatározott értékekből ($G^o = -3429,5 \pm 13,3$ kJ/mol, $S^o = 614,7 \pm 7,1$ J/molK) és a $G^o = H^o - TS^o$ egyenlet felhasználásával a tiszta szilárd K_2TiF_6 1100 K-en érvényes standard entalpiája: $H_{1100K}^o = -2753,3 \pm 21,1$ kJ/mol.

5.1.11 A szilárd K_2TiF_6 standard entalpiájának számítása 298,15 K-en

Definíció szerint a standard entalpia a következőképpen számítható át az egyik hőmérsékletéről egy másikra:

$$H_{1100\text{ K}}^o = H_{298,15\text{ K}}^o + \Delta H \quad (5.1.8)$$

ahol ΔH a melegítéshez használt és a fázisátalakulások során felhasznált hőmennyiség. A közismert termodinamikai összefüggések [105] és a fent közölt hőkapacitás- valamint a fázisátalakulást kísérő entalpiaváltozás értékek felhasználásával: $\Delta H = 184,5 \pm 3,5$ kJ/mol. Ennek ismeretében az (5.1.8) egyenletből: $H_{298,15\text{ K}}^o = H_{1100\text{ K}}^o - \Delta H = -2753,3 \pm 21,1 - (184,5 \pm 3,5) = -2937,8 \pm 24,6$ kJ/mol.

5.1.12 A szilárd K_2TiF_6 standard entrópiájának számítása 298,15 K-en

Definíció szerint a standard entrópia a következőképpen számítható át az egyik hőmérsékletéről egy másikra:

$$S_{1100\text{ K}}^o = S_{298,15\text{ K}}^o + \Delta S \quad (5.1.9)$$

ahol ΔS a melegítéssel és a fázisátalakulással kapcsolatos entrópia változás. A közismert termodinamikai összefüggések [105] és a fent közölt hőkapacitás valamint a fázisátalakulást kísérő entrópiaváltozás értékek felhasználásával: $\Delta S = 276,2 \pm 5,6$ J/molK. Ennek ismeretében az (5.1.9) egyenletből: $S_{298,15\text{ K}}^o = S_{1100\text{ K}}^o - \Delta S = 614,7 \pm 7,1 - (276,2 \pm 5,6) = 338,5 \pm 12,7$ J/molK.

5.1.13 A szilárd és folyékony K_2TiF_6 standard termodinamikai függvényeinek összefoglalása és a Barin-kompatibilis táblázat adatainak kiszámítása

Összefoglalva tehát a előző 11 alfejezetben meghatározott 15 termodinamikai tulajdonság K_2TiF_6 esetében:

1. $H_{298,15K}^o = -2937,8 \pm 24,6 \text{ kJ/mol}$,
2. $S_{298,15K}^o = 338,5 \pm 12,7 \text{ J/molK}$,
3. $C_{p,\delta} \cong 1,1179 \cdot T - 2,8141 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2,3326 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \pm 2 \text{ (T = 298,15 K - 653 K)}$,
4. $T_{\delta \rightarrow \gamma} = 653 \pm 10 \text{ K}$,
5. $\Delta_{\delta \rightarrow \gamma} H = 17,5 \pm 1 \text{ kJ/mol}$,
6. $\Delta_{\delta \rightarrow \gamma} S = 26,8 \pm 2 \text{ J/molK}$,
7. $C_{p,\gamma} \cong 4,3636 \cdot T - 1,1107 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 7,5883 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \pm 2 \text{ (T = 653 ... 833 K)}$,
8. $T_{\gamma \rightarrow \beta} = 833 \pm 10 \text{ K}$,
9. $\Delta_{\gamma \rightarrow \beta} H = 4,06 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$,
10. $\Delta_{\gamma \rightarrow \beta} S = 4,87 \pm 0,5 \text{ J/molK}$,
11. $C_{p,\beta} \cong 248 \pm 4 \text{ J/molK (T = 833 ... 1172 K)}$,
12. $T_m = 1172 \pm 10 \text{ K}$,
13. $\Delta_m H = 21 \pm 1 \text{ kJ/mol}$,
14. $\Delta_m S = 17,9 \pm 1 \text{ J/molK}$,
15. $C_{p,l,K_2TiF_6} = 298 \pm 5 \text{ J/molK (T} \geq 1172 \text{ K)}$.

Ezen 15 tulajdonságból kiszámítottam (lásd 5.1.1. táblázat) a szilárd és folyékony K_2TiF_6 Barin-kompatibilis termodinamikai függvényeit. A „Barin-kompatibilis” egyrészt azt jelenti, hogy a táblázat ugyanúgy néz ki, mint a [96] kézikönyv táblázatai, a különböző mennyiségek ugyanúgy vannak számítva, másrészt a ΔH_f és ΔG_f függvények számításához a [96] táblázatban az elemekre megadott függvények szolgáltak alapul. Láthatjuk, hogy 1100 K-en G^o értéke megegyezik az 5.1.8 alfejezetben számolt $-3429,5 (\pm 13,3) \text{ kJ/mol}$ értékkel. Ez azt bizonyítja, hogy az általam számolt értékek megfelelnek a valóságnak.

Ellenőrzésképpen ha kiszámítjuk az 5-1. táblázat és a [96] táblázat adataiból a tiszta K_2TiF_6 feletti TiF_4 egyensúlyi gőznyomást 1100 K-en, feltételezve, hogy a tiszta szilárd K_2TiF_6 -tal olyan olvadék tart egyensúlyt, amelyben a KF aktivitása 0,0497. Használjuk ehhez

a ΔG_f függvényeket. Az 5-1. táblázatból a K_2TiF_6 -ra: $\Delta_f G = -2443,4$ kJ/mol. A [96] táblázatokból ugyanez a KF (s)-ra -452,4 kJ/mol, míg a TiF_4 (g)-ra -1418,3 kJ/mol. Ekkor az (5.1.3) reakciót kísérő standard Gibbs energiaváltozás 1100 K-en: $\Delta_r G_{1100K}^o = -1418,3 - 2 \cdot 452,4 - (-2443,4) = 120,3$ kJ/mol. Az (5.1.4) egyenletből kifejezhetjük: $R \cdot T \cdot \ln p_{TiF_4} = -\Delta_r G_{1100K}^o - 2 \cdot R \cdot T \cdot \ln a_{KF}$. A fenti értékek felhasználásával: $R \cdot T \cdot \ln p_{TiF_4} = -65,4$ kJ/mol. Ez az érték a kerekítési hibáktól eltekintve megegyezik az 5-4. ábráról leolvasható értékkel, azaz visszakaptuk [101] mért értékét. Ez a példa szintén bizonyítja, hogy a számításaim helyesek.

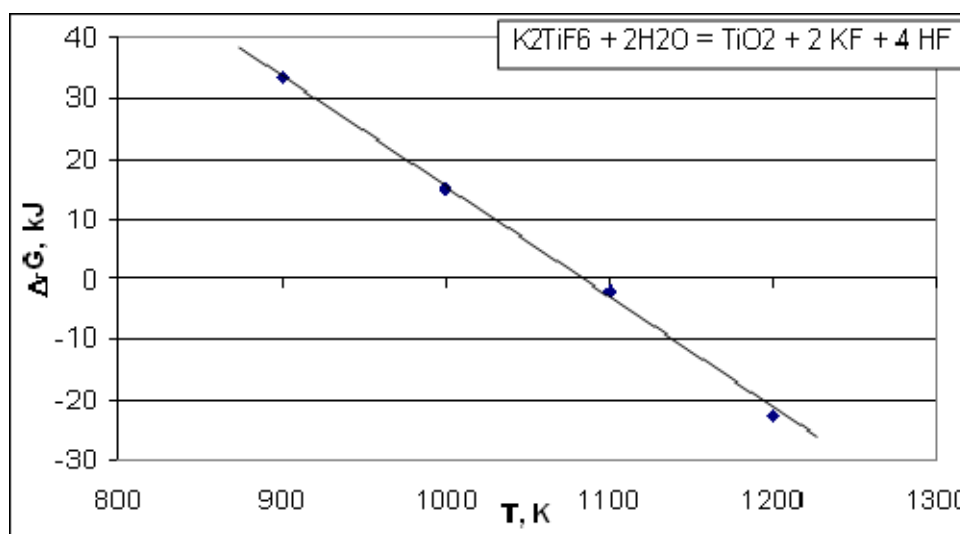
5-1. táblázat. A szilárd és folyékony K_2TiF_6 Barin-kompatibilis standard termodinamikai függvényei

240.06		POTASSIUM HEXAFLUORITE							K ₂ TiF ₆	
Phase	T K	C _p J/molK	S J/molK	(H ₂₉₈ -G)/T J/molK	H kJ/mol	H-H ₂₉₈ kJ/mol	G kJ/mol	ΔH_f kJ/mol	ΔG_f kJ/mol	log K _f
Delta	298.15	145.0	338.5	338.5	-2937.8	0.0	-3038.7	-2937.8	-2809.6	492.2
	300	145.1	339.5	338.5	-2937.5	0.3	-3039.4	-2937.8	-2808.8	489.0
	400	146.2	381.5	344.2	-2922.9	14.9	-3075.5	-2946.4	-2764.3	361.0
	500	147.0	414.1	355.1	-2908.3	29.5	-3115.3	-2950.8	-2718.3	284.0
	600	161.5	441.9	367.3	-2893.0	44.8	-3158.2	-2954.8	-2671.4	232.6
	653	179.5	456.3	373.9	-2884.0	53.8	-3182.0	-2956.2	-2646.0	211.6
Gamma			26.8		17.5					
	653	226.2	483.1	373.9	-2866.5	71.3	-3182.0	-2938.7	-2646.0	211.6
	700	214.9	498.3	381.8	-2856.2	81.6	-3205.0	-2937.5	-2625.3	195.9
	800	267.6	529.1	398.2	-2833.1	104.7	-3256.4	-2934.2	-2580.9	168.5
	833	314.0	540.8	403.6	-2823.5	114.3	-3274.0	-2931.2	-2566.1	160.9
Beta			4.9		4.1					
	833	248.0	545.7	403.6	-2819.5	118.3	-3274.0	-2927.1	-2566.1	160.9
	900	248.0	564.9	415.0	-2802.9	134.9	-3311.3	-2924.0	-2537.5	147.3
	1000	248.0	591.0	431.3	-2778.1	159.7	-3369.1	-2919.4	-2494.8	130.3
	1100	248.0	614.7	446.9	-2753.3	184.5	-3429.4	-3073.1	-2443.4	116.0
Liquid	1172	248.0	630.4	457.7	-2735.4	202.4	-3474.2	-3072.7	-2402.2	107.1
			17.9		21.0					
	1172	298.0	648.3	457.7	-2714.4	223.4	-3474.2	-3051.7	-2402.2	107.1
	1200	298.0	655.3	462.2	-2706.1	231.7	-3492.5	-3048.6	-2386.9	103.9
	1300	298.0	679.2	478.0	-2676.3	261.5	-3559.2	-3037.2	-2332.2	93.7
	1400	298.0	701.3	493.2	-2646.5	291.3	-3628.3	-3025.9	-2278.4	85.0
	1500	298.0	721.8	507.7	-2616.7	321.1	-3699.4	-3014.7	-2225.4	77.5

5.1.14 A K_2TiF_6 reakciója a levegő vízgőztartalmával

Ono és munkatársai [106] kísérleti megfigyelése szerint a K_2TiF_6 levegőn, vízgőz jelenlétében 800°C-on 18 m/m % veszteséget szenved, ami viszont nem jár Ti-veszteséggel. Erre a magyarázat a következő kémiai reakció végbemenetele: $K_2TiF_6 + 2H_2O(g) = TiO_2 + 2KF + 4HF(g)$.

Az 5-1. táblázat és [96] adatai segítségével kiszámítottam a reakciót kísérő szabadentalpia változást a fentiek szerint, figyelembe véve, hogy a KF nem tiszta, hanem oldott állapotban van, és az $RT\ln a_{KF}$ értéke $-54,9$ kJ/mol körüli. A számolt értékeket az 5-7. ábrán mutatom be. Az ábráról látszik, hogy közel $800^\circ\text{C} = 1073$ K környékén válik a reakciót kísérő Gibbs energiaváltozás negatívvá. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy az általam összeállított 5-1. táblázat összhangban van az eddigi információktól független kísérleti megfigyeléssel [106], ami bizonyítja az 5-1. táblázat helyességét.



5-7. ábra. A $\text{K}_2\text{TiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{TiO}_2 + 2\text{KF} + 4\text{HF}(\text{g})$ kémiai reakciót kísérő szabadentalpia változás hőmérsékletfüggése ($RT\ln a_{KF} = -54,9$ kJ/mol)

5.1.15 A $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{Al}$ reakció reakcióhője

Tepljakov [107] kísérletileg megfigyelte, hogy amikor Al olvadékba K_2TiF_6 sót adagolnak, akkor erősen exoterm reakció játszódik le, aminek köszönhetően a rendszer hőmérséklete több száz K-nel emelkedik. A reakció eredményeként TiAl_3 és KAlF_4 keletkezik.

Ellenőrzésképpen megvizsgálom, hogy az általam összeállított 5-1. táblázat megfelel-e ennek a megfigyelésnek. Ehhez a következő kémiai reakció lejátszódását tételezem fel (erre vannak adatok a Barin féle kézikönyvben [69]): $3\text{K}_2\text{TiF}_6 + 13\text{Al} + 6\text{KF} = 3\text{TiAl}_3 + 4\text{K}_3\text{AlF}_6$. Az 5-1. táblázat és Barin adatai alapján ezt a reakciót 1100 K-en -1159 kJ Gibbs energia változás kíséri, tehát a reakció minden bizonnyal spontán lejátszódik. A reakciót

kísérő entalpiaváltozás -1630 kJ. A reakcióban résztvevő komponensek összes hőkapacitása 3150 J/K. Innen a maximális hőmérséklet emelkedés a reakció lejátszódása során +517 K. A valóságban a mérhető érték ennél alacsonyabb lesz a hőveszteségek miatt. Mindenesetre Teplyakov [107] kísérleti megfigyelése, miszerint több száz K-nel emelkedik a rendszer hőmérséklete a reakció során, összhangban van az 5-1. táblázat adataival, ezzel alátámasztva az 5-1. táblázat adatainak helyességét.

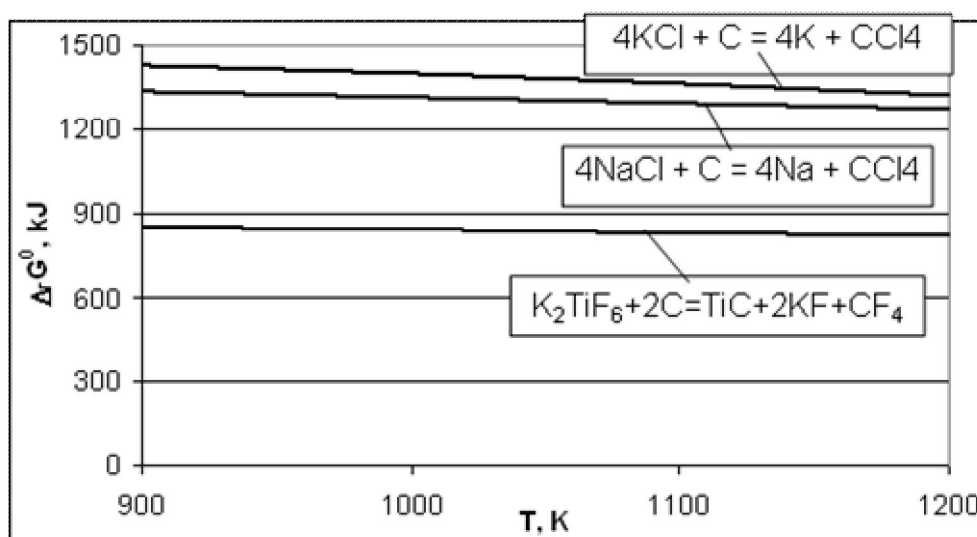
5.2 A grafit és a sóolvadék kémiai kölcsönhatása

Ebben az alfejezetben azt fogom vizsgálni, hogy milyen kémiai reakciók játszódhatnak le a NaCl-KCl-K₂TiF₆ sóolvadék és a grafit kölcsönhatásában. Először külön-külön vizsgálom a komponensek lehetséges hatását, feltételezve, hogy azok egységnyi aktivitással rendelkeznek. A valóságban az itt vizsgált bármely reakció kevésbé fog végbemenni, mint ahogy az a termodinamikai számításból következik, mivel a só-komponensek 1-nél kisebb aktivitással egy oldatban vannak.

A NaCl elemi komponensei közül, a Na-karbidok termodinamikai tulajdonságai csak kisebb részleteiben találhatók meg az irodalomban [108], mivel ezek a karbidok nem ismertek. Ezért csak a CCl₄ keletkezést veszem figyelembe a NaCl – C kölcsönhatása során:

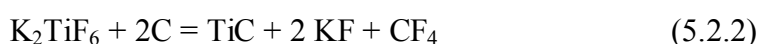


Mint az 5-8 ábráról kiderül, az (5.2.1) reakciót nagyon pozitív standard Gibbs energiaváltozás kíséri, ezért ez a reakció biztosan nem fog végbemenni. Hasonló a helyzet a KCl analóg reakciójával is (lásd 5-8 ábra). Következésképpen a grafit stabil a NaCl-KCl olvadékban.



5-8 ábra. A NaCl, KCl és K_2TiF_6 grafittal való kölcsönhatását kísérő standard Gibbs energia változás hőmérsékletfüggése ([69] és az 5.1. táblázat adatai alapján)

A következő lépésben megvizsgálom a K_2TiF_6 és grafit kölcsönhatását. Ebben az esetben a titán képes karbidot képezni, míg a felszabaduló fluor stabil CF_4 -et hozhat létre:



Mint az 5-8. ábráról látható, ennek a reakciónak ugyan több a realitása, mint az (5.2.1) reakciónak, de ezt a reakciót is nagyon pozitív standard Gibbs energiaváltozás kíséri, azaz lejátszódásának valószínűsége közel nulla.

Végeredményben megállapítom, hogy a NaCl-KCl- K_2TiF_6 /C rendszer termodinamikailag stabil, a rendszerben várhatóan semmilyen kölcsönhatás nem fog lejátszódni. A grafit felületén a sóolvadékos kezelés után található a SEM felvételeken F, Na, Cl, K, és Ti tartalmú vegyület, amely felületre tapadt sómaradvány. A sóolvadékos kezelést követően a grafit felületén nem volt azonosítható TiC fázis röntgendiffrakciós vizsgálattal.

A karbon felület előkészítése sóolvadékos kezeléssel tehát önmagában nem vezet eredményre. Az Al olvadék jelenléte és redukáló hatása kell ahhoz, hogy ez a sóolvadék képes legyen a grafit felületén TiC réteget létrehozni, ezzel megteremtve a feltételét annak, hogy az így bevont grafitot az Al olvadék tökéletesen nedvesítse.

5.3 Grafit nedvesíthetősége sóoldadékok által

5.3.1 Tiszta alkáli-halogenidek peremszöge grafiton

A 4.3.1. alfejezetben négy tiszta alkáli-klorid peremszögét határoztam meg grafit felületén. A kísérleti eredmények alapján az a kérdés merült fel, hogy vajon létezik-e olyan módszer, amivel az általam mért adatok extrapolálhatóak a többi 16 alkáli halogenidre.

Ebből a célból egy félempirikus összefüggést vezettem le az alkáli-halogenid sók és a grafit közötti adhéziós energia, valamint a sókat alkotó ionok ionrádiuszai között a következők alapján:

- Az adhéziós energia az alkálifém-halogenid/grafit (MX/C) rendszerekben feltehetőleg arányos a kation polarizálhatóságával.
- Az ionos kerámiák esetén a polarizálhatóság arányos a moláris térfogatukkal [109].
- A polarizálhatóság első közelítésben arányos a kationrádiusz köbével (R_M^3)
- Az adhéziós energia fordítottan arányos a moláris felülettel, amely arányos a moláris térfogat 2/3-on vett hatványával [110]. Ez utóbbi első közelítésben arányos a kation és az anion ionsugarának szorzatával ($R_M R_X$).
- Az (R_M^3) és a ($R_M R_X$) hányadosa adja a (5.3.1) egyenletet:

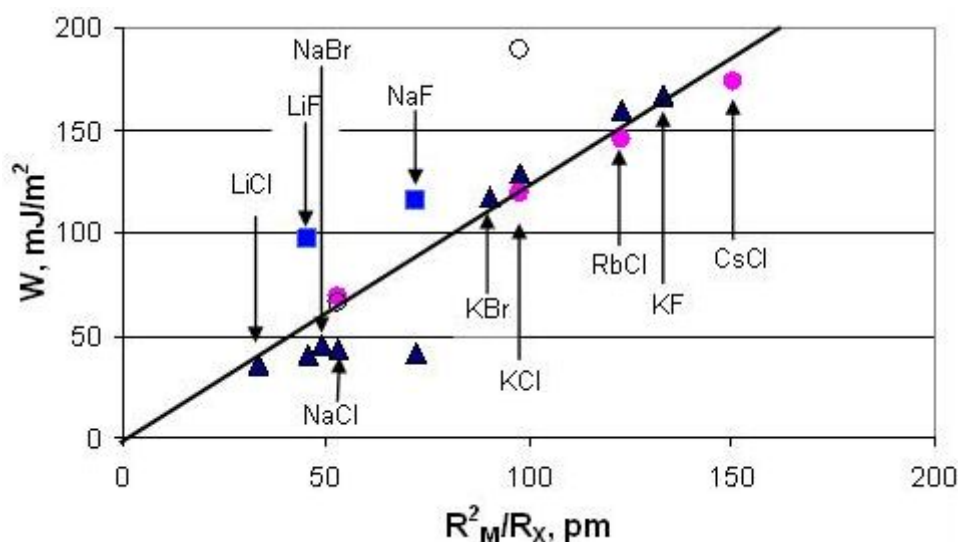
$$W \cong k \cdot \frac{R_M^2}{R_X} \quad (5.3.1)$$

Ahol, R_M a kation ionrádiusza, pm

R_X az anion ionrádiusza, pm

k félempirikus konstans, mJ/m²pm.

A k félempirikus konstans meghatározása céljából az általam mért és az irodalomban talált peremszögekből és az irodalmi felületi feszültség értékekből a Young-Dupré egyenlet segítségével meghatározott „empirikus” adhéziós energia értékeket az $\frac{R_M^2}{R_X}$ függvényében ábrázoltam az 5-9. ábrán.



5-9. ábra Alkálifém-halogenid/grafit rendszerekben érvényes adhéziós energia kapcsolata az $\frac{R_M^2}{R_X}$ hányadossal. (A háromszög [69], négyszög [56], üres kör [70], tömött kör saját mérési adatok alapján (NaCl esetén az üres és a teli kör átfedi egymást))

Az 5.9 ábra pontjaira illesztett egyenes iránytangenséből meghatározhatjuk az (5.3.1) egyenlet félempirikus konstansát: $k \approx 1.25 \pm 0.20 \text{ mJ/m}^2\text{pm}$. Az adhéziós energia és a felületi feszültség ismeretében a peremszög a Young-Dupré egyenlettel határozható meg:

$$\cos \Theta = \frac{W}{\sigma_{lv}} - 1 \quad (5.3.2)$$

A Young-Dupré és a Young egyenlet alapján ($\sigma_{lv} \cos \Theta = \sigma_{C/g} - \sigma_{C/l}$, ahol $\sigma_{C/g}$ és $\sigma_{C/l}$ a karbon/gáz valamint a karbon/olvadék határfelületi energiák), valamint figyelembe véve, hogy $\sigma_{C/l} \geq 0$, a karbon/gáz határfelületi energia minimum értékét kapjuk:

$$\sigma_{C/g} \geq W - \sigma_{lv} \quad (5.3.3)$$

Az (5.3.1.-5.3.3) egyenletekkel kiszámolt értékeket a 20 alkáli halogenid / C rendszerben az 5-2. Táblázatban foglaltam össze.

Az 5-2 táblázatból azt látjuk, hogy a grafitot tökéletesen (nulla peremszöggel) feltehetőleg csak a CsF olvadék fogja nedvesíteni saját olvadáspontján. Az 5-2. táblázat

adataiból az 5.3.1. modell segítségével meghatároztam a grafit/gáz határfelületi energia legvalószínűbb értékét: $\sigma_{C/g}^{\min} \geq 150 \pm 30 \text{ mJ/m}^2$, jó egyezést mutat az irodalomban található adatokkal [20, 111].

5-2. Táblázat Az (5.3.1) egyenlet segítségével meghatározott adhézios energia értékek (W), az (5.3.2) egyenlettel meghatározott peremszög értékek és az (5.3.3) egyenlettel meghatározott $\sigma_{C/g}$ minimális értékek 20 alkáli halogenid / C rendszerre

MX	R _M , pm [97]	R _X , pm [97]	$\sigma_{l/v}$, mJ/m ² [129] ± 3 %	W, mJ/m ² (5.3.1) ± 16%	Θ , ° (5.3.2)	$\sigma_{C/g}^{\min}$ mJ/m ² (5.3.3) ± 19%
LiF	78	133	236	57	135 – 143	0
NaF	98	133	186	90	115 – 127	0
KF	133	133	144	166	68 – 93	22
RbF	149	133	126	209	9 – 69	83
CsF	165	133	106	256	0 – 14	150*
LiCl	78	181	128	42	127 – 137	0
NaCl	98	181	114	66	108 – 122	0
KCl	133	181	99	122	62 – 90	23
RbCl	149	181	95	153	20 – 71	59
CsCl	165	181	92	188	0 – 48	96
LiBr	78	196	110	39	125 – 135	0
NaBr	98	196	95	61	103 – 118	0
KBr	133	196	90	113	60 – 89	23
RbBr	149	196	87	142	17– 71	55
CsBr	165	196	83	174	0 – 44	91
LiI	78	220	94	35	124 – 134	0
NaI	98	220	82	55	102 – 117	0
KI	133	220	79	101	58 – 88	22
RbI	149	220	76	126	9 – 69	50
CsI	165	220	72	155	0 – 41	83

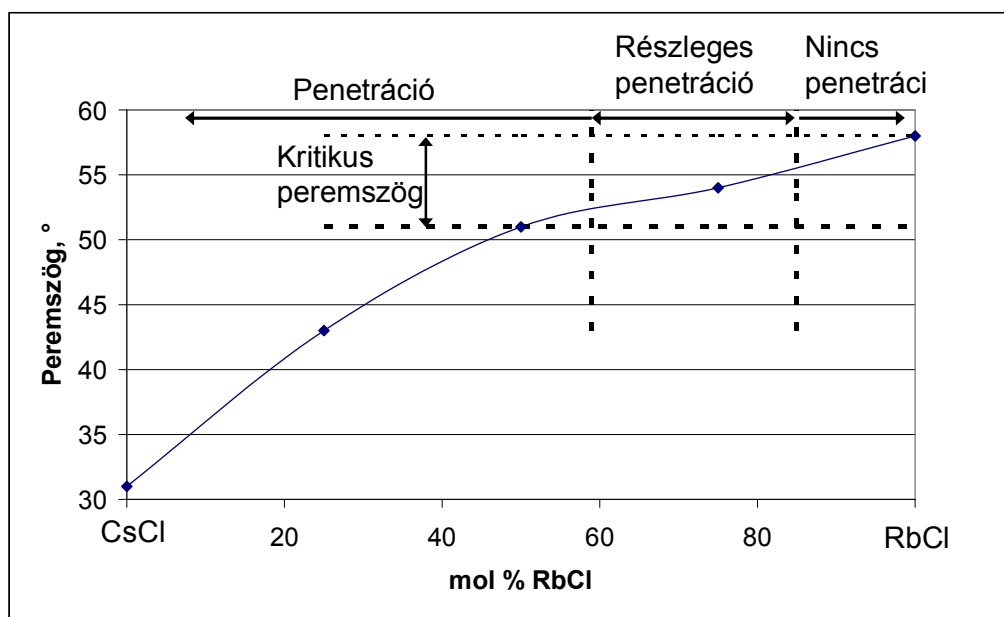
- a maximális érték a minimálisan lehetségesek közül – ez áll a legközelebb a valós, ismeretlen értékhez.

5.3.2 A spontán penetrációhoz tartozó kritikus peremszög

CsCl esetén, ahol a grafiton mért peremszög 31° , spontán, teljes penetráció volt megfigyelhető a porózus grafitba (lásd 4.10. ábra). A NaCl, KCl és RbCl esetén azonban nem figyelhető meg a spontán penetráció, ezeknél a sóknál a peremszög 113° , 78° illetve 58° . Ezek alapján a spontán penetráció kritikus peremszöge (θ_{kr}) 31° és 58° közé esik.

A RbCl-CsCl sóolvadékkal végzett mérések alapján a penetráció kritikus peremszög értéke a $51^\circ < \theta_{kr} < 58^\circ$ tartományra szűkül (5-10. ábra). A minimális 51° az 50 mol% CsCl-50 mol% RbCl rendszerből következik, ami még teljes egészében penetrált a porózus grafitba (lásd 4.11 ábra és 4.3 táblázat). A maximális 58° peremszöghöz tartozó RbCl pedig egyáltalán nem penetrált. A köztes összetételű 75 mol% RbCl-25 mol% CsCl rendszer részlegesen penetrált (lásd 4.3 táblázat). Mint a 4.3.4. alfejezetből következik, e részleges penetráció során főleg a CsCl-ban gazdag rész penetrált, aminek saját peremszöge 51° és 54° között van. A be nem penetrált, RbCl-ban dúsult rész saját peremszöge viszont 54° és 58° között van. Így állíthatjuk, hogy a spontán penetrációhoz tartozó kritikus peremszög értéke biztosan kisebb, mint 58° .

Az általam kísérletileg talált 51° - 58° kritikus peremszög intervallum a klasszikus, hengeres pórusokat feltételező Laplace elméletnek ellentmondani látszik, hiszen aszerint a penetrációhoz szükséges kritikus peremszög érték 90° . Azonban ha a szubsztrát pórusai nem hengerek, a Laplace egyenlet nem (feltétlenül) érvényes [128]. Ha például a porózus anyagot szorosan illeszkedő gömbök alkotják, a közöttük lévő pórusokba a penetrációhoz szükséges kritikus peremszög $50,7^\circ$ -ra adódik a „klasszikus” 90° helyett [112 - 116]. Az általam kapott kísérleti adatok a mérés pontosságán belül ezen elmélettel megegyeznek. Az általam fellelt irodalomban az $50,7^\circ$ elméleti kritikus peremszög értéknek eddig nem volt mérési bizonyítéka.



5-10. ábra A peremszög változása a RbCl tartalom függvényében CsCl-RbCl/grafit rendszerben (az ábrán feltüntettem a penetrációval kapcsolatos megfigyeléseket is – lásd 4-3. táblázat)

5.4 Grafit nedvesíthetősége alumínium olvadék által sóolvadék alatt

Ebben a fejezetben több elméleti kérdést kell tisztázni, ahhoz, hogy megértsük és modellezni tudjuk azt, hogyan valósul meg a karbon felület nedvesítése az alumínium olvadék által, ha az Al (és a grafit) NaCl-KCl-K₂TiF₆ olvadékkal van kontaktusban. Mivel az 5.2. alfejezetben bebizonyítottam, hogy a sóolvadék/grafit határfelületen nem alakul ki TiC bevonat, magyarázatomat a következő algortimussal leírható folyamatra alapozom:

1. A sóolvadék fluorid ion tartalmának köszönhetően leoldja az oxidhátyát az Al-olvadék felületéről, ezzel megnyitva a lehetőséget a közvetlen só/Al és a közvetlen Al/C kölcsönhatás előtt.
2. A só/Al határfelületen egy cserereakció játszódik le, aminek következtében fokozatosan növekszik az Al olvadék Ti-tartalma, amely idővel egyenletesen eloszlik az Al olvadékban.
3. Amikor az Al olvadékban a Ti tartalom elér egy (hőmérsékletfüggő) kritikus szintet, a C/Al határfelületen TiC válik ki. Ezen kritikus szint alatt ugyanazon a határfelületen Al₄C₃ fog kiválni.

4. A fémes kötással bíró TiC-t a fémes Al-Ti olvadék tökéletesen nedvesíti, míg a kovalens C (vagy Al_4C_3) felületet ugyanez a fémes olvadék nem nedvesíti. Ezért ahogy a felület fokozatosan egyre nagyobb és nagyobb TiC borítottságra tesz szert, a peremszög fokozatosan csökken a nem nedvesítő (120° körüli) érték felől a tökéletesen nedvesítő ($\Theta=0^\circ$) érték felé.

Ahhoz tehát, hogy a kísérleti megfigyeléseket magyarázni tudjam, e négy lépésből álló algoritmust kell lépésről lépésre modellekkel leírnom. A modellek leírását a következő alfejezetekben mutatom be.

5.4.1 Az alumínium olvadék és a sóolvadék kémiai kölcsönhatása

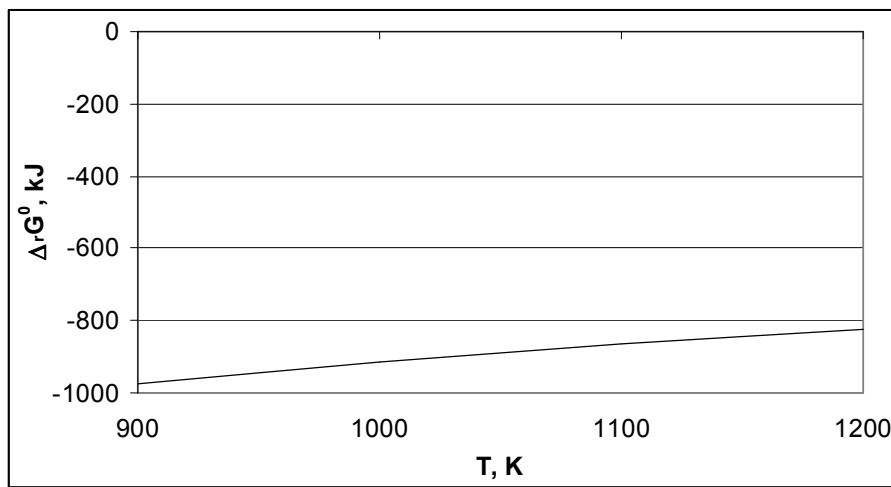
Ha az alkalmazott sóolvadék NaCl és KCl sókon kívül csak K_2TiF_6 -t tartalmaz, akkor feltehetőleg a (3.1.2) cserereakció játszódik le ($3\text{K}_2\text{TiF}_6 + 4\text{Al} = \text{K}_3\text{AlF}_6 + 3\text{KAlF}_4 + 3\text{Ti}$). Az Al-Ti fázisdiagram alapján már igen kis mennyiségű, Al-ban oldott Ti oda vezet, hogy az olvadékból Al_3Ti intermetallikus fázis válik ki. Ezért ezt a kémiai reakciót érdemes a következő formában felírni:



Ezen reakció egyensúlyi számításánál nehézségekbe ütközünk, ugyanis se a Barin kézikönyv, se más termodinamikai kézikönyvek nem tartalmazzák a KAlF_4 vegyület standard Gibbs energiáját. Információnk annyi van erről a vegyületről, hogy 850 K-en szenved disszociációt, aminek során K_3AlF_6 -ra és AlF_3 -ban gazdag KF- AlF_3 olvadékra esik szét [56]. Barin adatai alapján 850 K-en a K_3AlF_6 képződési Gibbs energiája AlF_3 -ból és KF-ből számolva $-126,8 \text{ kJ/mol} = -31,7 \text{ kJ/mol}$ -komponens. A peritektikus disszociációból származó információ alapján a KAlF_4 -re ennek kb. 2/3. része jut, azaz $-21,1 \text{ kJ/mol}$ -komponens, ami a teljes KAlF_4 molekulára $-42,2 \text{ kJ/mol}$ értéket ad. Figyelembe véve a KF és az AlF_3 képződési Gibbs energiát, 850 K-en a KAlF_4 -re: $\Delta G_f = -1812,5 \pm 25 \text{ kJ/mol}$. Tételezzük fel, hogy ennek a vegyületnek nagyságrendileg 5000 K-en válik nullává a stabilitását biztosító, fentebb számolt $-42,2 \text{ kJ/mol}$ érték. Ebből kiindulva az AlF_3 és a KF ismert értékeiből a következő hőmérsékletfüggést kapjuk a 900 – 1200 K intervallumban (T K-ben értendő, G pedig kJ/mol-ban):

$$\Delta G_{f,KAlF_4} \cong -2152,5 + 0,400 \cdot T \pm 25 \quad (5.4.2)$$

Az 5-1. táblázat, Barin adatai és az (5.4.2) egyenlet adatai segítségével kiszámoltam az (5.4.6) reakciót kísérő standard Gibbs energiaváltozást (lásd 5-11. ábra). Mint látjuk, az értékek olyan mértékben negatívak (-900 kJ körüliek), hogy az (5.4.1) reakció egészen biztosan teljesen jobbra tolódik. Ez azt jelenti, hogy gyakorlatilag a teljes, az oxidhártya oldására el nem használt K_2TiF_6 Ti-tartalma az Al-ban fog megjelenni Al_3Ti formában (legalábbis addig, amíg az alumíniumban a titán tartalom 25 mol% alatt van).



5-11. ábra. Az (5.4.6) reakciót ($3K_2TiF_6 + 13Al = K_3AlF_6 + 3KAlF_4 + 3Al_3Ti$) kísérő standard Gibbs energiaváltozás hőmérséklet függése

Tegyük fel, van m_{Al} tömegű Al olvadékunk és m_{s0} tömegű sóolvadékunk, amelyben a kiindulási K_2TiF_6 koncentrációt $C_{K_2TiF_6}$ -tal jelöljük. Ebből $C_{K_2TiF_6,ox}$ elhasználódott arra, hogy feloldja az Al-cseppet fedő oxidhártyát. Az 5-11. ábra adatai alapján tegyük fel, hogy az összes, oxidba le nem kötött K_2TiF_6 Ti-tartalma az Al-ba kerül e csere-reakció következtében. Ekkor az Al-ban oldott (alacsony) Ti-koncentráció a következőképpen számítható (tömegszázalék):

$$C_{Ti(Al)} = \frac{M_{Ti}}{M_{K_2TiF_6}} \cdot (C_{K_2TiF_6} - C_{K_2TiF_6,ox}) \cdot \frac{m_{so}}{m_{Al}} \quad (5.4.3)$$

Az (5.4.3) egyenletből két következtetést lehet levonni:

1. ha $C_{K_2TiF_6} \leq C_{K_2TiF_6,ox}$, akkor az Al-ban egyáltalán nem oldódik Ti,
2. a só/Al tömegarány növelésével fokozatosan növekszik az Al-ban oldott Ti mennyisége.

Behelyettesítve az (5.4.3) egyenletbe az $C_{K_2TiF_6,ox} = k_{F,ox} \cdot \frac{m_{Al}^{2/3}}{m_{so}}$ kifejezést, amely az oxidhártya leoldásához szükséges K_2TiF_6 koncentrációt jelenti, a következő kifejezést kapjuk:

$$C_{Ti(Al)} = \frac{M_{Ti}}{M_{K_2TiF_6}} \cdot \left(C_{K_2TiF_6} \cdot \frac{m_{so}}{m_{Al}} - \frac{k_{F,ox}}{m_{Al}^{1/3}} \right) \quad (5.4.4)$$

ahol, m_{so} , m_{Al} , a só és az alumínium tömege, $k_{F,ox}$ félempirikus konstans, $C_{Ti(Al)}$ az alumíniumban oldott Ti koncentrációja m/m%, M_{Ti} , $M_{K_2TiF_6}$ a Ti és a K_2TiF_6 moláris tömege.

Az (5.4.4) egyenlet a következőképpen módosítható móltörtre:

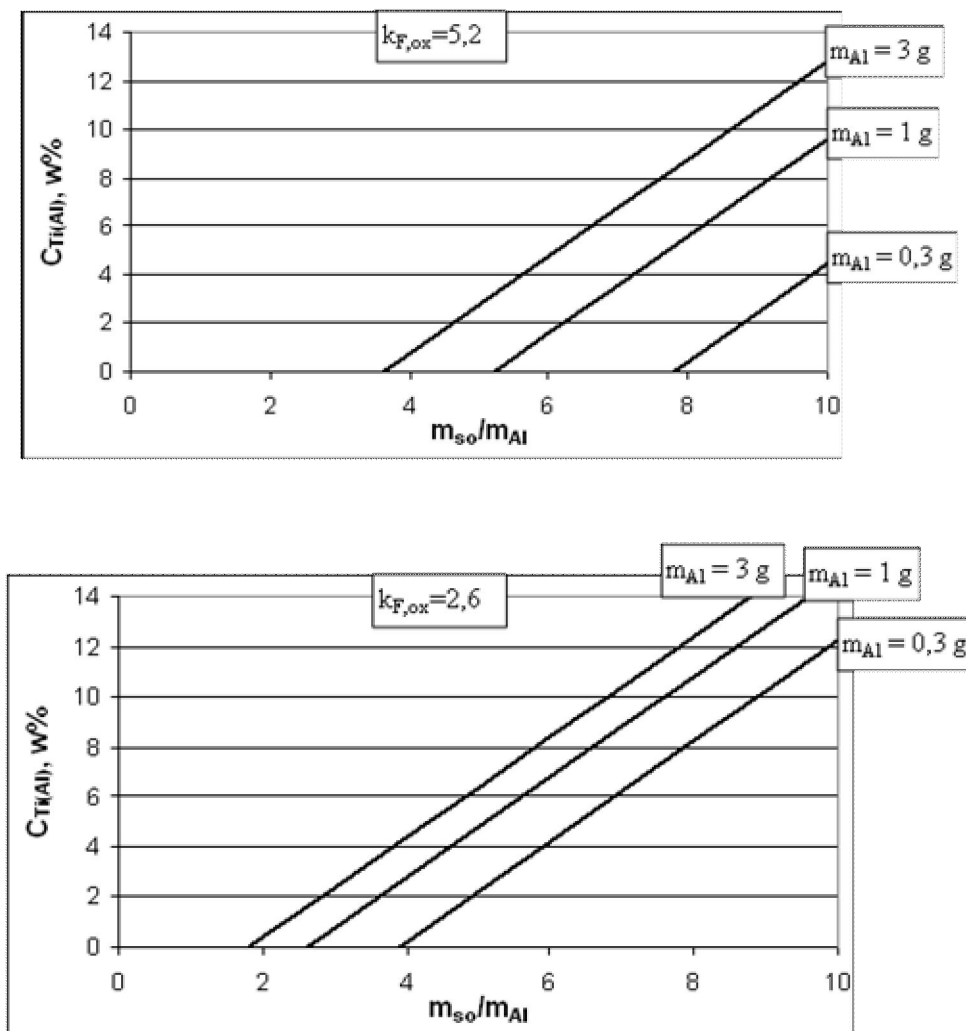
$$x_{Ti(Al)} = \frac{M_{Al}}{100 \cdot M_{K_2TiF_6}} \cdot \left(C_{K_2TiF_6} \cdot \frac{m_{so}}{m_{Al}} - \frac{k_{F,ox}}{m_{Al}^{1/3}} \right) \quad (5.4.5)$$

Az (5.4.4) egyenletből az következik, hogy azonos só/Al tömegarány esetén az Al-ban oldott Ti mennyisége fokozatosan csökken, ha az Al-csepp tömege csökken. Ez azért van, mert az Al-csepp tömegcsökkenésével nő annak fajlagos felülete, és így arányaiban egyre több oxid jut ugyanannyi sóra.

Az 5-12. ábrán az (5.4.4) képlet segítségével kapott számítási eredményeket mutatok be. A számításhoz használt értékek: $M_{Ti}/M_{K_2TiF_6} = 0,0479/0,240 = 0,20$, $k_{F,ox} = 5,2$ és 2,6-nek veszem. Az Al-csepp tömegét 0,3 és 3 g között változtatom, a kiindulási K_2TiF_6 koncentrációt 10 m/m%-nak veszem, míg a só/Al tömegarányt 0 és 10 között változtatom. Összehasonlítva az 5-12. ábrát a 4-22. ábrával, láthatjuk, hogy a két ábra jellegében azonos. Ez azt jelenti, hogy a 4-22. ábrát jellegét tekintve megmagyaráztam az itt közölt modellel, azaz az (5.4.4) egyenlettel. A 4-22. ábra pontjainak segítségével elvileg az (5.4.4) egyenletben szereplő $k_{F,ox}$ paraméter értéke meghatározható.

Mint a 4-22. ábrából következtethető, hogy $k_{F,ox}$ értéke erősen csökken a hőmérséklet növelésével, ami feltehetőleg azért van, mert T növelésével nő az oxid oldhatósága a

fluoridban. Ezzel összhangban van az 5-12. elméleti ábra, ami mutatja, hogy a $k_{F,ox}$ paraméter csökkenése a görbék balra tolódását okozza, ami egyenértékű azzal, hogy azonos só/Al tömegarányhoz nagyobb Al-ban oldott Ti-koncentráció tartozik.



5-12. ábra. Az Al-ban oldott Ti koncentrációjának számítása az (5.4.4) képlettel (paraméterek: $M_{Ti}/M_{K_2TiF_6} = 0,0479/0,240 = 0,20$, $C_{K_2TiF_6} = 10\text{ m/m}\%$, a $k_{F,ox}$ és m_{Al} értékei a diagramokon)

5.4.2 Az Al-Ti olvadék kémiai kölcsönhatása a grafittal

Induljunk ki abból, hogy az Al olvadékban valamennyi Ti feloldódott az 5-12. ábrának és az (5.4.4 – 5.4.5) egyenleteknek megfelelően. Vizsgáljuk meg, hogy mi a feltétele annak, hogy ezen Al-Ti olvadék és C kölcsönhatásából TiC vegyület keletkezzen.

Amíg nincs oldott Ti az Al-ban, a következő heterogén kémiai reakció játszódik le az Al olvadék és a karbon között (1 mól karbonra felírva):



Amikor az Al olvadékban oldott Ti is megjelenik, megjelenik a következő reakció esélye is (szintén 1 mól karbonra felírva):



Az (5.4.7) egyenletben szereplő (Ti) Al-olvadékban van oldva, ráadásul híg oldatban. Mint fent tisztáztuk, az Al-olvadékban oldott Ti már nagyon kis koncentráció mellett szilárd Al_3Ti kiváláshoz vezet az olvadékban. Ezért jobb közelítést kapunk, ha az (5.4.7) egyenlet helyett a következő reakcióegyenletet használjuk:



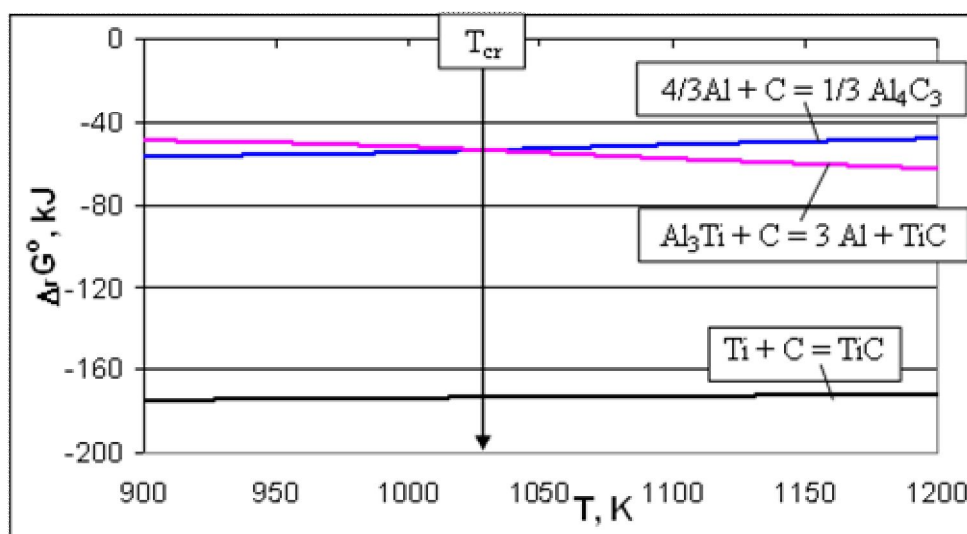
Az (5.4.6-5.4.8) reakciókat kísérő standard Gibbs energiák értékeit az 5.13. ábrán mutatom be. Láthatjuk, hogy az (5.4.7) reakció szerint lényegesen valószínűbb a TiC keletkezése, mint az Al_4C_3 keletkezése. Ez azonban csak akkor igaz, ha egységnyi aktivitású Al-ot hasonlítok össze egységnyi aktivitású Ti-nal. A mi esetünkben azonban ez messze van a valóságtól, hiszen az Al-ban csak kevés Ti oldódik fel. Ezért a TiC keletkezésének a lehetőségét az én esetemben valójában az (5.4.8) reakció adja meg. Mint az 5.13 ábráról következik, az (5.4.6) és az (5.4.8) reakciókat kísérő standard Gibbs energia görbék $1025 \pm 25 \text{ K}$ (kb. 750°C) környékén metszik egymást. Ebből a következő konklúzió vonható le:

1. 750°C alatt az Al-Ti tartalmú olvadékból annak Ti-tartalmától függetlenül (legalábbis 25 mol% Ti tartalom alatt) Al_4C_3 válik ki a grafit felületén,
2. 750°C felett az Al-Ti tartalmú olvadékból TiC fog keletkezni akkor, ha az olvadékban elegendő Ti van oldva ahhoz, hogy az Al_3Ti intermetallid kiválása lehetővé váljon.

Az 5-13. ábrán bemutatott kritikus hőmérséklet valójában a következő reakciót kísérő standard Gibbs energia változás nulla pontjához tartozik:



Az (5.4.9) reakcióegyenlet az (5.4.6) és (5.4.8) reakcióegyenletek különbségeként adódik.



5-13. ábra. Az (5.4.6-5.4.8) reakciók standard Gibbs energiaváltozásainak hőmérséklet függése

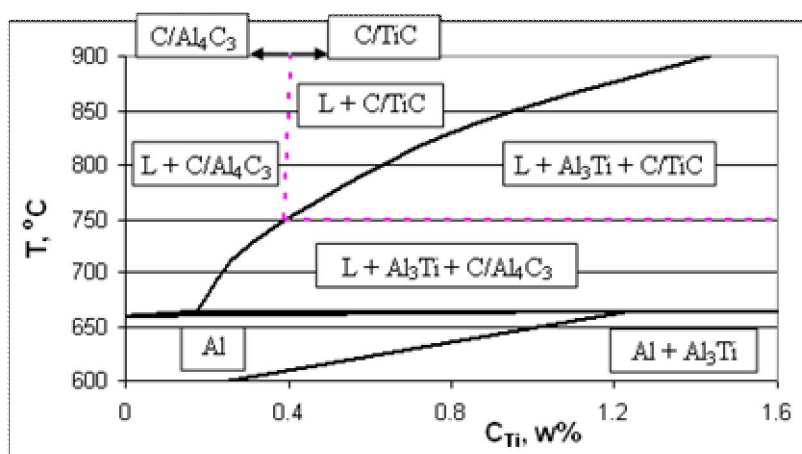
A fenti termodinamikai elemzés természetesen erősen közelítő jellegű. Nem veszem figyelembe sem a ternér Al-Ti-C olvadékban oldott komponensek aktivitási tényezőit, sem azt, hogy nem csak sztöchiometrikus TiC, hanem nem-sztöchiometrikus TiC_x is keletkezhet. A ternér Al-Ti-C fázisdiagram Al-sarkában ettől függetlenül lehet értelmezni egy non-variáns (nulla szabadságfokú) egyensúlyt, aminek az (5.4.9) egyenlet az egyszerűsített felírása. Ezen non-variáns egyensúly egyensúlyi hőmérsékletét többen vizsgálták az irodalomban (lásd 5.3 táblázat). Mint ahogy az 5.3. táblázatból látjuk, az összes szerző által megadott intervallum 693°C és 900°C közé esik. A legmeggyőzőbb talán L. Svendsen [119] analízise, amiben $775 \pm 22^\circ\text{C}$ tartományba teszi ezt az egyensúlyi hőmérsékletet. Ez az érték jó egyezést mutat az általam, Barin adataival, a fenti egyszerűsített modellel kiszámolt értékre ($750 \pm 25^\circ\text{C}$).

Ez az érték összhangban van azzal a kísérleti megfigyeléssel is (lásd 4-21. ábra), mely szerint a tökéletes nedvesítéshez szükséges só/Al arány erősen változik a $700 - 800^\circ\text{C}$ tartományban, de alig változik a $800 - 900^\circ\text{C}$ tartományban, azaz valamilyen minőségi változás történik a $700^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ közötti hőmérséklet tartományban.

5.3. táblázat. Az (5.4.9) egyenlet szerinti reakció egyensúlyi hőmérséklete

Szerző	Módszer	$T_{cr}, ^\circ C$ (az 5.13. ábrán jelölt T_{cr} értéke)
A. Jarfors [118]	Kísérlet	< 1100
L. Svendsen[119]	Kísérlet + elmélet	754 ... 797
J. C. Viala [120]	Kísérlet	< 1000
N. Frage [121]	Elmélet	693
A. E. W. Jarfors [122]	Kísérlet	< 1100
A. R. Kennedy [123]	Kísérlet	800 ... 900

Ezen alfejezet lezárásaként bemutatom az 5-14. ábrát, amelyen az irodalomban ismert Al-Ti fázisdiagram Al-sarka látható [124]. Szaggatott vonalakkal bejelöltem azokat az egyensúlyi vonalakat, amelyek akkor válnak fontossá, ha az Al-Ti olvadék karbon fázissal kerül kapcsolatba. Mint látjuk, 750°C hőmérséklet és 0,4 m/m% Ti-tartalom felett valósulhatnak meg azok a körülmények, amelyek biztosítják, hogy az Al-Ti rendszerből C felületén TiC váljon ki.



5-14. ábra. Az Al-Ti fázisdiagram Al-sarka karbon fázissal, feltüntetve a C/Al_4C_3 és a C/TiC tartományokat

5.4.3 A tökéletes nedvesítés feltétele

A Young egyenlet (2.2.1.) és az adhéziós energia definíció egyenlete (2.2.2.) ismeretében a peremszögre a következő kifejezést kapjuk:

$$\cos \theta = \frac{(W_{sz/l} - \sigma_{l/g}) - (W_{sz/só} - \sigma_{só/g})}{\sigma_{l/só}} \quad (5.4.10)$$

A sóolvadék alatt a szilárd felület fémolvadék általi tökéletes nedvesítésének feltétele, hogy $\cos \theta \geq 1$ teljesüljön. Ezt az egyenlőtlenséget az (5.4.10) egyenletbe helyettesítjük, akkor a tökéletes nedvesítést biztosító kritikus $W_{sz/l}$ -re a következő összefüggést kapjuk:

$$W_{sz/l} \geq \sigma_{l/só} + \sigma_{l/g} + W_{sz/só} - \sigma_{só/g} \quad (5.4.11)$$

Másfelől az adhéziós energát a sz/l rendszerben modellezhetjük a heterogén szilárd/folyadék határfelület mentén az adhéziós energiák lineáris kombinációjaként. Ha a grafit felületét részben TiC fedi (β_{TiC}), az átlagos adhéziós energia a következő képen számolható:

$$W_{sz/l} = W_{C/l} + \beta_{TiC} \cdot (W_{TiC/l} - W_{C/l}) \quad (5.4.12)$$

Ahol, $W_{C/l}$ és $W_{TiC/l}$ a grafit/fémolvadék és TiC/fémolvadék rendszerben érvényes adhéziós energia. Az (5.4.12) egyenlet szerint, ha $\beta_{TiC} = 0$, akkor $W_{sz/l} = W_{C/l}$, illetve, ha $\beta_{TiC} = 1$, akkor $W_{sz/l} = W_{TiC/l}$. Ha az (5.4.12) egyenletet az (5.4.11) összefüggésbe helyettesítjük, kifejezhetjük azt a kritikus $\beta_{TiC, cr}$ értéket, amelynél a fémolvadék a grafit felületét $\theta = 0^\circ$ peremszöggel fogja nedvesíteni.

$$\beta_{TiC, cr} = \frac{\sigma_{l/só} + \sigma_{l/g} + W_{sz/só} - \sigma_{só/g} - W_{C/l}}{W_{TiC/l} - W_{C/l}} \quad (5.4.13)$$

Az alumínium olvadék a grafit felületét sóolvadék alatt akkor fogja tökéletesen nedvesíteni, ha $\beta_{TiC} \geq \beta_{TiC, cr}$. Most a (5.4.13) egyenletet felhasználva meghatározom a $\beta_{TiC, cr}$ értékét. Az analízishez feltételezem, hogy a $3 K_2TiF_6 + 13 Al = K_3AlF_6 + 3 KAlF_4 + 3 Al_3Ti$ egyenlet szerinti reakció jobbra tolódik, és elegendő Ti lesz oldva az alumínium olvadékban, hogy

valamennyi TiC keletkezzék a határfelületen (5-14. ábrának megfelelően). A $\beta_{\text{TiC, cr}}$ értékének meghatározásánál az $l = \text{Al-Ti}$ ötvözet, $só = (\text{NaCl-KCl})\text{-KAlF}_4\text{-K}_3\text{AlF}_6$ olvadék. A számítást 800°C hőmérsékletre végeztem.

A tiszta sóolvadékok felületi feszültség értékeit az 5-4. táblázatban foglaltam össze. Látható, hogy a $(\text{NaCl-KCl})\text{-KAlF}_4\text{-K}_3\text{AlF}_6$ olvadékban a kálium-sók felületaktív komponensek. A becsült felületi feszültség $\sigma_{s\acute{o}/g} = 90 \pm 5 \text{ mJ/m}^2$

5-4. táblázat Tiszta fém- és sóolvadékok felületi feszültsége ($\sigma = a + b \cdot t + c \cdot t^2$)

Tiszta komponens	a	b	c	$\sigma, \text{mJ/m}^2$ 800°C hőmérsékleten	Szerző
Al	1175	-0,19	-	1023	[32, 130-133]
Ti	1964	-0,25	-	1764	[125]
NaCl	171,5	-0,0719	-	114,0	[134]
KCl	160,4	-0,077	-	98,8	[134]
NaF	267,2	-0,082	-	201,6	[134]
KF	176,2	-0,0108	$-0,333 \cdot 10^{-4}$	146,2	[134]
Na_3AlF_6	262,0	-0,128	-	159,6	[134]
K_3AlF_6	173	-0,059	-	126	Becsült érték*
NaAlF_4	210	-0,1	-	130	[56]
KAlF_4	139	-0,07	-	83	Becsült érték*

* A Na-sókból becsült érték.

A Na_3AlF_6 peremszöge grafiton 140° [56]. Ezt az értéket, valamint az 5-4. táblázatban szereplő felületi feszültség értéket felhasználva, a Young egyenlet (2.2.1) alapján a szilárd/folyadék határfelületi energia értéke: 272 mJ/m^2 (a szilárd/gáz határfelületi energiát az 5-2. táblázat alapján 150 mJ/m^2 -nek vettem). A NaCl peremszöge 113°C , ez alapján a szilárd/folyadék határfelületi energia értéke 195 mJ/m^2 . Tehát a Na_3AlF_6 és a NaCl közül a NaCl a határfelület aktív komponens grafiton. Ugyan nincs adatunk arra, hogy a K_3AlF_6 hogyan nedvesíti a grafitot, de a fentiek alapján feltételezhetjük, hogy a K_3AlF_6 és a KCl közül a KCl lesz a felületaktív komponens. Ezért saját méréseink alapján a KCl/grafit rendszerben meghatározott értéket fogadom el: $W_{sz/s\acute{o}} = 120 \pm 5 \text{ mJ/m}^2$.

Az 5-4. táblázat alapján megállapítható, hogy a Ti az alumínium olvadékban nem felületaktív komponens, tehát a $\sigma_{l/g} = 1023 \text{ mJ/m}^2$. Ez az érték megfelel az oxidhártya mentes alumíniumak [32, 125 131-133].

A (NaCl-KCl)/Al rendszer határfelületi energiájára a következő egyenlet ismert [135].

$$W_{C/M} \cong \frac{3}{4 \cdot f \cdot (V_M \cdot V_C \cdot N_{Av})^{1/3}} \cdot \frac{\alpha_M \cdot \alpha_C}{(R_M + R_C)^6} \cdot \frac{I_M \cdot I_C}{I_M + I_C} \pm 20\% \quad (5.4.14)$$

Ahol, $f = 1,0$ geometriai faktor [125], V_i – az i komponens moláris térfogata (m^3/mol), N_{Av} – Avogadro szám ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$), α_i – a gáz halmazállapotú i atom polarizálhatósága (m^3), R_i – az i atom atomsugara (m), I_i – i komponens első ionizációs energiája (J/mol). A fizikai konstansok karbonra: $V_C = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ [97], $R_C = 1,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ [97], $I_C = 1,08 \cdot 10^6 \text{ J/mol}$ [97], $\alpha_C = 1,76 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ [136]. Az Al fizikai konstansai (és a Ti fizikai konstansai): $V_M = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ (} 1,2 \cdot 10^{-5} \text{) m}^3/\text{mol}$ [87], $R_M = 1,43 \cdot 10^{-10} \text{ (} 1,45 \cdot 10^{-10} \text{) m}$ [97], $I_M = 5,77 \cdot 10^5 \text{ (} 6,58 \cdot 10^5 \text{) J/mol}$ [97], $\alpha_M = 6,8 \cdot 10^{-30} \text{ (} 14,6 \cdot 10^{-30} \text{) m}^3$ [136]. Ezeket az értékeket az (5.4.14) egyenletbe helyettesítve: $W_{C/Al} = 78 \pm 15 \text{ mJ/m}^2$, $W_{C/Ti} = 170 \pm 34 \text{ mJ/m}^2$. A Young-Dupré egyenletet (5.3.2) és a 5-4 táblázat adatait felhasználva a peremszög értékek meghatározhatóak: $\Theta_{Al/C} = 157^\circ$ és $\Theta_{Ti/C} = 154^\circ$. Ezek a számított peremszög értékek jó egyezést mutatnak a nem-reaktív kovalens szubsztrát/fémolvadék rendszer adatbankjaival [20, 137, 138].

Az adhéziós energia ismeretében a szilárd/folyadék határfelületi energia kiszámítható (felhasználva az 5-4. táblázat adatait, és $\sigma_{C/g} = 150 \text{ mJ/m}^2$), az Al/C esetében ez az érték 1095 mJ/m^2 , Ti/C határfelületen pedig 1744 mJ/m^2 lesz. Az Al-Ti ötvözetben ezek alapján megállapítható, hogy a Ti nem felületaktív komponens a C/l határfelületen (feltéve, hogy nincs kémiai reakció). Így a következő értéket fogadom el: $W_{C/Al} = 78 \pm 15 \text{ mJ/m}^2$.

A következőkben a határfelületi energiákat fogom megbecsülni Al/TiC és Ti/TiC rendszerekre az alábbi összefüggést használhatjuk [110]:

$$\sigma_{TiC/M} \cong \frac{0.195 \cdot f_{b,M}^{1/3} \cdot (\Delta_m H_{Ti} + \Delta_m H_C) + 0.216 \cdot (\Omega_{M-Ti} + \Omega_{M-C} - \Delta_f H_{TiC}^o) + 4.16 \cdot T}{(V_{TiC} \cdot V_M \cdot N_{Av})^{1/3}} \quad (5.4.15)$$

Ahol $f_{b,M}$ az M fém térkitöltési tényezője, $\Delta_m H_i$ –i komponens olvadását kísérő entalpia (J/mol), $\Omega_{i,j}$ – kölcsönhatási energia i és j komponens között az olvadt fémötvözetben (J/mol). Az egyes paraméterekhez tartozó értékek: $\Delta_m H_{Ti} = 2,09 \cdot 10^4$ J/mol [97], $\Delta_m H_C = 1,05 \cdot 10^5$ J/mol [97], $\Delta_f H_{TiC}^o = -1,72 \cdot 10^5$ J/mol [96], $V_{TiC} = 1,4 \cdot 10^{-5}$ m³/mol [126]. A paraméterek értékei M = Al esetén: $f_b = 0,74$, $V_{Al} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ m³/mol [87], $\Omega_{Al-Ti} = -6,6 \cdot 10^4$ J/mol, $\Omega_{Al-C} = -1,6 \cdot 10^4$ J/mol [121]. Ekkor az (5.4.15) egyenlettel számítva a TiC/Al határfelületi energia: $\sigma_{TiC/Al} = 1020 \pm 200$ mJ/m². A paraméterek értékei M = Ti: $f_b = 0,74$, $V_{Ti} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ m³/mol [87], $\Omega_{Ti-Ti} = 0$ (definíció szerint), $\Omega_{Ti-C} = -1,8 \cdot 10^5$ J/mol [139]. Ekkor az (5.4.15) egyenlettel számítva a TiC/Ti határfelületi energia: $\sigma_{TiC/Ti} = 534 \pm 110$ mJ/m².

Mivel $\sigma_{TiC/Ti} < \sigma_{TiC/Al}$, Ti felületaktív komponens az Al-Ti/TiC határfelületen. Mindamelllett, a Ti nem képes jelentősen csökkenteni a határfelületi energiát az Al-Ti/TiC határfelületen, az alacsony oldhatóságának köszönhetően (lásd 5-14. ábra). Így a TiC/l határfelületei energia értéke: $\sigma_{TiC/l} = 1000 \pm 210$ mJ/m².

A TiC/l határfelületen érvényes adhéziós energia értékét a $W_{TiC/l} = \sigma_{TiC/g} + \sigma_{l/g} - \sigma_{TiC/l}$ egyenlet alapján határozhatjuk meg. A TiC határfelületi energiája [110]: $\sigma_{TiC/g} = 2250 \pm 250$ mJ/m². Az fém olvadék felületi feszültsége az 5-4. táblázatból $\sigma_{l/g} = 1023 \pm 30$ mJ/m², és a $\sigma_{TiC/l} = 1000 \pm 210$ mJ/m² alapján a TiC/l határfelületen érvényes adhéziós energia: $W_{TiC/l} = 2273 \pm 490$ mJ/m².

A fentebbi eredményeket felhasználva a grafit felületen a tökéletes nedvesítés eléréséhez szükséges kritikus TiC borítottság a (5.4.13) egyenlet alapján $\beta_{TiC,cr} = 0.72 \pm 0.25$.

Az elméletileg levezetett érték megfelel az irodalomban található kísérleti megfigyeléseknek [77].

5.4.4 Az anyagmérleg

A Ti anyagmérleget a következő egyenlet segítségével írhatjuk fel:

$$m_{Ti}^{in} = m_{Ti}^{Al} + m_{Ti}^{TiC} + m_{Ti}^{ox} + m_{Ti}^{veszt} \quad (5.4.16)$$

Ahol a Ti tömege kg-ban értendő, az egyes tagok jelentése:

m_{Ti}^{in} : Ti tömege, melyet a sóolvadékba a K_2TiF_6 segítségével viszünk be

m_{Ti}^{Al} : Az alumínium olvadékban feloldódott titán tömege

m_{Ti}^{TiC} : az Al-Ti/C határfelületen TiC képződésére használandó Ti tömege

m_{Ti}^{ox} : az oxidhártya elbontásához szükséges K_2TiF_6 mennyiség Ti-tartalma

m_{Ti}^{veszt} : a K_2TiF_6 párolgása ill. oxidációja okozta Ti veszteség.

A következőkben modellezem az anyagmérlegben szereplő egyes tagokat. Tegyük fel, hogy a só kezdeti tömege $m_{s\acute{o}}$ (kg), az alumínium olvadék kezdeti tömege m_{Al} (kg), a karbon felülete A_c (m^2). A cél az, hogy a teljes karbon felületet alumínium olvadékkal fedjük be. A modell célja, meghatározni a tökéletes nedvesítés feltételét.

Tegyük fel, hogy a sóolvadék kezdeti K_2TiF_6 koncentrációja $C_{K_2TiF_6}$ (m/m%). Ekkor a K_2TiF_6 -tal a sóolvadékba vitt Ti tömege a következő összefüggéssel számolható:

$$m_{Ti}^{in} = 2,0 \cdot 10^{-3} \cdot m_{s\acute{o}} \cdot C_{K_2TiF_6} \quad (5.4.17)$$

A $2,0 \cdot 10^{-3}$ koefficiens a Ti és a K_2TiF_6 moláris tömegének hányadosa osztva 100-zal.

Az 5-14. ábra szerint kb. 0,42 m/m % Ti-t kell tartalmaznia az alumínium olvadéknak, hogy az Al-Ti/C határfelületen TiC réteg keletkezzen. Az alumínium olvadékban oldott titán tömegét a következő összefüggés adja:

$$m_{Ti}^{Al} \geq 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot m_{Al} \quad (5.4.18)$$

Ha az alumíniumban Al_3Ti fázis keletkezik, akkor az (5.4.18) egyenlettel megadott titán tömegénél több szükséges.

Tételezzük fel, hogy a TiC réteg vastagsága $\delta_{TiC,cr} = 10 \text{ nm} = 10^{-8} \text{ m}$, és ez az a minimális rétegvastagság ami ahhoz szükséges, hogy az Al-Ti olvadék a karbon felületét tökéletesen nedvesítse. Ekkor a minimálisan szükséges TiC térfogatot a $V_{TiC} = A_c \cdot \delta_{TiC,cr} \cdot \rho_{TiC,cr}$ összefüggéssel számíthatjuk. Ezt az értéket, ha megszorozzuk a TiC sűrűségével (4280 kg/m^3 [126]) valamint a Ti és a TiC moláris tömegének hányadosával (0,8), a következő kifejezést kapjuk:

$$m_{Ti}^{TiC} \geq 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot A_C \quad (5.4.19)$$

Az (5.4.19) megadja a minimálisan szükséges Ti mennyiségét, amely a TiC képződéséhez szükséges. Az (5.4.19) egyenlet magában foglalja, hogy $\beta_{TiC, cr} = 0,72$ és $\delta_{TiC, cr} = 10^{-8}$ m, illetve, hogy a karbon fedettsége nagyobb mint a kritikus érték.

Tekintsünk egy Al darabot, melynek a befoglaló méretei: a, a, b és b = 3a. Az alumínium sűrűségének ismeretében (2700kg/m³ [97]) az alumínium felülete kiszámítható: $A_{Al} = 0,035 \cdot m_{Al}^{2/3}$. Az alumínium felületét δ_{ox} vastagságú oxidhártlya fedi, akkor a teljes Al₂O₃ tömege, az oxid sűrűségének ismeretében (3900 kg/m³ [117]) kiszámítható: $m_{ox} = 137 \cdot \delta_{ox} \cdot m_{Al}^{2/3}$. Kísérleti adatok [54] bizonyítják, hogy az Al₂O₃ a NaCl-KClolvadékban nem oldódik, viszont az olvadék fluorid tartalmának növekedésével oldhatósága növekszik. Tételezzük fel, hogy az Al₂O₃ oldhatósága arányos az sóolvadék K₂TiF₆ tartalmával: $C_{sol} = 0,01 \cdot C^* \cdot C_{K_2TiF_6}$ (a C* az alumínium-oxid oldhatósága a tiszta K₂TiF₆-ban). A sóolvadékban az Al₂O₃ oldhatósága $C_{sol} \equiv 100 \cdot m_{ox} / m_{s\acute{o}}$, innen a sóolvadékban oldott oxid tömege: $m_{s\acute{o}}^{ox} = 100 \cdot m_{ox} / C_{sol}$. Ebbe a kifejezésbe behelyettesítve a fenti m_{ox} és C_{sol} egyenleteket, megkapjuk az oxidréteg oldásához szükséges só tömeget. Innen a sóolvadékban lévő Ti tömegét számíthatjuk ki: $m_{Ti}^{ox} = 2740 \cdot \frac{\delta_{ox}}{C^*} \cdot m_{Al}^{2/3}$, melyet összevonások után a következő alakban írhatunk fel:

$$m_{Ti}^{ox} \cong k_{ox} \cdot m_{Al}^{2/3} \quad (5.4.20)$$

Az oxidréteg vastagsága nagyságrendileg $\delta_{ox} = 10$ nm. A C* értéke függ a hőmérséklettől, első közelítésben $C^* = 0,1$ m/m%. Ezeket az értékeket behelyettesítve:

$$k_{ox} \equiv 2740 \cdot \frac{\delta_{ox}}{C^*} \cong 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^{1/3} \quad (5.4.21)$$

A Ti veszteség főleg a K₂TiF₆ disszociációjából és oxidációjából származik. Adott körülmények között a párolgásból származó Ti veszteség arányos a sóolvadék K₂TiF₆ koncentrációjával:

$$m_{Ti}^{veszt} = k_{veszt} \cdot C_{K_2TiF_6} \quad (5.4.22)$$

A k_{veszt} félempírikus konstans függ a hőmérséklettől, az időtől és egyéb kísérleti paramétereiktől.

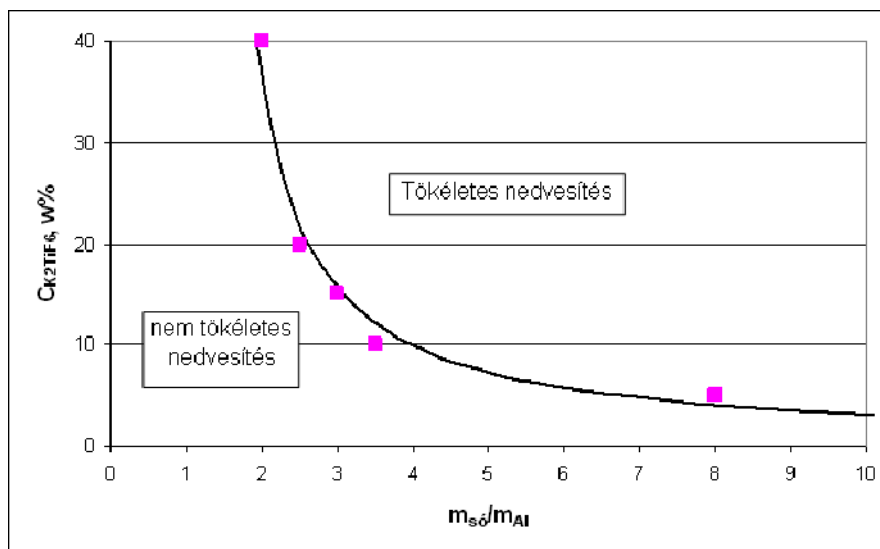
Ezek után, az (5.4.17 - 5.4.22) egyenleteket az (5.4.16) egyenletbe helyettesítjük, a következő összefüggést kapjuk:

$$2,0 \cdot 10^{-3} \cdot m_{s\acute{o}} \cdot C_{K_2TiF_6} \geq 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot m_{Al} + 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot A_C + k_{ox} \cdot m_{Al}^{2/3} + k_{veszt} \cdot C_{K_2TiF_6} \quad (5.4.23)$$

Az (5.4.23) egyenletből a tökéletes nedvesítés eléréséhez szükséges só/Al tömegarányra a következő egyenlőtlenséget kapjuk.

$$\frac{m_{s\acute{o}}}{m_{Al}} \geq \frac{1}{C_{K_2TiF_6}} \cdot \left(2,1 + 500 \cdot \frac{k_{ox}}{m_{Al}^{1/3}} + 0,0125 \cdot \frac{A_C}{m_{Al}} \right) + \frac{500 \cdot k_{veszt}}{m_{Al}} \quad (5.4.24)$$

Az (5.4.24)-ben két félempírikus tag található, k_{ox} és k_{veszt} . Ezek meghatározásához a kísérleti eredményekkel kell az egyenletet összevetni (lásd 5-15 ábra).



5-15. ábra A tökéletes nedvesítés feltétele az (5.4.24) egyenlettel számítva. A pontok a 4-26 ábráról származó mérési pontok.

A félempirikus konstansok értéke az 5-15. ábra alapján: $k_{ox} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^{1/3}$, $k_{veszt} = 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ kg}$ (ezek az értékek a C/Al/(NaCl-KCl)- K_2TiF_6 rendszerben 800°C -on esetén érvényesek). Látható, hogy a félempirikus konstans k_{ox} értéke az elméleti értékkel összehasonlítva mintegy 22 %-al nagyobb, azaz a nagyságrendjét jól sikerült behatáolnom. Ez az eredmény megerősíti az (5.4.24) helyességét.

6 Tézisek

1. DSC mérésekkel és az irodalmi adatok analízisével előállítottam a szilárd és folyékony K_2TiF_6 standard termodinamikai függvényeit a Barin-féle termodinamikai táblázatokkal kompatibilis módon:

240.06		POTASSIUM HEXAFLUORITE								K ₂ TiF ₆
Phase	T	C _p	S	(H ₂₉₈ -G)/T	H	H-H ₂₉₈	G	ΔH _f	ΔG _f	log K _f
	K	J/molK	J/molK	J/molK	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	
Delta	298.15	145.0	338.5	338.5	-2937.8	0.0	-3038.7	-2937.8	-2809.6	492.2
	300	145.1	339.5	338.5	-2937.5	0.3	-3039.4	-2937.8	-2808.8	489.0
	400	146.2	381.5	344.2	-2922.9	14.9	-3075.5	-2946.4	-2764.3	361.0
	500	147.0	414.1	355.1	-2908.3	29.5	-3115.3	-2950.8	-2718.3	284.0
	600	161.5	441.9	367.3	-2893.0	44.8	-3158.2	-2954.8	-2671.4	232.6
	653	179.5	456.3	373.9	-2884.0	53.8	-3182.0	-2956.2	-2646.0	211.6
Gamma			26.8		17.5					
	653	226.2	483.1	373.9	-2866.5	71.3	-3182.0	-2938.7	-2646.0	211.6
	700	214.9	498.3	381.8	-2856.2	81.6	-3205.0	-2937.5	-2625.3	195.9
	800	267.6	529.1	398.2	-2833.1	104.7	-3256.4	-2934.2	-2580.9	168.5
	833	314.0	540.8	403.6	-2823.5	114.3	-3274.0	-2931.2	-2566.1	160.9
Beta			4.9		4.1					
	833	248.0	545.7	403.6	-2819.5	118.3	-3274.0	-2927.1	-2566.1	160.9
	900	248.0	564.9	415.0	-2802.9	134.9	-3311.3	-2924.0	-2537.5	147.3
	1000	248.0	591.0	431.3	-2778.1	159.7	-3369.1	-2919.4	-2494.8	130.3
	1100	248.0	614.7	446.9	-2753.3	184.5	-3429.4	-3073.1	-2443.4	116.0
	1172	248.0	630.4	457.7	-2735.4	202.4	-3474.2	-3072.7	-2402.2	107.1
Liquid			17.9		21.0					
	1172	298.0	648.3	457.7	-2714.4	223.4	-3474.2	-3051.7	-2402.2	107.1
	1200	298.0	655.3	462.2	-2706.1	231.7	-3492.5	-3048.6	-2386.9	103.9
	1300	298.0	679.2	478.0	-2676.3	261.5	-3559.2	-3037.2	-2332.2	93.7
	1400	298.0	701.3	493.2	-2646.5	291.3	-3628.3	-3025.9	-2278.4	85.0
	1500	298.0	721.8	507.7	-2616.7	321.1	-3699.4	-3014.7	-2225.4	77.5

A táblázat adatai összhangban vannak a $K_2TiF_6 + 2H_2O(g) = TiO_2 + 2KF + 4HF(g)$ és a $3K_2TiF_6 + 13Al + 6KF = 3TiAl_3 + 4K_3AlF_6$ kémiai reakciókkal kapcsolatos irodalmi kísérleti megfigyelésekkel, amelyeket e táblázat összeállításához nem használtam fel. Ez az egyezés validálja a táblázat adatait. Ezekből az értékekből az is következik, hogy a NaCl-KCl- K_2TiF_6 /C rendszer termodinamikailag stabil, kémiai reakció lejátszódása a rendszerben nem várható.

2. Nyugvócsepp módszerrel vizsgáltam grafit illetve szénüveg nedvesíthetőségét tiszta alkálifém-kloridokkal. Meghatároztam ezen sók olvadásponton érvényes peremszög értékeit, valamint a peremszög értékek változását a hőmérséklet és hőtartási idő függvényében.

2.a. Az általam lemerített peremszög értékek grafiton, a sók olvadás pontján: NaCl 113°; KCl 82°; RbCl 58°; CsCl 31°. A NaCl, KCl, RbCl peremszög

értékekkel az irodalomban található adatokat pontosítottam. A CsCl peremszög értékét az általam fellelt irodalomban nem írták le korábban.

2.b. Meghatároztam a tiszta alkálifém-kloridok peremszög értékét két különböző porozitású grafiton. Az egyik grafit nyitott porozitása 16 V/V%, a másiké 9 V/V% volt. Az eredmények alapján megállapítom, hogy alkálifém-kloridok esetén a peremszög értékének változása a porozitás függvényében elhanyagolható. A két különböző porozitású grafiton mért értékek a mérési pontosságon belül esnek.

2.c. A peremszög hőmérsékletfüggését KCl esetén vizsgáltam annak olvadáspontjától (780°C-tól) 860°C-ig. Ebben a hőmérséklet tartományban a csepp térfogata változatlan, a peremszög 78°-ról 75°-ra változott, azaz 4%-os növekedés tapasztalható a Young-Dupré egyenletben szereplő $(1 + \cos\Theta)$ kifejezésben. Irodalmi adatokból ismert, hogy a felületi feszültség értéke az adott hőmérséklet tartományban hozzávetőleg 5%-ot csökken. Mindebből az következik, hogy a kísérleti adatok pontosságán belül az adhéziós energia ($W \equiv \sigma \cdot (1 + \cos\Theta)$) értéke független a hőmérséklettől nem-reaktív fém-halogenid/C rendszer esetén.

2.d. A grafit/sóolvadék rendszerek adhéziós energiája és a só alkotó ionok ionrádiuszai közötti kapcsolatra új és hiánypótló félempirikus egyenletet vezettem le:

$$W \cong k \cdot \frac{R_M^2}{R_X}$$

ahol, W : grafit/MX adhéziós energiája, mJ/m^2 , k : félempirikus konstans, R_M : kation rádiusz, pm, R_X : anion rádiusz, pm. A „2.a” pontban meghatározott peremszög értékek, valamint az irodalomban található 8 alkálifém-halogenid (LiF, LiCl, KF, KCl, KBr, NaCl, NaBr, RbCl) nedvesítési szöge és felületi feszültsége alapján meghatároztam a fenti egyenletben szereplő félempirikus konstans értékét: $k \approx 1.25 \pm 0.20 \text{ mJ/m}^2\text{pm}$. Ennek segítségével megbecsültem a következő alkálifém-halogenid/grafit rendszerek adhéziós energiát:

$$W_{\text{LiBr}}=39\pm6,24 \text{ mJ/m}^2, \quad W_{\text{LiI}}=35\pm5,6 \text{ mJ/m}^2, \quad W_{\text{NaF}}=90\pm14,4 \text{ mJ/m}^2, \\ W_{\text{NaI}}=55\pm8,8 \text{ mJ/m}^2, \quad W_{\text{KI}}=101\pm16 \text{ mJ/m}^2, \quad W_{\text{RbF}}=209\pm33 \text{ mJ/m}^2, \\ W_{\text{RbBr}}=142\pm22 \text{ mJ/m}^2, \quad W_{\text{RbI}}=126\pm20 \text{ mJ/m}^2, \quad W_{\text{CsF}}=256\pm41 \text{ mJ/m}^2, \\ W_{\text{CsBr}}=174\pm28 \text{ mJ/m}^2, \quad W_{\text{CsI}}=155\pm25 \text{ mJ/m}^2.$$

Összevetve ezen adatokat az alkáli halogenidek felületi feszültségeivel, azt találtam, hogy a grafitot tökéletesen (nulla peremszöggel) feltehetőleg csak a CsF olvadék fogja nedvesíteni saját olvadáspontján. Ugyanezen összefüggés segítségével megbecsültem a szilárd grafit/vákuum felületi energia értékét, ami $150 \pm 30 \text{ mJ/m}^2$ -re adódott.

2.e. Vizsgáltam a NaCl-CsCl/C, KCl-CsCl/C és a NaCl-KCl-CsCl/C rendszereket. Mindhárom rendszerben a CsCl koncentrációjának növelésével csökken a peremszög a grafiton. Vizsgálataim alapján megállapítom, hogy a CsCl ezekben a rendszerekben felületaktív és egyben határfelületaktív anyagként viselkedik.

3. Nyugvócsepp módszerrel vizsgáltam a sóolvadékok penetrációját porózus (nyitott porozitás: 16 V/V%) grafitba a só látszólagos térfogatának és tömegének változásán keresztül

3.a. A CsCl ($\Theta = 31^\circ$) teljesen penetrált, a RbCl ($\Theta = 58^\circ$), KCl ($\Theta = 82^\circ$) és a NaCl ($\Theta = 113^\circ$) egyáltalán nem penetrált a porózus grafitba.

3.b. RbCl-CsCl rendszert vizsgálva megfigyeltem, hogy a sóolvadék a grafitba teljes egészében penetrál az CsCl-50 mol% RbCl sóolvadék esetén, melynek peremszöge grafiton $\Theta = 51^\circ$. Csupán 25%-os penetrációt figyeltem meg a CsCl-75 mol% RbCl sókeverék esetén, melynek a peremszöge $\Theta = 54^\circ$.

3.c. A fenti eredmények alapján megállapítom, hogy a penetráció kritikus peremszöge 51° és 58° közé esik. Az általam meghatározott kritikus peremszög értéktartomány megfelel az irodalomban elméletileg levezetett értéknek ($50,7^\circ$), ahol tökéletes gömbökből álló szubsztrátot feltételezve határozták meg a kritikus peremszög értéket. Ezáltal az elméletet elsőként én igazoltam kísérletileg.

3.d. Vizsgáltam a részben penetrált sók összetételét a grafitban és a grafit felett maradt sötömbben. Megállapítom, hogy a penetráció során a sóolvadék úgy elegyedik szét, hogy a penetrált só feldúsul a jobban nedvesítő komponensben. Az eredetileg 50 mol% RbCl-CsCl összetételű olvadék bepenetrált részében a CsCl koncentráció 72 mol% körüli értékre növekedett.

4. Vizsgáltam, hogyan nedvesíti az alumínium olvadék a grafit, illetve szénüveg tégely falát különböző összetételű sóolvadékok alatt. Kutatásaim során NaCl-KCl ekvimoláris sókeveréket alkalmaztam alap sókeverékként. Ez a sókeverék 10 m/m%-ban tartalmazott olyan só-komponenseket, amelyek vagy csak a fluorid iont biztosította az olvadékban (NaF), vagy amelyek (K_2TiF_6 , K_2SiF_6 , $MgCl_2$ -NaF, $CuCl_2$ -NaF) emellett az alumíniumban potenciálisan oldódni képest fémkomponenst is biztosították.

4.a. A NaCl-KCl sóolvadék alatt az alumínium olvadék a grafit felületét 120° -os peremszöggel nem nedvesíti.

4.b. Megállapítottam, hogy a grafit tökéletes nedvesítésének eléréséhez nem elegendő az általam vizsgált rendszerben az alumínium olvadék felületén lévő oxidhártya feloldása/eltávolítása. Ha a sóolvadék NaCl-KCl-10 m/m % NaF összetételű, az oxidhártya feloldódik ugyan, de a peremszög értéke 120° marad.

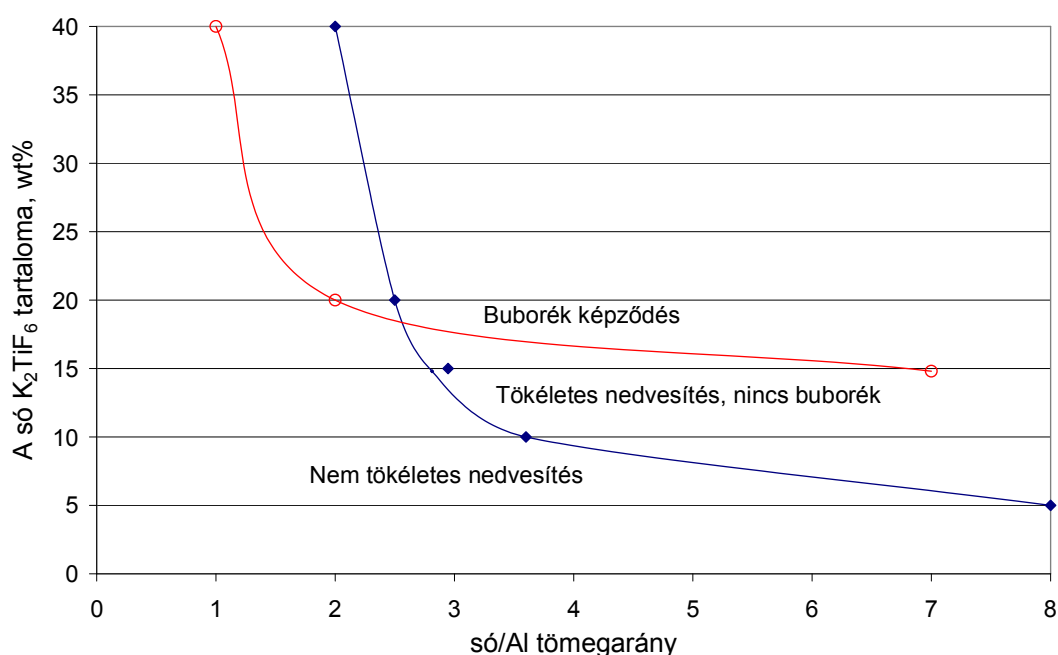
4.c. Az általam vizsgált rendszerek közül a $CuCl_2$ -NaF, K_2SiF_6 , $MgCl_2$ -NaF tartalmú sóolvadékok nem segítették elő a nedvesítés javulását.

4.d. Abban az esetben, ha a sóolvadék K_2TiF_6 -ot tartalmaz, az alumínium olvadék grafiton mért peremszöge csökken. Megfelelő körülmények között az így kezelt alumínium tökéletesen (nulla peremszöggel) nedvesíti a grafitot. Ezt a megfigyelést az irodalomban korábban nem írták le.

4.e. NaCl-KCl- K_2TiF_6 /alumínium olvadék/grafit rendszerben vizsgáltam a hőmérséklet hatását az Al/grafit peremszög változására. Megállapítom, hogy a tökéletes nedvesítés eléréséhez szükséges só/Al tömegarány $700^\circ C$ és a $800^\circ C$ hőmérsékletek között szignifikánsan változik (6-ról 4-re csökken a só/Al

tömegarány), míg 800°C és 900°C hőmérsékleten közel azonos. Ez az empirikus megfigyelés egybeesik azzal az elméleti eredménnyel, miszerint az $\text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{TiAl}_3 = 3\text{TiC} + 13\text{Al}$ cserereakció 750 °C felett megy végbe. Az Al/grafit nedvesítés kialakulásának tehát az a feltétele, hogy az Al/C határfelületen a kovalens C, vagy Al_4C_3 fázist lecserélje a fémes jellegű TiC fázis. A TiC fázis jelenlétét TEM felvételek is igazolják. 750 °C alatt a nedvesítés úgy valósul meg, hogy a K_2TiF_6 és az Al közötti exoterm reakció segítségével lokálisan 750 °C fölé melegszik a rendszer, amihez több K_2TiF_6 -ra, azaz nagyobb só/Al tömegarányra van szükség.

4.f. NaCl-KCl- K_2TiF_6 /alumínium olvadék/grafit rendszerben 800°C hőmérsékleten vizsgáltam a tökéletes nedvesítés feltételét. Meghatároztam azt a technológiai ablakot, melyen belül a tökéletes nedvesítés elérhető buborékképződés nélkül (lásd a lenti ábrát).



4.g. Elméleti analízissel megállapítottam, hogy a következő egyenlőtlenség teljesülése a feltétele annak, hogy NaCl-KCl- K_2TiF_6 összetételű sóolvadék / Al-olvadék / grafit rendszerben a teljes grafit felületet az Al-olvadék tökéletesen nedvesítse:

$$\frac{m_{s\acute{o}}}{m_{Al}} \geq \frac{1}{C_{K_2TiF_6}} \cdot \left(2,1 + 500 \cdot \frac{k_{ox}}{m_{Al}^{1/3}} + 0,0125 \cdot \frac{A_C}{m_{Al}} \right) + \frac{500 \cdot k_{veszt}}{m_{Al}}$$

ahol $m_{s\acute{o}}$, m_{Al} , a só és az Al fázisok kiindulási tömegei (kg), $C_{K_2TiF_6}$ a sóolvadék kiindulási K_2TiF_6 -tartalma (m/m %), A_C a karbon fajlagos felülete (kg/m^2), k_{ox} , k_{veszt} félempírikus konstansok, melyek értékei $k_{ox} = 3,3 \cdot 10^{-4} kg^{1/3}$, $k_{veszt} = 7,6 \cdot 10^{-7} kg$ (ezeket az értékeket a C/Al/(NaCl-KCl)- K_2TiF_6 rendszerben 800°C-on mért értékekből határoztam meg (lásd előző ábrán a kék görbét).

4.h. Összehasonlítottam a LiCl, NaCl-KCl és CsCl alapú sóolvadékok esetére az alap sóolvadék + 10 m/m% K_2TiF_6 olvadék / alumínium olvadék / grafit rendszerekben az alumínium/grafit peremszögek értékeit. Abban az esetben, ha a sókeverék/alumínium tömegarány 4, a LiCl alapú sóolvadék alatt az alumínium peremszög $30^\circ \pm 5^\circ$, a NaCl-KCl mátrixú sóolvadék alatt $73^\circ \pm 5^\circ$, míg a CsCl-tartalmú sóolvadékban a peremszög 120° . Tehát az alap sóolvadék kationsugarának csökkentésével javul az Al/grafit nedvesíthetőség. Ennek magyarázata, hogy az alap sóolvadék kationsugarának csökkentése a sóolvadékban oldott K_2TiF_6 aktivitásának növekedéséhez vezet, ami megkönnyíti az Al/grafit határfelületen a fémes TiC réteg kialakulását, ami a nedvesítés javulásának előfeltétele.

5. Sikeresen állítottam elő szénszállakkal erősített alumínium mátrixú kompozitot NaCl-KCl- K_2TiF_6 sóolvadék segédfázis alkalmazásával a 4.f. tézispontban megadott, tökéletes nedvesítést biztosító technológiai ablakon belül. Konkrétan 7 mikron átmérőjű szénszállal erősített, alumínium mátrixú kompozitot állítottam elő NaCl-KCl- K_2TiF_6 só olvadék segédfázis alkalmazásával, 700°C és 800°C hőmérsékleten (700°C-on a só/alumínium tömegarány: 8, 800°C-on a só/alumínium tömegarány: 5). Mindkét kísérleti hőmérsékleten az alumínium olvadék a szénszállakat körülfolyma, azaz tökéletesen nedvesítette, így szénszállal erősített alumínium mátrixú kompozitot hoztam létre külső nyomás vagy keverés alkalmazása nélkül.

7 Summary

The main result of this thesis is a new technology by which carbon surfaces are made perfectly (by zero contact angle) wettable by liquid aluminium. This is achieved using a molten salt system with a key component K_2TiF_6 . This component dissolves the oxide layer from liquid Al and reacts with it to alloy it by Ti. It is shown that when temperature is above 750°C and the Ti-content of Al is above 0.4 w%, TiC becomes thermodynamically stable at the Al/C interface against Al_4C_3 . The oxide-layer-free liquid Al-Ti alloy perfectly wets the carbon surface covered by metallic TiC particles of about 10 nm in size.

The above wetting technology lead to a new technology to produce carbon fiber reinforced Al-matrix composites without pressing, stirring, or any other mechanical procedures. The resulting C/Al composite is free from salt inclusions.

The thesis contains the following results:

- i. the full set of ‘Barin-compatible’ standard thermodynamic functions from room temperature till 1500 K is developed for pure K_2TiF_6 ,
- ii. the measured contact angles of alkali chlorides and their mixtures on graphite and glassy carbon,
- iii. a new one-parameter semi-empirical model for the adhesion energy between the 24 alkali halides and graphite,
- iv. an estimated value of the surface energy of graphite,
- v. a critical contact angle of spontaneous penetration of liquids into porous bodies made of sintered globular particles is found experimentally to be between 51 and 58 degrees. This is the first experimental confirmation of a similar theoretical results published in 1992 by Kaptay and Stefanescu.
- vi. A phenomenon of “penetration induced phase separation” is experimentally found. It is shown that during the partial penetration of a two-component solution with a wetting and non-wetting component (compared to the critical contact angle of penetration) the penetrated liquid is enriched in the wetting component.
- vii. The contact angle of liquid Al on graphite under a $\text{MCl-K}_2\text{TiF}_6$ molten salt is studied as function of temperature, K_2TiF_6 concentration, the nature of M (=Li, Na-K, Cs), mass of liquid aluminium and mass ratio of the flux to aluminium. The experimental results are explained by a semi-empirical model based on a Ti-balance. According to this model the Ti-amount added to the system is spent for i). to remove the oxide layer from the Al-drop, ii). to provide enough Ti dissolved in Al to ensure stability of TiC against Al_4C_3 , iii). to ensure sufficient coverage of the Al/C interface by TiC particles, and finally iv). to compensate the inevitable Ti-losses being proportional to the initial K_2TiF_6 concentration of the melt.
- viii. Using the above specified wetting technology, Al/C composites are produced without any mechanical agitation of the system. This latest method is under protection by a patent.

8 Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet témavezetőmnek Prof. Dr. Kaptay Györgynek a sok támogatásért, tanácsért valamint a tudásért, amit átadott nekem.

Köszönöm azok munkáját, akiknek a segítsége nélkül nem tudtam volna elkészíteni disszertációm: Dr. Jaroslav Sytchevnek az elektrokémiai és a sóolvadék/alumínium/grafit rendszerben végzett kísérletekhez nyújtott segítségével; Dr. Hegman Norbertnek, Dr. Anna Sytchevanak és Kovács Árpádnak a SEM EDS vizsgálatok elvégzéséért, Sólyom Jenőnek a röntgen difrakciós mérések elvégzéséért, Dr. Dódony Istvánnak és Pekker Péternek a TEM vizsgálatok elvégzéséért, Dr. Czél Györgynének a DSC vizsgálatok elvégzéséért, Dr. Gábor Tamásnak az AFM mérésért, és Dr. Bánhidi Olivérnek az atomabszorpciós vizsgálatnál nyújtott segítségével.

Köszönöm a támogatást és a segítséget a Kémiai Intézet és a BAY-NANO Kutatóintézet valamennyi dolgozójának.

Köszönetemet szeretném kifejezni az Oktatási Minisztériumnak, mert munkámat a Deák Ferenc Ösztöndíj keretében támogatta.

Utoljára, de nem utolsó sorban köszönöm családomnak a megértést és a türelmet.

Miskolc, 2009. június

Baumli Péter

9 Felhasznált irodalom

1. J. R. Davis (Davis & Associates): Aluminum-Matrix Composites, Aluminum and Aluminum Alloys, ASM Specialty Handbook, 1993, pp. 160-179.
2. M.W. Toaz, J.P. Industries, Inc. Engine Products Group.: Discontinuous Ceramic Fiber MMCs, Engineered Materials Handbook, Vol. 1. Composites ISBN: 0-87170-279-7; Copyright 1987.
3. Jun Wang, Qixin guo, Mitsuhiro Nishio, Hiroshi Ogawa, Da Shu, Ke Li, Shuxian He, Baode Sun: The Apparent viscosity of fine particle reinforced composite melt, Journal of Processing Technology 136 (2003) 60-63.
4. Janardan, P.: Aluminum-Matrix high alumina slag particulate composites, Scandinavian Journal of Metalurgy, 22. k. 5. sz. 1993. okt. pp. 260-265.; Alumíniummátrixú kompozitok nagy alumínium-oxid-tartalmú salakszemcsékkel, Szerkezeti Anyagok és Korrózióvédelem, 1994. 4. sz. 27-32. o.
5. J. L. Cook and W. R. Mohn, ARCO Chemical Company: Whisker-Reinforced MMCs; Engineered Materials Handbook, Vol. 1. Composites ISBN: 0-87170-279-7; Copyright 1987.
6. Yunsheng Xu, Chung D. D. L.: Low-volume-fraction particulate preforms for making metal-matrix composites by metal infiltration, Journal of Materials Science 33(1998) 4707-4709
7. M. K. Aghajanian, N. H. Macmilln, C. R. Kennedy, S. J. Luszcz, R. Roy: Properties and microstructures of Lanxide Al_2O_3 -Al ceramic composite materials, Journal of Materials Science 24 (1989) 658-670.
8. J. T. Blucher, U. Narusawa, M. Katsumata, A. Nemeth: Continous manufacturing of fiber-reinforced metal matrix composite wires – technology and product charecteristics, Composites: part A. 32 (2001)1759-1766.

9. J.T.Blucher, J.Dobranszky, U.Narusawa: Aluminium double composite structures reinforced with composite wires – Mater. Sci. Eng., 2004, vol.A387-389, pp.867-872

10. Kientzl I, Orbulov I, Dobranszky J, Nemeth A: The processing and testing of aluminium matrix composite wires, double composites and composite blocks, ECCM12, 12th European Conference on Composite Materials. Biarritz, 29th August – 1st Septemberr 2006, (CD-ROM) docs\192.pdf

11. Kientzl I., Orbulov I., Fémmátrixú kompozithuzalok, dupla kompozitok és kompozit tömbök tulajdonságai, Anyagok Világa VII. évfolyam 1. szám, 2007.

12. I.N.Orbulov, Á.Németh, J.Dobránszky: Composite production by pressure infiltration – Mater Sci Forum, 2008, vol.589, pp.137-142

13. Blücher József, Dobránszky János: Kompozithuzallal erősített alumínium duplakompozit szerkezetek, Kohászat, 136. évf., 5. szám, 2003

14. RC Rossi, RT Pepper, JW Upp, WC Riley: Development of aluminum-graphite composites - Ceramic Bulletin, 1971, vol.50, pp.484-4847

15. A.Rodriguez-Guerrero, S.A.Sanchez, J.Narciso, E.Louis, F.Rodriguez-Reinoso: Pressure infiltration of Al- 12 w% Si-X (X + Cu, Ti, Mg) alloys into graphite particles preforms - Acta mater., 2006, vol.54, pp.1821-1831

16. Magyar Anita, Gácsi Zoltán, Kaptay György, Szalai Ibolya: Development of hybride structures (in Hungarian) - Proc. of Microcad '2000, Section B: Materials Technology, University of Miskolc, pp. 121-126.

17. Xia Z., Zhou Y., Mao Z., Shang B. : Fabrication of fiber -reinforced metal-matrix composites by variable pressure infiltration - Metallurgical Transactions B, 1992 june., v. 23B, pp. 295-302

18. Tomolya Kinga: Al-SiC és Al-SiC(Cu) porkohászati kompozitok előállítása és összehasonlító vizsgálata, PhD értekezés, Miskolc 2007.

19. Kaptay Gy.: Kerámiával erősített fémmátrixú kompozitok gyártásának határfelületi vonatkozásai I. A határfelületi kritériumok levezetése, BKL, 1997. 5-6. szám, 130. évf. 201-208.o.
20. N.Eustathopoulos, M.G.Nicholas, B.Drevet: Wettability at High Temperatures, Pergamon, 1999, 420 pp.
21. Báder E.: Határfelületi energiák vizsgálata a fém- és kompozitöntészet egyes területein (Ph.D. értekezés), Miskolc, 2000, 5. o.
22. F. Delannay, L. Froyen, A. Deruyttere: The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites - J. of Material Science, 1987, vol. 22, 1-16
23. Mortensen A. : Interfacial phenomena in the solidification processing of metal matrix composites - Materials Science and Engineering, 1991, A 135, pp. 1-11
24. Asthana R., Tewari S.N. : Interfacial and capillary phenomena in solidification processing of metal-matrix composites - Composites Manufacturing, 1993, v. 4, No.1, pp. 3-24
25. G. Kaptay: Interfacial phenomena during melt processing of ceramic particle – reinforced metal matrix composites . Part I. Introduction of solid particles into melts - Materials Science Forum, 1996, vols. 215-216, pp. 459-466
26. G. Kaptay: Interfacial aspects to produce particulate reinforced metal matrix composites - Affordable metal - matrix composites for high performance applications , ed. By A. B. Pandey K. L. Kendig, T. J. Watson, 2001, pp. 71-99
27. J. Hashim, L. Looney, M.S.J Hashmi: Journal of Materials Processing Technology 119(2001)329-335.
28. N. Eustathopoulos, J. C. Joud, P. Desre: The wetting of carbon by aluminium and aluminium alloys, Journal of Materials Science, 1974, vol. 9, pp. 1233-1242

29. Ю. В. Найдич, Ю. Н. Чувашов, Н. Ф. Ищук, В. П. Красовский: Смачиваемость некоторых неметаллических материалов алюминием, Порошковая металлургия, 1983, №6, с. 67-70
30. D.A.Weirauch, W.M.Balaba, A.J.Perrotta: Kinetics of the reactive spreading of molten aluminum on ceramic surfaces - J Mater Res, 1995, vol.10, pp.640-650
31. K. Landry, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos: Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys, Materials Science and Engineering, 1998, vol. 254, pp. 99-111
32. G. Kaptay: On surface properties of Molten Aluminum Alloys of oxidized surface, Materials Science Forum, 1991, vol.77, pp. 315-330
33. P. J. Bunyan and S. H. Huo: Electromagnetic Enhancement of Wetting in the Al-Al₂O₃ and Al-Graphite Systems, in: "Advanced Composites '93" ed. by T Chandra and A. K. Dhingra, TMS, 1993, pp. 1009-1013
34. J.P.Rocher, J.M.Quenisset, R.Naslan: Wetting improvement of carbon or silicon carbide by aluminium alloys based on K₂ZrF₆ surface treatment: application to composite material casting - J. of Mater. Sci., 1989, vol.24, pp.2697-2703
35. G.Kaptay, E.Báder, L.Bolyán: Interfacial Forces and Energies Relevant to Production of Metal Matrix Composites – Materials Science Forum, vols. 329-330 (2000) 151-156.
36. Kaptay Gy., Bolyán L.: Kerámiával erősített fémmátrixú kompozitok gyártásának határfelületi vonatkozásai II/2., Határfelületi energiák adatbank. Anyagpárválasztás, BKL, 1998., 9-10. szám. 131. évf. 305-313.o.
37. А. Н. Варенков, В. И. Костиков, Е. И. Можухин, В. Т. Шиманюк, Ю. Н. Захаров: Смачиваемость углеграфитных пан- волокон металлическими расплавами на основе алюминия, Адгезия расплавов и пайка материалов, 1978, с. 62-65
38. H.Nakae, K.Yamamoto, K.Sato: Measurement of wetting of graphite by Al and Al-Si alloys using meniscography - Mater Trans JIM, 1991, vol.32, pp.531-538

39. D. M. Goddard, P.D. Burke, D. E. Kizer: Continuous Graphite Fiber MMCs, Engineered Materials Handbook, Composites, Volume 1, ASM International
40. T.P.D. Rajan, R.M. Pillai, B.C. Pai: Reviw. Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites - J Mater Sci, 1998, vol.33, pp.3491-3503
41. D. Takács, L. Sziráki, T.I. Török, J. Sólyom, Z. Gácsi, K. Gál-Solymos: Effects of pre-treatments on the corrosion properties of electroless Ni–P layers deposited on AlMg2 alloy, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 4526–4535.
42. J. Rams, A. Ureña, M.D. Escalera, M. Sánchez: Electroless nickel coats short carbon fibers in aluminum matrix composite, Composites, Part A 38 (2007) 566-575
43. C. A. León, R.A.L. Drew: The influence of nickel coating ont he wettability of aluminum on ceramics, Composites: Part A 33 (2002) 1429-1432.
44. F. Kretz, Z. Gácsi, J. Kovács, T. Pieczonka: The electroless deposition of nickel on SiC particles for aluminum matrix composites, Surface and Coating Technology 180-181 (2004) 575-579.
45. Judit Pázmán, Tibor Ferenczi, Tamás Török, Zoltán Gácsi: Metal Matrix Composite with Electroless Nickel Plated SiC. Euro PM2008 International Powder Metallurgy Congress & Exhibition, Rosengarten Congress Centre, Mannheim, Germany, 29 September-1 October, 2008, Conference Proceedings, pp. 179- 184.
46. J. Pázmán, T. Ferenczi, T. Török, Z. Gácsi, Electroless nickel-phosphorus plating on SiC particles, microCad 2008, International Scientific Conference, 20-21 March 2008, Proceedings.
47. J. Pázmán, J.Tóth, Z. Gácsi Electroless nickel plating of SiC particles with PdCl₂ activation, microCad 2009, International Scientific Conference, Proceedings.

48. P. K. Rohatgi, R. Asthana: Transfer of particles and fibres from gas to liquid during solidification processing of composites - Proc. of the International symp. on advances in cast reinforced metal composites, 1988, ed. by S. G. Fishman, A. K. Dhingra, 1988, pp. 61-66
49. A. Ureña, J. Rams, M.D. Escalera, M. Sánchez: Effect of copper electroless coatings on the interaction between a molten Al-Si-Mg alloy and coated short carbon fibers, Composites, Part A, 38 (2007) 1947-1956.
50. K. Tomolya, Z. Gácsi, Á. Kovács: Copper coating by electroless process for aluminium matrix composite, Materials Science Forum, Vol. 473-474, pp. 159-164, 2005
51. T.Choh, R.Kammel, T.Oki: Wettability of graphite to liquid aluminium and the effect of alloying elements on it - Z.Metallkunde, 1987, vol.78, pp.286-290
52. C. Körner, W. Schaff, M. Ottmüller, R.F. Singer: Carbon long fiber reinforced magnesium alloys - Adv. Eng. Mater., 2000, vol.2, pp.327-337
53. B.Masson, M.M.Taghei: Interfacial reactions between aluminum alloys and salt flux during melting - Mater Trans JIM, 1989, vol.30, pp.411-422
54. R.R.Roy, Y.Sahai: Coalescence behaviour of aluminum alloy drops in molten salts - Mater Trans JIM, 1997, vol.38, pp.995-1003
55. K.R.Ravi, R.M.Pillai, B.C.Pai, M.Chakraborty: Separation of matrix alloy and reinforcement from aluminum metal matrix composites scrap by salt flux addition - Bull mater Sci, 2007, vol.30, pp.393-398
56. K.Grjotheim, C.Krohn, M.Malinovsky, K.Matiasovsky, J.Thonstad: Aluminium Electrolysis, 2nd Ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1982.
57. Weirauch DA: Technologically significant capillary phenomena in high-temperature materials processing - Examples drawn from the aluminum industry - CURRENT OPINION IN SOLID STATE & MATERIALS SCIENCE 9 (4-5): 230-240 AUG-OCT 2005

58. W.K.Hsu, M.Terrones, J.P.Hare, H.Terrones, H.W.Kroto, D.R.M.Walton: Electrolytic formation of carbon nanostructures - Chemical Physical Letters 262 (1996) 161-166
59. A.T.Dimitrov, G.Z.Chen, I.A.Kinloch, D.J.Fray: A feasibility study of scaling-up the electrolytic production of carbon nanotubes in molten salts – Electrochimica Acta, 2002, vol.48, pp.91-102
60. J.Miklósi, P.Póczik, I.Sytchev, K.Papp, G.Kaptay, P.Nagy, E.Kálmán, Appl.Phys., A72 (2001) S189-S192.
61. Я. И. Сычев: Электрохимический синтез углеродных нанотрубок в ионных расплавах, Диссертация, 2006.
62. Gábor Tamás: Karbon nanocsövek tisztítása, minősítése, felületmódosítása, PhD. Értekezés, 2008.
63. T. Gábor, F.H. Kármán, J. Sytchev, E. Kálmán, G. Kaptay: The separation of carbon nanotubes from chlorides, CARBON 47(2009)1189 –1206.
64. L.Suski, A.Godula-Jopek, J.Oblakowski: Wetting of Ni and NiO by Alternative Molten Carbonate Fuel Cell Electrolytes. I. Influence of the Gas Atmosphere - J. Electrochem. Soc., 1999, vol.146, pp.4048-4054
65. A.Godula-Jopek, L.Suski: Wetting of Ni and NiO by Alternative Molten Carbonate Fuel Cell Electrolytes. II. Influence of the Electrode Overpotential - J. Electrochem. Soc., 2000, vol.147, pp.910-915.
66. M.Kawase, Y.Mugikura, RT.Watanabe: An Electrolyte Distribution Model in Consideration of the Electrode Wetting in the Molten Carbonate Fuel Cell - J. Electrochem. Soc., 2000, vol.147, pp.854-860

67. A. R. Kennedy, A. E. Karantzalis: The incorporation of ceramic particles in molten aluminum and the relationship to contact angle data - Materials science and engineering A, 1999, vol. 264, pp. 122-129.
68. Y.Birol: In situ synthesis of Al-TiC composites by reacting K_2TiF_6 and particulate graphite in molten aluminium - J Alloys and Compounds, 420 (2006) 71-76.
69. C.F.Morel, in: EUR 4482 e, Commission of the European Communities – Euratom, Joint Nuclear Research Centre, Petten Establishment, Netherlands, 1970.
70. Y.V.Borisoglebskii, M.M.Vetiukov, M.I.Karimov, G.L.Zhunkovskii: O smachivaemosti elektrodnych materialov chloraluminatnymi rasplavami i aliuminiem - Cvetniie Metalli, 1989, No11, pp.57-58
71. L.Bolyán, G.Kaptay, S.V.Devyatkin: Wettability of Graphite by Cryolite Melt with Different Oxide Additions - Proc. of 8th Int. Congress of ICSOBA, Milan, Italy, 16-18 1997, published in TRAVAUX, vol. 24., 1997 (No 28) pp. 510-519
72. M.S.Lee, B.S.Terry, P.Grieveson: Interfacial phenomena in the reactions of Al and Al-Ti melts with $KF-AlF_3$ and $NaF-AlF_3$ melts - Metall Trans B, 1993, vol.24B, pp.955-961
73. A. Alonso, J. Narcisco, A. Pamies, C. Garcia-Cordovilla, E. Louis.: Effect of K_2ZrF_6 coatings on pressure infiltration of packed SiC particulates by liquid aluminum, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 29, pp. 1565-1570, 1993.
74. Magyar A.:Karbon szállal erősített alumínium mátrixú kompozitok Al/C határfelületének jellemzése, Ph. D értekezés, Miskolc, 2004
75. N.El-Mahallawy, M.A.Taha, A.E.W.Jarfors, H.Fredriksson: On the reaction between Al, K_2TiF_6 and KBF_4 - J Alloys Compounds, 1999, vol.292, pp.221-229
76. A.R.Kennedy, D.P.Weston, M.I.Jones: Reaction in Al-TiC metal matrix composites - Mater Sci Eng. A, 2001, vol.A316, pp.32-38

77. V.H.Lopez, A.R.Kennedy: Flux-assited wetting and spreading of Al on TiC - J Colloid Interface Sci, 2006, vol.298, pp.356-362
78. N.Frumin, N.Frage, M.Polak, M.P.Dariel: Wettability and phase formation in the TiCx/Al system - Scripta Mater, 1997, vol.37, pp.1263-1267
79. A.Contreras, C.A.Leon, R.A.L. Drew, E.Bedolla: Wettability and spreading kinetics of Al and Mg on TiC - Scripta Mater, 2003, vol.48, pp.1625-1630
80. G.J.Janz, Thermodynamic and Transport Properties of Molten Salts, J. Phys.Chem.Ref.Data, 1988, 17, Suppl.No.2
81. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой: Диаграммы плавкости солевых систем, Часть II. Справочник, Москва, «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1977.
- 82: Ф.В.Кобалев, В.М. Иоффе, В.Е. Карцев: Исследование взаимодействия хлоридов, фторидов щелочных металлов и фторониобата калия в расплавах, Журнал Неорганической Химии, том XV., 1970.
83. Р.В. Чернов, Н.М. Ермоленко: Диаграмма плавкости системы Na^+ , K^+ // TiF_6^{2-} , Cl^- , Журнал Неорганической Химии, том XV., Вып.7, 1970.; 1962-1965
84. Г.А.Бухалова, Г.Н.Масленникова, Д.М. Рабкин: Тройная взаимная система из хлоридов и гексафторалюминатов натрия и калия, Журнал Неорганической Химии Том VII Вып. 7, 1962; 1640-1643.
85. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой: Диаграммы плавкости солевых систем, Многокомпонентные системы, Москва, Издательство «ХИМИЯ » 1977.
86. В Т Мальцев, Г. А. Бухалова: Взаимная система из фторидов, хлоридов и гексафторалюминатов натрия и калия, Журнал Неорганической Химии, Том X, Вып. 6, 1965; 1464-1470.

87. T.Iida, R.I.L.Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, 1993, 288 pp.
88. R.R.Roy, J.Ye, Y.Sahai: Viscosity and density of molten salts based on equimolar NaCl-KCl - mater Trans JIM, 1997, vol.38, pp.566-570
89. Kaoru Aotani, Koichi Hasegawa, Yukinori Miyazawa: Equilibrium Diagram of K₂TiF₆-NaCl-KCl System, J. Electrochem Soc. Japan, 27, No.1-3, (1959), pp.34-37
90. V. Danek, K. Matiasovsky: Structure of molten systems KF-K₂TiF₆ and KCl- K₂TiF₆, Z. Anorg. Allg. Chem., 1989, vol.570, pp. 184-192.
91. O.Dezellus, N.Eustathopoulos: The role of van der Waals interations on wetting and adhesion in metallic / carbon systems - Scripta Mater., 1999, vol.40, pp.1283-1288
92. Р.В. Чернов , А.П. Низов, И.М. Ермоленко - Диаграммы плакости систем Na₂TiF₆ - NaCl и Na₂TiF₆ - K₂TiF₆ - Ж. Неорган Хим., 1970, т. 15, с. 563-566.
93. G.J.Janz: Molten Salts Handbook, Academic Press, NY, 1967.
94. B.F.Markov, S.V.Volkov, V.D.Prisiazhnii: Termodinamicheskie svoistva rasplavov solevich sistem - Naukova Dumka, Kiev, 1985
95. Baumli Péter: Olvadékok összetételének vizsgálata spektroszkópai módszerekkel (Szakdolgozat), Nyíregyháza, 2009.
96. I.Barin: Thermochemical Properties of Pure Substances, VCh, 1993, in 2 parts
97. J.Emsley, The Elements - Clarendon Press, Oxford, 1989.
98. M. Chrenkova, O. Patarak, V. Danek - Phase diagram of the system KCl - KBF₄ - K₂TiF₆ - Chem. Papers, 1995, vol. 49, No.4, pp. 167-172.

99. K. Adamkovicova, L. Kosa, I. Nerad, I. Proks, J. Strecko - Determination of the enthalpy of fusion of K_2TiF_6 - *Thermoch. Acta*, 1995, vol.258, pp. 15-18.
100. M.W.Chase (ed): *Janaf Thermochemical Tables*, 3rd ed., *J. of Phys.Chem.Data*, 1985, vol.14, Suppl. No1.
101. M.S. Lee, B.S. Terry, P. Grieveson - Decomposition pressures of potassium and sodium fluoroborates and fluorotitanates - *Trans. Inst. Min. Metall.*, 1994, vol. 103, Section C (Mineral Process. Extr. Metall.), pp. C26-C32.
102. M.A. Matin, L. Lu, M. Gupta - Investigation of the reactions between boron and titanium compounds with magnesium - *Scr. Mater.*, 2001, vol. 45, pp. 479-486.
103. I. Nerad, L. Kosa, E. Miksikova, K. Adamkovicova - Enthalpy of mixing of melts in the $KF - K_2TiF_6$ system - *Chem. Papers*, 1999, vol.53, No.1, pp. 3-5.
104. G.Kaptay: A new equation for the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solution phases – *CALPHAD*, 2004, vol.28, pp.115-124.
105. Berecz E. *Fizikai kémia*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1990
108. A.S.Bolgar, A.G.Turchanin, V.V.Fesenko: *Termodinamicheskie svoistva karbidov* - Naukova Dumka, Kiev, 1973, 268 pp.
106. K. Ono, T. Matsushima, K. Hata, T. Kuriyama - Studies on electrolytic titanium from fused salts - *Reports Res. Inst. Mineral Dressing and metallurgy*, 1957, pp. 227-238.
107. Ф.К. Тепляков, А.П. Оскольских, Н.А. Калужский, В.С. Шустеров, В.П. Ивченко - О механизме образования интерметаллидов и их превращения в процессе приготовления и использования лигатур $Al - Ti - B$ и $Al - Ti$ - *Цветн. Мет.*, 1991, № 9, с. 54.
109. P.W.Atkins, *Physical Chemistry* (4th edition), Oxford, University Press, 1990

110. G.Kaptay: Modeling Interfacial Energies in Metallic Systems, Mater. Sci. Forum, 473-474 (2005) 1-10.
111. J.B.Donnet, J.Schultz, M.E.R. Shanahan, in: „Proc. Intern. Symp. On Carbon: New Processing and New Applications”, Toyohashi (Japan), 1982, 57-62.
112. G.Kaptay, T.Bárczy: On the asymmetrical dependence of the threshold pressure of infiltration on the wettability of the porous solid by the infiltrating liquid – J.Mater.Sci, 2005, vol.40, pp.2531-2535
113. G. Kaptay, Stefanescu D.M. : Theoretical analysis of the effect of oxygen on the penetration factor in the iron/silica system - AFS Transactions, 1992, vol.213, pp. 707-712
114. X.F.Yang, X.M.Xi: Critical wetting angle for spontaneous liquid infiltration into orderly packed fibres or spheres - J. of Materials Science, 1995, vol.30, pp.5099-5102
115. Trumble K.P. : Spontaneous infiltration of non-cylindrical porosity : close-packed spheres - Acta mater., 1998, v. 46, No. 7, pp. 2363-2367
116. G.Kaptay, Interfacial Criteria to Produce Metal Matrix Composites and Ceramic Particle Stabilized Metallic Foams - Materials Science Forum, 2003, Vols. 414-415, pp.419-424.
117. G.V.Samsonov (ed.): Fiziko-khimicheskie svoistva okislov - Moskva, Metallurgiiia, 1978
118. A.Jarfors, H.Fredriksson: On the thermodynamics and kinetics of carbides in the aluminium-rich corner of the Al-Ti-C phase diagram - mater Sci Eng, 1991, vol.A125, pp.119-123.
119. L.Svendsen, A.Jarfors: Al-Ti-C phase diagram - Mater Sci technol, 1993, vol.9, pp.948-956

120. J.C.Viala, N.Peillon, L.lochefert, J.Bouix: Diffusion path and reaction mechanisms in the high-temnperature chemical interaction between carbon and titanium aluminides - Mater Sci Eng, 1995, vol.A203, pp.222-237
121. N.Frage, N.Frumin, L.Levin, M.Polak, M.P.Dariel: High-temperature phase equilibria in the Al-rich corner of the Al-Ti-C system - Metall Mater Trans, 1998, vol.29A, pp.1341-1345
122. A.E.W.Jarfors: Peritectic precipiattion of titanium carbide in Al-Ti-C melts at 1373 K - Mater Sci Technol, 1999, vol.15, pp.481-494
123. A.R.Kennedy, D.P.Weston, M.I.Jones: Reaction in Al-TiC metal matrix compsoites - Mater Sci Eng, 2001, vol.A316, pp.32-38
124. T.B.Massalski (ed): Binary Alloy Phase Diagrams, second ed., 3 volumes, ASM International, 1990.
125. Kaptay G (2008) A unified model for the cohesive enthalpy, critical temperature, surface tension and volume thermal expansion coefficient of liquid metals of bcc, fcc and hcp crystals. Mater Sci Eng A495:19-26
126. Kosolapova T.Ia (ed.): Svoistva, poluchenie i primeneniye tugoplavkikh soedinenii - Moskva, Metallurgiiia, 1986
127. R.V.Chernov, I.M.Ermolenko: Diagrammi plavkosti troinich suistem Na+//TiF6-2, Cl-, F- I K+//TiF6-2, Cl-, F- - Zh. Neorg. Himii, 1973, vol.18, No.5, pp.1372-1374.
128. G.Kaptay: The threshold pressure of infiltration into fibrous preforms normal to the fiber's axes – Composites Science and Technology, 2008, vol.68, pp.228-237.
129. G.J.Janz, Thermodynamic and Transport Properties of Molten Salts, J. Phys.Chem.Ref.Data, 1988, 17, Suppl.No.2
130. Keene BJ (1993) Review of data for the surface tension of pure metals. Int Mater Reviews 38:157-192

131. Goumiri L, Joud JC (1982) Auger Electron Spectroscopy study of aluminium-tin liquid system. *Actametall* 30:1397-1405.
132. Garcia-Cordovilla C, Louis E, Pamies A (1986) The surface tension of liquid pure aluminium and aluminium-magnesium alloys. *J Mater Sci* 21: 2787-2792.
133. Sarou-Kanian V, Millot F, Rifflet JFC (2003) Surface tension and density of oxygen-free liquidaluminum at high temperature. *Int J Thermophys* 24: 277-286.
134. Janz GJ, Lakshminarayanan GR, Tomkins RPT, Wong J (1969) Molten Slats: volume 2, Section 2. Surface tension data, NSRDS-NBS 28, Washington, USA, 49-111
135. Kaptay György Határfelületi energiák, erők és jelenségek fizikai-kémiai modellezése a metallurgia és a fémes anyagmérnökség egyes területein MTA Doktori értekezés, Miskolc, 2003.
136. CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. by D.R.Lide, CRC Press, 1993-94.
137. Ju.V.Naidich: The wettability of solids by liquid metals - Progr. In Surface and membrane Sci., 1981, vol.14, pp.353-492
138. G.Kumar, K.N.Pranbu: Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces - *Adv Collid Interface Sci*, 2007, vol.133, pp.61-89
139. K.Frisk: A revised thermodynamic description of the Ti-C system - *Calphad*, 2003, vol.27, pp.367-373

10 A témában megjelent publikációim

Folyóiratban megjelent cikkek

J1. **P.Baumli**, J.Sytchev, Zs.H.Göndör, G.Kaptay: Interaction between a titanium-containing molten salt and an alumina plate, *Materials Science Forum* Vols. 472-474 (2005) pp. 39-44.

J1-c1. Zhai XJ, Zhang Z, Li JD, et al. Deoxidization mechanism of in-situ electro-deoxidization of TiO₂ to titanium, 137th Annual Meeting and Exhibition of the Minerals-Metals-and-Materials-Society, MAR 09-13, 2008 New Orleans, LA, TMS 2008 ANNUAL MEETING SUPPLEMENTAL PROCEEDINGS, VOL 1: MATERIALS PROCESSING AND PROPERTIES Pages: 385-390 Published: 2008

J2. **Baumli Péter**, Sytchev Jaroslav, Kaptay György: SiC és Al₂O₃ kerámia szemcsék felületkezelése só olvadékban, kompozitok fejlesztése céljából. *BKL Kohászat*, 139. évf. 3.szám, 2006.

J2-c1. Orbulov I., Kientzl I. Németh Á.: Fémhabok és kompozitok előállítása infiltrációs eljárással, *BKL Kohászat*, 140. évf., 5. sz. 2007.

J2-c2. Orbulov I.: Szintaktikus fémhabok keménységmérése - *Anyagvizsgálók lapja*, 2009, No.1, pp.9-15. - ". vizsgálatok tárgyát képezték az erősítőanyagra felvihető különböző bevonatok is." - p.9.

J3. P. Baumli, G. Kaptay: Wettability of carbon surfaces by pure molten alkali chlorides and their penetration into porous graphite substrate, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 495, Issues 1-2, 15 November 2008, Pages 192-198.

J3.-c1. J.F.Cooper J.R.Selman: Electrochemical Oxidation of Carbon for Electric Power Generation: A Review- Abstract Book of the 214th Meeting of the Electrochemical Society, October 2008

http://ecsmeet7.peerx-press.org/ms_files/ecsmeet7/2008/12/15/00001942/00/1942_0_art_0_kbxxy3.pdf

- A recent study of graphite wetting in molten chlorides indicates strong dependence on cationic composition and temperature"

J4. P. Baumli, G. Kaptay: Wettability of carbon surfaces by molten alkali chloride mixtures; Materials Science Forum Vol. 589 (2008) pp. 355-359.

J5. P. Baumli, J. Sytchev, G. Kaptay: Perfect wettability of carbon by liquid aluminum achieved by a multifunctional flux - submitted to J Mater Sci (publikációra leadva 2009. június 16.-án, a folyóirat által adott kód: JMSC-14337).

Konferencia kiadványokban megjelent cikkek

P1. **Baumli Péter**: SiC szemcsék alumínium olvadékba juttatásának vizsgálata Al/SiC kompozitok fejlesztése céljából AKK szekció kiadvány, Doktoranduszok Fóruma 2002, 2003

P2. **P. Baumli**, J. Sytchev, Zs. H. Göndör, G. Kaptay: Study of chemical reactions between an alumina plate and titanium-containing molten salts, MicroCAD, pp. 15-21., 2004.

P3. **P. Baumli**, J. Sytchev, Zs. H. Göndör, G. Kaptay: Coating Non-Conducting Particles with Metallic Titanium in Molten Salts, microCAD, pp. 131-136, 2002.

P4. **Baumli P.**, Kaptay Gy.: Al₂O₃ szemcsék fémmel való bevonása só olvadékban, Sopron, Tavaszi Szél Konferencia, 2003. Konferencia kiadvány 22-25. old.

P5. **P. Baumli**, J. Sytchev, Zs. H. Göndör, Gy. Kaptay: Coating non-conducting solid particles by a thin titanium layer from molten salts, PORANAL 2004, konferenciakiadvány CD-n, 2004.

P6. **P. Baumli**, J. Sytchev, Zs. H. Göndör, G. Kaptay: Interaction of a Titanium-containing Melt with SiO₂ and Al₂O₃, EuChem 2004 Molten Salts Conference Proceedings, 20-25 June 2004, Piechowice, Poland, Edited by Jerzy Kazmierczak and Grazyna Zabinska-Olszak; pp. 122-127.

P7. **Baumli P.:** SiO₂ és Al₂O₃ reakciója titán tartalmú só olvadékkal, Doktoranduszok Fóruma, Miskolc, 2004. nov. 9. Műszaki Anyagtudományi Kar szekció kiadványa 47-53. o., 2004. 11. 09.

Konferenciákon, tudományos üléseken elhangzott előadások

O1. Kaptay, Gy., I. Sytchev, M. S. Yaghmaee, Hutkainé G. Zsuzsa, **Baumli Péter**: Elektrokémia az anyagtudományban - az elektrometallurgiától az elektrokémiai szintézisig, ME Anyag – és Kohómérnöki Karának Tudományos Ülésszaka, MAB székház, Miskolc, 2002. aug. 29-30

O2. M.S. Yaghmaee, **P. Baumli**, G. Darai, G. Kaptay: Formation in the Al-Si and Al-Si-Mg Based Metal Matrix Composites, Reinforced with SiC Particles, Svájc, Lausanne Poszterelőadás, 2002.09.1-5.

O3. J. Sytchev, Z. G. Hutkai, **P. Baumli**, Z. Gácsi, Á. Kovács, J. Sólyom, G. Kaptay: Coating Non-Conducting Particles with Metallic Titanium in Molten Salts, MICROCAD 2002, Section: Chemistry, Miskolc, 7-8 March., 2002

O4. **Baumli P.**: SiC kerámia szemcsék alumínium olvadékba juttatásának vizsgálata, kerámia szemcsékkel erősített fémmátrixú Al/SiC kompozitok (MMC) fejlesztése céljából, Poszter előadás Doktoranduszok Fóruma 2002. 11. 5-6.

O5. **Baumli P.**, J. Sytchev, H. Göndör Zs., Kaptay Gy.: Kerámia szemcsék fémmel való bevonása só olvadékból, MicroCAD, Miskolc, Előadás 2003. 03. 6-7

O6. **Baumli P.**, Kaptay Gy.: Al₂O₃ szemcsék fémmel való bevonása só olvadékban, Előadás Sopron, Tavaszi Szél Konferencia, 2003. 03. 19-21

O7. **Baumli P.**, J. Sytchev, H. Göndör Zs., Kaptay Gy.: SiC és Al₂O₃ szemcsék titánnal való bevonása só olvadékból, kerámia szemcsékkel erősített, alumínium alapú kompozitanyag fejlesztése céljából, IV. OAAKK Konferencia, Poszter előadás, 2003. 10.12

O8. **Baumli P.**: Bevonatréteg kialakítása és jellemzése Al₂O₃- lapkán, Doktoranduszok Fóruma, Miskolc, 2003. 11. 6.

O9. **Baumli P.**, J. Sytchev, H. Göndör Zs., Kaptay Gy.: Titán tartalmú só olvadék kölcsönhatása Al_2O_3 -mal, ME AKK Tudományos ülészaka, MAB székház, 2003. 09. 4-5.

O10. **P.Baumli**, J.Sytchev, Zs.H.Göndör, G.Kaptay: Study of chemical reactions between an alumina plate and titanium-containing molten salts, MicroCad 2004, International Scientific Conference, Section Chemistry, University of Miskolc, 18-19. March. 2004

O11.**P.Baumli**, J.Sytchev, Zs.H.Göndör, G.Kaptay: Interaction of a titanium –containing melt with silica and alumina plates, EUCHEM 2004 Molten Salts Conference, Poszterelőadás, 2004. 06. 20-25

O12. **P.Baumli**, J.Sytchev, Zs. Hutkainé-Göndör, Gy. Kaptay: Nem-vezető szemcsék bevonása vékony titán réteggel sóolvadékos kezeléssel PORANAL 2004, Balatonfüred, 2004. 09. 5-7

O13. **Baumli P.**: SiO_2 reakciója Ti tartalmú só olvadékkal, Doktoranduszok Fóruma, előadás, 2004.11.3

O14. **P. Baumli**, J. Sytchev, H. Z. Gondor, G. Kaptay, “Perfect wettability of carbon by liquid aluminium under a molten salt, 5th International Conference High Temperature Capillarity, Alicante, Spain, March 21-24, 2007.

O15. **P. Baumli**, J. Sytchev, G. Kaptay: On the Wettability of Carboneous Materials by Molten Salts, EUROMAT 2007, 10-13 Sept. 2007., Nürnberg, Germany.

O16. **Baumli Péter**, Kaptay György (ME, Kémiai Tsz.): *Folyadék porózus szilárd testbe való penetrációjához szükséges kritikus peremszög és a penetráció indukálta fázisszétválás (PhD munka bemutatása)*; MTA Kolloidkémiai és Anyagtudományi Munkabizottság 2008. május 22-23.-i ülése, Siófok

O17. G.Kaptay, **P.Baumli**, I.Budai, J.Sytchev: Interfacial phenomena in systems containing molten salts and their possible application in production of novel materials - EUCHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, 24-29 August, 2008, Copenhagen, Denmark.

O18. **Baumli P.**, Kaptay Gy.: Characterization of spontaneous penetration of liquids into solid materials by measuring the critical contact angle. PORANAL 2008 Symposium, August. 27—29, 2008, Debrecen

O19. G.Kaptay, J.Sytchev, **P.Baumli**, I.Budai: Application of molten salts in producing carbon reinforced aluminium matrix nanocomposites - NanoSmat-2008 (3rd International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials), 21-24 October, 2008, Barcelona, Spain.

O20. G.Kaptay, J.Sytchev, **P.Baumli**, I.Budai, C.Mekler: Development of nano-particles reinforced and stabilized metal matrix composites, metallic foams and metallic emulsions, NANO-Workshop, Miskolc, 2008. dec. 10-13.

O21. **Baumli Péter**, Sytchev Jaroslav, Budai István, Kaptay György: Alumínium mátrixú karbonszál erősítésű kompozit fejlesztése - MTA Szál- és Kompozittechnológiai Bizottsága - 2009. március 3., Budapest, BME

O22. Dr.Kaptay György, dr. Sytchev Jaroszláv, Budai István, **Baumli Péter**, Mekler Csaba: A határfelületi erők osztályozása és modellezése, avagy a nano-kompozitok tudatos fejlesztésének alapjai - MTA Szál- és Kompozittechnológiai Bizottsága - 2009. március 3., Budapest, BME.

O23. G. Kaptay, **P. Baumli**, J. Sytchev, I. Budai: Interfacial aspects of nano-particles reinforced and stabilized metal matrix composites, foams and emulsions, 6th International Conference High Temperature Capillarity, Athen, Greece, 2009, May 6-9.

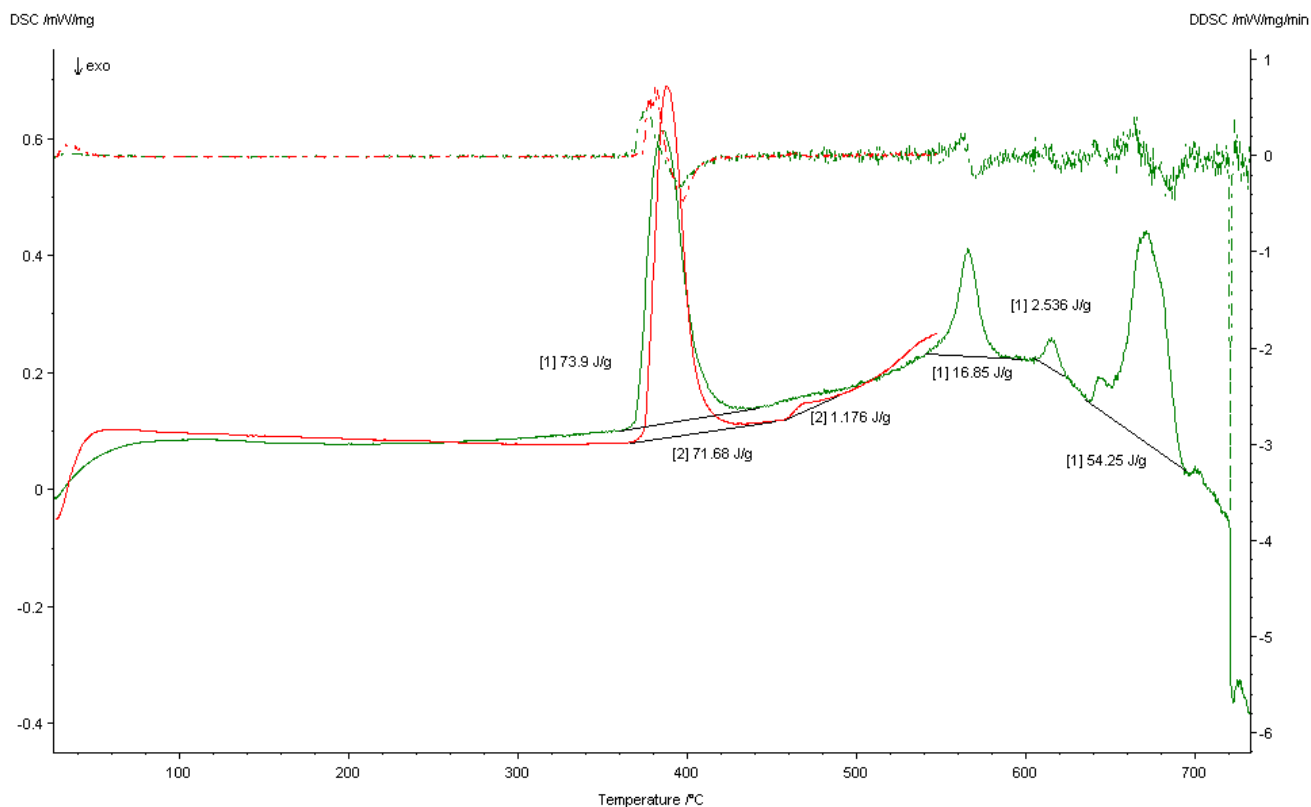
O24. **P. Baumli**, J. Sytchev, G. Kaptay: Perfect wettability of carbon by liquid aluminium achieved by a molten salt treatment, 6th International Conference High Temperature Capillarity, Athen, Greece, 2009, May 6-9.

O25. T. Szívós, **P. Baumli**, G. Kaptay: Wettability and penetration of porous graphite by a CsCl-RbCl molten salt mixture, 6th International Conference High Temperature Capillarity, Athen, Greece, 2009, May 6-9.

11 Melléklet

11.1. Melléklet

A K_2TiF_6 DSC vizsgálattal meghatározott hőáram- hőmérséklet függés diagramja (A feltüntetett számértékek az egyes görbe alatti területek nagyságát mutatják)



A kísérleti paraméterek a következők voltak:

A mérés argon atmoszféra alatt, NETZSCH 404 típusú berendezéssel lett végrehajtva, mely során a hőmérséklet-idő program a következő volt:

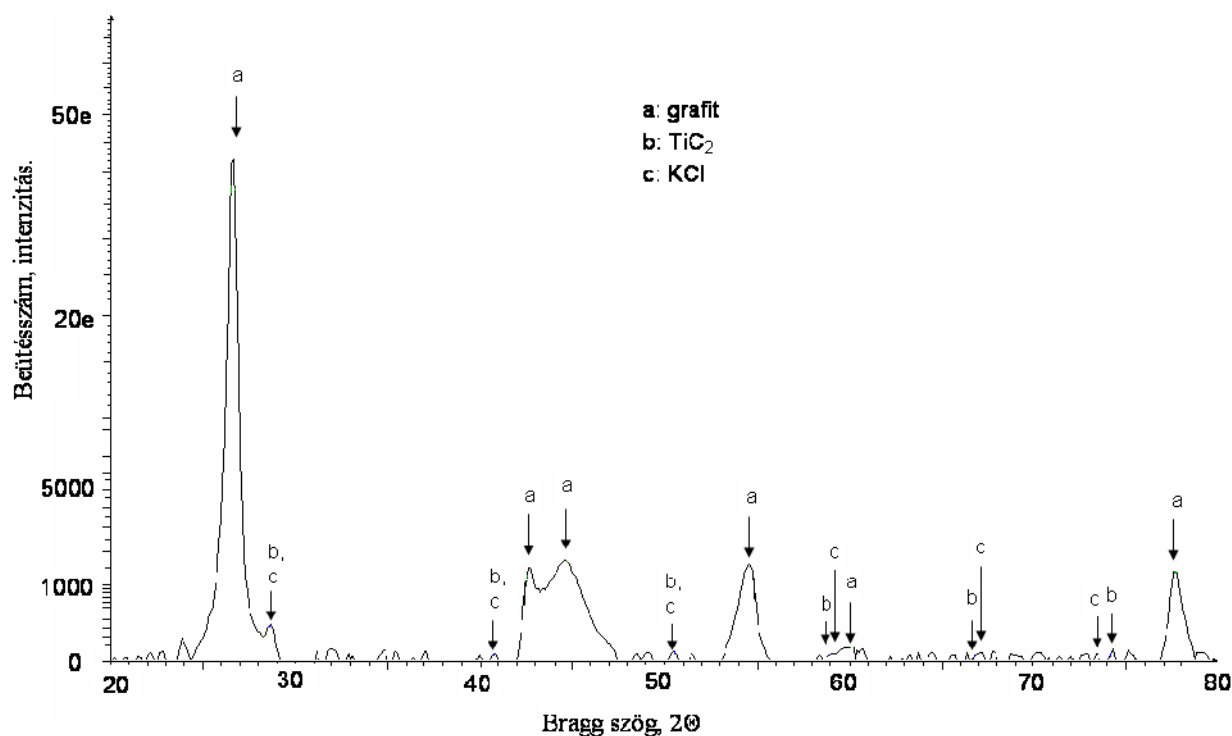
- Kezdeti hőmérséklet 20°C,
- izoterma 20°C-on 10 percig,
- Dinamikus felfűtés 10°C/perc fűtési sebességgel 735°C-ig.

A mérés sorozat három lépcsőben valósult meg.

- első fűtés program során üres mintatartókkal,
- második fűtés program ugyanazon mintatartókkal zafír etalonnal a próbatest helyén,
- harmadik fűtés program ugyanazon mintatartókkal K_2TiF_6 mintával.

11.2. Melléklet

NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 sóoldadékban kezelt grafitlap röntgendiffrakciós vizsgálatának eredménye



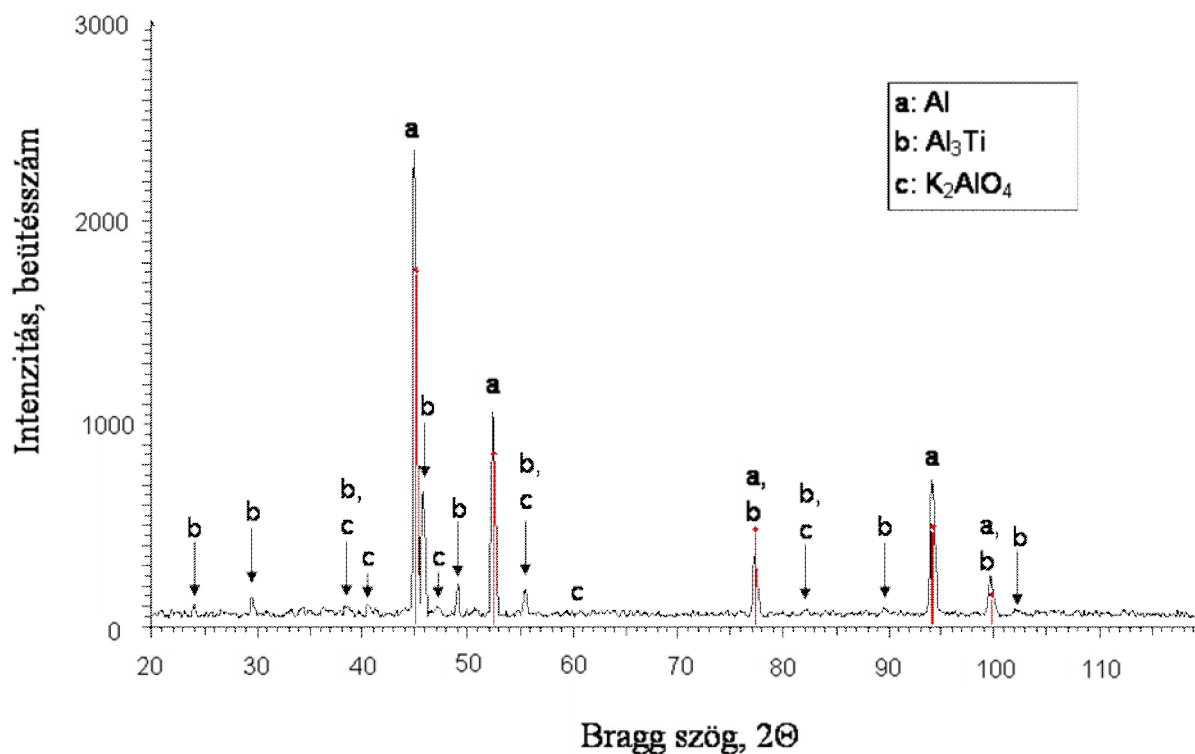
Kísérleti paraméterek:

NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 sóoldadékban kezelt grafit lapot a kísérlet után a sóoldadéktól desztillált vízzel megtisztítottam, és a minta felületén végeztük a röntgendiffrakciós vizsgálatot, a 3.2.6.2. fejezetben leírt kísérleti paraméterek mellett.

A grafit felületén TiC fázist nem tudtam azonosítani, az ábrán látható spektrumon a TiC_2 csúcsai jelentkeztek, amelyek viszont a KCl csúcsaival egy helyen jönnek.

11.3. Melléklet

A 700°C kísérleti hőmérsékleten készített kompozit röntgendiffrakciós vizsgálatának eredménye



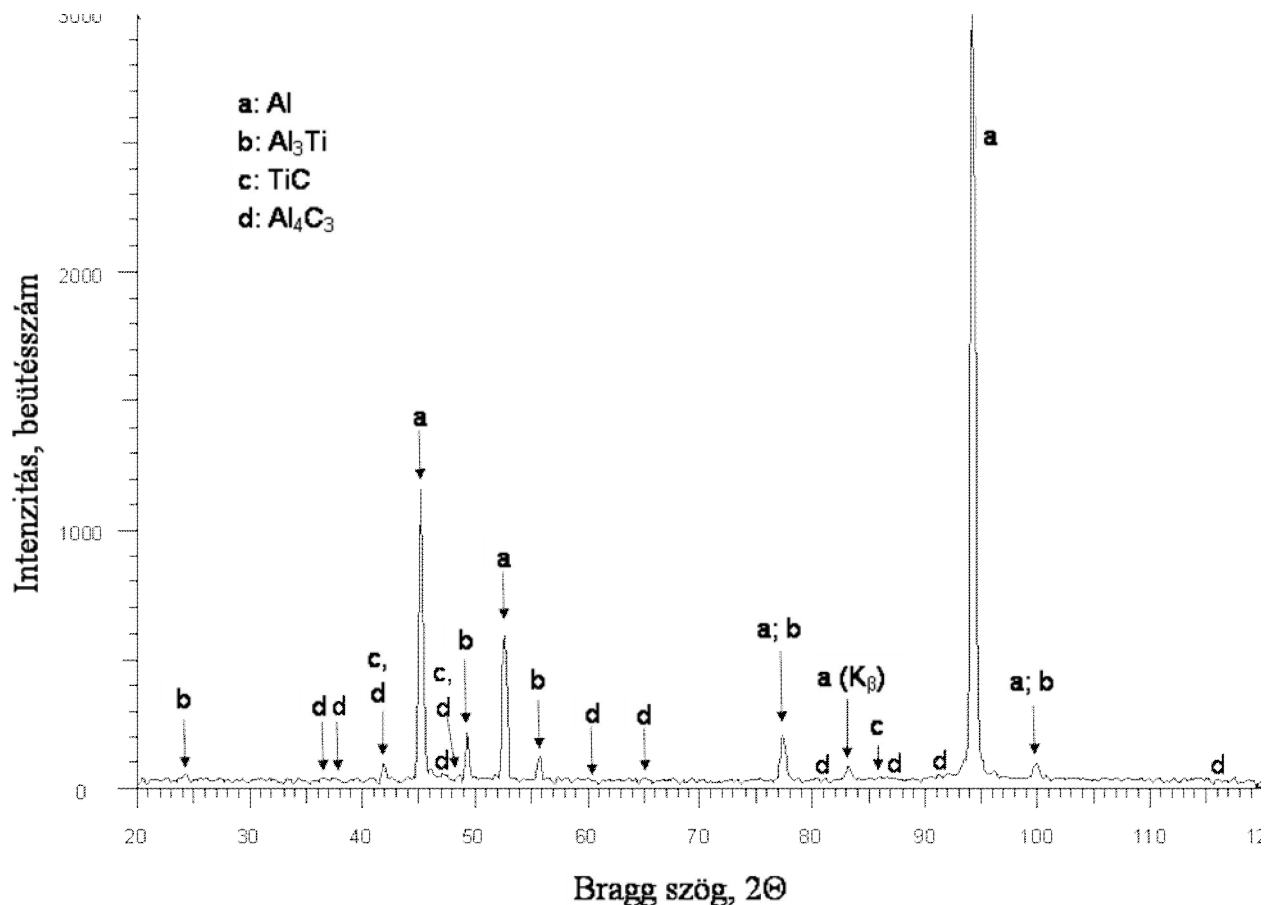
Kísérleti paraméterek:

NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 sóolvadékban, 8-as só/Al tömegarány mellett, 700°C kísérleti hőmérsékleten készített alumínium mátrixú szén-szál erősítésű kompozit keresztmetszeti csiszolatán végeztük a röntgendiffrakciós vizsgálatot, a 3.2.6.2. fejezetben leírt kísérleti paraméterek mellett.

A kompozitban azonosítani tudtuk az Al, az Al_3Ti , valamint a K_2AlO_4 fázisokat.

11.4. Melléklet

A 800°C kísérleti hőmérsékleten készített kompozit röntgendiffrakciós vizsgálatának eredménye



Kísérleti paraméterek:

NaCl-KCl-10 m/m% K_2TiF_6 sóolvadékban, 5-ös só/Al tömegarány mellett, 800°C kísérleti hőmérsékleten készített alumínium mátrixú szénsszál erősítésű kompozit keresztmetszeti csiszolatán végeztük a röntgendiffrakciós vizsgálatot, a 3.2.6.2. fejezetben leírt kísérleti paraméterek mellett.

A kompozitban azonosítani tudtuk az Al, az Al_3Ti fázisokat. A TiC és az Al_4C_3 fázisok csúcsai egy helyen jöttek, ezért a továbbiakban TEM vizsgálattal azonosítottam a kompozitban található fázisokat.