



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Közlekedésmérnöki és Járműmérnöki Kar
Járműgyártás és -javítás Tanszék

Peremszög változásának vizsgálata ezüst alapú fémolvadék-grafit rendszerben

TDK dolgozat

Készítette: Hlinka József, Közlekedésmérnök (BSc)
Konzulens: Weltsch Zoltán, tanársegéd gyakornok

2011. november

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	4
2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ.....	7
2.1. A NEDVESEDÉS ELMÉLETE	7
2.2. A HATÁRFELÜLETI ENERGIA (γ)	11
2.3. A NEDVESEDÉSI PEREMSZÖG TARTOMÁNYAI	12
2.4. PEREMSZÖGÉRTÉKET BEFOLYÁSOLÓ JELENSÉGEK.....	14
2.4.1. EÖTVÖS- SZABÁLY	14
2.4.2. MARANGONI-ÁRAMLÁS	17
2.5 A NEDVESEDÉSI PEREMSZÖG MEGHATÁROZÁSI MÓDJAI	20
2.5.1. NYUGVÓ CSEPP MÓDSZER	20
2.5.2. ADAGOLT CSEPP MÓDSZER	21
2.5.3. WILHELMY FOLYADÉKBA MERÍTETT LEMEZ MÓDSZERE	22
2.5.4. NAGY CSEPP MÓDSZER	23
2.5.5. PEREMSZÖGMÉRÉSI MÓDSZEREK ÖSSZEHASONLÍTÁSA	24
2.6. PEREMSZÖG KIÉRTÉKELÉSI MÓDOK ÉS AZ EREDMÉNYEK SZÓRÁSA	24
2.6.1. KÉZI PEREMSZÖG KIÉRTÉKELÉS	24
2.6.2. AUTOMATIKUS PEREMSZÖG KIÉRTÉKELÉS	26
2.6.3. KIÉRTÉKELT EREDMÉNYEK SZÓRÁSA, HIBÁK OKAI.....	28
2.6.4. PEREMSZÖG-KIÉRTÉKELÉSI MÓDOK ÖSSZEFOGLALÁSA	30
2.7. RÖNTGENDIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATOK ALAPJAI	30
2.7.1. A BRAGG-TÖRVÉNY.....	31
2.7.2. A PORDIFFRAKCIÓS MÉRÉSI MÓDSZER	32
3. A NEDVESEDÉSI PEREMSZÖGMÉRŐ BERENDEZÉS ÉS A PEREMSZÖGMÉRÉSI FOLYAMAT ISMERTETÉSE	36
3.1. A PEREMSZÖGMÉRŐ BERENDEZÉS FŐBB RÉSZEI	36

3.2. KEMENCESZIGETELÉS TERVEZÉSE	38
3.3. MÉRÉSI CIKLUS BEMUTATÁSA	43
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK.....	48
4.1. PEREMSZÖGMÉRÉSEK KIÉRTÉKELÉSE	50
4.2. NEDVESEDÉS VIZSGÁLATA EZÜST ALAPÚ ÖTVÖZETEKEN.....	53
4.2.1. EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE ÖTVÖZŐELEM SZERINT	53
4.2.2. EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE ÖTVÖZŐANYAG MENNYISÉGE SZERINT	61
4.3. RÖNTGENDIFFRAKCIÓS MÉRÉSEK KIÉRTÉKELÉSE	65
5. ÖSSZEFOGLALÁS	68
6. ÁBRAJEGYZÉK	71
7. IRODALOMJEGYZÉK	73

1. BEVEZETÉS

A kondenzált fázisok – szilárd testek és folyadékok – soha nem lehetnek végtelen térfogatúak, mivel sűrűségük véges értékű anyagtulajdonság, tömegük pedig soha nem végtelen. Bármely két fázist a 3 dimenziós térben óhatatlanul felületek választanak el egymástól, amiket fázishatárnak hívunk. A kondenzált fázisokat gyakran gázfázis választja el egymástól, de léteznek kondenzált/kondenzált fázisok közötti határfelületek is. Az atomokra a kondenzált fázisok belsejében szimmetrikus erőter hat, azokat a kohéziós energia tartja össze. Ezzel szemben a határfelületeken lévő atomokra aszimmetrikus erőter hat. Egy kondenzált fázis/gáz határfelületen lévő atom a gázfázis oldaláról elveszítette a szomszédjait, ezért a felületen lévő atomok átlagos Gibbs-energiája különbözni fog a fázis belső atomjainak energiájától. A kondenzált fázisok felületi tulajdonságait nedvesítő-képességükkel lehet legjobban jellemezni.

A nedvesedés fogalma a régi megfigyelésből származik, miszerint különböző anyagok különbözően folynak, illetve terülnek szét. Tiszta padlón például a kiloccsant víz szétfolyik, viszont a leejtett és összetört higanyos hőmérőből, a higany golyókat formál, melyek a padló egyenetlenségei mentén szétgurulnak. Ezen elemi megfigyelések fizikai-kémiai hátterének pontos megfogalmazását az 1920-as években megalkották [1, 2].

Mai világunkban az elektronikai- és járműipar a legjelentősebb és legdinamikusabban fejlődő iparágak, ezért a hozzájuk kapcsolódó technológiák kutatása-fejlesztése kiemelt jelentőséggel bír. A szilárd és folyékony halmazállapotú anyagok nedvesedési viszonyainak ismerete elengedhetetlen szerepet játszik az alkatrészek gyártásánál, járművekben és elektronikai berendezésekben különböző kötések létrehozásánál, felületkezelési műveleteknél, illetve gépalkatrészek kenésénél. A jelenség nagy technikai jelentőségűvé vált a vegyiparban, a kohászati gyakorlatban, és napjainkban a nyomtatott áramkörök gyártásában is. Kompozit anyagok gyártásánál a mátrix és diszperz fázis közti határfelület nedvesítésének döntő szerepe van, például az alumínium olvadék a szénszálat nem nedvesíti, ezért annak felületét nikkellel vagy tantállal vonják be. Nyilvánvaló jelentősége van a határfelületek nedvesítésének a felületmódosító eljárásokban, például galvanizálás, PVD, CVD eljárás, plazmaszórás

vagy vízálló nanotechnológiás bevonatok területén. Mindezeknél a felület megfelelő előkészítése (zsírtalanítás, stb.) alapvetően meghatározza a felületmódosítási technika alkalmazásának sikerét. Az olvadékok üreget kitöltő képessége különösen a kis méretű, bonyolult felületű, tagolt ötvények előállításánál fontos. A forrasztásoknál a munkadarabok megolvasztása nélkül, a forrasztóanyag létesít kapcsolatot a darabok között, tehát elengedhetetlen a forrasztóanyag nedvesítési tulajdonságainak alapos ismerete, az adott körülményeknek megfelelő ötvözetartalmú forrasztóanyag kifejlesztéséhez. Ahhoz, hogy a nedvesedési tulajdonságokat szükség szerint befolyásolni tudjuk, ismerni kell a jelenség fizikai-kémiai alapjait.

Ha a fémolvadék szilárd fázishoz ér, akkor összfelületének legalább egy kis hányadán közös felületet alakít ki vele. A fajlagos felület minimumra való törekvése miatt a csepp alakja gömbsüveg lesz, ami egy kör mentén fog érintkezni a szilárd fázissal (a szilárd/folyékony/gőz fázisok pedig egy körvonal mentén érintkeznek). A fémolvadéokra jellemző, egyensúlyi alakot az úgynevezett peremszöggel (Θ) jellemezhetjük, ami az érintkezési körvonalra merőleges, a folyadék/gáz határfelülettel párhuzamos egyenes és a szilárd síkja közötti csepp felőli szög. A peremszög és a határfelületi energiák között a Young-egyenlet (1) teremt kapcsolatot. A nedvesítési tulajdonságok anyagminőségtől függenek.

A nedvesítési viszonyok változtatása nagy jelentőségűvé vált az iparban, az új anyagok és új technológiák alkalmazásával. A nedvesedési tulajdonságokat befolyásolhatjuk, például speciális bevonatokkal (nanotechnológiás víztaszító bevonat) rontva a nedvesedést. Az iparban azonban a legtöbb alkalommal a nedvesedési viszonyok javítására van szükség, amelyet elérhetünk például a hőmérséklet változtatásával, folyasztószerek, vagy megfelelő összetételű fedőporok, bevonatok alkalmazásával.

A nedvesedés, számunkra megfelelő irányú befolyásolása érdekében fontos ismerni, hogy többkomponensű rendszerekben, hogyan viszonyulnak egymáshoz, a különböző összetételű ötvözetek nedvesedési tulajdonságai. Ha feltérképezzük különböző anyagpárok ötvözeteinek nedvesedési törvényszerűségeit, az adott feladathoz, technológiához optimálisan felhasználható anyagot tudunk választani.

A Járműgyártás és -javítás Tanszéken kifejlesztésre került egy berendezés, amely alkalmas a nedvesedési viszonyok magas hőmérsékletű, inert, cserélhető atmoszféra alatti vizsgálatára. TDK munkám keretein belül ennek a berendezésnek a fejlesztésébe, illetve egy átfogó kísérletsorozatba kapcsolódtam be. Kísérleteim során nagy jelentőséggel bírt a mérések azonos körülmények közötti lebonyolítása, mivel a mérési körülmények közvetlenül befolyásolhatják a mérési eredményeket, meghamisíthatják azt. A mérési folyamatban rejlő hibalehetőségek kiszűrését szolgálta a csőkemence szigetelésének fejlesztése és az eredmények (peremszögmérések) kiértékelésének automatizálása is. Az ezüst alapú ötvözetek vizsgálatának segítségével feltérképezhető az elektronszerkezeti változások hatása a peremszögértékekre és a nedvesedési tulajdonságokra. Ezek az eredmények szerves részét képezik a dolgozatomnak.

Dolgozatom célja, nedvesedésmérési kísérletekkel különböző ötvözetek nedvesedési tulajdonságainak vizsgálata és ezen eredményekből az elektronszerkezet peremszögváltoztató hatásának kimutatása. Valamint a mérés hibáinak, szórásmezejének meghatározása, mely a peremszögmérések eredményeinek magyarázatához szükséges.

2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

2.1. A NEDVESEDÉS ELMÉLETE

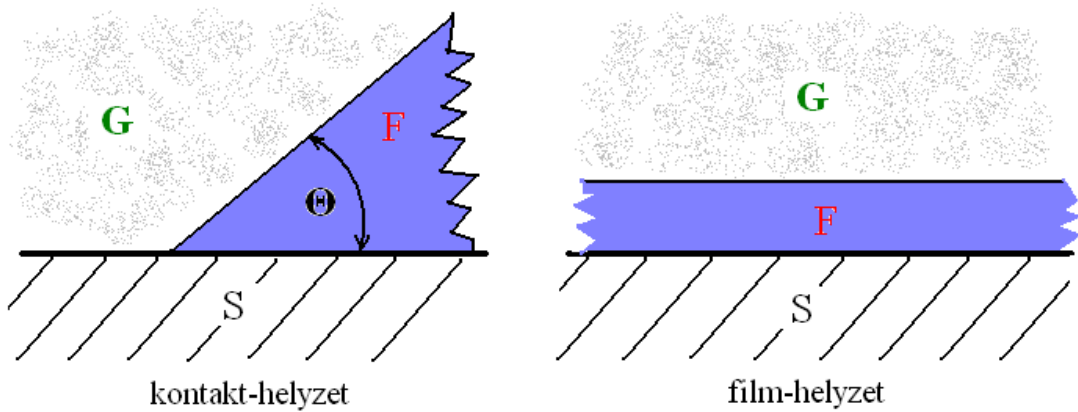
A nedvesedőkéesség elsősorban a folyadékok szilárd felületeken való szétterülésével jellemezhető. Ha a folyadékcsepp szilárd fázishoz ér, akkor jellemzően felületének legalább egy kis hányadán közös felületet alakít vele. A fajlagos felületminimumra való törekvés miatt a csepp alakja gömbsüveg lesz, ami egy kör mentén fog érintkezni a szilárd fázissal. Ennek az egyensúlyi alaknak közvetlen mérőszáma a peremszög (Θ), ami az érintkezési körvonalra merőleges, a folyadék/gáz határfelülettel párhuzamos egyenes és a szilárd felület síkja közötti szög, azaz a két fázis érintkezése mentén kialakuló illeszkedési szög.

A szétterülés mértékét a szilárd test és a folyadék molekuláinak a határfelületein végbemenő kölcsönhatások szabják meg. A határfelületek tulajdonságait – így a szilárd felületek nedvesítő képességét is – a legkülső, néhány atomnyi távolságra terjedő réteg, annak is főként a folyadékfázissal közvetlenül érintkező atomjai vagy atomcsoportjai határozzák meg. Ezt a független felületi hatások elvének nevezzük [3]. Ebből az elvből következik, hogy a nedvesítő képességet a megfelelő szerkezetű és irányítottságú adszorpció rétegek kialakulásával tudatosan befolyásolhatjuk.

A szilárd/folyadék határfelületi kölcsönhatásoknak az egymással érintkező felületek geometriai és méretviszonyai szerint három altípusa van:

- Érintkezésses (adhéziós v. kontakt) nedvesedés;
- Bemerülésses (immerziós) nedvesedés;
- Szétterülésses (film) nedvesedés [3].

A szilárd/folyadék/gőz háromfázisú rendszer két formában jelenhet meg (1. ábra) aszerint, hogy a három fázis termodinamikai (és mechanikai) egyensúlya során kontakt-helyzet alakul ki, vagy pedig a folyadék teljesen szétterül a szilárd felületen, és összefüggő nedvesítő réteget alkot rajta (film-helyzet) (1. ábra).



I. ábra: A szilárd (S) - folyadék (F) - gőz (G) háromfázisú rendszer egyensúlyi konfigurációi [5]

A kontakt-helyzet egyensúlyi feltételét a Young-egyenlet rögzíti:

$$\cos \Theta = \frac{(\gamma_{SV} - \pi_{SG}) - \gamma_{SF}}{\gamma_{FG}} = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SF}}{\gamma_{FG}}, \quad (1)$$

ahol

Θ : peremszög (nedvesítési szög),

γ_{SG} : szilárd/gőz határfelületi feszültség,

γ_{SV} : szilárd/vákuum határfelületi feszültség,

γ_{SF} : szilárd/folyadék határfelületi feszültség

γ_{FG} : folyadék/gőz határfelületi feszültség,

$\pi_{SG} = \gamma_{SV} - \gamma_{SG}$: az adszorbeált gőz „két-dimenziós” felületi nyomása [3].

A film helyzetet a szétterülési együttható (S_{FSG}) definícióegyenlete írja le:

$$S_{FSG} = \gamma_{SG} - (\gamma_{SF} + \gamma_{FG}) \geq 0. \quad (2)$$

A (2) definícióegyenletből következik, hogy a szétterülés szükséges és elégséges feltétele:

$$\gamma_{SG} \geq \gamma_{SF} + \gamma_{FG}. \quad (3)$$

Szükséges, (de nem elégséges) feltétele pedig:

$$\gamma_{SG} > \gamma_{FG}. \quad (4)$$

Szétterülés tehát csak olyan szilárd felületen következhet be, amelynek még a π_{SG} felületi nyomással csökkentett felületi feszültsége is nagyobb, mint a kérdéses

folyadéké [3]. Ellenkező esetben a teljes szétterülés elmarad, és a folyadék a kontakt-egyensúly helyzetbe áll be.

A kontakt-helyzetből a film-helyzetbe való kritikus átmenetből, azaz az éppen bekövetkező szétterülésből és a (2)-ből adódik, hogy

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SF} + \gamma_{FG}. \quad (5)$$

Az alábbiakban még két jellemzőt definiálunk, a reverzibilis adhéziós munkát (6) és a nedvesedési feszültséget (7). A W_{FSG} , reverzibilis adhéziós munka (adhéziós energia):

$$W_{FSG} = \gamma_{SG} + \gamma_{SF} - \gamma_{FG}. \quad (6)$$

Mivel az adhéziós energia 0-nál mindig nagyobb pozitív szám, és a mi vizsgálataink fém-kerámia párokra terjednek ki, ezért az adhéziós energia a következő értelmezési tartománnyal bír:

$$0 < W_{FSG} < \gamma_{SG} + \gamma_{FG}. \quad (6a)$$

A nedvesedési feszültség (T_{FSG}), a szilárd/gőz és szilárd/folyadék határfelületi feszültségek különbsége:

$$T_{FSG} = \gamma_{SG} - \gamma_{SF} \quad (7)$$

A (2), (6), és (7) egyenletnek a Young-egyenlettel (1) való összehasonlítása az alábbi összefüggéseket szolgáltatja:

$$W_{FSG} = \gamma_{FG} (\cos \Theta + 1) \quad (8)$$

$$S_{FSG} = \gamma_{FG} (\cos \Theta - 1) \quad (9)$$

$$T_{FSG} = \gamma_{FG} \cos \Theta. \quad (10)$$

Ezeket az egyenleteket nevezhetjük a nedvesedés három alaptípusára vonatkozó definícióegyenleteknek [3].

Fontos, hogy az összefüggésekben szereplő γ_{SG} nem a szabad szilárd felületre vonatkozik, hanem a folyadék telített gőzével adszorpciós egyensúlyban álló felületre, értéke tehát az adszorbeált réteg π_{SG} felületi nyomásával kisebb a vákuummal érintkező felület γ_{SV} értékénél:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SV} - \pi_{SG}. \quad (11)$$

A (2) és (6) képlet kombinációjából felírható a Young-Dupré egyenlet. Ez a képlet lehetővé teszi két mért értékből az adhéziós energia meghatározását, ami definíció szerint annál nagyobb, minél erősebb a kötés a szilárd és folyékony fázisok között, egységnyi felületre vonatkoztatva:

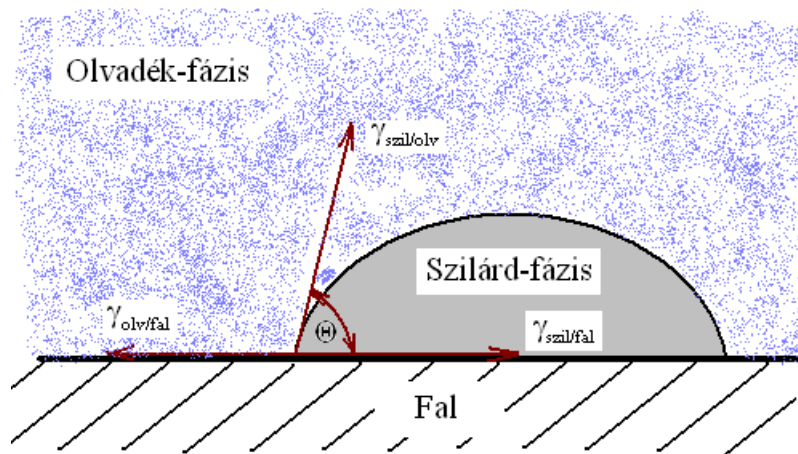
$$W_{FSG} = \gamma_{FG} (\cos \Theta + 1). \quad (12)$$

Az adhéziós energia különböző fizikai és kémiai kölcsönhatások miatt lép fel. Két fém között pl. fémes, míg két ionos anyag között ionos kölcsönhatásra vezethető vissza az adhéziós energia. Ezek a párosítások erős adhéziós energiát adnak, ami általában tökéletes nedvesítéshez vezet (a hasonló szereti a hasonlót elvnek megfelelően). Ha a két fázis különböző kémiai kötésű, akkor közöttük a kapcsolatot csak a gyenge Van der Waals kötőerők tudják megteremteni, melynek nagyságrendje $0,1 \text{ J/m}^2$. Összevetve ezt a fémek jellemzően 1 J/m^2 -es felületi feszültségével, a (12) képletből 154° -os peremszög érték adódik, azaz a fémolvadék cseppek jellemzően nem nedvesítenek semmilyen nem fémes felületet. Ezért van az, hogy a parkettán jól lehet focizni a szinte gömb alakú higanycseppekkel. A rossz nedvesítés miatt gurulnak a felületen és viszonylag nagy méretben egyben is maradnak a nagy felületi feszültség miatt. Vízcseppekkel ez nem valósítható meg. A víz felületi feszültsége ugyanis $0,07 \text{ J/m}^2$ nagyságrendű, amire a (12) képletből ($W = 0,1 \text{ J/m}^2$ mellett) 65° -os peremszög adódik. Tehát a víz a szilárd anyagok többségét általában nedvesíti. Szinte feltétel nélküli tökéletes nedvesítés a szerves folyadékoktól várható, melyek felületi feszültsége $0,03 \text{ J/m}^2$ nagyságrendű, azaz a képletből ($W = 0,1 \text{ J/m}^2$ mellett) 0° peremszög adódik [4].

2.2. A HATÁRFELÜLETI ENERGIA (γ)

A termodinamikai rendszerek fázisait határfelületek választják el egymástól. A határfelületen lévő molekulák, atomok, ionok más környezetben vannak, mint a fázis belsejében lévő. Így például egy folyadék/gőz határfelületen a kondenzált fázis nem teljesen lekötött erőterű szabad felületén lévő részecskékre a kölcsönhatási erők egyoldalú, a fázis belseje felé irányuló vonzást fejtenek ki. E ténynek az a következménye, hogy egyrészt a felületi réteg energiatartalma eltér a folyadék belsejének energiatartalmától, másrészt a folyadék szabad felszíne adott viszonyok mellett a lehető legkisebbre akar összehúzódní. A fázishatáron, az egységnyi felület energiatöbbletét a fázis belsejéhez képest, határfelületi energiának nevezzük (jele: γ , mértékegysége: J/m^2) [5].

A fémolvadék hűlése során kialakult szilárd fázisban (csírában) a Θ nedvesedési szög azt mutatja meg, hogy milyen méretű túlhűléssel kezdődik a dermedés (2. ábra).

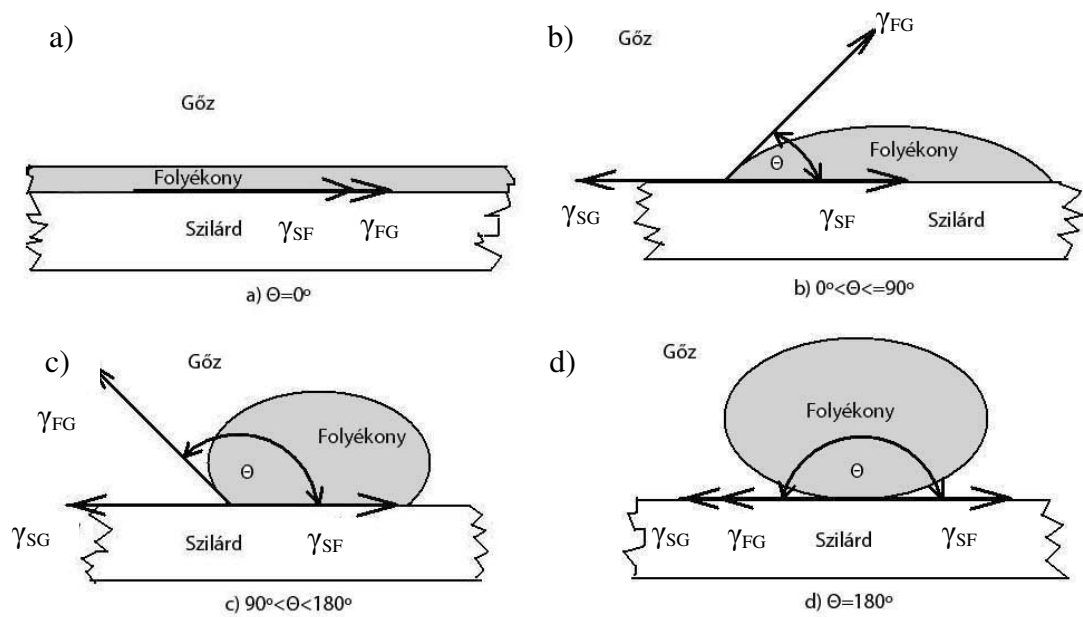


2. ábra: Az olvadék hűlése során kialakult felületi feszültségi viszonyok [5]

A $\gamma_{\text{Szil/Olv}}$ elérhet olyan értéket, amely mellett az úgynevezett „heterogén nukleáció” esete léphet fel, amely érthetővé teszi, hogy a kristályosodás a falnál hamarabb elindul, tehát kisebb túlhűlésnél is megindul a dermedés.

2.3. A NEDVESEDÉSI PEREMSZÖG TARTOMÁNYAI

- a) A peremszög értéke 0° akkor, ha az adhéziós energia legalább kétszerese az olvadék felületi feszültségének, azaz az adhézió olyan erős, hogy vékony, egymással kötést nem létesítő rétegekben a kerámia felületére kényszeríti az olvadékot. Figyelembe véve (6a) egyenletet ez csak akkor lehetséges, ha a szilárd kerámia felületi feszültsége nagyobb, mint az olvadék felületi feszültsége (a fémek többségére ez nem teljesül, de teljesül a karbidokra, boridokra, nitridekre stb.). Ebben az esetben azonban lehetséges az is, hogy az adhéziós energia több mint kétszerese az olvadék felületi feszültségének. Ekkor azonban a peremszög már nem ad valós információt a határfelületi energetikai viszonyokról, hiszen attól függetlenül, hogy az adhéziós energia mennyivel nagyobb az olvadék felületi feszültségének duplájánál, a peremszög 0° -os, geometriailag lehetséges határértékét mutatja (3./a ábra).
- b) A peremszög $0^\circ < \Theta \leq 90^\circ$ között van (az olvadék nedvesíti a kerámiát) akkor, ha az adhéziós energia nagyobb (de kevesebb, mint kétszerese) az olvadék felületi feszültségénél, azaz az adhézió elég erős ahhoz, hogy az olvadékot egyre inkább a kerámiához kényszerítse (3./b ábra).
- c) A peremszög $90^\circ < \Theta < 180^\circ$ között van (az olvadék nem nedvesíti a kerámiát) akkor, ha az adhéziós energia a kisebb az olvadék felületi feszültségénél, azaz ha az adhézió annyira gyenge, hogy az olvadék inkább a gőzzel képez nagy közös felületet (3./c ábra).
- d) A peremszög értéke 180° (az olvadék egy ponton érintkezik a kerámiával) akkor, ha az adhézió nulla a két felület között, nedvesítés nem jön létre. Ilyen eset akkor fordulhat elő, ha az olvadék megszilárdul, és szilárd/szilárd fázisokat vizsgálunk (3./d ábra) [5].

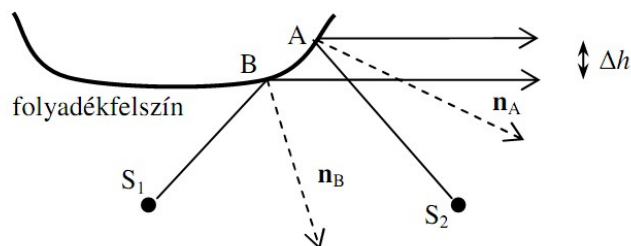


3. ábra: Szilárd hordozóra helyezett folyadékcsepp esetén a nedvesedési peremszög alakulása különböző esetekben (2/a,b,c,d) [5]

2.4. PEREMSZÖGÉRTÉKET BEFOLYÁSOLÓ JELENSÉGEK

2.4.1. EÖTVÖS- SZABÁLY

Eötvös Loránd nemcsak a gravitációs és elektromágneses kölcsönhatás megismerésére irányuló méréseket végzett, a molekuláris erők is érdekelték. A felületi feszültség mérésére kidolgozta az ún. reflexiós módszert. Sokféle mérési módszer létezik a felületi feszültség mérésére, mégis a reflexiós módszer igen nagy előnyökkel bír a többihez képest. A mérés elrendezése az 4. ábrán látható.



4. ábra: A reflexiós módszer vázlata [26]

Eötvös két ismert helyű fényforrással, S_1 és S_2 világította meg a folyadékot. Ezek a sugarak megtörttek a folyadék felszínén. Megmérte a két forrásból vízszintesen visszaverődő sugarak függőleges távolságát, Δh -t. Az n_A és n_B normálvektorai a felületnek adódnak a források helyzetéből és abból, hogy a sugarak vízszintesen verődtek vissza. A folyadékfelszín alakja a normális irányának függvényében kiszámolható, ebből meghatározható a felületi feszültség mértéke. A módszer egyik előnye, hogy nem kell hozzá a kissé bizonytalanul mérhető illeszkedési szöget meghatározni. A másik nagy előny, hogy lezárt üvegedényben levő folyadék felületi feszültsége is mérhető, így meg lehet akadályozni a felület szennyeződését. Eötvös Loránd azt mutatta meg ezzel a módszerrel, hogy a felületi feszültség nem változik az időben, mint ahogy az korábbi méréseknél felmerült. Évek múltán is ugyanazt a felületi feszültségértéket tudta mérni, ami nyilvánvalóvá tette, hogy a felületi feszültség időbeli változását a korábbi mérésekben a levegőből a felületre került kosz okozta. Új módszerével Eötvös Loránd a felületi feszültség és a molekuláris paraméterek közti összefüggést kereste. Elméleti megfontolások és mérései alapján arra jutott, hogy

egyszerűen összetett folyadékokra a folyadék minőségétől függetlenül fennáll a (13) összefüggés.

$$\frac{d(\gamma v^{2/3})}{dT} = k' . \quad (13)$$

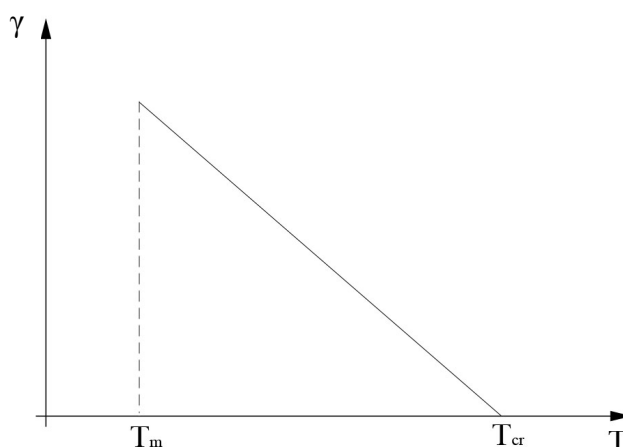
Ahol v egy folyadékrészecske térfogata, így $v^{2/3}$ a molekuláris felület, $\gamma v^{2/3}$ a molekuláris felületi energia, T a hőmérséklet K-ben kifejezve, k' pedig egy hőmérséklettől független konstans. Vagyis bármely egyszerűen összetett folyadék molekuláris felületi energiája ugyanannyit változik a hőmérséklet egységnyi emelkedésével. Mivel k' értéke nagyon kicsi, ezért inkább a

$$V_m = N_A \cdot v \quad (14)$$

moláris térfogatot érdemes használni egy részecske térfogata helyett, ahol N_A az Avogadro-szám. Ezzel kifejezve az Eötvös-törvény gyakrabban használt alakja:

$$\gamma V_m^{2/3} = k(T_0 - T), \quad (15)$$

ahol k az Eötvös-állandó, értéke $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}^{2/3})$. T_0 az a hőmérséklet, amelyen a felületi feszültség nullára csökken, erre az értékre Eötvös azt kapta, hogy közel esik a folyadék kritikus hőmérsékletéhez, T_c -hez. Egy anyagnak a kritikus hőmérsékletén megszűnik a folyadék és annak gőze közötti különbség és a fázishatár eltűnik. Az Eötvös-szabály alapján adódik az 5. ábrán látható egyenes, mely a felületi feszültséget jelöli hőmérséklet függvényében.



5. ábra: Felületi feszültség hőmérsékletfüggése az Eötvös-szabály alapján

Eötvös idejében még nem voltak elég pontos mérések a kritikus hőmérsékletekre, így Eötvös még T_C -vel írta fel a törvényt. Később Ramsay angol kémikus módosította T_0 értékét:

$$T_0 = T_C - 6K . \quad (16)$$

Mérések a képlethez hasonlóan kimutatják, hogy a tiszta folyadékok felületi feszültsége csökken a hőmérséklet növekedésével [26].

A peremszög és a felületi feszültség értéke a hőmérséklet függvényében a Young-egyenlet (1) alapján azonos irányban változik. Az Eötvös-szabály szerint a hőmérséklet növekedésének hatására a felületi feszültség csökken, tehát a peremszögtértékeknek is növekvő hőmérséklet mellett csökkenő tendenciát kell mutatniuk. A nedvesedés a peremszögtérték csökkenése esetében javul, így az Eötvös-szabály azt mondja ki, hogy az anyagok a hőmérséklet növekedésének hatására jobban nedvesítik a felületet.

2.4.2. MARANGONI-ÁRAMLÁS

A felületi feszültség a hőmérséklet és az összetétel függvénye. Ha egy felület különböző pontjain különböző a hőmérséklet vagy az összetétel, akkor különböző lesz a felületi feszültség is. Ekkor a (17) egyenlet alapján, a rendszernek az energiaminimumra törekvése miatt lesz az érdeke, hogy a nagy felületi feszültségű felületrészt lecserélje az alacsonyabb felületi feszültségű felületrésszel.

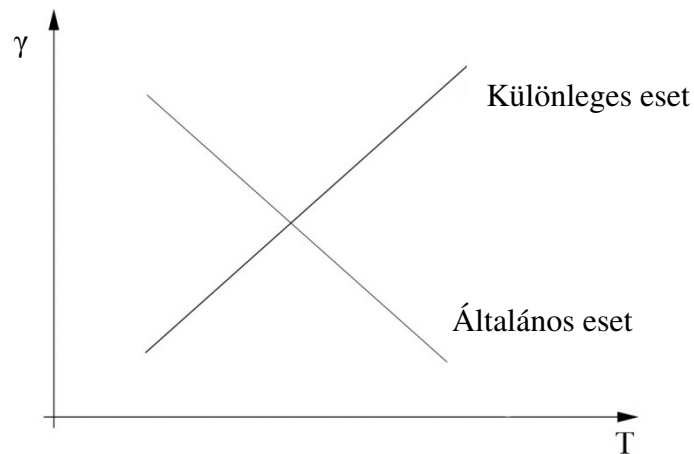
$$G = G_b + S \cdot V_m \cdot \gamma \quad (17)$$

E célból a folyadék felülete mentén irányított áramlás indul el az alacsonyabb felületi feszültségű felületrész felől a magasabb felületi feszültségű felületrész felé, amit felfedezőjéről Marangoni-áramlásnak nevezünk. A Marangoni-áramlás hajtóereje:

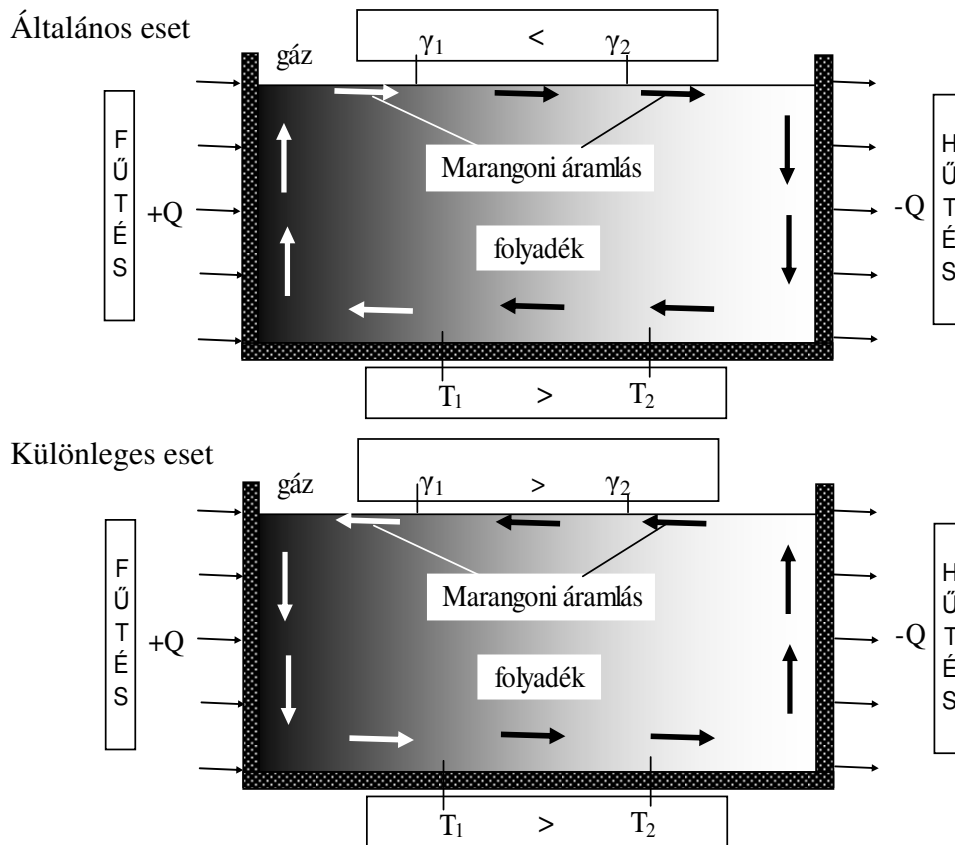
$$\Delta_M G = S \cdot V_m \cdot (\gamma_1 - \gamma_2) \quad (18)$$

ahol γ_1 és γ_2 az 1-es és 2-es pontokban érvényes felületi feszültség. Zárt rendszerben a Marangoni-áramlás idővel megáll, mivel a rendszerben beáll az egyensúly, amikor definíció szerint megszűnik az azonos fázisok felületén az összetétel- és hőmérséklet-különbség és ezért a felületi feszültség-különbség is.

A mérnöki gyakorlat azonban gyakran nyitott rendszerekről szól. Ha például egy tartály bal oldalát fűtjük, jobb oldalát pedig hűtjük, akkor beáll egy állandósult állapot, amit a felület mentén egy hőmérséklet gradiens jellemez (a hőmérséklet a felület mentén balról jobbra fokozatosan csökken). Átlagos esetben a felületi feszültség a hőmérséklet növelésével csökken (Eötvös-szabály) (6. ábra), ezért ilyenkor a bal oldalon lesz a kisebb felületi feszültségű folyadék és a Marangoni-áramlás a felületen balról jobbra indul el (7. ábra). Ha fenntartjuk a fűtést/hűtést (azaz állandóan energiát táplálunk a rendszerbe), akkor a felületi áramlás térfogati áramlást indukál. Különleges esetekben, az ötvözetek szűk koncentrációtartományában előfordul, hogy a felületi feszültség nem csökken, hanem nő a hőmérséklet növelésével. Ekkor a Marangoni-áramlás iránya fordított lesz.



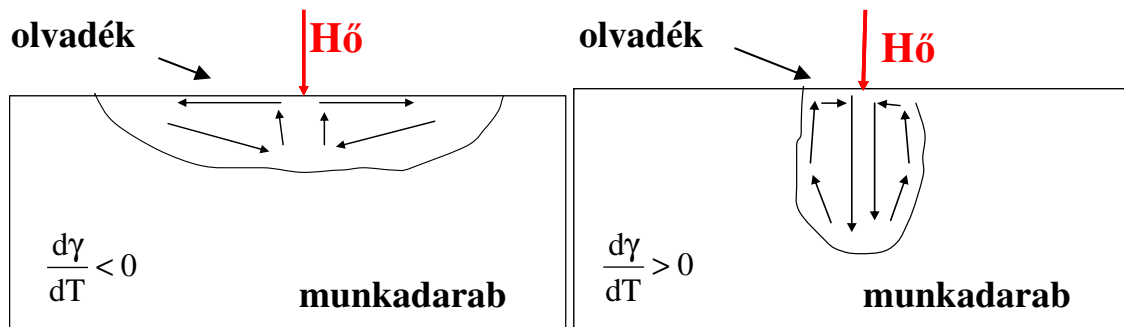
6. ábra: Felületi feszültség hőmérsékletfüggése általános és különleges esetben



7. ábra: Marangoni-áramlás általános és különleges esetben [4]

Hegesztés során például egy koncentrált hőforrással olvasztják meg a fém felületét. Ekkor tehát a megolvasztott tócsa közepén lesz a forró-pont, és onnan radiálisan kifelé csökken a felületi hőmérséklet (8. ábra). Normál esetben a felületi feszültség a hőmérséklet növelésével csökken, azaz a forrópontban lesz a legkisebb a felületi

feszültség. Ez oda vezet, hogy az olvadék a forró, központi pontból fog a felület mentén kifelé áramlani és ezzel radiálisan olvasztani fogja a szilárd fém felületét. Az olvasztással a forró folyadék elveszíti extra hőjét, és miközben hidegen lefelé-visszafelé áramlik, lefelé gyakorlatilag nem képes olvasztani az anyagot.



8. ábra: Marangoni-áramlás hatása hegesztéskor [4]

A mély és keskeny hegesztési varratok készítésének egyetlen esélye az, hogy meg kell fordítani a Marangoni-áramlás irányát úgy, hogy a forró folyadék ne a felületen oldalirányban, hanem középen lefelé áramoljon. Ehhez el kell érni, hogy a fémolvadék felületi feszültsége a hőmérséklet emelésével növekedjen. Ezt akkor tudjuk elérni, ha felületi fázisátalakulás, fázisszétválás során nanométer vékonyságú FeO réteg keletkezik. Ekkor megfordul a felületi feszültség hőmérsékleti koefficiensének előjele és a felületi feszültség a hőmérséklet növelésének hatására csökkenni fog. [4, 27].

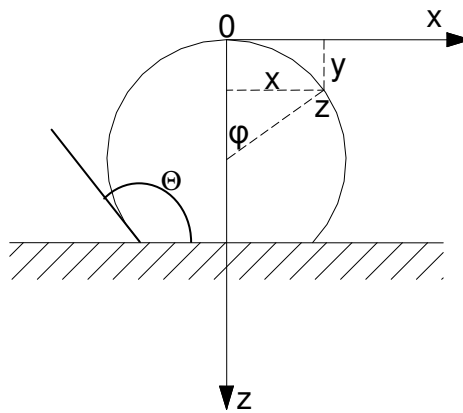
A Marangoni-áramlás felületi feszültségre gyakorolt hatása megjelenhet, a nyugvó csepp módszerrel mért nedvesedési peremszögértékekben is. Ha megjelenik, akkor a felületi feszültség és a peremszögértékek a hőmérséklet függvényében az általános esettel ellentétes dőlésű változást adnak eredményül. Tehát a peremszögértékek növekedése mérhető a hőmérséklet növelésének hatására, ami azt jelenti, hogy romlanak a nedvesedési tulajdonságai az anyagnak, ha a jelenség fellép a peremszögmérés során.

2.5 A NEDVESEDÉSI PEREMSZÖG MEGHATÁROZÁSI MÓDJAI

Számos módszer ismert a nedvesedési peremszög meghatározására, ezek közül a nyugvó csepp módszerét ismertetem részletesen, amelyet a méréseknél alkalmaztam.

2.5.1. NYUGVÓ CSEPP MÓDSZER

Ennél a módszernél azt vizsgáljuk, hogy milyen alakot vesz fel egy vízszintes szilárd felületre (ún. szubsztrátra) helyezett folyadékcsepp. A szilárd és a folyadék fázisok közötti nedvesedési peremszög (Θ) a 9. ábrán látható.



9. ábra: A szilárd és a folyadék fázisok közötti nedvesedési peremszög (Θ) [5]

Egy gravitációs mezőbe helyezett vízszintes felületen nyugvó csepp alakját a következő egyenlettel írhatjuk le:

$$\frac{b}{\rho} + \frac{b \cdot \sin \varphi}{x} = 2 + \frac{z}{b} \cdot \frac{(D-d) \cdot g \cdot B^2}{\gamma_{lv}} \quad (19)$$

ahol ρ a cseppfelület görbületi sugara annak meridián síkjában, b a görbületi sugár a csepp tetején, $(D-d)$ a folyékony és a szilárd fázisok közötti sűrűségkülönbség, g a gravitációs gyorsulás, x és z pedig a csepp felületi pontjának koordinátái. Az egyenlet megoldásával megadható a felület bármely pontjának hajlásszöge, beleértve a kontaktpontot is.

Ezért a nyugvó csepp módszer alkalmas a felületi feszültség (γ_{FG}) és a kontaktszög (Θ) meghatározására. Mivel ez az egyenlet csak nehézkesen oldható meg ebben az alakban, ezért a nedvesedési peremszög meghatározásához a csepp fotózását alkalmazzák. A megfelelően nagy felbontású fotó segítségével a peremszög meghatározható

(megszerkeszthető), ha érintőt húzunk a csepp kontúrvonalához az érintkezési pont közelében.

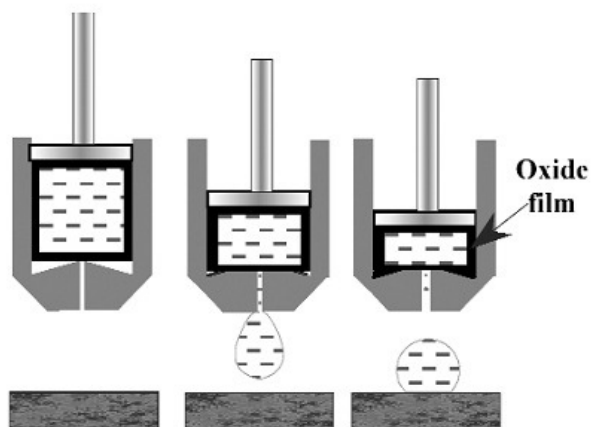
A nyugvó csepp módszer esetében szükséges lehet a peremszögértékeken kívül több más, a csepp alakjához, geometriájához kapcsolódó érték mérése is, melyekkel a peremszögértékek kompenzálhatók. Ilyen például a csepp és a szubsztrát érintkezési felülete, amelynek területe nem változik a mérés során. Mérhető a csepp magassága és legnagyobb átmérője, ezek akkor kellenek, ha változik a csepptérfogat például a minta ötvözetet képez az alappal [9]. A minta tömegének peremszögvizsgálat előtti és utáni mérése is fontos, mert így információ kapható a minta által a mérés során elnyelt vagy abból eltávozott anyag mennyiségéről. Például megállapítható, hogy mennyi anyag távozik, ha magasabb hőmérsékleten végzünk peremszögvizsgálatot, mint a vizsgált anyagnak vagy ötvözet egyik alkotójának forráspontja. A nyugvó csepp módszer a minta anyagmennyiségére és a vizsgált térfogatra érzékeny, ezért nagy hőmérsékleti tartományban végzett peremszögmérés esetében a hőtágulásból származó hibák számottevőek lehetnek.

A nyugvó csepp módszer számos előnnyel rendelkezik, amelyek nagy jelentőséggel bírnak, mikor olvadt fémekkel dolgozunk. Ilyenek: a módszer egyszerűsége, kis anyagmennyiség is elegendő a mérésekhez, valamint a szilárd rész egyszerű geometriai kialakítása. A minta zárt berendezésbe helyezhető, hevíthető, megfelelő atmoszféra hozható létre és távolról fényképezhető. Fő hátránya a nehéz reprodukálhatóság, amelyet nagyrészt a folyadékcsepp felszínének szennyeződése okoz. Ez kellően tiszta anyagok alkalmazásával és megfelelő körültekintéssel mérsékelhető, kiküszöbölhető [5, 6].

2.5.2. ADAGOLT CSEPP MÓDSZER

A nyugvó csepp módszer továbbfejlesztett változata az adagolt csepp módszer (10. ábra). Az olvadék egy nem nedvesített, kémiaiilag közömbös zárt kerámia csőben van és innen adagolható a szubsztrát felszínére egy a cső alján lévő kis furaton keresztül. Az adagolást inert gáz nyomása vagy dugattyú is szabályozhatja.

A megfelelően nagy felbontású fotó segítségével a peremszög meghatározható (megszerkeszthető), ha érintőt húzunk a csepp kontúrvonalához az érintkezési pont közelében.

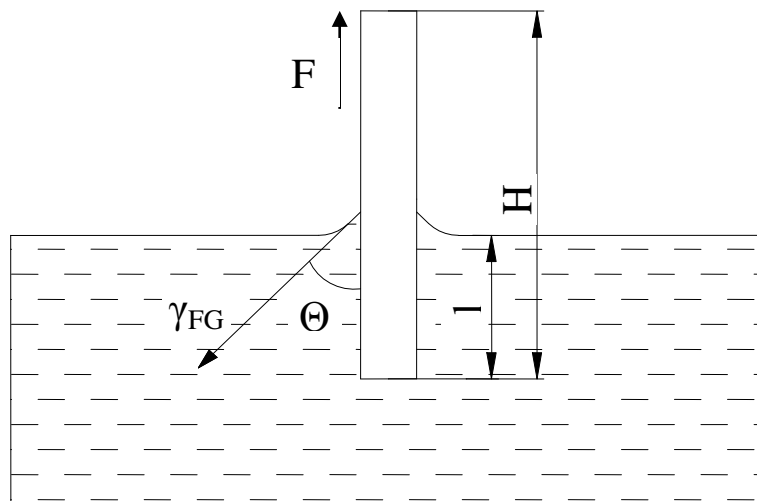


10. ábra: Adagolt csepp módszer [10]

A nyugvó csepp módszerhez képest jobb, mert a folyadékcsepp felszínének szennyeződése kiküszöbölhető, az adagolás során megszakad a kapcsolat a folyékony fém és a szennyezések, oxidok között. Hátrány, hogy az adagoló berendezés miatt bonyolultabb a rendszer, valamint rosszul nedvesítő esetben a mérés nehézkes, mert minta legurul a szilárd fázisról, szubsztrátról [7-8].

2.5.3. WILHELMY FOLYADÉKBA MERÍTETT LEMEZ MÓDSZERE

Ennél a módszernél egy lemezt részlegesen folyadékba merítünk, így a lemezre kapilláris erő hat a lemez felületének irányában, azaz a nedvesített kerületre merőlegesen. A 11. ábrán látható a mérési elrendezés és a kialakuló nedvesedési peremszög.



11. ábra: Folyadékba merített lemez esetén kialakuló peremszög [11]

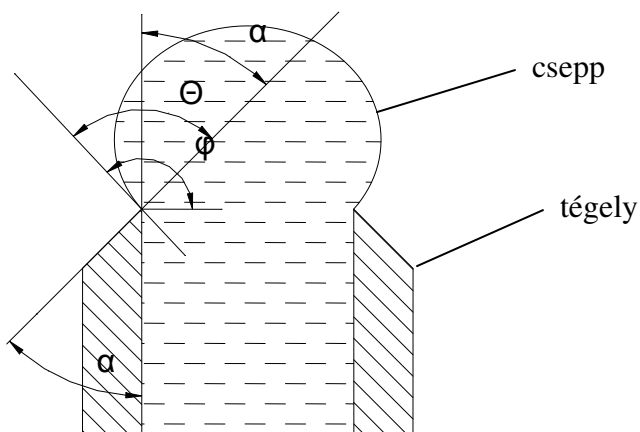
A peremszög az alábbi képlettel határozható meg:

$$\cos \theta = \frac{F \cdot \gamma_{FG}}{l} \quad (20)$$

ahol l , a nedvesített kerület hossza, γ_{FG} a folyadék ismert felületi feszültsége, F a lemez folyadékból történő kiemeléséhez szükséges fajlagos felülettel arányosított erőkülönbség [11].

2.5.4. NAGY CSEPP MÓDSZER

Ez az eljárás a nyugvó csepp módszer továbbfejlesztett változata. Egy nagyméretű cseppet hozunk létre egy éles peremmel rendelkező tégely tetején (12. ábra). A tégely átmérője általában 10-20 mm. A kialakuló csepp mérete körszimmetrikus lesz, az alapja felveszi a perem formáját. Ez nagy mérési pontosságot eredményez, a hiba 0,3-0,5% körüli [5].



12. ábra: Éles tégely peremén létrehozott folyadékcsepp és a kialakuló peremszög [5]

2.5.5. PEREMSZÖGMÉRÉSI MÓDSZEREK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

Különbséget az eljárások között az egyszerűség és a pontosság jelent. Méréseim során a peremszög közvetlen mérése volt a célszerű, így a nyugvó csepp, adagolt csepp, nagy csepp, folyadékba merített lemez módszer közül az egyszerűen megvalósítható, könnyen mérhető nyugvó csepp módszere volt a legcélravezetőbb. Pontosabb eredményt érhetünk el a nagy csepp módszerénél, viszont nehezen megvalósítható. Az adagolt csepp módszer használatával a minták szennyeződése, a csepp felületén kialakuló oxidhártya nem lenne zavaró tényező, azonban a méréseim során vizsgált anyagok rosszul nedvesítik a szubsztrátot, ezért még jól vízszintezett esetben is legurulnának a szubsztrátról.

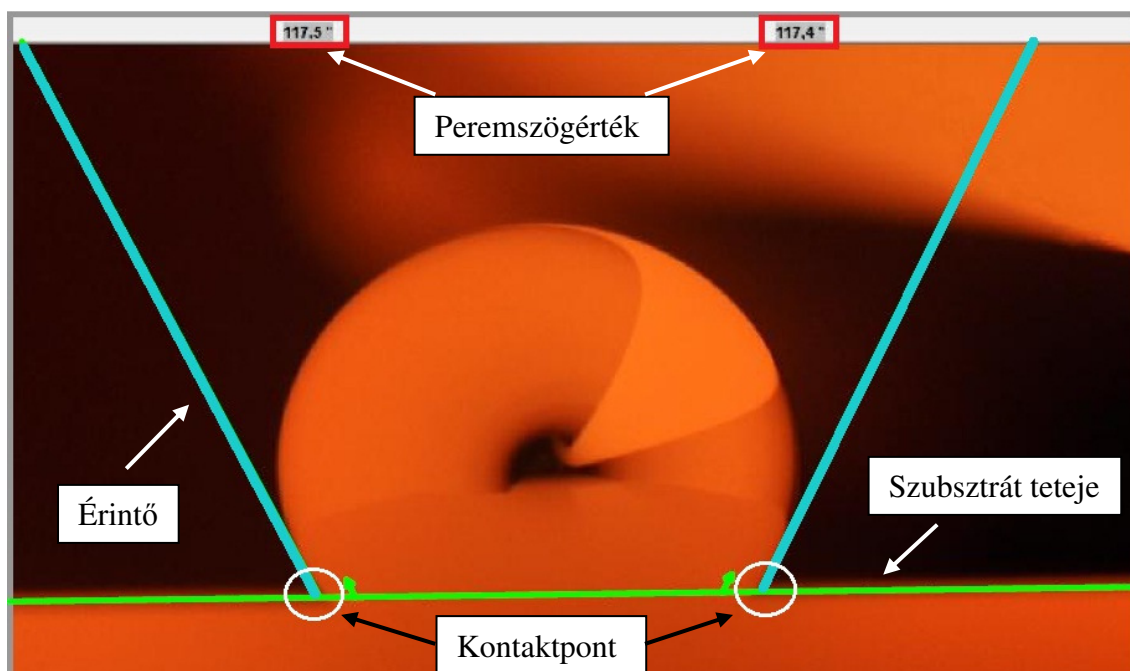
2.6. PEREMSZÖG KIÉRTÉKELÉSI MÓDOK ÉS AZ EREDMÉNYEK SZÓRÁSA

A nyugvó csepp módszerrel való peremszögmérés során a vizsgált olvadék/szubsztrát rendszert lefotózzuk, így egy fényképből kell meghatároznunk a peremszöget. A digitális fénykép kiértékelésének egyik módja, hogy számítógép segítségével kielemezzük, ez történhet a képeken pontok kézi kijelölésével vagy kiértékelő segédprogram használatával. Eredményként mindkét esetben a peremszögértékeket fokban kifejezve kapjuk eredményül.

2.6.1. KÉZI PEREMSZÖG KIÉRTÉKELÉS

A kiértékelés egyik módja, a mérések során készített fényképek számítógépen történő kézi kiértékelése. A kézi kiértékelésnél egy számítógépes segédprogramot használunk, mely segítségével először betöltjük a kialakult kontakt helyzetről készített fényképet, majd az egér használatával, kézzel kijelöljük a csepp két szélső kontaktpontját, ahol érintkezik a szubsztráttal. A 13. ábrán a fehér körök jelzik a pontokat. Ez a két pont meghatároz egy egyenest, a szubsztrát tetejét (zöld egyenes). Következő lépésként a két kontaktpontból érintőt húzunk a csepp kontúrájával (a 13. ábrán a kék egyenesek). A kezdetben meghatározott egyenes és az érintők által bezárt csepp felőli szög, a nedvesedési peremszög, ezt a program kiírja (az ábrán piros keretben látható értékek) és menti egy .txt kiterjesztésű fájlba. A jobb és bal oldali peremszögeket ezután táblázatos

formában célszerű összesíteni, majd a két oldalon kapott peremszögek átlagait ábrázolni diagramban [13].

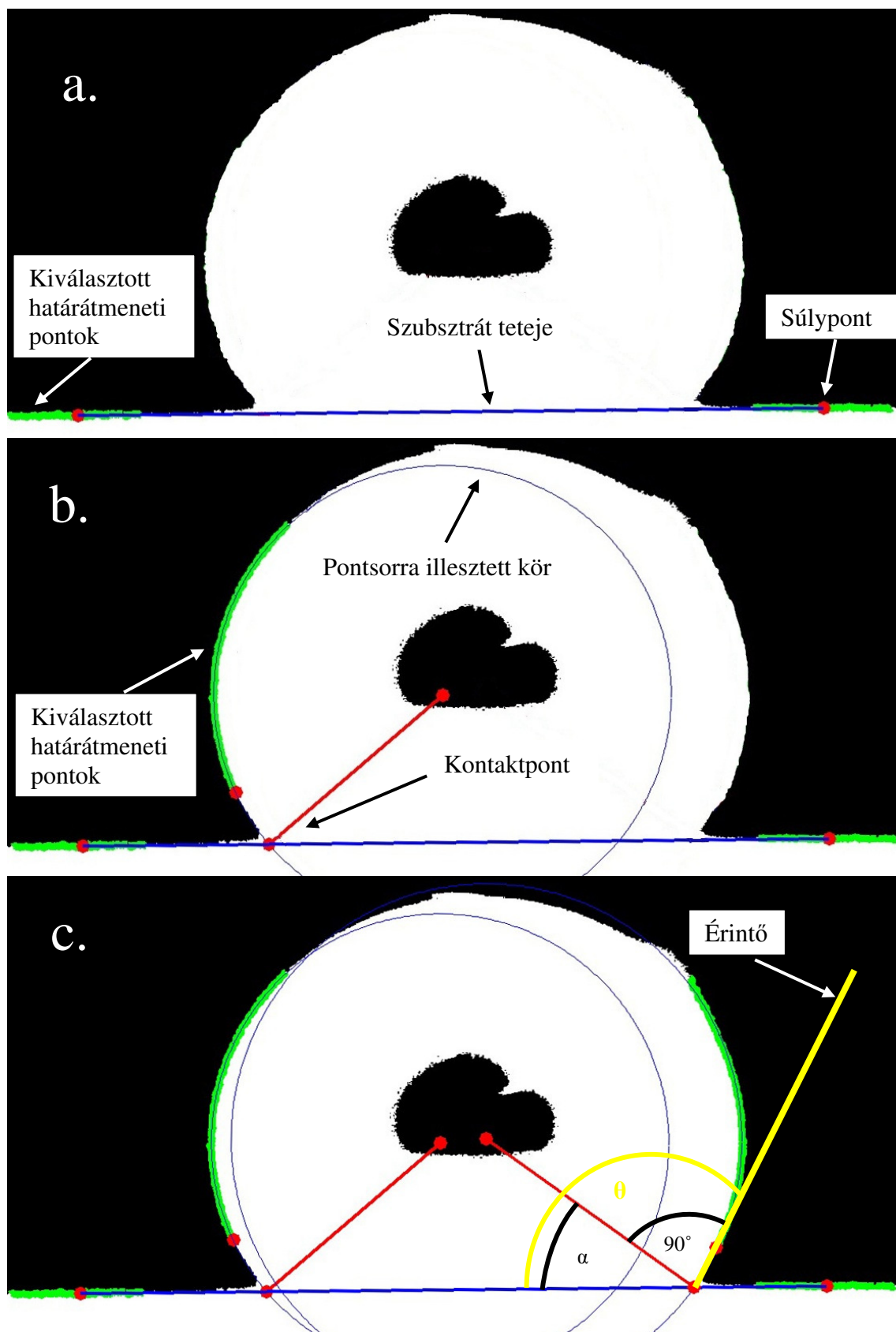


13. ábra: Kézi kiértékelés menetének bemutatása, a kiértékelő program futási képén

A módszer problémája az emberi pontatlanság. Az eredmények személyi hibával terhelték, amely hiba mérőszemélyenként és mérésenként is különbözik. Ha tökéletes képpel dolgozunk, akkor is megjelenik a mérések között egy bizonyos mértékű szórás. Ennek oka, hogy a kezdetben kiválasztott szélső kontaktpontok, ezáltal a szubsztrát felső felületét jelképező vízszintes egyenes és az érintők pontossága, a kiértékelő személy pontosságától függnék. Annak, hogy kétszer pontosan ugyanabba a pontba kattintunk, a valószínűsége csekély. Tökéletes fényképek esetében természetesen jobb a kiértékelés ismétlési pontossága, mint életlenebb képek esetében, hisz a kontaktpont és a csepp kontúrához húzott érintő meghatározásához szükséges kattintások általában közelebb esnek egymáshoz.

2.6.2. AUTOMATIKUS PEREMSZÖG KIÉRTÉKELÉS

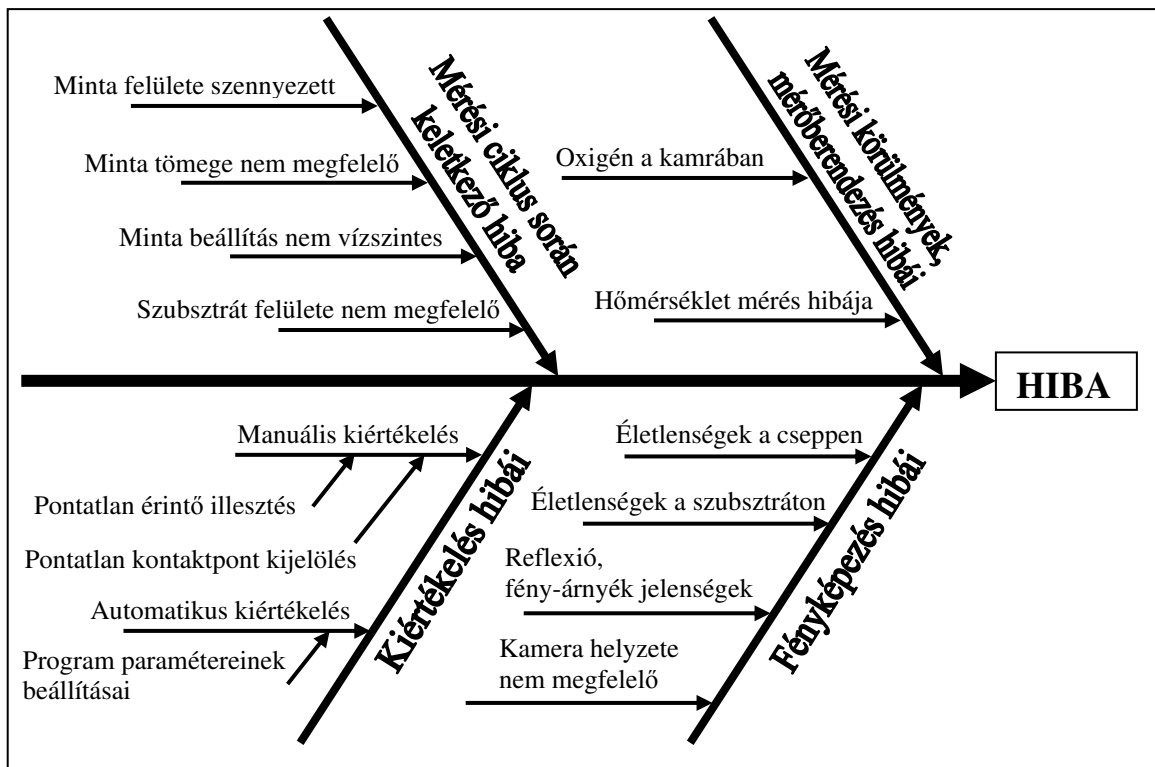
A szórások kiküszöbölésére a kiértékelés automatizálása jelent megoldást [14]. Az automatikus kiértékelő program számára például a MATLAB környezet nyújt lehetőséget. Az automatikus kiértékelő program első lépésként fekete-fehér képpé konvertálja a mérési felvételt, mely a 14. ábrán látható. Mind a szubsztrát, mind a csepp fehér lesz, környezetük fekete, így jobban lehatároltak a csepp körvonalai, mint színes esetben. A következő lépésben először a kép bal, majd jobb oldalától megadott pixeltávolságban, egy meghatározott intervallumban vertikális keresést indítunk a fekete-fehér határátmeneti pont meghatározására. Ennek eredményeként kapunk két pontsort (két rövid zöld vízszintes vonal a 14/a. ábrán), majd ezen pontsorok súlypontjait (piros körök a 14/a. ábrán) összekötve kapunk egy egyenest, mely reprezentálja a szubsztrát tetejét. Következő lépésként (14/b. ábra) horizontális keresést indítunk a kapott egyenes felett megadott pixeltávolságból, egy meghatározott magasságig és keressük az első fekete fehér határátmeneti pontot balról és jobbról. Így kiadódik két ívelt pontsor, melyekre egy-egy körívet szerkesztünk (a 14/b. ábrán a csepp bal oldalán látható zöld pontsor és a pontsor által alkotott ívre illesztett kör). Először a bal, majd a jobb kör és a kezdetben meghatározott egyenes egyenlővé téve és megoldva megkapjuk a körök és az egyenes metszéspontjait, majd a két-két megoldás közül kiválasztjuk a nekünk megfelelő két megoldást. A 14/c. ábrán két piros pont jelzi a kék vonal és az illesztett körök megfelelő metszéspontjait. Ez lesz a két szélső kontaktpont. A csepp alsó szegmensében a megszerkesztett körök követik a csepp íveit. A peremszög a csepp kontaktpontjából húzott érintő és a szubsztrát teteje által bezárt csepp felőli szög (a 14/c. ábrán sárgával jelölt szög). A körök középpontjaiból a kontaktpontba húzott sugarak és a kontaktpontból húzott érintők között 90° , derékszög van. A peremszög érték meghatározásához szükség van még a sugarak és az egyenes által bezárt belső szögekre, melyek trigonometriailag meghatározhatók. Tehát a jobb és bal peremszög értékét megkapjuk, ha a sugár és az egyenes által bezárt belső szöghöz (a 14/c. ábrán α -val jelölt szög) hozzáadunk 90° -ot [13].



14. ábra: Automatikus kiértékelés menete (14/a,b,c)

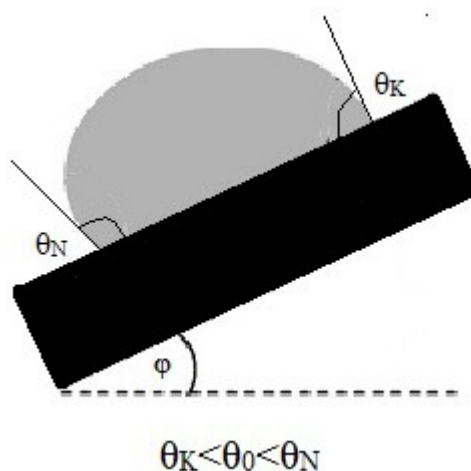
2.6.3. KIÉRTÉKELT EREDMÉNYEK SZÓRÁSA, HIBÁK OKAI

Mint minden mérés esetében, a peremszög mérések eredményei is hibával terheltek. Az eredmények hibaszávja két fajta hibából tevődik össze, a mérési hibából és a kiértékelési hibából. A mérési hibát, a mérési körülmények tökéletlensége és megismételhetetlensége okozza. A vizsgálat során fellépő lehetséges hibák okai a 15. ábraán egy Ishikawa diagramon láthatók. Az eredményekre nagy befolyással bíró tényezők, kis különbözése is nagy eltéréseket okozhat. A méréseim esetében, ilyen hibát okozó tényező a kamrában ragadt minimális oxigén mennyisége, a kemencében létrejövő hőeloszlás aktuális alakulása, hasonlóan gondolt minták közti különbségek, fényképezési és minta-beállítási pontatlanságok. A kiértékelési hiba a különböző kiértékelési módok esetében eltérő. Manuális kiértékelés esetében a kiértékelő személy pontosságától függ, automatikus kiértékelés esetében megfelelő kiértékelési paraméterek beállítása mellett, geometriai számításokat felhasználva az eredmények szórása elhanyagolhatóra csökkenthető, illetve kizárható.



15. ábra: A peremszögmérés hibalehetőségeinek Ishikawa-diagramja

Ideális esetben a megolvadt minta szimmetrikus cseppet képez a szubsztrát felületén. Ha a kamrába helyezett szubsztrát felülete nem vízszintes a megolvadt csepp nem lesz szimmetrikus. A kialakuló peremszög igen érzékenyen reagál a vízszinttől való eltérésre, bizonyos esetekben a csepp le is gurulhat a szubsztrátról. A 16. ábrán látható egy igen nagy dőléssel rendelkező elhelyezés, szemléltetés céljából. A létrejövő kisebb és nagyobb peremszög átlaga kis vízszintezési hiba esetén a szimmetrikus csepp átlag peremszögértékét adja. Minél nagyobb a szubsztrát dőlése, annál nagyobb lesz a két mért peremszög átlagának különbsége a szimmetrikus csepp átlagos peremszögéhez képest.



16. ábra: Szubsztrát dőlésének hatása a peremszögre

A mérési folyamat során készített fényképek minősége alapvetően meghatározza a kiértékelés pontosságát. A fényképezőgép felfogatásának a vízszintezettséget biztosítani kell, hiszen ha a fényképezőgép nincs vízszintben a szubsztrátot sem tudjuk megfelelően beállítani. További felfogási kitétel, hogy a fényképezőgéppel a szubsztrát tetejére ne lássunk rá, a felső felületét vonalként lássuk. Mérések során szerzett tapasztalatok alapján a fényképezőgép beállításait, élességet nem célszerű változtatni az aktuális mérés közben, mert az eredményeket befolyásolja. A fénykép készítésekor fontos, hogy a csepp kontúrja és a szubsztrát látható éle legyen éles (17. ábra). Ha ezek a feltételek nem teljesülnek, a kiértékeléskor bizonytalan a kontaktpontok és a kontúrhoz húzott érintő meghatározása.



17. ábra: Élességi problémák a mérési képeken [12]

2.6.4. PEREMSZÖG-KIÉRTÉKELÉSI MÓDOK ÖSSZEFOGLALÁSA

A kiértékelés, a vizsgálati folyamat fontos és sok hibalehetőséggel rendelkező része. Ahhoz, hogy a vizsgálat végeztével összehasonlítható eredményeket kapjunk, biztosítani kell az azonos körülményeket a kiértékelésnél is. A peremszög automatikus kiértékelésénél nem jelentkezik a mérőszemély pontatlanságából adódó hiba úgy, mint a manuális kiértékelés esetében, a kontaktpontok meghatározásánál. A csepp kontúrához manuálisan illesztett érintőknél pontosabbak az automatikus kiértékelés esetében illesztett érintők, a geometriai számítások használata miatt. Ezáltal az automatikus kiértékelés nagymértékben reprodukálható. A peremszögmérés során a fényképezésnél nagy figyelmet kell fordítani a minta és a fényképezőgép helyzeti beállítására, valamint a fényképezőgép beállításai közül főként az élesség helyes beállítására. Ha a fentebbi tényezőkre figyelmet fordítunk és finomhangoljuk a beállításokat, akkor nagyobb valószínűséggel kapunk, a valóságot reprezentáló, egymással összehasonlítható peremszögmértékeket eredményül.

2.7. RÖNTGENDIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATOK ALAPJAI

Annak érdekében, hogy a peremszögmérések eredményeit jobban megértsük, szükség van a minták peremszögmérés utáni további vizsgálatára. Így feltérképezhetjük a mérés során a mintába került szennyezőanyagokat, vagy az adott ötvözetek esetében a szilárd oldat és a fázisok jelenlétét.

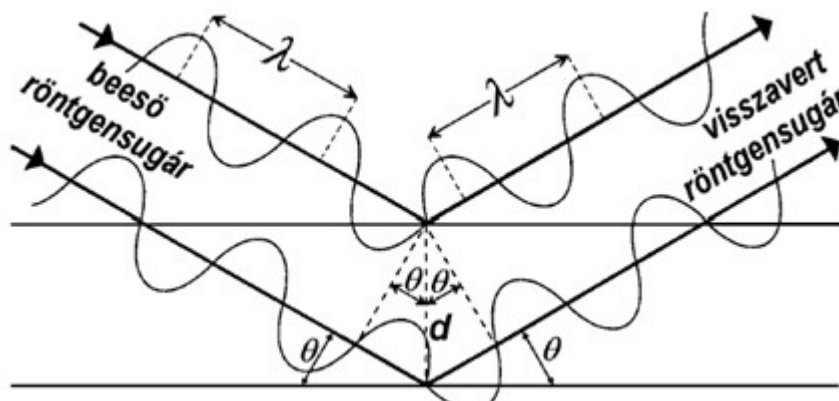
A röntgensugárzás felfedezése óta eltelt több mint száz évben a röntgendiffrakció az anyagtudomány egyik legalapvetőbb vizsgálati módszerévé vált. A röntgensugárzás elhajlásával más néven diffrakciójával kapott intenzitásmaximumok térbeli helyzetéből

és relatív erősségéből meghatározhatjuk ismeretlen anyagok kristályszerkezetét. Jelen fejezetben röviden ismertetem a diffrakció elméletét leíró Bragg-törvényt és azt a mérési módszert, amelyet a laboratóriumi mérések során használtam az anyag szerkezetének meghatározásához.

A röntgendiffrakciós mérések során a vizsgálandó mintára röntgensugárzást bocsátunk. Ez a sugárzás visszaverődik a vizsgált minta felületi rétegeiről és a rácssíkok távolsága valamint a röntgensugárzás hullámhosszának függvényében interferál. Az interferenciakép elemzésével következtethetünk a minta anyagszerkezeti tulajdonságaira.

2.7.1. A BRAGG-TÖRVÉNY

W. L. Bragg adott magyarázatot a kristályokon reflektált nyaláb viselkedésére. Tegyük fel, hogy a beeső hullámokat a kristály párhuzamos atomsíkjai a beesés szögével megegyező szögben verik vissza, és a sugárzásnak csupán kis hányadát reflektálják, akár csak a vékonyan ezüstözött tükör. Ha a párhuzamos atomi síkokról visszavert nyalábok egymást erősítik, akkor diffrakciós nyalábot észlelünk, ezt szemlélteti a 18. ábra. A szórást rugalmasnak tekintjük, azaz feltesszük, hogy a röntgensugárzás energiája visszaverődéskor nem változik.



18. ábra: Röntgensugarak diffrakciója kristályos anyagon [11]

Tekintsünk egymástól d távolságra elhelyezkedő párhuzamos rácssíkokat (18. ábra). A papír síkja a sugárzás beesési síkja. A két szomszédos síkról visszavert sugarak útkülönbsége $2 \cdot d \cdot \sin \theta$, ahol θ a síktól mért szög, d pedig a rácssíkok távolsága. A Bragg-törvény (21) kimondja, hogy az egymás utáni síkok által visszavert sugárzás

interferenciájának erősödés az eredménye, ha az útkülönbség a λ hullámhossz egész számú többszöröse, vagyis

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (21)$$

Bár a síkok mindegyike visszaveri a sugárzást, mégis csak bizonyos θ értékeknél összegződik a párhuzamos síkokról azonos fázisban visszavert nyaláb. Ez természetes is, a következő gondolatmenet alapján. Ha mindegyik sík tökéletesen visszaverné a sugárzást, akkor csak a párhuzamos síkrendszer első síkja reflektálhatna, a hullámhossztól függetlenül. Az egyes síkok azonban a beeső sugárzásnak csupán $10^{-3} \dots 10^{-5}$ -szörösét verik vissza.

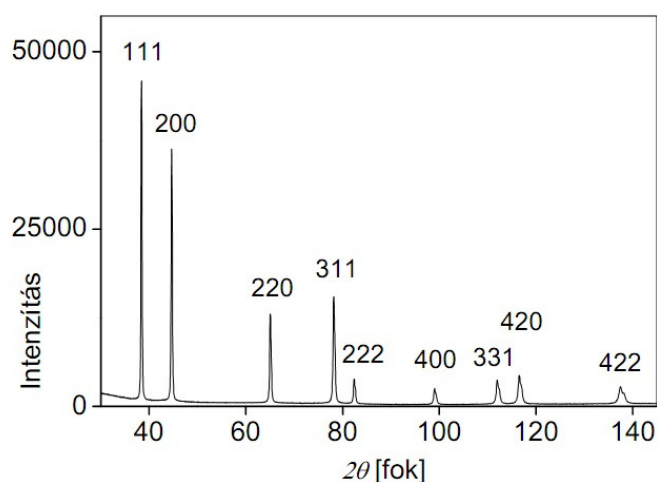
A Bragg-törvény a rács periodikus felépítésének következménye. A rácspontokhoz tartozó bázis atomjainak elrendezésével azonban nincs kapcsolatban.

A bázis összetétele az ugyanazon síkrendszerhez tartozó, de különböző rendű diffrakciós vonalak relatív intenzitását befolyásolja. A Bragg-reflexió feltétele: $\lambda \leq 2d$, a látható fény ezért nem alkalmas a vizsgálatra [16].

2.7.2. A PORDIFFRAKCIÓS MÉRÉSI MÓDSZER

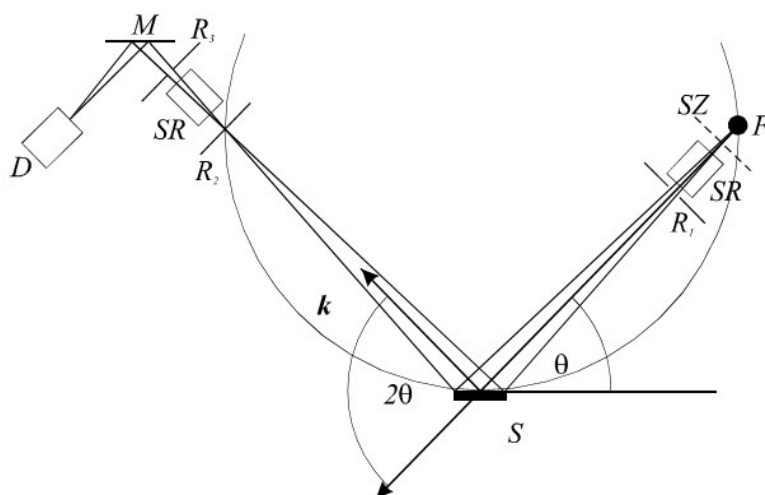
Pordiffrakcióról akkor beszélünk, amikor a besugárzott térfogatban nagy számú, véletlenszerűen orientált kristályszemcse helyezkedik el, a minta ezért por vagy polikristályos tömbi anyag. Ekkor a diffrakciós mérés eredményeként kapott diffraktogram intenzitás-eloszlása nem változik a minta forgatásakor. A gyakorlatban egy pordiffrakciós mérésben megmérjük a minta körül a szórt sugárzás intenzitás-eloszlását a 2θ függvényében. Egy alumínium mintán mért pordiffraktogram látható a 19. ábrán. A kristályrácsot jellemző d_{hkl} rácssíktávolságoknak megfelelő 2θ szögeknél intenzitás maximumokat kapunk. A diffraktogramon minden egyes csúcs egy-egy (hkl) rácssík-seregnek felel meg.

A peremszögmérésnél használt anyagokat a mérés után megszilárdult, polikristályos formában tömbi anyagként vetettem alá röntgendiffreakciós vizsgálatoknak, tehát a pordiffrakciós eljárás nem az anyag minőségét jelöli, hanem a vizsgálati technológiát.



19. ábra: Egy alumínium mintáról készült pordiffraktogram [17]

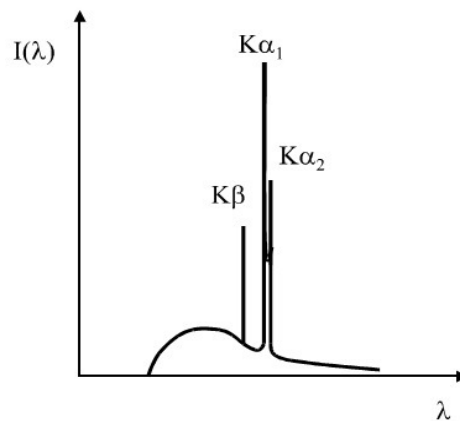
A mérések során használt Philips Xpert θ - 2θ diffraktométer felépítését a 20. ábra mutatja.



20. ábra: A pordiffraktométer felépítése [17]

A sugárforrás (F) egy röntgenső, melyben egy izzó wolfram katódból elektronok lépnek ki, amelyek nagy feszültség hatására a vákuumban felgyorsulnak, és az anódnak ütköznek. Az ütközés hatására egyrészt egy folytonos spektrumú fékezési sugárzás (fehér sugárzás), másrészt az anód anyagára jellemző, vonalszerű karakterisztikus sugárzás keletkezik. A 21. ábra egy sematikus röntgenspektrumot mutat. A karakterisztikus sugárzás $K\beta$ csúcsa azoknak a röntgenfotonoknak felel meg, amelyek akkor keletkeznek, amikor a katódról érkező elektron által a K héjról kilökött elektron helye az M héjról töltődik be. A $K\alpha$ csúcs az $L \rightarrow K$ elektronátmenetnek felel meg. Ez a csúcs két nagyon közeli csúcsot tartalmaz, $K\alpha_1$ és $K\alpha_2$ -t, a K héj két elektronállapotának

megfelelően. A mérésekhez használt diffraktométer röntgensövében az anód anyaga réz (Cu).



21. ábra: Röntgenső spektruma [17]

A röntgensövből kissé divergens nyaláb lép ki, amelyet résekkel korlátozunk (20. ábra). A röntgen nyaláb divergenciáját a rajz síkjában az R_1 és R_3 résekkel, arra merőlegesen pedig az ún. Soller-résekkel (SR) korlátozzuk. Ez utóbbiak vékony, egymással párhuzamos lemezekből állnak. A mérés során a minta (S) és a detektor (D) a 20. ábra síkjára merőleges és a minta közepén átmenő tengely körül forog. A detektorral együtt mozgó R_2 rés és a sugárforrás (F) a mintától egyenlő távolságra helyezkednek el. Az R_2 résen, a fókuszon (F) és a minta közepén átmenő, a rajz síkjában elhelyezkedő kört fókuszáló körnek nevezzük. A fókuszáló kör a mintából egy körívet metsz ki, amelynek pontjaiban az adott pontbeli érintővel párhuzamos síkokról reflektálódó nyalábok az R_2 résnél találkoznak (az irányváltoztatás azonos 2θ szöge miatt). A fókuszáló kör által a mintából kimetszett körív akkor a legnagyobb, és ezzel együtt Bragg-reflexió esetén a detektorba jutó intenzitás is akkor a legnagyobb, ha a minta síkja a fókuszáló körre illeszkedik. Ezt úgy érzük el, hogy mialatt a detektort 2θ szöggel forgatjuk el, addig a mintát θ -val. Ezt az elrendezést θ - 2θ diffraktométernek nevezik. A fejezet elején bemutatott összefüggések, amelyek párhuzamos nyalábra igazak, a kissé divergens nyaláb esetén is alkalmazhatóak, mivel a szórócentrumok közötti maximális távolság (a mintában található kristályszemcsék mérete) több nagyságrenddel kisebb, mint a minta távolsága a sugárforrástól, illetve az R_2 résztől.

Forgás közben a detektor begyűjti a különböző 2θ szögekben szórt röntgenfotonokat. A mérés során a mintára eső és a mintáról a detektor irányába szórt nyalábnak a minta

felületével bezárt szöge mindvégig egyenlő marad (szimmetrikus sugármenet). Az ilyen felépítésű diffraktométernél mindig csak a minta felületével közel párhuzamos rácssíkokról reflektálódó sugárzás jut a detektorba. Mivel porminta (polikristályos minta) esetén a kristályszemcsék véletlenszerű irányítása miatt minden lehetséges rácssík előfordul a minta felületével párhuzamosan, ezért a kristályszerkezetnek megfelelő összes reflexió megjelenik a pordiffraktogramon. Ahhoz, hogy minden egyes rácssíksereghez csak egy csúcs tartozzék a diffraktogramon, a röntgensugárzást monokromatizálni kell, azaz a röntgenső spektrumából csak egy adott hullámhosszal rendelkező fotonokat szabad a detektorba engedni. Ahogy a 21. ábráról látszik a legtöbb monokromatizált fotont akkor kapjuk, ha a $\text{CuK}\alpha$ sugárzásnak megfelelő hullámhosszat választjuk ki. A röntgenső spektrumából a nemkívánatos részt szűrő (SZ) és monokromátor (M) alkalmazásával választjuk le. A szűrő egy vékony fémlemez, amely az anód anyagánál eggyel kisebb rendszámú anyagból készül (pl. Cu anód esetén Ni). A szűrőt közvetlenül a röntgenső után helyezik el, így a mintát érő sugárzás már nem tartalmazza a $\text{K}\beta$ összetevőt. Az általunk használt diffraktométerben a monokromátor egy enyhén hajlított grafit egykristály, amely olyan szögben áll a mintáról szórt nyalábhoz képest, hogy a felületével párhuzamos kristálysíkok a Bragg-egyenletnek megfelelően csak a $\text{CuK}\alpha$ hullámhosszú sugárzást reflektálják a detektorba. A monokromátor kiszűri a mintáról rugalmatlanul szóródó (pl. fluoreszcens fotonok, Compton-szórásból eredő fotonok stb.) sugárzást is, ezzel csökkentve a háttérrel. A műszerben használt detektor egy proporcionális számláló. A beérkező röntgen fotonok ionizálják a detektorban lévő gázt (argon-metán gázkeverék), majd az így létrejött elektron-ion párok elektromos impulzust keltenek. A mérésvezérlést és az adatgyűjtést számítógép végzi. A vezérlő programban előre beállítható a kezdeti és a végső 2θ szög, a detektor lépésmagysága valamint a mérési idő, ameddig a detektor egy adott pozícióban gyűjti a fotonokat. A számítógép egy adott detektor-helyzetben mért beütésszámot a helykoordináta függvényében egy adat fájlban tárolja. Az adatokat grafikonba szerkesztve a 19. ábrán látható diffraktogramhoz hasonló grafikont kapunk [17].

A röntgendiffrakciós mérések segítségével a peremszögmérésnél használt minták kristálytani textúráltága és a mért peremszögek közötti kapcsolatot szeretném vizsgálni.

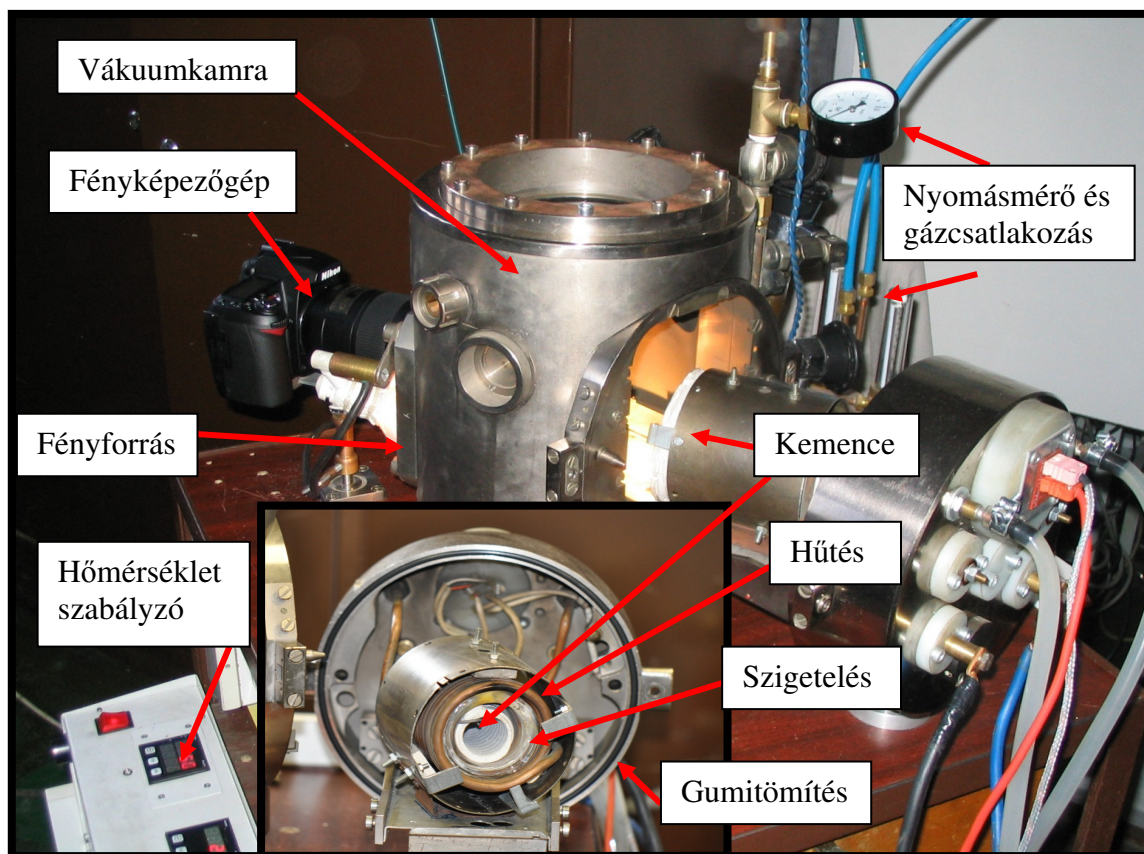
3. A NEDVESEDÉSI PEREMSZÖGMÉRŐ BERENDEZÉS ÉS A PEREMSZÖGMÉRÉSI FOLYAMAT ISMERTETÉSE

A 2.5. fejezetben látható, hogy a nedvesedési peremszög mérésére számos mérési eljárást dolgoztak ki. A nedvesedési viszonyokat a különböző technológiai műveleteknél számunkra kedvező módon szeretnénk változtatni. Ez akkor lehetséges, ha különböző paraméterek változtatásának hatására tudjuk, hogy milyen nedvesítési peremszög változás következik be, az általunk kiválasztott, és a gyakorlatban is használatos anyagpárok esetén, adott hőmérsékleten, atmoszférában és nyomáson. A fentebb bemutatott mérési eljárások közül a leginkább a nyugvó csepp módszer bizonyul alkalmasnak a nedvesedési peremszög mérésére.

Az irodalomban található összetett mérőrendszerek megoldásai alapján készült el a Járműgyártás és -javítás Tanszéken a nedvesedési peremszög mérésére alkalmas mérőműszer (22. ábra), amellyel lehetséges a nedvesítési viszonyok vizsgálata.

3.1. A PEREMSZÖGMÉRŐ BERENDEZÉS FŐBB RÉSZEI

A **vákuumkamra** a mérőgép főegysége, egy elektronmikroszkóp része volt. A mérések elvégzéséhez szükséges inert atmoszféra létrehozása miatt kell a kamrát levákuumozni majd argonnal (Ar) feltölteni. A kamra szigetelései megfelelőek és belső tere jól megfigyelhető a hőálló vizsgálóüvegen keresztül. A vákuum a kamrára csatlakoztatott háromfázisú rotációs **szivattyú**val hozható létre. A minimális vákuum 2 mbar a kamrában, mely a peremszögmérések során megfelelő volt.

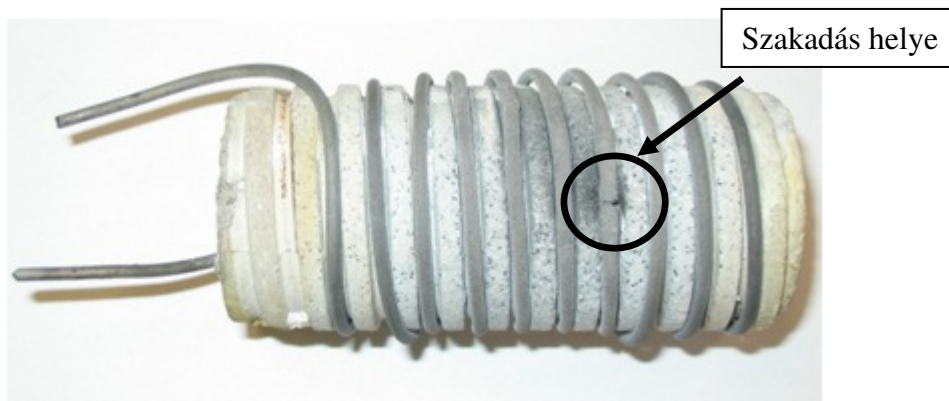


22. ábra: A peremszögmérő berendezés részei

A kemence HAGA KD48D2 típusú **szabályzóval** szabályozott, mely a kemence és a kamra hőmérsékletének kijelzésére is használható. A kemence hőmérsékletének mérésére teflon érszigetelésű, szilikon köpenyszigetelésű, külső árnyékoló fémharisnyával ellátott kompenzációs vezetékkel toldalékolt N-típusú (NiCrSi-NiSi) **köpenyhőelem** került beépítésre. A szabályzóval kis hőmérséklet kilengéssel ($\pm 1^\circ\text{C}$ - 2°C), rövid szabályozási idő alatt (~ 4 perc) eléri a kemence a kívánt hőmérsékletet. A szabályzóval állítható a fűtési teljesítmény is, ennek köszönhetően adott hőmérsékleten a kilengés minimalizálható. Az optimális felfűtés érdekében a szabályozón az önszabályozás funkciót alkalmaztam és így a szabályzó beállította a megfelelő értékeit. Egy másik hőmérséklet-érzékelő a fűtött kemencén kívül a kamra falánál helyezkedik el és méri kamra környezeti hőmérsékletét. A kamra környezeti hőmérsékletének mérésére a gumitömítések korlátozott hőállósága miatt van szükség.

A minták hevítése elektromos ellenállás-fűtésű csőkemencében történt. A **kemence** fűtőszála 1,4 mm átmérőjű kantálból (FeCrAlCo) készült. A használat során kiderült, hogy a fűtőszál kantálja is oxidálódik és így az élettartama véges. A kantál

tönkrementelésének első jele a maximális felfűtési hőmérséklet csökkenése. További használat mellett a kantal el fog szakadni. A 23. ábrán egy ilyen eltört, megszakadt fűtőszál látható.



23. ábra: Szálszakadásos csőkemence

A kemence által előállított hőt koncentrálni az Al_2O_3 paplannal bélelt és levákuumozott duplafalú kvarcüveg **szigetelés**. A kamra kemencén kívüli környezetét, a szigetelés köré tekert rézcsőben áramló hűtővíz hűti. A szigetelés felépítését a 3.2. fejezetben részletesebben ismertetem. A mérések során a fényképek egy makró objektívvel (AF-S DX Micro NIKKOR 85mm f/3.5G ED VR) felszerelt Nikon D90 típusú **fényképezőgéppel** készültek. A 12,3 megapixel és a makró objektív segítségével lehetőség van nagy, jó felbontású, éles makró kép készítésére a csepről. A nagy felbontású és jó minőségű kép kiértékelése könnyebb és biztosabb is.

3.2. KEMENCESZIGETELÉS TERVEZÉSE

A mérőberendezés alapját képező vákuumkamra, egy elektronmikroszkópból való. A mérések során a mérőrendszert többször (legalább három alkalommal) levákuumozzuk, majd argonnal feltöltjük és törekszünk a minél tisztább inert gázközeg megteremtésére. A kamra gumiszigetelésének védelme ezért kiemelten fontos. A kamra kinyitható része körül gumitömítés biztosítja, a megfelelő elszigetelődést a külső légtértől. A gumitömítés hőállósága korlátozott, ezért ügyelnünk kell, hogy a tömítés ne melegedjen fel kritikus hőmérséklete fölé. A mérések magas hőmérsékleten, 1000°C - 1200°C között történnek. A kamra egész belső terének fűtése energiaigényes és a gépalkatrészek nem bírják ki, másrészt számunkra csak a minta közelében kell biztosítani a méréshez szükséges magas hőmérsékletet. A megfontolások után kijelenthető, hogy a

mérőberendezésben, a csőkemence körül szigetelés és hűtés elhelyezése szükséges, a mérések során elérni kívánt hőmérséklet és hőmérséklet eloszlás biztosítása érdekében. A szigetelés korlátozza a létrehozott hőmennyiség szóródását a vákuumkamrában, így koncentrálni tudjuk a kemence belsejébe. A kemencében elhelyezett minta környezetében a méréshez szükséges magas hőmérséklet létrehozható úgy, hogy a kamra, szigetelésen kívüli része sokkal kisebb hőmérsékletű marad. A kamra, szigetelésen kívüli térrészét rézcső spirálban áramló hűtővíz hűti. Ezzel a felépítéssel elérhető, hogy a kamra kemencén kívüli légtere és ezáltal a kamra fala ne melegedjen fel a gumitömítés kritikus hőmérsékletére, ahol tönkremenne.

A nedvesedési peremszög mérések során a hőmérsékletváltozás peremszögre gyakorolt hatását szeretném vizsgálni, ezért törekedni kell arra, hogy minden más tényezőt kiküszöböljünk, ami a nedvesedési tulajdonságokat befolyásolja. Előzetes tanulmányok során bebizonyították, hogy a szubsztrát felületi minősége és az atmoszférikus hatások nagymértékben befolyásolják a peremszögértékeket [6, 18, 20, 21]. A nedvesedési tulajdonságokra a mintát körülvevő gáztér összetétele és nyomása nagy hatással van.

A mérés során a gáztér összetétele befolyásolja a kialakuló nedvesedési peremszöget. A mérés során a kamrát inert, nagy tisztaságú argon gázzal töltjük fel mely nemesgáz és így nem lép reakcióba a mintával. A mérés kezdetén vákuumozásra van szükség, ekkor a mintacsere során a mérőtérbe bejutott levegőt szívjuk ki. A levegő alkotóelemei közül az oxigén nagymértékben befolyásolja a nedvesítési peremszöget.

Az oxidációs hajlam anyagonként különböző, az alumínium nyers felületén például már szobahőmérsékleten is oxidréteg képződik. A forrasztási műveleteknél a nedvesítés folyasztószerekkel (ún. fluxszal) javítható, például az alumínium esetében a flux felületi oxidréteget feloldja. Lézeres alumínium forrasztásról készült képek láthatók az 24. ábrán. A jobb oldali minta folyasztószer használat mellett, a bal oldali minta folyasztószer használata nélküli eredményt mutat. Látható, hogy folyasztószer használata nélkül a forrasztanyag egyáltalán nem terült szét, a magasabb olvadáspontú oxidréteg nem szakadt fel és így a benne lévő olvadt állapotú forrasztanyag sem tudott kapcsolatba kerülni a forrasztandó darabokkal. A jobb oldali esetben a flux használatával megfelelő kötést sikerült kialakítani.

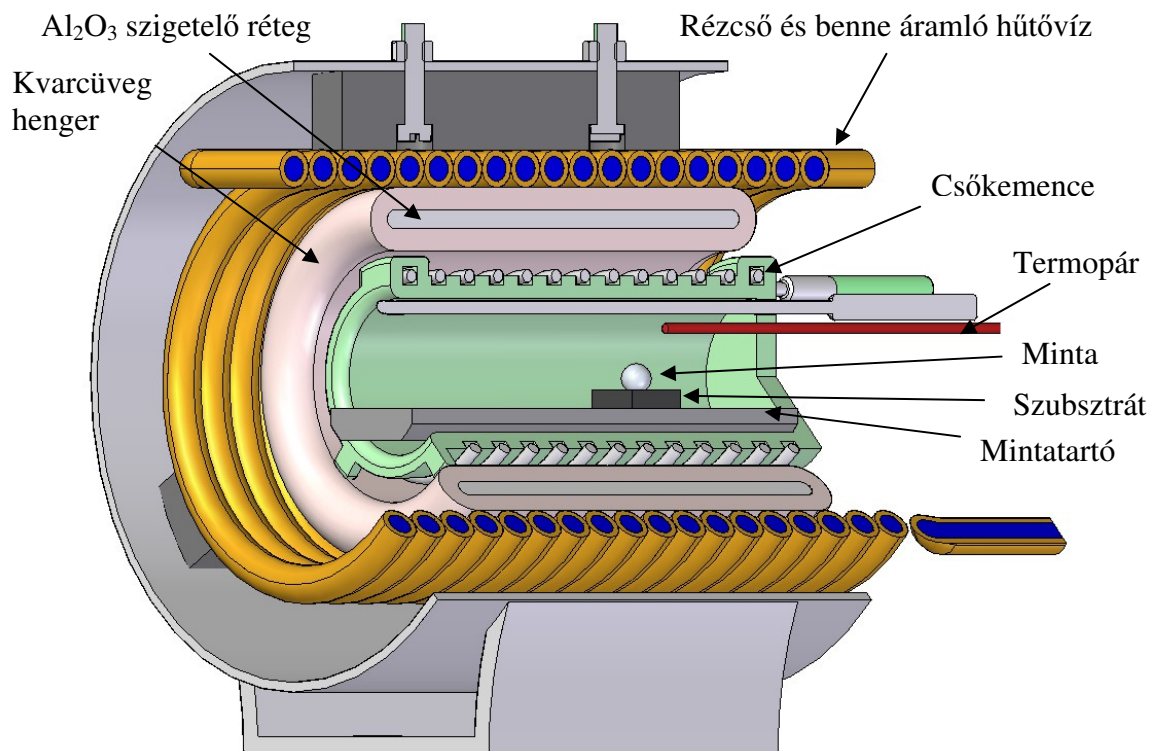


24. ábra: Alumínium lézeres forrasztása flux nélkül (bal) és fluxszal (jobb) [19]

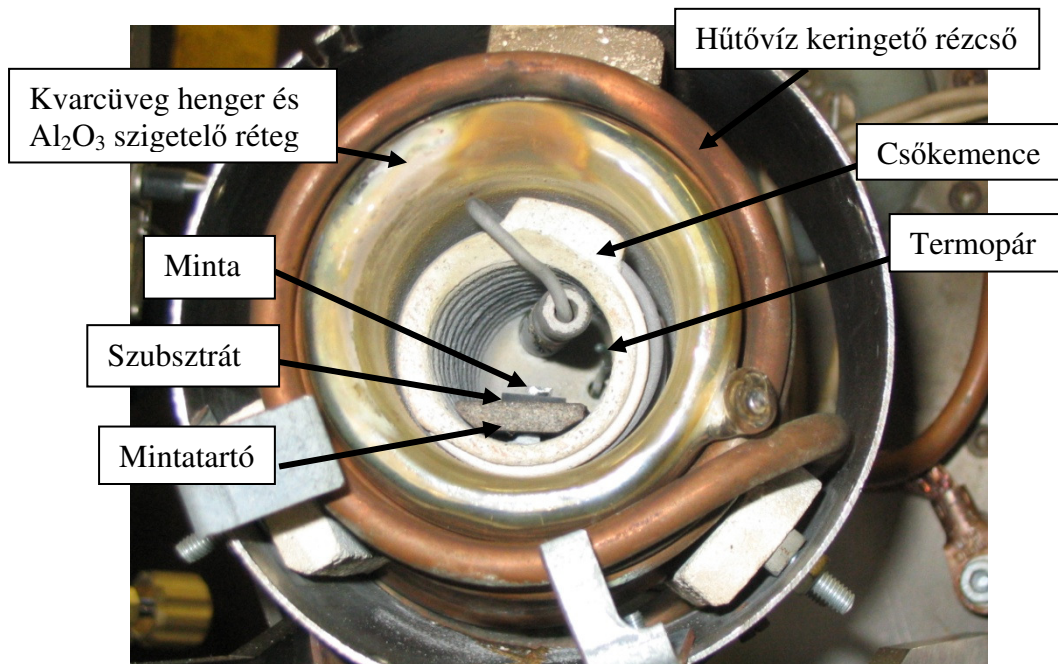
Az oxidréteg előzetes eltávolítása a peremszögméréseknél is fontos, erre a minta előkészítésekor kell ügyelni, minden oldalon csiszolással el kell távolítani az oxidált réteget.

A peremszögmérés során az oxigén oxidréteget képez a megolvadt csepp felületén, amely befolyásolja a nedvesedési tulajdonságokat. Ez a jelenség nagyon fontos a többkomponensű anyagok előállításánál és forrasztott kötések készítésénél. Ha vastag oxidréteg jön létre a folyékony csepp felszínén, nyilvánvaló, hogy az olvadás során oxidálódott a fém felülete. Azonban a vékony, néhány 10 nm-es oxidréteg szigetek deformálódnak a csepp felületén és lehetővé teszik a látszólag sima felület kialakulását. De bármilyen vékony oxidréteg alakul ki, akadályozza a szubsztrát és a tiszta folyékony fém kapcsolatát és befolyásolja a peremszög értékeket [6, 18, 20, 21].

Az oxigén teljes eltávolítása a mérőtérből nem könnyű feladat, mert az oxigén megtapad a mérőtér belső felületein. A hőmérséklet növekedésének hatására a kamra felületeihez kötött oxigénmolekulák leválnak és a mérőtér atmoszférájába kerülve, a mintával kapcsolatba kerülnek és a minta felületén oxidot képeznek, amelyek a csepp felületén úszva befolyásolják a peremszög értékeket. Minél nagyobb a kamra belső felülete, annál, nagyobb mennyiségű, a nedvesedést befolyásoló oxigén gáz marad a mérőtérben. Ha körülbelül 2 cm vastag Al_2O_3 paplan szigetelést használunk a csökemence körül, akkor ez a szigetelés a mérőtér belső felületét nagyon megnöveli. A porózus Al_2O_3 paplanban elég nagy mennyiségben megtapad a mérést befolyásoló oxigén. Tehát olyan szigetelésre van szükségünk, mely a lehető legkevesbé növeli meg a mérőtér belső összfelületét.



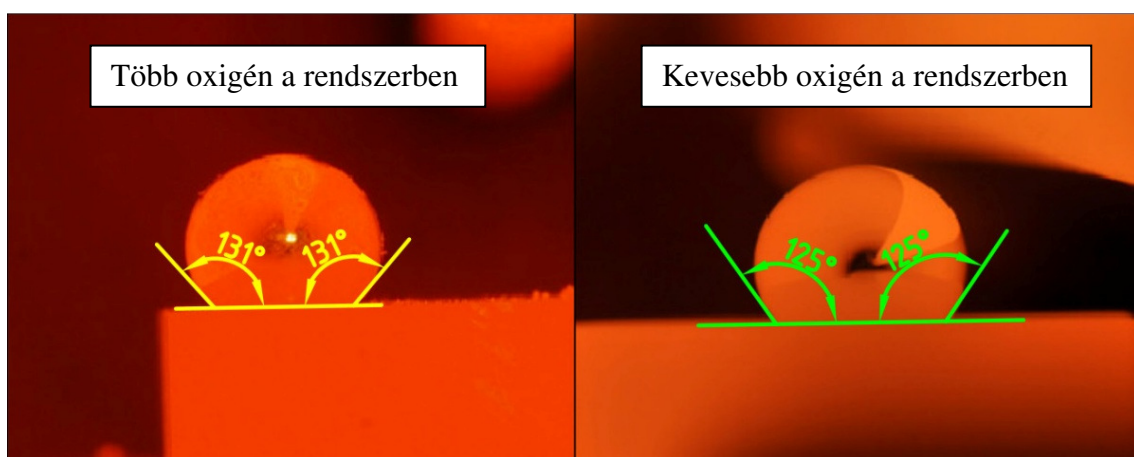
Minél porózusabb egy anyag vagy nagyobb az érdeksege, a valós felülete annál nagyobb. A szigeteléshez olyan anyag felhasználása szükséges, mely bírja a magas hőmérsékletet, felülete legyen minél simább, hővezetési tényezője lehetőleg legyen alacsony. Ezen megfontolások alapján készült el az új, a méréseim esetében is használt szigetelés. A 25. ábrán egy 3D-s CAD modellben a kemence és szigetelésének felépítése látható, a 26. ábrán pedig a valódi összeállítás látható.



26. ábra: Csőkemence és szigetelés a valóságban

A szigetelés két részből áll egy duplafalú kvarcüveg hengerből és a benne lévő Al_2O_3 paplanból. A kvarcüveg test külső felülete, sokkal kisebb, mint a 2 cm vastag, porózus Al_2O_3 paplan esetében. Felülete simább, nem porózus, így a rajta megtapadt oxigén mennyisége sokkal kisebb, mint a vastag szigetelőpaplan használata esetében. A kvarcüveget továbbá jó hőszigetelő állósága és alacsony hővezetési tényezője ($1,40 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$) teszi a nedvesedésmérés szempontjából tökéletes hőszigetelővé. A benne lévő Al_2O_3 szigetelő réteg hőátbocsátása kellően alacsony, ahhoz, hogy a csőkemencével létrehozott hő koncentrálni tudja a minta környezetébe. A kvarcüveg test, a szigetelőréteg behelyezése után levákuumozásra kerül, mert a vákuum jobb hőszigetelő, mint a levegő. A szigetelés az elért maximális hőmérséklet elérésében és szinten tartásában is segít, hiszen kevesebb hő szóródik a kemencéből, így a mérések során 1200°C -on csökkenti a hőmérséklet-ingadozás lehetőségét. A szigetelés használatával ugyan csökkenteni lehet a kemence által létrehozott hő szóródását a kamrában, de teljesen megszüntetni nem lehet. A mérés során a fűtés időtartama kb. 20 perc, ezalatt a mérőtér szigetelésen kívüli része túlzottan felmelegedne hűtés nélkül, ezért a szigetelés körül egy rézcsőben hűtővíz kering. A rézcső hővezetése magas, a benne áramló hideg víz pedig hőmérsékletnövekedése folytán elviszi a szóródott hőenergiát, így a gumitömítéseket nem éri a kritikusnál nagyobb hőmérséklet.

Az új szigetelés használatának hatására kevesebb oxigén marad a mérőtérben a levákuumozások és argonnal való feltöltések után. A 27. ábrán két felvétel látható azonos körülmények mellett 1100°C-on, tiszta ezüst minta, grafit szubsztráton. A bal oldali képen látható mérésnél a régi, a jobb oldali esetében az új szigetelés volt beépítve a mérőgépbe. Látható, hogy a csepp felülete az új szigetelés használata esetében tisztább, oxidmentesebb, mint a bal oldali, régi szigetelés használatával történt mérés esetében.



27. ábra: Az új fejlesztésű szigetelés hatása a csepp felületére és peremszög-értékeire

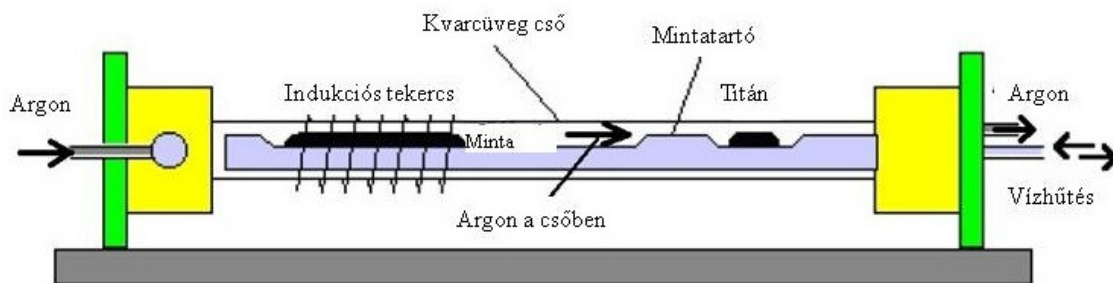
Az oxigén nedvesedést rontó hatása jól látható, az oxidos felületű csepp nedvesedési peremszög értéke 131°-ról, a tisztább jobb oldali esetben 125°-ra csökkent. Tehát azonos körülmények között a nedvesedés javult az új szigetelés használatával. Ez egyértelműen a kamrában ragadt oxigén mennyiségének csökkenésével magyarázható. A jelenség igazolja az oxigén szakirodalomban olvasható hatását [6, 18, 20, 21].

3.3. MÉRÉSI CIKLUS BEMUTATÁSA

A peremszögmérések eredményeinek összehasonlíthatósága érdekében az összes mérésnél törekedtem, hogy a mérési folyamatok mindig ugyanúgy történjenek. A mérési folyamat a következő részekből épül fel.

a) Első lépés a vizsgálandó ötvözetek előállítása. Az ötvözetek elkészítése hidegtégelyes olvasztással történt. Ha egy váltakozó áramú tekercs (induktor) belsejébe elektromosan vezető anyagot helyezünk, akkor a tekercs áramának mágneses tere által indukált elektromos tér az anyagban örvényáramokat hoz létre. Ezek fűtő hatását

használjuk ki az indukciós hevítés során. Fémek esetében ügyelni kell arra, hogy az olvasztást lehetőleg minél nagyobb darabokból kiindulva végezzük, ugyanis ha túl kicsi az anyagmennyiség nem alakulnak ki a szükséges örvényáramok az anyagban. Az ötvözetkészítés során 5-10 g közötti ötvözeteket állítottunk elő, ez az anyagmennyiség elég volt az anyag megolvasztásához szükséges áramok indukálásához. A hidegtégelyes olvasztás esetében a fűtőszál és a mintatartó tégely vörösréz-ből készül a jó hővezetés biztosítása érdekében, és hűtésük vízzel történik. A megfelelő kialakítás és a hűtés következtében a tégely nem melegszik fel az olvadék hőmérsékletére, így a nemkívánatos reakciók lehetősége is csökken. A hidegtégelyes olvasztó berendezés elvi felépítése a 28. ábrán látható.



28. ábra: Hidegtégelyes olvasztó berendezés elvi felépítése [13]

A tekercshez kapcsolódó gép nagyfeszültséget generál, nagy a frekvencia is, ezért az áram csak a tekercs felületén folyik, mely belsejében hűtővíz áramlik. A minta behelyezése során a kisebb darabokat alulra, a nagyobbakat felülre kell tenni. Ha ötvözetkészítéskor az egyik anyag elgőzölgésére számítunk, azt az anyagot is célszerű alulra tenni (például ezüst-kadmium ötvözet készítés esetén, a kadmiumot alulra). Ezután a kvarcüveg csövet 5 percig argonnal tisztítjuk. A mintatartó tégelyben az olvasztandó mintán kívül egy titán darabot is elhelyeztünk, ami megköti az oxigént, amely esetlegesen a csőben maradt. Ezért először a titán darabot hevítjük körülbelül egy percig és csak utána a mintát. Amikor a minta már olvadt a tetején keletkezik egy kis oxidréteg, mert egy kevés oxigén megtapad a berakott minta felületén. Ez az oxidréteg csiszolással eltávolítható. A kellő homogenitás eléréséhez az olvasztást ötvözet-től függően 1-3 alkalommal megismételjük. Az öntecset minden egyes át olvasztás előtt megfordítjuk a tégelyben. Mintacserénél, ha új összetételű mintát teszünk be, akkor ki kell csiszolni a minta helyét, az esetlegesen tartón maradt kevés olvadékréteg eltávolítása céljából.

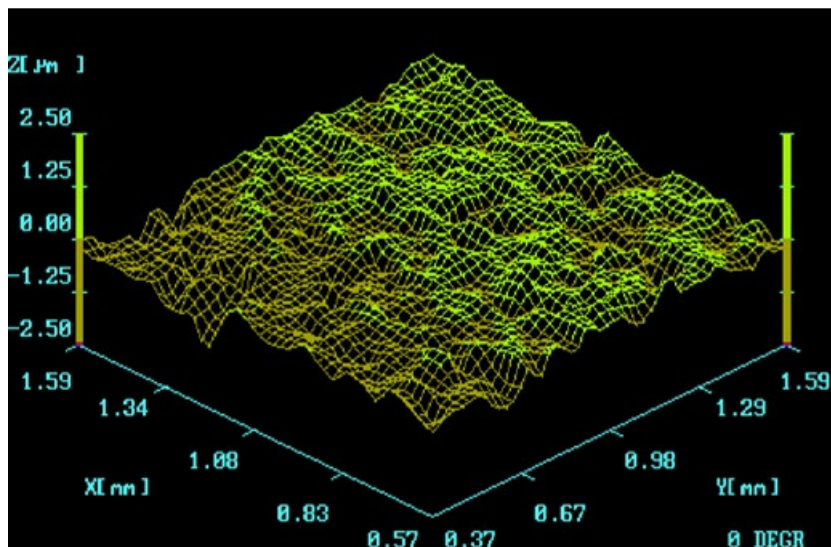
b) A hidegtégelyes olvasztással előre elkészített ötvözetekből megfelelő méretű részt kell lecsípni, majd reszeléssel és finom csiszolással a megfelelő tömegig alakítani a mintát. Fontos, hogy a reprodukálhatóság érdekében mindig azonos méretű és alakú munkadarabokkal hajtsuk végre a mérést. Méréseimet 0,235-0,240 g tömegű próbadarabokkal végeztem (29. ábra), azért, hogy a megolvadt minták közel ugyanolyan méretűek, térfogatúak legyenek és az anyagmennyiség különbségből származó hibákat elkerüljem. Ebben a tartományban elhanyagolható a peremszögérték anyagmennyiség függése. Fontos továbbá az is, hogy a munkadarabok alakja hasonló legyen, törekedtem közel azonos minták készítésére, mert a minta alakjának hatása lehet a csepp kialakulására. A minta felszínének megfelelően tisztának és oxidmentesnek kell lennie, hogy csökkentsük az oxidok nedvesedési tulajdonságokra gyakorolt negatív hatását, amelyet a 3.2. fejezetben ismertettem. Az oxidréteget reszeléssel és finom csiszolással távolítottam el.



29. ábra : $\text{Ag}_{95}\text{In}_5$ öntecs darab és méréshez előkészített minták

c) Következő lépésként a vizsgálandó mintát az előkészített grafit szubsztrátra helyeztem. A grafit szubsztrát felületét előzetesen csiszolással és polírozással karcmentes felületté alakítottam ($R_a\ 0,235 \pm 0,006$), majd nagy tisztaságú 96%-os etanollal ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) letisztítottam a felületén maradt grafitpor szemcséket. A 30. ábrán látható egy lézeres felületi topográffal (Rodenstock RM600) készített felvétel a grafit szubsztrát felületéről valamint a mérőgép által számított mutatószámok (1. táblázat). A táblázatban szereplő R_a , a felületprofil átlagos érdessége, λ , a vízszintes fő hullámhossz, r értéke pedig egy arányszám a felület valódi és látható felülete között. A vizsgált terület 10^{-4} m^2 volt és a mérés öt alkalommal volt ismételve, a táblázatban szereplő eredmények átlagértékek. A peremszögre hatással van a nedvesített felület érdessége, ezért fontos az

általunk használt szubsztrát ismerete, és erre is figyelemmel kell lennünk, ha más szakirodalomban mért adattal szeretnénk összehasonlítani az eredményeket.

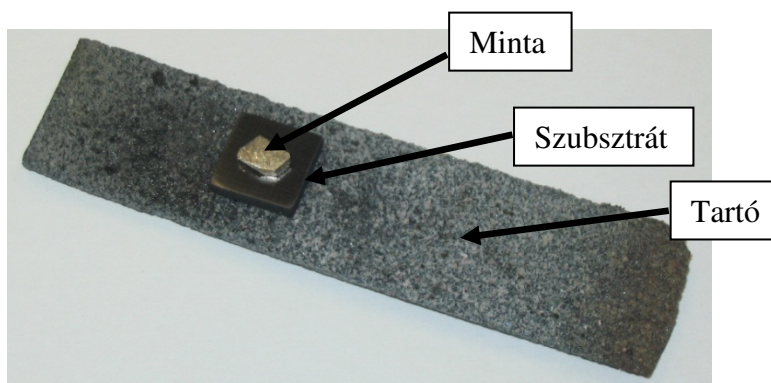


30. ábra: Szubsztrát felületének képe lézeres felületi topográffal vizsgálva

1. táblázat: Szubsztrát lézeres topográffal mért felületi mutatói

Szubsztrát	Ra	λ	r
C	0,235 $\pm$ 0,006	14,58 $\pm$ 0,34	1,009 $\pm$ 0,0005

A szubsztrátot és mintát ezután egy tartóra tettem (31. ábra), majd együtt a csőkemencébe helyeztem és zártam a vákuumkamrát. A kemencébe helyezésnél nagy figyelmet fordítottam a szubsztrát vízszinteségének megteremtésére, melynek fontosságát a 2.6.3. fejezetben már ismertettem.



31. ábra: Minta a szubsztráton és a tartón

d) A következő lépés a mérési tér oxigén mentesítése volt. Többszöri vákuumozást (legalább három alkalom), többszöri inert, nagytisztaságú (99,99%) argon gázzal való feltöltés követett, ezzel az a cél, hogy a vákuumkamrában a lehető legkevesebb oxigén

maradjon bent. Először körülbelül 6-8 percig tartott a leszívási folyamat, majd az argonnal való feltöltés után 2,5 mbar értékig tartott a leszívás. A harmadik leszívásnál az elérhető legkisebb vákuum 2 mbar volt. A harmadik leszívás után is a kamrát a légköri nyomásig argon gázzal való feltöltés követetett. Azért volt szükség a többszöri átöblítésre, mert a levegőből származó oxigén megtapad a kamra belső felületein. Minél többször hajtjuk végre az öblítést annál kevesebb oxigén marad a falhoz tapadva és így minden leszívásnál, nagyobb vákuumot tudunk létrehozni az előzőnél, a szivattyú teljesítőképességének határain belül.

e) Ha megfelelő a kamra légköre és a hűtést is bekapcsoltuk, következhet a kemence felfűtése és kívánt hőmérsékletre állítása, majd a nedvesedést befolyásoló paraméterek változtatása (hőmérséklet növelése), közben pedig a jelenség rögzítése a fényképezőgép segítségével. A mérést 1000°C-1200°C között végeztem öt lépcsőben 50°C-ként. Az egyes hőmérsékleteken meg kell várni, amíg a hőmérséklet szabályzó beállítja a megfelelő hőmérsékletet és miután a szabályzó a megfelelő hőmérsékletet jelzi, további két percet várakozás szükséges, hogy a csepp és környezete is biztosan a kívánt hőmérsékletű legyen.

f) Az utolsó lépés a mérési eredmények kiértékelése, melynek menetét a 2.6. fejezet írja le.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

Munkámmal egy átfogó vizsgálatsorozatba kapcsolódtam be, ahol azt a kérdést vizsgáltam, hogy milyen kiértékelési hibák és milyen szórások jellemzik a nedvesedési peremszögmérést, valamint, hogy hogyan változnak az elektronszerkezet változtatásának hatására a nedvesítési tulajdonságok.

Az eredmények szórásának ismerete, a diagramokról levonható következtetések meghatározásánál szükséges. Az ezüst és a periódusos rendszerben őt követő elemekkel alkotott ötvözetek vizsgálatát, magyarázatot adhat az elektronszerkezeti változások hatására bekövetkező nedvesedési tulajdonságok változására.

A vizsgálatban szereplő ötvözetek összetétele a 2. táblázat látható.

2. táblázat: Vizsgálatban szereplő ötvözetek összetételei

Alapfém	Oldott anyag	Ötvözőanyag mennyisége at. (%)
Ag	Cd	3; 5; 10
	In	3; 5; 10
	Sn	3; 5; 10
	Sb	3; 5; 10

Az ötvözetrendszer alapfémje az ezüst. Az ezüst olvadáspontja megfelelően kicsi ahhoz, hogy a kemence mérési tartományába essék, illetve oxidációs hajlama csekély. Olyan fémre volt szükség, amely a Mengyelejev-féle periódusos rendszer központi helyén található, hogy méréseket lehessen végezni olyan ötvözőkkel is, amelyek azonos oszlopban felfelé-lefelé haladva, illetve azonos sorban jobbra-balra haladva helyezkednek el. Ezen elvárásoknak az ezüst megfelel, és mindemellett az iparban jelentős anyag. Az ólommentes forrasanyagok esetében nagy szerepe van, a mai forrasanyagok tartalmazzák ezüstöt. Ebben a dolgozatban a méréseket olyan ötvözőelemek ezüsthöz adagolásával végeztem, amelyek a Mengyelejev-féle periódusos rendszernek megfelelően az ezüst sorában, az ezüst oszlopától jobbra találhatók (32. és 33. ábra). A jövőben a méréseimet nem csak az ezüstitől a Mengyelejev-féle periódusos rendszerben jobbra, hanem a többi irányban is tervezem kiterjeszteni. A mérések során

szubsztrátként grafitot használtam, mert az ezüst és ötvözetek nem reagálnak, nem ötvöződnak a grafittal, így tisztán megfigyelhetők az elektronszerkezeti különbségekből adódó változások.

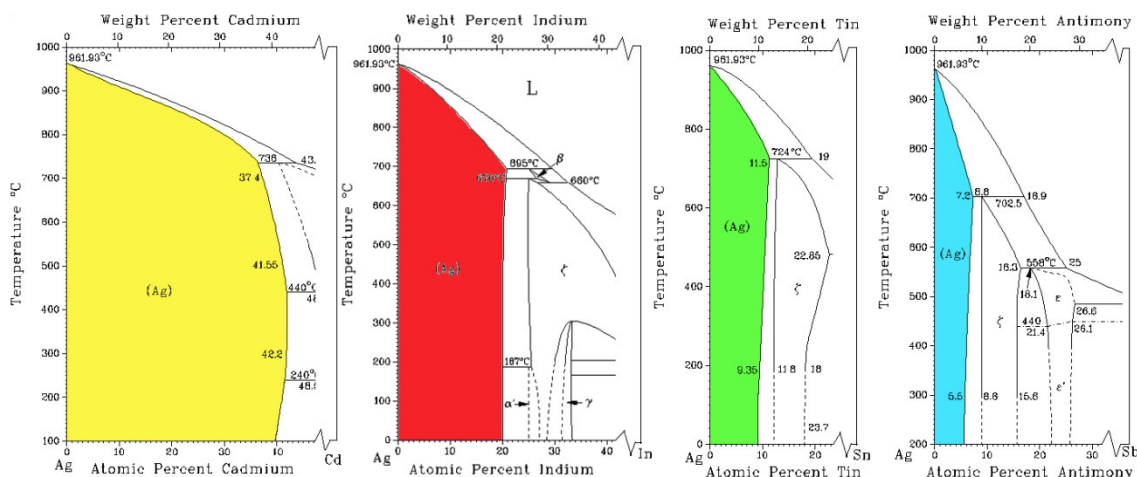
AZ ELEMÉK PERIÓDUSOS RENDSZERE																															
1 H Hidrogén 1.00794																	2 He Hélium 4.003														
3 Li Litium 6.941	4 Be Berillium 9.012182															5 B Bór 10.811	6 C Szén 12.0107	7 N Nitrogén 14.00674	8 O Oxigén 15.9994	9 F Fluor 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797										
11 Na Szódium 22.989770	12 Mg Magnézium 24.3050															13 Al Alumínium 26.981538	14 Si Szilícium 28.0855	15 P Foszfor 30.973761	16 S Kén 32.066	17 Cl Klór 35.4527	18 Ar Argon 39.948										
19 K Kálium 39.0983	20 Ca Kalcium 40.078	21 Sc Szkatium 44.955910	22 Ti Títán 47.867	23 V Vandádium 50.9415	24 Cr Krom 51.9961	25 Mn Mangán 54.938045	26 Fe Vas 55.845	27 Co Kobalt 58.933200	28 Ni Nikkel 58.6934	29 Cu Réz 63.546	30 Zn Cink 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germánium 72.61	33 As Ársén 74.92160	34 Se Szelen 78.96	35 Br Brom 79.904	36 Kr Kriptón 83.80														
37 Rb Rubídium 85.4678	38 Sr Stroncium 87.62	39 Y Ittrium 88.90585	40 Zr Cirkónium 91.224	41 Nb Nióbium 92.90638	42 Mo Molibdén 95.94	43 Tc Technécium (98)	44 Ru Ruténium 101.07	45 Rh Ródium 102.90550	46 Pd Palládium 106.42	47 Ag Ezüst 107.8682	48 Cd Kadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Ón 118.710	51 Sb Antimon 121.760	52 Te Télúr 127.60	53 I Jód 126.90447	54 Xe Xenon 131.29														
55 Cs Cézium 132.90545	56 Ba Bárium 137.327	57 La Lantán 138.9055	58 Hf Hafnium 178.49	59 Ta Tantalum 180.9479	60 W Wolfrám 183.84	61 Re Rénium 186.207	62 Os Osmium 190.23	63 Ir Íridium 192.217	64 Pt Platina 195.078	65 Au Arany 196.96655	66 Hg Hégyar 200.59	67 Tl Tallium 204.3833	68 Pb Ólom 207.2	69 Bi Bismut 208.98038	70 Po Polónium (209)	71 At Asztatium (210)	72 Rn Radon (222)														
87 Fr Francium (223)	88 Ra Rádium (226)	89 Ac Aktínium (227)	90 Rf Rutherfordium (261)	91 Db Dubnium (262)	92 Sg Seaborgium (263)	93 Bh Bohrrium (262)	94 Hs Hassium (265)	95 Mt Meitnerium (266)	(269)	(272)	(277)																				
																		58 Ce Cérium 140.116	59 Pr Prázodimium 140.90768	60 Nd Neodimium 144.24	61 Pm Prométium (145)	62 Sm Szamárrium 150.36	63 Eu Európium 151.964	64 Gd Gadolínium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dizprórium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Tólium 168.93421	70 Yb Itterbium 173.04	71 Lu Lutécium 174.967
																		90 Th Tórium 232.0381	91 Pa Protaktínium 231.03588	92 U Urán 238.0289	93 Np Neptúnium (237)	94 Pu Plutónium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Kürum (247)	97 Bk Berkélium (247)	98 Cf Kalifornium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelóvium (258)	102 No Nobélium (259)	103 Lr Laurencium (262)

32. ábra: Mengyelejev-féle periódusos rendszer (a vizsgált elemek megjelölésével) [23]

47 Ag Ezüst 107,8682	48 Cd Kadmium 112,411	49 In Indium 114,818	50 Sn Ón 118,71	51 Sb Antimon 121,76
--------------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------

33. ábra: A vizsgálatban szereplő anyagok

Ha az ezüstöt, a periódusos rendszerbeli sorában tőle jobbra lévő elemekkel ötvözzük, akkor egyre több vegyértékelektronot viszünk be az ezüst vezetési sávjába. Az ezüst első négy elektronhéja telített és az ötödik elektronhéjon, ami a vegyértékhéj, egy elektron van. A tőle jobbra következő anyagok esetében a vegyértékelektronok száma nő, így az ötvözetek vegyértékelektronjainak a száma is nő. Tehát az egy atomra jutó elektronok száma (e/a) növekedni fog. Az oldhatósági határokat alapvetően az e/a érték határozza meg, a 34. ábrán látható, hogy a kadmiumtól az antimon felé, minél inkább távolodunk az alapfémtől annál inkább csökken az oldhatósági mérték.

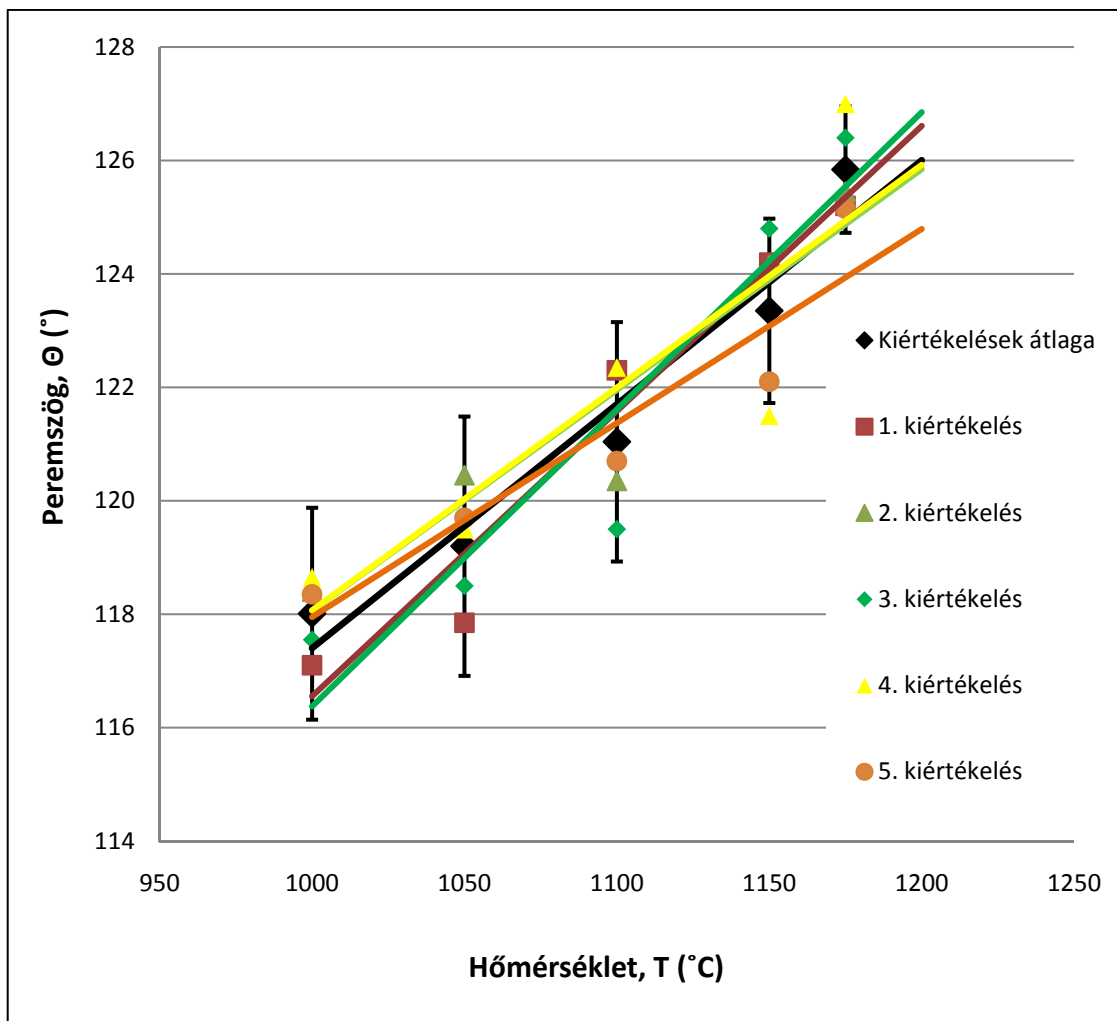


34. ábra: Szilárd oldat tartománya Ag-Cd, Ag-In, Ag-Sn, Ag-Sb rendszerben [22]

4.1. PEREMSZÖGMÉRÉSEK KIÉRTÉKELÉSE

A nyugvó csepp vizsgálati módszer esetében, a mérés során a csepről készített fényképek számítógéppel végzett kiértékelésének segítségével határozhatók meg a peremszögtértek. A kiértékelési folyamat, a nedvesedési peremszög vizsgálat eredményére nagy befolyással van. Az eredményként kapott grafikonok értelmezéséhez szükséges a kiértékelés pontosságának, szórásának ismerete. A mérés során sok tényezőre kell ügyelni, amelyek befolyásolják a folyékony fém és a szubsztrát kapcsolatát. Arra törekszünk, hogy a külső befolyásoló hatásokat kiszűrjük, csökkentjük vagy minden mérés esetében ugyanolyan szinten tartsuk. Az ellenállás fűtésű csökemence szigetelés fejlesztésének is, a szabályozatlan peremszög változtató hatások csökkentése volt a célja. De nem elég csak a mérés során kellően körültekintőnek lennünk, a kiértékelés alatt is sok hibát vihetünk az eredményekbe.

Az 35. ábrán tiszta ezüst mintának grafit szubsztráton történt peremszögmérésének, a 2.6.1. fejezetben ismertetett manuális kiértékelési módszerrel végzett kiértékelések eredményei láthatók. Ugyanazon mérésről készült képeket többszöri kiértékelésnek vettem alá. Látható, hogy a peremszögtértek jelölői és a rájuk illesztett lineáris regresszióval számított egyenesek menete hasonló, trendbeli eltérés nincs közöttük és közel azonos értékeket vesznek fel. Az öt mérés átlagát a fekete egyenes szemlélteti és a kiértékelés kétoldali szórásmezeje az átlaghoz képest van feltüntetve a diagramon. A kiértékelésből adódó szórás $\pm 1,5^\circ$ - 2° , ami a mérési eredmény 1,2-1,5%-os hibáját okozza.

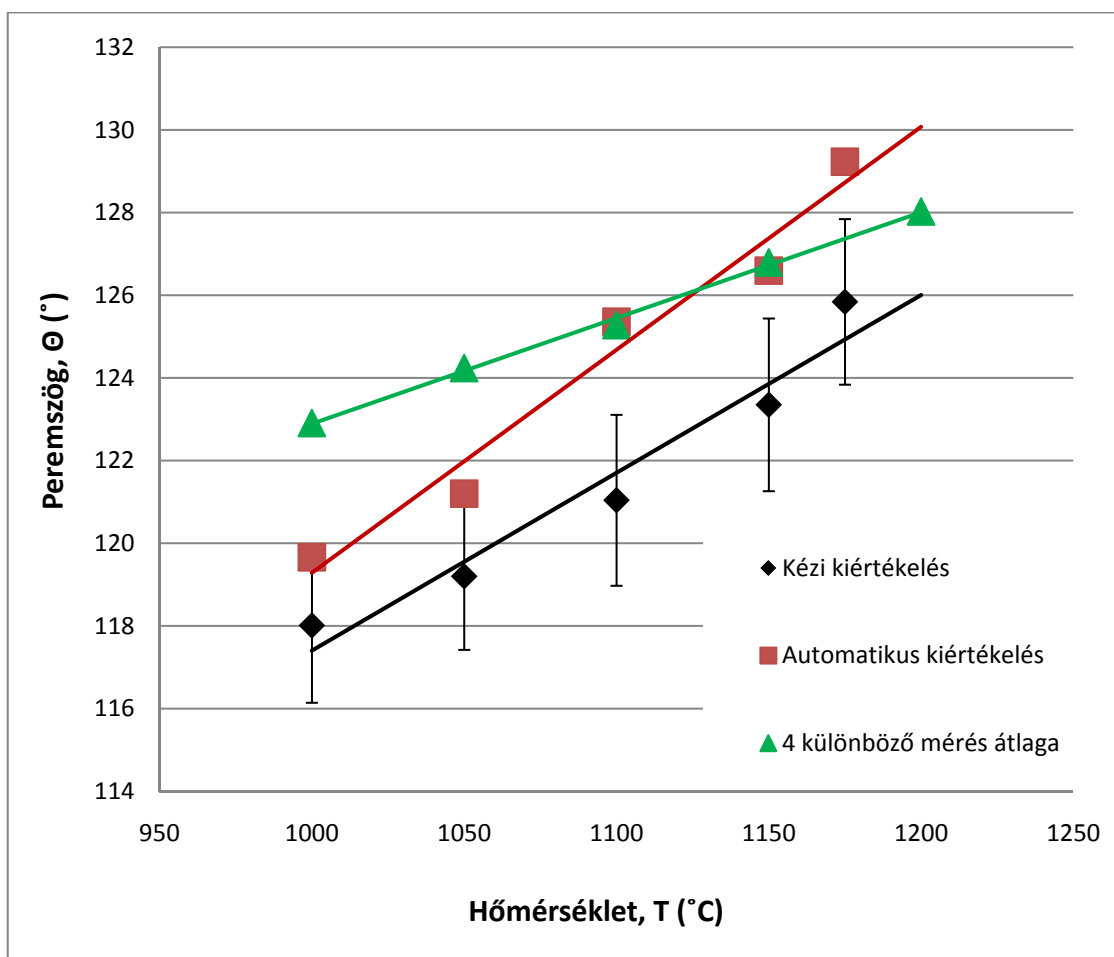


35. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése tiszta ezüst, grafit szubsztrát rendszerben, ugyanazon mérés többszöri kiértékelése manuálisan

Ha a kiértékelésben a hibákat felismerjük, akkor a fejlesztés kezdőlépésén túl vagyunk és megfogalmazhatjuk, hogy mi az a probléma, amin javítani kell. Jelen esetben a manuális kiértékelés szórásmezejének redukálása az eredmények pontosságát vonná maga után, tehát a kitűzött cél a szórásmező csökkentése. Napjainkban az automatizálás és programozott rendszerek korát éljük. A kiértékelés fejlesztésére is automatizálás nyit lehetőséget. A mérések eredményeként fényképeket kapunk, ezeket kell analizálni. A MATLAB programrendszer segítségével, mely numerikus számítások elvégzésére lett kifejlesztve lehetőség nyílik a kiértékelés automatikussá tételére. A program működését részletesen a 2.6.2. fejezetben bemutatam.

Az automatikus kiértékelés hatása az 36. ábrán látható. A kézi kiértékelés egyenese és hibasávjai, az 35. ábrán lévő átlaggal megegyezik. Az automatikus mérés egyenesén

nincsenek szórásmezők feltüntetve. Ez azért van, mert az automatikus kiértékelés használatával a kiértékelés szórása elhanyagolható mértékű, szinte nulla. A mérések során készített életlen képek okozhatnak hibát az eredményben, hiszen az automatikus kiértékelés sem tud biztos eredményt adni, ha a kontúrok elmosódva látszanak, de mindig ugyanazokat a mérési képeket beadva, ugyanazon kiértékelési beállítások mellett, ugyanazokat a peremszög értékeket kapjuk. Tehát a kiértékelés teljes mértékben reprodukálhatóvá válik. Egy harmadik egyenes is fel van tüntetve a 36. ábrán, a zöld háromszöggel jelzett, amely négy különböző, tiszta ezüsttel végzett mérés automatikusan kiértékelte eredményeinek átlagát mutatja. Az automatikusan kiértékelte minta és a négy mérés átlaga közti különbség szemlélteti a mérés hibáját. A mérések közti hiba $\pm 2,5^\circ$ - 3° között van, amely érték a szakirodalom szerint [18] elfogadható és vizsgálatok végzéséhez már elégséges.



36. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése tiszta Ag, grafit szubsztrát rendszerben, kiértékelési módok összehasonlítása

A továbbiakban az eredményként kapott peremszögértékek és grafikonok értelmezésénél a 3°-os szórást fogom figyelembe venni. A mérések reprodukálhatósága a peremszög méréseknél, főként a folyékony fémek vizsgálatánál sajnos csak nagyon precíz esetekben vihető az általunk elért szórásértékek alá. Tehát a kísérletek eredményeinek kiértékelési hibáját megfelelően elkészített fényképek esetén sikerült minimálisra csökkenteni, a mérést a jövőben a mérőberendezés további optimalizálásával, a mérési körülmények magasabb szintű felügyeletével lehet javítani.

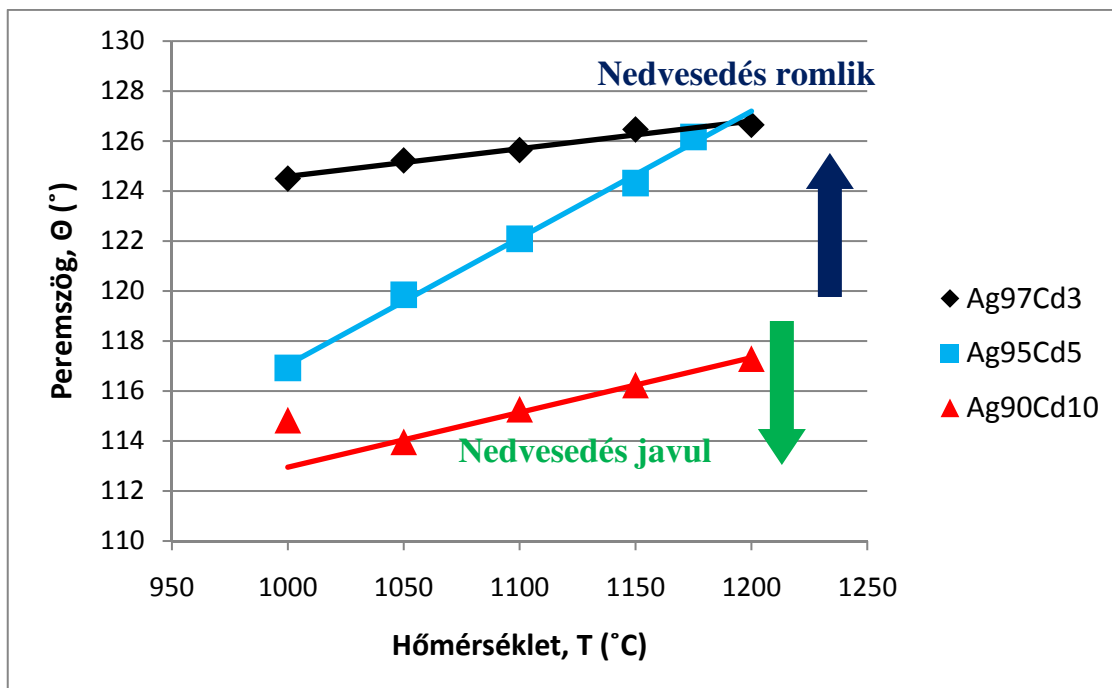
4.2. NEDVESEDÉS VIZSGÁLATA EZÜST ALAPÚ ÖTVÖZETEKEN

Az 3.3. fejezetekben leírt módon, a megfelelően előkészített ötvözet minták nedvesedését grafit szubsztráton mértem. A következő diagramokban az ötvözőtartalom hatására bekövetkező nedvesedési peremszög változást, valamint a nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggését ismertetem.

A nedvesedési peremszögmérések eredményeit két csoportosítás szerint ismertetem. Elsőként az ötvözőelemek szerint külön-külön, utána pedig az oldott ötvözőanyag mennyisége szerint.

4.2.1. EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE ÖTVÖZŐELEM SZERINT

Az 37. ábra ezüst alapfém kadmiummal alkotott ötvözeteinek, mért nedvesedési peremszög változását mutatja a hőmérséklet függvényében. A 3% és 5%-os ötvözőtartalom esetében a nedvesedés 1200°C-on hasonló értékeket mutat, a mérés szórásstartományán belül van. Nagyobb ötvözőtartalom esetében (10%) a kisebb peremszögértékek a nedvesedés javulását mutatják. A 10%-os ötvözet esetében az 1000°C-os peremszögérték, minimálisan magasabb, az 1050°C-os értéknél és a lineáris regresszióval számított közelítés fölé esik. Ennek oka, hogy a csepp felületén úszó kis oxidréteg darabok a szubsztráttal való kontaktusban lévő területen, a csepp tövében feltorlódtak és befolyásolták a kiértékelte peremszög értéket.



37. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag-Cd ötvözeteknél grafit szubsztráton

A kadmium forráspontja légköri nyomáson, amelyen a méréseket végezzük 1040 K, azaz 767°C. Az ötvözetek elkészítése során is figyelembe kellett venni a kadmium elgőzölgését, hiszen az ezüst olvadáspontja magasabb, mint a kadmium forráspontja. A mérés hőmérséklettartománya is a kadmium forráspontja fölött van, így a mérés alatt is elgőzölög a kadmium mennyiségének egy része az ötvözetből. Feltételezhető, hogy a cseppben a mérés során ezüst mennyisége átlagos mértékben csökken és nagy mennyiségű kadmium gőzölög ki.

A mérés során a cseppből eltávozott anyagmennyiségre a minták tömegeinek mérés előtti és utáni különbségéből következtethetünk. Az alábbi 3. táblázat tiszta ezüst minták tömegváltozásait mutatja. Egy mérés során az ezüst minta tömege a táblázatban szereplő adatok alapján átlagosan 0,0003 g-mal csökken, amely a minták tömegének ~0,13%-a. Ez az anyagmennyiség ~0,03 mm³ térfogatváltozást okoz a cseppben, ennek a változásnak a peremszögre gyakorolt hatása 0,01-0,001° tartományba esik, így a méréseket nem befolyásolja.

3. táblázat: Tiszta ezüst minták tömegeinek változása három független esetben

Összetétel	Kezdeti tömeg	Mérés utáni tömeg	Tömegcsökkenés	Tömegcsökkenés
Ag	0,2388 g	0,2385 g	0,0003 g	0,13%
Ag	0,2387 g	0,2386 g	0,0001 g	0,04%
Ag	0,2372 g	0,2368 g	0,0004 g	0,17%

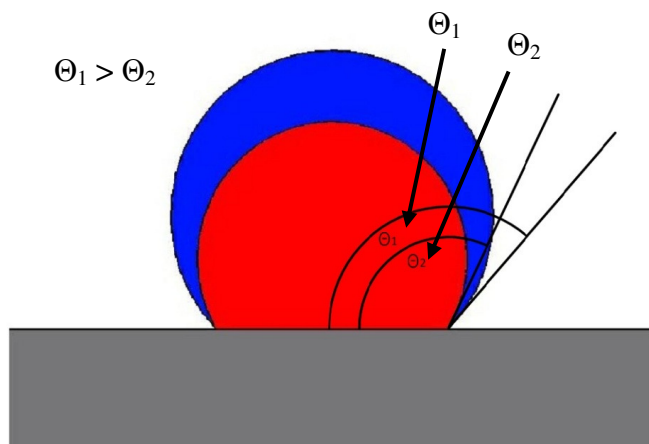
A kadmium esetében elvégzett tömegmérések eredményei magyarázatot adnak, a peremszögértékek diagramjában tapasztalt jelenségre. A 4. táblázat mérési eredményeit értelmezve elmondható, hogy a vizsgálat során az ötvözetből a kadmium nagy része ~75%-a kigőzölög. A táblázatban szereplő ötvözőanyag csökkenés %-ban kifejezett értékénél figyelembe vettem az ezüst mintáknál tapasztalt átlagos tömegcsökkenést, tehát az értékek csak a kadmium hatására vonatkoznak.

4. táblázat: Ag-Cd minták tömegeinek változása a peremszögmérés hatására

Összetétel	Kezdeti tömeg	Mérés utáni tömeg	Tömegcsökkenés		Ötvözőanyag kezdeti mennyisége	Ötvözőanyag csökkenése
Ag ₉₇ Cd ₃	0,2383 g	0,2285 g	0,0098 g	4,11%	0,00744 g	128,13%
Ag ₉₅ Cd ₅	0,2395 g	0,2298 g	0,0097 g	4,05%	0,01245 g	75,75%
Ag ₉₀ Cd ₁₀	0,2378 g	0,2197 g	0,0181 g	7,61%	0,02468 g	72,27%

Az Ag₉₇Cd₃ ötvözetnél a tömegcsökkenés magasabb, mint a kadmium ötvözőanyag tartalma. Ez azt jelenti, hogy a kadmium elgőzölgése közben az ezüst alapfém egy részét is magával vitte. Felmerül a kérdés, hogy maradt-e valamennyi kis kadmium az ötvözetben, valamint, hogy mennyi ezüst távozott a kadmiummal. Erre pontos magyarázatot a tömegek méréséből nem lehet kimondani, hiszen nem ismerjük, a minta vizsgálat utáni pontos összetételét, ehhez további anyagvizsgálatok szükségesek. Az ezüst valószínűleg a másik két összetételű ötvözetben is hasonlóan viselkedik, de mivel ott a tömegváltozás kisebb, mint az ötvözőanyag mennyisége, ezért az 5%-os és 10%-os esetben is további anyagösszetétel vizsgálat szükséges a leért mintán. A 10%-os ötvözetnél, a peremszögváltozásban tapasztalható nagy esés oka magyarázható a 4. táblázat tömegcsökkenés oszlopának adataival. Látható, hogy a tömegcsökkenés Ag₉₇Cd₃ és Ag₉₅Cd₅ esetében közel megegyezik, viszont Ag₉₀Cd₁₀ esetében duplájára nő. A 10%-os ötvözetben kétszer több kadmium van, mint az 5%-os ötvözetben, tehát fajlagosan a minta tömegére vetítve közel kétszeres tömegcsökkenést tapasztaltam a

nagyobb ötvözőtartalom esetében. A minta tömegének és ezáltal a térfogatának csökkenésének peremszögre gyakorolt hatását a 38. ábra szemlélteti.

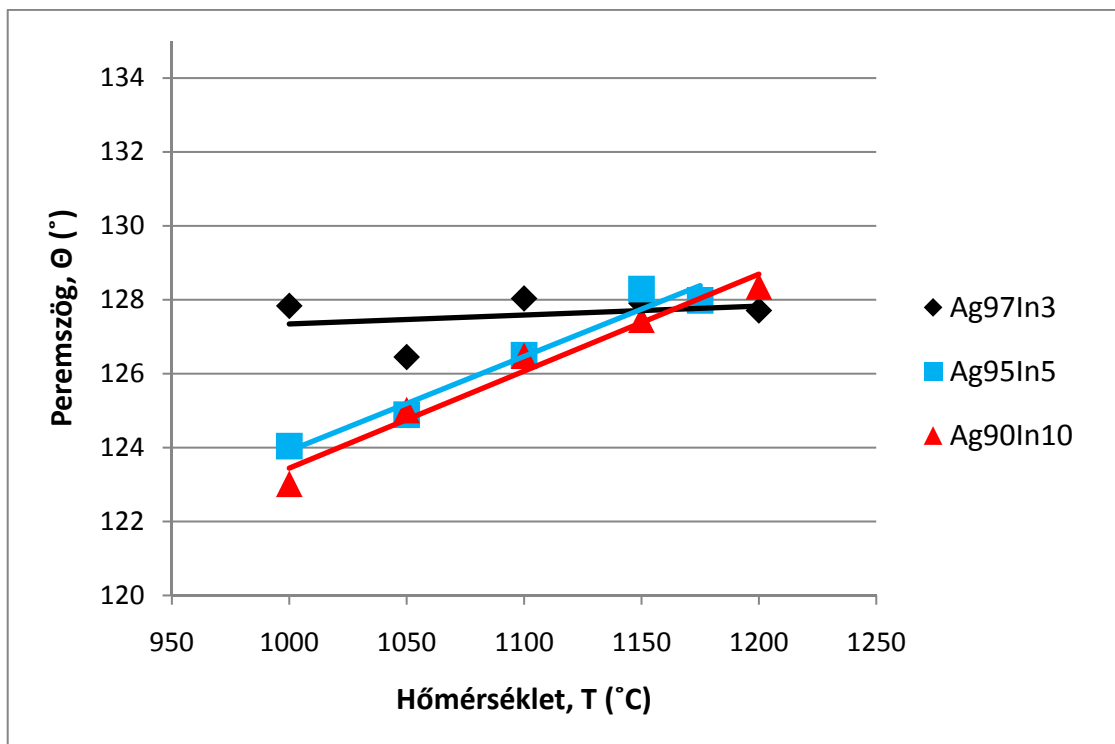


38. ábra: Nedvesedési peremszög változása tömeg- és térfogatcsökkenés hatására

A kék csepp a minta kezdeti állapotát jelképezi, a piros az anyageltávozás utáni állapotot. Látható, hogy a nedvesedés látszólag javul, hiszen a piros csepp esetén mért peremszög kisebb, mint az eredeti, kék esetben mért szög.

Tehát a 3%-os és 5%-os minta esetében, amikor az ötvözet kadmium tartalma között nincs nagy különbség, a peremszögtértek is egymáshoz közel, a mérés szórásmezején belül helyezkedtek el. Ehhez képest a 10%-os esetben ahol már nagy különbség volt az ötvözőtartalom mennyiségének tekintetében a másik két összetételhez képest, a peremszögtértek $\sim 10^\circ$ -os esésének oka a fajlagosan nagyobb mértékű tömeg- és térfogatcsökkenés, mely a kadmium elgőzölgésének következménye.

Az 39. ábrán az indiummal ötvözött minták mérési eredményei láthatóak. A kadmiummal ellentétben itt nem figyelhető meg számottevő változás az ötvöző tartalom növekedésével. Az ötvözés hatására nagy változások nem figyelhetők meg, a 3%-os egyenes dőlése kissé eltér a másik két összetételű ötvözet dőlésétől. Az 5%-os és 10%-os regressziós egyenes a mérés szórásán belül helyezkedik el. Tehát kijelenthető, hogy a vizsgált hőmérséklet és ötvöző tartalom tartományban az indium mennyisége nem befolyásolja jelentősen a nedvesedési tulajdonságokat.



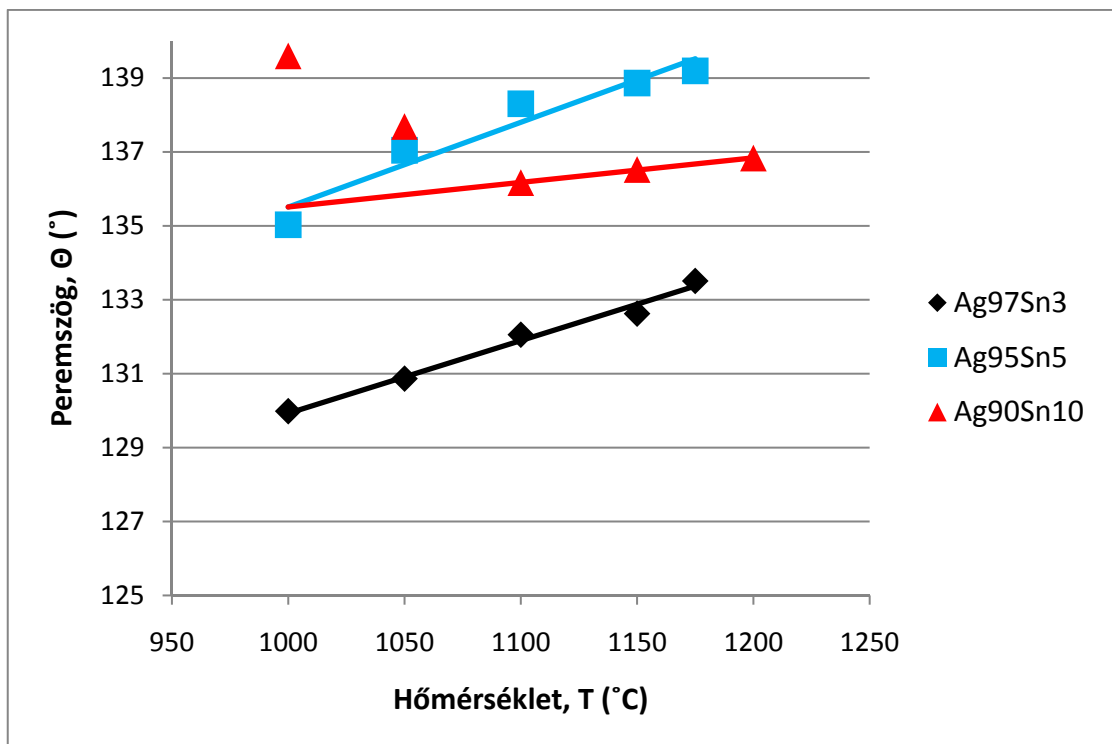
39. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag-In ötvözeteknél, grafit szubsztráton

A kadmiumnál leírt elgőzölgési probléma indiumnál nem lép fel olyan jelentősen, - mert az indium forráspontja jóval a mérési tartomány fölött van (2072°C) - ezt a minták lemért tömegei is igazolják, melyek az 5. táblázatban láthatók.

5. táblázat: Ag-In minták tömegeinek változása a peremszögmérés hatására

Összetétel	Kezdeti tömeg	Mérés utáni tömeg	Tömegcsökkenés	Ötvözőanyag kezdeti mennyisége	Ötvözőanyag csökkenése
Ag97In3	0,2355 g	0,2344 g	0,0011 g	0,0075 g	14,6667 %
Ag95In5	0,2391 g	0,2385 g	0,0006 g	0,0126 g	4,7619 %
Ag90In10	0,2386 g	0,2366 g	0,002 g	0,0252 g	7,9365 %

A 40. ábrán, a diagramban az ónnal ötvözött minták mérési eredményei találhatók. Az ón az oxigénnel légköri nyomáson és szobahőmérsékleten reakcióba lép és oxidot képez a fém felületén. Az anyagok Ellingham diagramjából (41. ábra) látszik, hogy a kadmium, az indium és az ón sokkal inkább oxidálódik, mint az alapfémként választott ezüst. Az oxidrétegnek hatása van a peremszög értékekre [5], tehát jelenlétük zavarja a mérés pontosságát [25]. A mérések során azt tapasztaltam, hogy leginkább az ónnal ötvözött minták esetében okoz peremszögmérési hibát a minta felületének oxidációja.



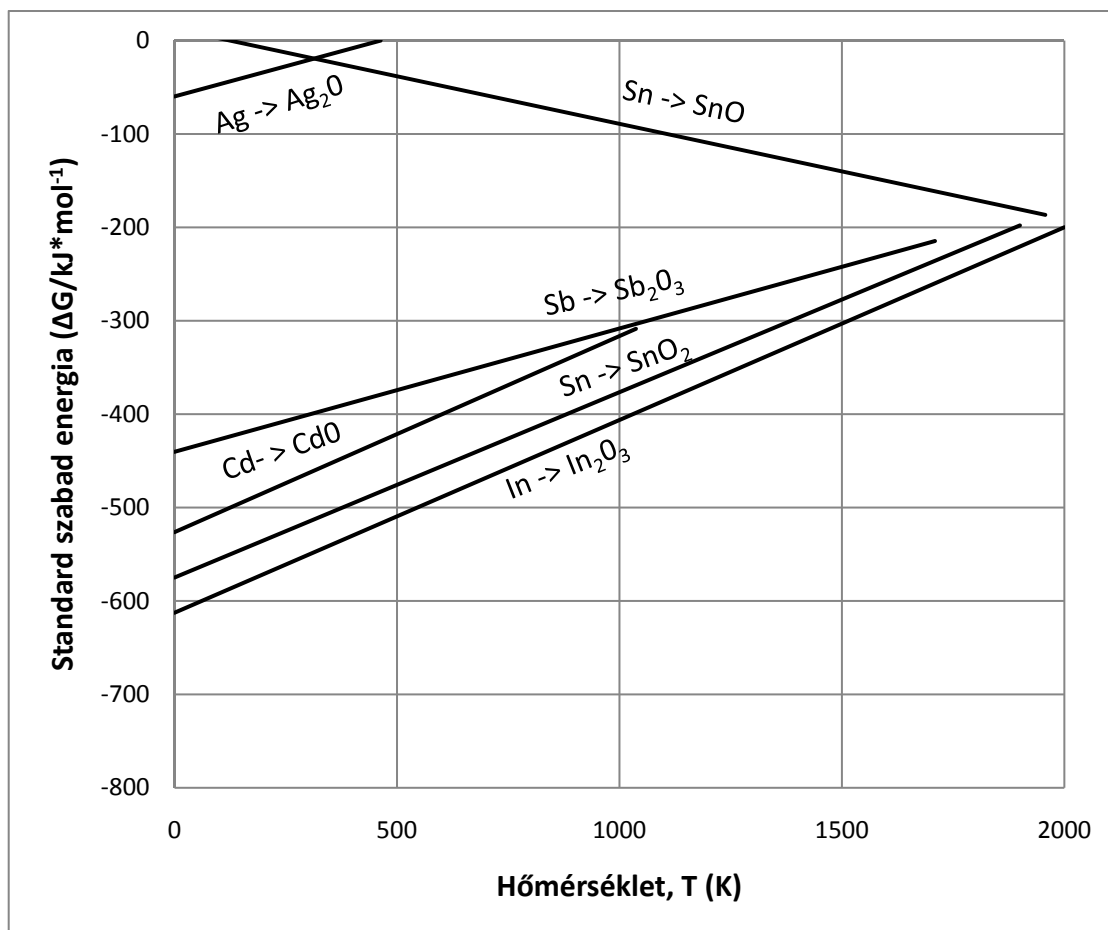
40. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag-Sn ötvözeteknél grafit szubsztráton

A hőmérséklet növekedésével az oxidok stabilitása csökken, ezzel magyarázhatóak a diagramon alacsonyabb hőmérsékleteken látható hibák. A 10%-os mérés 1000°C-os és 1050°C-os értékeinél látható, hogy nem illeszkednek be a többi mérési eredményből számolt lineáris regresszióba, ez az oxidréteg fel nem szakadása miatt van. A diagramon látható a különbség a 3%-os és a másik két minta között. A 10%-os ötvözetnél, szilárd állapotban új fázis jelenik meg a fázisdiagram alapján, ennek a nedvesedési peremszögre gyakorolt hatása kiugró értéket nem mutat, de az is lehet, hogy emiatt nem romlik tovább a nedvesedés. Tehát a peremszögek diagramja alapján kijelenthető hogy a vizsgált tartományban az ötvöző tartalom növekedésével romlik a nedvesedés (5% és 10% esetében közel azonos). A peremszög értékek a változásának pontos és teljes feltérképezéséhez több mintavétel szükséges más ötvöző tartalmú mintákkal is [29].

Számos publikáció foglalkozik azzal, hogy van-e kapcsolat a szilárd állapotban mért fizikai tulajdonságok és az olvadék állapotbeli tulajdonságok között [30]. A peremszög csak olvadék állapotban mérhető, szilárd állapotban nem (a végtelen viszkozitás miatt). A likvidusz vonal fölött minden összetétel egy olvadék fázis van jelen, ellentétben a

szilárd tartománnyal, ahol különböző fázisok jöhetnek létre az összetétel és a hőmérséklet függvényében.

Nincs egyértelmű magyarázat a szakirodalomban, hogy a szilárd tartományban az egyensúlyi fázisdiagramból leolvasható fázisváltozásnak van-e hatása a nedvesedési tulajdonságokra.



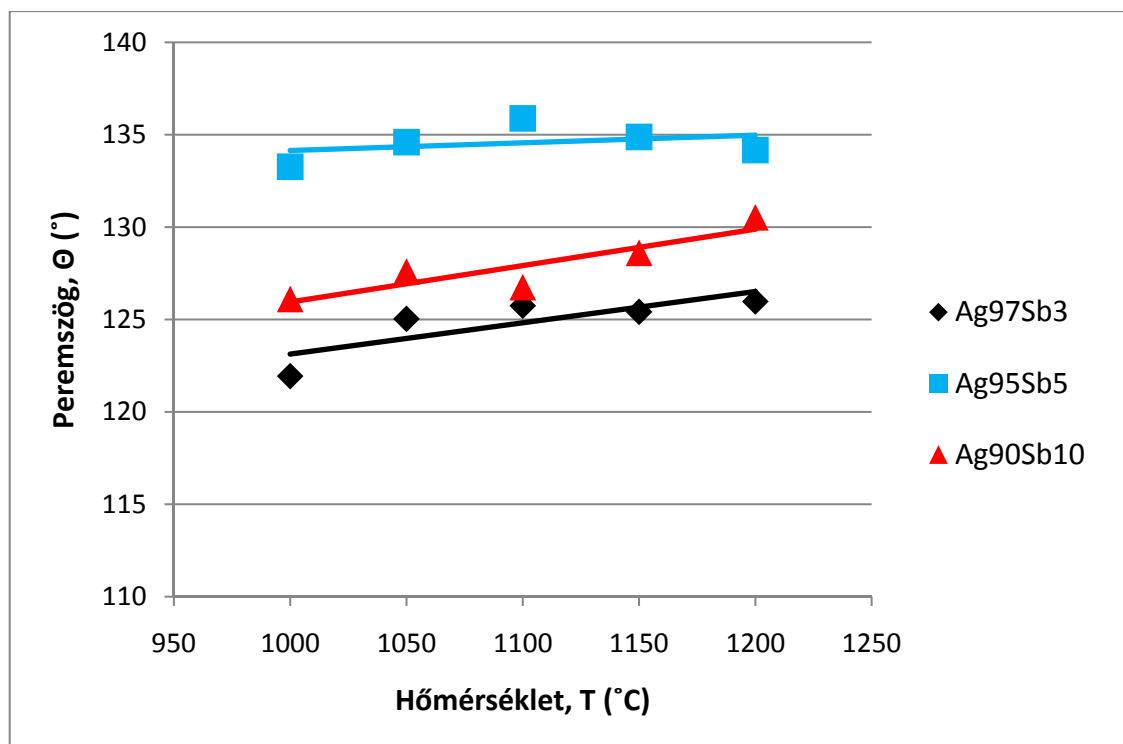
41. ábra: A vizsgálatban részt vevő anyagok Ellingham-diagramja [24]

A 6. táblázat foglalja össze a vizsgált ón-ötvözesű ezüst minták tömegváltozásait. Az Ag₉₅Sn₅ minta mérése során volt legnagyobb az ötvözőanyag mennyiségének, illetve a minta össztömegének csökkenése, mely a csepp geometriai viszonyait figyelembe vevő számítás alapján 1° alatti peremszögváltozást okozhat, ami a mérés szóráshatárán belül van.

6. táblázat: Ag-Sn minták tömegeinek változása a peremszögmérés hatására

Összetétel	Kezdeti tömeg	Mérés utáni tömeg	Tömegcsökkenés		Ötvözőanyag kezdeti mennyisége	Ötvözőanyag csökkenése
Ag97Sn3	0,2380 g	0,2374 g	0,0006 g	0,25%	0,0078 g	4,26%
Ag95Sn5	0,2350 g	0,2336 g	0,0014 g	0,60%	0,0129 g	8,81%
Ag90Sn10	0,2398 g	0,2391 g	0,0007 g	0,29%	0,0261 g	1,66%

Az 42. ábra ezüst alapfém antimonnal alkotott ötvözeiteinek, mért nedvesedési peremszög változását mutatja a hőmérséklet függvényében. Az Ag-Sb fázisdiagramon (34. ábra) látható, hogy az anyag szilárd állapotában 3%-os és 5%-os tiszta szilárd oldat van jelen, 10%-os ötvöző tartalomnál viszont már nem szilárd oldat, hanem új fázis lép be a rendszerbe. Az ón esetében még közelebb voltak 5%-os és 10%-os ötvözet értékei, itt azonban már távolodtak egymástól. Ennek a hatása lehet, hogy a 10%-os ötvöző tartalom esetében visszajavul a nedvesedés. A mérési pontokra illesztett egyenes az antimonnal alkotott ötvözetek esetében is hasonló a többi anyaggal alkotott ötvözetekhez képest, pozitív dőlésű.



42. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag-Sb ötvözeteknél grafit szubsztráton

A 7. táblázatban az antimonnal ötvözött ezüst minták tömegváltozásainak összefoglalása látható. Az antimon esetében sem látható olyan mértékű

tömegcsökkenés, mint a kadmiumnál, ami a térfogatváltozás hatására jelentősen befolyásolná a peremszögek alakulását. Az antimon ötvözetek esetében az átlagos tömegcsökkenés körülbelül az ezüst minták esetében mért érték kétszerese ~0,0007g. Az adatokból kiolvasható, hogy az ötvözet mennyiségétől független a távozott ötvözőmennyiség, tehát attól, hogy több antimon volt az ötvözetben nem távozott nagyobb mennyiség.

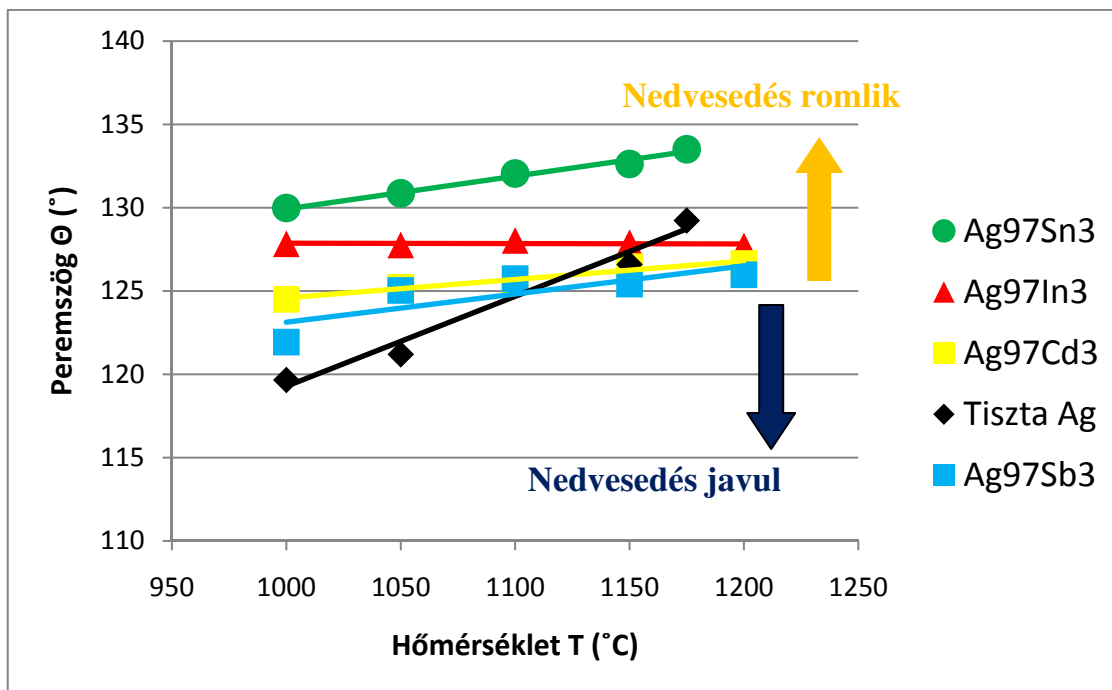
7. táblázat: Ag-Sb minták tömegeinek változása a peremszögmérés hatására

Összetétel	Kezdeti tömeg	Mérés utáni tömeg	Tömegcsökkenés		Ötvözőanyag kezdeti mennyisége	Ötvözőanyag csökkenése
Ag97Sb3	0,2363 g	0,2356 g	0,0007 g	0,30%	0,0080 g	5,44%
Ag95Sb5	0,2393 g	0,2387 g	0,0006 g	0,25%	0,0134 g	2,48%
Ag90Sb10	0,2396 g	0,2387 g	0,0009 g	0,38%	0,0267 g	2,37%

Az eredmények vizsgálata után megállapítható, hogy általánosan az anyagokra nem mondható ki, hogy egyenes arányosság van az ötvözőtartalom mennyiségének növelése és a nedvesedési peremszög változása között. Befolyásoló tényező lehet, hogy a vizsgált összetételnél a likvidusz alatt az anyag szilárd oldat tartományában van vagy más fázisban.

4.2.2. EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE ÖTVÖZŐANYAG MENNYISÉGE SZERINT

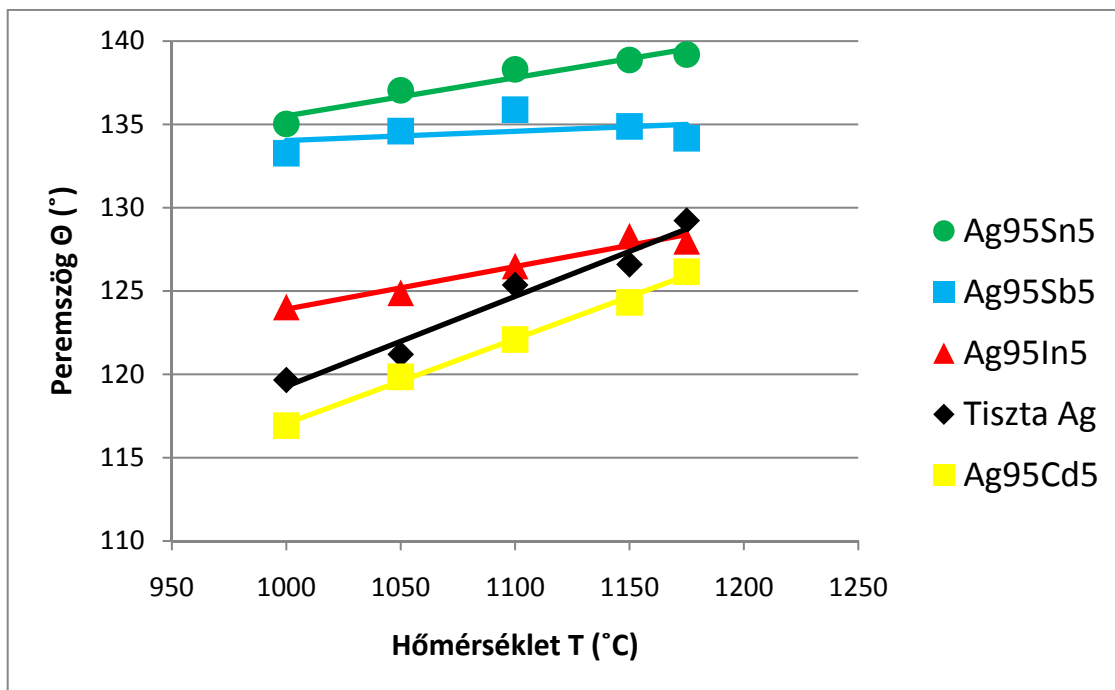
A 43. ábrán tiszta ezüst és a 3at.%-os ötvöző tartalmú ötvözetek peremszög diagramjai láthatók a hőmérséklet függésében. A diagramon látható, hogy tiszta ezüst kismértékű ötvözése ónnal rontja a nedvesedési tulajdonságokat, a kadmiummal és indiummal és antimonnal való 3%-os ötvözés pedig a peremszög értékekben nem okoz a szórásnál nagyobb változást.



43. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag, 3at.%-os Cd, In, Sn, Sb ötvöztartalommal grafit szubsztráton

A peremszög hőmérséklet hatására történő változásának üteme változik főleg, az ötvözés hatására. Mindegyik ötvözött minta esetében a hőmérséklet hatására bekövetkező peremszög változás kisebb, mint tiszta ezüst esetében. Az alapfémtől való legnagyobb eltérések kadmium, indium és antimon esetében 1000°C hőmérsékleten tapasztalhatók, a hőmérséklet növekedésével és az egyenesek dőléseinek kisebb eltérésének hatására az értékek a szóráson belül egymáshoz közelítenek.

Az 44. ábrán tiszta ezüst és az 5%-os ötvözetek hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező peremszög változásainak diagramja látható. A 3%-os ötvözeteknél megfigyelt jelenség tovább fokozódik az 5%-os esetben, itt az ónnal ötvözött minta nedvesedése tovább romlott, azaz a peremszög értékei további növekedést mutatnak. Az antimonnal ötvözött minta peremszögértékei is növekedtek, a 3%-os állapothoz képest. Az indiummal és kadmiummal ötvözött minták esetében az értékek hasonlóak maradtak a tiszta ezüst értékeihez, de az egyenesek dőlése növekedett a kisebb ötvöző tartalom esetében mérthez képest és közelít a tiszta ezüst vonalának meredekségéhez. Az antimon és az ón esetében meredekségben és peremszögértékekben is nagy az ugrás a másik három egyeneshez képest. Ennek oka talán az elektronszerkezet felépülésével és az 5p pályán megjelenő elektronokkal lehet kapcsolatban.



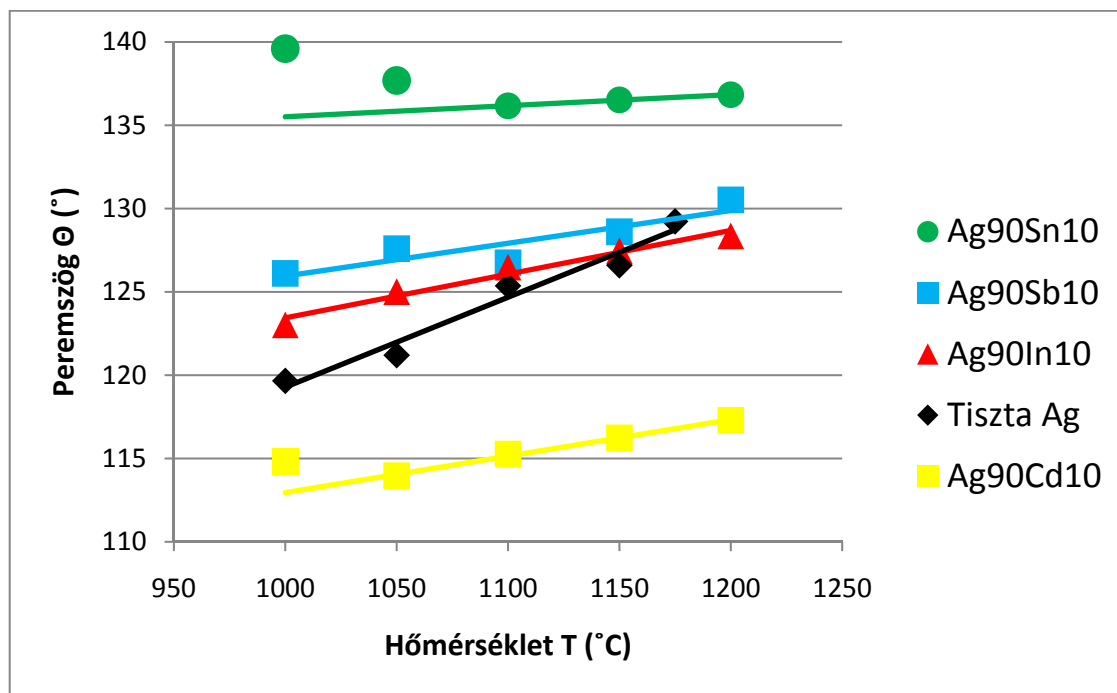
44. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag, 5at.%-os Cd, In, Sn, Sb ötvöztartalommal grafit szubsztráton

Az elektronsűrűség felületi feszültségre gyakorolt hatása a matematika nyelvén is megfogalmazható. A Sommerfeld modellből kiindulva az elektronszerkezet leírásával, majd az energia kvantumos kiszámításával és Fermi-Dirac statisztika alkalmazásával levezethető a környezet körülményeitől függően, az elektronsűrűség hatása a felületi feszültségre. A számításokból kiadódik a (22) képlet alapján, hogy az elektronsűrűség (e/a arány) $4/3$ -os hatványával nő a felületi feszültség. A (22)-ben γ jelöli a felületi feszültséget, m az elektron tömege, n az elektronszámsűrűség, $\hbar$ a redukált Planck-állandó [22, 28].

$$\gamma = \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{32\pi} (3\pi n)^{\frac{4}{3}} \quad (22)$$

A 45. ábrán látható diagramban tiszta ezüst és 10at.%-os ötvöztartalmú minták nedvesedési változásai láthatók hőmérséklet függvényében. A nedvesedési peremszög értékek tovább változtak, az 5%-os mérésekhez képest. Jól látható, hogy a kadmium továbbra is javítja a nedvesítést a tiszta ezüsthöz képest, és kisebb változást mutat a hőmérsékletváltozás hatására. Az indium és antimon 10%-os ötvöző tartalomnál egymáshoz képest szóráson belül és az ezüst közelében helyezkedik el. Menetük hasonló a tiszta ezüsthöz. Az ón nedvesedési peremszög értékei nem estek vissza az 5%-os ötvöző tartalomnál mért értékekhez képest, úgy, mint az antimon esetében. Az ón

és az antimon esetében a likvidusz alatt már nem szilárd oldat van jelen, hanem más fázis. Habár a peremszöget olvadék állapotban mérjük, a szilárd állapotban megjelenő különbségeknek hatása lehet a peremszögértékekre, ez lehet a magyarázata az antimonnal ötvözött minta peremszög-értékeinek visszaesésének.



45. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag, 10at.%-os Cd, In, Sn, Sb ötvöztartalommal grafit szubsztráton

Az 5%-os és 10%-os mérések esetében az ötvözetek peremszög értékei ugyanabban a sorrendben követik egymást. Az adott ötvöztartalom esetében a legnagyobb peremszög értéket az ón tartalmú ötvözetek adták, majd következnek az antimonnal ötvözött minták, majd az indiummal ötvözött minták és a legkisebb peremszög értéket a kadmiummal való ötvöztetés eredményezte. A kadmiummal ötvözött minták esetében azonban figyelembe kell venni az ötvözőanyag elgőzölgésének peremszögre gyakorolt hatását (37-38. ábra és 4. táblázat). A 3%-os ötvözeteknél nem ez a sorrend, valószínű, hogy 3at.%-nyi ötvöztartalom esetében kevésbé jelennek meg az ötvöztetés hatásai. Kérdés, hogy további ötvöző mennyiségének esetében, hogyan viszonyulnak az ötvözetek peremszög értékei egymáshoz. Érdekes, hogy az ötvözők sorrendje nem egyezik meg a bevitt vegyértékelektronok növekedésének sorrendjével, hiszen az ón és az antimon felcserélődik egymással. Ez lehet, hogy a fázisdiagramok alakjával, a szilárd állapotbeli fáziskülönbségekkel van kapcsolatban.

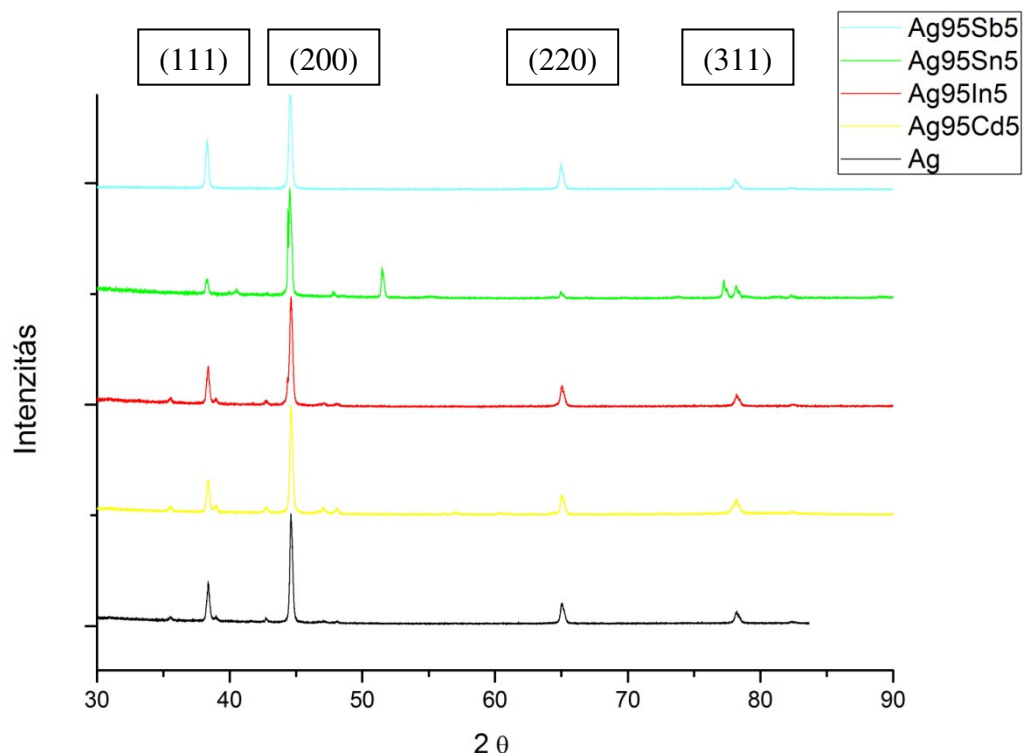
4.3.RÖNTGENDIFFRAKCIÓS MÉRÉSEK KIÉRTÉKELÉSE

A nedvesedés és a peremszögértékek változásának magyarázata, valamint fizikai-kémiai összefüggések keresése érdekében a peremszögvizsgálaton átesett, megszilárdult cseppeken további vizsgálatok elvégzésére van lehetőség. Kérdés, hogy van-e összefüggés az ötvözés nedvesedési tulajdonságokra gyakorolt hatása és a kristálytani textúráltság változása között?

Ha röntgendiffrakció (XRD) segítségével vizsgáljuk a peremszögvizsgálat után a megszilárdult mintákat, akkor az eredményként kapott diffraktogramból feltérképezhető a minta kristálytani textúráltsága. Megszilárduláskor az olvadék aktuális szerkezete „befagy”, ezért lehet szilárd állapotú minták vizsgálatával a magas hőmérsékleten, olvadék állapotban fellépő jelenségeket magyarázni. A nedvesedésre és a peremszögre leginkább a szubsztrát és az olvadék kapcsolata van hatással, ezért a minta szubsztráttal érintkező felülete hordozza a röntgendiffrakciós vizsgálat szempontjából a legtöbb információt.

A kísérleteket egy Philips X’pert diffraktométerrel végeztem, melynek felépítése a 20. ábraán látható. A mérések során tiszta ezüstöt és 5at.%-os ötvözeteket vizsgáltam. A mérések eredményeként kapott diffraktogramokat összesítve, egy diagramban a 46. ábra mutatja.

Az ötvözőanyag alapján, a Mengyelejev-féle periódusos rendszerbeli rendszám szerint növekvő sorrendben vannak ábrázolva a diffraktogramok. Az eredmények összehasonlíthatósága miatt, az egyes mérések intenzitás eredményei súlyozva szerepelnek úgy, hogy az intenzitás-maximumok (Bragg-csúcsok) azonos nagyságúak legyenek. A 2θ szögek értékeihez hozzárendelhetők, a 46. ábraán feltüntetett Miller-indexekkel jelölt kristállysíkok. Az értékekből kitűnik, hogy minden minta esetében (200) a kitüntetett irány, azonban az intenzitásaránya nem mindig ugyanakkora a másik, átlagosnál magasabb intenzitású (111) irányhoz képest. Az ónnal ötvözött minta esetében olyan csúcsok jelennek meg, amelyek a többi minta esetében nem, ezeket valószínűleg valamilyen szennyeződés, a peremszögmérés során keletkezett oxidok okozzák.



46. ábra: Peremszögvizsgálatnál használt minták, röntgendiffrakciós mérési eredményei
tisztá ezüst és 5at.%-os kadmium, indium, ón, antimon ötvözőtartalom esetében

A kristálytani síkok mért intenzitásaránya a 8. táblázatban látható, az adott ötvözet peremszögértékével együtt. Nem látható az ötvözés hatására egyértelmű változás a kristálysíkok intenzitásaránya és az ötvözőanyagok periódusos rendszerbeli rendszáma között, mint a fázisdiagramokon, a szilárd oldat tartományának csökkenésénél (34. ábra).

8. táblázat: Vizsgált minták peremszögértékei és a röntgendiffrakciós vizsgálat során megállapított kristálytani irányultságok intenzitásának arányai

Minta	Peremszög	Jellemző kristálytani irányultság	Mért intenzitások aránya
Ag	129,2°	(200)	$I_{(200)}/I_{(111)} = 1,7$
Ag95Cd5	126,2°	(200)	$I_{(200)}/I_{(111)} = 3,0$
Ag95In5	127,9°	(200)	$I_{(200)}/I_{(111)} = 2,6$
Ag95Sn5	139,2°	(200)	$I_{(200)}/I_{(111)} = 5,1$
Ag95Sb5	134,2°	(200)	$I_{(200)}/I_{(111)} = 2,1$

Ha a peremszögértékekkel összevetjük az intenzitásarányokat, akkor látható, hogy a legnagyobb intenzitásarány esetében mértük a legnagyobb peremszögértéket, azonban további összefüggés nem olvasható ki az eredményekből, a peremszögértékek és az intenzitásarányok változására vonatkozóan. A szakirodalomban [30] magasabb ötvözet tartalmú minták esetében trendbeli változások mutathatók ki a peremszög és az intenzitásarányok között, az intenzitásarány növekedésének hatására a peremszögértékek csökkenése tapasztalható. Az ötvözőanyag mennyiségének növelésével általában felerősödik az ötvözőanyag nedvesedés-változtató hatása. Az 5at.%-os ötvözetek vizsgálati eredményeiből minden bizonnyal azért nem olvasható ki szisztematikus változás, mert az ötvöző hatása nem teljesebb ki eléggé. Ezért a továbbiakban indokolt a 10at.%-os ötvözet minták röntgendiffrakciós vizsgálatának elvégzése is.

A diffraktogramokon a Bragg-csúcsok nem válnak szét, nem szélesek, ez azt mutatja, hogy a peremszögvizsgálatok során egyik mintában sem jött létre új vagy amorf fázis. Tehát az olvadék/szubsztrát érintkező felületén nem történt beoldódás, ami a nedvesedési viszonyokat megváltoztatatta volna, ez alátámasztja a minták és a szubsztrátok nedvesedésmérés utáni szemrevételezéses vizsgálatát.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Az anyagok nedvesítő tulajdonságainak és annak befolyásolásának ismerete a mai gyártási technológiák és korszerű anyagok ipari felhasználása mellett elengedhetetlen. A jármű- és elektronikai iparban a folyékony/szilárd anyagkapcsolatoknál például forrasztások esetében a nedvesedési viszonyok változtatásának lehetőségére a megoldandó feladat függvényében szükség lehet. Ezért fontos, hogy ismerjük a nedvesedést befolyásoló körülményeket.

A dolgozatom elején az irodalmi összefoglalóban ismertettem a felületi feszültség és a határrétegek fiziko-kémiájának alapfogalmait és a nedvesítéssel kapcsolatban álló jelenségeket, peremszögmérési és kiértékelési módokat, valamint a röntgendiffrakciós anyagvizsgálati módszer elméleti alapjait. A mérés és kiértékelés hibáinak vizsgálata során megállapítottam, hogy milyen követelményeknek kell megfelelnie a mérési folyamatnak, hogy azok a valós nedvesedési viszonyokat minél jobban reprezentálják. Bevezető méréseim során a mérési folyamatban rejlő hibákat folyamatos javítással kiszűrtem. Ezáltal a további méréseimnél ugyanazt az egységes mérési eljárást tudtam alkalmazni, amely az eredmények összehasonlíthatóságát biztosítja. A mérések szórásának további csökkentésére a mérőberendezés fejlesztése adott lehetőséget.

A mérőberendezés szigetelésének fejlesztését a kiszámíthatatlan, nem szisztematikus hibát okozó, kamrában ragadt oxigén mennyisége indokolta. Az új szigetelés felépítésének eredményessége a peremszögértékekben és a minták felületén is mutatkozott (tisztább, fényesebb felületű minták és jobb nedvesítés). Az új szigetelés használatával, az ötvözőanyagok nedvesítés változtató hatására jobban lehet koncentrálni a peremszögmérések során. Ezt a célt szolgálta az automatikus peremszögkiértékelés használata is.

A MATLAB környezetben futó automatikus kiértékelő program használatával sikerült kizárni a manuális kiértékelésnél fellépő, a kiértékelő személy kezűgyességéből, pontatlanságából származó hibákat. A kiértékelési módokat tiszta ezüst minták vizsgálatával hasonlítottam össze és megállítottam a mérés folyamán fellépő szórásstartományokat. A program paramétereinek megfelelő beállításával

reprodukálható eredményeket kapunk. Következmenyként ugyanúgy, mint a szigetelés fejlesztés esetében, a vizsgálatok eredményei összehasonlíthatóbbá váltak.

A vizsgált ötvözeteken végzett kísérleteimből kiderült, hogy az ezüst nedvesítő-képessége, különböző ötvöző anyagok hatására különféleképpen változik. Az ötvözőanyag mennyiségének növelésére a peremszögre gyakorolt hatás erősödik. Megállapítható, hogy az ón és antimon ötvözés hatására az ezüst nedvesedése romlott, peremszögértékei nőttek. Az antimon esetében nedvesedés javulást tapasztaltam a 10at.%-os ötvözet esetében az 5at.%-os összetételhez képest. Ennek az oka az Ag-Sb fázisdiagramjával és az új fázisok rendszerbe lépésével magyarázható. Az indiumnak nedvesedés javító vagy rontó hatását a vizsgált összetételek esetében nem tapasztaltam, a tiszta ezüst alapfém viselkedését szóráshatáron belül közelítették a peremszögértékei. A kadmium ötvözésnek a nedvesedésre javító hatását mutatják a mérési eredmények. Azonban a kadmiumos ötvözetek esetében figyelembe kell venni az elgőzölgés peremszögre gyakorolt hatását is. Az ötvözetek hatására tapasztalt változás a peremszögértékekre illesztett regressziós egyenesek dőlésében is jelentkezik, azaz a nedvesedés hőmérséklet függésében. Az egyenesek dőlése volt, hogy nem változott, viszont a 3at%-os ötvözeteknél mindegyik esetben az alapfémhez képesti esetről laposabb lett, tehát a hőmérsékletváltozás hatására a nedvesedés kevésbé változott.

A röntgendiffrakciós vizsgálatok igazolták, hogy az olvadék/szubsztrát határfelületen nem történt beolvadás. A kristálytani textúráltóság és a peremszögértékek változása között az 5at.%-os ötvözetek esetében a mérési eredmények alapján nem mondható ki egyértelmű összefüggés, további vizsgálatok szükségesek nagyobb ötvözőtartalmú mintákkal.

Kutatási munkámat a jövőben kiterjesztem a Mengyelejev-féle periódusos rendszerben az ezüst oszlopában, valamint sorában, tőle balra, elhelyezkedő anyagok peremszögre gyakorolt hatásának mérésére, valamint magasabb ötvöző tartalmú összetételek esetére is. További információkat várok a fázisdiagram és a peremszögek összefüggéséről, egy adott anyaggár peremszög-vizsgálatával az összetétel teljes tartományán. Terveim között szerepel a mérési folyamat további automatizálása, a fényképezés és hőmérséklet-beállítás számítógéppel való vezérlésével.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A méréseim során használt ötvözetek elkészítéséhez nyújtott segítségét szeretném megköszönni BALOGH ISTVÁNNAK, az MTA SzFKI munkatársának. A röntgendiffrakciós mérések elvégzéséhez nyújtott segítségét szeretném megköszönni DR. CZIRÁKI ÁGNESNEK, az ELTE Szilárdtest Fizika Tanszék munkatársának.

Külön köszönöm értékes tapasztalatait és ötleteit, valamint a TDK dolgozat elkészítéséhez nyújtott tartalmi, formai tanácsait és útmutatásait WELTSCH ZOLTÁNNAK és DR. LOVAS ANTALNAK.

Köszönettel tartozom még a kutatást támogató OTKA K-73690 számú pályázatnak.

6. ÁBRAJEGYZÉK

1. ábra: A szilárd (S) - folyadék (F) - gőz (G) háromfázisú rendszer egyensúlyi konfigurációi [5]
2. ábra: Szilárd hordozóra helyezett folyadékcsepp esetén a nedvesedési peremszög alakulása különböző esetekben (2/a,b,c,d) [5]
3. ábra: Az olvadék hűlése során kialakult felületi feszültségi viszonyok [5]
4. ábra: A reflexiós módszer vázlata [26]
5. ábra: Felületi feszültség hőmérsékletfüggése az Eötvös-szabály alapján
6. ábra: Felületi feszültség hőmérsékletfüggése általános és különleges esetben
7. ábra: Marangoni-áramlás általános és különleges esetben [4]
8. ábra: Marangoni-áramlás hatása hegesztéskor [4]
9. ábra: A szilárd és a folyadék fázisok közötti nedvesedési peremszög (Θ) [5]
10. ábra: Adagolt csepp módszer [10]
11. ábra: Folyadékba merített lemez esetén kialakuló peremszög [11]
12. ábra: Éles tégely peremén létrehozott folyadékcsepp és a kialakuló peremszög [5]
13. ábra: Kézi kiértékelés menetének bemutatása, a kiértékelő program futási képén
14. ábra: Automatikus kiértékelés menete (14/a,b,c)
15. ábra: A peremszögmérés hibalehetőségeinek Ishikawa-diagramja
16. ábra: Szubsztrát dőlésének hatása a peremszögre
17. ábra: Élességi problémák a mérési képeken [12]
18. ábra: Röntgensugarak diffrakciója kristályos anyagon [11]
19. ábra: Egy alumínium mintáról készült pordiffraktogram [17]
20. ábra: A pordiffraktométer felépítése [17]
21. ábra: Röntgenső spektruma [17]
22. ábra: A peremszögmérő berendezés részei
23. ábra: Szálszakadásos csökemence
24. ábra: Alumínium lézeres forrasztása flux nélkül (bal) és fluxszal (jobb) [19]
25. ábra: Csökemence és szigetelésének felépítése 3D CAD modellben
26. ábra: Csökemence és szigetelés a valóságban
27. ábra: Az új fejlesztésű szigetelés hatása a csepp felületére és peremszög-értékeire
28. ábra: Hidegtégelyes olvasztó berendezés elvi felépítése [13]
29. ábra : $\text{Ag}_{95}\text{In}_5$ öntecs darab és méréshez előkészített minták

30. ábra: Szubsztrát felületének képe lézeres felületi topográffal vizsgálva
31. ábra: Minta a szubsztráton és a tartón
32. ábra: Mengyelejev-féle periódusos rendszer (a vizsgált elemek megjelölésével) [23]
33. ábra: A vizsgálatban szereplő anyagok
34. ábra: Szilárd oldat tartománya Ag-Cd, Ag-In, Ag-Sn, Ag-Sb rendszerben [22]
35. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése tiszta ezüst, grafit szubsztrát rendszerben, ugyanazon mérés többszöri kiértékelése manuálisan
36. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése tiszta Ag, grafit szubsztrát rendszerben, kiértékelési módok összehasonlítása
37. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag-Cd ötvözeteknél grafit szubsztráton
38. ábra: Nedvesedési peremszög változása tömeg- és térfogatsökkenés hatására
39. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag-In ötvözeteknél, grafit szubsztráton
40. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag-Sn ötvözeteknél grafit szubsztráton
41. ábra: A vizsgálatban részt vevő anyagok Ellingham-diagramja [24]
42. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag-Sb ötvözeteknél grafit szubsztráton
43. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag, 3at.%-os Cd, In, Sn, Sb ötvözőtartalommal grafit szubsztráton
44. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag, 5at.%-os Cd, In, Sn, Sb ötvözőtartalommal grafit szubsztráton
45. ábra: Nedvesedési peremszög hőmérsékletfüggése Ag, 10at.%-os Cd, In, Sn, Sb ötvözőtartalommal grafit szubsztráton
46. ábra: Peremszögvizsgálatnál használt minták, röntgendiffrakciós mérési eredményei tiszta ezüst és 5at.%-os kadmium, indium, ón, antimon ötvözőtartalom esetében

7. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] H. D. Gibbs (1927): J. Phys. Chem. 1053
- [2] T. Young (1805): Phil. Trans. Roy. Soc.; An Essay on the Cohesion of Fluids
- [3] E. Wolfram (1971): Kontakt nedvesedés pp. 9-19.
- [4] G. Kaptay (2010): Határfelületi nano-jelenségek előadás jegyzet, Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar
- [5] Z. Weltsch (2008): Fémolvadékok és szilárd kerámiafázisok közötti nedvesedés vizsgálata nyugvó csepp módszer segítségével, diplomamunka, BME-KSK JJT
- [6] I. Egry, E. Ricci, R. Novakovic, S. Ozawa (2010): Surface Tension of Liquid Metals and Alloys - Recent Developments - Advances in Colloid and Interface Science Vol. 159 pp. 198–212
- [7] N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone, K. Nogi (2005): Measurement of Contact Angle and Work of Adhesion at High Temperature; Journal of Materials Science
- [8] N. Sobczak, J. Sobczak, R. Asthana, R. Purgert (2010): The Mystery of Molten Metal – China Foundry Vol. 7. No. 4.
- [9] R. C. Hulaa, C. Edtmaiera, M. Holzwebera, H. Huttera, C. Eisenmenger-Sittnerb (2010): The Wetting Behaviour of Silver on Carbon, Pure and Carburized Nickel, Cobalt and Molybdenum Substrates Applied Surface Science 256 pp. 4697–4701
- [10] N. Sobczak, A. Kudyba1, R. Nowak, W. Radziwill, K. Pietrzak (2007): Factors Affecting Wettability and Bond Strength of Solder Joint Couples; Pure Appl. Chem., Vol. 79, No. 10, pp. 1755–1769
- [11] Ju. V. Naidich (1981): The Wettability of Solids by Liquid Metals: Progress in Surface and Membrane Science – Academic Press Inc.14353–484, ISBN: 0-12-571814-4

- [12] N. Sobczak, M. Singh, R. Asthana (2005): High-temperature Wettability Measurements in Metal/Ceramic Systems – Some Methodological Issues; Current Opinion in Solid State and Materials Science 9 pp. 241–253
- [13] J. Hlinka, Z. Weltsch, A. Szmejkál, J. Berzy (2011): Improvement of Sessile Drop Method for the Wetting Angle Determination; Perner's Contacts Special Issue 2, Volume VI, ISSN: 1801-674X, www.pernerscontacts.upce.cz/22_2011/Hlinka.pdf
- [14] Yi Y. Zuo, Chau Do, A. W. Neumann (2007): Automatic Measurement of Surface Tension From Noisy Images Using a Component Labeling Method - Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 299 pp 109–116
- [15] J. Gubicza (2004): Röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat előadás prezentáció, ELTE Anyagfizikai Tanszék
- [16] C. Kittel (1981): Bevezetés a szilárdtest-fizikába; Műszaki Könyvkiadó, Budapest
- [17] J. Gubicza, L. Zsoldos: Röntgendiffrakció, ELTE Anyagfizikai Tanszék
- [18] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet (1999): Wettability at High Temperatures, ISBN: 0-08-042146-6
- [19] T. Markovits (2011): Teljesítménylézerek – lézertechnológiák előadás jegyzet
- [20] Zhang Fu Yuan, Kusuhiro Mukai, Katsuhiko Takagi, Masahiko Ohtaka, Wen Lai Huang, Qiu Sheng Liu (2002): Surface Tension and It's Temperature Coefficient of Molten Tin Determined with the Sessile Drop Method at Different Oxygen Partial Pressures – Journal of Colloid and Interface Science 254, pp. 338–345
- [21] O. Maillart, F. Hodaj, V. Chaumat, N. Eustathopoulos (2008): Influence of Oxygen Partial Pressure on the Wetting of SiC by a Co–Si Alloy - Materials Science and Engineering A 495 pp. 174–180
- [22] Z. Weltsch, G. Tichy, Z. Vandrúš, A. Lovas (2011): Bulk Electron Concentration and The Surface Tension of Liquid Ag-based Solutions; Perner's Contacts Special Issue 2, Volume VI www.pernerscontacts.upce.cz/22_2011/Weltsch.pdf
- [23] http://www.bpc.edu/mathscience/chemistry/history_of_the_periodic_table.html (2011.10.01.)

- [24] Értékek forrása: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/index.php
(2011.10.01.)
- [25] S.A. Sanchez, J. Narciso, E. Louis, F. Rodriguez-Reinoso, E. Saiz, A. Tomsia (2008): Wetting and Capillarity in the Sn/Graphite System Materials Science and Engineering A 495, pp. 187–191
- [26] Z. Vandrúš (2009): Fémek felületi feszültsége, Szakdolgozat, ELTE Anyagfizikai Tanszék
- [27] G. Kaptay (2005): Classification and General Derivation of Interfacial Forces, Acting on Phases, Situated in the Bulk, or at the Interface of Other Phases – J.Mater.Sci, 2005, vol.40, pp.2125-2131
- [28] G. Kaptay (2005): Modeling Interfacial Energies in Metallic Systems – Mater. Sci. Forum, 2005, vols. 473-474, pp.1-10.
- [29] Z. Weltsch, A. Lovas, J. Takács, Á. Cziráki, G. Tichy, A. L. Tóth, G. Kaptay: Measurement and Modelling of the Wettability of Graphite by a Silver-Tin (Ag-Sn) Liquid Alloy, megjelenés folyamatban.
- [30] Z. Weltsch, A. Lovas, J. Takács, Á. Cziráki, G. Tichy, A. L. Tóth, L. Illés (2010): Wetting Ability of Ag Based Molten Alloys on Graphite Substrate, Solid State Phenomena, Vol. 159, pp.117-120