



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



Karbon szubsztrát nedvesíthetőségének vizsgálata kálium – halogenidek által

Készítette:

Pálkovács József

Konzulensek:

Dr. Baumli Péter

Dr. Kaptay György

Anyagtudományi Intézet

BZAKK – Nanotechnológiai Kutatóintézet

2011. november

Tartalomjegyzék

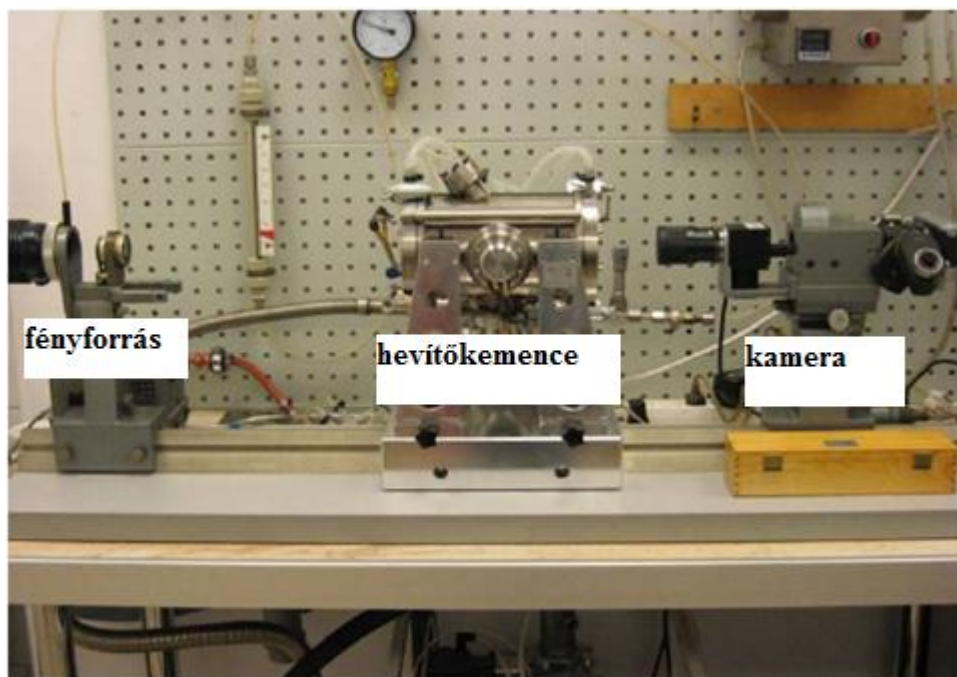
Pálkovács József.....	1
Tartalomjegyzék.....	2
1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1. Grafit nedvesíthetősége sóolvadékok által.....	6
2.2. Peremszög koncentráció - függésének modellezése.....	9
2.2.1. A felületi feszültség koncentráció – függésének modellezése.....	9
3. Saját mérési eredmények.....	12
3.1. Mérési körülmények.....	12
3.2. Sóolvadékok vizsgálata.....	14
3.2.1. RbCl - CsCl.....	14
3.2.2. Grafit – KI rendszer.....	17
.....	17
3.2.3. KI-KCl sókeverékkel végzett kísérletek.....	18
3.3. RbCl – CsCl rendszer modellezése.....	26
4. Összegzés.....	28
5. Felhasznált irodalom.....	29

1. Bevezetés

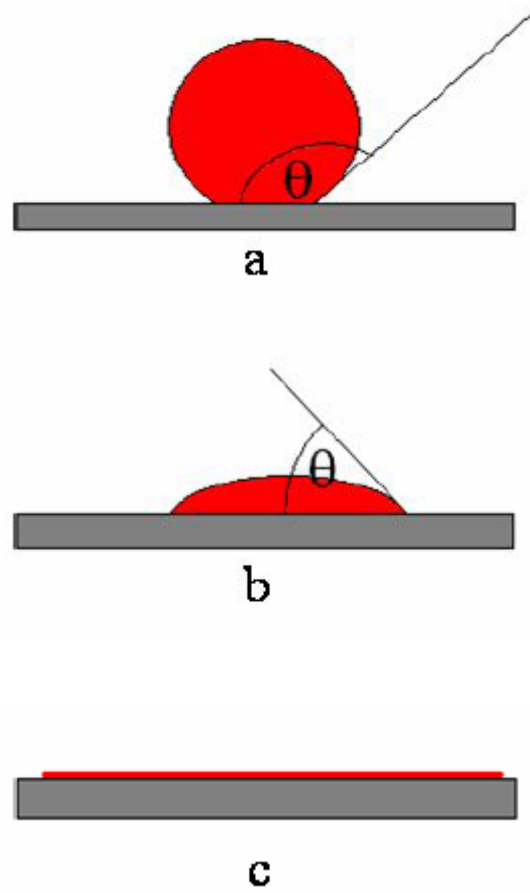
Kutatómunkám a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány Nanotechnológiai Kutatóintézetének Nano-Kompozit Osztályán végeztem. Munkám során különböző sóoldadékok peremszögét határoztam meg grafit illetve szénüveg felületén. Két sókeveréket, a rubídium-klorid (RbCl), cézium - klorid (CsCl) és a káliumjodid (KI)- káliumklorid (KCl) rendszert, valamint tiszta káliumjodidot (KI) vizsgáltam. Ezen sókkal végzett kísérletek eredményei a Nano-Kompozit Osztály egy más témakörének kiegészítő ill. alapjául szolgáló része. Modelleztem az irodalomban található elmélet segítségével a RbCl – CsCl rendszer peremszög koncentráció függését. Kísérleteimet hevítőmikroszkópban végeztem, mely az 1. számú ábrán látható.

A hevítőmikroszkóp segítségével a szilárd felületen megolvadt és a határfelületi energiáknak megfelelően cseppalakot felvett sóoldadék sziluettjét fényképeztem, majd az ily módon készített képekből egy speciális szoftver segítségével meghatároztam a nedvesítés mértékét meghatározó peremszög értékét.

Munkám során azért választottam ezeket a sókat, mert kompozitgyártás szempontjából hasznosak lehetnek.



1. ábra – A hevítőmikroszkóp képe



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

2. Irodalmi áttekintés

A nedvesítés mértékét a határfelületi energiák viszonya határozza meg.- Határfelületi energia a folyékony és a szilárd testek vákuummal érintkező síkjának egységnyi felületén érvényesülő többletenergiája a térfogati energiához képest. Mivel a felületen elhelyezkedő atomok a vákuum oldaláról nincsenek körülvéve a fázist összetartó kohéziós energiát biztosító szomszédokkal, a határfelületi energia értéke mindig pozitív. Határfelületi energiák közül a folyadék/gáz határfelületi energiát felületi feszültségnek nevezzük. Mértékegysége J/m^2 , vagy N/m .

A peremszög két kontaktusban lévő, szilárd-folyékony fázis határfelületi viselkedésére jellemző. Akkor figyelhető meg legjobban, ha például egy kisméretű fémolvadék cseppet helyezünk el egy sík, szilárd kerámia felületén. Ekkor a fémolvadék egy jellemző alakot vesz fel, amely lehet gömb, félgömb vagy teljesen elterülő, attól függően, hogy a rendszerben milyen felületi feszültség és adhéziós energia uralkodik. A kialakult cseppalakot az ún. peremszöggel jellemezhetjük, mely a folyadék és a szilárd fázis érintkezési pontjában a folyadékcsepp kontúrjához húzott érintő és a szilárd sík közötti szög a folyékony fázis irányában [1, 2]. A peremszög jelölésére a görög abc-ből a thetát (Θ) használjuk. A nedvesítés mértékében két értéktartományt különböztethetünk meg. Egyik, amikor a peremszög 90° - 180° között van, ekkor a gömb alakú cseppre azt mondjuk, hogy nem nedvesíti a felületet. Ha a peremszög 90° -tól kisebb, akkor a vizsgált rendszer nedvesítő. Itt külön ki kell emelnünk, azt az esetet, amikor a peremszög értéke 0° . Ebben az esetben tökéletes nedvesítésről van szó.

Méréstechnikailag fontos, hogy a szilárd testre ráhelyezett cseppnek mérete minél kisebb, hogy rá a gravitációs erő minél kisebb hatást gyakoroljon, azaz, hogy a folyadék szétterülése ne a saját tömege miatt következzen be, hanem a határfelületi erők miatt.

A határfelületi energiák a folyadék és a szilárd szubsztrát között érvényes adhéziós energiát a következő összefüggés szerint határozzák meg:

$$W = \sigma_{lg} + \sigma_{sg} - \sigma_{ls} \quad (1)$$

ahol a σ_{sg} szilárd-gáz határfelületi energia a cseppnek a szilárd felületen való széthúzásra törekszik, a σ_{ls} azaz a felületi feszültség viszont a csepp összehúzására törekszik. A csepp egyensúlyban van, ha a következő egyenlőség fennáll:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{lg} \cdot \cos\Theta + \sigma_{ls} \quad (2)$$

Ebből meghatározható a szilárd felszín folyadék által való nedvesedésének feltétele. Ha a Θ szög hegyes, úgy a σ_{lg} felszínre való vetületének irányában egybeesik a σ_{ls} erővel és következésképpen, az erők összetevődnek, ellenkező eset akkor áll fent, ha a peremszög tompaszög, ebben az esetben a nedvesítés erősen csökken.

2.1. Grafit nedvesíthetősége sóolvadékok által

Sóolvadékot számos technológiában használnak, példaként ilyen a karbon nanocsövek előállítása [3], üzemanyagcellák [4, 5, 6], kompozit anyagok előállítása [7, 8, 9, 10, 11], továbbá az interkaláció, mely grafénsíkok szétválasztását teszi lehetővé [12], de sóolvadékok megjelenésével számolni kell izzókban, fénycsőekben, valamint az atomreaktorok esetén is.

Attól függetlenül, hogy ilyen szerteágazóan megjelenik a sóolvadék alaklanazása, viszonylag viszonylag kis számú a nedvesítés vizsgálatával kapcsolatos irodalom.

Tiszta alkáli-halogenidek közül Borisoglebskii és munkatársai [13] a tiszta NaCl olvadék peremszögét határozták meg, melyet 110° - 120° -nak találták, ez az érték más kutatók eredményeivel jó összhangban van [7, 14, 2].

Alkáli-kloridok grafiton érvényes peremszögére találhatóak adatok Eustathopoulos és munkatársai [2] munkájában, ők Morel [15] jelentésére alapozva mutatták be, hogy száraz inert gáz atmoszférában 1000°C -on a grafit szubsztrátot nem nedvesítik a nátrium- és lítium-bromidok, -kloridok illetve -fluoridok (pl.: $\theta_{\text{LiCl}} = 136^\circ$, $\theta_{\text{NaCl}} = 128^\circ$). A nedvesítés javul KBr, KCl vagy KF esetén, így például a kálium-klorid peremszöge $\theta_{\text{KCl}} = 73^\circ$. A grafitot legjobban a RbCl ($\theta_{\text{RbCl}} = 47^\circ$) nedvesítette Morel munkája szerint [2]. Tiszta alkáli halogenidek közül a CsCl peremszögét határozták meg még grafiton [14], melynek értékét a szerzők a só olvadáspontján állapították meg, argon atmoszférában ($\theta_{\text{CsCl}} = 31^\circ$).

Olvadék rendszerek közül a NaCl - KCl rendszer eutektikus összetételű olvadékát vizsgálva, ahhoz AlCl_3 -t adagoltak, a peremszög értékének kis csökkenését figyelték meg [13]. Masson és munkatársai [16] grafit/NaCl-KCl-KF rendszer esetén azt tapasztalták, hogy a sóolvadék a grafit tégely falába infiltrálódott (behatolt), vagyis ennek az olvadéknak a peremszöge kisebb volt, mint 90° . Sóolvadék penetrációt egyébként Baumli [14] is megfigyelt, a 31° peremszöggel nedvesítő CsCl olvadék esetén. Baumli és Kaptay cikkükben

NaCl - KCl, NaCl - CsCl valamint NaCl -KCl-CsCl sóolvadékok nedvesítő képességét vizsgálták grafiton [17], munkájukban megállapítják, hogy a CsCl felületaktív komponensként viselkedik a sóolvadékokban. Bolyán és munkatársai [18] kriolit olvadékot vizsgáltak, munkájuk során megállapították, hogy a tiszta kriolit olvadék a grafitot nem nedvesíti, a peremszög 123°-nak adódott 1040 °C hőmérsékleten.

Alkáli-halogenideket vizsgálva Baumli és Kaptay [14], félempírikus összefüggést vezetett le a sóolvadék/grafit között érvényes adhézios energia és a sóolvadékot alkotó ionok ionrádiusza között, a következők alapján [7]:

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

Ezek alapján az (R_M^3) és a ($R_M R_X$) hányadosa adja a (3) félempírikus összefüggést:

$$W \cong k \cdot \frac{R_M^2}{R_X} \quad (3)$$

Ahol, R_M a kation ionrádiusza, pm

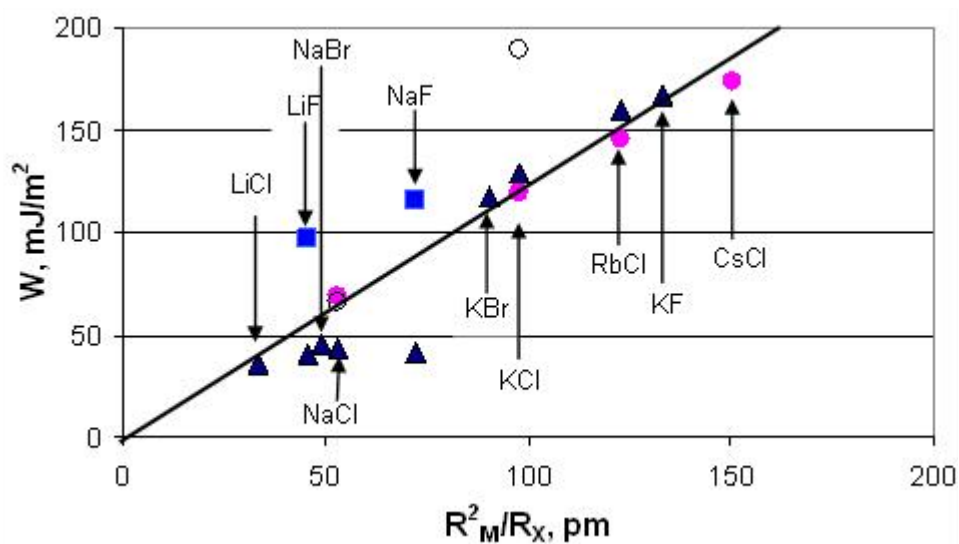
R_X az anion ionrádiusza, pm

k félempírikus konstans, mJ/m²pm.

A k félempírikus konstans meghatározása céljából a szerzők a saját mérési eredményeik és az irodalomban talált peremszög adatokból és az irodalmi felületi feszültségértékekből a Young-Dupré egyenlet segítségével meghatározott „empírikus”

adhézios energia értékeket az $\frac{R_M^2}{R_X}$ függvényében ábrázolták, melyet a 3. ábrán mutatok be. A

3. egyenlet félempírikus konstansa: $k \approx 1.25 \pm 0.20$ mJ/m²pm



3. ábra - Alkálifém-halogenid/grafít rendszerekben érvényes adhéziós energia

kapcsolata az $\frac{R_M^2}{R_X}$ hányadossal [7]

Az (3) egyenlet segítségével meghatározható az egyes sóoldatok adhéziós energiája, és a felületi feszültségük ismeretében az adott sóoldék grafiton érvényes peremszöge is becsülhető.

2.2. Peremszög koncentráció - függésének modellezése

2.2.1. A felületi feszültség koncentráció – függésének modellezése

Weltsch és munkatársai ezüst – ón rendszert vizsgálva, a nyugvócsepp módszer eredményit is felhasználva modellezték le a peremszög (és ezáltal a nedvesítés) koncentráció függését [19]. A modellezés alapjául a Young egyenlet szolgál:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad (4)$$

ahol, θ : peremszög

σ_{sg} : szilárd – gőz határfelületi energia

σ_{sl} : szilárd – folyadék határfelületi energia

σ_{lg} : a folyadék felületi feszültsége

A szilárd/folyadék határfelületi energia és a folyadék/gáz határfelületi energia a Young egyenlettel kombinálva segít meghatározni a peremszög koncentráció – függését.

A modell alapját a Butler egyenlet adja, mely szerint egyensúlyi állapotban a két komponens parciális felületi feszültsége megegyezik, azaz:

$$\sigma_{lg} = \sigma_{lg,A} = \sigma_{lg,B} \quad (5)$$

A vizsgált rendszerben az i komponens moláris felülete a következő összefüggéssel számítható [20]:

$$\omega_{lg,i} = f_{lg} \cdot V_i^{2/3} \cdot N_{Av}^{1/3} \quad (6)$$

ahol, f_{lg} : az olvadék térfogati és felületi szerkezetétől függő faktor

$N_{Av} = 6.02 \cdot 10^{23}$ 1/mol, az Avogadro szám

V_i : a tiszta i komponens moláris térfogata (m^3/mol)

A felületi feszültség a következő egyenletek segítségével számítható [19]:

$$\sigma_{lg} = \sigma_{B,lg}^o + \frac{R \cdot T}{\omega_{lg}} \cdot \ln \left[\frac{K_{lg}}{1 + x_B \cdot (K_{lg} - 1)} \right] \quad (7a)$$

$$K_{lg} \equiv \exp \left[\frac{\omega_{lg} \cdot (\sigma_{A,lg}^o - \sigma_{B,lg}^o)}{R \cdot T} \right] \quad (7b)$$

ahol, $\sigma_{lg,A}^o$: a tiszta A komponens felületi feszültsége (J/m²)

$\sigma_{lg,B}^o$: a tiszta B komponens felületi feszültsége (J/m²)

ω_{lg} : a folyadék/gőz határfelület moláris felülete (m²/mol)

T: hőmérséklet (K)

2.2.2. A szilárd/folyadék határfelületi energia és a peremszög koncentráció – függésének modellezése

Bár a Butler – egyenlet eredetileg folyadék/gőz felületekre íródott, a fizikai háttere bármilyen felületre érvényes. Így a szilárd/folyékony rendszerre kiterjesztett Butler - egyenlet:

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sl,A} = \sigma_{sl,B} \quad (8)$$

A $\Delta \sigma$ a következő egyenletek segítségével számítható:

$$\Delta \sigma = \sigma_{B,lg}^o \cdot \cos \theta_B^o - \frac{R \cdot T}{\omega_{sl}} \cdot \ln \left[\frac{K_{sl}}{1 + x_B \cdot (K_{sl} - 1)} \right] \quad (9a)$$

$$K_{sl} \equiv \exp \left[\frac{\omega_{sl} \cdot (\sigma_{B,lg}^o \cdot \cos \theta_B^o - \sigma_{A,lg}^o \cdot \cos \theta_A^o)}{R \cdot T} \right] \quad (9b)$$

A (7a) és (9a) egyenleteket felhasználva megkaphatjuk a Θ értékét:

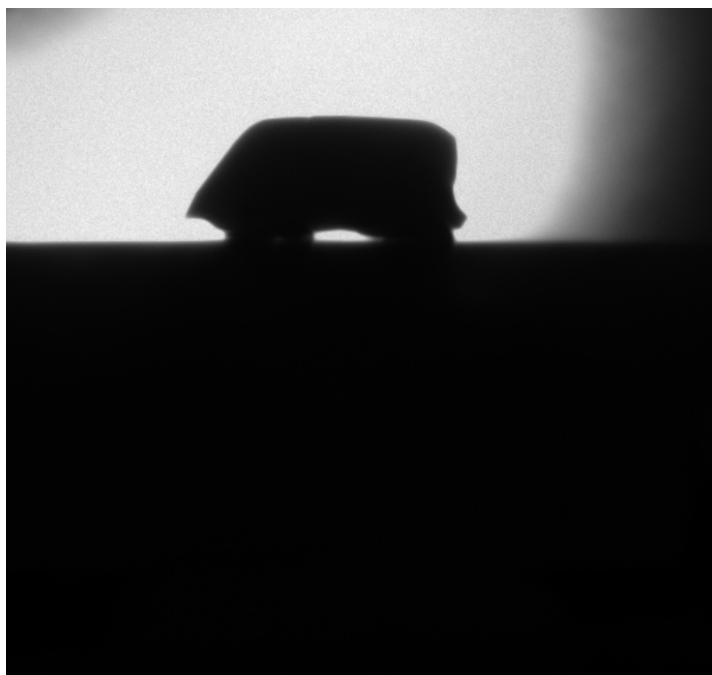
$$\theta = \left(\frac{180}{\pi} \right) \cdot \arccos(\cos \theta) = \left(\frac{180}{\pi} \right) \cdot \arccos \left(\frac{\Delta \sigma}{\sigma_{\text{lg}}} \right) \quad (10)$$

3. Saját mérési eredmények

3.1. Mérési körülmények

A sókeverékeket előolvasztással készítettem el. Ennek során a kívánt sókeverékeket porcelán izzítótégelybe helyeztem, majd megolvasztottam és mintegy 20 percig hőn tartottam, a homogenizálódás céljából. Az így kapott sötömbből vágtam ki kis méretű, mintegy 2 mm*2 mm*2mm oldalélű darabokat, melyeket a nedvesítési vizsgálatok elvégzéséhez használtam tovább.

A vizsgálat során szubsztrátként használt grafit illetve szénüveg lapkát etanollal letisztítottam, megszáritottam, majd lemértem a tömegét. Ezt követően a kiválasztott sódarabka tömegét szintén lemértem, majd a hevítőkemencébe helyeztem a mintát, úgy, hogy a sódarabka a szubsztrát felületén körülbelül középen helyezkedjen el. A minta kísérlet előtti sziluettje a 4. számú ábrán látható. A kísérlet után az összetapadt só és grafit közös tömegét mértem le.



4. ábra - A kemencébe helyezett minta sziluettjének képe

A vizsgálni kívánt mintához közel, egy alumínium - oxid csónakban titánszivacsot helyeztem el azzal a céllal, hogy lecsökkentsem a kemencetérben az oxigén parciális nyomását, és így az ne befolyásolja a mérési eredményeket (a titán szivacs ismert oxigén-megkötő). A tégely és a titán-szivacs tömegeit is lemértem a kísérlet előtt és után.

A kísérlet menete minden esetben a következő volt:

1. a minta és az alumínium – oxid csónak elhelyezése a kemencében és annak lezárása,
2. vákuumozás 10 percig a rotációs vákuumszivattyúval,
3. vákuumozás a turbómolekuláris szivattyúval, $5 \cdot 10^{-4}$ mbar értékű vákuumszint eléréséig
4. a hűtőviz megnyitása,
5. a vákuumozott tér feltöltése Ar gázzal (kb. 10 percig), majd az Ar gáz elzárása,
6. fűtés 10 percig 15 A fűtő-árammal,
7. fűtés 10 percig 20 A fűtő-árammal,
8. fűtés 10 percig 28 A fűtő-árammal,
9. 20 perccel a fűtőáram 28 A értékre emelése után (a só megolvadása előtt) elindítottam a szoftvert, amely a beállított érték szerinti másodpercenként felvételeket készített a minta sziluettjéről.
10. A minta látható megolvadása után 2 perccel kikapcsoltam a fűtőáramot, ami után a minta fokozatosan megdermedt.
11. A kemence kihűlése után a kemencét kinyitottam és eltávolítottam belőle a sómintát a grafit lapkával és a tégelyt a Ti-szivaccsal.
12. A számítógéppel rögzített fényképeken egy külön erre a célra készített program segítségével megmértem a peremszöget.

3.2. Sóolvadékok vizsgálata

Dolgozatomban két sóolvadék rendszert fogok vizsgálni, és mindkettőt szeretném az irodalomban található modellel összevetni, ezért dolgozatom első részében bemutatom a két sóolvadék rendszer peremszög vizsgálatának eredményeit, és csak az utolsó fejezetben fogom a modellezést elvégezni.

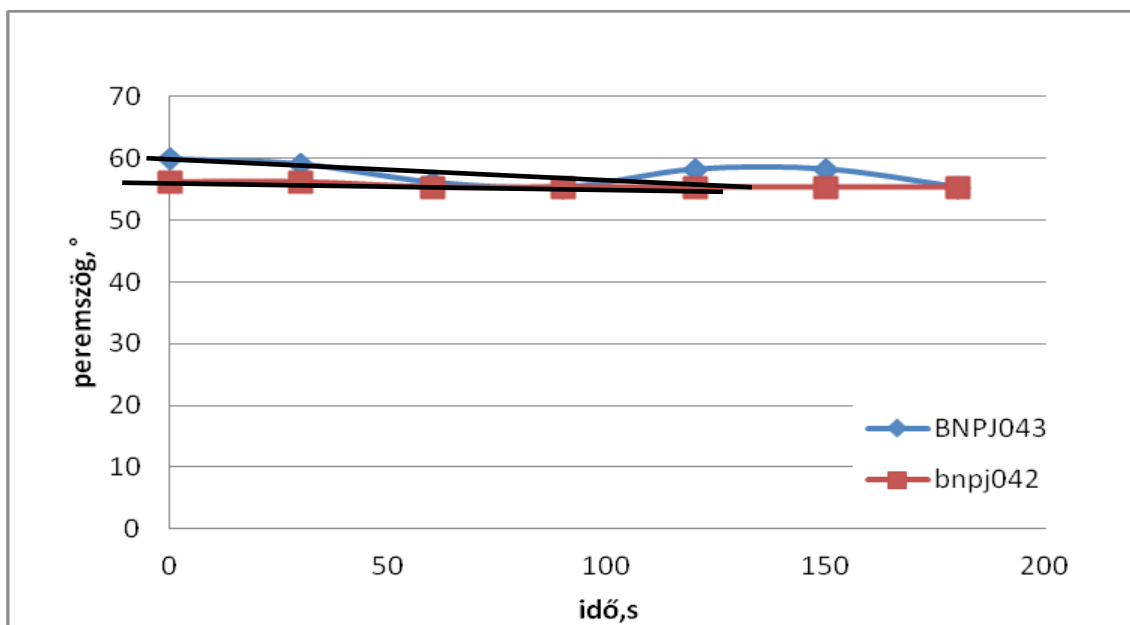
Elsőként a RbCl-CsCl rendszer peremszögvizsgálatának eredményeit mutatom be, majd áttérek a KI-KCl rendszerre.

3.2.1. RbCl - CsCl

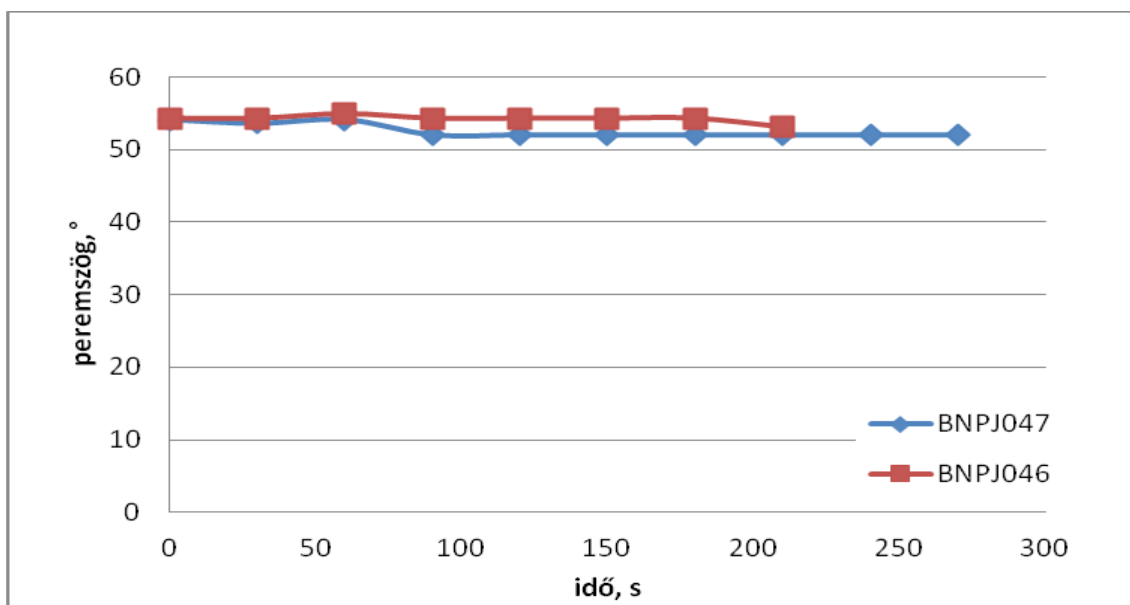
A RbCl – CsCl rendszert korábban már vizsgáltam. Jelen dolgozatomban a korábbi mérési eredményeket pontosítottam, újabb méréseket végeztem a rendszeren. A peremszög értékeket az idő függvényében ábrázoltam, majd extrapoláltam a peremszög értéket az olvadás kezdetére. Erre az extrapolálásra azért volt szükség, hogy kiküszöböljem a párolgás hatását, mivel a párolgás során a minta peremszöge látszólag csökken, viszont ez a mérési eredményeket meghamisítja, mivel ebben az esetben a térfogat csökkenés eredményezi a peremszög változását, és nem a határfelületi erők.

Az extrapolálást úgy végeztem el, hogy az idő függvényében ábrázolt peremszög diagramra, annak első 5 mérési pontjára helyeztem egy egyenest. Azért az első 5 pontra végeztem az extrapolálást, mert korábbi megfigyelésem az volt, hogy a párolgás a kísérlet első 100-120 másodpercében még nem jelentős. Ezt abból láttam, hogy ettől kezdve a sóolvadéksepp magasságát és alapátmérőjét az idő függvényében ábrázoltam, és azt tapasztaltam, hogy a minta átmérője 100-120 másodpercig növekszik, míg a magassága csökken, azaz a folyadéksepp a szubsztráton szétterül, ezután az alapátmérő el kezd csökkenni, azaz a folyadék intenzíven párologni kezd.

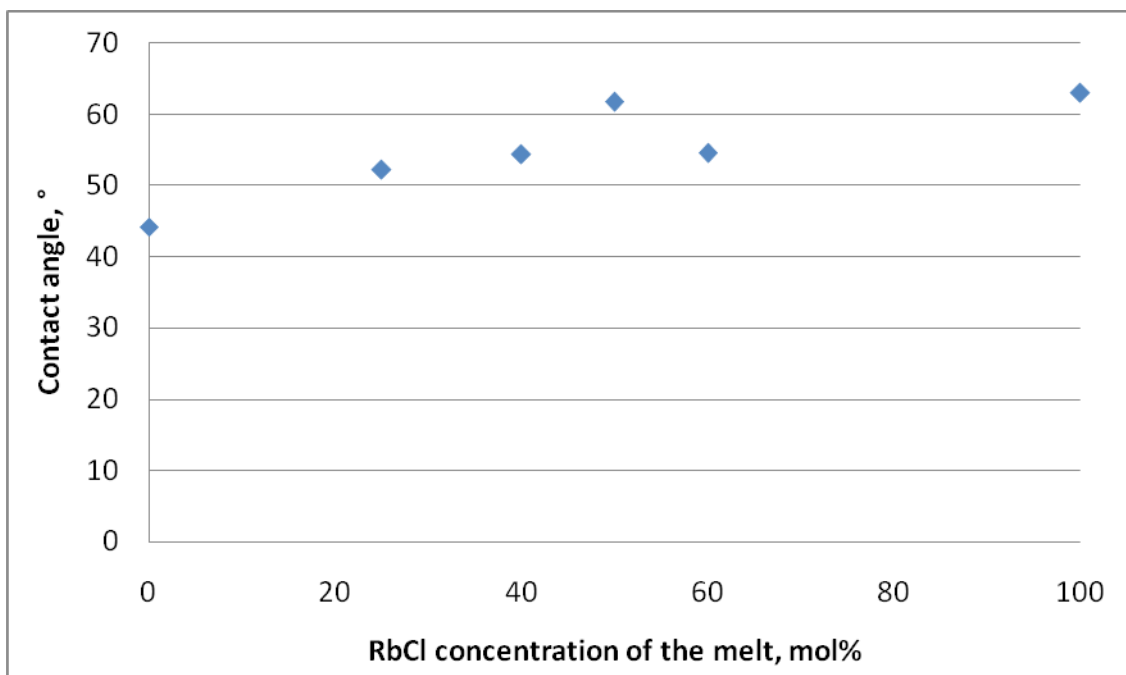
Az 5. és 6. ábrán mutatom be a tiszta rubídium-klorid (RbCl) és a 60mol% RbCl tartalmú sóolvadék peremszögének változását az idő függvényében. A RbCl-CsCl rendszer további tagjának peremszögét az előző TDK dolgozatomban mutattam be. Az olvadás kezdetére extrapolált peremszög értékeket a sóolvadék RbCl tartalmának függvényében pedig a 7. ábrán mutatom be.



5. ábra – A RbCl peremszöge szénüvegen



6. ábra – A 60 mol% RbCl-CsCl peremszöge szénüvegen



7. ábra – A peremszög változása a koncentráció függvényében

A 7. ábrán látható, hogy a RbCl-CsCl rendszer peremszöge csaknem lineárisan változik a RbCl tartalom változásával. A 7. ábrán látható mérési eredményeket a későbbiekben fogom összevetni az irodalomban ismertetett modellezéssel.

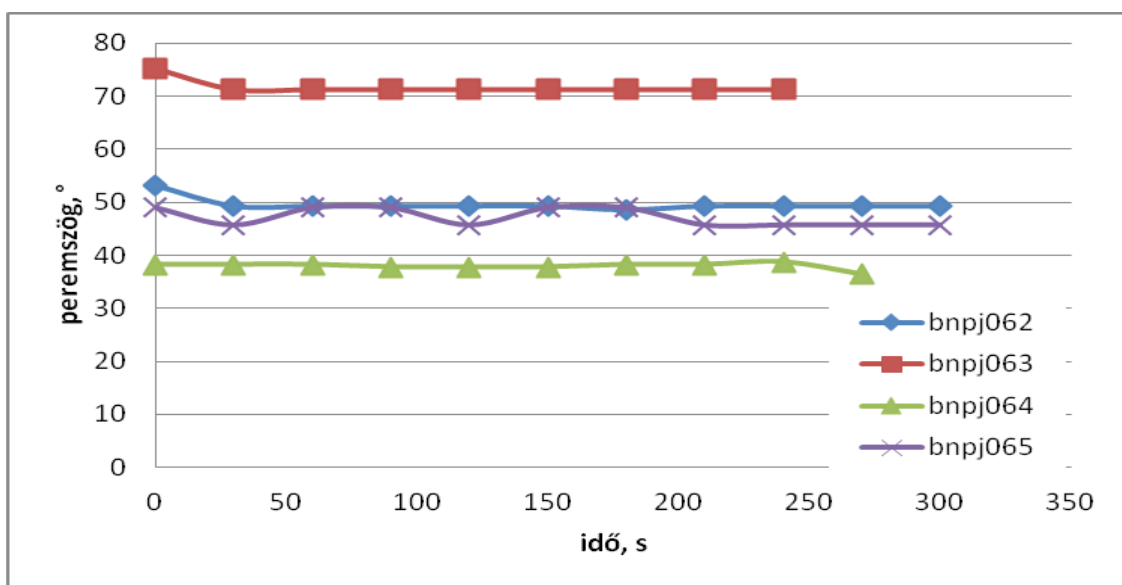
3.2.2. Grafit – KI rendszer

Most áttérek a KI-KCl rendszer bemutatására. Elsőként a KI peremszögvizsgálatát ismertetem. A kálium-jodiddal végzett mérési eredményeimet az 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat – A KI-dal végzett kísérletek adatai

Kísérlet sorszáma	Minta, g	grafit, g	KI, g	olvadásponti peremszög, Θ
BNPJ 062	1	0,9	0,03	53 °
BNPJ 063	0,9	0,8	0,06	75°
BNPJ 065	0,8	0,8	0,03	49°

Mivel a BNPJ 063 sorszámú kísérlet eredménye, azaz a 75° - os érték 10° - nál nagyobb különbséget mutat a másik két mérési eredménytől, ezért ezt az értéket nem vettem figyelembe. Így az átlag olvadásponti peremszöget két mérési adat alapján határoztam meg, melynek az értéke 51° - nak adódott.



8. ábra – A KI peremszögének változása az idő függvényében, grafiton

Az 8. ábrán látható diagramon szereplő görbéket extrapolálva visszavezettem a peremszög értékét a 0 időpontra, ezáltal meghatározva az átlag peremszöget. Az így kapott érték 46° -nak adódott.

A BNPJ063 sorszámú kísérlet eltérésének oka az lehetett, hogy a minta előkészítése során a szubsztrát (grafit) felülete érdekesebb maradt a másik három kísérlethez használt grafiténál.

3.2.3. KI-KCl sókeverékkel végzett kísérletek

Ebben a rendszerben vizsgálataimhoz 50 és 60 mol% KI tartalmú sóolvadékokat használtam. A mintaelőkészítés a fentebb bemutatott módon történt.

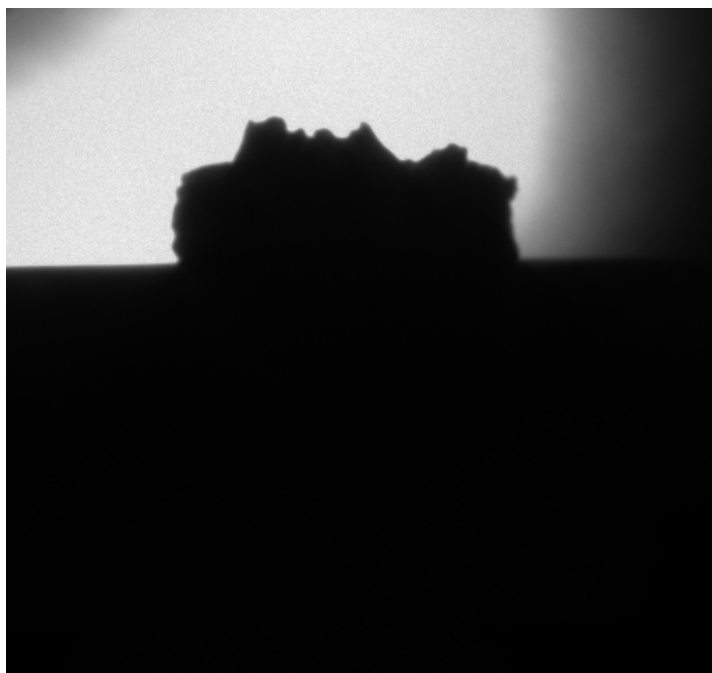
Az 50 mol% KI-tartalmú KI-KCl sókeverékkel végzett kísérletek során bemért tömegek, majd az olvadásponti peremszögértékek a 2. számú táblázatban láthatóak.

2. táblázat - Az 50 mol% KI-KCl sóolvadékkal végzett kísérletek alapadatai

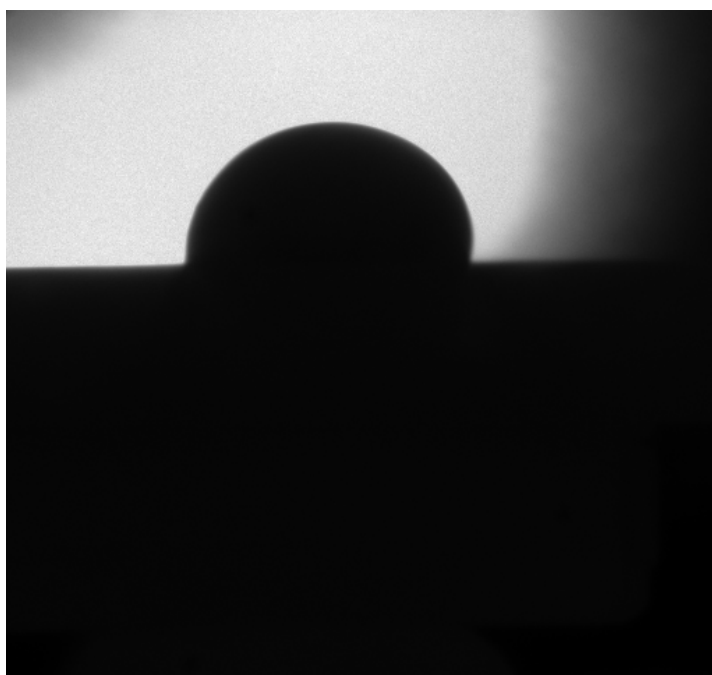
Kísérlet sorszám	Minta, g	grafit, g	KI - KCl, g	olvadásponti peremszög, Θ
BNPJ 053	0,9	0,9	0,03	$87,8^{\circ}$
BNPJ 054	0,8	0,8	0,01	$80,8^{\circ}$
BNPJ 055	0,9	0,9	0,02	68°

Az 50 mol% KI - KCl sóolvadék peremszög értékeit az idő függvényében az 11. számú ábrán mutatom be.

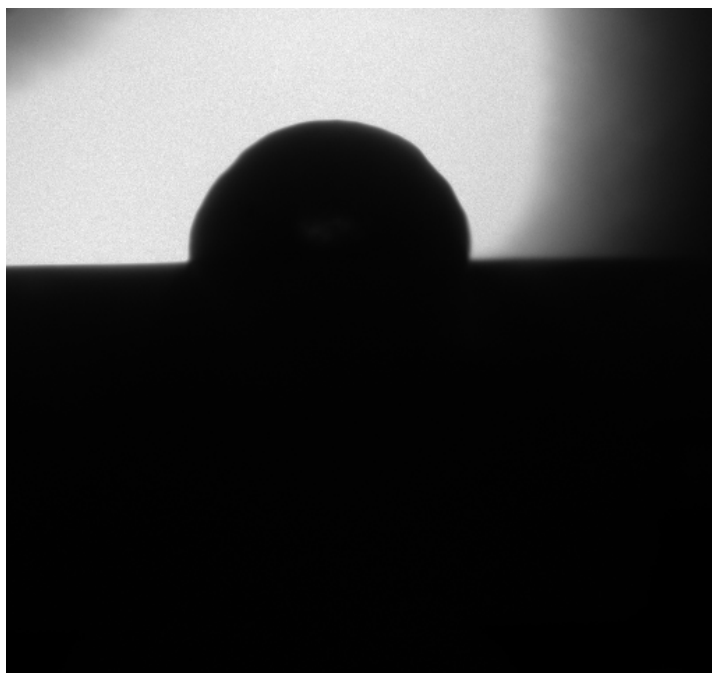
A következő képeken (9 – 11. számú ábra), a BNPJ053 - as sorszámú kísérlet során készített felvételek láthatóak, a minta behelyezéstől kezdve addig a pontig, amíg a hűlés során a minta össze nem esett annyira, hogy a peremszög mérése már lehetetlenné vált.



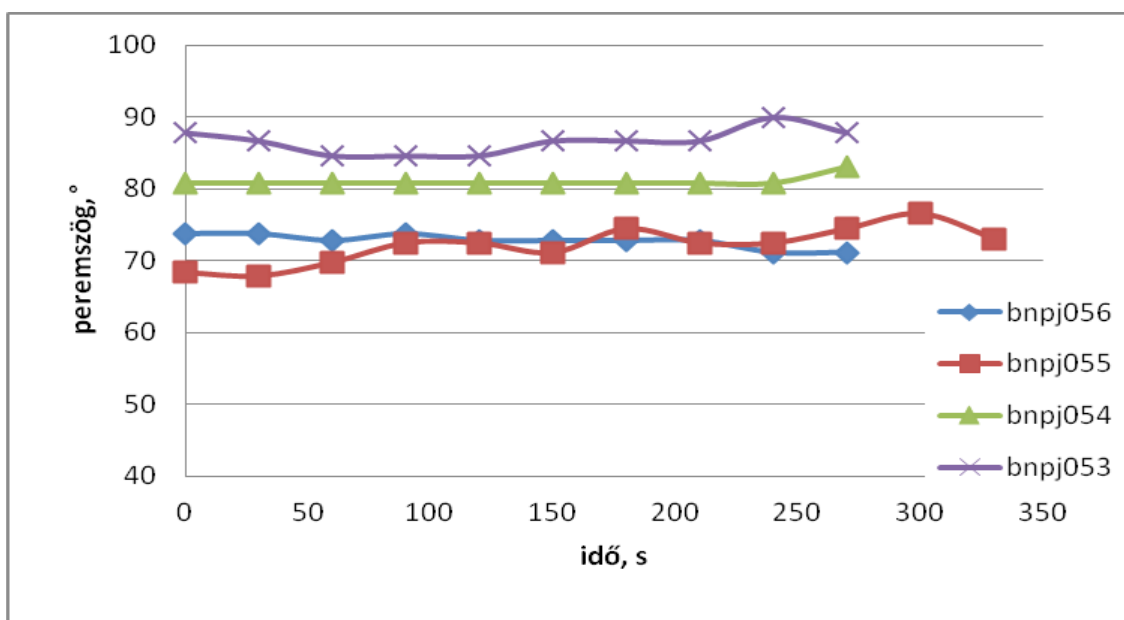
9. ábra - A behelyezett minta sziluettjének képe



10. ábra – a minta az olvadás pillanatában



11. ábra – 310 másodperccel az olvadás után, itt a minta már kristályosodni kezdett

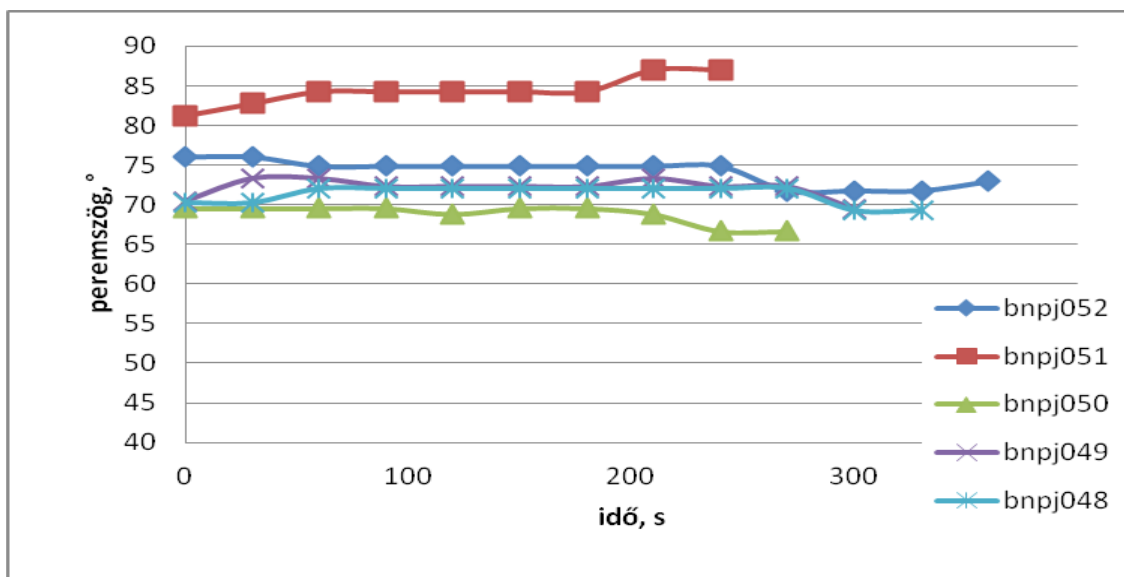


12. ábra – Az 50 mol% KI-KCl olvadék peremszögének változása az idő függvényében, grafit szubsztráton

Az 50 mol% KI-KCl sóoldadék peremszögének időbeni változását bemutató diagramon látható (10. ábra), hogy a kísérleti eredmények alapján az olvadásponton érvényes peremszögérték grafit lapkán 77° .

A 12. ábrán látható diagramon szereplő görbéket extrapolálva visszavezetem a peremszög értékét a 0 időpontra, ezáltal meghatározva az átlag peremszöget. Az így kapott érték $76,7^\circ$ - nak adódott.

50 mol% KI-KCl sóoldadékkal elvégeztem kísérleteimet szénüveg lapon is, az eredményeket a 13. ábrán mutatom be.



13. ábra – Az 50 mol% KI-KCl oldadék peremszögének változása az idő függvényében, szénüvegen

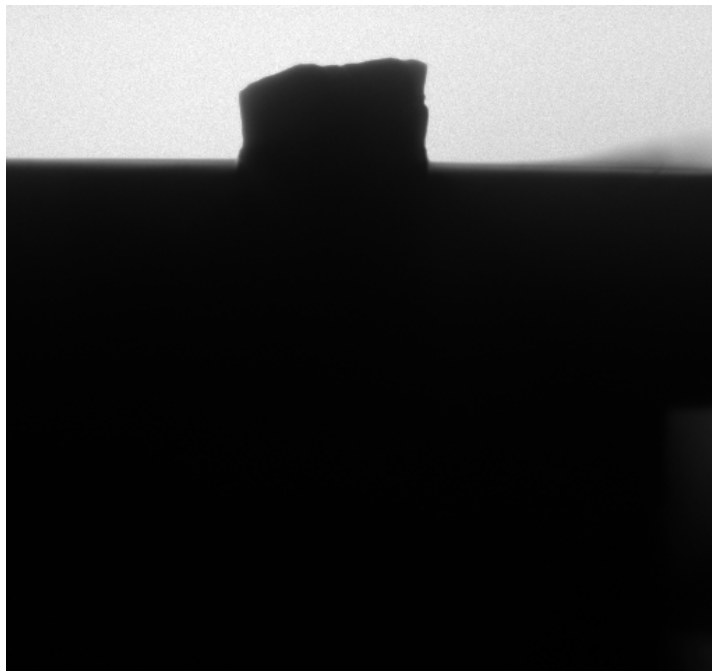
Szénüveg lapkán az 50 mol% KI-KCl oldadék peremszöge átlagosan $74,5^\circ$. Ez a peremszög érték jól egyezik a grafit szubsztráton mért értékkel.

A következő kísérleteket 60 mol% KI-KCl sókeverékkel végeztem, melyek közül 3 mérésnél a minta tömegeit, illetve az olvadásponti peremszögértékek a 3. számú táblázatban foglaltam össze.

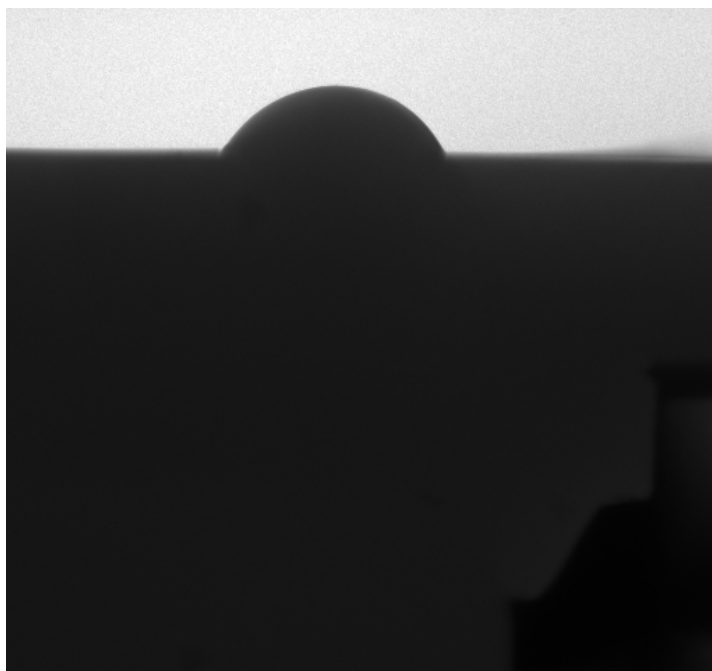
3.táblázat - A 60 mol% KI-KCl sóoldadékkal végzett kísérletek alapadatai

Kísérlet sorszáma	Minta, g	grafit, g	KI - KCl, g	olvadásponti peremszög, Θ
BNPJ 066	0,9	0,9	0,01	75°
BNPJ 069	0,8	0,8	0,004	$63,5^\circ$
BNPJ 070	0,6	0,6	0,008	90°

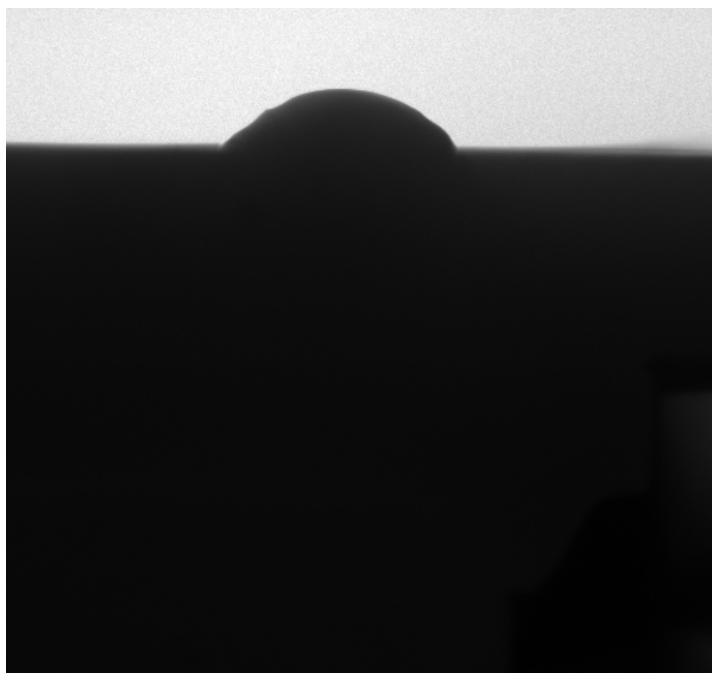
A következő képeken (14 – 16. ábra), a BNPJ069 sorszámú kísérlet képei láthatóak, a minta behelyezéstől kezdve addig a pontig, amíg a hűlés során a minta össze nem esett annyira, hogy a peremszög mérése már lehetetlenné vált.



14. ábra - A behelyezett minta sziluettjének képe

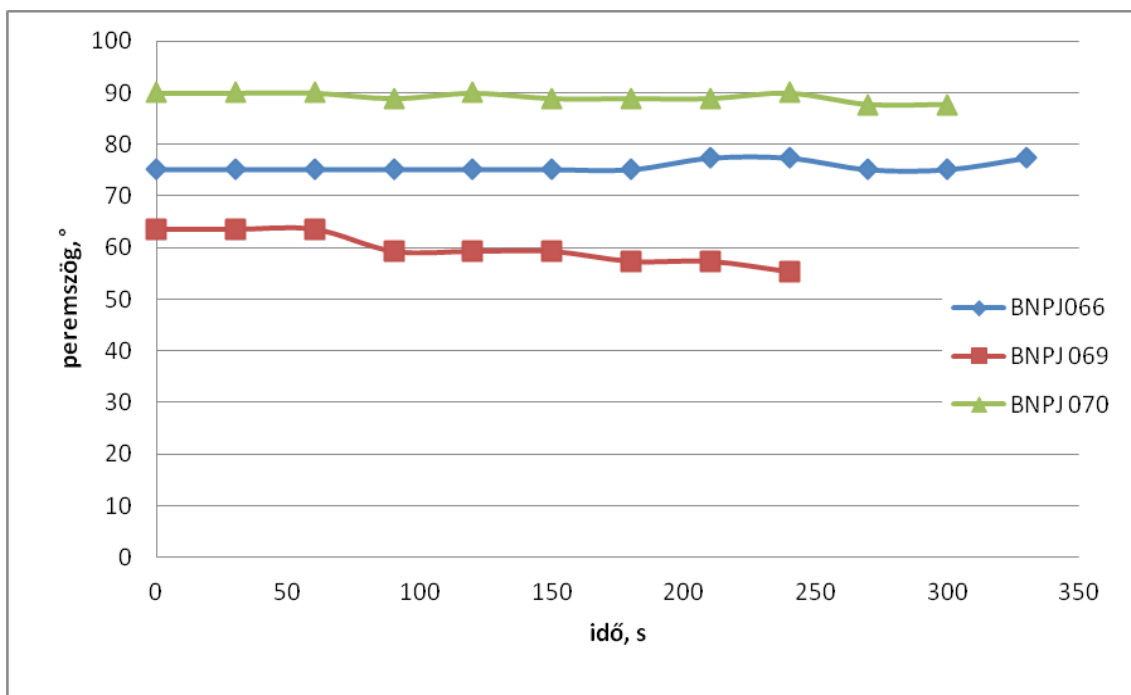


15. ábra – a minta az olvadás pillanatában



16. ábra – 5 perccel az olvadás után, itt már összeesett a minta

A 60 mol% KI-KCl sóolvadék peremszög értékeit ebben az esetben is az idő függvényében ábrázoltam, mely a 17. ábrán látható.

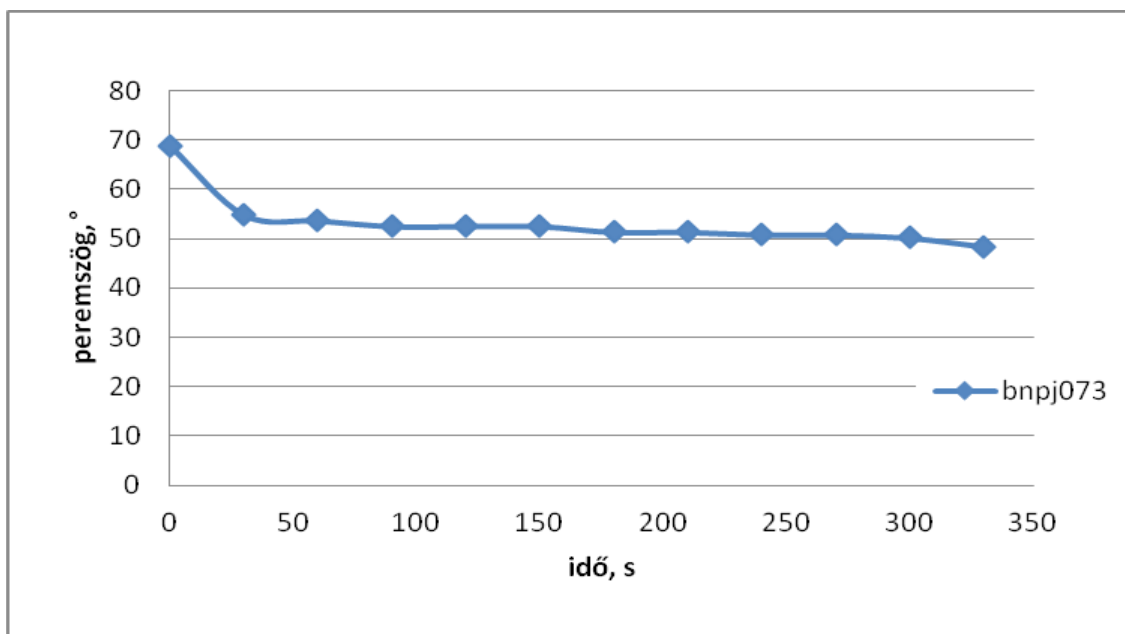


17. ábra – 60 mol% KI-KCl oldadék peremszögének változása az idő függvényében, grafit szubsztráton

A 60 mol% KI-KCl sóoldadék peremszöge grafit lapon, az olvadás pillanatában 75°, 63° illetve 90°.

Extrapolálva visszavezettem a peremszög értékét a 0 időpontra, ezáltal meghatározva az átlag peremszöget. Az így kapott érték 81° - nak adódott. Viszont a három mérés eredménye között nagyobb a különbség, mint 10°, így ennek a mérésnek az eredményét nem lehet pontos értékként elfogadni. A pontos peremszög meghatározáshoz további mérések szükségesek.

Grafit szubsztráton a 75 mol% KI-KCl oldadékkal is végeztem egy vizsgálatot. Ennek eredményét a 18. ábra szemlélteti. Látható, hogy a kezdeti 70° értékről a peremszög 50°-ra változik.

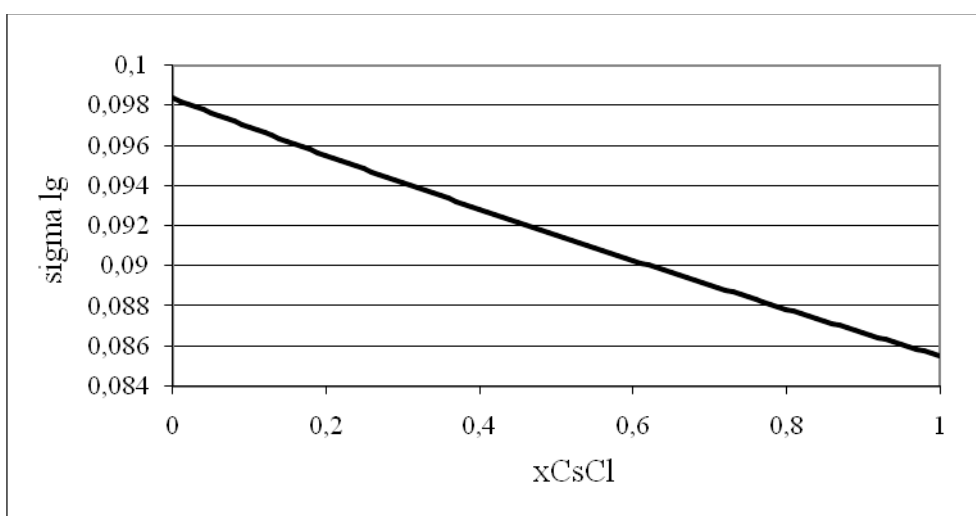


18. ábra - 75 mol% KI-KCl olvadék peremszögének változása az idő függvényében, grafit szubsztráton

A KI-KCl rendszerben nem tudtam minden esetben pontosan meghatározni a különböző összetételű sóolvadék keverékek peremszögét, ezért dolgozatom további részében a KI-KCl olvadékkal nem foglalkozok, hanem áttérek a RbCl-CsCl rendszer modellezésére.

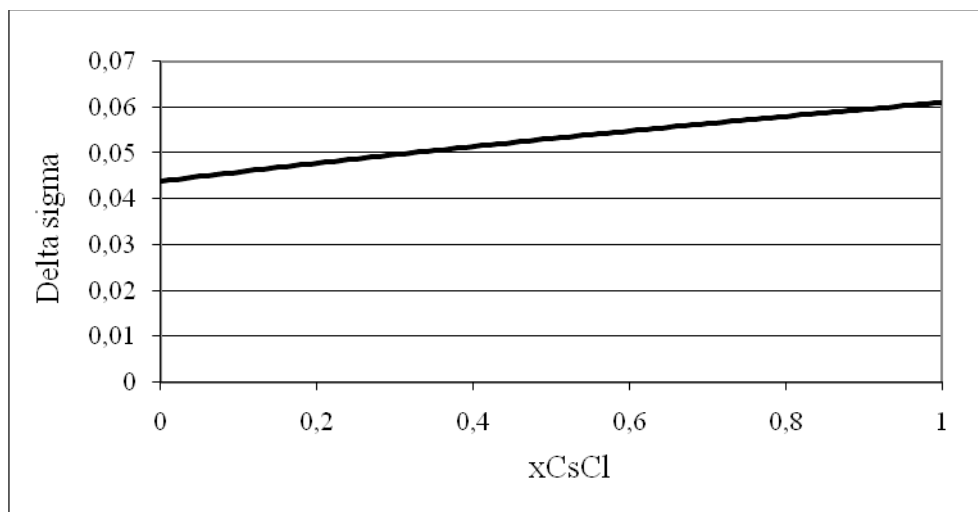
3.3. RbCl – CsCl rendszer modellezése

A mérési eredményeimet figyelembe véve, a RbCl-CsCl rendszerre mutatom be a peremszög koncentráció függésének modellezésének eredményeit. A modellezéshez használt összefüggéseket az irodalomkutatásban mutattam be. A 19. ábrán látható az olvadék felületi feszültségének változása a CsCl tartalom függvényében., melyet a (7a) egyenlet segítségével határoztunk meg. Látható, hogy a peremszög a koncentráció függvényében közel lineárisan változik.



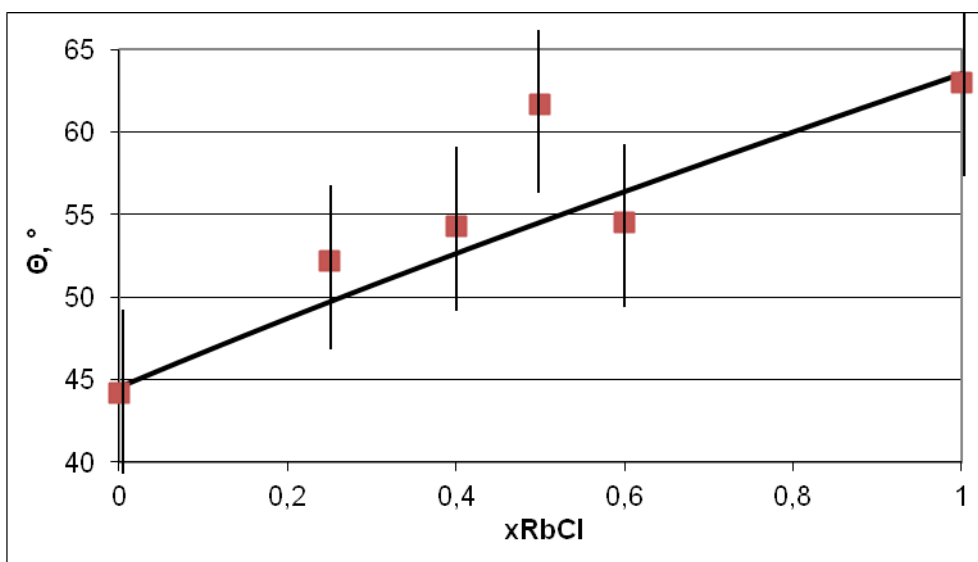
19. ábra – A felületi feszültség a CsCl koncentráció függvényében

A szilárd-folyadék határfelületi energia ($\Delta \sigma$) koncentráció függését a 18. ábrán mutatom be. A függvény a értékeit a (9a) egyenlet segítségével határoztam meg.



20. ábra – A $\Delta \sigma$ a CsCl koncentráció függvényében

A peremszög koncentráció függés modellezésének eredményét a 21. ábrán látható diagramon mutatom be. A diagramon a közel lineáris vonal a modellszámítás eredménye, melyet a (10) – es egyenlet segítségével határoztunk meg. A modellszámítás eredményei mellett feltüntettem a saját mérési eredményeimet is. A modellel meghatározott peremszög értékek, és a mért adatok jó egyezést mutatnak.



21. ábra - A peremszög változása a RbCl koncentráció függvényében, a közel lineáris vonal a modell eredménye, a pontok a saját mérési eredményeim

4. Összegzés

Kísérleteim során a KI-KCl sóolvadék peremszögének koncentrációváltozását vizsgáltam grafit és szénüveg lapkán. Kísérleteimhez 50 és 60 mol% KI tartalmú sóolvadékot állítottam elő. Méréseim során az olvadék peremszögének idő szerinti változását vizsgáltam. A KI – dal végzett kísérletek értéke 46° lett. A KI-KCl rendszerben az 50 mol% összetétel értéke grafit felületen $76,7^\circ$, szénüvegen $74,5^\circ$ lett, a 60 mol% összetétel esetén további mérések szükségesek a pontos peremszög érték meghatározására.

Meghatároztam a különböző koncentrációjú sóolvadékok olvadásponton érvényes peremszögét grafit lapkán.

Pontosítottam a különböző koncentrációjú RbCl – CsCl sókeverékekkel mért eredményeim, majd az irodalomban található modellt alkalmazva bemutattam, hogy a mért és modellezett értékek jó egyezést mutatnak.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném köszönetemet kifejezni konzulenseimnek szakmai útmutatásukért.

A dolgozat a TAMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt keretében készült el.

5. Felhasznált irodalom

- 1 Kaptay Gy.: Kerámiával erősített fémmátrixú kompozitok gyártásának határfelületi vonatkozásai I. A határfelületi kritériumok levezetése, BKL, 1997. 5-6. szám, 130. évf. 201-208.o.
- 2 N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, B. Drevet: Wettability at High Temperatures, Pergamon, 1999, 420 pp.
- 3 Aleksandar T. Dimitrov, George Z. Chen, Ian A. Kinloch, Derek J. Fray: A feasibility study of scaling-up the electrolytic production of carbon nanotubes in molten salts, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 91-102
- 4 E.R. Hwang , S.G. Kang: A study of a corrosion-resistant coating for a separator for a molten carbonate fuel cell, *Journal of Power Sources* 76 (1998) 48-53
- 5 J. Robert Selman: Molten-salt fuel cells—Technical and economic challenges. *Journal of Power Sources* 160 (2006) 852-857
- 6 Jung-Ho Wee: Effect of cerium addition to Ni–Cr anode electrode for molten carbonate fuel cells: Surface fractal dimensions, wettability and cell performance, *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) 322-328
- 7 Baumli Péter: Doktori értekezés (Karbon fázissal erősített alumínium mátrixú kompozitok létrehozása sóolvadék segédfázis alkalmazásával), Miskolc, 2009
- 8 Zhou Wenyuan, Zheng Xiaohui, Du Yongguo, Zhang Weijun, Lu Yufeng: Ti Metallization of Cf/SiC Composites Surface by Molten Salt Reaction, *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(2): 0209-0213
- 9 Yoshiho Ito, Shiro Shimada, Michio Inagaki: Molten-salt synthesis of $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3/\text{BaTiO}_3$ composites with controlled compositions, *Solid State Ionics* 101-103 (1997) 1135-1140

- 10** Ruisong Yang, Lishan Cui, Yanjun Zheng: Synthesis of TiC/NiTi composite particles by chemical reaction in molten salts, *Materials Science and Engineering A* 438-440 (2006) 1133-1134
- 11** T. Kodama, Y. Isobe, Y. Kondoh, S. Yamaguchi, K.-I. Shimizu: Ni/ceramic/molten-salt composite catalyst with hightemperature thermal storage for use in solar reforming processes, *Energy* 29 (2004) 895-903
- 12** REN Hui, KANG Fei-yu, JIAO Qing-jie, SHEN Wan-ci: Synthesis criterion for a metal chloride-graphite intercalation compound by a molten salt method, *New Carbon Materials*, 2009, 24(1): 18-22
- 13** Y.V.Borisoglebskii, M.M.Vetiukov, M.I.Karimov, G.L.Zhunkovskii: O smachivaemosti elektrodnych materialov chloraluminatnimi rasplavami i aliuminiem - *Cvetniie Metalli*, 1989, No11, pp.57-58
- 14** P. Baumli, G. Kaptay: Wettability of carbon surfaces by pure molten alkali chlorides and their penetration into a porous graphite substrate, *Materials Science and Engineering A* 495 (2008) 192-196
- 15** C.F.Morel, in: EUR 4482 e, Commission of the European Communities – Euratom, Joint Nuclear Research Centre, Petten Establishment, Netherlands, 1970.
- 16** B.Masson, M.M.Taghei: Interfacial reactions between aluminum alloys and salt flux during melting - *Mater Trans JIM*, 1989, vol.30, pp.411-422
- 17** P. Baumli, G. Kaptay: Wettability of carbon surfaces by molten alkali chloride mixtures; *Materials Science Forum* Vol. 589 (2008) pp. 355-359.
- 18** L.Bolyán, G.Kaptay, S.V.Devyatkin: Wettability of Graphite by Cryolite Melt with Different Oxide Additions - *Proc. of 8th Int. Congress of ICSOBA*, Milan, Italy, 16-18 1997, published in *TRAVAUX*, vol. 24., 1997 (No 28) pp. 510-519

19 Zoltán WELTSCH, Antal LOVAS, János TAKÁCS, Ágnes CZIRÁKI, Attila TOTH, George KAPTAY: Measurement and Modelling of the Wettability of Graphite by a Silver – Tin (Ag-Sn) Liquid – publikálásra leadva a Journal of Materials Science folyóirathoz., 2011.

20 Kaptay György: Határfelületi energiák, erők és jelenségek fizikai-kémiai modellezése a metallurgia és a fémes anyagmérnökség egyes területein MTA Doktori értekezés, Miskolc, 2003.