



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



Szénüveg nedvesíthetősége bárium tartalmú sókeverékek által

Készítette:

Pálkovács József

Konzulens:

Dr. Baumli Péter

adjunktus

Dr. Kaptay György

egyetemi tanár

Nanotechnológiai Kihelyezett Intézeti Tanszék

Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft.

2012

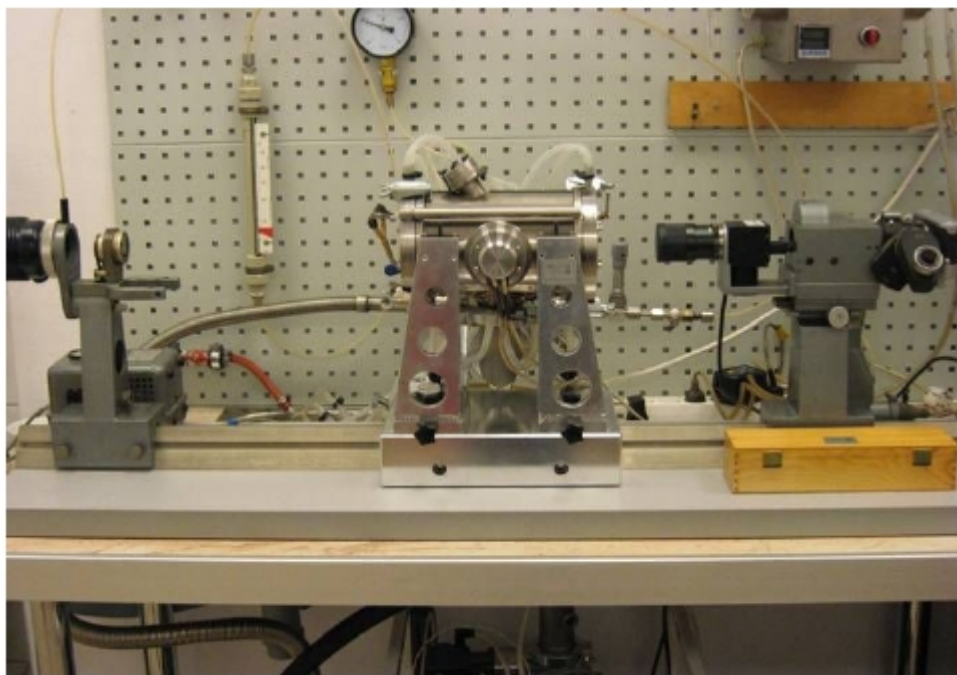
Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1. Grafit nedvesíthetősége sóolvadékok által.....	5
3. Saját mérési eredmények.....	7
3.1. Mérési körülmények.....	7
3.2. Sóolvadékok vizsgálata.....	9
3.2.1. BaF ₂ – NaCl rendszer.....	9
3.2.1.1. 3,57 mol% BaF ₂ – tartalmú BaF ₂ - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek..	9
3.2.1.2. 15 mol% BaF ₂ – tartalmú BaF ₂ - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek...	12
3.2.1.3. 30 mol% BaF ₂ – tartalmú BaF ₂ - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek...	15
3.2.1.4. 50 mol% BaF ₂ – tartalmú BaF ₂ - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek...	18
.....	19
3.2.2. BaSO ₄ - NaCl rendszer.....	21
3.2.2.1. 4,15 mol% BaSO ₄ – tartalmú BaSO ₄ - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek.....	21
3.2.2.2. 20 mol% BaSO ₄ – tartalmú BaSO ₄ - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek.....	24
3.2.2.3. 30 mol% BaSO ₄ – tartalmú BaSO ₄ - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek.....	27
3.3. Az eredmények értékelése.....	30
5. Felhasznált irodalom.....	36

1. Bevezetés

Kutatómunkám célja meghatározni, hogyan nedvesítik a különféle sóolvadékok a karbon felületét. Jelen dolgozatomhoz a nedvesítés vizsgálatokat hevítőmikroszkóp segítségével végeztem (lásd 1. ábra). Ennek segítségével a szilárd felületen megolvasztott, és a határfelületi energiáknak megfelelően cseppalakot felvett só sziluettjét fényképeztem. A sóolvadék sziluettjét felhasználva, egy szoftver segítségével határoztam meg a nedvesítés mértékét jellemző peremszöget.

Jelen munkámban kísérleteimet szénüveg lapkán végeztem, melynek nincs nyitott pórusokból eredő porozitása, így az esetleges penetráció elkerülhető. Sóolvadéknak pedig különböző koncentrációjú $\text{BaSO}_4\text{-NaCl}$ és $\text{BaF}_2\text{-NaCl}$ keverékeket használtam. Kutatásom célja volt meghatározni, hogyan viselkedik szénüveg felületén a kétkomponensű $\text{BaSO}_4\text{-NaCl}$ és $\text{BaF}_2\text{-NaCl}$ olvadék az összetétel függvényében. Azért ezeket a sókat vizsgáltam, mert egyrészt ezeket még nem mérték, másrészt pedig kiegészítő kísérletként szolgáltak egy nagyobb projekthez.



1. ábra – A hevítőmikroszkóp képe

2. Irodalmi áttekintés

Ha a nedvesítésről akarunk beszélni, szükséges az alábbi fogalmak ismerete:

- A felületi feszültség a folyékony és a szilárd testek vákuummal (egyensúlyi gőzzel) 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 felületi feszültség értéke mindig pozitív. A felületi feszültséget σ - val jelöljük, mértékegysége J/m^2 , vagy N/m .
- A felületi energia a szilárd testek vákuummal (egyensúlyi gőzzel) érintkező síkjának egységnyi felületén érvényesülő többletenergiája a térfogati energiához képest.
- Határfelületi energia a fenti definícióban megfogalmazott többletenergia bármely két fázis közös kontaktussíkjában értelmezve, mértékegysége ugyancsak J/m^2 .
- A peremszög két kontaktusban lévő, szilárd-folyékony fázis határfelületi viselkedésére jellemző. Akkor figyelhető meg legjobban, ha 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 kontúrához húzott érintő és a szilárd sík közötti szög a folyékony fázis irányában [1, 2].

Nedvesítés alatt azt értjük, hogy egy szubsztrátra (jelen esetben karbon) helyezett folyadékcsepp, vagy a megolvasztott só milyen alakot vesz fel, és ennek mekkora a peremszöge. Ez a határfelületi erőktől függ. A peremszög jelölésére a görög abc-ből a thetát (Θ) használjuk.

A nedvesedő képesség vizsgálatánál három féle határfelületi energiára kell tekintettel lenni: 1. a szilárd test-levegő határán fellépő σ_{sg} ; 2. a szilárd test-folyadék határán fellépő σ_{sl} ; és 3. a folyadék-levegő határán fellépő σ_{lg} feszültségekre. Legyen a szilárd testre ráhelyezett cseppnek terjedelme akkora, hogy a szilárd test felszínéből 1 m^2 -t foglaljon el, ez esetben a csepp odahelyezésekor a felületi feszültség a szilárd test - folyadék határon σ_{ls} - sel nő, ugyanakkor a felületi feszültség a szilárd test - levegő határon σ_{sg} - vel, illetve σ_{lg} - vel csökken. A felületi energiának (felület szorozva felületi feszültséggel), vagyis annak a munkának csökkenését, amelyet a folyadékcseppnek a szilárd test felszínére való helyezése megkövetel, a következő összefüggés ad meg:

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

A W adhéziós energia a cseppnek a szilárd felületen való széthúzásra törekszik, a σ_{lg} felületi feszültség viszont a csepp összehúzására törekszik. Ez az érintő a szilárd felület felszínével szöget zár be, amelyet már az említett peremszögnek nevezünk. 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 összeadódnak, ellenkező eset akkor áll fent, ha a peremszög tompaszög, ebben az esetben a nedvesítés erősen csökken.

2.1. Grafit nedvesíthetősége sóolvadékok által

Sóolvadék/grafit rendszer a kutatás és az ipar számos területén előfordul, így például a karbon nanocsövek gyártásánál [3], üzemanyagcellák [4, 5, 6] és kompozit anyagok előállításánál [7, 8, 9, 10, 11, 12], elektrolízisnél [13, 14, 15].

Függetlenül attól, hogy számos területen alkalmaznak sóolvadékokat, csak kevés irodalom ad utalást arra, hogy ezek a sók milyen mértékben nedvesítik a szubsztrátok, esetünkben a szénüveg felületét.

Tiszta sók közül a tiszta NaCl olvadék peremszögét (110° - 120°) Borisoglebskii és munkatársai mérték [16], amely mérési eredmény jó egyezést mutat más kutatók eredményeivel [2, 7, 17].

Eustathopoulos és munkatársai magas hőmérsékletű nedvesítésről szóló könyvükben grafiton ismertetik alkáli-kloridok peremszög értékeit [2]. Morel jelentésére [18] alapozva bemutatták, hogy száraz inert gáz atmoszférában 1000°C -on a grafit szubsztrátot nem nedvesítik a nátrium- és lítium-bromidok, -kloridok illetve -fluoridok (pl.: LiCl = 136° , NaCl = 128°). A nedvesítés javul KBr, KCl vagy KF esetén, így például a kálium-klorid peremszöge 73° . A grafitot legjobban a RbCl (47°) nedvesítette.

Tiszta alkáli halogenidek közül a CsCl peremszögét is meghatározták grafit felületén [17], mely értéket olvadásponton állapították meg (31°).

Az irodalomban a tiszta sókon kívül használatosak még sókeverékek. Egyik ilyen alapvető sókeverék a NaCl - KCl rendszer eutektikus összetételű olvadéka, melyhez AlCl_3 -t adagoltak, a peremszög értékének kis csökkenését figyelték meg [16]. Masson és munkatársai [19] grafit/NaCl-KCl-KF rendszer esetén azt tapasztalták, hogy a sóolvadék a grafit tégl falába infiltrálódott (behatolt), vagyis ennek az olvadéknak a peremszöge kisebb volt, mint 90° . Sóolvadék penetrációt Baumli is megfigyelt [17], a 31° peremszöggel nedvesítő CsCl olvadék esetén. Baumli és Kaptay cikkükben NaCl - KCl, NaCl - CsCl valamint NaCl -KCl- CsCl sóolvadékok nedvesítő képességét vizsgálták grafiton [20], munkájukban megállapítják, hogy a CsCl felületaktív komponensként viselkedik a sóolvadékokban. Bolyán és munkatársai [21] kriolit olvadékot vizsgáltak, munkájuk során megállapították, hogy a tiszta kriolit olvadék a grafitot nem nedvesíti, a peremszög 123° -nak adódott 1040°C hőmérsékleten.

Chen és munkatársai [22] karbon nedvesítését vizsgálták karbonát olvadékban.

Alkáli-halogenideket vizsgálva Baumli és Kaptay [17], félempirikus 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) félempirikus 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 félempirikus konstans, $\text{mJ/m}^2\text{pm}$ ($k \approx 1.25 \pm 0.20 \text{ mJ/m}^2\text{pm}$)

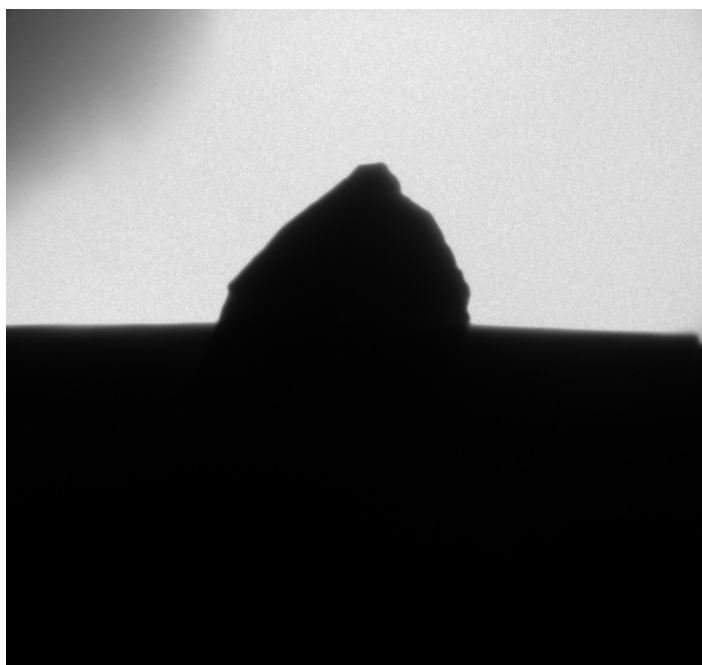
A (3) egyenlet segítségével meghatározható az egyes sóoldatok adhéziós energiája, és a felületi feszültségük ismeretében az adott sóoldék grafiton érvényes peremszöge is becsülhető.

3. Saját mérési eredmények

3.1. Mérési körülmények

A kísérleteimhez használt sókeverékeket porcelánból készült izzító tégelyekbe helyeztem, majd megolvasztottam és 20 percig hőn tartottam, a homogenizálódás céljából. Az így kapott sötömböt használtam a nedvesítési vizsgálatok elvégzéséhez.

A grafit lapkát etil-alkohollal letisztítottam, megszáritottam, majd lemértem a tömegét. Ezt követően a kiválasztott sódarabka tömegét szintén lemértem, majd a hevítőkemencébe helyeztem a mintát. A minta kísérlet előtti sziluettje a 3. számú ábrán látható. A kísérlet után az összetapadt só és grafit közös tömegét mértem le.



3. 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 kísérletek menete:

1. a minta elhelyezése a kemencében
2. vákuumozás $5 \cdot 10^{-4}$ mbar értékű vákuumszint eléréséig
3. a vákuumozott tér feltöltése Ar gázzal
4. fűtés a só megolvadásáig, majd hűtőtartás két percig, közben felvételek készítése
5. a kemence kihűlése után a minta kivétele és lemérése, majd a készített képek kiértékelése

3.2. Sóolvadékok vizsgálata

3.2.1. BaF_2 – NaCl rendszer

Kísérleteimhez először 3,57, 15, 30 és 50 mol% BaF_2 tartalmú sókeveréket kellett előállítanom. A szükséges sókat analitikai mérlegen lemértem, mozsárban lehetőség szerint homogenizáltam, majd a keveréket porcelán izzítótégelyben megolvasztottam és 20 percig hőn tartottam, homogenizálódás céljából. Az így kapott sötömböt használtam kísérleteimhez. A tömbből egy kis darabot kivettem, melynek tömege 0,006 – 0,03 g között volt.

3.2.1.1. 3,57 mol% BaF_2 – tartalmú BaF_2 - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek

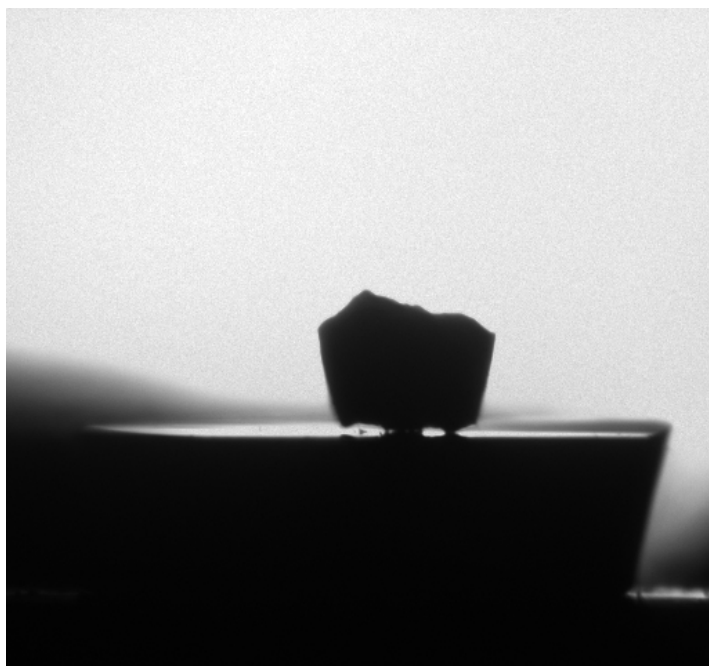
A 3,57 mol% BaF_2 - tartalmú BaF_2 - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek során bemért tömegek, majd az olvadásponti peremszögértékek az 1. számú táblázatban láthatóak.

1. táblázat – A 3,57 mol% BaF_2 – NaCl sóolvadékkal végzett kísérletek alapadatai

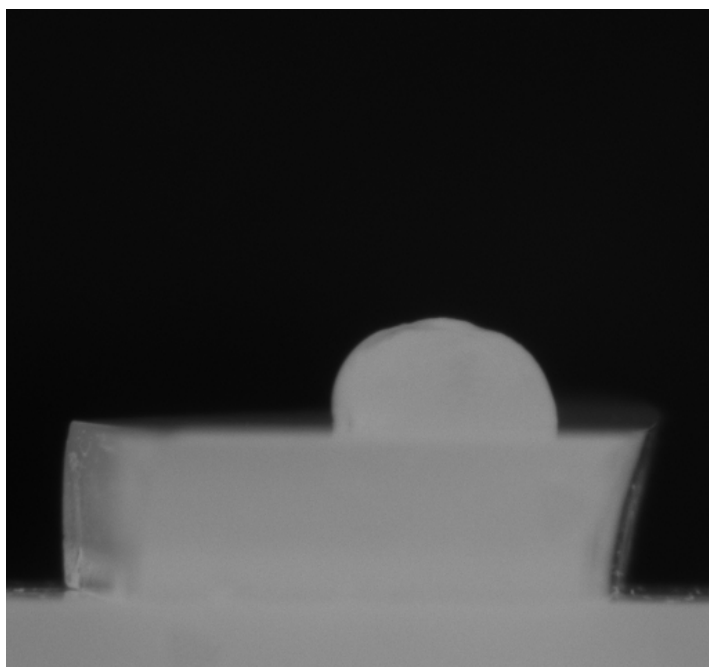
Kísérlet sorszáma	Minta, g	Szénüveg, g	Só, g	olvadásponti peremszög, Θ	olv. ponti hőm., $^{\circ}\text{C}$
BNPJ098	0,235	0,226	0,009	110,62	740
BNPJ109	0,264	0,258	0,006	119,89	700

A 3,57 mol% BaF_2 - tartalmú BaF_2 - NaCl sóolvadék peremszög értékeit az idő függvényében a 6. számú ábrán mutatom be.

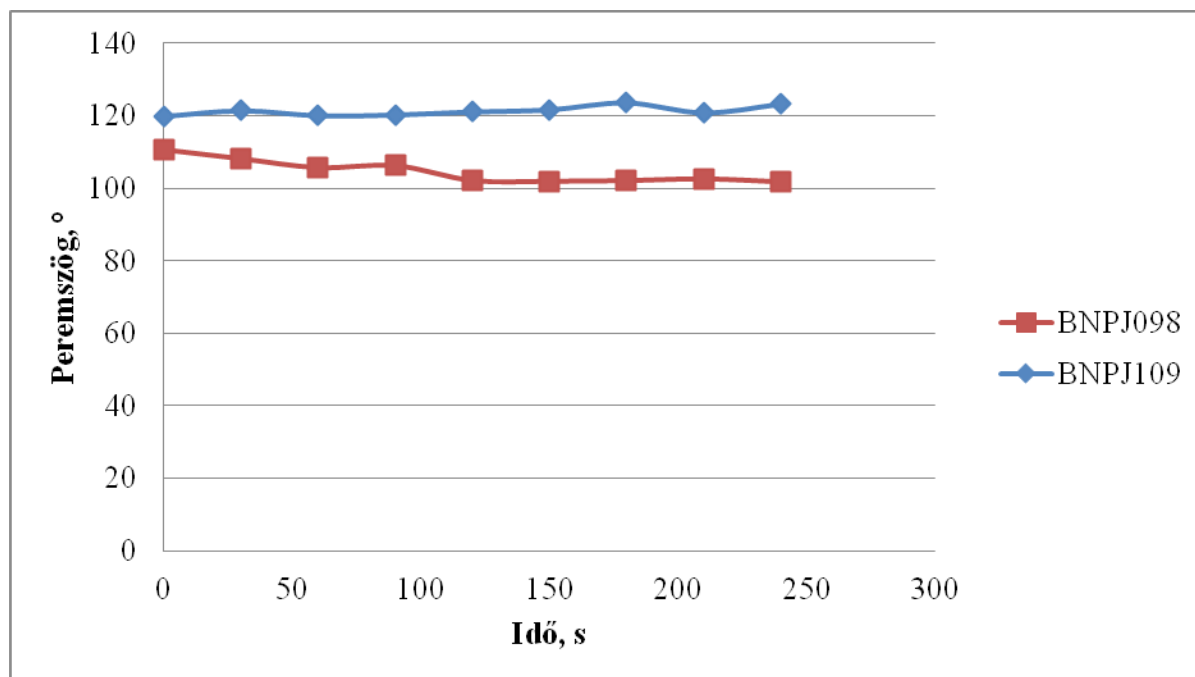
A következő képeken (4-5. számú ábra), a BNPJ098 - as sorszámú kísérlet képei láthatóak, a minta behelyezéstől kezdve addig a pontig, amíg a hűlés során a minta össze nem esett annyira, hogy a peremszög mérése már lehetetlenné vált.



4. ábra – a behelyezett minta sziluettjének képe



5. ábra - 280 másodperccel az olvadás után



6. ábra - A 3,57 mol% BaF₂-NaCl olvadék peremszögének változása az idő függvényében

A 3,57 mol% BaF₂-NaCl olvadék peremszögének időbeni változását bemutató diagramon látható, hogy a kísérleti eredmények alapján az olvadásponton érvényes peremszögérték szénüveg lapkán $115,3 \pm 5^\circ$.

A 6. ábrán látható diagramon szereplő görbéket extrapolálva visszavezettem a peremszög értékét a 0 időpontra, ezáltal meghatározva az átlag peremszöget. Az így kapott érték 116° -nak adódott.

Penetráció nem tapasztalható a mérések során, ellenben a sóolvadék minden alkalommal párologott, ezért tapasztalható a magasság és az átmérő, továbbá a peremszög időbeni változása.

3.2.1.2. 15 mol% BaF₂ – tartalmú BaF₂ - NaCl sókeveréssel végzett kísérletek

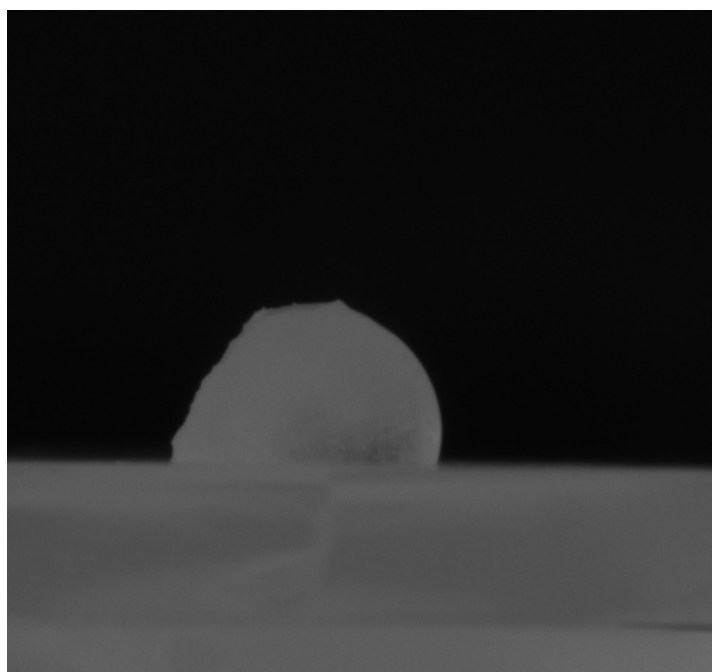
A 15 mol% BaF₂ - tartalmú BaF₂ - NaCl sókeveréssel végzett kísérletek során bemért tömegek, majd az olvadásponti peremszögértékek a 2. számú táblázatban láthatóak.

2. táblázat – A 15 mol% BaF₂ – NaCl sóolvadékkal végzett kísérletek alapadatai

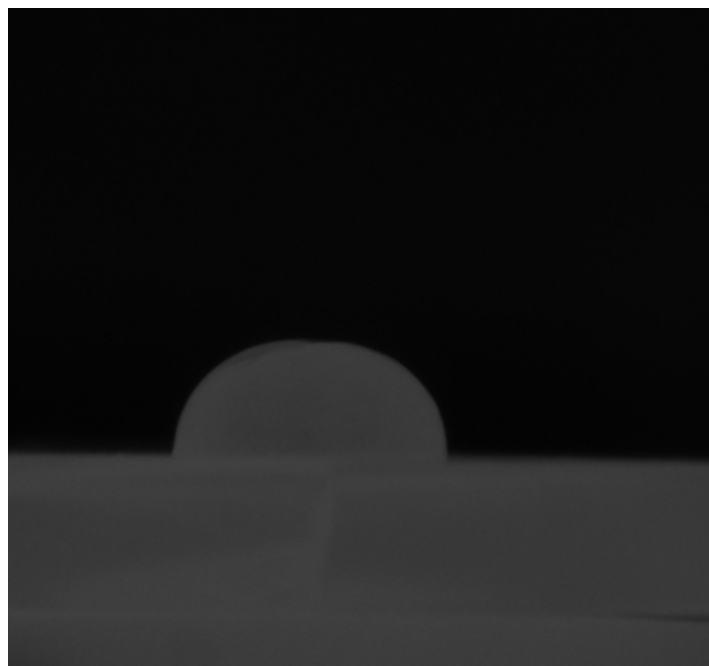
Kísérlet sorszáma	Minta, g	Szénüveg, g	Só, g	olvadásponti peremszög, Θ	olv. ponti hőm., °C
BNPJ094	0,276	0,26	0,016	100,42	650
BNPJ108	0,234	0,226	0,008	108,95	650

A 15 mol% BaF₂ - tartalmú BaF₂ - NaCl sóolvadék peremszög értékeit az idő függvényében a 9. számú ábrán mutatom be.

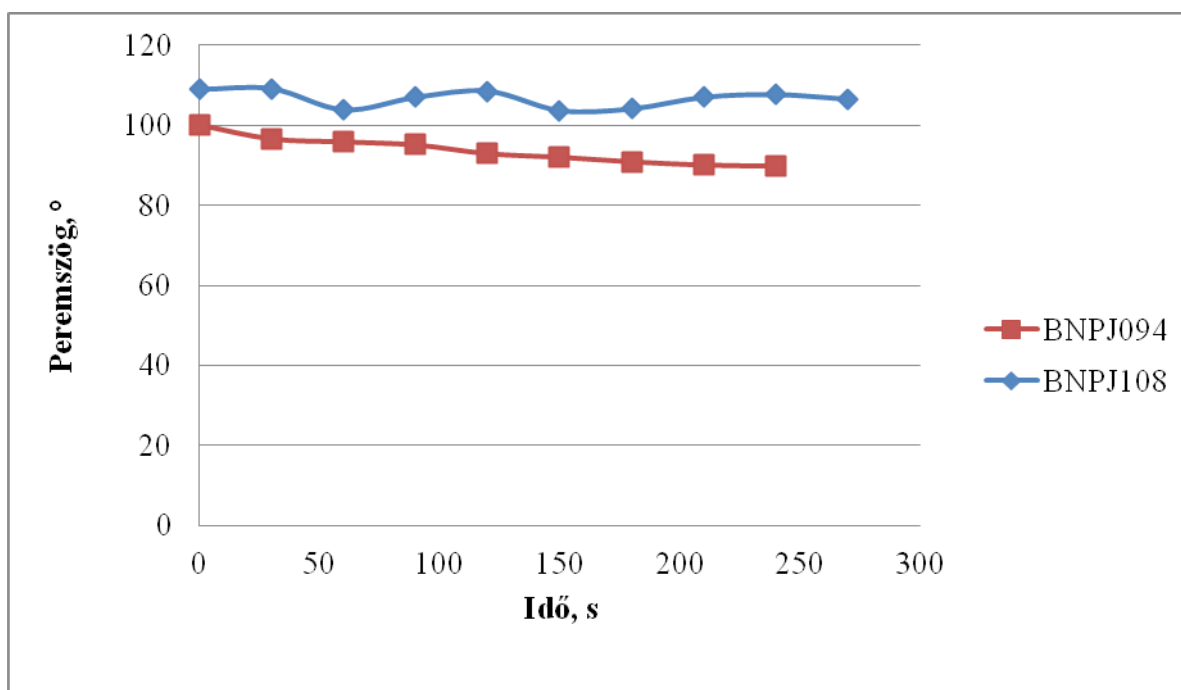
A következő képeken (7-8. számú ábra), a BNPJ094 - as sorszámú kísérlet képei láthatóak, a minta behelyezéstől kezdve addig a pontig, amíg a hűlés során a minta össze nem esett annyira, hogy a peremszög mérése már lehetetlenné vált.



7. ábra – a behelyezett minta képe olvadás közben



8. ábra - 270 másodperccel az olvadás után



9. ábra - A 15 mol% BaF_2 -NaCl olvadék peremszögének változása az idő függvényében

A 15 mol% $\text{BaF}_2\text{-NaCl}$ olvadék peremszögének időbeni változását bemutató diagramon látható, hogy a kísérleti eredmények alapján az olvadásponton érvényes peremszögérték szénüveg lapkán $104,7 \pm 5^\circ$.

A 9. ábrán látható diagramon szereplő görbéket extrapolálva visszavezettem a peremszög értékét a 0 időpontra, ezáltal meghatározva az átlag peremszöget. Az így kapott érték 103° - nak adódott.

Penetráció nem tapasztalható a mérések során, ellenben a sóolvadék minden alkalommal párologott, ezért tapasztalható a magasság és az átmérő, továbbá a peremszög időbeni változása.

3.2.1.3. 30 mol% BaF₂ – tartalmú BaF₂ - NaCl sókeveréssel végzett kísérletek

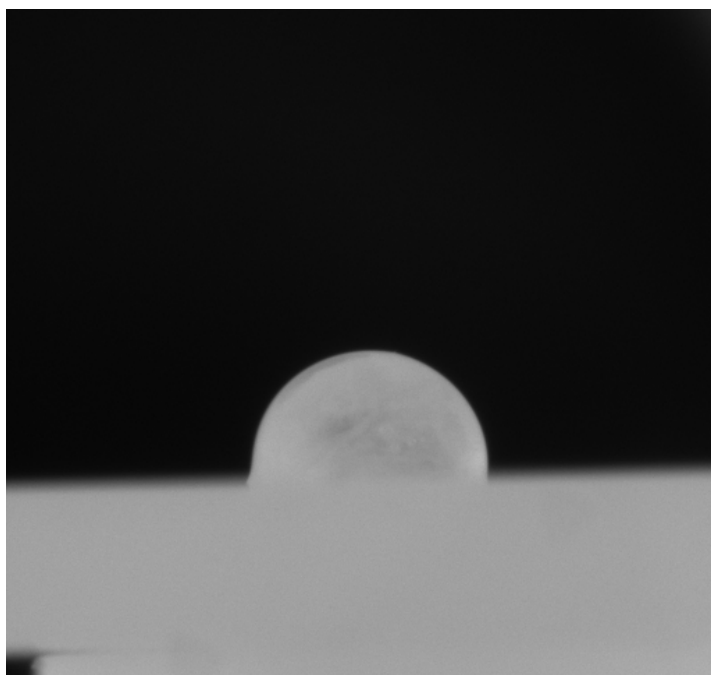
A 30 mol% BaF₂ - tartalmú BaF₂ - NaCl sókeveréssel végzett kísérletek során bemért tömegek, majd az olvadásponti peremszögértékek a 3. számú táblázatban láthatóak.

3. táblázat – A 30 mol% BaF₂ – NaCl sóolvadékkal végzett kísérletek alapadatai

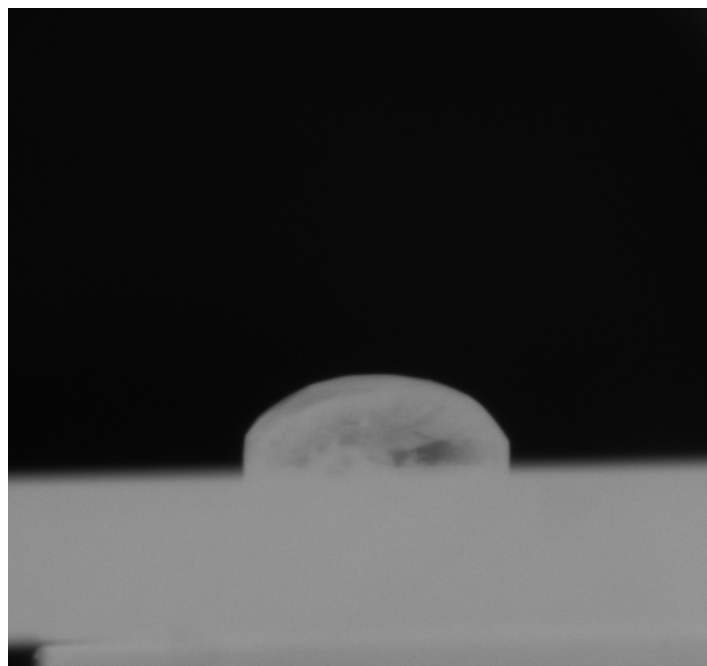
Kísérlet sorszáma	Minta, g	Szénüveg, g	Só, g	olvadásponti peremszög, Θ	olv. ponti hőm., °C
BNPJ087	0,36	0,332	0,028	97,26	680
BNPJ088	0,468	0,449	0,019	97,39	700
BNPJ107	0,298	0,288	0,01	107,53	660

A 30 mol% BaF₂ - tartalmú BaF₂ - NaCl sóolvadék peremszög értékeit az idő függvényében a 12. számú ábrán mutatom be.

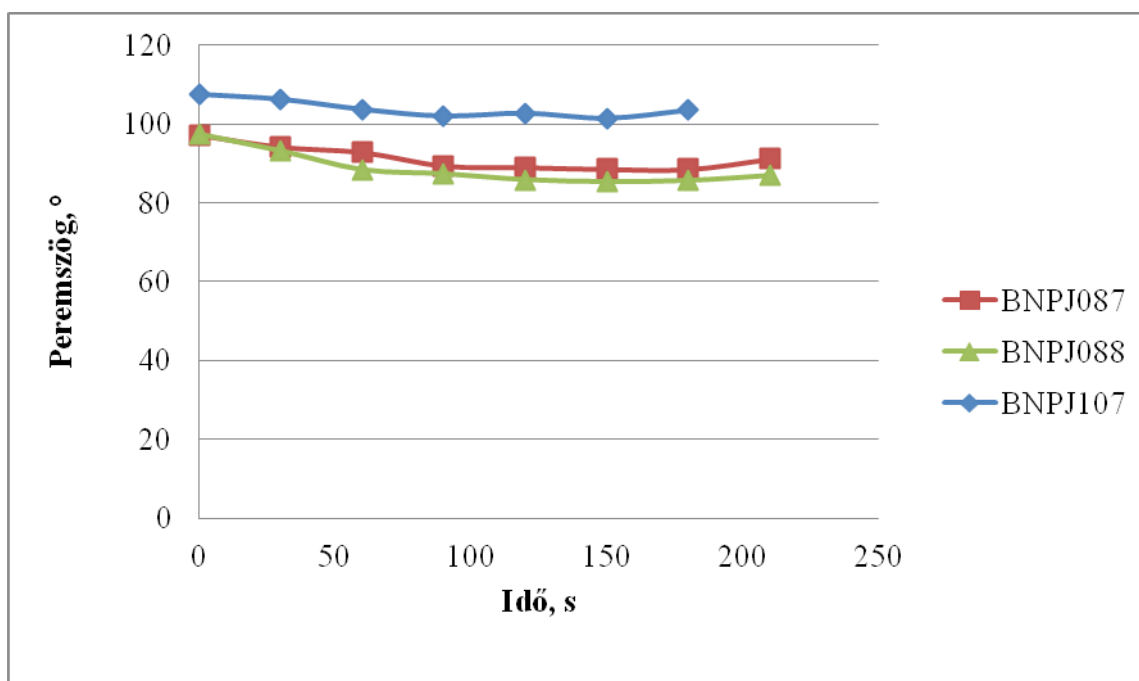
A következő képeken (10-11. számú ábra), a BNPJ088 - as sorszámú kísérlet képei láthatóak, a minta behelyezéstől kezdve addig a pontig, amíg a hűlés során a minta össze nem esett annyira, hogy a peremszög mérése már lehetetlenné vált.



10. ábra – a megolvadt minta sziluettjének képe



11. ábra – 220 másodperccel az olvadás után



12. ábra - A 30 mol% BaF₂-NaCl olvadék peremszögének változása az idő függvényében

A 30 mol% $\text{BaF}_2\text{-NaCl}$ olvadék peremszögének időbeni változását bemutató diagramon látható, hogy a kísérleti eredmények alapján az olvadásponton érvényes peremszögérték szénüveg lapkán $100,7 \pm 5^\circ$.

A 12. ábrán látható diagramon szereplő görbéket extrapolálva visszavezettem a peremszög értékét a 0 időpontra, ezáltal meghatározva az átlag peremszöget. Az így kapott érték $100,3^\circ$ - nak adódott.

Penetráció nem tapasztalható a mérések során, ellenben a sóolvadék minden alkalommal párologott, ezért tapasztalható a magasság és az átmérő, továbbá a peremszög időbeni változása.

3.2.1.4. 50 mol% BaF₂ – tartalmú BaF₂ - NaCl sókeveréssel végzett kísérletek

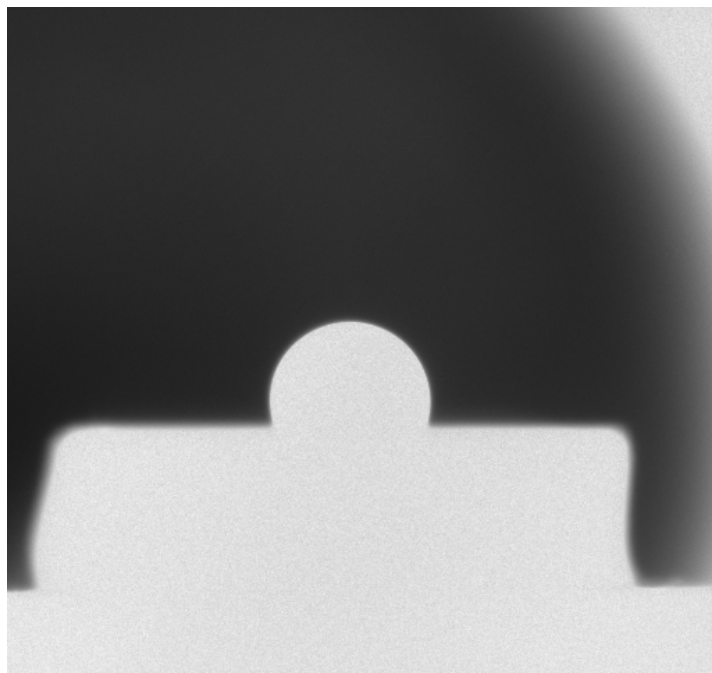
Az 50 mol% BaF₂ - tartalmú BaF₂ - NaCl sókeveréssel végzett kísérletek során bemért tömegek, majd az olvadásponti peremszög értékek a 4. számú táblázatban láthatóak.

4. táblázat – Az 50 mol% BaF₂ – NaCl sóolvadékkal végzett kísérletek alapadatai

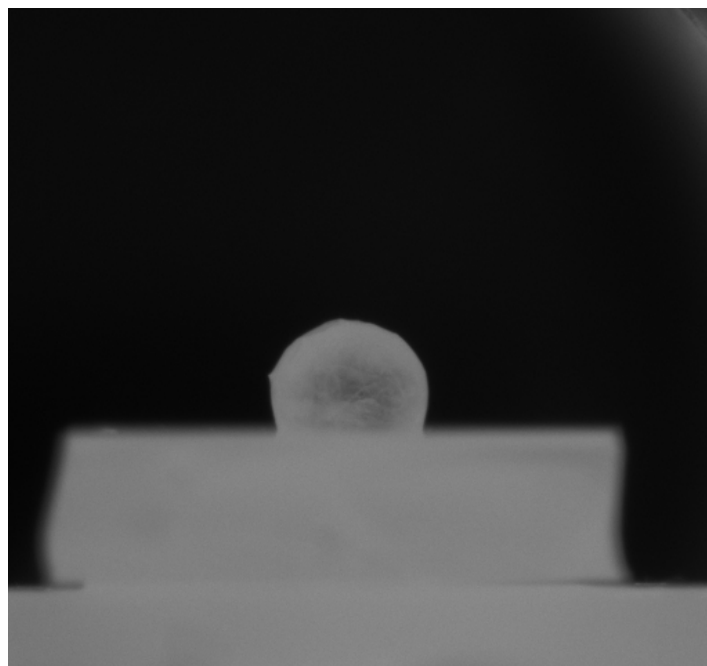
Kísérlet sorszáma	Minta, g	Szénüveg, g	Só, g	olvadásponti peremszög, Θ	olv. ponti hőm., °C
BNPJ101	0,243	0,233	0,01	100,18	690
BNPJ102	0,366	0,355	0,011	109,85	700

Az 50 mol% BaF₂ - tartalmú BaF₂ - NaCl sóolvadék peremszög értékeit az idő függvényében a 15. számú ábrán mutatom be.

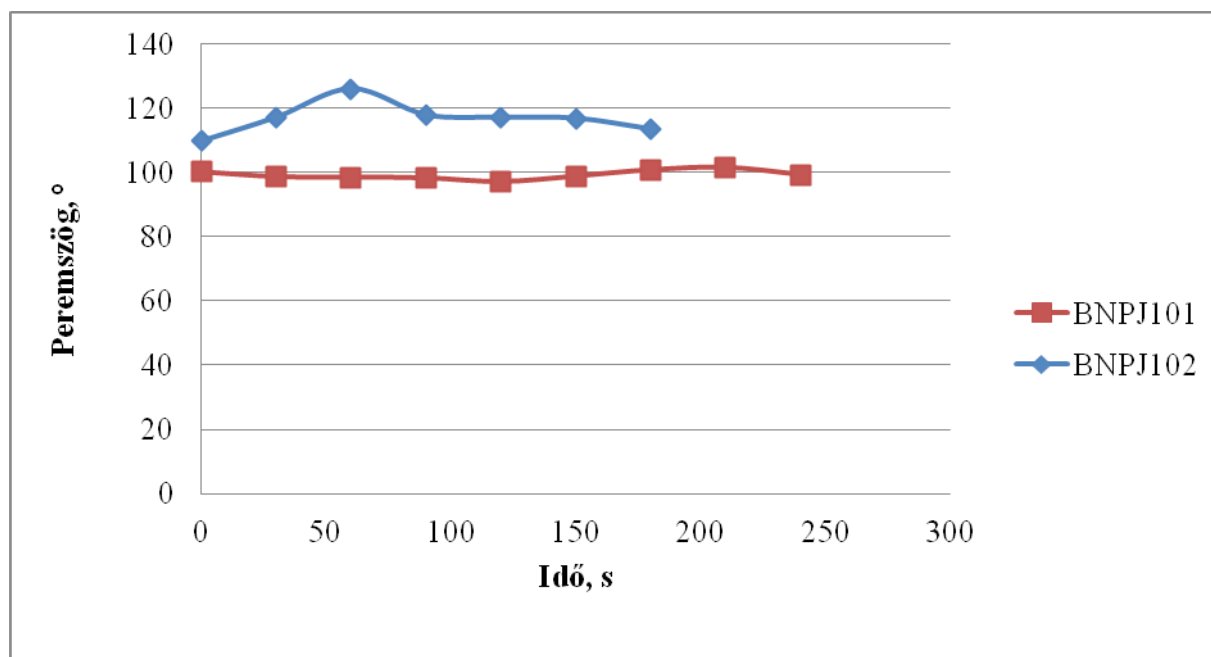
A következő képeken (13-14. számú ábra), a BNPJ102 - as sorszámú kísérlet képei láthatóak, a minta behelyezéstől kezdve addig a pontig, amíg a hűlés során a minta össze nem esett annyira, hogy a peremszög mérése már lehetetlenné vált.



13. ábra – a megolvadt minta sziluettjének képe



14. ábra – 220 másodperccel az olvadás után



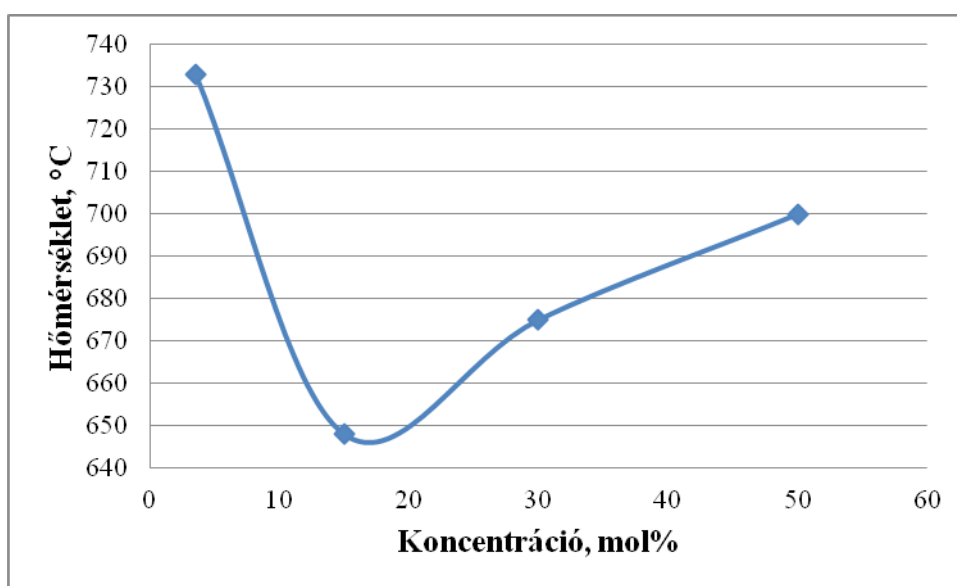
15. ábra – Az 50 mol% BaF₂-NaCl olvadék peremszögének változása az idő függvényében

Az 50 mol% BaF₂-NaCl olvadék peremszögének időbeni változását bemutató diagramon látható, hogy a kísérleti eredmények alapján az olvadásponton érvényes peremszögérték szénüveg lapkán $105,02 \pm 5^\circ$.

A 15. ábrán látható diagramon szereplő görbéket extrapolálva visszavezettem a peremszög értékét a 0 időpontra, ezáltal meghatározva az átlag peremszöget. Az így kapott érték $108,3^\circ$ -nak adódott.

Penetráció nem tapasztalható a mérések során, ellenben a sóolvadék minden alkalommal párologott, ezért tapasztalható a magasság és az átmérő, továbbá a peremszög időbeni változása.

Ábrázoltam az egyes koncentrációknál mért átlagos olvadásponti hőmérsékletet, mely a 16. számú ábrán látható.



16. ábra – Az olvadásponti hőmérséklet a BaF_2 koncentráció függvényében

3.2.2. BaSO₄ - NaCl rendszer

Ezen kísérleteimhez először 4,15, 20 és 30 mol% BaSO₄ tartalmú sókeveréket kellett előállítanom. A keverékhez szükséges sókat analitikai mérlegen lemértem, mozsárban lehetőség szerint homogenizáltam, majd ezt a keveréket porcelán izzítótégelyben megolvasztottam, és mintegy 20 percig hőn tartottam, hogy a keverék homogenizálódjon. Az így kapott sötömböt használtam a kísérleteimhez. A tömbből egy kis darabot kivettem, melynek tömege 0,004 - 0,03g között volt.

3.2.2.1. 4,15 mol% BaSO₄ – tartalmú BaSO₄ - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek

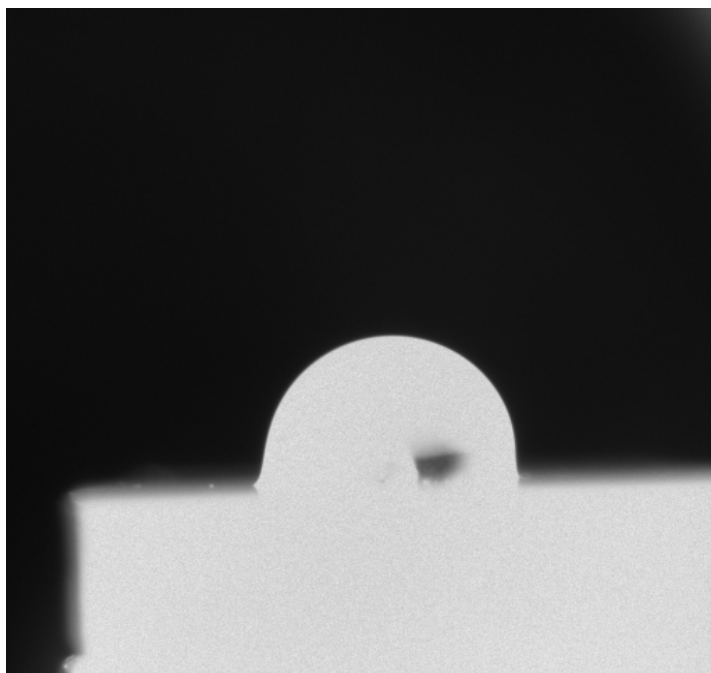
A 4,15 mol% BaSO₄ - tartalmú BaSO₄ - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek során bemért tömegek, majd az olvadásponti peremszögértékek az 5. számú táblázatban láthatóak.

5. táblázat - 4,15 mol% BaSO₄ - tartalmú BaSO₄ - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek alapadatai

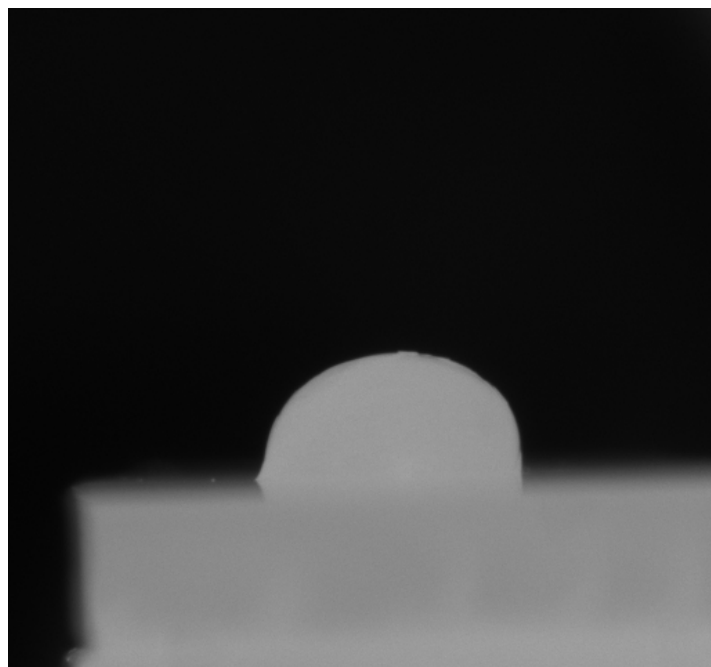
Kísérlet sorszáma	Minta, g	Szénüveg, g	Só, g	olvadásponti peremszög, Θ	olv. ponti hőm., °C
BNPJ089	0,499	0,483	0,016	101,09	740
BNPJ092	0,525	0,507	0,018	96,32	720
BNPJ093	0,364	0,356	0,008	100,43	650

A 4,15 mol% BaSO₄ - NaCl sóolvadék peremszög értékeit az idő függvényében a 19. számú ábrán mutatom be.

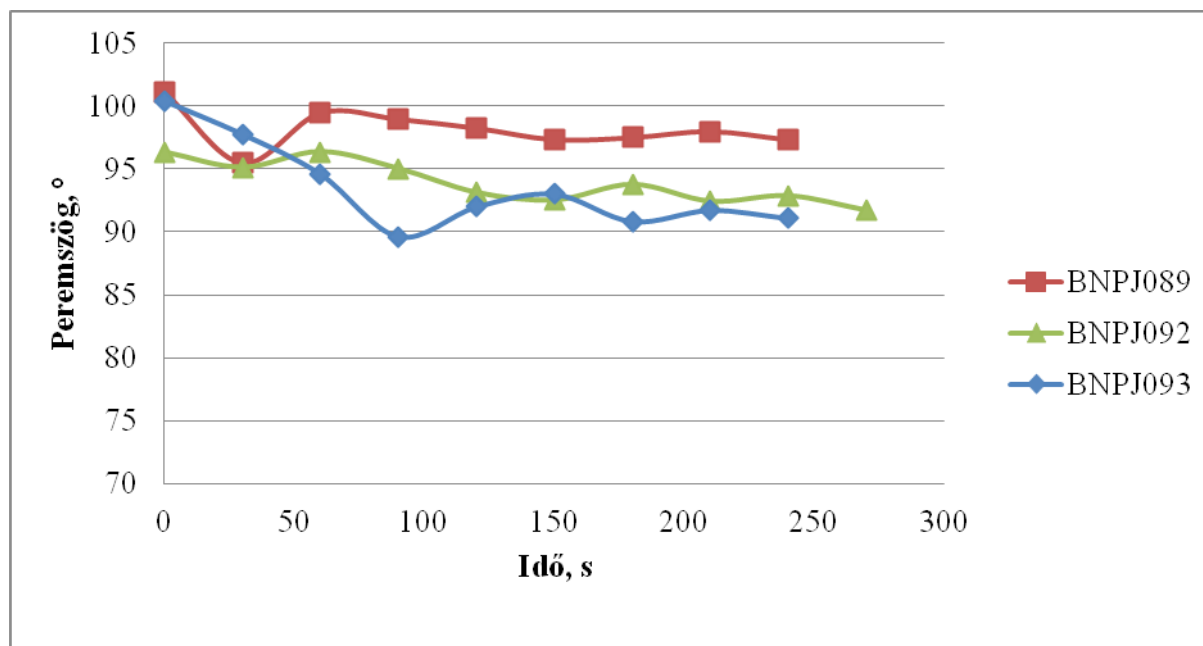
A következő képeken (17-18. számú ábra), a BNPJ089 - as sorszámú kísérlet képei láthatóak, a minta behelyezéstől kezdve addig a pontig, amíg a hűlés során a minta össze nem esett annyira, hogy a peremszög mérése már lehetetlenné vált.



17. ábra - A megolvadt minta sziluettjének képe



18. ábra – 260 másodperccel az olvadás után



19. ábra – A 4,15 mol% BaSO₄-NaCl olvadék peremszögének változása az idő függvényében

A 4,15 mol% BaSO₄ - NaCl sóolvadék peremszögének időbeni változását bemutató diagramon látható, hogy a kísérleti eredmények alapján az olvadásponton érvényes peremszögérték szénüveg lapkán 99,3±5°.

A 19. ábrán látható diagramon szereplő görbéket extrapolálva visszavezettem a peremszög értékét a 0 időpontra, ezáltal meghatározva az átlag peremszöget. Az így kapott érték 98,9° - nak adódott.

A sóolvadék minden alkalommal párologott, ezért tapasztalható a magasság és az átmérő, továbbá a peremszög időbeni változása.

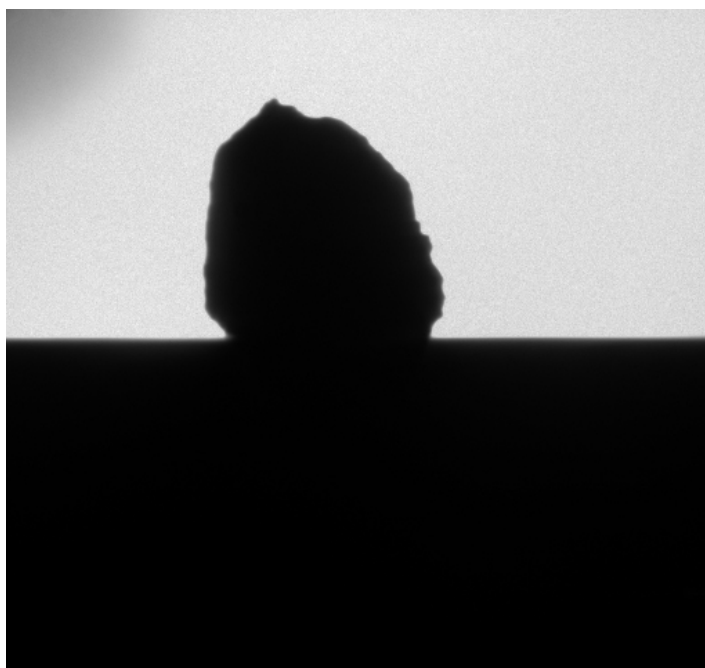
3.2.2.2. 20 mol% BaSO₄ – tartalmú BaSO₄ - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek

A 20 mol% BaSO₄-NaCl sókeverékkel végzett kísérletek során bemért tömegek, majd az olvadásponti peremszög értékek a 6. számú táblázatban láthatóak.

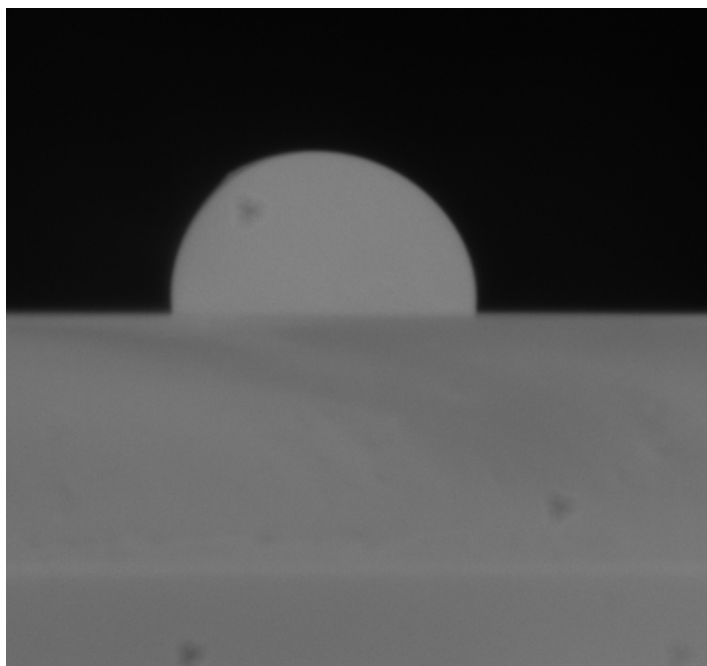
6. táblázat - A 20 mol% BaSO₄-NaCl sóolvadékkal végzett kísérletek alapadatai

Kísérlet sorszáma	Minta, g	Szénüveg, g	Só, g	olvadásponti peremszög, Θ	olv. ponti hőm., °C
BNPJ080	0,764	0,747	0,017	93,44	700
BNPJ081	0,569	0,542	0,027	96,89	720
BNPJ082	0,236	0,225	0,011	94,58	700
BNPJ084	0,412	0,4	0,012	99,17	720

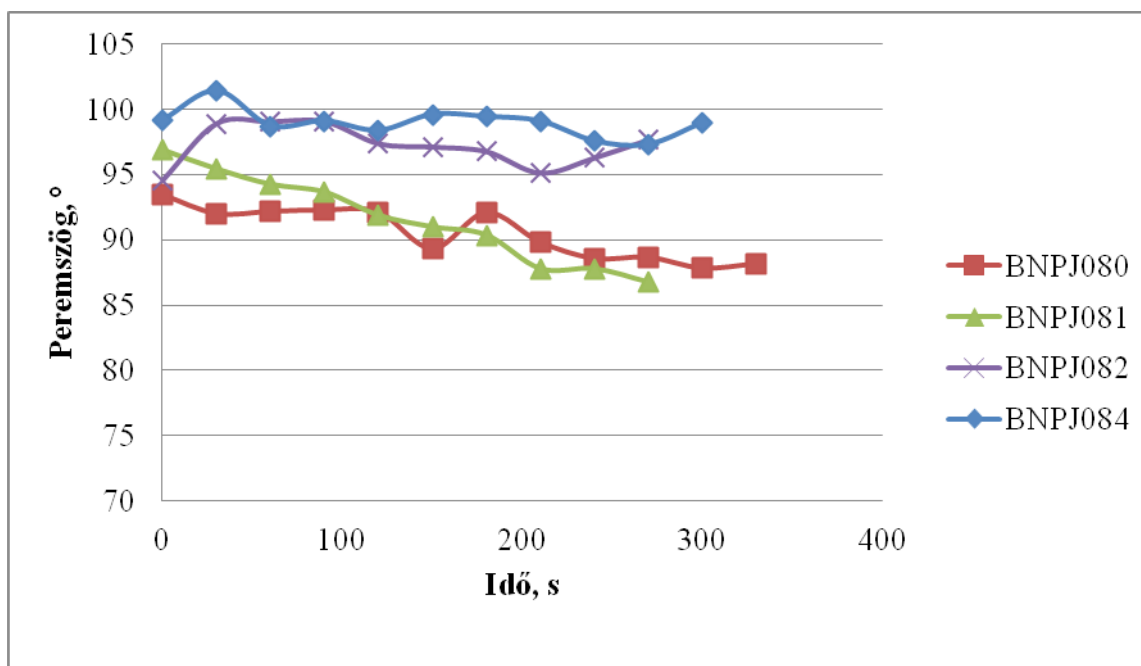
A következő képeken (20-21. számú ábra), a BNPJ081 sorszámú kísérlet képei láthatóak, a minta behelyezéstől kezdve addig a pontig, amíg a hűlés során a minta össze nem esett annyira, hogy a peremszög mérése már lehetetlenné vált.



20. ábra - A behelyezett minta sziluettjének képe



21. ábra – a behelyezett minta az olvadás pillanatában



22. ábra - A 20 mol% BaSO₄-NaCl olvadék peremszögének változása az idő függvényében

A 20 mol% BaSO₄ - NaCl sóolvadék peremszögének időbeni változását bemutató diagramon látható, hogy a kísérleti eredmények alapján az olvadásponton érvényes peremszögérték szénüveg lapkán $96,02 \pm 5^\circ$.

A 22. ábrán látható diagramon szereplő görbéket extrapolálva visszavezettem a peremszög értékét a 0 időpontra, ezáltal meghatározva az átlag peremszöget. Az így kapott érték $96,7^{\circ}$ - nak adódott.

A sóolvadék minden alkalommal párolgott, ezért tapasztalható a magasság és az átmérő, továbbá a peremszög időbeni változása.

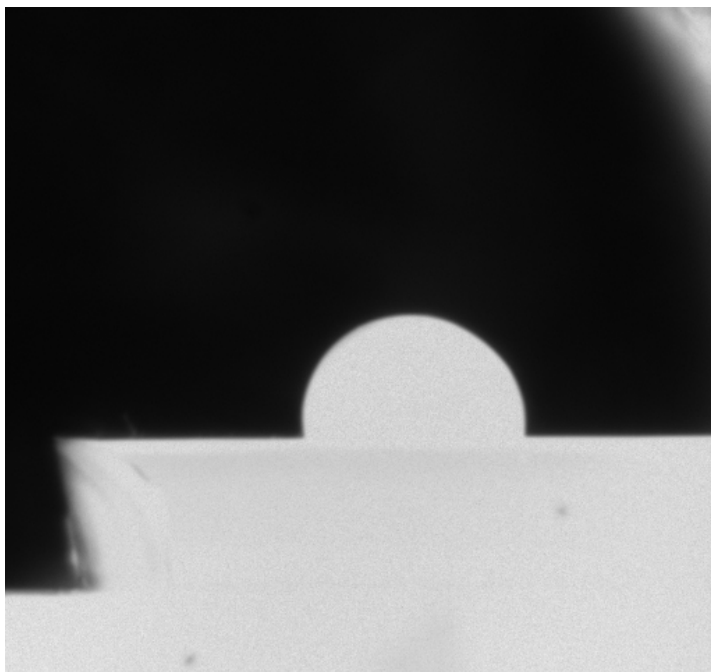
3.2.2.3. 30 mol% BaSO₄ – tartalmú BaSO₄ - NaCl sókeverékkel végzett kísérletek

A 30 mol% BaSO₄-NaCl sókeverékkel végzett kísérletek során bemért tömegek, majd az olvadásponti peremszög értékek a 7. számú táblázatban láthatóak.

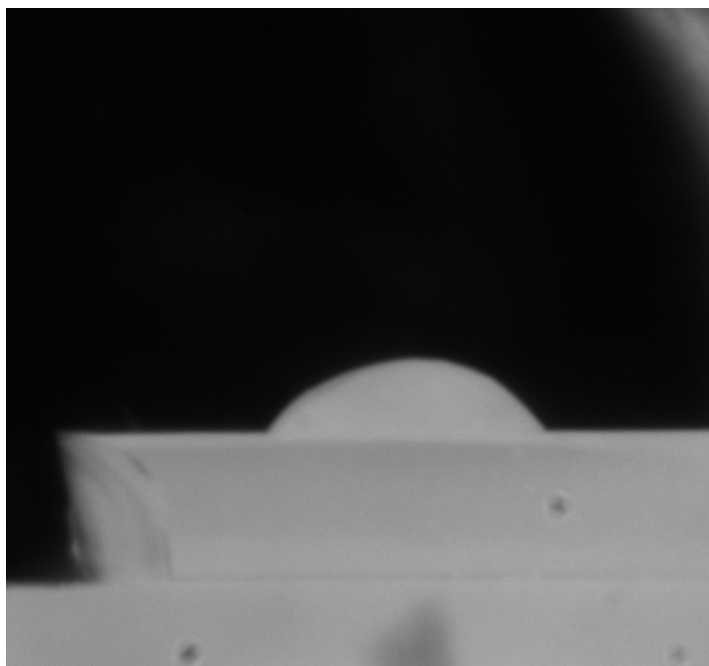
7. táblázat - A 30 mol% BaSO₄-NaCl sóolvadékkal végzett kísérletek alapadatai

Kísérlet sorszáma	Minta, g	Szénüveg, g	Só, g	olvadásponti peremszög, Θ	olv. ponti hőm., °C
BNPJ103	0,234	0,221	0,013	99,80	900
BNPJ110	0,188	0,183	0,005	94,47	700

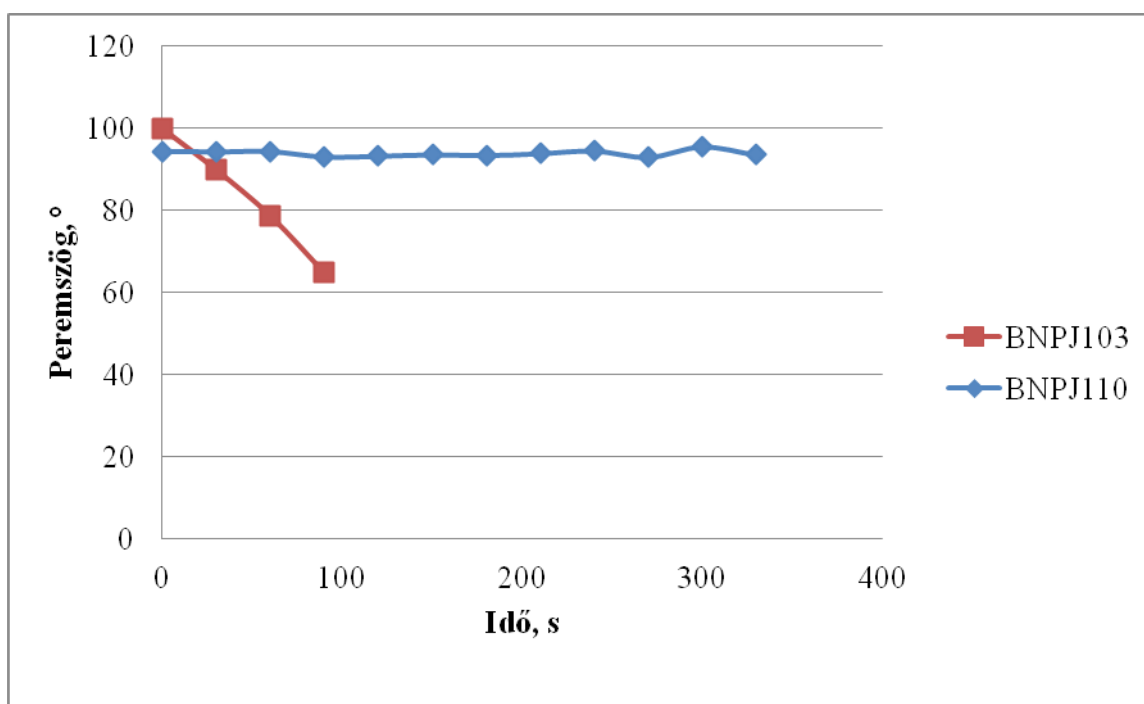
A következő képeken (23-24. számú ábra), a BNPJ103 sorszámú kísérlet képei láthatóak, a minta behelyezéstől kezdve addig a pontig, amíg a hűlés során a minta össze nem esett annyira, hogy a peremszög mérése már lehetetlenné vált.



23. ábra – A megolvadt minta sziluettjének képe



24. ábra – 110 másodperccel az olvadás után



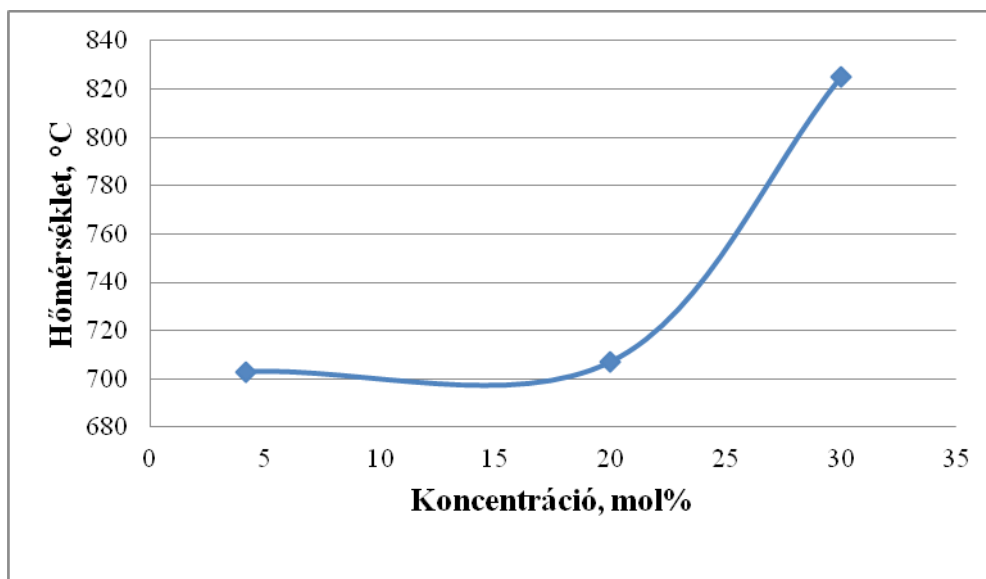
25. ábra - A 30 mol% BaSO₄-NaCl olvadék peremszögének változása az idő függvényében

A 30 mol% BaSO_4 - NaCl sóolvadék peremszögének időbeni változását bemutató diagramon látható, hogy a kísérleti eredmények alapján az olvadásponton érvényes peremszögérték szénüveg lapkán $97,01 \pm 5^\circ$.

A 25. ábrán látható diagramon szereplő görbéket extrapolálva visszavezettem a peremszög értékét a 0 időpontra, ezáltal meghatározva az átlag peremszöget. Az így kapott érték 97° - nak adódott.

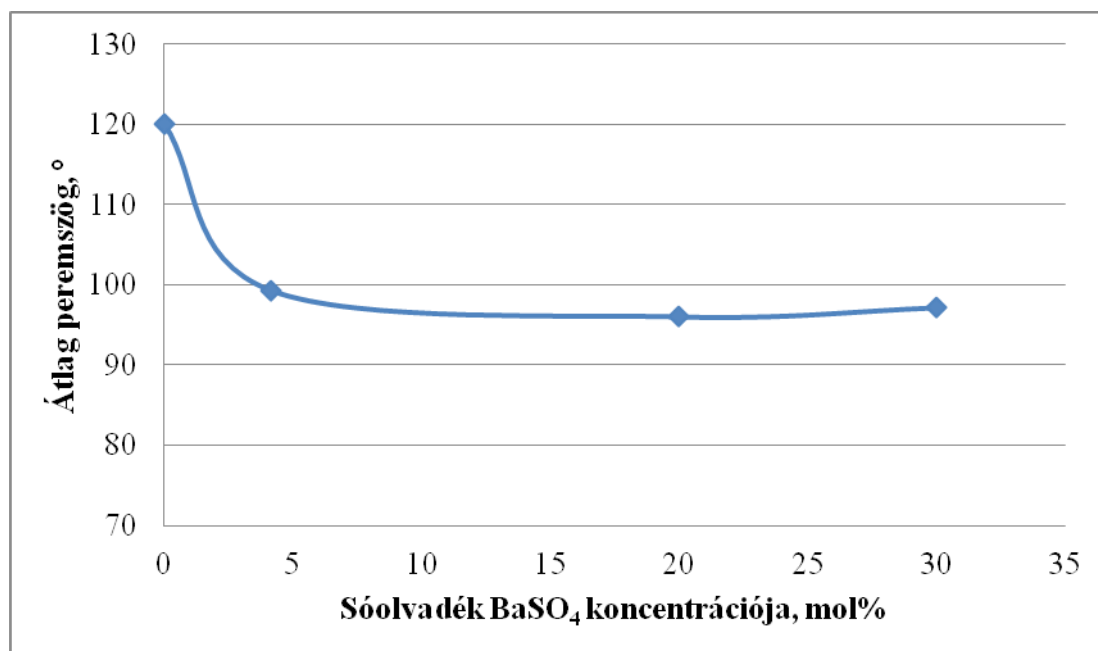
A sóolvadék minden alkalommal párologott, ezért tapasztalható a magasság és az átmérő, továbbá a peremszög időbeni változása.

Ennél a sókeveréknél is ábrázoltam az egyes koncentrációknál mért átlagos olvadásponti hőmérsékletet, mely a 26. számú ábrán látható.



26. ábra - Az olvadásponti hőmérséklet a BaSO_4 koncentráció függvényében

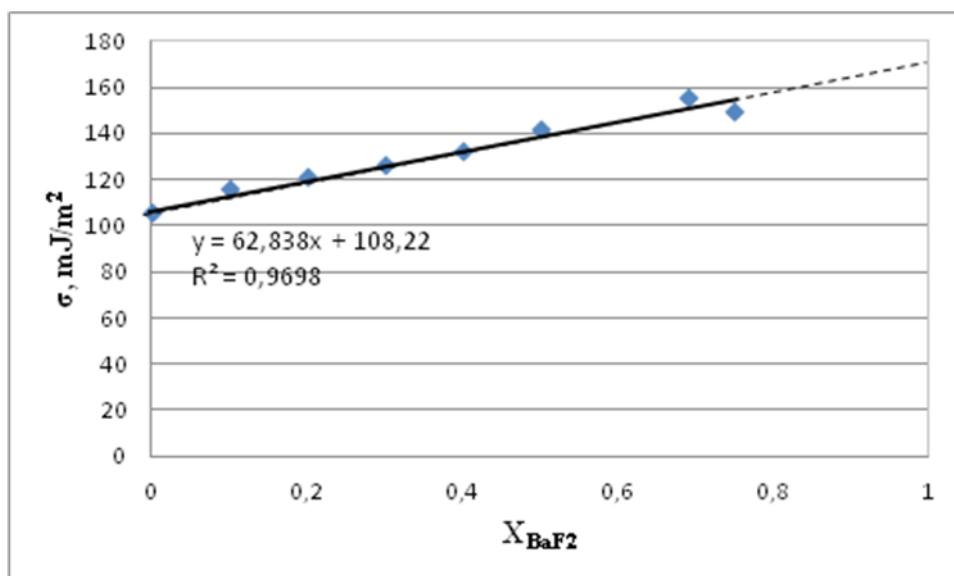
3.3. Az eredmények értékelése



27. ábra - A BaSO₄-NaCl olvadékokkal végzett kísérletek átlag peremszögeinek változása a koncentráció függvényében

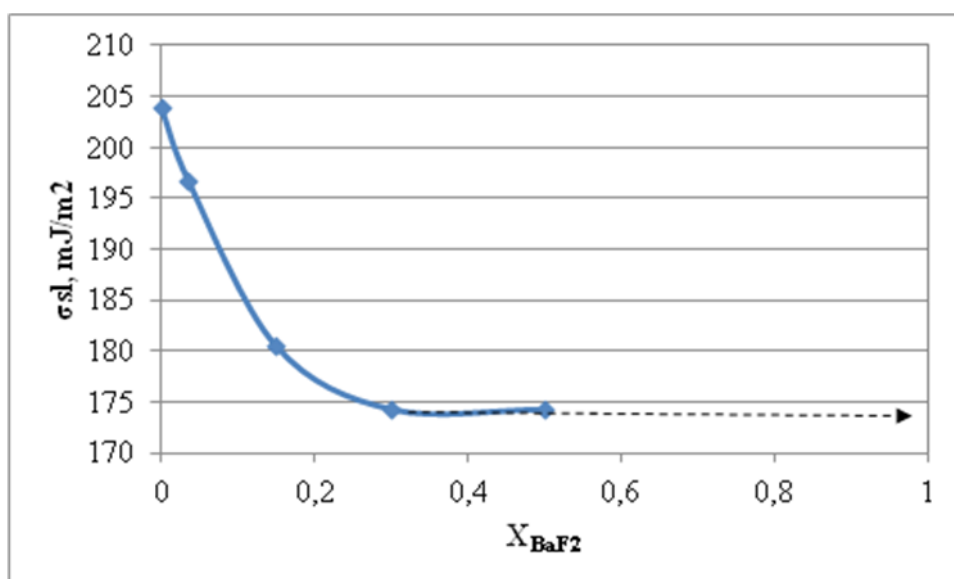
A 27. ábrán mutatom be az egyes sóösszetételekkel végzett kísérletek átlag peremszög értékének változását a koncentráció függvényében. A diagramból az látszik, hogy az eredmények a mérési bizonytalanság tartományán belül esnek, azaz a $\pm 5^\circ$ tartományon belül. Másik fontos dolog, hogy az általam elkészített olvadékok koncentrációinak értéke elméleti érték, sajnos nem tudtam ezen olvadékok pontos összetételét meghatározni. szükséges lenne a mért sóoldadékok atomabszorpciós vizsgálata.

Janz munkája szerint [23] készítettem egy diagramot a NaCl-BaF₂ olvadék felületi feszültségnek koncentráció-függéséről (lásd 28. ábra). Az adatokat extrapolálva a felületi feszültség értéke 170 mJ/m^2 , tiszta BaF₂ esetén. A diagramból látszik, hogy a folyadék/gáz határfelületen a NaCl a felületaktív komponens.



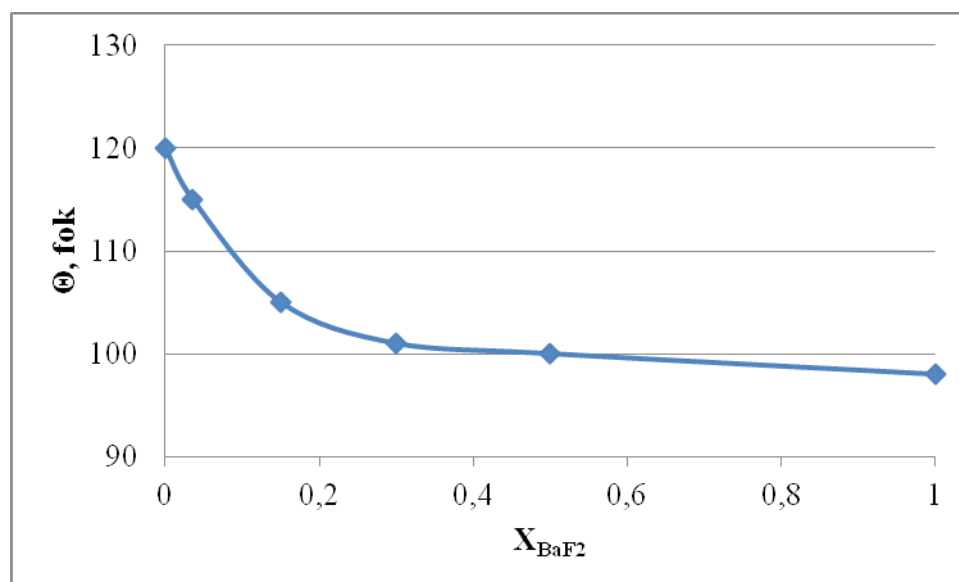
28. ábra – A felületi feszültség értékek a BaF₂ koncentráció függvényében

Innen és a Young egyenlet segítségével megbecsülhető a s/l határfelületi energia koncentrációfüggése (amihez a karbon 150 mJ/m² felületi energiáját használtuk, lásd Baumli-Kaptay, 2008 [17]). Ezt a 29. ábrán mutatom be. A diagramból látszik, hogy szénüveg/sóolvadék határfelületen a BaF₂ a határfelület-aktív komponens. A görbét extrapolálva tiszta BaF₂-re 173±5 mJ/m²-t kaptam.



29. ábra - A határfelületi energia értékek a BaF₂ koncentráció függvényében

Kombinálva a tiszta BaF_2 határfelületi energia értékét ($173 \pm 5 \text{ mJ/m}^2$), a karbon 150 mJ/m^2 felületi energiáját és a tiszta BaF_2 170 mJ/m^2 felületi feszültségét, a tiszta BaF_2 peremszöge karbonon körülbelül 98° . Tehát a peremszög koncentrációfüggése közelítőleg:

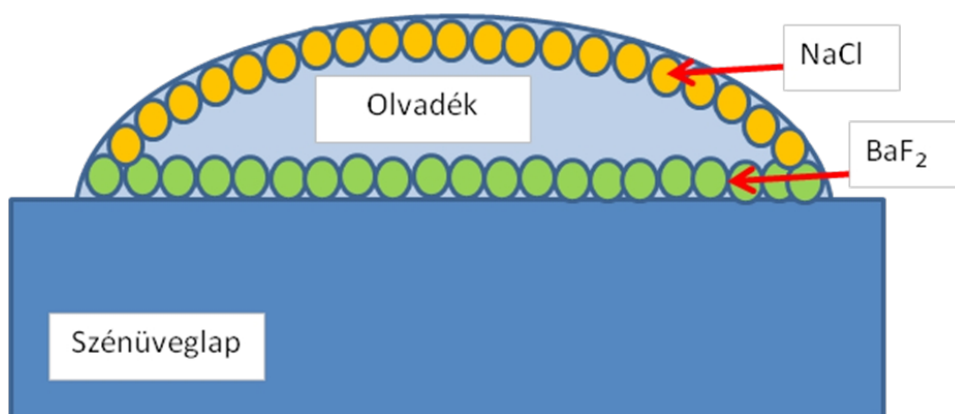


30. ábra – A BaF_2 -NaCl sókeveréssel végzett kísérletek peremszögeinek változása a BaF_2 koncentráció függvényében

A diagramból látszik, hogy a növekvő BaF_2 koncentrációval a peremszög értéke csökken.

Az általam elkészített olvadékok koncentrációinak értéke itt is elméleti érték, szükséges lenne a mért sóolvadékok atomabszorpciós vizsgálata.

A 28. és a 30. ábra eredményei alapján a következő sematikus ábrán mutatom be, hogy a sókomponensek hogyan helyezkednek el a fázishatárokon. A BaF_2 a szénüveg-olvadék határfelületen dúsul, míg a NaCl az olvadék-gőz határfelületen.



31. ábra – A BaF_2 - NaCl olvadék szerkezetének sematikus ábrája

4. Összegzés

Kísérleteim során a BaSO_4 – NaCl és a BaF_2 - NaCl sóolvadék peremszögének koncentrációváltozását vizsgáltam szénüveg lapkán. Kísérleteimhez 4,15, 20 és 30 mol% BaSO_4 illetve 3,57, 15, 30 és 50 mol% BaF_2 tartalmú sókeveréket állítottam elő. Méréseim során az olvadék peremszögének idő szerinti változását vizsgáltam.

Meghatároztam a különböző koncentrációjú sóolvadékok olvadásponton érvényes peremszögét szénüveg lapkán, majd ábrázoltam ezen értékeket a koncentráció függvényében.

Megbecsültem a BaF_2 -olvadék határfelületi energiáját, valamint peremszögét szénüvegen.

Igazoltam, hogy az olvadékban a NaCl felületaktív, míg a BaF_2 határfelület aktív komponens. Ez a megállapításom az általam fellelt irodalmak alapján eddig még nem publikált eredmény.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőim, Baumli Péter és Kaptay György segítségét dolgozatom megírásában.

TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0008 "A Miskolci Egyetemen működő tudományos képzési műhelyek összehangolt minőségi fejlesztése"

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 $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ / 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** P. Baumli, J. Sychev, I. Budai, J.T. Szabo, G. Kaptay: Fabrication of carbon fiber reinforced aluminum matrix composites via a titanium-ion containing flux; *Composites: Part A* 44 (2013) 47–50
- 13** 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
- 14** Mi Lin Zhang, Yong De Yan, Zhi Yao Hou, Lu An Fan, Zeng Chen, Ding Xiang Tang: Preparation of Mg–Li alloys by electrolysis in molten salt at low temperature, *Chinese Chemical Letters* 18 (2007) 329–332
- 15** Haiyang Ding, Shigang Lu, Juanyu Yang, Surong Kan, Xiangjun Zhang: Growth of platelet structured CuAlO₂ thin film on CuAl alloy by molten salt electrolysis method, *Materials Letters* 78 (2012) 95–98
- 16** Y.V.Borisoglebskii, M.M.Vetiukov, M.I.Karimov, G.L.Zhunkovskii: O smachivaemosti elektrodnich materialov chloraluminatnimi rasplavami i aliuminiem - *Cvetniie Metalli*, 1989, No11, pp.57-58
- 17** 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
- 18** C.F.Morel, in: EUR 4482 e, Commission of the European Communities – Euratom, Joint Nuclear Research Centre, Petten Establishment, Netherlands, 1970.

- 19** B.Masson, M.M.Taghei: Interfacial reactions between aluminum alloys and salt flux during melting - Mater Trans JIM, 1989, vol.30, pp.411-422
- 20** P. Baumli, G. Kaptay: Wettability of carbon surfaces by molten alkali chloride mixtures; Materials Science Forum Vol. 589 (2008) pp. 355-359.
- 21** 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
- 22** Chia-Chin Chen, Toru Maruyama, Ping-Hsun Hsieh and J. Robert Selman: Wetting Behavior of Carbon in Molten Carbonate, *J. Electrochem. Soc.* 2012, Volume 159, Issue 10, Pages 597 604.
- 23** G.J.Janz: Thermodynamic and Transport Properties of Molten Salts, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1988, 17, Suppl. No. 2