H 316.275

1962 MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA MŰSZAKI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK

KÖZLEMÉNYEI 0-2



ÚJ EREDMÉNYEK A VOLFRÁMKUTATÁSBAN

BUDAPEST 1969 MAGYAR – TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA –

Felelős kiadó az MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet igazgatója 693309 MTA KESZ Sokszorosító. F. v.: Szabó Gyula Az MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézetének Volfrám-témacsoportja, annak kutatói, technikusai, külső munkatársai a kötetben szereplő dolgozataikkal Millner Tivadar akadémikust köszöntik 70. születésnapja alkalmából.

A dolgozatok tárgyköre látszólag talán heterogén, egy tény azonban egységbe foglalja azokat: létrejöttük célja, a volfrámkutatás valamely nyitott kérdésének egy-egy sajátos úton való megközelítése.

Úgy hisszük, így fejezhetjük ki legméltóbban jubileumi jókívánságainkat annak a tudósnak, aki élete egész munkásságát hasonló kérdések felvetésének és megoldásának szentelte.

Ezt a tényt nem csupán azoknak a jelenlegi vagy volt munkatársainak nagy száma támasztja alá, akikben a volfrámkutatás iránti érdeklődést felkeltette, és akiket a kérdések útvesztőiben való eligazodásra megtanított, hanem megjelent munkái és az izzólámpagyártás mai technikájában mindenütt jelenlévő, élő szabadalmai is. Ezek tanulmányozása meggyőzheti az olvasót arról, hogy Millner Tivadar tevékenysége során azonos fontosságot tulajdonított a műszaki előrehaladás minden szakaszának a lényeges alapkérdések felvetésétől egészen az új, jobb ipari termékek elkészültéig.

Munkájához további sok, eredményes esztendőt kívánunk.

Budapest, 1969. március 7.



EGYES IDEGEN OXIDOK SZEREPE A PRIMER ÉS SZEKUNDER BÉTAVOLFRÁM KÉPZŐDÉSÉBEN A WO₃ HIDROGÉNES REDUKCIÓJA FOLYAMÁN

GRÓH REZSŐ, RAKK TIVADAR és TEKULA ENDRE

A volfrámizzószál-sajátságok nyitott kémiai kérdései

Az izzólámpák volfrámizzószála milliomodrész idegenanyagnyomok hatására nagykristályos szerkezetűvé váló olyan volfrámdrót, amelyet volfrámfémporból, mégpedig összesen kb. $1^{0}/_{0}$ adalékanyagot (pl. K, Si és Al vegyületeket) tartalmazó WO₃ hidrogénes redukciójával készült volfrámfémporból sajtolással, zsugorítással, kovácsolással és dróthúzással állítanak elő [1, 2, 3].

Alacsonyabb hőfokon és száraz hidrogénnel finomabb fémpor, magasabb hőfokon és H₂O tartalmú hidrogénnel durvább szemű fémpor keletkezik. A finom fémporok rúdjaiból nem tudnak kellő mértékben (pl. milliomodrész mértékig) eltávozni az idegenanyagok, mert azok zsugorításkor túl gyorsan tömörödnek. A túl nagyra nőtt fémszemcsékből pedig olyan nehezen törnek elő hevítéskor a szemcsébe zárt idegenanyagok, hogy a durva fémporok rúdjaiból sem tudnak kellő mértékig kipárologni az adalékanyagok, noha az ilyen rudak lassan tömörödnek (zsugorodnak). Ilymódon a porkohászati volfrámdrót adaléknyomainak kellő mennyiségét elsősorban az szabja meg, hogy mennyire finom vagy durva a fémpor.

Az adalékanyagok kémiai fajtáit a mai napig is tapasztalat alapján, régi vagy új próbálgatások révén választják meg. A volfrámdrót hasznos tulajdonságainak eléréséhez nem elegendő azonban a megfelelő szemcsenagyság és a szerencsésen megtalált adalékanyag. Mert évtizedes tapasztalás szerint azt, hogy az alkalmas adalékok kellő mennyiségű nyomai előidézik-e rekrisztallizációkor (pl. 2300 °C-on) a nagykristályos drótszerkezetet és a drót jó mechanikai tulajdonságait, a WO₃ hidrogénes redukciójának viszonyai (parameterei) döntik el. Ezektől függ az, hogy az adaléknyomok (pl. a K és Al nyomok) már a redukcióban hatásos helyzetbe kerültek-e. Itt dől el a drótminőség, mert a későbbiek során ezek a nyomok már nem tudnak hatásos helyzetbe kerülni [2, 3]. A porkohászati volfrámfém előállításának egyik alapvető kutatási feladata ennélfogva annak a felderítése, hogy a tiszta WO₃ hidrogénes redukciója a különböző paraméterek hatására milyen kémiai lépéseken át folyik le. Ennél is nagyobb fontosságú alapkutatási feladat pedig annak a megállapítása, hogy egyes idegenanyagok (pl. adalékok) hogyan módosítják a WO₃-redukció kémiai eseményeit. Csak így deríthető fel a redukció paramétereinek valódi szerepe a dróttulajdonságok előidézésében és csak így tehető tudatosabbá a gyakorlati volfrámredukció irányítása.

A primer bétavolfrám és a szekuder bétavolfrám keletkezésének körülményei a WO₃ hidrogénes redukciójában

A WO3 hidrogénes redukciómenetére és ebben az idegenanyagok szerepére vonatkozó korszerű ismereteket a nemzetközi közleményekben alig találunk [4, 5]. Nálunk az erre irányuló kutatásnak évtizedes múltja van [6, 7, 8, 9]. Így például hazai vizsgálatok derítették fel, hogy a WO3 hidrogénes redukciója legalább ötféle kémiai lépéssoron át vezethet el alfavolfrámig, azaz közönséges stabil volfrámfémig. Azt is hazai szerzők ismerték fel, hogy egyrészt vannak olyan redukciós feltételek, amelyek között a WO249 összetételű kékoxidból teljes egészében közvetlenül instabil "primer" bétavolfrám keletkezik (amely 620-650 °C között átalakul alfavolfrámmá) és hogy másrészt vannak olyan körülmények, amelyek között a WO2 összetételű barnaoxildból 800 °C-ig is állandó (és csak efölött alfavolfrámmá alakuló) ún. "szekunder" bétavolfrám jön létre, ha egyúttal jelenvannak meghatározott idegenanyagok is. Mivel pedig ugyancsak hazai vizsgálatok szerint üzemi viszonyok között is kelettkezik az adalékos WO3 redukciója folyamán (átmenetileg) szekunder bétavolfrám, a hazai kutatás filgyelme már korán a szekunder bétavolfrám keletkezésének feltételeire és ebben az idegenanyagok szerepére irányult. Megállapításaiból itt most azt az öt kémiai lépéssorozatot idézzük fel, amelyet a korábbi közlemények [6, 7] ismertetnek és egyegy termogrammal, valamint egy ötutas ábrával szemléltetnek:

a) WO₃ (tiszta); H₂ (száraz), 50 1/ó; 200 °C/ó. WO₃ → WO_{2,9} → (WO_{2,9} + pr.βW) → 630 °C-on: pr.βW [6, 7]-ben 1. ábra; ötutas ábrán 5. út
b) WO₃ (tiszta); H₂ + 1.5 térf.⁰/₀ H₂O; 50 1/ó; 200 °C/ó. WO₃ → WO_{2,9} → (WO_{2,9} + pr.βW) → 620 °C-on: (WO₂ + αW) → → 730 °C-on αW

[6, 7]-ben 2. ábra; ötutas ábrán 4. út

6

c)

- WO₃ (tiszta); H₂ + 3.0 térf.⁰/₀ H₂O; 50 l/ó; 200 °C/ó. WO₃→WO_{2,9}→ (WO_{2,9} + WO₂)→ 620 °C-on: WO₂→ (WO₂ + α W) → 720 °C-on α W [6, 7]-ben 3. ábra; ötutas ábrán 1. út
- d). WO₃

WO₃ (K és Al adalék); H₂ + 1.5 térf.⁰/₀ H₂O; 50 1/ó; 200 °C/ó. WO₃→WO_{2,9}→(WO_{2,9} + pr. β W)→(WO₂ + aW) (WO₂ + aW + szek. β W)→700 °C-on: aW

[6, 7]-ben 6. ábra; ötutas ábrán 3. út

e)

WO₃ (K és Al adalék); H₂ + 3.0 térf.⁰/₀ H₂O; 50 1/ó; 200 °C/ó. WO₃ → WO_{2,9} → (WO_{2,9} + WO₂) → WO₂ → (szek. β W + WO₂) → 700 °C-on: α W

[6, 7]-ben 7. ábra; ötutas ábrán 2. út

A redukciós súlycsökkenés termomérleges vizsgálata és a redukció termékeinek fáziselemzése röntgenvizsgálatokkal

Ezek ismeretében megvizsgáltuk a primer bétavolfrám és a szekunder bétavolfrám keletkezésének körülményeit egyrészt száraz hidrogénben, másrészt 2.5 térf 0 /₀ H₂O-et tartalmazó hidrogénben a következő idegenanyag jelenlétében:

I. táblázat

0.22 %	K ₂ O	(mint	KOH)
0.50 %	Tl_2O	(mint	nitrát)
0.41 %	SiO ₂	(mint	szilikovolfrámsav)
0.40 %	GeO_2	(mint	Ge H ₂ O ₂ -os oldata
0.05 %	Al_2O_3	(mint	klorid)
$0.092^{0}/_{0}$	Ga ₂ O ₃	(mint	nitrát)
$0.067^{0}/_{0}$	Sc_2O_3	(mint	nitrát)
0.03 %	Fe_2O_3	(mint	klorid)

Az idegenanyagokat vízben oldva adtuk WO₃·H₂O-hoz; a vizes pépet 300 °C-on kihevítettük.

A táblázat az idegen oxid koncentrációját %-ban adja meg a "kihevített $\rm WO_3$ + idegen oxid" keverékben.

A redukció kémiai eseményeinek megîsmerése céljából egyrészt tiszta (adalékmentes), másrészt adalékos WO_3 készítményekből kvarcedénybe — minden esetben 0.35 g-ot kb. 2 mm-es rétegvastagsággal — bemérve, a mintákat egy CHEVENARD rendszerű, AMSEL gyártmányú termomérleg kvarcfalú kemenceterébe helyeztük. A függőleges, kb. 40 mm átmérőjű cső alakú kemencetéren át 50 l/ó sebességgel oxigénmentessé tett és 20 °C-os vízgőztelítőben nedvesített, 2.5 térf. $^0/_0$ H₂O-t tartalmazó nedves hidrogéngázt áramoltattunk. A kemencetér hőmérsékletét egyenletesen úgy növeltük, hogy az óránként 200 °C-kal

emelkedett. Ezt a hőmérsékletnövelést a teljes kiredukálódásig, azaz a súlycsökkenés megszűntéig folytattuk. A készülék a súlycsökkenés menetéről termogramot rajzolt fel.



A WO₃ száraz (1. *ábra*) és nedves (2. *ábra*) hidrogénes redukciójának termomérleges súlyvesztési diagramja az ábrákon feltüntetett adalékok jelenlétében.

Minden ilyen termogramon (pl. az 1. ábra görbéin is) a súlycsökkenés görbének bármely pontjánál a hőmérséklettengelyről leolvasható egy hozzátartozó hőmérsékletérték, és az ezen a hőmérsékleten elért redukció mértékeként a függőleges súlycsökkenéstengelyről leolvasható az ezen a hőmérsékleten elért WO_n átlagösszetételnek n oxigénindexe (amely a sárgaoxid n = 3 értékétől a fém n = 0 értékéig változik). Az ábrákon ez a tetszőleges hőmérsékletnél berajzolható súlycsökkenéstengely 400 °C-nál van feltüntetve és rajta a WO_2 , valamint WO_1 átlagösszetételeknek megfelelő pontok ki vannak jelölve.

Az 1. ábra a) görbéje egy idegenanyagokat (adalékokat) nem tartalmazó WO₃ minta száraz H₂-ben bekövetkező redukciós súlycsökkenésének menetét (termogramját) mutatja be. Látható, hogy a WO₃-ból kb. 480 °C-ig kialakuló kékoxid (WO_{2,9}) 510 °C-tól 600 °C-ig egyenletes tempóval veszti el oxigéntartalmát és éri el a fémvolfrám állapotot. A súlycsökkenés menetében 480 °C után nincsen sem WO₂ átlagösszetétel körül, sem egyebütt megtorpanás vagy megállás (ún. lépcső).

A 2. ábra a) görbéje egy ugyancsak idegenanyagokat (adalékokat) nem tartalmazó WO₃ minta nedves (2.5 térf. $^{0}/_{0}$ H₂O-t tartalmazó) hidrogénben lezajló redukciós súlycsökkenésének menetét (termogramját) mutatja be. Látható, hogy vízgőz hatására a tiszta WO₃ redukciója lelassul és magasabb hőmérsékleteket igényel: 600 °C-ig még csak kb. WO₂ átlagösszetételt ér el, 610–670 °C között WO₂ összetétel mellett nem redukálódik tovább, majd 670 °C-tól 790 °C-ig egyenletes tempóban redukálódva 800 °C-on éri el a fémvolfrám állapotot. A súlycsökkenés menetében WO₂ átlagösszetételnél megállás (ún. lépcső) jelenik meg a termogramon.

Azt a kérdést, hogy akár az 1. ábra, akár a 2. ábra redukcióikor, vagy bármely más redukciókor a termogram valamely tetszőleges pontjához tartozó WOn átlagösszetételnél a redukció terméke mely szilárd fázisok keverékéből áll, a termékek röntgen-fáziselemzésével lehet eldönteni. Így lehet megállapítani pl. azt, hogy WO1.0 átlagösszetételnél a termék $34.5^{0}/_{0}$ WO_{2.9} + $65.5^{0}/_{0}$ β W keveréke-e (amint az az 1. ábrához tartozó redukciós viszonyok között következik be), avagy 50% WO2 + 50% aW keverékéből áll-e (amint az a 2. ábrához tartozó redukciós viszonyok között alakul ki). Ha nemcsak a fémig végrehajtott redukció végtermékekén, hanem néhány azonosan indított, de egy-egy jól megválasztott WO"-átlagösszetételnél megszakított redukció keveréktermékén is végzünk röntgen-fázisanalizist, kideríthetjük többek között azt, hogy mely WO3 készítmények és redukciós feltételek esetében vezet a redukció WO2,9 oxidból keletkezett primer βW fázison át és melyek esetében vezet WO₂ oxidból keletkezett szekunder β W fázison át stabil aW fázisig [6, 7, 10, 11, 12].

Az alábbiakban ilyen redukciómegállítások után végzett röntgen fáziselemzések eredményei alapján mutatjuk be a primer és szekunder β W keletkezésének összefüggéseit az idegen- (adalék-) anyagok jelenlétével száraz és nedves redukcióban.

A súlycsökkenés és a primer bétavolfrám-tartalom alakulásának hőfokmenete száraz hidrogénnel történő WO₃-redukciókor néhány idegen oxid jelenlétében

Az 1. ábra a) görbéje a tiszta WO₃ redukciómenetét szemlélteti száraz hidrogéngázban; az 1. ábra b) görbéje a 2. táblázatban *-gal megjelölt idegen oxidokat tartalmazó WO₃ készítmények száraz hidrogénes redukciómenetét szemlélteti. Úgy találtuk, hogy a *-gal jelölt oxidok nem változtatják meg számottevően a WO₃ redukciójának súlycsökkenés menetét száraz hidrogénnel történő redukció esetén, úgy, hogy az ezeket tartalmazó WO₃ készítmények termogramjait egyetlen görbével, azaz az 1. ábra b) görbéjével (amely ez esetben történetesen a SiO₂ tartalmú WO₃ redukciós görbéje) szemléltethetjük. Tehetjük ezt azért is, mert a *-gal jelölt oxidok jelenlétében a primer bétavolfrám-képződés is közel azonosan alakul, amint az a II. táblázat 0/0 adataiból kitűnik.

	A redukciótermékek primer bétavolfram-tartalma %-ban								
száraz	tiszta WO ₃	WO ₃ + 1. táblázat szerinti idegen oxid							
Teduxcio		SiO ₂	GeO2	A1203	Ga203	Sc203	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	T120
kb. $n = 1.5-nél$	58	58	58	58	60	58	45	38	So.R.
kb. 600 °C-on	95 W	92	>87	90 W	80	100 W	95	45	40
kb. 620 °C-on	<95	92 W	94 W	90	70 W	90	95 W	45	55 W
kb. 650 °C-on	5		94		40	75		0 W	40

		-		
11 /14	abl	07	ot.	
7700	201	az	ab	

(0.35 g WO₃ készítmény; 50 1/ó száraz H₂; 200 °C/ó.)

A * jel a 100%-os redukciót jelzi (a fémpor αW és prim. βW keveréke, vagy αW).

Száraz hidrogénes redukciókor a K₂O-ot és Tl₂O-t tartalmazó WO₃készítmények súlycsökkenésének menete szintén közel áll ugyan az 1. ábra b) görbéjéhez, redukciótermékeik primer bétavolfrám-tartalmának alakulása azonban számottevően eltér a *-gal jelölt készítményekétől. Ezért a K₂O tartalmú WO₃ termogramját és a Tl₂O tartalmú WO₃ termogramját a 3. ábrán külön feltüntettük. Ezekre főleg az jellemző, hogy primer bétavolfrám-tartalmuk azonos hőmérsékleteken és azonos redukciós fokok (n-értékek) mellett jóval kisebb, mint a *-gal jelölt készítményeké. Úgy látszik, hogy K és Tl jelenlétében száraz hidrogénben a primer bétavolfrám gyorsabban alakul át alfavolfrámmá, mint a tiszta WO₃, vagy a *-gal jelölt oxidokat tartalmazó WO₃ esetében.

A súlycsökkenés és a szekunder bétavolfrám-tartalom alakulásának hőfokmenete 2.5 térf. $^{0}/_{0}$ H₂O-t tartalmazó nedves hidrogénnel történő WO₃-redukciókor néhány idegen oxid jelenlétében

A 2. ábra a) görbéje a tiszta WO₃ redukciómenetét szemlélteti nedves (2.5 térf. 0 /₀ H₂O-t tartalmazó) hidrogéngázban. Ha a 2. a) görbét az 1. a) görbével összehasonlítjuk, megállapíthatjuk, hogy vízgőz hatására





A WO₃ száraz (3. *ábra*) és nedves (4. *ábra*) hidrogénes redukciójának termomérleges súlyvesztési diagramja az ábrákon feltüntetett adalékok jelenlétében

a minta kb. 600 °C-ig — azaz egy olyan hőfokig, amelyen száraz hidrogénben már teljes egészében fémmé redukálódott volna — csupán WO_2 -vé alakul át és ez — a termogramon lépcsőt idézve elő —, kb. 675 °C-ig változatlanul megmarad. A WO_2 redukciója csak ettől a hőmérséklettől kezdve indul meg és vezet bétavolfrám keletkezése nélkül kb. 800 °C-on fémvolfrámhoz (alfavolfrámhoz).

A 2. ábra b) görbéje a III. táblázatban *-gal megjelölt idegen oxidokat tartalmazó WO₃-készítmények nedves (2.5 térf. 0 /₀ H₂O-t tartalmazó) hidrogénnel végzett redukciómenetét szemlélteti. Úgy találtuk, hogy a *-gal jelölt oxidok nem változtatják meg számottevően a WO₃ redukciójának súlycsökkenés menetét ilyen nedves hidrogénnel történő redukció esetén, úgy, hogy az ezeket az oxidokat tartalmazó WO₃-készítmények termogramjait egyetlen görbével, azaz a 2. ábra b) görbéjével (amely ez esetben történetesen az Al₂O₃-tartalmú WO₃ redukciós görbéje) szemléltethetjük. Tehetjük ezt azért is, mert ezeknél nem észlelhető semmiféle bétavolfrám-képződés sem (WO₂-ből kiinduló szekunder bétavolfrám-képződés sem), amint az a III. táblázat 0 /₀ adataiból kitűnik.

A nedves hidrogénes redukciókor sem a hosszabb WO_2 -lépcsős, GeO_2 -ot tartalmazó, sem a rövidebb WO_2 -lépcsős, K_2O -ot és Tl_2O -ot tartalmazó WO_3 készítmények termogramja nem egyezik eléggé a 2. ábra b) görbéjével, amint az a 4. ábrán látható. De különböznek ezek a WO_3 -készítmények a 3. táblázat többi készítményétől abban is, hogy redukciós termékeikben — bár különböző mértékben — szekunder bétavolfrám jelenik meg. Úgy látszik, hogy a nedves hidrogénes termomérleges WO_3 -redukcióink viszonyai között GeO_2 esetében igen stabil, K_2O és Tl_2O esetében pedig kevésbé stabil szekunder bétavolfrám keletkezik.

Összefoglalás

Ebben a dolgozatban olyan idegen oxidok hatását vizsgáltuk a primer és szekunder bétavolfrám keletkezésére termomérleges WO₃-redukció folyamán száraz és nedves hidrogénben, amely idegen oxidok az izzólámpaipari nagykristályos volfrámfém technológiájában vagy kutatásában jelenleg is szerepet játszanak. A következő megállapításokra jutottunk:

1. Száraz hidrogénben a tiszta WO₃, valamint a Si, Ge, Al, Ga, Sc, Fe, K, Tl oxidjait egyenként tartalmazó WO₃ készítmények igen hasonló súlycsökkenésmenet mellett redukálódnak 620 °C-ig nagyrészt primer bétavolfrámból álló fémporig. 650 °C-ig mindezek a fémporok teljesen alfavolfrámmá alakulnak. A WO₃ száraz hidrogénes redukciójának csak a K és Tl oxidjai adnak a többiétől eltérő vonásokat, mégpedig azáltal, III. táblázat

		%	0	0	4	MO	0
	T120	630	675	710	740	800	
	%	0	0	22	WO	0	
		K ₂ 0	620	680	700	730	800
an	F	3 %	0	0	0	0	MO
na %-k	en oxic	Fe ₂ C *	600	660	200	775	800
artalı	ideg	3 %	0	0	0	0	MO
frám-t	zerinti	Sc ₂ 0	630	002	730	780	800
tavol	s at s	3 %	0	0	0	0	MO
ider bé	tábláz	Ga ₂ 0 ж	640	700	730	775	800
zekun	+ 1.	A1 ₂ 0 ₃ % *	0	0	0	0	MO
edukciótermékek sz WO ₃	WO3		600	660	710	775	800
		GeO ₂ %	0	0	19	10	nyW
			610	700	710	027	800
3		%	0	0	0	MO	0
		SiO ₂ *	600	650	710	760	800
tiszta % WO ₃		11.43	0	0	0	0	MO
		Do 009	675 ^o C	710 °C	775 °C	800 °C	
nedves redukció n = 2-nél, azaz a WO ₂ lépcső		elején	végén	n = 1.5-nél			

(0.35 WO₃ készítmény; 50 l/ó H₂ + 2.5 tért.% H₂O; 200 °C/ó.) A W jel a 100%-os redukciót jelzi (a fémpor aW és szek. β W keveréke, vagy αW).

A háromjegyű számok (felülről lefelé) a WO₃-lépcső elejének és végének hő-fokát, az n = 1.5 átlagösszetétel elérésének hőfokát, valamint a közeli és a teljes fémméválás hőmérsékletét adják meg.

13

hogy a K-os és Tl-os redukciótermékekben kevésbé szaporodilk fel a primer bétavolfrám, mint a többiekében. Úgy látszik, hogy K és Tl jelenlétében száraz hidrogénben a primer bétavolfrám gyorsabban alakul át alfavolfrámmá, mint a tiszta WO3 esetében, vagy a 2. táblázat *-gal jelölt oxidjait tartalmazó WO3 esetében.

2. Nedves hidrogénben a tiszta WO3 és a Si, Ge, Al, Ga, Sc, Fe, K, Tl oxidjait egyenként tartalmazó WO3 készítmények valamennyien bétavolfrám képződése nélkül 600-640 °C-ig WO2-vé alakulnak. Az így keletkezett WO₂ 700-740 °C-ig nem változik és csak ettől a hőfoktól kezdve redukálódik fémig. A Si, Al, Ga, Sc, Fe oxidjai esetén ez a redukció nem jár bétavolfrám képződéssel és 760-800 °C-ig közvetlenül alfavolfrámhoz vezet. A GeO2 esetén a redukció ugyancsak 800 °C körül fejeződik be, de szekunder bétavolfrám-képződéssel jár és ez a szekunder bétavolfrám még 800 °C körül is kimutatható a fémporban. K és Tl oxidjai esetén a redukció 730-740 °C körül már teljes és alfavolfrámhoz vezet, annak ellenére, hogy a redukció útja mindkét esetben szekundér bétavolfrámon át vezet. Úgy látszik, hogy a nedves hidrogénes termomérleges WO3-redukció viszonyai között GeO2 esetében igen stabil, K2O és Tl2O esetében pedig kevésbé stabil szekunder bétavolfrám keletkezik.

Irodalom

- [1] Millner T., Túry P.: Wolframgyártás. A Ménöki Továbbképző Intézet kiadványa XXVI. kötet, 42. füzet (1944).
 [2] Millner T.: MTA Műsz. Tud. Oszt. Közl. XXI. 243 (1957).
 [3] Millner T.: Acta Tech. Hung. XVII. 67 (1957).
 [4] Spier H., L.: Philips Research Reports, Supplements, № 3, Eindhoven (1962).

- Brieck G. D.: Tungsten and its Compounds. Pergamon Press, Oxford (1967).
 Neugebauer J., Imre L., Millner T.: Festkörperphysik (Festkörperphysik-Tagung in Balatonfüred 1959.) Akademie Verlag, Berlin. 227 (1961).
 Neugebauer J., Imre L., Millner T.: Tungsram Technische Mitteilungen, Budapest, № 2, 56 (1961).
- [8] Millner T.: MTA Műsz. Tud. Oszt. Közl. 34, 55 (1964).
- [9] Millner T.: Acta Techn. Hung. 50, 203 (1965).
 [10] Hegedüs A. J., Millner T., Neugebauer J., Sasvári K.: Z. anorg. allg. Chem. 281, 64 (1955).
- [11] Millner T., Hegedüs A. J., Sasvári K., Neugebauer J.: Z. anorg. allg. Chem. 289, 288 (1957).
- [12] Neugebauer J., Hegedüs A. J., Millner T.: Z. anorg. allg. Chem. 293, 241 (1958)

ROSTHATÁROK SZEREPE A VOLFRÁM ÚJRAKRISTÁLYOSODÁSÁNÁL

HORACSEK OTTÓ

A volfrámgyártás alapja az egész világon még ma is az a nagyszámú próbálkozás és kísérlet, amelyeket a modern világítás és híradástechnikai ipar fejlődésének kezdetén a húszas-harmincas években végeztek. Az akkori — főleg kémiai jellegű — kutatásoknak az volt a céljuk, hogy az ipari felhasználásra alkalmatlan "tiszta" (szándékosan nem szennyezett) volfrámfémből célszerűen választott adalékanyagok segítségével a felhasználás szempontjából megfelelő tulajdonságú izzótesteket lehessen gyártani.

Noha egyszerű metallográfiai mikroszkópos vizsgálatok segítségével már régen megállapították, hogy milyen rekrisztallizációs kristályszerkezet biztosítja magas hőmérsékleten a drót kedvező mechanikai tulajdonságait [1], máig is eléggé tisztázatlanok maradtak e szerkezet kialakulásának körülményei. Ennek egyik oka, hogy kevés kísérleti adat áll rendelkezésre a rekrisztallizáció kinetikájára vonatkozóan, mivel ez a folyamat közönséges metallográfiai módszerekkel nehezen vizsgálható.

A húzott volfrámdrótok magas, 2000 °K feletti rekrisztallizációs hőmérséklete lehetővé teszi, hogy termikus elektronemisszió segítségével fluoreszkáló ernyőre leképezve a fém felületét, az izzítás során végbemenő szerkezetváltozások időbeli lefolyását az ernyőn közvetlenül megfigyelhessük. A ROBINSON által kidolgozott egyszerű, elektronoptikai lencsét nem használó kísérleti elrendezés [2] segítségével MILLNER és munkatársai meghatározták különböző adalékokkal készített volfrámdrótok újrakristályosodásának magképződési és kristálynövekedési sebességét [3, 4]. Ez a módszer a szál hossztengelye mentén egyszeres, arra merőlegesen kb. 500-szoros nagyítást ad. Finomabb részletek megfigyelése és pontosabb mérések elvégzése válilk lehetővé korábbi cikkünkben részletesen leírt elektronoptikai berendezéssel [5] (emissziós mikroszkóppal), amely egyetlen elektrosztatikus lencse segítségével minden irányban azonos nagyítással képezi le a vizsgálandó volfrámfelületet. Mód nyílik pl. arra, hogy tanulmányozhassuk a rosthatárok szerepét a rekrisztallizáció folyamata során.

E közlemény néhány megfigyelést és mérést tartalmaz, amelyeket adalékok nélkül készült "tiszta" W és K, Si, Al-mal készült ún. GK drótok rekrisztallizációja során tapasztalható eltérő viselkedés okainak megismerése érdekében végeztünk.

Rekrisztallizációs folyamatok leírásához az alábbi módon definiált mennyiségeket szokás használni [6]:

Magképződési sebesség: $N = \frac{\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}}{1-x}$ (1)

Növekedési sebesség:
$$G = \frac{dR}{dt}$$
 (2)

ahol n a szemcsék száma, t az idő, X a rekisztallizált térfogatrész, R pedig a kristályok átlagos sugara.

G-nek ez az általánosan elfogadott definíciója feltételezi, hogy a növekedésnek nincs kitüntetett iránya, a szemcsehatármozgás minden irányban egyformán valószínű. Az így kialakuló szerkezet gömb alakkal közelíthető ekviaxiális szemcsék halmazából áll, mint például az adalékok nélkül készített "tiszta" volfrámdrót. Mivel a volfrám kedvező mechanikai tulajdonságai dróttengely irányában hosszan elnyújtott kristályokból álló szerkezettel járnak együtt, a növekedési sebességet a szokásos egyetlen mennyiség helyett célszerűbb két különböző irányban mért (2)-höz hasonló mennyiséggel jellemezni:

Tengelyirányú növekedési sebesség:
$$G_z = \frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}t}$$
 (3)

Sugárirányú növekedési sebesség:
$$G_r = \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}$$
 (4)

A szemcsék alakját tehát áttekinthetőbb mérési eredmények érdekében gömb helyett ellipszoid közelíti, amelynek tengelyei: Z, R, R. A dróthúzással járó megmunkálási szimmetria következtében két tengely azonosnak tekinthető, azaz bármely metallográfiai csiszolat, amelynek síkja párhuzamos a dróttengellyel, statisztikai kiértékelés szempontjából egyenértékű. Ezzel a feltételezéssel kiszámítható a rekrisztallizált térfogat nagysága, noha a fluoreszkáló ernyőn csak síkfelületen végbemenő szerkezetváltozások láthatók. Így a magképződési sebességet az

$$N = \frac{n}{\Delta t \frac{4}{3} \pi \sum_{i=1}^{n} Z_i R_i^2}$$
(5)

összefüggés határozza meg, ahol n a leképezett síkfelületen megszámlálható szemcsék száma, Δt a megfigyelési idő, $\frac{4}{3}\pi Z_i R_i^2$ pedig egy-egy szemcse térfogata. A leképezett drótfelületen Z_i R_i mérhetők, ezért (3), (4), (5) mennyiségek egyszerűen kiszámíthatók.

Nagykristályos (K, Si, Al adalékokkal készült ún. GK) drótoknál ha a hőmérsékletet 1 perc alatt 2300 °K-re emeltük — az alábbi értékek adódtak:

$$N \left[\frac{1}{\mathrm{cm}^{3} \mathrm{s}}\right] = 10^{4}$$
$$G_{z} \left[\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}\right] = 4 \cdot 10^{-2}$$
$$G_{r} \left[\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}\right] = 8 \cdot 10^{-4}$$

Az adatok szerint a két különböző irányban mért növekedési sebesség között lényeges eltérés van, ez azonban csak látszólagos. A táblázatban szereplő Gz és Gr ugyanis mérhető véges időtartamok alatt megfigyelt szemcsehatár-elmozdulásokból számolt átlagértékek és nem (3), (4) öszszefüggésekkel definiált mennyiségek, ezért egy-egy megfigyelési időn belül jelentkező sebességingadozásokat nem tükröznek. A $G_z = 4 \cdot 10^{-2}$ cm·s⁻¹ érték jól helyettesíti a (3) összefüggéssel értelmezett sebességet, mert a szemcsehatármozgás a dróttengely irányában hosszú szakaszokon akadálytalan. A Gr-re vonatkozó átlagolás azonban elrejti azt a képernyőn megfigyelhető jelenséget, hogy a szemcsék sugárirányú növekedési sebessége a rosthatároknál hirtelen lecsökken, sőt hosszabb-rövidebb ideig nulla (l. 2. ábra). A vizsgálatokhoz használt elektronoptikai berendezés nagyítása 150-szeres. 300 µ-os drótok leképezett rostjainak átlagos vastagsága 0,4-0,6 mm, ami valóságban 3-4 µ-os rostátmérőnek felel meg. Ilyen kis távolságokon belül végbemenő szemcsehatármozgást a készülékkel nem lehet mérni, a rosthatároknál bekövetkező "ugrások" ténye azonban megállapítható.

Korábbi megfigyeléseink szerint újrakristályosodott GK drótok szemcséi elektronoptikailag leképezve gyakran a drót hossztengelyével párhuzamos, rostszerkezetre emlékeztető "sávozottságot" mutatnak [7]. Erre a jelenségre irányítva figyelmünket, azóta közönséges mikroszkóppal is felismertünk némelyik elektronoptikailag sávozottnak talált kristályon belül egy-egy dróttengellyel párhuzamos vonalat. Már 1200-szoros nagyításnál kiderült, hogy a vonalak nem összefüggőek, hanem a 3. ábrán látható "pontsort" alkotnak.



1. ábra. Rosthatárok által korlátozott újrakristályosodási folyamat GK drótnál.

$$8 \cdot 10^{-4} \Delta t = \sum_{i=1}^{n} (t_i - t_{i-1}) G_{ri}$$



2. ábra. Sematikus ábra GK drót sugárirányú növekedési sebességének szemléltetésére. Gz és Gr között mért nagyságrendi különbség az átlagolásnak tulajdonítható. Adalékanyagokat nem tartalmazó "tilszta" W drótok rekrisztallizációja során a rosthatároknál "ugrásokat" nem tapasztaltunk, sávozottságot, illetve tengellyel párhuzamos pontsorokat nem találtunk.

3. ábra. Sávozott GK drótcsiszolatról készült közönséges mikroszkópos felvétel, melyen dróttengellyel párhuzamosan futó pontsorok mutathatók ki. N = 1200 x.

MEIJERING és RIECK szerint [8] nagykristályos drótokban a fémrostokat csőfalszerűen második fázist alkotó adalékrészecskék borítják. A szerzők nem ismerték a részecskék sűrűségét, feltételezték azonban, hogy rekrisztallizációkor akadályozzák a sugárirányú kristálynövekedést és ezáltal a tengelyirányban akadálytalanabb szemcsehatármozgás hoszszú kristályok kialakulásához vezet. WALTER [9] hengerelt volfrámlemezeknél szintén részecskéknek tulajdonított rekrisztallizációt befolyásoló szerepet, míg mások [10] hasonló hatást pórusok jelenlétével magyaráztak. A részecskék vagy pórusok szemcsehatármozgást gátló hatásának mértékére vonatkozóan azonban egyik szerző sem végzett számításokat.

Saját vizsgálatok azt mutatták, hogy GK drótok akadályozott sugárirányú növekedése általában kristályon belüli sávozottsággal jár együtt. Ezért kézenfekvő, hogy az elektronoptikailag észlelhető sávozottság részecskék vagy pórusok jelenlétének megnyilvánulása. Kísérleti módszereinkkel nem dönthető el, hogy a kettő közül melyik okozza G_r nek a rosthatároknál bekövetkező hirtelen változásait. Annyit azonban megállapítottunk, hogy a szemcsehatármozgást gátló hatás (G_r , "ugrásai") a ZENER-féle mechanizmussal leírható, és ily módon értelmezni lehet az adalékmentes "tiszta" W és nagykristályos GK volfrámdrótokban lezajló rekrisztallizációs folyamatok néhány eltérő vonását.

Mivel "tiszta" W-nál sem rostfalak által gátolt kristálynövekedést, sem sávozottságot nem tapasztaltunk, a szemcsehatármozgást befolyásoló részecskéknek (pórusoknak) csak rendezetlen eloszlását tételeztük



o"csöfalat" alkotó részecskék (pórusok)
· rendezetlen eloszlású részecskék (pórusok)

4. ábra. Részecskék (pórusok) elhelyezkedése GK és "tiszta" W drótoknál. GK esetében a rendezetlen eloszláson kívül egy "csőfalszerűen" rendezett eloszlás is feltételezhető. fel. GK-nál a rosthatárok kristálynövekedést akadályozó szerepe feltűnő, és az újrakristályosodott szemcsékben a 3. ábrán látható tengelyirányú pontsorok mutathatók ki. Ennek megfelelően feltételeztük, hogy a rendezetlen eloszláson kívül a részecskék (pórusok) még a rostfalakat csőfalszerűen borító elrendeződésben is jelen vannak (4. ábra), amelyek a metallográfiai csiszolatokon a 3. ábrán látható tengellyel párhuzamos pontsorokként jelentkeznek. Kérdés, hogy a pontok általunk mért sűrűsége mellett mekkora a szemcsehatár mozgását akadályozó hatás és ez vajon a primer rekrisztallizáció, vagy a szemcsenövekedés (lényegesen kisebb) hajtóerejével mérhető-e össze.

Kísérleteink során szembetűnően mutatkozott meg, hogy GK drótok esetén a termilkus emisszióval vizsgálható legalacsonyabb hőmérsékleten (ahol még csak a primer rekrisztallizáció zajlik le) keletkezett szemcsék legtöbbször nem növelik túl a rosthatárokat. Az 5. ábrák egy GK drótminta ugyanazon szakaszáról készült elektronoptikai felvételek,



5. ábra. Elektronoptikai felvételek GK drót 1900 °K-nél kialakult mikrostruktúrájáról (5.a) és a folyamatban lévő szekunder rekrisztallizáció 2400 °K-nél (5.b). N = 150 x.

amelyek az 1900 °K-nél kialakult mikrostruktúrát (5.a), majd 2400 °K-re emelve a hőmérsékletet, a folyamatban lévő szekunder rekrisztallizációt (5.b) mutatják. Az ábrák szerint befejezett primer rekrisztallizáció után a felület még magán viseli a korábbi rostos szerkezet nyomait; a szemcsék méretét a rosthatárok korlátozták. "Tiszta" W drótoknál 1900 °K-re történő hevítéskor a 6. ábrán látható kristályszerkezet alakult ki. A szemcsék átlagos mérete ebben az esetben nem korlátozódik a rostátmérő nagyságrendjére, és a struktúrán nem ismerhetők fel — 5. ábrával ellentétben — a rostos szerkezet nyomai. A kísérletek tehát arra utalnak, hogy a rostfalak szemcsehatármozgást gátló hatása már primer rekrisztallizációnál megnyilvánul. Ennek nyilvánvalóan az a feltétele, hogy a primer rekrisztallizáció hajtóereje és a rostfalakat borító részecskék jelenlétéből származó akadályozó hatás azonos nagyságrendű legyen. Számításaink, amelyeket a sávozott drótokban mérhető pontsűrűség (3. ábra) alapján végeztünk, ezt igazolták.



6. ábra. Elektronoptikai felvétel "tiszta" W drót 1900 °K-nél kialakult szerkezetéről, amely 2600 °K-ig hevítve nem változott. N = 120 x.

ZENER szerint egy-egy (gömb alakú) részecske vagy pórus által kifejtett P_i ellenerő a 7. ábra alapján:

 $P_i = 2\pi a\gamma \sin\theta\cos\theta$



 ábra. Felfelé mozgó szemcsehatár és gömb alakú pórus vagy részecske találkozása következtében fellépő Pi ellenerő. ahol γ a specifikus szemcsehatárenergia [11]. A maximális érték $\Theta = 45^{\circ}$ -nál: $\pi \alpha \gamma$. A felületegységre ható teljes ellenerő:

$$\sum P_i = p^* = n\pi a\gamma \tag{6}$$

ahol n a felületegységre jutó részecskék száma. A rostfelületet borító részecskék sűrűsége tehát meghatározza a rostfalaknál fellépő, és a rekrisztallizáció p hajtóerejével szemben működő p^* "visszatartó" erőt (8. ábra). A részecskék térfogathányadát a rosthatárok környezetében f-fel jelölve

 $n = \frac{3f}{2\pi a^2}$

 $P^* = \frac{3\gamma f}{2a} = \frac{3}{2}\gamma \varrho$

és így (6)

alakban is írható, ahol $\frac{f}{a} = \varrho$ az ún. diszperziós fok, ami a hosszegységre jutó részecskék (pórusok) számát ielenti.

GK drótok mikroszkópikus vizsgálata során $\delta = 10^5$ cm⁻¹ maximális diszperziós fokot mértünk. $\gamma = 1,5 \cdot 10^3$ erg cm⁻² spec. szemcsehatárenergiával számolva a rosthatárok ezen szakaszainál fellépő visszatartó erő:



 ábra. Szemcsehatármozgást gátló hatás keletkezése rostfalaknál. A fellépő p* "visszatartó" erő nagysága a felületegységre jutó pórusok (részecskék) számával arányos.

A primer rekrisztallizáció p hajtóerejének az alakított és újrakristályosodott tartománya diszlokáció-sűrűségének megváltozásával járó energiacsökkenés térfogategységre vonatkoztatott értékét $\begin{bmatrix} erg\\ cm^2 \end{bmatrix}$, illetve a szemcsehatárok felületegységére ható erő nagyságát $\begin{bmatrix} dyn\\ cm^2 \end{bmatrix}$ tekintik [12]. $p = \lambda Gb^2$

ahol λ diszlokációs-sűrűséget, G torzió-modulust, b burgers vektort jelent. OPINSKY [13] szerint 300 μ -ra húzott volfrámdrótok diszlokáció-sűrűsége kb. $2 \cdot 10^{11}$ cm⁻². G = $1, 2 \cdot 10^{12}$ dyn·cm⁻² és b = $2, 7 \cdot 10^{-8}$ cm értékek mellett a primer rekrisztallizáció hajtóereje mindkét drótfaj-tánál:

$$p = 1.8 \cdot 10^8 \quad \frac{\mathrm{dyn}}{\mathrm{cm}^2} \tag{8}$$

(7) és (8) összehasonlításból látható, hogy p^* ugyanolyan nagyságrendű, mint a p hajtóerő, ami lehetővé teszi az 5. és 6. ábrákon látható szerkezetek kialakulásának értelmezését. A p hajtóerő ugyanis mindkét drótfajtánál megegyezik, p^* visszatartó erő azonban csak GK-nál lép fel. Újrakristályosodáskor ennek megfelelően a rostfalaknál fellépő p^* GK drótoknál a mozgó szemcsehatárt megakasztja és így a kristályok mérete a néhány mikronos rostátmérő nagyságrendjére korlátozódik "Tiszta" W-nál p^* szerepe elhanyagolható, a mozgó szemcsehatár nem áll meg a rosthatároknál, ezért a krisztallitok méretét csak a magképződési és növekedési sebesség között kialakuló "verseny" korlátozza (6. ábra). Ezzel magyarázható, hogy a "tiszta" W szemcséi ekviaxiálisak és nagyobbak, mint az ugyanazon hőmérsékleten kialakuló GK kristályok. A két szerkezet közti különbség a szemcsenövekedés során eltérő viselkedést eredményez.

Szemcsenövekedésnél a hajtóerő a szemcsehatárenergiából származik. A szemcsék D átlagos átmérője esetén az 1 cm³-re jutó szemcsehatárenergia és ezzel a p hajtóerő [12]:

$$p = \frac{3\gamma}{D} \tag{9}$$

A "tilszta" W és GK drótok szemcseátmérőire az 5. és 6. ábrák alapján

D (,,tiszta" W) > $10 \cdot D/GK/$

becslést alkalmazva, (9)-ből

10
$$p$$
 (,,tiszta" W) $\leq p/GK/$ (10)

adódik. A szemcsenövekedés hajtóereje tehát GK drótoknál legalább

24

egy nagyságrenddel nagyobb mint a "tiszta" W-nál. Ebből következik, hogy ez utóbbinál lassabban, illetve magasabb hőmérsékleten következhet be szemcsenövekedés, mint GK esetében. Megfigyeléseink szerint GK-nál a folyamat (szekunder rekrisztallizáció formájában) 2300–2400 °K felett a MEIJERING—RIECK modellnek megfelelően zajlott le (5/b ábra), ezzel szemben a 6. ábrán látható "tiszta" W szemcseszerkezete még 2600 °K-ig (a berendezéssel vizsgálható legmagasabb hőmérsékletig) hevítve sem változott.

A GK drótokra kilszámított $p^* = 2,3 \cdot 10^8$ dyn/cm² a legnagyobb részecskesűrűségű rostfalszakaszokra vonatkozik, amelyeknél a szemcsehatármozgás teljesen megakad, mivel p* egyensúlyt tud tartani a $p = 1.8 \cdot 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ hajtóerővel. (Természetesen a ténylegesen fellépő p* visszatartó erő legfeljebb akkora lehet mint a hajtóerő, még akkor is, ha a részecskék sűrűsége alapján számolt p* nagyobbnak adódik p-nél). A valóságban a rostfalak jelentős részénél nem mutatható ki olyan nagy részecskesűrűség ami $p = p^*$ -t eredményez. Ennek megfelelően a szemcsehatár mozgása nem szűnik meg teljesen, csak lelassul, mivel a sebességgel arányos hajtóerő lokálisan (p-p*)-ra csökken. Ennek hatásaha p* nem túlságosan kicsi — szintén, a kísérleteinknél megfigyelt akadályozott sugárirányú növekedés. A Gz és Gr között GK drótoknál mért nagyságrendi eltérés tehát végsősoron csak a fostfalakon csőfalszerűen elrendeződött részecskék (pórusok) jelenlétének tulajdonítható és a szemcsehatármozgás sebessége rostátmérőnél kisebb szakaszokon független az iránytól. "Tiszta" W drótoknál, ahol sávozottságot (csőfalakat) nem találtunk, ezért Gz és G, megegyezik.

A (10) összefüggésből levont következtetésünket DAVIS különböző típusú volfrámdrótok szakítószilárdságára vonatkozó mérései [14] alátámasztják. Ezek szerint az adalékok nélkül készült drótok (2400 °K-ig mért) hőmérséklet — szakítószilárdság görbéin a szekunder rekrisztallizációra utaló lépcső majdnem teljesen hiányzik (ellentétben az adalékos drótokkal). SWALIN [15] adalékok nélkül készült volfrámdrótoknál igen magas, 2800 °K körüli hőmérsékleten szemcsenövekedést figyelt meg, amit szintén a (10) összefüggés következményeként magyarázhatunk.

A volfrám-rekrisztallizációnak egyedül a ZENER-mechanizmus alapján történő tárgyalása nyilvánvalóan leegyszerűsíti a valóságot, így csak részben magyarázhatja az adalékmentes és GK drótok tulajdonságai között megnyilvánuló különbségeket. Kizárólag "részecskemechanizmus" alapján érthetetlen pl., hogy lágyító hőkezelés hatására miért kezdődik az újrakristályosodási folyamat alacsonyabb vagy magasabb hőmérsékleteken az adalékok kémiai természetétől függően. A tapasztalatok arra utalnak, hogy az adalékanyagoknak részecskék formájában kifejtett mechanikus szerepén kívül atomos hatást is kell tulajdonítani a volfrám újrakristályosodásánál [1].

Összefoglalás

Emissziós míkroszkópos vizsgálatok azt mutatták, hogy a K. Si. Al adalékú GK drótok rekrisztallizációja során kialakuló szemcsék növekedését a rosthatárok akadályozzák. A kristályok 150-szeres nagyítású elektronoptikai képein jelentkező dróttegellyel párhuzamos vonalakból álló "sávozottság" olykor közönséges mikroszkóppal is kimutatható. 1200-szoros nagyításnál már felismerhető, hogy a vonalak nem összefüggőek, hanem pontsort alkotnak. Az adalékok nélkül készült "tiszta" W drótoknál sávozottság nem mutatkozik, a kristályok sugárirányú növekedése akadálytalannak látszik.

A GK drótok rosthatárainál észlelt szemcsehatármozgást gátló hatás ZENER-mechanizmus alapján számolt értéke a primer rekrisztallizációs hajtóerejével hasonlítható össze. A szemcsenövekedési hajtóerők összehasonlításából következik, hogy a GK drótok alacsonyabb hőmérsékleten érnek el stabil kristályszerkezetet mint a "tiszta" W drótok, amelyeknél a szemcsenövekedés igen magas hőmérsékletekig elhúzódó folvamat.

Irodalom

- [1] Millner T.: MTA Műsz. Tud. Oszt. Közl. 34, 55 (1964).
- [2] Robinson C. S.: J. Appl. Phys. 13, 647 (1942).
- [3] Millner T., Prohászka J., Horváth A.: Acta Techn. Hung. 17, 289 (1957).
 [4] Prohászka J., Horváth A., Millner T.: Festkörperphysik Akad. Verl. Berlin 60 (1961). (1961).
 [5] Horacsek O., Millner T.: Acta Technica 62, 253 (1968).
 [6] Burke J. E., Turnbull D.: Progress in Metal Physics 3, 220 (1952).
 [7] Horacsek O., Millner T.: Z. Metallkunde 58, 345 (1967).
 [8] Meijering J. L., Rieck G. D.: Philips' Technische Rundschau 19, 113 (1957).
 [9] Walter J. L.: Trans. AIME 239, 272 (1967).
 [10] Das G., Radcliffe S. V.: Trans. AIME 242, 2191 (1968).
 [11] Zener C. (Smith C. S. cikkében): Trans. AIME 175, 15 (1948).
 [12] Lücke K., Rixen R.: Z. Metallkunde 59, 321 (1968).
 [13] Opinsky A., Orehotsky J. L., Hoffman C. W.: J. Appl. Phys. 33 (1962).
 [14] Davis: Metallurgia 177 (1958).
 [15] Swalin R. A., Geisler A. H.: J. Inst. Metals 85, 129 (1957-58).

VAS SPEKTROFOTOMETRIÁS MEGHATÁROZÁSA VOLFRÁMBAN

BUXBAUM PIROSKA

A vas spektrofotometriás meghatározására számos érzékeny módszert dolgoztak ki. Ezen módszerek, kézikönyvekben összefoglalva megtalálhatók a pontosság, az érzékenység és a zavaró ionok megjelöléséwel [1, 2]. Az eljárások közül a vas fém volfrámban való fotometriás meghatározására a következő módszereket alkalmazták:

- Fe(II)-dimetilglioxim komplex fényelnyelését mérték 20–160 ppm koncentráció tartományban. A volfrámot előzetesen volfrámsav alakjában választották le [3].
- 2. A Fe(II)-bathofenantrolin komplexet a volfrámtól való előzetes elválasztás nélkül kloroformba extrahálták, és az oldat fényelnyelését 533 nm-es hullámhosszon mérték. A felhasznált reagenseket előzetesen megtilsztították a vasnyomoktól. A szerzők által megadott koncentráció tartomány $5 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3} 0_0$ (5-30 ppm) vas [4].
- 3. A Fe(II)-bathofenantrolin komplexet n-amilalkoholba extrahálták, és a fényabszorpciót 536 nm-es hullámhosszon mérték 10^{-3} -125 $\cdot 10^{-3}$ % (10-1250 ppm) vas esetén [5].
- 4. A Fe(II)-1,10-fenantrolin színreakcióval határozták meg a vasat fém volfrámban és volfrám ötvözetekben. A szerzők által megadott legkisebb vasmennyiség 10 ppm [6].

Kismennyiségű fémek dúsítására és elválasztására általában előnyösen alkalmazhatók az extrakciós módszerek. Volfrámtól való elválasztás esetén az α -oxikarbonsavak jelenléte lehetővé teszi a savas közegből történő extrakciót is [4].

Irodalmi adatok alapján [8] az α -oxikarbonsavak, így a borkősav is komplexet képez a volframáttal. A borkősav — volframát arány változtatásával befolyásolható, csökkenő pH-érték esetén, az erősen komplexképző polivolfrámsavak képződése. 4:1 borkősav — volramát aránynál a pH-t csökkentve, a hexavolframát-képződés elmarad és még pH = 1,6 értéknél sem mutattak ki dodekavolframát-nyomokat. Borkősav távollétében a hexavolframát már pH = 6-tól képződik és a dodekavolframát képződése pH = 5-3 körül megindul. A pH-értéket csökkentve a volf-ramát-oxikarbonsav komplex szétbomlik, dodekavolframát képződik, a pH-értéket növelve a komplex szintén szétbomlik és monovolframátionok keletkeznek.

A kísérletek során extrakciós elválasztást és spektrofotometriás meghatározási módszert alkalmaztam, majd az eredmények alapján elemzési eljárást dolgoztam ki, kismennyiségű vas meghatározására volfrámban. A mérésekhez BECKMAN DU spektrofotométert használtam.

A vas extrakciós elválasztása

Volfrámban előzetes elválasztás nélkül nem határozható meg a vas a 2-2'-dipiridil-Fe(II) színreakció alkalmazásával a szokásos eljárást követve [9], mert savas közegben a vas redukálására használt szulfit hatására a volfrámsav is kiredukálódik.

Feltételeztem, hogy az előzetes elválasztásra megfelelő lesz a nátrium-dietil-ditiokarbamát (továbbiakban: NaDDTC) komplexképzővel történő extrakciós elválasztása, minthogy tallium — volfrám elválasztására már eredményesen alkalmaztuk [7]. Irodalmi adatok szerint a Fe[DDTC]₃ komplex is igen széles pH-tartományban (pH = 4–9,8) extrahálható szerves oldószerekkel, így szén-tetrakloriddal és kloroformmal is [10]. A Fe[DDTC]₃ komplex közvetlenül nem fotometrálható, mert pH = 8,0 alatt a szabad dietil-ditiokarbaminsav is a szerves fázisba kerül és zavarja a meghatározást. Ahhoz, hogy a tallium meghatározásakor kidolgozott kísérleti módszert jelen esetben is alkalmazhassuk az extrakciós elválasztást jó hatásfokkal kell megvalósítani.

Az adott kísérleti körülmények között az extrakciós görbét minden esetben fel kell venni. A volframát-oxikarbonsav komplex pH-függése ismere'tes, a rendszer azonban meglehetősen bonyolult, ezér't a kísérle'ti körülmények csekély változtatása esetén sem lehet előre megmondani az extrakció pH-függését.

Kísérleti körülmények:

Vaskoncentráció : $7 \cdot 10^{-5}$ M

NaDDTC-koncentráció : $5 \cdot 10^{-3}$ M

Borkősav-koncentráció : 3·10⁻¹ M

Volframát-koncentráció : 10⁻¹ M (borkősav-volframát arány 3:1). A pH beállítását NaOH oldattal végeztem és értékét az extrakció után mértem. Az extrakciót a vizes oldattal azonos térfogatú kloroformmal végeztem. Az extrakció ideje két perc volt.

28



1. ábra. Fe(DDTC)3 extrakció pH-függése W távollétében.

Az 1. ábrán látható a Fe[DDTC]₃ komplex extrakciójának pH-függése volfrám távollétében, a 2. ábrán $1:5 \cdot 10^3$ Fe:W arány esetén. Volframát jelenlétében az extrakciós görbén minimum figyelhető meg. Az extrakció idejét növelve a görbe lefutása változatlan marad, így a minimum úgynevezett "egyensúlyi minimumnak" tekin'thető, amely mellékreakció következménye [11]. A 2. ábrán látható, hogy volframát jelenlétében a Fe[DDTC]₃ extrakciójára analitikai szempontból alkalmas a 7,4-7,9 pH-értékek közötti tartomány. Ez azonban igen szűk, így pontos beállítást igényel.

A vas meghatározása

A vas meghatározására a ditiokarbamát komplex elroncsolása és a vas redukálása után a 2-2' dipiridil-Fe(II) színreakciót alkalmaztam [9]. A vas koncentrációját $0,1-1,0 \mu g/ml$ között változtattam.

Az egyéb esetlegesen jelenlévő fémek közül jelentős lehet a réz zavaró hatása, amely ditiokarbamáttal extrahálódik és a 2-2'-dipiridiles reakciót is zavarja. Hatása kálium-cianiddal küszöbölhető ki a spektrofotometriás mérés során.

A módszer előnye, hogy a vasveszteséggel járó hosszadalmas savas lecsapás helyett extrakciós elválasztást alkalmaz. A vizsgált koncentráció tartományban nem szükséges a reagensek előzetes tisztítása sem. A módszer minimálisan 10 ppm vas meghatározására alkalmas.



2. ábra. $Fe(DDTC)_3$ extrakció pH-függése $1:5\cdot 10^3 = Fe:W$ arány esetén.

Az eljárás leírása

Reagensek:

30%-os borkősav oldat 20%-os nátrium-hidroxid oldat 1,0%-os nátrium-dietil-ditiokarbamát oldat kloroform cc. kénsav 30%-os hidrogén-peroxíd telített kénessav oldat 0,4%-os 2-2'-dipiridil alkoholos oldat 20%-os ammónium-acetát oldat 0,5 M-os nátrium-volframát oldat 100 µg/ml-es Fe(III)-oldat

Valamennyi felhasznált reagens p.a. tisztaságú volt, előzetes tisztítást nem alkalmaztam.

Feltárás: A fém volfrámot levegőn izzítva oxidáljuk. Az oxidból annyit mérünk be, hogy a vas mennyisége $10-100 \ \mu g$ között legyen. Platina tégelyben NaHCO₃-mal feltárjuk és $10-75 \ ml$ vízzel kilúgozzuk.

A vas elválasztása: A lúgos nátrium-volframát oldathoz 4 ml borkősav oldatot adunk és az oldat pH-értékét 7,4–7,9 közé állítjuk NaOHval. 25 ml-es mérőlombikba bemérünk 2,0 ml NaDDTC oldatot, majd ehhez töltjük a volframát oldatot, összerázzuk, végül jelig töltjük. A mérőlombik tartalmát rázótölcsérbe visszük és 25 ml kloroformmal két percig erőteljesen rázzuk. A fázisok szétválasztása után a kloroformos fázist 150 ml-es ERLENMEYER-lombikba engedjük, a vizes fázis pHértékét ellenőrizzük.

A kloroformot vízfürdőn elűzzük, a komplexet 1,0 ml kénsavval és 20 ml hidrogén-peroxiddal elroncsoljuk, majd kénsavfüstig bepároljuk.

A színreakció kialakítása és a fényabszorpció mérése: A lombik tartalmát 30 ml desztillált vízzel hígítjuk és 3 ml telített kénessavat adva az oldathoz, két percig forraljuk a vas redukálása céljából. Lehűlés után 1,0 ml 2-2'-dipiridil oldatot mérünk hozzá, végül 20 ml ammóniumacetát oldattal elegyítjük. Egy óra múlva 100 ml-es térfogatra töltjük és 520 nm-es hullámhosszon 2,0 cm-es küvettában vakpróbával szemben fotometráljuk.

A vas mennyiségét kalibrációs görbe segítségével állapítjuk meg. A kalibrációs görbe felvétele: 0,5 g fém volfrámnak megfelelő nátriumvolframát oldathoz egyenként 10–100 μ g Fe(III)-t tartalmazó oldatot adunk, majd a fentiekkel azonos módon járunk el.

A vegyszervakpróba minden esetben tartalmazza a módszerben alkalmazott összes lépést.

Összefoglalás

Vizsgáltam a Fe(III)-dietil-ditiokarbamát komplex extrakcióját $3 \cdot 10^{-1}$ M-os borkősavas közegből volfrám távollétében és $1:5 \cdot 10^3 =$ = Fe : W arány esetén.

Extrakciós elválasztást és spektrofotometrilás módszert dolgoztam ki 10-200 ppm vas meghatározására fém volfrámban.

A meghatározás hibája 100 μ g vas esetén: \pm 5,0%.

Irodalom

- [1] Sandell E. B.: Colorimetric Determination of Metals. New York, Interscience (1959).
- [2] Koch O. G., Koch-Dedic G. A.: Handbuch der Spurenanalysen. Springer-Verlag (1964).
- [3] Millner T. és Neugebauer J.: Magyar Kémiai Folyóirat 57. (1951).
 [4] Crawley R. H. A. and Aspinal M. L.: Analyt. chim. Acta 13, 373. (1955).
- [5] Penner E. M. and Inman W. R.: Talanta 9, 1027—36 (1962).
 [6] Norwitz G. and Gordon H.: Anal. Chem. 37 (3), 417—19 (1965).
 [7] Buxbaum P. és Vadasdi K.: MÜFI Közlemények (1969).
- [8] Szarvas P. und Kukri É. Cs.: Über die Kompetitiven Gleichgewichte der Isopolywolframsäuren und des Komplexsystem Wolframat-Oxicarbonsäure. Symposium on Coordination Chemistry Tihany (1964).
- [9] Schulek E. és Floderer I.: Magyar Gyógyszerésztud. Társ. Ért. 2. (1933).
- [10] Bode H.: Z. anal. Chem. 144, 165 (1955).
- [11] Zolotov J. A.: Belsőkomplex vegyületek extrakciója. "Nauka" Moszkva (1938).

GALLIUM AKTIVÁCIÓS ANALITIKAI MEGHATÁROZÁSA VOLFRÁMBAN

SALAMON ANDRÁS

A híradástechnikában használt volfrám fém számos kedvező tulajdonságát tudatosan megválasztott adalékanyagokkal idézik elő. A hagyományos adalékanyagok mellett az utóbbi időben — éppen a Műszaki Fizikai Kutató Intézetben végzett kutatómunka eredményeként — fontos szerepet kapott a gallium, amely az alumíniumot helyetesítve a termék minőségét jelentősen megjavította. A végtermékben, melyben a gallium-hatás igen hangsúlyozottan jelentkezik, a gallium-koncentráció alacsony, meghatározására különlegesen érzékeny analitikai eljárások szükségesek.

A gallium mérésére volfrámban 10^{-6} g tartomány fölött fotometriás módszerek ismertek [1, 2]. Az ennél érzékenyebb hagyományos analitikai módszerek több nehézségbe ütköznek, viszonylag nagymennyiségű mintát igényelnek, a mintában található más szennyezések erősen befolyásolják a mérés pontosságát stb.

A gallium és volfrám nukleáris tulajdonságai, a roncsolásmentes analizis lehetőségei

Aktivációs analitikai szempontból a gallium a közepes érzékenységgel meghatározható elemek közé tartozik, a kimutatási határ 10^{-9} — 10^{-10} g, nehézséget okoz viszont a volfrám matrix anyag, amely a legjobban aktiválódó elemek közé tartozik, ezért szennyezéseinek meghatározása igen nehéz.

A neutronok hatására lejátszódó reakciókat, valamint a fontosabb nukleáris paramétereket az I. táblázatban foglaltuk össze [3, 4].

A Ga meghatározásához a ⁷²Ga izotóp a legalkalmasabb, nagy hatáskeresztmetszetű, 14 órás felezési ideje lehetővé teszi a minta kémiai feldolgozását, mérése gamma-spektrometriás úton lehetséges. Jellemző gamma-energiái:

0,63 MeV (21,4%); 0,84 MeV (96,7%); 2,20 MeV (39,4%); 2,49 — 2,51 MeV (29,2%).

I. táblázat

Elem Termé	- Termilaus no	A kalat		A neutron	Reaktor gvorsneut-
termé- szetes izotóp- ja tétel	utronokkal keletkezett izotóp	kezett izotóp felezési ideje	Sugár– zás módja	befogási hatáske- reszt- metszet barn-ban	ronjaival keletkezett reakciók, és hatás- keresztmetszetük barn-ban
69 _{Ga} 60,4	(n, ₇) ⁷⁰ Ga	21 perc	β- γ1 %	1,9	$(n, p)^{69m, 69Zn}$ 2, 3.10 ⁻³ $(n, \alpha)^{66}Cu$ 1, 5.10 ⁻³ $(n, 2n)^{68}Ga$ 2, 1.10 ⁻⁴
⁷¹ Ga 39,6	(n, ₇) ⁷² Ga	14,1 óra	β — γ 96,7%	5,0	$(n, p)^{71}$ Zn 1,6.10 ⁻⁴ $(n, \alpha)^{68}$ Cu 3,8 . 10 ⁻⁵ $(n, 2n)^{70}$ Ga 7,6.10 ⁻⁴
¹⁸⁰ W 0,14	(n, ¹⁸⁰ m, ¹⁸¹ W	130 nap	E.bef. γ0,1%	20	$(n,p)^{180}$ Ta 9.10^{-5} $(n,a)^{177}$ Hf 6.10^{-6} $(n,2n)^{179}$ W $2,7.10^{-3}$
¹⁸² W 26,41	(n,7) ^{183m} W	5,5 mp	Ÿ	0,5	$(n, p)^{182}$ Ta 2.10 ⁻⁵ $(n, \alpha)^{179}$ Hf 1.10 ⁻⁷ $(n, 2n)^{182}$ W 5,5.10 ⁻³
¹⁸³ W 14,40	(n, ₇) ¹⁸⁴ W	St	and a su Is the bas	elaoq el	$(n,p)^{183}$ Ta 8.10^{-6} $(n, \alpha)^{179}$ Hf 1.10^{-7} $(n, 2n)^{182}$ W $1, 9.10^{-2}$
¹⁸⁴ W 30,64	(n, ¹⁸⁵ m, ¹⁸⁵ W	1,62 mp 75,8 nap	β- γ0,02%	2,1	$(n,p)^{184}$ Ta 3.10^{-6} $(n, \alpha)^{181}$ Hf 10^{-7} $(n, 2n)^{183}$ W 7,5.10 ⁻³
¹⁸⁶ w 28,41	(n, ₇) ¹⁸⁷ W	24 óra	β γ31%	40	$(n, p)^{186}$ Ta 8.10^{-7} $(n, a)^{183}$ Hf 10^{-7} $(n, 2n)^{185}$ W $1, 2.10^{-2}$

A volfrám zavaró hatását főleg a ¹⁸⁷W izotóp adja, melynek gammaenergiáli:

0,072 MeV $(10,2^{0}/_{0})$; 0,134 MeV $(9,5^{0}/_{0})$; 0,48 MeV $(23,0^{0}/_{0})$; 0,687 MeV $(31,4^{0}/_{0})$; 0,775 $(5^{0}/_{0})$; 0,866 $(0,8^{0}/_{0})$

Bár a volfrám energiacsúcsai túlnyomórészt alacsonyabb energiatartományba esnek, mint a gallium jellemző csúcsai, a roncsolásmentes akti-


vációs analizis érzékenysége mégis kicsi, mert a volfrámból érkező nagy sugárintenzitás a detektorban a szuperponálódás révén a nagyobb energiaértékeken is megemeli a hátteret. Optimális méretezésű ólom abszorbens alkalmazásával is csak $10^{-4} - 10^{-5}$ g Ga/g W a mérés érzékenysége.

Az a tény, hogy a két izotóp felezési ideje azonos nagyságrendű és a volfrám felezési ideje hosszabb, nem ad lehetőséget a besugárzási és hűtési idők megfelelő megválasztásával az érzékenység növelésére.

A roncsolásmentes analizis érzékenységének fokozására legegyszerűbb módszer lenne a volfrámtokos, vagy volfrámmal bélelt besugárzó helyen történő besugárzás.

Mint az az 1. ábrából [5] látható, a volfrám rezonancianeutronbefogási értékei eltérnek a gallium rezonancianeutron-abszorbciójától és várhatóan a volfrámburok az atomreaktor neutronspektrumának éppen azt a részét szűrné ki, mely a volfrámot aktiválja. Mechanikai nehézségek miatt ezt a módszert még nem volt módunkban kipróbálni. A kadmium- és bórtokos besugárzások, amelyek a neutronspektrum elejét szűrik meg, a volfrám aktivitását még egy nagyságrenddel sem csökkentik.

A gallium besugárzás utáni kémiai elválasztása

Kiskoncentrációjú gallium volfrámban történő meghatározására az aktiválás után kémiai elválasztást kell alkalmazni. A kémiai elválasztást távmanipulátoros sugárvédő kamrában célszerű elvégezni, mivel 1 g volfrám 12 órai besugárzás után kb. 20 Ci aktivitású lesz.

A "melegkamrás" kémiai munkák nehézségei ismertek, ezért igyekeztünk lehetőleg egyszerű és kevéssé munkaigényes eljárást kidolgozni.

Az aktivációs analitikában gyakran használt csapadékos, ioncserés, folyadék–extrakciós elválasztások közül mi az utóbbit találtuk megfelelőnek.

Az atomreaktorból kikerülő mintát kibontottuk, oldottuk, majd egylépésben extraháltuk. Az extraktum további tisztítása már a távmanipulátoros kamrán kívül történt.

A 2. ábrán a távkezelhető extraháló készülék rajza látható.

A folyadékextrakcióhoz több reagenst is kipróbáltunk, és az adott körülmények között a kupferront találtuk legalkalmasabbnak. A kupferron gallium fémkomplexe kloroformban jól extrahálható és a gallium kitermelés viszonylag széles pH intervallumban közel 100%-os. A kupferronos oldat kevés volfrámot visz magával. A különböző kelátképző komplexekkel melegkamrában végzett extrakciók hatásfokát a II. táblá-

36





zatban foglaltuk össze. A komplexképzők nagy (50-szeres) feleslegben voltak a galliumhordozó mennyiségéhez képest.

A táblázat adatait a melegkamrából kikerült szerves fázis aktivitás mérése alapján számoltuk. Az irodalmi adatoktól [6, 7] való nagy eltérésük magyarázható a nem optimális kísérleti körülményekkel, valamint azzal, hogy a szerves fázis nemcsak komplexben, hanem adszorptive is megköthetett volfrámot. Természetesen a szerves fázis desztillált vízzel vagy megfelelő pH-jú oldattal történő mosása a szerves fázisban megkötött volfrám mennyiségét erősen csökkentheti.

Az eljárás ismertetése

0,5—1,0 g volfrám mintát kb. 1 cm³ űrtartalmú csiszoltdugós kvarcampullában a VVRSZ atomreaktor aktív zónájában, ahol a termikus neutronfluxus $3\cdot 10^{13}$ n/cm² s volt, 12 óráig sugároztattunk be. A mintát

II. táblázat

Reagens	Használt pH	Kiterme- lés galliumra	Szerves fá- zisban a volfrám mennyisége	Megjegyzés
Oxin [8-hidroxy- chinolin]	8,5-9,5	98%	0,05%	Sok a szerves fázisban a volfrám mennyisége
PAN [1/2 piridil- azo/2 naphtol]	4,4-4,8	1-25%	0,001%	Rendkivül pH érzékeny, nehezen reprodukálható eljárás
Kupferron	8,5-9,5	95%	10-4%	Jól reprodukálható, igen kevés a zavaró volfrám
Dithizon	5,4	nyom	0,1%	Alkalmatlan az adott kö- rülmények között
Acetilaceton	8,2	3%	1%	Alkalmatlan az adott kö- rülmények között

kb. 5 órai hűlés után távmanipulátoros sugárvédő kamrában a kvarctokból kibontottuk és 30 ml 30%-os H2O2-ben enyhe forralás mellett oldottuk. Oldás után a lehűtött oldathoz több részletben 4 ml cc. NH4OH-t adtunk, majd 10 ml SÖRENSEN-puffer oldattal (pH = 9,71) az oldat pH-ját pH \sim 9 állítottuk be. A puffer oldat tartalmazta a 100 µg Gahordozót is. Az oldatot a már ismertetett távkezelhető extraktorba öntöttük, majd kívülről a gallium-hordozóra számított 50-szeres feleslegű kupferron desztillált vizes oldatát és 20 ml CHCl3-t adtunk. 5 percig intenzíven kevertettük, majd 2 perc ülepítés után a szerves fázist leengedtük egy csiszoltdugós edénybe, melyet a melegkamrából kihozva, "B" szintű laboratóriumban 2:1 arányú desztillált víz: kloroform oldattal háromszorosára feltöltöttük, elválasztó tölcsérben egy perces rázás után elválasztottuk. Az így kimosott kloroformos oldatot mérőedénybe öntöttük és 12 cm³ aktív térfogatú (Nuclear Enterprises gyártmányú) Ge (Li) detektoron NTA típusú 512 csatornás amplitudó analizátor segítségével gamma-spektrumát mértük. A minta mérési ideje 100-5000 s között változott, az aktivitástól függően.

A gamma-spektrum kiértékelése COVELL [8] módszerrel történt. Standardként azonos körülmények között besugárzott, beszárított gallium oldatot használtunk, amellyel az elválasztási folyamatot inaktív volfrám mellett a mintával analóg módon végeztük.

Diszkusszió

Felmerült a kérdés, hogy a volfrám hidrogén-peroxidos oldásánál a gallium milyen alakban oldódik? Makromennyiségű gallium ugyanis nem oldható tiszta hidrogén-peroxidban. Kísérleteinkben a problémára nem kaptunk választ, de az a tény, hogy a gallium nagy része extrahálható, azt mutatja, hogy ha a hidrogén-peroxidos oldás után nem is, de a puffer és NH_4OH oldat, valamint a hordozó (savas oldat) hozzáadása után a gallium olyan formában van jelen, melyből fémkelátja könnyen képződik.

A volfrámot HF — NHO₃ hígított savkeverékben is gyorsan fel lehet oldani és ebben az esetben a fenti kérdés nem kíván feleletet, de ezt a fajta oldást a pH beállítás nehézségei, valamint különleges edényszükséglete miatt nem alkalmaztuk.

A kupferronos extrakcióval a pH = 8—10 tartományban a gallium mellett [6] az Al, Be, Bi, Co, Cu, Fe, La, Min, Ni, Pb, Sb (III.), Sc, Th, Tl, Y és Zn szennyezők, valamint kevés Ag, Cd és In is szerves fázisba mennek.

A kémiai elválasztás körülményeit, valamint a besugárzási és hűlési időt figyelembe véve, a kupferronnal extrahálódó szenyezők közül csak Cu, Zn, In, La és kevés Mn és Ni jelentkezésével számolhatunk a gamma-spektrometriás mérés folyamán.

Amennyiben ezen szennyezések mennyisége a gallium-nyomok nagyságrendjénél nem sokkal több, a mérés kiértékelését nem zavarják, sőt a gamma-spektrometria lehetővé teszi külön-külön mérésüket. Konkrét minták esetében kevés rézen kívül nem találtunk más szennyezőt.

A gamma-spektrum felvételéhez használt Ge (Li) félvezető detektor felbontása 3,5 keV volt. Az ilyen jó felbontású detektorok előnye a mérésnél akkor mutatkozik, mikor az elválasztás nem volt teljesen sikeres, a volfrám egy részét nem lehetett eltávolítani. Erre példa a W/a/1 jelzésű mintának 3. ábrán látható spektruma.

A 4. ábrán a W/b/2 jelzésű mintánál a volfrám nyomok elhanyagolhatók. Az ilyen radiokémiai tisztaságú minták mérését érdemes $3 \times 3^{\prime\prime}$ NaJ(Tl) kristályon végezni, ezzel a mérés érzékenysége kb. másfél nagyságrenddel növelhető. A szcintillációs kristály 8^{0}_{0} -os felbontóképessége mellett sok volfrám erősen meghamisíthatja a gallium mennyiségi ki-értékelését.

Egy analízis időigénye egy teljes munkanap. Az extraháló készülék tisztítása nehéz, ezért ugyanabban a berendezésben csak az adszorbeált aktivitás nagy részének lebomlása után érdemes újból mintát feldol-



3. ábra. A W/a/1 jelzésű minta gamma-spektruma.



4. ábra. A W/b/2 jelzésű minta gamma-spektruma.

gozni, így 2 minta között ajánlatos egy hetet várni. Az analizisek számának növeléséhez több extraktort kell párhuzamosan alkalmazni.

Az ismertetett kémiai elválasztással a gallium-meghatározás határa volfrámban $2 \cdot 10^{-9}$ g Ga. 2 g-os volfrám mintát feltételezve súly p.p.b. vagyis 10^{-9} g Ga/gW a módszer érzékenysége.

A reprodukálhatóság és pontosság erősen függ az analizist végző személy jártasságától. Kellő gyakorlat után a meghatározás pontossága \pm 30% és a reprodukálhatóság jó.

Mérési eredmények

Az 1969-es év februárjától végeztünk a fenti módszerrel rutinvizsgálatokat, így kevés adat áll rendelkezésünkre. A III. táblázatban a Műszaki Fizikai Kutató Intézetből kapott volfrámrudak gallium tartalmát ismertetjük.

III. táblázat

Volfrám minta jelzése	Bemérés (g)	Talált Ga mennyiség g Ga/g W-ban
W/a/1 minta széle	0,5293	6.10 ⁻⁶
W/a/1 minta közepe	0,5312	11.10 ⁻⁶
W/b/2 minta közepe	0,5208	12.10 ⁻⁶
W/b/5 minta	0,9244	7.10^{-8}

Összefoglalás

Aktivációs analitikai eljárást dolgoztunk ki kismennyiségű gallium meghatározására volfrámban. Az atomreaktorban besugárzott mintát távmanipulátoros sugárvédő kamrában feloldás, majd pH-beállítás után kupferron oldattal extraháltuk. A szerves fázist tisztítottuk és Ge(Li) félvezető detektoron, illetve NaJ (Tl) szcintillációs kristályon gammaspektrumát felvéve mértük.

Az analizis érzékenysége 2 g mintát tekintve 10^{-9} g Ga/gW, pontossága $\pm~30^{0}\!\!/_{0}$ volt.

Irodalom

- [1] Vadasdi K.: Chemia Analitizna (Varsó). Megjelenés alatt.
- [2] Vadasdi K.: Anal. Chim. Acta. Megjelenés alatt.
 [3] Lengyel T., Jász A.: Izotóplaboratóriumi zsebkönyv. Műszaki kiadó, 1966.
- [4] Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co. 45th Edition, 1964-65.
- [5] Hughes D. J., Schwartz R. B.: Neutron Cross Sections, Atomic Energy Comission, USA, 1958 July 1.
- [6] Stary J.: The Solvent Extraction of Metal Chelates, Pergamon Press, 1964.
- [7] Morrison G. H., Freiser H.: Solvent Extraction in Analytical Chemistry, J. Wiley and Sons, London, 1957.
- [8] Covell D. F.: Anal. Chem. 31, 1785-90 (1959).

IZOPOLIVOLFRAMÁTOK KATALITIKUS REDUKCIÓJA

VADASDI KÁROLY

A szerves kémiai gyakorlatban SABATIER és SENDERERS (1897) alkalmazta először a katalitikus hidrogénezést. Ez, a szerves preparatív célokra gyakran használt módszer a szervetlen kémiában nem terjedt el.

Molibdátok, volframátok redukciós termékeinek vizsgálatánál sokszor probléma a redukáló ágensek kiválasztása. Számos organikus és anorganikus redukálószert használtak: cink, cink-analgám, sztanno-klorid, hidrazin, hidroxil-amin, hangyasav, elektrolitikus redukció stb.

Ezeknél az eljárásoknál bizonyos esetekben alkalmasabb lehet a katalitikus hidrogénezés, mivel;

- a) a redukálandó anyagokat tartalmazó rendszerbe nem viszünk be idegen ionokat.
- b) az indifferens katalizátor a rendszerből könnyen eltávolítható, s ezután a redukció mértéke meghatározható.

Amennyiben a redukció egy meghatározott állapotig kvantitatíve végbemegy, úgy — különböző mértékben redukálható komponensekből álló rendszer esetén — alkalmas lehet lassan beálló egyensúlyok tanulmányozására.

Jelen dolgozatban megsavanyított nátrium-volframát oldatokon végzett hidrogénezési kísérleteimről kívánok beszámolni.

Mint ismeretes, alkáli-volframátok oldatainak megsavanyításakor, a hidrogénion-koncentrációtól függően különböző aggregátumok képződnek. A reakciót JANDER és munkatársai úttörő vizsgálatai után SOUCHAY, SASAKI, KEPERT és mások tanulmányozták. A részleteket illetően KEPERT idevonatkozó dolgozatára hivatkozunk, amelyben összefoglalja az 1962-ig végzett munkákat [1]. Az eddigi vizsgálatok az alábbi főbb* egyensúlyokat derítették fel megsavanyított nátrium-volframát oldatokban.

^{*} Az itt említett aggregátumokon kívül még igen sok másfajta iont is leírtak, de ezek többnyire régi, később meg nem erősített vagy egymásnak ellentmondó eredmények.

$$WO_{4}^{2-} + H^{+} \longrightarrow HWO_{4}^{-}$$

$$6HWO_{4}^{-} + H^{+} \longrightarrow HW_{6}O_{21}^{5-} + 3H_{2}O \qquad P^{**} = 1,167$$

$$2HW_{6}O_{21}^{5-} \longrightarrow W^{12}O_{41}^{10-} + H_{2}O$$

$$2HW_{6}O_{21}^{5-} + 4H^{+} \longrightarrow H_{2}W_{12}O_{40}^{6-} + 2H_{2}O \qquad P = 1,500$$

$$H_{2}W_{12}O_{40}^{6-} + 2H_{2}O \implies 2H_{3}W_{6}O_{21}^{3-}$$

További savanyítás hatására (P = 1,8—2,0) volfrámsav csapadék válik ki. (Itt említjük meg, hogy a WO_2^{4-} -ot, monovolframátnak, a $HW_6O_{21}^{5-}$ -ot, paravolframátnak, a $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ -ot, metavolframátnak a $H_3W_6O_{21}^{3-}$ -ot, Ψ metavolframátnak és a $W_{12}O_{40}^{10}$ -ot dodekavolframátnak nevezzük.)

1960-ban GLEMSER és HOLZNAGEL [2] ultracentrifugás és spektrofotometriás mérésekből arra következtetett, hogy mind a monovolframát-, mind a paravolframát-ion megsavanyításakor (P = 2) egy 12-es aggregációs fokú átmeneti termék keletkezik, amely szobahőmérsékleten lassan metavolramáttá alakul. Ez az átmeneti termék 320 nm-nél karakterisztikus abszorpciós maximummal rendelkezik. Egy későbbi dolgozatunkban GLEMSER és munkatársai ezt az iont polivolframát-Ynak nevezik és képletét $W_{12}O_X(OH)_Y^{72-(2X+Y)-}$ alakban adják meg [3].

1964-ben AVESTON [4] ultracentrifugás és potenciometriás mérésekből, amelyet 50 °C-on, litium-volframát oldatokon végzett (a litiumvolframátot jobb oldékonysága miatt választotta) az alábbi egyensúlyokra következtetett és megadta az egyensúlyi állandókat is (3 M LiCl, 50 °C).

** Az oldatok bevitt (analitikai) savkoncentrációjának és volfrámkoncentrációjának hányadosát jelöltük P-vel. Ez a séma több szempontból is eltér a korábbi elképzelésektől. Leglényegesebb eltérés, hogy a szerző határozottan cáfolja az ún Ψ -metavolframát létezését. Nincs említés sem a hidrogén-monovolframátról (HWO₄⁻) és a polivolframát-Y-ról.

Mivel a különböző szerzőktől származó eredményekben ellentmondás mutatkozott, érdekesnek látszott megvizsgálni, hogyan viselkednek az egyes ionok redukciós szempontból. Kvalitatív vizsgálatokkal meggyőződtem, hogy a katalitikus hidrogénezés erre a célra alkalmas eljárás lehet. Méréseimet a P = 1,5-1,7 tartományban végeztem. Ebben a tartományban képződik a polivolframát-Y.

Felhasznált vegyszerek és eszközök

A kísérletekhez Reanal p.a. $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ -t és VEB Labortechnik, Apolda p.a. perklórsavat használtam.*

Katalizátorként, BaSO₄-ra, palládium-kloridból formaldehiddel leválasztott palládiumfeketét használtam ($50^{0}/_{0}$ Pd tart.).

Az oldatok pH-ját Metrohm E 166-os titriszkóppal, a fényabszorpciót Spektromon 201 típusú spektrofotométerrel mértem.

Az oldatok redukcióját, a szerves kémiai gyakorlatban általánosan használt hidrogénező készülékben végeztem. Az előkészített oldatokhoz, meghatározott mennyiségű^{**} (kb. 0,5 g) katalizátort adtam és a készülékben 30 percig hidrogéneztem szobahőmérsékleten, 1 atm nyomáson. (A katalizátor mennyiségét és a hidrogénezés optimális időtartamát előzetesen meghatároztam.)

A hidrogénezés befejezése után az oldatok redukciójának mértékét, levegő kizárásával, cerimetriásan vagy jodometriásan határoztam meg.

* Irodalmi adatokból kitűnik, hogy alkáli-volframátok megsavanyítására a különböző szerzők más és más savat (kénsav, sósav, perklórsav) használtak. Vizsgálataimhoz perklórsavat választottam komplexkémiai szempontból inert volta miatt.

** Magyar szerzők (CSŰRÖS és munkatársai) vizsgálataiból ismeretes, hogy organikus anyagok hidrogénezése, a katalizátor mennyiségétől függően más és más úton mehet végbe. Vizsgálataink során eltekintünk ettől a lehetőségtől, továbbá a katalizátor mennyiségét mindig azonos szinten tartjuk.

Eredmények és diszkusszió

a) 0,1 M-os megsavanyított nátrium-volframát oldatok hidrogénezése $(P \ge 1,500)$. Savasság hatása a redukcióra

Pontosan bemért mennyiségű nátrium-volramátot (8,2470 g Na_2WO_4 ·2H₂O) mintegy 100 ml vízben oldottam és bürettából hozzáadtam a szükséges mennyiségű perklórsavat (1,0 N) intenzív keverés mellett, 10—20 másodperc alatt. Az oldatot 250,0 ml-re hígítottam. A volfrám-koncentráció 0,1000 M. Az oldatból 100 ml-t a perklórsav hozzáadása után 30 percen belül hidrogéneztem. Az oldatoknak megmértem a pH-ját és az ultraibolya abszorpciós spektrumát redukció előtt.

A hidrogénezési kísérletek azt mutatták,* hogy a megsavanyított nátrium-volframát oldatok redukciójának mértéke 1,50 $\leq P \leq$ 1,70 tartományban nem függ a hidrogénion-koncentrációtól (pH 3,2—2,1). A kapott redukciós fok 0,14—0,15, kismértékben változik az oldat elkészítésétől függően. (Redukciós fok alatt a $\frac{W(V)}{W(VI)}$ arányt értjük.)

Ha az oldatban a redukció előtt csak 12-es aggregátumok voltak (GLEMSER és HOLZNAGEL szerint csak ilyenek lehetnek [2]), az oldatban minden hetedik-nyolcadik volfrámatom, azaz 12 volfrámatomból álló molekulák esetén, a képződmények 1,5—1,7 volfrám atomja redukálódott 6-ról 5 vegyértékűvé. (1 elektron felvétele esetén a redukciós fok 0,091, míg 2 elektron felvételekor 0,200.) Fel kell tételeznünk ezért, hogy a frissen megsavanyított nátrium-volframát oldatokban ($P \ge 1,5$) nemcsak egyetlen ion képződik, hanem különbözőképpen redukálható polimerek keveréke.

A redukció előtt az oldatok ultraibolya abszorciós spektrumát megvizsgálva 320 és 260 nm-nél inflexiót találunk (1. ábra).

* Itt említem meg, hogy az oldat redukciója során kék színű redukciós termékek, ún. vízoldható volframkékek keletkeznek. Ezek természetével jelen dolgozatban nem foglalkozom. Feltételezem, hogy a katalitikus hidrogénezés olyan eljárás, amely nem degradálja a redukálandó polimereket. A feltételezés jogosságát SOUCHAY és TOURNÉ [5, 6] kísérletei is alátámasztják, akik megállapították, hogy a metavolframát elektrolitikus redukciójakor még 36 elektron felvétele is reverzibilis, azaz a redukciós terméket visszaoxidálva a metavolframát iont viszszakapjuk.



 b) Volfrám koncentrációjának hatása
 a megsavanyított nátrium-volframát oldatok redukálhatóságára (P>1,500)

Frissen megsavanyított nátrium-volframát oldatok redukálhatósága a volfrám koncentrációjának függvényében a 2. ábrán látható módon változik. Kicsiny volfrámkoncentrációnál (0,001 M) a $\frac{W(VI)}{W(V)} = 0,200$ értékhez tart.

Ha megvizsgáljuk ilyen híg oldat ultraibolya abszorpciós színképét, 320 nm-nél, a töményebb oldatban jelentkező inflexió helyén karakterisztikus maximumot találunk (3. ábra). Az az ion, amely ezt a maximumot hozza létre azonos a GLEMSER és HOLZNAGEL [2] által leírt polivolframát-Y-nal, amely állás során metavolframáttá alakul. Az általam alkalmazott redukciós körülmények mellett a polivolframát-Y 12 volfrám atomjából kettő, 5 vegyértékűvé redukálható. Képződésének a kicsiny volfrámkoncentráció kedvez. Nagyobb volfrámkoncentrációnál olyan ion is képződik, amelyből 12 W atomonként, csak 1 redukálható 5 vegyértékűvé.



2. ábra. A volfrám koncentrációjának hatása a megsavanyított nátrium-volframát redukálhatóságára a megsavanyítás után 30 percen belül. P > 1,500; pH 2–3.



3. ábra. 0,001 M nátrium-volframát ultraibolya abszorpciós spektruma, 2 M-os monoklór-ecetsav pufferben. pH = 2,2, 1 = 1,000 cm, t = 20 °C.
O a perklórsav hozzáadása után 30 perc múlva.
a perklórsav hozzáadása után 24 óra múlva.
× a perklórsav hozzáadása után 72 óra múlva.
▲ a perklórsav hozzáadása után 360 óra múlva.

c) A redukálhatóság változása az idő függvényében (P > 1,500)

GLEMSER és munkatársai szerint a polivolframát-Y szobahőmérsékleten lassan metavolframáttá alakul.

A megsavanyítás után különböző ideig állni hagyott nátrium-volframát oldatokat hidrogénezve azt tapasztaltam, hogy a redukálhatóság időben csökken, amint az a 4. ábrán látható. Megmérve ilyen oldatok pH-ját és ultraibolya abszorpciós spektrumát, látható, hogy a 320 nm-es maximum eltűnik és a pH redukálhatósághoz hasonló ütemben csökken (1., 3. és 4. ábra). A redukálhatóság időbeni változását megfigyelve látható, hogy a kezdeti gyors csökkenést egy lassúbb folyamat követi és ez a lassú csökkenés az oldatok elkészítésétől számított huszadik napon is tart. A redukciós fok a kiindulási 0,14—0,15-ről a 0,091 értékhez tart. Tehát a polivolframát-Y metavolframáttá történő átalakulása valószínűleg két lépésben megy végbe.

Ezt a kétlépcsős mechanizmust az ultraibolya abszorpciós spektrum vizsgálatok is alátámasztják. 0,001 M-os oldatokban a 320 nm-es abszorbciós maximum csökkenésével egyidejűleg a 260 nm-es inflexió



4. ábra. 0,1 M nátrium-volframát oldat redukálhatóságának időbeli változása (P = 1,590; t = 20 °C).

növekszik és 295 nm-nél izobesztikus pont jelentkezik. Néhány nap múlva, miután a 320 nm-es maximum teljesen eltűnt, a 260 nm-es inflexió is észrevehetően csökkenni kezd, amely a redukciós fok — idő görbe lassan csökkenő szakaszának felel meg.

Miután a reakciókeverékben 20 nap alatt sem áll be egyensúly, érdemesnek látszik a polivolframátok redukálhatóságának további vizsgálata az AVESTON által alkalmazott kísérleti körülmények között (50 °C, 3M LiCl, Li2WO4).

Összefoglalás

1. Megsavanyított nátrium-volframát oldatokban lejátszódó reakciók tanulmányozására egy hasonló célra eddig nem használt módszert, a katalitikus hidrogénezést alkalmaztam, pH-metriás és ultraibolya abszorpciós spektrum mérésekkel kiegészítve.

2. Méréseimmel megerősítettem a GLEMSER és HOLZNAGEL által felfedezett polivolframát-Y, a $W_{12}O_x(OH)_y^{72-(2X+Y)-}$ létezését.

3. Az általam alkalmazott redukciós körülmények mellett a polivolframát-Y két elektron felvételével redukálódik.

4. Megállapítottam, hogy a polivolframát-Y képződésének azonos savasság esetén a kicsiny volfrámkoncentráció kedvez.

5. A polivolframát-Y két lépésben alakul metavolframáttá, egy általam még nem azonosított terméken keresztül, amely 1 elektron felvételével redukálódik az alkalmazott kísérleti körülmények mellett.

Irodalom

- Kepert, D. L.: Progr. Inorg. Chem. 4, 199 (1962).
 Glemser, O., Holznagel, W.: Angew. Chem. 72, 918 (1960).
 Glemser, O., Holznagel, W., Höltje, W., Schwarzmann, E.: Z. Naturforsch. 20b, 715 (1997). [4] Aveston, J.: Inorg. Chem. 3, 981 (1964).
 [5] Souchay, P., Tourné, C.: Compt. Rend. 254, 4176 (1962).
 [6] Tourné, C.: Bull. Soc. Chim. France. 1967, 3196.



FÉMPOROK SZINTERELÉSE SORÁN VÉGBEMENŐ DIFFÚZIÓ VIZSGÁLATA

BARTHA LÁSZLÓ

A szinterelés során végbemenő anyagtranszport mai tudásunk szerint túlnyomó mértékben diffúziós mechanizmussal megy végbe. Megoszlanak azonban az irodalomban a vélemények arra vonatkozóan, hogy a diffúzió melyik fajtája, a felületi, a szemcsehatár vagy a rácsdiffúzió-e a szinterelés sebességét megszabó mozgásmód.

Ha a szinterelés folyamatát gondolatban végig követjük, legvalószínűbbnek az a feltevés látszik, hogy annak egyes fázisaiban más és más diffúziós mechanizmus az uralkodó.

A szinterelés első szakaszában, amíg az egymással érintkező felületek mennyisége kicsi a szabad felületekhez képest, a folyamat az előbbi növekedésének irányába tart s az atomok főként szabad felületeken, elsősorban felületi diffúzióval mozdulnak el.

Bizonyos mértékű szemcsehatár-képződés után a szemcsék közé zárt üregek anyaggal való kitöltésének sebességét már a felületi diffúziónál jóval lassúbb szemcsehatár-diffúzió fogja meghatározni.

Végül, a lényegében összetömörödött, de igen hibás anyag átrendeződése "jó" fémkrisályokká magas hőmérsékleten, legvalószínűbben rácsdiffúzió révén történik.

A szinterelés folyamatának a szinterelt test méretváltozása alapján számított látszólagos aktiválásienergia-adatai a fenti kép helyességét látszanak igazolni.

Ismert dolog, hogy a fentebb említett három diffúziós mozgásmód aktiválási energiaértékei egy adott rendszerben jelentősen különböznek egymástól a következő sorrendben: $E_r \rangle E_h \rangle E_f$ s az arány hozzávetőleg ilyen: $E_r : E_h : E_f = 1 : 0.5 - 0.7 : 0.3 - 0.5$, ahol E_r , E_h és E_f a rács-, a határ- és a felületi diffúzió aktiválálsi energiáját jelentik.

A fentiekből adódik az a következtetés, hogy az olvadásponttól távoli, igen alacsony hőmérsékleten az anyagtranszport jelentős hányadát a többi mozgásmódhoz képest igen gyors felületi diffúzió bonyolíthatja le. A hőmérséklet növekedésével előbb a szemcsehatár-diffúzió, majd a rácsdiffúzió is egyre növekvő, majd meghatározó szerephez jut. Bizonyára ezek a tények okozzák, hogy az 'egyes szerzők a próbatest méretváltozása alapján számított látszólagos aktiválási energia értékeket a por méretétől, a próbatest préselésekor alkalmazott nyomástól, valamint a hőmérséklettől függően különböző értékűnek találták. Volfrámpor esetében pl. KOTHARI [1] 1100—1500 °C között végzett szinterelés során $E_a = 95 - 105$ Kcal/gatom közötti értékeket talált, míg HAYDEN és BROPHY [2] 1050—1200 °C között $E_a = 90$ Kcal/gatom értéket mért. Ha összevetjük ezeket az adatokat a volfrám szemcsehatár öndiffúzió aktiválási energiájával, amely KREIDER és BRUGGEMAN [3] szerint 92 Kcal/gatom, úgy jogosnak tűnik [1] és főleg [2] szerzők feltevése, hogy az általuk vizsgált viszonyok között a volfrám szinterelésének folyamatát a szemcsehattárdiffúzió szabályozza.

A volfrám rács- és szemcsehatár diffúzióját molibdén lemezekben BOKSHTEIN és munkatársai [4] vizsgálták W-185 izotóp felhasználásával autoradiográfiás és szeleteléses módszerrel. Az E_r értékét 1700– 2100 °C között mérve 113 Kcal/gatom-nak, az E_h értékét pedig 1750– 1900 °C közötti hőmérséklettartományban 77 Kcal/gatom-nak találták.

ASKIL [6] szeleteléses módszerrel 110 Kcal/gatom-nak találta a volfrám diffúziójának aktiválási energiáját molibdénben.



1. ábra. Volfrám diffúziója molibdén fémpor szinterelése során. W-185 izotóppal készült autoradiogram.

Hőmérséklet	Hevítési idő
a) 1800 °C b) 2200 °C c) 2400 °C N: 50x.	30 min. 5 min. 5 min.

54

SMOLIN [5] 25% W tartalmú Mo drótban mérte a volfrám rács-diffúzióját ugyancsak W-185 izotóppal 1500—2500 °C között s a folyamat E_r értékét 116 Kcal/gatom-nak találta.

Jelen munka során arra törekedtünk, hogy a szinterelési folyamat során végbemenő diffúzió látszólagos aktiválási energiáját ne közvetve, a próbatest méretváltozása alapján, hanem a diffúzió vizsgálatoknál szokásos közvetlen módszerek valamelyikével határozzuk meg.

Kísérleteinkhez 10%0/0 W + 90%0/0 Mo összetételű porkeveréket használtunk, amelybe W-185 tartalmú volfrám porszemeket kevertünk. A porból 10 mm Ø-jű, 5 mm vastag pasztillákat préseltünk s ezeket 1800, 2200 és 2400 °C-on hevítettük. Hevítés után a szinterelt mintákat megcsiszoltuk s a felületeket autoradiografáltuk.

Az 1. ábrán a fenti három kísérleti hőmérsékleten szinterelt mintákról készült autoradiogramok láthatók.

Az autoradiogramokat használtuk fel a diffúzióállandó meghatározására a következő meggondolások alapján, amelynek megértéséhez járul hozzá a 2. ábra.



2. ábra. Sematikus kép nyomjelzett fémszemcséknek szinterelt próbatest csiszolt felületén elfoglalt helyzetéről.

A szinterelt test csiszolása során a W-185 tartalmú szemcséket, amelyeket első közelítésben gömböknek tételezünk fel, s amelyekből a volfrám a hevítés során a környező anyagba diffundál, a véletlen által megszabott síkokban metsszük el. A W-185 atomok valóságos diffúziós útját csak a középpontjukon átmenő síkban elmetszett szemcsék képei tükrözik helyesen. Számításainknál tehát csak az autoradiogramokon található legnagyobb átmérőjű foltok adatai vehetők figyelembe, amelyekről feltételezzük, hogy egyenlítő síkban lettek elmetszve. Az így nyerhető adatok alapján két úton juthatunk diffúzióállandó adatokhoz:

- a) A volframszemcsék eredeti méretének ismeretében meghatározzuk a diffúziós utat.
- b) Meghatározzuk a foltok feketedésének, azaz a volfrám koncentrációjának változását sugárirányban, azaz a diffúzió irányában.

Mérési adataink, amelyek a fentebb említett bizonytalanság miatt 25—50 mérés átlagai, a következők:

Hevítési idő: 30 perc

hőmérséklet ^o C	mérési a	módszer b
and the second	D cm	2 s ⁻¹
1800	0,84.10 ⁻⁹	1,35.10 ⁻⁹
2200	12,0.10 ⁻⁹	24,5.10 ⁻⁹
2400	74,0.10 ⁻⁹	101,0.10 ⁻⁹

A diffúzióállandó adatokat az abszolút fokokban mért hevítési hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázoljuk a 3. ábrán. Mindjárt szembetűnik, hogy a 3—3 pont nem egyenesen, hanem egy lefelé ívelő görbe mentén fekszik. A görbe alapján a folyamat jellege olyan, hogy a hőmérséklet növekedésével növekvő aktivitási energiával jellemezhető.

A két különböző módon mért diffúzióállandó adatok egyezése kielégítő. Lényegében párhuzamosan tolódtak el egymáshoz képest az adatok, s ez a tény az aktiválási energia számítására nincs kihatással.

Ha az egész vizsgált hőmérséklettartományban egységesen akarjuk jelelmezni a folyamatot, azt az alábbi egyenlet segítségével tehetjük:

$$D = 0.30 \pm 0.10 \exp \left(-\frac{80,000 \pm 1000}{RT}\right) cm^{2}s^{-1}$$

Az aktiválási energia így kapott átlagértéke jól egyezik a volfrám molibdében végbemenő szemcsehatár-diffúziójának aktiválási energiájával, amely 77 Kcal/gatom. A két magasabb hőmérsékletű mérési pontunk között azonban már $E_a = 94,5$ Kcal/gatom, a két alacsonyabb hőmérsékletű pont között pedig csak 72,5 Kcal/gatom a kapott érték, azaz a hőmérséklet növekedésével a rácsdiffúzió E_r értéke felé tart, csökkenésével pedig a felületi diffúzió jelenleg még meg nem határozott E_f értéke felé.

A fent elmondottak alapján várható, hogy az egyes mozgásfajtákat, elsősorban a felületi és a szemcsehatár-diffúziót befolyásoló adalékanyagok jelentős hatással lehetnek a szinterelés egész folyamatára s ezzel egyúttal a keletkezett termék kristályos állapotára is. Tekintettel ^a



3. ábra. Volfrámdiffúzió hőmérsékletfüggése molibdénben. x = feketedésmérés alapján,o = diffúziós út mérése alapján. szemcsehatár-diffúziónak a szemcsenövekedés mechanizmusában betöltött meghatározó szerepére, lehetséges, hogy a fent vázolt gondolatok alapján magyarázatot kaphatunk egeys adalékatomok atomspecifikus nagykristályképző hatására.

Összefoglalás

Autoradiográfiás eljárást dolgoztunk ki fémporok szinterelése során végbemenő diffúzó közvetlen vizsgálatára. Meghatároztuk a volfrám diffúzióját molibdén fémporban annak 1800-2400 °C között végzett szinterelése során. E hőmérséklet-tartományban a folyamat átlagos aktiválási energiáját 80 Kcal gatom-nak találtuk, ami jól egyezik a volfrám molibdénben mért szemcsehatár-diffúziójának aktiválási energiájával, amely 77 Kcal/gatom. Úgy találtuk azonban, hogy a hőmérséklet növelésével az aktiválási energia nő, csökkenésével pedig csökken. Ebből arra következtetünk, hogy a szinterelés sebességét alacsony hőmérsékleten a felületi diffúzió, közepes hőmérsékleten a szemcsehatár-diffúzió, magas hőmérsékleten pedig a rácsdiffúzió szabályozza.

Irodalom

- [1] Kothari N. C.: J. Less-Common Metals 5, 140 (1963).

- [1] Hoyden H. W., Brophy J. H.: J. Less-Common Metals 6, 214 (1964).
 [3] Kreider K. G., Bruggeman G.: Trans. AIME. 239, 1222 (1967).
 [4] Bokshtein S. Z. et al.: Diffusion Processes, Structure and Properties of Metals. Consultants Bureau N. Y. 1965. p. 16.
- [5] Smolin M. D.: Fiz. Metal. i Metalloved. 15, 472 (1963).
- [6] Askill J.: Phys. stat. sol. 23, K21 (1967).

VOLFRÁM HUZALOK TEXTURAVIZSGÁLATAIRÓL

VARGA LÁSZLÓ

Volfrám huzalok röntgendiffrakciós vizsgálata során a texturát nagyon pontosan kell ismerni, mert bizonyos kristálytani irányok előfordulási valószínűsége a huzal tengelyéhez rögzített koordináta-rendszerben, a geometriai irányoktól függően egy nagyságrendet is csökkenhet vagy nőhet a statisztikusan rendezetlen állapothoz képest. Ennek megfelelően változik az azonos MILLER-indexekkel jelzett síkokról reflektált intenzitás a huzalgeometriától függően.

Volfrám huzalok alakítási texturáját RIECK G. D. (1957) a következő módon írta le. Az $\langle 110 \rangle$ kristálytani irányok nagy valószínűséggel a huzal tengelyének irányába mutatnak. Ez az ún. elsőrendű textura a huzal tengelyére merőleges síkban teljes statisztikai rendezetlenséget feltételez. Így pl. a huzal tengelyére merőleges síkba eső $\langle 110 \rangle$ multiplikált irányok is rendezetlenek. Ezt a texturát figyelte meg HORACSEK O. és MILLNER T. (1967) [1] elektronmikroszkópos felvételeken a volfrám huzalok hosszanti metszetének csiszolatán is. Ellentétben állnak ezek JEFFRIES Z. (1924) [2] legyezőszerű textura modelljével, melynek hiányosságra éppen REICH G. D. (1957) [6] mutatott rá az előbbi cikkében.

LEBER S. (1961 [3] és 1965), illetve MEIERAN E. S., THOMAS D. A. (1965 [4], valamint NAKAJIMA S., OSAKI H. (1967) [5], továbbá saját vizsgálataink azt mutatják, hogy RIECK G. D. (1957) [6] vizsgálatai az erősen alakított volfrám huzalok magjára érvényesek, míg a kovácsolt vagy a felületen erősebben alakított huzalok külső rétegében a teljes statisztikus rendezetlenség némi kiegészítésre szorul.

Ezen megállapítások csak a textura jellegére vonatkoztak, és nem a mértékére, amelyet csak konkrét méréssel lehet meghatározni és ez esetben azt is figyelembe kell venni, hogy a textura hogyan függ a helykoordinátától. Ilyen függés létezéséről részben saját (SZEKERES I., VARGA L., 1967 [7]) megfigyelésből, részben WASSERMANN G. és GREWEN J. (1962) [8] textura kézikönyvéből, továbbá NAKAJIMA S., OSAKI H. (1967) [9] vizsgálataiból tudunk.



A textura az alakítás során jön létre és mértéke az alakítás erősségétől is függ. Egyenlőtlen texturaeloszlás tehát egyenlőtlen alakításeloszlásra utal. Természetesen a textura és a maradó alakváltozás kapcsolata nem teljesen egyértelmű, mert pl. lágyító hőkezeléssel (újrakristályosítás) az alakítási felkeményedés gyakorlatilag teljesen megszüntethető, a textura jelentős változása nélkül.

Úgy gondoljuk, hogy a volfrám huzalok texturájának mennyiségi ismerete segítséget nyújthat egyes jelenségek helyesebb értelmezésében, és helyesebb irányba terelheti a megfigyeléseket, ha annyira nem is jut hangsúlyozott szerephez, mint anizotróp tulajdonságokkal rendelkező fémek esetében.

A volfrám huzal texturájának leírása

Huzalok texturáját a hengerszimmetria miatt viszonylag könnyű két dimenzióban ábrázolni pl. 1. ábra szerint. A próbatest kiválasztott pontjában felrajzolhatjuk a texturát jellemző pl. (110) kristálytani irányok "p" előfordulási valószínűségét a δ szög függvényében egy poláris koordináta-rendszerben. Húzott hengeres próbatest esetén a textura is hengerszimmetrikus, ha a kiválasztott pont a próbatest tengelyében fekszik, a térbeli poláris diagram forgástest. Elvileg nem szükséges, hogy így alakuljon ez a diagram a próbatest palástja közelében is, különösen akkor nem, ha a diagram tengelye (a legnagyobb valószínűséggel előforduló irány) nem párhuzamos a huzal tengelyével, vagy az alakítás a felületre korlátozódik, vagy a körkovácsolás texturája részben megmarad. Első közelítésben azonban a térbeli eloszlás forgásfelületnek tekinthető, amelynek tengelye a húzás iránya és meridiánja a poláris diagram. Ezen a diagramon a főhurkok jelzik a kialakult textúra irányát. A mellékhurkok a síkok multiplicitásából erednek, feltéve, hogy nem szuperponált texturáról van szó.

A texturát ilyen pontosan mérni gyakorlatilag nagyon nehéz és a méréstechnikai nehézségek fokozottan jelentkeznek vékony huzalok esetében. Ezért első közelítésben feltételezzük, hogy a poláris diagram a huzal minden pontjában azonos. Ezzel hallgatólagosan feltételeztük, hogy a huzalt felváltva, hol egyik, hol a másik irányban húzták, valamint azt, hogy az alakítás a huzal teljes keresztmetszetében egyenletesen oszlik meg. Ezt az állapotot a huzalok felső rétegének lemaratása útján közelíthetjük meg.

A feltételezések helyességét kiegészítő mérésekkel igazolhatjuk. A kiegészítő mérések nagyon fontosak, mert pl. ha az alakítás a huzal vékony felületi rétegében megnövekedik, akkor a felület megfelelő pontjában a textura nemcsak mértékében, de jellegében is eltérhet a belső mag texturájától. Az egyes huzaltípusok közötti különbségek rendszerint ezen kiegészítő mérések során jelentkeznek.

A huzal textura egy szokásos mérési módszere

A textura mérése gyakran lemezeken történik, és a kereskedelmi mérőberendezések is erre a célra készülnek, pontosabban lemezek pólusábráinak felvételére. A pólusábra egy térbeli poláris diagram síkbeli vetülete, ahol a kijelölt kristálytani irány valószínűség eloszlását szintvonalak (rétegvonalak) jelzik a próbatest különböző irányai függvényében. A leggyakoribb jelöléseket a 2. ábra tartalmazza. A 3. ábra a pólusábra származtatását mutatja. A pólusábra egy pontja tehát egy térbeli irányt jelöl meg, és hogy a vizsgált kristálytani irány milyen valószínűséggel fordul elő a kérdéses térbeli irányban, azt a szintvonalak szemléltetik. Ilyen, volfrám lemezről készített pólusábrát mutat az $\langle 110 \rangle$ irányok esetében a 4. ábra, az $\langle 100 \rangle$ irányok esetében pedig az 5. ábra. Huzaltextura vizsgálatok céljára is felhasználják a lemeztextura goniométereket. Ebben az esetben a huzalokból kétféle módon szokás sík



2. ábra. Az n irány jellemzése a lemez egyetlen pontjához rendelt gömb a "P" pontja segítségével, melynek szögkoordinátái a, illetve β .



3. ábra. A pólusábra származtatása a 2. ábra szerinti térbeli irányokat meghatározó, félgömb síkba transzformálása segítségével.

felületet kialakítani. A két elrendezést a 6. és 7. ábrák mutatják. A vizsgálandó felület, azaz a statisztikai kiátlagolás megnövelése céljából sok huzalt egymással párhuzamosan, azonos húzási iránnyal és értelemmel helyezünk el, majd kiöntjük műgyantával és csiszolatot készítünk. Ilyen módon elrendezett huzalokról készült a 8. és 9. ábrán látható pólusábra.



4. ábra. Az 0,1 mm vastag volfrám lemez (110) irányainak pólusábrája. (A pólusábra az (110) reflexió segítségével készült.)



5. ábra. Az 0,1 mm vastag volfrám lemez (100) irányainak pólusábrája. (A pólusábra a (200) reflexió segítségével készült.)



6. ábra. Párhuzamosan elrendezett huzalok félbecsiszolása útján kialakított próbatest pólusábra felvételéhez.



7. ábra. Huzalköteg húzási irányra merőleges csiszolata útján készített próbatest pólusábra felvételéhez.



 åbra. A 6. ábra szerint elkészített Ø 0,9 mm-es PGK huzal (110) irányairól felvett pólusábra.



9. ábra. A 7. ábra szerint elkészített Ø 0,9 mm-es PGK huzal (110) irányairól felvett pólusábra.

Kiegészítő texturamérések

Az előbbi módszerekkel nehéz eldönteni, hogy a huzalt jelképező henger palástján és a középvonalban is azonos irányban mutat-e a legvalószínűbb kristálytani irány. Ennek mérése egy pontos szögskálával rendelkező diffraktométer ilyen célra történő átállításával lehetséges. Ilyen módon állapítottuk meg, hogy a legszélső szálban lévő legnagyobb valószínűséggel rendelkező kristálytani irányok kismértékben eltérhetnek a felület állapotát befolyásoló, valószínűleg a legutolsó húzási fokozat irányától, amint ezt a 10. ábra szemlélteti. Az \emptyset 0,6 mm-es huzalokon végzett méréseket az I. táblázat mutatja.

-			-		
T	10	h	2	79	÷.
A	la	D1	a	La	v

	Huzal	Y
m	inősége	[fok]
(Ø	GK 600 µm)	2
(Ø	UC 600 //m)	1
(Ø	PW 600 µm)	0

Az előbbiek szerint felvett pólusábra nem jelzi a textura változását sem a huzalkeresztmetszet mentén. Ennek alakulását a huzalok felső rétegének lépcsős lemaratása utáni intenzitásmérésekkel lehet eldönteni, diffraktométer segítségével még viszonylag vékony huzalok (30—90 µm-es átmérő) esetén is. A mérésről részletesen egy előadás keretében számoltunk be (SZEKERES I. és VARGA L, 1967), itt csupán arra az eredményre mutatunk rá, hogy a vizsgált kristálytani irányok előfordulási valószínűségével arányos intenzitások hányadosai a keresztmetszet mentén nem állandóak, amint a 11. ábra mutatja. Ez esetben nyilvánvaló, hogy a szélső szálban az 1. ábra szerinti térbeli poláris diagramok nem egymással arányosan változtak meg, mert ekkor az intenzitásviszonynak állandónak kellene lennie, hanem a textura jellege is megváltozott.



10. ábra. A maximális előfordulási valószínűséggel rendelkező (110) irányok elhelyezkedése volfrámhuzalokban az átmérő mentén kiválasztott pontokban.


11. ábra. A huzal tengelyére merőleges (110), illetve (100) kristálytani irányok előfordulási valószínűségével arányos $I_{(110)}$, illetve $I_{(200)}$ intenzitások hányadosának változása a lemaratott átmérő függvényében Ø 90 μ m-es GK és UC huzalok esetében.

Tájékozódó felvételek a textura közelítő meghatározására

A textura jellegét és körülbelüli mértékét nagyon könnyű figyelemmel kísérni a 12. ábra szerint készített elsőreflexiós síkfelvételről is. Ilyenkor a reflexiót adó röntgensugarak súrolják a próbatestet. A függőleges próbatest, a film függőleges átlójában csaknem teljes abszorbciót okoz.



12. ábra. Elsőreflexiós síkfelvételi elrendezés. Tájékozódó texturafelvételek készítése céljából.



13. ábra. Különböző volfram huzalokról mikrofókuszú sugárnyalábbal készített elsőreflexiós síkfelvételek (Ag anód 50 kV, 300 μA 3 cm huzal-kristály távolság).
a) Ø 600 μm és GK,
b) Ø 600 μm-es UC,
c) Ø 600 μm-es PW huzalokról, hőkezelés nélküli állapotban.

A 13. ábrán a texturásságra jellemző elsőreflexiós sík felvételeket mutatunk be GK és UC, valamint PW huzalokról. A legtexturásabb a GK fokozatosan kevésbé az UC és PW huzal.



14. ábra. A 13c ábra szerinti Ø 600 μ -es PW huzal 800 °C 30'-es hőkezelés után készített elsőreflexiós felvétel (a felvételi adatok megegyeznek a 13. ábra alattival).

A módszert nagyon jól lehet a rekrisztallizációs textura kimutatására használni. A 14. ábra 800 °C-on 30'-ig hőntartott PW huzalról mutat elsőreflexiós síkfelvételt. Látható, hogy a textura gyakorlatilag nem változik a 13. ábrán bemutatotthoz képest, de a primér rekrisztallizáció (szemcsedurvulásból eredő DEBYE-gyűrűfeldarabolódás) már megindult.

Összefoglalás

Összefoglalva megállapíthatjuk, bár a texturavizsgálat a termeléssel kapcsolatos jelenségekre nem ad közvetlen felvilágosítást, mégis úgy véljük, hogy lényegesen hozzájárul az egyes technológiai műveletek közben lezajló folyamatok alapos megértéséhez és a más úton nyert mérési eredmények helyes értelmezéséhez.

Irodalom

- Horacsek O., Millner T. (1967): Z. Metallk. 58, 345.
 Jeffries Z. (1924): Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 70, 303.
 Leber S. (1961): Trans. Am. Soc. Metals, 53, 697.
 Meieran E. S., Thomas D. A. (1965): Trans. Met. Soc. AIME, 233, 937.
 Nakajima S., Okazaki H. (1967): Trans. Met. Soc. AIME, 239. 1060.
 Rieck G. D. (1957): Philips. Res. Rept., 12, 423.
 Szekeres I., Varga L. (1967): Előadás a IV. Anyagvizsgáló Napok-on, Bányászati és Kohászati Tudományos Egyesület.
 Wassermann G., Grewen J. (1962): Texturen metallischer Werkstoffe, Springer Verlag, Berlin (Göttingen) Heidelberg.



RÉSZECSKEMÉRET-MEGHATÁROZÁS RÖNTGEN MÓDSZERE KÖZVETLENÜL VONALPROFILOKBÓL

SZÁNTÓ ISTVÁN, VARGA LÁSZLÓ

WILSON variancia módszere új derivált vonalprofil paraméterek meghatározását teszi lehetővé, de a görbesereg kiszámítása hosszadalmas; az "igazi" karakterisztika megválasztása meglehetősen szubjektív. Az általunk kidolgozott eljárás felhasználja a variancia-módszer előnyeit: a koherencia-hossz és a karakterisztika-emelkedés egyértelmű kapcsolatát az additiv korrekciók lehetőségét, az időigényes iterációs számító műveletek nélkül. A dolgozatban példákkal szemléltetve ismertetjük, hogyan lehet közvetlenül a vonalprofil két lefutó, háttérbe simuló szakaszának intenzitás adataiból a koherens tartományok (domének) méretére jellemző *AN* profilparamétert meghatározni. Ez a besimulási mérőszám bizonyos feltételek mellett lehetőséget ad négyzetes átlag rácstorzulások egyszerűsített kiszámítására is.

A hidegalakítás szembetűnően megváltoztatja a fémek és ötvözetek, általában a szilárd testek röntgendiffrakciós képét. Kézenfekvő tehát, hogy a röntgennogramokból kiolvasható adatok a kristályos anyagok viselkedésének és tulajdonságai változásának kutatása során fontos szerepet játszanak. A korábbi hidegmegmunkálásra vonatkozó vizsgálatoknál megelégedtek azzal, hogy egyszerűen megállapítható mennyiségeket, amilyen pl. a vonalak szélessége, határozzanak meg. Ma már úgy véljük, hogy az anyagok szerkezetére vonatkozó legfontosabb információkat a röntgen-diffraktogramok másodrendű jellemzői tartalmazzák. Ilyenek: a pontos vonalalak, a háttérszint és emelkedése, a kisméretű vonaleltolódások és az aszimmetrilák. Ezeknek régebben a kiértékelések során alig tulajdonítottak jelentőséget, osak a vonalszélességgel törődtek. GREENOUGH (1952) áttekintő összefoglalása ezt jól bizonyítja.

Régóta köztudott, hogy a hidegalakítás előidézi az anyag fragmentációját; a koherens rácstartományok feltöredeznek, amit klasszikus módon a röntgenvonalak szélességéből, főleg SCHERRER (1920) képlete alapján mértek. A szélesedésnek azonban más oka is lehet. A rácstartományok tizedmikron vagy annál kisebb méretűvé aprózódása mellett a rácsszerkezet torzulása az a másik jelentős effektus, amely a hidegmegmunkálás során felléphet. Emellett egy sor fizikai, illetve geometriai jellegű kísérő jelenség hoz még létre más olyan zavaró effektusokat, amelyek egymásra szuperponálódva jelentkeznek a röntgen vonalprofilokban. Sem a rácstorzulás foka, sem a koherens tartományok (a továbbiakban: domének) átlagmérete nem olvasható tehát le közvetlenül a röntgenogramokból. A szélesítő hatások szétválasztása, a vizsgálat tárgyát képező doménméretből eredő változások szeparált meghatározása számos esetben nehézségekbe tüközik. Évtizedek óta vitatott és mindmáig kielégítően meg nem oldott problémája ez a röntgenográfiának. A kérdés terjedelmes vitairodalmát másutt már kommentálták [WARREN (1959), RAMA RAO és ANANTHARAMAN (1963), MITRA (1964), SZÁN-TÓ (1960)], a részletek iránt érdeklődők így kritikai áttekintést szerezhetnek.

A hatvanas évek elején a WILSON (1962a, 1962b) által bevezetett variancia-módszer látszott egy ideig a probléma korszerű megoldásának. Mi is alkalmaztuk és továbbfejlesztettük ezt a metodikát [SZÁNTÓ (1965)], bár hátrányok ennél is mutatkoztak [WAGNER és AQUA (1964)], amelyek a kétségtelenül értékes alapelveket az alkalmazás során kissé bizonytalanná tették. A nehézségeket részben az okozza, hogy bonyolult és hosszadalmas iterációs számítások egész sorozatát igényli az a variancia-karakterisztika görbesereg, amelyek közül a valódi háttérszinthez tartozó, mértékadó karakterisztikát még ki kell választani; az értékelésnek ez a része nem nélkülözi a szubjektív vonásokat.

Fentiek szem előtt tartásával jelen munkánkban azt a célt tűztük ki magunk elé, hogy megmutassuk: az anyagtulajdonságok közt döntő fontosságú domének átlagméretét meg lehet közvetlenül is határozni a röntgenogram vonalprofiljaiból, azok háttérbe simuló szakaszai alapján. Ezt a variancia elv figyelembevételével tesszük, de a LANGFORD-WILSON- (1963) féle értékelés fárasztóan hosszadalmas és szubjektív műveletsora nélkül. Módszerünk viszonylagos egyszerűsége ellenére nem pontatlanabb, mint az eredeti WILSON-eljárás.

Kiegészítésképpen ismertetjük még annak a lehetőségét is, hogyan lehet a variancia-karakterisztika rövidített számítása útján bizonyos esetekben — a direkt módszer melléktermékeként — a rácstorzulás helyi egyenetlenségére következtetni.

A módszer alkalmazásának előfeltételei

A vonalprofilban található információkat, a derivált paraméterek meghatározása útján WILSON variancia-koncepciójából kiindulva nyerjük. Az eljárás kettős hipotézisen alapszik. I. Fel kell tételeznünk, hogy a kérdéses profil reális varianciakarakterisztikájának mindig van lineáris szakasza.

II. Ha az első tézist elfogadjuk, akkor érvényesíthető a második feltevés, amely szerint: A lineáris szakasz alapján minden esetben szét lehet választani a röntgenvonal profilját legdöntőbben befolyásoló két effektust: a doménméret és a rácstorzulás szórása okozta hatásokat. Ezekről már fentebb megemlítettük, hogy kisebb-nagyobb mértékben egyaránt a profilt szélesítik.

A WILSON (1963) által alkalmazott formalizmus szerint a karakterisztika lineáris szakaszát az alábbiakban lehet MITRA (1964) nyomán leírni:

$$W(\sigma) = \frac{\lambda \cdot K \cdot \sigma}{2\pi^2 \cdot D \cdot \cos \theta} - \frac{\lambda^2 \cdot L}{4\pi^2 D^2 \cdot \cos^2 \theta} + 4tg^2 \theta \left\langle \varepsilon^2 \right\rangle$$
(1)

ahol λ a vizsgáló röntgensugár hullámhossza

D a domén (koherensen reklektáló rácstartomány) hossza

 $\langle \varepsilon^2 \rangle$ a négyzetes átlagnyúlás, a rácstorzulás-eloszlás paramétere

K a részecske alakfaktor

L a domén alakjának "kihegyesedési" (taper) paramétere

Θ a profil súlypontjának megfelelő BRAGG-szög.

A továbbiakban valamely Θ szögtartomány helyett a vele értelemszerűen azonos σ futó helykoordinátát használjuk, ahol σ a centroidhoz kötött koordináta-rendszerben a mindenkori féltartomány mértéke.

Az (1) összefüggés átírható és egyszerűsíthető, ha meggondoljuk, hogy ugyanazon röntgenfelvételre és mintára a kérdéses D és $\langle \varepsilon^2 \rangle$ mennyiségben, valamint a σ független változón kívül csak állandókat tartalmaz. Eszerint szibolikusan írható az (1) képlet nyomán:

$$W(\sigma) = k(D) \cdot \sigma + W_0(D_1\langle \varepsilon^2 \rangle) \tag{2}$$

ahol a lineáris tag együtthatója

$$k = \frac{\lambda \cdot K}{2\pi^2 \cdot D \cdot \cos \theta} \tag{3}$$

Szembetűnő, hogy a variancia-karaterisztikát olyan összefüggés írja le, amelynek első tagja tartalmaz csak Θ tartománytól függő változót, éspedig elsőfokút, a (2) képlet második tagja független a Θ tartomány méretétől, ezért egy bizonyos vonalprofilra állandónak vehető.

$$W_{0} = 4tg^{2} \theta \cdot \langle \varepsilon^{2} \rangle - \frac{\lambda^{2} L}{4\pi^{2} D^{2} \cos^{2} \theta}$$
(4)

Fentiek érdekes konzekvenciája: a D és $\langle \varepsilon^2 \rangle$ anyagjellemzők hatása egyértelműen szétválasztható, mivel a (2) karaterisztika függvény elsőfokú tagjának koefficiense, a (3)-ból láthatóan, kizárólag a D méret által determinált. Kézenfekvőnek mutatkozott az a törekvésünk, hogy kmennyiségét rövidebb úton próbáljuk meghatározni, mint régebben, amikor a variancia görbesereg számító eljárásának hosszadalmas útját jártuk.

E célból azonban kissé közelebbről kell vizsgálat alá venni az I. hipotézist. A kérdés az, vajon mennyire jogos az a feltételezés, hogy a mértékadó, tehát a valódi *B* háttérszint értékéhez tartozó variancia-karakterisztikának mindig létezik egy egyenes szakasza.

Ez csak akkor lehet igaz, ha a vizsgált röntgenprofilnak vannak olyan alapháttérbe simuló szakaszai mindkét szélső tartományban, amelyek a centroidtól elfelé, valamely (x_1) abszcisszától kezdődően A/x^2 függvénnyel jellemezhető lefutást írnak le. WILSON (1962a) alappublikációjában ezt feltételezi, LANGFORD (1965) is elfogadja, de megtaláljuk ugyanezt a tézist WILKENS és HARTMANN (1965), továbbá LADELL és SPIELBERG (1966) dolgozatában is. Maguník szintén számos hasonló jellegű lefutást mértünk ki vonaprofil értékeléseink során. Ugyancsak ezt a hipotézist hasznosította NEUBAUER és VARGA (1969) a WARREN—AVERBACH-féle értékelő módszert kiegészítő B valódi alapszint meghatározások céljára.

A közelítő függvény viselkedéséből adódik, hogy az $|x| > |x_1|$ profil szakaszon

$$I(x) \cong A/x^2 + Mx + B,\tag{5}$$

ha lineárisan változó M emelkedésű hátteret tételezünk fel, vagyis

$$M = tga$$
 (5a)

Írható ebből, hogy

$$A(x^2 \approx i/x) \quad \text{és} \quad Mx + B = i_B(x) \tag{6}$$

Itt I(x) a mért teljes vonalprofil intenzitáseloszlása

- $i_B(x)$ a háttér (alapszórás) intenzitása
- *i(x)* a háttértől megfosztott, minta állapotára jellemző intenzitás függvény.

Megjegyezzük, hogy választott x koordináta-rendszerünkben veszszük fel a már említett σ tartományokat, amire az jellemző, hogy esetünkben az x = 0 hely tartozik a centroidhoz.

Az (5) és (6) képlet együttes tekintetbevételével lehetségessé válik a variancia-karakterisztika k meredekségének közelítő meghatározása GAÁL (1965) nyomán.



1. ábra.

Az (5) formulában szereplő A mennyiség értelemszerűen különbözik egymástól a vonalprofil két oldalán, mégpedig:

 A_a a kisebb (θ_a) szög felé eső kezdő besímuló szakasz, míg A_z a nagyobb (θ_z) szög felé eső végső besimuló szakasz jellemző paramétere; ugyanakkor az M és B értékek mindkét oldalon azonosak. Az előforduló mennyiségeket az 1. ábra szemlélteti.

Az ábrából kiolvasható módon a WILSON (1962a) nyomán értelmezett variancia karakterisztika általános alakja az alábbiak szerint fejthető ki, figyelembe véve a vonalprofil (σ mínusz σ) teljes tartományának x_1 és $-x_1$ abszcisszák által két szélső besímuló szakaszra és egy középső, vonalcsúcsot vagy csúcsokat tartalmazó szakszra való bontásban. Eszerint:

$$W(\sigma) = \frac{\int_{-\sigma}^{-x_1} x^2 \cdot \frac{A_z}{x^2} dx + \int_{-x_1}^{x_1} x^2 \cdot i(x) \cdot dx + \int_{x_1}^{\sigma} x^2 \frac{A_a}{x^2} dx}{\int_{-\sigma}^{\sigma} i(x) dx}$$
(7)

A kifejezés nevezője a szokásos vonalprofilokra konstans. Mivel véges röntgen energia besugárzás esetén a diffraktált eloszlás nem lehet végtelen nagy, ezért a nevezőben feltüntetett görbe alatti terület improprius integrálként egy állandó T értékhez konvergál. Ez a mennyiség gyakorlatilag független attól, hogy azt a kérdéses intenzitáseloszlás jellegének megfelelő integrálgörbe hogyan éri el. Mint a 2. ábrából látható, a különböző jellegű (mért és számított CAUCHY, CAUSS, (ch x)⁻¹ vonalprofilok eléggé széles tartományára nézve a T érték közelítően állandónak tekinthető. Végtelenné szélesítve a tartomány határait

$$\lim_{\sigma \to \infty} \int_{-\sigma}^{\sigma} i(x) \, \mathrm{d}x = T = \text{konstans} \tag{8}$$

amint állítottuk.

Legyen továbbá

$$\int_{-x_1}^{x_1} x^2 \cdot i(x) \, \mathrm{d}x = C_1 \tag{9}$$

Vagyis szintén konstans.

Ezekután a (7)-ban kijelölt műveleteket elvégezve, kapjuk:

$$W(\sigma) = \frac{-A_z \cdot x_1 + A_z \cdot \sigma + C_1 + A_a \cdot \sigma - A_a \cdot x_1}{T} = \frac{A_a + A_z}{T} \sigma + \frac{C_1 - (A_a + A_z)}{T}$$
(10)

Megjegyezzük: (10) értelemben a variancia-karakterisztika változó T értékekkel normált, egy bizonyos határon túl azonban bizonyítottuk, a T állandó. Egyetlen megszorító kikötést kell csak tennünk, ami az értékelés során szem előtt tartandó. Nevezetesen azt, hogy a (7) összefüggés csak a centroidra rögzített koordináta-rendszerben érvényes. A gyakorlat azt mutatja, hogy a vonalprofilok centroidjának meghatározását a vonatkozó szakirodalomban [PIKE—WILSON (1959), DELF (1963)] közöltek szerint különösebb nehézség nélkül végre lehet hajtaní.



Derivált paraméter és anyagjellemző közti kapcsolat

A W(σ)-val kapcsolatos operáció eredményeként a (10) képlet és a (2) formula összevetéséből az adódik, hogy a két kifejezés elsőfokú tagjai egymással azonosíthatók, tehát a variancia-karakterisztika k meredeksége első közelítésben normált értékként is definiálható, azaz

$$k \approx \frac{A_a + A_z}{T} = \frac{A}{T} = A_N \tag{11}$$

ahol \mathcal{A}_N a vonalprofil két besimuló szakaszára jellemző derivált paraméterek összege, a normált emelkedési együttható (variance slope).

Az A_N meghatározásból (3) felhasználásával elvileg adódnia kellene **D-nek, ami fe**ladatunk megoldását jelentené. Ez azonban nincs egészen így. Feltétlenül figyelembe kell venni, hogy a (3) összefüggésben előforduló k érték a vonalprofil spektrális és geometriai torzításoktól mentes, korrigált alakjára vonatkozik. Eszerint a

$$k = A_o - \Delta A \tag{12}$$

korrigáló műveletet még a doménméret kiszámítása előtt végre kell hajtani.

Szembetűnő, hogy a korrekció additív. Egyszerű kivonást kell csak eszközölni. Nagy előnye ez a k-val analóg módon kezelhető A_N mérő-számnak. LANGFORD és WILSON (1963) dolgozatából tudjuk: Δk -val addiconálsan korrigálták a meredekséget.

A (12)-ben szereplő ΔA korrekciós tagról meg kell jegyeznünk, hogy az túlnyomórészt egyetlen zavaró effektusból származik; értéke a vizsgáló röntgennyaláb λ -eloszlási képétől függ. Meghatározni elvileg egyszerűen lehet: Olyan minimális rácshibakoncentrációjú, gyakorlatilag végtelen hosszúságban koherens egykristály mintáról kell röntgen-vonalprofilt felvenni, tehát ahol k = 0, amelynél a besimulásra jellemző $(A_N)_{korr}$ mértékszám éppen a ΔA -val kell hogy egyenlő legyen. Ebben a speciális esetben tehát

$$\Delta A = (A_N)_{\text{korr}} \tag{12a}$$

Azonos mérő elrendezés esetén a vizsgálandó polikristályos mintákat az így meghatározott ΔA értékével kell (12) szerint korrigálni. Egyébként a profilkorrekciókkal kapcsolatos meggondolásokat részletesebben más heyen [SZÁNTÓ (1966)] ismertettük. Legújabban LANGFORD (1968) fogalkozott az instrumentális zavaró effektusok minimumra való leszorításával és így a korrigálás egyszerűvé tételével. A (3), (11) és (12) formula együttes felhasználásával, az egyenletet D-re megoldva végül is az alábbi, számításra is alkalmas összefüggést nyerjük:

$$D = \frac{\lambda \cdot K \cdot T}{2\pi^2 \cdot \cos \theta \left[(A_a + A_z) - \Delta A \cdot T \right]}$$
(13)

Ha λ hullámhossz értékét Å-ban helyettesítjük, akkor D is ugyanebben a dimenzióban fog adódni.

Közelítő eljárás

A célkitűzésünkből eredő feladatok sora most már arra redukálódott, hogy a (13) értékelő képletben szereplő A_{a} , A_z (és a velük azonos jellegű ΔA) mennyiségek meghatározását kell csak közvetlenül vonalprofil adatok alapján elvégezni. A képletben még előforduló T, az intenzitásgörbe alatti terület, mint integrált intenzitás egyszerűen számítható. A λ és K adatok táblázatokból vehetők ki. [International Tables, vol. III. (1962)], [WILSON (1963)].

Az A_a és A_z paraméterek meghatározása céljából követendő eljárás az, hogy a vonalprofil két háttérbe simuló $|x|\rangle|x_1|$ szakaszát, annak t számú pontjában, a mért $I(x)_m$ adatpárok felhasználása útján az (5) öszszefüggésnek megfelelő, analitikailag jól kezelhető függvénnyel közelítjük. Ez az intenzitásfüggvény a kérdéses vonalprofil leszálló ágait harmadrendűen közelíti éspedig olyan hiperbolával, amelynek egyik aszimptotája a vonalak centroidjának, ordinátája, a másik pedig a háttérintenzitás valódi szintje. A közelítő eljárás elvének grafikus szemléltetését a 3. ábra adja.

Abból a célból, hogy A_a és A_z mértékszámára nézve jól kiegyenlített középértéket kapjuk, el kell végezni a mérési eltérések négyzetösszegének minimalizálását. Ha kielégítjük az alábbi feltételt:

$$\sum_{i=1}^{t} [I(x)_m - I(x)]^2 \longrightarrow \min!$$
(14)

ahol $I(x)_m$ a mért intenzitás az x helyen,

I(x) az (5) összefüggésben értelmezett közelítő függvénykapcsolat x abszcisszájához rendelt számított érték, akkor a következő számításra alkalmas formulát állíthatjuk elő:

$$A = \frac{t \cdot \left(\sum_{i=1}^{t} \frac{I_i}{x_i^2} - M \sum_{i=1}^{t} \frac{1}{x_i}\right) - \sum_{i=1}^{t} \frac{1}{x_i^2} \left(\sum_{i=1}^{t} I_i - M \sum_{i=1}^{t} x_i\right)}{t \cdot \left(\sum_{i=1}^{t} \frac{1}{x_i^4}\right) - \left(\sum_{i=1}^{t} \frac{1}{x_i^2}\right)^2}$$
(15)



3. ábra

A képlet származtatását a Függelékben közöljük. A (15) összefüggés az 1. ábrán szemléltetett módon a vonalprofil mindkét oldalán a lefutásra jellemző Aa, illetve Az paraméterek számítására egyaránt alkalmas.

A közelítő függvényhez képest általában mutatkozó mérési eltéréseket vagy valódi, mért vonalprofil esetében a 4/a ábrán, a közelítés szakaszát kiegyenesítve a 4/b ábrán szemléltetjük. Megállapítható, hogy a kérdéses szakaszon a mérési adatok ingadozása statisztikus, a közelítés korrekt. Az 5/a és 5/b ábrán olyan vonalprofilt mutatunk be, ahol a ⊿I értékek statisztikus ingadozására szisztémás eltérés (szaggatott vonal jelzi) szuperpronálódik. Ez esetben a vizsgált ponalprofiloldalra a közelítő eljárás nem alkalmazható.

Az ismertetett módszer eredményét két irányban lehet hasznosítaní:

1. Az A_a és A_z értékeket a (15) szerint a profil két oldalán lévő és a háttérbe simuló szakaszok intenzitás adataiból közvetlenül, tehát variancia-karakterisztika számítás nélkül, határozzuk meg. Mivel az Aa, illetve Az mennyiségek, illetve ezek A összege definíció szerint a vonalprofilt mind pozitív, mind negatív irányban a végtelenig jelentkezik, esetünkben a horizontális csonkítás régebben fennálló kényes problematikája, miként PIKE-WILSON (1959) és DELF (1963) dolgozataiban, itt is elveszti jelentőségét.



4. ábra.



5. ábra.

88

2. A közelítő eljárás módot ad az eddig megfelelően nem tisztázott háttérszint kijelölés kérdésének egzakt megoldására is. Az egyetlen lehetséges valódi B érték meghatározásával NEUBAUER és VARGA (1969) foglalkozik. Ugyancsak ebben a munkában találhatók meg az M megválasztásával, számításával kapcsolatos részletesebb meggondolások is. Ezek ismerete a rácstorzulásviszonyok mérése során válik fontossá; a D érték meghatározásához kiszámításuk szükségtelen. A (15) képletbe helyettesítendő M értéke a röntgenogramból a legtöbb esetben a szokásos közelítés egyébként elérhető pontosságával leolvasható.

A közelítő formulával történő operáció konkrét kivitelezését a kísérlet leírásakor illusztráljuk.

Négyzetes átlagtorzulás egyszerűsített meghatározása

Ha olyan próbák vizsgálatára kerül sor, amelyekben az $\langle \varepsilon^2 \rangle$ anyagjellemző nem hanyagolható el, akkor ismertetett eljárásunk ennek számítására is alkalmas némi kiegészítéssel, a variancia-karakterisztika pontonkénti kiszámítása nélkül. Elegendő egyetlen, mondjuk σ_1 helyen meghatározni a profil $W(\sigma_1)$ varianciáját, LANDFORD—WILSON (1963), illetve SZÁNTÓ (1965) dolgozatában leírtak szerint, amennyiben ez a pont a karakterisztika lineáris szakaszára esik.

Sorrendben ezután a következő teendőket kell még elvégezni. Meghatározzuk a (2) szerint W_0 mért értéket, amely a $W(\sigma_1)$ -re illeszkedő lineáris szakasz meghosszabbításának a $\sigma=0$ ordinátával való metsződéséből adódik. A (2), illetve (11) összefüggés alkalmazásával és a W_0 korrekció figyelembevételével írható:

$$W_0 + \Delta W = W(\sigma) - A_0 \sigma \tag{16}$$

ahol $W(\sigma)$ a profil egyelten σ pontjához számított variancia,

- ΔW_0 a variancia-karakterisztika állandó tagjának korrekciója, amelynek meghatározásával kapcsolatos fejtegetéseinket másutt [SZÁNTÓ (1966)] részleteztük.
- A_N az előző fejezetben ismertetett módon kerül kiszámításra a (11) és (15) képlet előírásai nyomán.

Mivel a (4) összefüggésből nyilvánvaló, hogy W_0 a *D*-től és az $\langle \varepsilon^2 \rangle$ től egyaránt függ, ezért a meghatározás sorrendje adott λ , ismert (hkl) reflexiós síksor és Θ mellett természetes módon így alakul:

1. A D meghatározása (13) összefüggés alapján.

- 2. Ismert D behelyettesítése a (4) formulába.
- L "taper" paraméter kikeresése ismert (hkl) síksorhoz a WIL-SON (1963) tanulmányában közölt táblázatból.
- 4. A (16) alapján meghatározott W_0 -ból (4) szerint $\langle \varepsilon^2 \rangle$ megállapítása.

Megjegyzésre méltó, hogy olyan alkalmasan megválasztott (hkl) reflexiós síksor esetén, pl. (200) reflexiónál, ahol L = 0, a (4) formula egytagúvá egyszerűsödik és az $\langle \varepsilon^2 \rangle$ meghatározásnak a W_0 bizonytalanságán kívül nem marad más hibaforrása.

Eszerint a számításra alkalmas végképlet ebben a speciális esetben:

$$\left\langle \varepsilon^2 \right\rangle = \frac{W_0 - \Delta W}{4 \mathrm{tg}^2 \,\Theta} \tag{17}$$

Az alábbiakban a domének meghatározását néhány példán mutatjuk be. A vizsgálat alá került preparátumok közelebbi adatait az I. táblázat foglalja össze. Az izzítások hőmérsékletét SCHMIDT—HAENSCHmikropirométerrel ellenőriztük. A kompakt dróttestekből vett minták a RIECK (1957) által ajánlott módon készültek a zavaró textura-hatás kiküszöbölése céljából. A vonalprofilok részben step-by-step módszerrel, részben $1/32^{\circ}$ [20°] min⁻¹ regisztráló sebességgel rate-méter által lettek felvéve HILGER-diffraktométeren.

I. táblázat

Contraction of the local division of the loc			
A próba- test jele	Megnevezés	Állapot	Megjegyzés
J	120 µ Ø-jü W drót kismennyiségü K és A1 dopolással	huzott as received	Come (or
K	ua. mint J	1200 ^O C izzitva 30 percig	izzitás vá– kuumban
L	ua. mint J	1200 ^o C izzitva 60 percig	izzitás vá- kuumban
Μ	α - W fémpor (tiszta)	látszólagos szem- csenagyság 1 µm körül	to all a love
N	ua. mint M .	látszólagos szem- csenagyság 0,1 <i>u</i> m körül	es patie es

A KISÉRLETBEN HASZNÁLT PRÓBATESTEK ADATAI

A röntgenintenzitás-adatok lehetséges ΔI szórását step-by-step számlálás esetében a közismert matematikai statisztikai képlet alapján értékeltük, míg a rate-méteres regisztrálás várható torzítását VARGA (1966) másutt részletezett eljárása szerint határoztuk meg. Az itt bemutatott érétkelő módszert számítógépre programoztuk, a röntgenintenzitás-adatsorokat lyukszalagról tápláltuk be, a doménmeghatározás és a profilkorrekció alapjául szolgáló emissziós röntgenspektrum értékelés GIER-computeren került lebonyolításra.

Abból a célból, hogy eljárásunk kvatitatív részleteniben is követhető, illetve reprodukálható legyen, bemutatjuk példaként az I. táblázatban összefoglalt néhány preparátum (221) indexekkel jellemzett vonalalakjaiból meghatározott részeredményeket, illetve derivált profilparamétereket a II. táblázatban.

Para- méter	Minta	J	K	L	М	N
A	ymezh	13561	8532	5732	14250	50706
A		10856	7250	7627	7590	40357
T	i levi	12640	9314	9097	8160	20104
AN	dodnik	1,94	1,692	1,47	2,68	4,53
AL	al aist	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11
k		0,83	0,58	0,36	1,57	3,42
D		620	1000	1600	370	180

II. táblázat

A D doménméretek Å-ben vannak megadva.

Eredmények

A kapott doménméretek alapján a következőket lehet megállapítani:

 A preparátumokat összetevő részecskék méretei pl. a recovery folyamán úgy változnak egymáshoz képest, ahogyan ez várható. Kompakt testek esetében a hőkezelés hatására szemcsenövekedés lép fel (J, K, L jelű próbák), porok esetében is arányos a változás (M és N specimenek). Az összehasonlítás céljára klasszikus szemcseméret meghatározási módszerek (elektronmikroszkóp, szedimentációs frakcionálás) állnak rendelkezésre.

2. A röntgen úton meghatározott átlagos doménnagyságok abszolút értéküket tekintve azonban néhányszorosan kisebbek, mint a hagyományos eljárásokkal meghatározott értékek. A diszkrepanciát a röntgennel észlelhető elemi koheranciahosszak és az optikailag vagy gravitációs úton szeparált, illetve mért elemi részecskék közti (fizikailag is magyarázható) különbségre lehet visszavezetni. Ennek értelmezése azonban e cikk célkitűzéseit, kereteit meghaladja.

Diszkusszió

Amint ez a WILSON-féle variancia-karakterisztika meghatározásból ismeretes, a kiértékelés bizonytalansága meglehetősen nagy; többször tízszázalékos eltérést is okozhat a végeredményben. Annak ellenére van ez így, hogy a fentebb ismertetett közvetlen módszernek kevesebb a hibaforrása. Bár az A értékek szórása is jelentékeny lehet, mégis sokat segít ezen, ha a vizsgálat egy bizonyos kísérletsorozat minden mért vonalprofilján azonosan kijelölt tartományra vonatkozik. Ez az eljárás az abszolút pontosság mértékét természetesen nem javítja, de több vonalprofil-paraméter összehasonlítása révén megbízhatóbb eredményre vezet. A mérés-meghatározás relatív hibája ugyanis így lényegesen csökkenthető. Az átlagos doménméret meghatározás tekinteétben elegendő szokott lenni a nagyságrendi tájékozódás a technológiai problémák legtöbb esetére.

A 6. ábrán az előbbieknél pontosabb és objektív módszert mutatunk be annak szemléltetése céljából hogy az, illeszkedési tartomány hosszának függvényében miképpen változnak a ΔI értékek. Az elvégzendő közelítés rendszeres hibája minden esetben kisebb kell hogy legyen, mint a számlálás statisztikus ingadozásából eredő intenzitás mérési bizonytalanság. Ez jól volt látható a 4. ábrán is. Az 5. ábra esetén viszont ez a kritérium a kisebb szögek tartományában nem teljesül, feltehetően azért, mert a sugárnyaláb vertikális divergenciája túlságosan nagy. Ilyenkor vagy SOLLER-rést kell alkalmazni vagy bizonyos esetekben elegendő az is, ha csak a nagyobb szögek felé eső (Θ -oldal) besimuló szakaszt értékeljük.

Kérdés, mekkora az az (x_1, x_2) profiltartomány, illetve mennyi legyen azon t illesztési pontok száma, amely által optimális közelítés való-





sítható meg. Kevés pontot használva fel az approximációs eljáráshoz, az intrinsic statisztikai szórás miatt A pontatlanul számítható. A t szám növelésével azonban a közelítás (illesztés) megbízhatósága nő. Egy bizonyos tartományon túlhaladva viszont A/x² jellegű görbe a mért vonalprofilra alkalmas módon (kielégítő pontossággal) már nem illeszthető, aminek következtében a ΔI értéksor szisztémás hibája növekedni fog. Az elvi görbe és a mért adatok közti ΔI eltérések sorozatait, konstans szakaszhossz paraméterekkel, grafikusan a 6. ábra szemlélteti. Általában t = 10 és t = 35 közt (x₁ egyre közelebb került a centroid függőlegeséhez) a gép végigszámolta az összes illesztési eltérés-adatsorokat. A jobb grafikus szemléltetés végett az ábrán azonban csak minden ötödik $\Delta I(t)$ görbét rajzoltuk fel, éspedig rendre a t = 10, 15, 20, 25, 30 és 35 pontos szakaszokra úgy, hogy a computer útján számított 'és a legkisebb hibanégyzet-kritériumból adódó illesztési hibák alakulásáról kvantitative is tájékozódhassunk. Az ábrából az is kiolvasható, hogy adott példában (J specimen esetében) a t = 20 pontot tartalmazó profil szakasznak [$x_1 = 25$, $x_2 = 45$] optimális az illeszkedése.

Az A értékek változását a t illesztési pontszám függvényében a (15) összefüggés alapján a 7. ábrán mutatjuk be. Teljesen analóg kiszámítású a B értékek sorozata is. Figyelembe véve a 6. ábrán kiadódó optimális illesztési szakaszt, az ehhez tartozó A értéke lesz mértékadó a D méret meghatározására. Megfelelő beprogramozás esetén az optimális tartományhatárok kiválasztását a computer automatikusan végzi.

Fentiek szerint tehát úgy jutunk az eddig publikáltaknál feltehetően pontosabb D értékhez, ha a mért vonalprofil iterációval kiadódó (x_1, x_2) szakaszához az ideális közelítő függvénygörbe viszonylag a leghosszabb tartomány mentén illeszkedik, miközben az ingadozás kiegyenlítetten statisztikus: szignifikáns szisztémás eltérés az egész tartományban nem mutatkozik. Ilyen módon objektíve pontosabb eljárás áll rendelkezésünkre, mint a hagyományos WILSON-módszer, ha első tekintetre – úgy tűnik – jelentősebb mértékű többletszámításra van is szükség. Valójában módszerünk lényegesen kevesebb számítást igényel, mint a WILSONÉ. Először azért, mert WILSON eljárása nyomán több pontban is ki kell számítani a variancia-karakterisztikát. Másodszor pedig azért, mert ezeket a karakterisztikákat LANGFORD-WILSON (1963) szerint még a B függvényében rendre variálni kell. Ehhez képest értékelő eljárásunk még akkor is mintegy tízszeres gépidő csökkenéssel jár, ha a bemutatott járulékos finomításokat beépítjük a programba. Végeredményként a beprogramozott computeren végrehajtott szukcesszív approximáció útján A_a és A_z olyan mért átlagértékéhez jutunk, amelyek az elvégzett kísérletek bizonysága szerint a lineáris variancia-karakte-



7. ábra.

risztika szakasz legjobb közelítését reprezentálják. Az így meghatározott doménméretek, többszörös reprodukálás útján összehasonlítva, kielégítően jó egyezést mutattak egymással. Nem állíthatjuk ugyanezt a (16) összefüggésben található W_0 meghatározásával kapcsolatban, mert ennek nemcsak a számítása, hanem a mérése is egy sor további problémát vet fel. A már fentebb említett pontatlanságot okozó tényezőkön kívül itt még jelentős az a közvetett hibaeffektus, amely az A_a és A_z potenciális mérési bizonytalanságán keresztül felnagyítva érvényesülhet. Méréstechnikai nehézséget jelent még az is, hogy számos geometriai és fizikai hibaforrás befolyásolhatja ΔW értékét; ezeknek a kísérletek során mindvégig állandó értéken tartása sokkal szigorúbb követelményeket ró a kutatóra, mint az állandó ΔA érték megtartása, amelyhez gyakorlatilag csak a vizsgáló röntgensugár spektrális eloszlásának stabilizálása szükséges.

Fentiek szerint az $\langle \varepsilon^2 \rangle$ kiszámítására csak korlátozottan, bizonyos speciális esetekben kerülhet sor, a megkívánt megbízhatósággal.

Figyelemre méltó még, hogy bizonyos vonalprofilt torzító effektusok esetében az A/x^2 típusú közelítés nem mutatkozik kielégítőnek. Ekkor nem hanyagolhatók el a közelítés magasabbrendű tagjai. A pontosabb közelítéshez azonban érzékenyebb intenzitásmérés szükséges (pl. szcintillációs számláló diszkriminátorral).

Függelék

A vonalprofil besimuló szakaszainak hiperbolikus közelítése

Az (5) szerinti függvénnyel a mért intenzitások $I(x)_m$ eloszlását közelítjük. Az approximációs feltétel a mérési eltérések négyzeteinek szummációján, illetve az összegezés minimalizálásán kell alapuljon a (14) előírás értelmében.

A 3. ábrán szemléltetett A_a , illetve A_z továbbá B profilderiváltparamétereket úgy számítjuk ki, hogy a (14) formulát A, illetve B szerint parciálisan deriválva zérussal tesszük egyenlővé.

$$\frac{\partial}{\partial A} \left\{ \sum_{i=1}^{t} \left[I(x_i)_m - I(x_i) \right]^2 \right\} = 0$$
(F1)

$$\frac{\partial}{\partial B} \left\{ \sum_{i=1}^{t} \left[I(x_i)_m - I(x_i) \right]^2 \right\} = 0$$
(F2)

Az (5) formulát (F1)-be helyettesítve, deriválás után, az egyenlet A-ra történő megoldása szolgáltatja a (15) értékelő képletet. Azonos eljárással, az (F2)-be való helyettesítés után juthatunk B értékéhez. Ha M direkt meghatározása nehézségbe ütközik, úgy még egy parciális deriválásra van szükség a harmadik egyenlethez s így az előzőekhez hasonlóan, determinánsok segítségével, megkapjuk az (5) formula M együtthatóját is.

Irodalom

Delf B. W. (1963): British J. Appl. Phys. 14, 345-350.

Gaál I. (1965): Magánközlés.

Greenough G. B. (1952): Progress in Metal Physics, 3, (London: Pergamon Press). International Tables for X-Ray Crystallography (1962). Vol. 3, Physical and Chemical Tables (Publ. IUCr and Kynoch Press, Birmingham),

Ladell J., Spielberg N. (1966): Acta Cryst., 21, 103—118.
Langford J. I., Wilson A. J. C. (1963): in "Crystallography and Crystal Perfection"
(ed. by G. N. Ramachandran, London: Academic Press), 207—222.

(ed. by G. N. Ramachandran, London: Academic Press), 207-222.
Langford J. I. (1965): Nature (London), 207, 966-967.
Langford J. I. (1968): J. Appl. Cryst., 1, 48-59.
Mitra G. B. (1964): Acta Cryst, 17, 785-786.
Neubauer I., Varga L. (1969): Acta Techn. Hung. 64, 287-297.
Pike E. R., Wilson A. J. (1959): British J. Appl. Phys. 10, 57-68.
Rama Rao, P., Anantharaman T. R. (1963): Z. Metallkunde, 54, 658-663.
Rieck G. D. (1957): Philips Res. Rep. 12, 423-431.
Scherrer P. (1920): in "Zsigmondy R.: Kolloid chemie", 3. edit. (Leipzig: Spamer) 287.

Szántó I. S. (1960): Mérés és Automatika, 8, 66-74.

Szántó I. S. (1965): Acta Techn. Hung. 51, 251-269.

Szántó I. S. (1966): A III. Magyar Röntgendiffrakciós Konferencián elhangzott előadás (Balatonszéplak, 1966. IX. 9.).

Varga L. (1966): Mérés és Automatika, 14, 297—301.
Wagner C. N. J., Aqua E. N (1964): in "Advances in X-ray Analysis" 7, (ed. by W. M. Mueller and Marie Fay) (New York: Plenum Press) 46—65.

Warren B. E. (1959): X-ray Studies of Deformed Metals in "Progress in Metal Physics" 8, (ed. B. Chalmers and R. King) 147-202.
Wilkens M., Hartmann R. J. (1963): Z. Metallkunde, 54, 676-682.

Wilson A. J. C. (1962a): Nature (London) 193, 568-569.
Wilson A. J. C. (1962b): Proc. Phys. Soc. (London) 80, 286-294.
Wilson A. J. C. (1963): "Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry" (Eindhoven: Centrex).



ÜZEMI VOLFRÁM DRÓTOK TERMOFESZÜLTSÉGÉNEK A VIZSGÁLATA

URAY LÁSZLÓ

Az üzemi volfrám drótokban jelentkező kis oldott szennyezők vizsgálatára gyakran használt módszer az elektromos ellenállásmérés. Ezeket a méréseket azonban jól kizzított drótokon kell végezni. mivel a megmunkálás során keletkező diszlokációk a szokásos szennyezőknél jóval nagyobb hatással vannak a maradékellenállásra. Ezzel szemben a termofeszültség a diszlokációnál jobban érzékeny a szóban forgó kis szennyezőkre, és az ezekben fennálló különbségek a hidegen megmunkált drótokban is jól kimutathatók. Ezenkívül a szennyezők eloszlásában változások következhetnek be az újrakristályosodás hőmérséklete alatt is, ezek vizsgálatára csak a termofeszültség-mérések alkalmasak. A közlemény célja ezek bemutatása méréseken.

A mérőberendezés leírása

A mérőberendezés vázlata az 1. ábrán látható. Egyszerre 10 volfrám drótot lehet felszerelni, ezek alsó része a folyékony nitrogénbe merül, ahol nikkel drót köti őket össze. Felső részük 0 °C-os alkoholfürdőben van, ahonnan kis nikkel lapokhoz csatlakozva azonos anyagú réz drótok vezetnek a kompenzátorhoz. A kompenzátoron át 1 µV-nél érzékenyebb "Graphispot" galvanométerrel mértem a volfrám drótok egymáshoz viszonyított termofeszültségét. A felső edény 0 °C-os hőmérsékletét a külső részében levő olvadó jég biztosította. Ez az edény szétnyitható, a tömítését gumilap biztosítja, és egyúttal ez szorítja össze a volfrám drótokat is. Az egyes drótok többször is felhasználhatók új mérésekben, így a termofeszültségek ugyanazokhoz a drótokhoz hasonlíthatók. A felső edény függőleges irányú mozgatásával el lehetett érni, hogy a drótok különböző hosszúságú részei merüljenek a folyékony nirtogénbe, és a drót hossza mentén a hőmérsékleteloszlást így változtatva a drótok inhomogenitását is vizsgálni lehetett. Az inhomogenitások pontosabb mérésére ebben a berendezésben nem volt mód, a hibát főleg az okozta,



1. ábra. A termofeszültség mérésére szolgáló berendezés vázlata.

hogy a drótok egyes szakaszai idővel eljegesedtek, és így a drót mentén megváltozott a hőmérsékleteloszlás. Az inhomogenitások vizsgálatára sokkal alkalmasabb a [2]-ben leírt módszer, bár az távolabbi drótszakaszok összehasonlítására nem felel meg.

> MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

Mérési eredmények

A mellékelt táblázatban láthatók a különböző tekercsekből vett volfrám drótokon végzett termofeszültség- és ellenállás-mérések eredményei. A táblázatba sorszámozva vannak az egyes drótfajták, és a szám melletti betűjelzés azt jelenti, hogy a volfrám drótot milyen ada-

átmérő (mm)	tipus	termofeszültség 0 ^o C és -196 ^o C között "V-ban		$\mathbf{r}^{\mathbf{x}} = \psi (77 \ ^{\mathrm{o}}\mathrm{K}) / \psi (298 \ ^{\mathrm{o}}\mathrm{K})$		
		hőkezelés nélkül	2500 ^O K-en 15 p-ig izzitva	hőkezelés nélkül	2500 ^O K-en 15 p-ig izzitva	
0,6	1A	- 3		0,169		
0,3	2A	237		0,163	and the same	
0,195	3	162		0,209		
0,18	4A	0	0	0,225	0,140	
0,18	5B	162	178	0,219	0,128	
0,18	6A	128		0,205		
0,18	7A	134	89			
0,18	8	113	99	0,212		
0,18	9C	106	114	0,200	0,123	
0,18	10A	158	115	0,161	Robins Million	
0,16	11A	-37	Carlo Constant State	0,187	the second second	
0,13	12A	122		0,185		
0,13	13B	126		0,155		
0,115	14A	14		0,186		

-						
Т	+	2	h	2	79	1
		a	N 1	ւս	20	

* Szennyezőktől és deformációktól mentes (ideális) volfrám esetén rpprox0,100 (5).

lékokkal készítették. Az A jelzés a K, Si, Al, a B jelzés a K, Si adalékokkal készített, C pedig az adalék nélkül készített próbatesteket jelzi. A drótok lehúzásához a szokásos üzemi technológiát használták, ahol 0,18 mm átmérőre történő lehúzás után a drótokat kb. 1400 °C-on történő lágyító hőkezelésnek vetik alá. A táblázatban a 10—14. sorszámú drótok mentek át ezen a hőkezelésen.



A táblázatban található termofeszültség-adatoknál a 4A típusú drótokat használtam etalonként. Ezen mérések hibája $\pm 10 \ \mu V$ körül van. A táblázat 5. oszlopában a drótok —196 °C és ± 25 °C-on mért elektromos ellenállásainak arányai láthatók. A 4. és 6. oszlopban a 2500 °K-on 15 percig izzított drótok néhány termofeszültség- és ellenállás-arány adata látható.

A dróthúzás által okozott deformáció hatásainak a vizsgálatára különböző módon hőkezelt drótokat hasonlítottam össze. Ilyen mérések eredményei a 2. ábrán láthatók, ahol a 4A, 5B és 7A típusú drótok termofeszültségének változása látható a hőkezelés hőmérséklete függvényében. Mivel a görbék több méréssorozatból készültek, így az ábrák egyúttal a mérés hibáját is szemléltetik.

A drótok inhomogenitásának vizsgálatára mértem a termofeszültségeket különböző 4A típusú drótok között, valamint a termofeszültség változásait, amikor a volfrám drótok folyékony nitrogénbe való bemerítésének a mélységét változtattam. Ezen méréseknél a különböző drótok, illetve drótszakaszok közötti legnagyobb mért eltérések 25, illetve 30 μ V.

Következtetések

Az itt vizsgált drótokhoz hasonlókon végzett kémiai analizis [3] a volfrám jellegzetes szennyezőit (K, Si, Al, Na, Fe) kb. 0,02 súly%-ban mutatta ki, de ezenkívül még hasonló mennyiségben lehettek jelen C, O, N és esetleg más szennyezők is. A jól kiizított drótok maradékellenállása az oldott szennyezők összes mennyiségére jellemző. Minthogy elektromos ellenállást csak folyékony nitrogén hőmérsékletén mértem, ezért a MATTHIESSEN-szabány értelmében tekintsük az ellenállásaránynak az ideálistól való eltérését. Ez a 2500 °K-en küzzított drótoknál 0,023-0,040 körül van, a legjobban megmunkált hőkezelés nélküli 0,18-as drótoknál pedig 0,100-0,125 között. Minthogy a hőkezelésnél bekövetkező változást főleg a diszlokációknak tudhatjuk be, eszerint a jelen esetben a diszlokációk hatása kb. 2-3-szorosa a szennyezők hatásának. Ezzel szemben a termofeszültségben a hőkezelés során bekövetkező legnagyobb változás 70-80 µV (l. a 2. ábrán), ugyanakkor a különböző típusú drótok között maximálisan 274 µV különbség fordul elő. A hőkezelésnek még a viszonylag kisebb hatása sem a termofeszültség monoton változásában nyilvánul meg, így hőkezelés után a drótok közötti termofeszültségek lényegesen nem változtak meg, mint az a táblázat 3. és 4. oszlopából látható. Ez lehetőséget ad arra, hogy termofeszültség-mérésekkel már hőkezeletlen drótokon is vizsgálni tudjuk a szennyezők mennyiségében vagy eloszlásában fennálló különbségeket.

A jelenlegiekhez hasonló típusú volfrám drótokon végzett ellenállásméréseket KOVÁCS E.-CSETÉNYI [4] közölt. Ott az 1a és 1b ábrákon láthatjuk, hogy a hőkezelés hatására az ellenállásban monoton csökkenés van, és hogy a különböző típusú volfrám drótok között a jelleggörbékben csak magasabb hőmérsékleten van eltérés (kb. 1600 °K fölött). A termofeszültségek hasonló görbéiből (2. ábra) viszont az inhomogenitásokból eredő nagyobb hibák ellenére is jól látható, hogy a különböző típusú volfrám drótok izochron hőkezelési görbéje már kb. 1000 °K-től kezdve is lényegesen eltér. Az is jól látható, hogy a görbéken még a változás iránya is különböző, és így itt nemcsak egyszerűen a diszlokációk számának csökkenéséről van szó, hiszen akkor azonos irányú változásra számítanánk. Itt tehát más folyamatnak is végbe kellett menni, és ez valószínűleg a szennyezők eloszlásának valamilyen átrendeződésével van kapcsolatban.

Az ellenállásmérésekkel összehasonlítva a termofeszültségben a hőkezelés folyamán bekövetkező változások mellett igen nagy a drótok hosszmenti inhomogenitásából adódó szórás. Ez arra utal, hogy az inhomogenitásokat főleg a szennyezők inhomogén eloszlása okozza. [2]-ben hasonló következtetésre jutottunk abból, hogy az inhomogenitások még klizzított drótokban is megmaradtak. A 4A típusú drótokon a [2] munkában is mértünk inhomogenitásokat (ott A3 típusnak nevezve), és ott a legnagyobb eltérések 100 nV/°C körül voltak. Ez 196 °C-os hőmérséklet-tartományban kb. 20 µV-nak felel meg, ami a jelenlegi mérésekkel jó nagyságrendi egyezést jelent, bár nem vettük figyelembe az inhomogenitások hatásának hőmérsékletfüggését.

A termofeszültség inhomogenitásainak zavaró hatását lecsökkenthetjük, ha különböző dróttípusok összehasonlításánál több mérés átlagát vesszük, és ha a hőkezelések okozta változásokat egy drótnak ugyanazon a szakaszán vizsgáljuk. Ilyen jellegű mérések előkészületben vannak.

Irodalom

- Mac Donald D. K. C.: Themoelectricity. An Instroduction to the Principles. N. Y.-London, Wiley (1962).
 Uray L., Gaál I.: Acta techn. Nyomtatás alatt.
 Millner T.: Acta Techn. 17, 67 (1957).
 Kovács E., Csetényi: Acta Phys. 18, 11 (1964).
 Meissner W., Schmeissner F. und Doll R., Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Functionen, Vol. 2, Part 6; Elektrische Eigenschaften I. Springer-Verlag (1969) p. 91 p. 91.

VOLFRÁM MIKROPLASZTICITÁSÁNAK VIZSGÁLATA CSILLAPODÁS MÉRÉS SEGÍTSÉGÉVEL

GAÁL ISTVÁN

Amíg a szokásosan tisztának mondott lapcentrált köbös fémek folyáshatára alig függ a hőmérséklettől, addig a jelenleg rendelkezésre álló legtisztább tércentrált köbös fémek folyáshatára is gyorsan nő a hőmérséklet csökkentésekor. Ezt a jelenséget régebben (COTTRELL 1953, FRIEDEL 1963) a diszlokációk és az oldott szennyezők (első sorban intersticiósok) közötti kölcsönhatással magyarázták, amely tudvalévően sokkal erősebb tck mint lck rácsokban. Az egyre tökéletesedő tisztító eljárásokkal előállítot tegyre tisztább tck fémek folyáshatárának hőmérséklet függése nem csökkent azonban olyan mértékben az oldott szenynyező koncentráció csökkenésével (BASINSKI és CHRISTIAN 1960, CONRAD 1961), mint ahogy azt a diszlokáció-szennyező kölcsönhatáson alapuló folyáshatárelméletek alapján (COTTRELL 1953, FRIEDEL 1963, SCHOECK és SEEGER 1959, FLEISCHER 1962, MORDIKE és HAASEN 1962) várni lehetett volna. A szóban forgó elméleteket két különböző tisztaságú zónázott volfram kristályon meghatározott folyáshatár adatokkal KOO (1963) vetette össze, és azt találta, hogy a két különböző tisztaságú zónázott volfrám kristályon meghatározott folyáshatár adaegy 10%-át lehet az eddig javasolt modellek alapján az oldott szennyezők hatásával magyarázni. Miután ismeretes, hogy a volfrám szén, oxigén, hidrogén és nitrogén szennyezőinek döntő része szobahőmérsékleten második fázist alkot a volfrám mátrixon belül, nehéz elvetni azt a feltevést, hogy a KOO által észlelt folyáshatár különbséget a második fázisok jelenléte okozta.

Többen úgy vélik (HAASEN 1965, ESCAIG és munkatársai 1967), hogy a jelenleg legtisztábbnak tartott tck fémek folyáshatárának hőmérsékletfüggésében már az anyag intrinsic tulajdonságai is belejátszanak. Ezt a felfogást támogatja a következő két kísérleti tény is:

 a) a tck fémek folyása a lck fémek folyásával ellentétben aszimmetrikus. Az aszimemtria abban nyilvánul meg, hogy valamely kiválasztott orientációban húzásra, illetve nyomásra igénybe vett egykristályban nem ugyanaz a csúszási sík működik és a kritikus csúsztató feszültség is különböző (ŠESTÁK 1964).

b) tck fémekben a folyáshatár hőmérsékletfüggése függ a folyáshatár mérésének módjától. Erős hőmérsékletfüggést tapasztalunk, ha az ún. makro-folyáshatárt határozzuk meg, azaz azt a feszültséget, amely 2·10⁻³ maradó alakváltozás eléréséhez szükséges. A folyáshatár hőmérsékletfüggése gyakorlatilag eltűnik azonban, ha az ún. mikro-folyáshatárt vizsgáljuk, azaz azt a feszültséget, amely 10⁻⁵ plasztikus alakváltozás létrehozásához szükséges (KOSSOWSKY és BROWN 1966, LAWLEY és GAIGHER 1964).

Ezen két jelenség magyarázatára HIRSCH (1960) és KROUPA (1964) a csavardiszlokációk felhasadásán és termikusan aktivált mozgásán alapuló modellt javasolt, amely kielégítően magyarázza a megfigyelt jelenségek alapvető vonásait.

A mikro- és makro-folyáshatár közötti feszültségtartományban lejátszódó jelenségeket mikroplasztikus jelenségeknek nevezzük. Ezen jelenségek beható vizsgálata nemcsak a HIRSCH és KROUPA által javasolt modell további kísérleti ellenőrzését teszi lehetővé, hanem hozzájárulhat a ridegtörés okainak felderítéséhez is, hiszen éppen a mikroplasztikus tartományban dől el, hogy valamely fém a további igénybevétel esetén ridegen eltörik vagy pedig makroplasztikus alakváltozást szenved.

Mikroplasztikus jelenségeket érzékeny deformáció érzékelő fejekkel ellátott, termosztált vizsgáló terű, nagy stabilitású szakító gépekkel szokták vizsgálni (MEAKIN 1967). Ugyanezen jelenségkör néhány paraméterét meg lehet azonban egyszerű kivitelű torziós ingán végzett csillapodás mérések segítségével is határozni. A dolgozat ezt a módszert alkalmazza ridegen törő, porkohászati és zónázott volfrám drótok mikroplasztikus jelenségeinek tanulmányozására.

A mérés elve

Szakító gépen végzett mikroplasztikus vizsgálatok során, a terhelés és a leterhelés során, az 1. ábrán vázolt hiszterézis hurkok lépnek fel. Azt a maximális terhelő feszültséget, amelyet követő leterhelés során először mutatható ki hiszterézis hurok, BROWN (KOSSOWSKY és BROW 1966) elasztikus határfeszültségnek nevezi és σ_E -vel jelöli. Az elnevezés arra utal, hogy ezen határ felett a diszlokációk a feszültség hatására elmozdulnak, és a diszlokáció-mozgás által okozott alakváltozás kétértékű függvénye a feszültségnek, ami hiszterézis hurok és így energia-disszipáció fellépésére vezet. A maximális terhelő feszültség további növelése során elérünk egy olyan határfeszültséget, az anelasztikus ha-


tárfeszültséget (σ_A), amelyet követő leterhelés során a hiszterézis hurok már nem záródik. Ezt a feszültséget mikroplasztikus folyáshatárnak is nevezhetjük, mivel maradó alakváltozás megjelenésével jár. Ez egyben azt is jelenti, hogy a diszlokáció-hálózat a leterhelés végén nem tér viszsza eredeti egyensúlyi helyzetébe, a diszlokáció-hálózat átrendeződött.

Mind σ_E mind σ_A értéke nyilván függ a mérés pontosságától, a legkisebb érzékelt hiszterézis hurok területtől, illetve a legkisebb érzékelt maradó alakváltozás nagyságától. Várható, hogy ha a hiszterézis hurok területét nem a hiszterézis hurok közvetlen felvétele útján határozzuk meg, hanem az ezen jelenség által okozott energia-disszipáció útján, akkor nagyobb mérési érzékenységet tudunk elérni. NOWICK (1954) megmutatta, hogy a szakító diagramon érzékelt, enyhén sebesség függő hiszterézis hurok, egy igen enyhén frekvencia függő, amplitudó függő csillapodásnak felel meg. Ha tehát bizonyítékot tudunk nyújtani arra nézve, hogy az észlelt amplitudó függő csillapodás diszlokációs eredetű, akkor a csillapodás amplitudó függéséből a hiszteris hurok létezésére következtethetünk vissza. Bár az amplitudó-függés ilyen esetben nagyon érzékeny detektora σ_E -nek, a csillapodásmérés mégis kevesebbet mond a mikroplasztikus jelenségekről, mint a hiszterézis hurok közvetlen felvétele, mert a csillapodás amplitudó-függésének méréséből csak számos, nem egészen megalapozott hipotézisen keresztül következtethetünk viszsza a hiszterézis hurok tényleges alakjára (GRANATO és LŰCKE 1956).

Miután a csillapodás érzékeny függvénye a diszlokáció-hálózat paramétereinek, várható, hogy σ_A -nál nagyobb feszültségek hatására a csillapodás amplitudó-függése megváltozik. Ez lehetőséget nyújt σ_A értékének meghatározására.

A próbatestek előállítása

Vizsgálatainkat elsősorban az EIVRT által gyártott K, Si, Al (GK) és K, Si (UC) adalékokkal készített olyan porkohászati drótokon végeztük, amelyeket 0,9 mm-re való lehúzás után vákuumban rekrisztallizáltunk. A dróttengely irányában elnyújtott durva szemcsékből álló szövetet nyertünk azáltal, hogy átmenő árammal történő fűtés segítségével a próbatesteket 20 percig 1600 °C-on, majd 20 percig 2500 °C-on és végül 3 percig 2600 °C-on tartottuk.

Néhány kiegészítő vizsgálatot végeztünk a drezdai Institut für Metallphysik und Reinststoffe által zónaolvasztott volfrámból az EIVRT által a szokásos üzemi módon 0,9 mm-re húzott és 1200 °C-on 20 percig vákuumban hőkezelt próbatesteken is. Ebben az esetben equiaxialis durva szemcsés rekrisztallizált szövetet kaptunk.

A mérési módszer

A 0,9 mm átmérőjű 30 cm hosszú volfrám drót egy 2Hz-es torziós inga torziós szálját képezte. A mágnesek által mozgásba hozott inga szabad lecsengését POGGENDORF-féle vizuális megfigyeléssel követtük. Előre kiválasztott rezgési amplitudók $(A_1, A_2 \dots A_n)$ között eltelt lengések számát olvastuk le $(N(A_i, A_{i-1}))$, és a 1/2 $(A_i + A_{i-1})$ amplitudóhoz tartozó csillapodást a

$$Q^{-1}\left[\frac{1}{2}(A_i + A_{i-1})\right] = \frac{1}{\pi} \frac{\log A_i - \log A_{i-1}}{N(A_i A_{i-1})}$$
(1)

képlet segítségével számítottuk ki. Ez az összefüggés azt tételezi fel, hogy a megfigyelési amplitudókat elég sűrűn választottuk ahhoz, hogy közöttük az amplitudó—idő-görbén quadratikusan interpolálhassunk. Ezen feltevés teljesüléséről numerikus példákon meggyőződtünk. Q⁻¹ értékét \pm 5%-nál kisebb hibával határoztuk meg.

Miután a torziós szálban a deformáció radialisan inhomogén, az (1) által meghatározott csillapodás értékeket a

$$\Delta(A) = Q^{-1}(A) + \frac{A}{4} \frac{\partial Q^{-1}(A)}{\partial A}$$
⁽²⁾

összefüggés segítségével (GAAL 1962) még át kell számolni homogén deformációhoz tartozó amplitudó függő csillapodás értékekre.

A csillapodás olyan erősen struktúra-érzékeny sajátság, hogy a mérés reprodukálhatóságát nem célszerű azonos előkészítésű alapanyagból kivágott különböző próbatesteken megvizsgálni, mert a mérés reprodukálhatósága jobb lehet, mint a mintasorozat homogenitása. Éppen ezért a mérés reprodukálhatóságát ugyanazon a próbatesten állapítottuk meg. Szerelőráma segítségével ugyanazt a szálat többször helyeztük be és vettük ki az ingából, és minden egyes behelyezés után mértük a csillapodást. Méréseink \pm 5%-o-on belül reprodukálhatóak voltak, ha a volfrám szál két végére nikkel lemezeket ponthegesztettünk és az így előkészített végeket lapos befogók közé szorítottuk. Az egyes reprodukálhatóság ellenőrzések között a nikkel lemezeket koncentrált salétromsavval eltávolítottuk és új nikkel lemezeket ponthegesztettünk fel.

Ha a befogásnál nem használtunk ponthegesztett nikkel erőátvivő lemezeket, akkor rendezetlenül szóró eredményeket kaptunk az inga ugyanazon szál felhasználásával törtténő újraösszeszerelésekor.

A próbatest felületének elektrolitikus polírozása nem változtatta meg a csillapodás görbék menetét.

Mérésein'k során a próbatestnek különböző mértékű elődeformációt is adhattunk olyan módon, hogy a torziós inga fejét elcsavartuk. Az elcsavarást a fej végén elhelyezett súly elmozdulásának meghatározása útján számítottuk. Ha az elődeformáció a szálon maradó alakváltozást okozott, akkor az inga egyensúlyi helyzete megváltozott, amelyet a lengés amplitudók meghatározására szolgáló skálán lehetett leolvasni. A legkisebb érzékelhető maradó alakváltozás 10^{-7} volt. Mivel az általunk vizsgált elődeformációk tartományában a plasztikus deformáció az összdeformációnak mindig csak elenyésző hányada volt, ezért az összdeforcációt egyben a szál külső palástján ébredő feszültségre lehetett átszámolni a

$$\varepsilon = G\varepsilon = G \cdot \left(\frac{1}{2}\frac{r\varphi}{l}\right)$$

(3)

összefüggés alapján.



Mérési eredmények

A 2. ábra zónázott (1) és UC (2) próbatest szobahőmérsékleten meghatározott csillapodását mutatja a rezgési amplitudó függvényében. A próbatestet a 10^{-5} -ös gerjesztő kilendítésen kívül tudatos deformáció nem érte. Nem lehet azonban kizárnunk, hogy bizonyos kis deformációk érték a próbatestet az ingába való behelyezés folytán. A próbatestek csillapodása a szobahőmérsékleti állás közben nem változott. Érdemes megfigyelni, hogy a csillapodás amplitudó-görbe meredeksége növekedő amplitudóval csökken. (Megmutatható, hogy ugyanez a tulajdonsága a (2) egyenlet segítségével homogén deformációra átszámolt csillapodás görbéknek is megmarad. (A GK drótok csllapodás görbéje hasonló az UC drótokéhoz. A legtöbb GK drót csillapodása kisebb és kevésbé amplitudó függő, mint az UC drótoké, vannak azonban az UC drótokkal teljesen azonosan viselkedő GK drótok is.

A 3. ábrán három, ugyanazon az UC próbatesten, szobahőmérsékleten felvett csillapodás görbét ábrázoltunk. Az első görbét közvetlenül a behelyezés után határoztuk meg, a másodikat és harmadikat pedig 10^{-4} és 10^{-3} elődeformáció után vettük fel. Szobahőmérsékleten volfrámon KÖSTER-effektus nem figyelhető meg, azaz a deformációt követően megnövekedett csillapodás időben nem változik. Az elődeformáció során előálló új csillapodásgörbe még hónapok múlva is reprodukálható, ha a szál közben 10^{-5} -nél nagyobb indító deformációt nem szenved. A GK drótok elődeformáció okozta csillapodásváltozása hasonló az UC drótokéhoz, és a csillapodás megváltoztatásához szükséges kritikus elődeformáció mind két drótfajtára 10^{-5} és 10^{-4} közé esik.

A csillapodásgörbe megváltozását okozó elődeformáció egyben eltolja az inga egyensúlyi helyzetét is az elődeformáció irányába. Ez az eltolódás időben egyre csökkenő sebességgel relaxál, majd 2—3 óra múlva nem figyelhető már meg további relaxáció. Az ekkor észlelt egyensúlyi helyzet eltolódásból számítottuk ki a 2. ábrán feltüntetett maradó alakváltozás adatokat (ε_p).

Diszkusszió

Zónaolvasztott polikristályos volfrámon CARPENTER és BAKER (1965), valamint CHAMBERS és SCHULTZ (1962) figyelt meg amplitudó függő csillapodást. CARPENTER és BAKER az $1^{0}/_{0}$ -nál lényegesen kisebbnek mondott montírozási deformáció után, $5 \cdot 10^{-6}$ -os amplitudótól kezdve talált amplitudó függő csillapodást.



3. ábra

Az amplitudó függő csillapodás 300 °C-nál magasabb hőmérsékleten végzett hőkezelés hatására gyorsan csökkent, 700 °C hőkezelt és ugyanezen a hőmérsékleten mért próbatestek csillapodása csak $5\cdot 10^{-5}$ -nél nagyobb amplitudók mellett vált amplitudó függővé. Ez az észlelés fel-

hívja a figyelmet a montírozás okozta definiálatlan nagyságú deformációk szerepére a különböző szerzők által meghatározott csillapodás görbék közvetlen összevetését illetően. CHAMBERS és SCHULTZ 1%-os és 3%-os elődeformációja után ugyancsak a 10^{-6} -nál nagyobb amplitudók tartományában talált amplitudó függő csillapodást. Pormetallurgiai volfrámon SCHILLING és HASPEL (1958), valamint MORJUK (1967) figyelt meg amplitudó függő csillapodást. Ezek a szerzők azonban 10^{-4} -nél nagyobb deformációs amplitudók tartományában mértek és így szükségképpen más jelenségsort találtak, mint amellyel a jelen dolgozatban foglalkozunk. Megemlítendő még, hogy mind CARPENTER és BAKER, mind CHAMBERS és SCHULTZ amplitudó-csillapodás-görbéi növekedő meredekségűek. A vason és niobiumon felvett csillapodás-amplitudó-görbék azonban gyakran csökkenő meredekségűek (BRATINA 1966).

Az amplitudó függő csillapodás értelmezése szempontjából tisztázzuk először is ezen csillapodás eredetét. Mivel a volfrám sem nem ferromágneses sem nem antiferromágneses, az amplitudó-csillapodás nem eredhet mágneses doměnek mozgásából. Az elasztikusan izotrop volfrámban a szemcsehatárok valószínűleg nem vezetnek amplitudó függő belső súrlódásra. A szennyezők okozta csillapodás viszont az általunk használt amplitudó-tartományban nem szokott amplitudó függő lenni. Az amplitudó függő csillapodást nem okozhatja pórusok jelenléte sem, hiszen a zónázott volfrám amplitudó függő csillapodása nagyobb, mint a porkohászatié. Ésszerű tehát az amplitudó függő csillapodás okát a diszlokációk NOWICK (1954) által feltételezett hiszterézises mozgásában látnunk. Ezt a feltevést támasztja alá az a tapasztalatunk is, hogy az elődeformáció okozta maradó alakváltozás és csillapodás növekedés egyszerre jelenik meg.

Ha elfogadjuk, hogy az amplitudó függő csillapodás a diszlokációk hiszterézisre vezető mozgásával kapcsolatos, akkor eredményeink arra engednek következtetni, hogy $10^{-6}G$ feszültségnél ($\sigma_E \leq 10^{-6}G$) lényeges számú mozgásképes diszlokáció van mind a porkohászati, mind pedig a zónázott volfrámban. Másszóval számos olyan diszlokáció van, amelyet $10^{-6}G$ feszültség már mozgatni képes a környezetében lévő szenynyezők ellenére.

Méréseink szerint $10^{-5}G \leq \sigma_A \leq 10^{-4}G$. MAEKIN (1967) zónaolvasztott polikristályos W próbatesten σ_A -t, szobahőmérsékleten $10^{-4}G$ -nek találta, és a maradó alakváltozás és a hiszterézis hurok gyors növekedését $10^{-3}G$ -nél észlelte mikroszakítógépes módszerrel. Ez eléggé összevág az általunk porkohászati drótokon megfigyelt értékekkel.

Vessük össze σA értékét most makrofolyás adatokkal. KOO (1963) zónaolvasztott egykristályokon, szobahőmérsékletes végzett mérései szerint a makrofolyáshatár $8 \cdot 10^{-4}E$ és $2 \cdot 10^{-3}E$ között változik. (Ez a

YOUNG-modulus.) ATHKINSON és munkatársai (1960) szerint a rekrisztallizált tiszta volfrám folyáshatára 500 °C és 1500 °C között alig változik és értéke 2.10-4E. MILLNER és HORACSEK (1964) véges creep sebességet észlelt UC és CK próbatesteken, amelyek az ezen dolgozatban használt próbatestekhez hasonló előkészítést kaptak. $3 \cdot 10^{-5}E$ feszültségnél 2800 °K-en. Mindezek az adatok azt mutatják, hogy a volfrámban a diszlokációk kis távolságokon (alacsony szabadúthosszak mellett) sokkal kisebb feszültségeken mozgékonyak, mint az akár a volfrám szobahőmérsékleti, akár magas hőmérsékleteken történő makrodeformációjához szükséges. Ezek az eredmények könnyen értelmezhetőek, ha a makroszkópos mozgás gátjának a második fázisokat és a HARSCH és KROUPA által javasolt felhasadt csavardiszlokációkat tekintjük. A szennyezők oldékonyságára és diffúziójára tett speciális feltevések mellett azonban ugyanezek az eredmények esetleg az oldott szennyezők hatásával is magyarázhatóak lehetnek.

Összefoglalás

Csillapodásmérés segítségével meghatároztuk szobahőmérsékleten a diszlokációk rövid távú mozgásához és a diszlokáció hálózat átrendeződéséhez szükséges feszültséget. Azt tapasztaltuk, hogy 10⁻⁶G (G=csavarási modulusz) feszültség hatására a diszlokációk mind a zónaolyasztott, mind a porkohászati volfrám drótban rövid távú mozgást végeznek. $10^{-4}G$ és $10^{-5}G$ közötti feszültség hatására kimutatható mértékű maradó alakváltozás jön létre, ezen feszültség hatására tehát már át is rendeződhet a diszlokáció-hálózat. Ezeket a feszültség értékeket különböző makroszkópos alakváltozást létrehozó feszültség értékekkel összevetve arra következtethetünk, hogy a diszlokációk rövid távú mozgása nagyságrendekkel kevésbé gátolt, mint a diszlokációk viszonylag hosszabb távra történő mozgása.

Irodalom

Atkinson R. H., Keith G. H., Koo R. C.: in Refractory Metals and Alloys. Interscience, New York. (1960) pp. 319.

Bratina W. J.: in Physical Acoustics. Vol. III. Part A. Academic Press New York. (1966) pp. 223. Carpenter S. H., Baker G. S.: Acta Met. 13, 917. (1965) Chambers R. H., Schultz J.: Acta Met. 10, 466. (1962).

Cottrell A. H.: Dislocations and Plastic Flow, Univ. Press. Oxford. (1953). Escaig B., Fontaine G., Friedel J.: Can. J. Phys. 45, 381. (1967). Basinski Z. S., Christian J. W.: Austral. J. Phys. 13, 299. (1960).

Conrad H.: in "The relation between Structure and Properties of Metals" HMS Stationary Office, London (1964) p. 476.

Fleischer R. L.: Acta Met. 10, 835. (1962).

Friedel J.: Dislocations. Pergamon, New York (1963).

Friedel J.: Dislocations. Pergamon, New York (1963).
Gaal I.: Acta Phys. Hung. XV. 113. (1962).
Granato A., Lücke K.: JAP, 27, 583. (1956).
Haasen P.: in "Reinststoffprobleme III". Akademie Verlag, Berlin (1967) p. 387.
Hirsch P. B.: International Conference on Lattice Defects, Cambridge (1960).
Kroupa F.: phys. stat. sol. 3, 391. (1963).
Koo R. C.: Acta Met. 11, 1083. (1963).
Kossowky R., Brown N.: Acta Met. 14. 131. (1966).
Lawley A., Caigher H. L.: Phil. Mag. 10, 15. (1964).
Meakin J. D.: Can. J. Phys. 45, 1121. (1967).
Millner T., Horacsek O.: Tungsram Technische Mitteilungen (1964) p. 3.
Mordjuk V. Sz.: Személyes közlés (1968).
Mordike B. L., Haasen P.: Phil. Mag. 7, 459. (1962).
Nowick A. S.: Progr. in Metal. Phys. Vol. 4. (1964) p. 1.
Schilling W., Haspel R.: Osram Technische Mitteilungen, Band 7. (1958) p. 276.
Schoeck G., Seeger A.: Acta Met. 7, 469. (1959).
Šesták B.: Theory of Crystal Defects, Academia, Prague (1966) p. 357.



INHOMOGÉN SZENNYEZŐELOSZLÁSÚ FÉMEK ELEKTROMOS VEZETŐKÉPESSÉGÉRŐL

GESZTI TAMÁS

Fémekben a szennyezések szórják az elektromos térben mozgó elektronokat, ezáltal járulékot adnak a fém elektromos ellenállásába. A legegyszerűbb esetben a szennyezők atomosan, véletlenszerű, homogén módon oszlanak el a mintában, ekkor a szórás erőssége és az ellenállás között egyszerű kapcsolat van, amelynek finomabb részleteit is megérthetjük a BOLTZMANN-egyenlet módszerével [1].

Ha a szennyezőeloszlás inhomogén, a fentemlített egyszerű esettől többfele eltérést várhatunk, amelyek fellépése az alábbi jellemző hoszszúságok egymáshoz viszonyított nagyságától függ:

- L az inhomogenitások átlagos kiterjedése (átlagos FOURIERkomponensének hullámhossza),
- Λ az elektron átlagos szabad úthossza,
- λ az elektron hullámhossza (kb. a rácsállandóval, néhány Å-mel egyezik).

Eddig elméletileg két ellentétes határesetet vizsgáltak meg:

a) A szennyezők sűrűségének hosszúhullámú ingadozásai:

$L \gg \Lambda$.

Ezt az esetet egy helyfüggő $\sigma(\vec{R})$ vezetőképességgel, makroszkópikus elektrodinamikával lehet leírni. Az effektus lényege, hogy a nagyobb ellenállású helyeken az elektronok feltorlódnak és tértöltést idéznek elő, amelynek elektromos tere statisztikusan eltéríti az áram irányát [2].

b) A szennyezők atomi skálán összekapcsolódnak és újfajta, összetett hibahelyet alkotnak, amelynek mérete az elektron hullámhosszával összemérhető:

$L \sim \lambda$.

Ebben az esetben az összetett hibán az elektronhullám diffrakciója lép fel [3]. Jelen dolgozatban azt az a) és b) között elhelyezkedő esetet vizsgáljuk, amikor az inhomogenitás kiterjedése *nem* sokkal nagyobb az elektron szabad úthosszánál, hanem azzal összemérhető:

$$L \sim \Lambda,$$
 (1)

143

de sokkal nagyobb az elektron hullámhosszánál:

$$L \gg \lambda.$$
 (2)

Az (1) és (2) feltételek nem ellentmondóak egymásnak, mivel fémes vezetésnél mindig $\Lambda \gg \lambda$. Ezek a feltételek olyan szennyezőeloszlást jellemeznek, amely atomosan oldott (nem asszociált) szennyezőkből áll, amelyeknek koncentrációja kis kiterjedésű (rövid hullámhosszú) ingadozásokat mutat. Az (1) feltétel teljesítéséhez szükséges kellően nagy szabadúthossz elérése. Ennek kísérleti lehetőségeit a 3. pontban vizsgáljuk.

(1) miatt a jelen esetben a helyfüggő makroszkópikus vezetőképesség közelítése nem alkalmazható, viszont (2) miatt alkalmazható a BOLTZMANN-egyenlet módszere. Ezt a módszert használjuk a következő fejezetben az elektromos vezetésben várható effektus megbecsülésére.

A vezetőképesség számítása

A bevezetőben mondottaknak megfelelően a BOLTZMANN-egyenletet használjuk, relaxációs-idő-közelítésben.* A szennyezőeloszlás inhomogenitása a relaxációs idő $\tau(\vec{R})$ helyfüggésében nyilvánul meg.

Hosszúhullámú határesetben HERRING eredményeit [2] akarjuk visszakapni, ami a BOLTZMANN-egyenlet hidrodinamikai közelítésének felel meg [4]. Hogy a hidrodinamikai tartományban korrekt eredményeket kapjunk, a BOLTZMANN-egyenlet ütközési tagját olyan alakban kell felvennünk, hogy teljesítse az ütközéseknél érvényesülő megmaradási tételeket [5]. A szennyezőkön való szórásnál az egyetlen lényeges megmaradási tétel az anyagmegmaradás, aminek következtében az ütközések az elektronokat nem a homogén, teljes egyensúlyi állapot felé viszik, hanem az

$$f_{k}^{0}(\vec{R}) = \frac{1}{\exp\left\{\left[\varepsilon_{\vec{k}} - \zeta(\vec{R})\right]/kT\right\} + 1}$$
(3)

* A használt jelölésekben ZIMAN-t [1] követjük.

$$n(\vec{R}) = \int f_{\vec{k}}^{0}(\vec{R}) \mathrm{d}\vec{k}$$
(4)

megegyezik az ütközés előtti sűrűséggel. Ennek megfelelően az elektronok eloszlásfüggvényét ilyen alakban vesszük fel:

$$f_{\vec{k}}(\vec{R}) = f_{\vec{k}}(\vec{R}) + g^0_{\vec{k}}(\vec{R})$$
(5)

és az ütközések a $g_{\mathcal{R}}(R)$ tagot mossák el. Az anyagmegmaradás feltételét az

$$\int g_{\vec{k}}(\vec{R}) \mathrm{d}\vec{k} = 0 \tag{6}$$

kikötés fejezi ki.

A fentiek alapján a BOLTZMANN-egyenletet az alábbi alakban veszszük fel:

$$-\bar{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{R}} - \frac{q}{\hbar} \left(\vec{E}\vec{R} \right) \cdot \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} = \frac{g_{\vec{k}}(\vec{R})}{\tau(\vec{R})}$$
(7)

ahol q az elektron töltése. Az $\vec{E}(\vec{R})$ elektromos tér a mintára adott E_0 homogén külső térből és a helyi töltések teréből tevődik össze:

$$\vec{E}(\vec{R}) = \vec{E}_0 + \vec{E}_1(\vec{R}),$$
(8)

div
$$\vec{E}_1(\vec{R}) = 4\pi \left[q \int f_{\vec{k}}(\vec{R}) \, \mathrm{d}\vec{k} + \varrho_0 \right], =$$
 (9a)

$$\operatorname{rot} \vec{E}_1(\vec{R}) = 0, \tag{9b}$$

ahol ϱ_0 a pozitív ionok töltéssűrűsége, amit homogénan elkentnek tekintünk. (9b) miatt $\vec{E}_1(\vec{R})$ egy $\varphi(\vec{R})$ potenciálból származtatható:

$$\vec{E}_1(\vec{R}) = -\operatorname{grad} \varphi(\vec{R}). \tag{10}$$

Írjuk fel $\tau(\vec{R})$ -et egy τ_0 átlagérték és az akörül való ingadozások összegeként:

$$\tau(\vec{R}) = \tau_0 + \tau_1(\vec{R}).$$
 (11)

Hasonlóképpen

$$g_{\vec{k}}(\vec{R}) = g_{\vec{k}_0} + g_{\vec{k}_1}(\vec{R}), \tag{12}$$

ahol

$$g_{\vec{k}_0} = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \tau_0 \vec{v}_{\vec{k}} \cdot q \vec{E}_0 \tag{13}$$

a homogén szennyezőeloszlásnak $\tau_1(\vec{R}) = 0$ megfelelő függvény [1], f° a teljes egyensúlyi eloszlás. Végül

$$\zeta(\vec{R}) = \zeta_0 + \zeta_1(\vec{R}),\tag{14}$$

 ζ_0 a teljes egyensúlybeli FERMI-nívó. Teljes egyensúlyban a minta semleges, ezért (9a) és (10) felhasználásával

$$\Delta \varphi(\vec{R}) = 4\pi q \int [f^0 - f_{\vec{k}}(\vec{R})] d\vec{k}.$$
⁽¹⁵⁾

Ez az egyenlet összekapcsolja a $\varphi(\vec{R})$ és $\zeta(\vec{R})$ függvényeket. Helyettesítsük be a (7) kinetikus egyenletbe az (5) és (12) egyesítésével kapott

$$f_{\vec{k}}(\vec{R}) = f_{\vec{k}}^{0}(\vec{R}) + g_{\vec{k}_{0}} + g_{\vec{k}_{1}}(\vec{R})$$
⁽¹⁶⁾

felbontást, továbbá a (8) és (11) formulákat. Szorítkozzunk a továbbiakban gyenge inhomogenitásra:

$$\left|\tau_{1}(\vec{R})\right| \ll \tau_{0},\tag{17}$$

és keressük az inhomogenitás hatását τ_1 szerinti hatványsorban. Vegyük figyelembe, hogy $g_{\vec{k}_0}$ arányos \vec{E}_0 -lal, $g_{\vec{k}_1}$ és \vec{E}_1 pedig arányos \vec{E}_0 -lal és τ_1 -gyel. Hanyagoljuk el mindazon tagokat, amelyek \vec{E}_0 vagy τ_1 elsőnél magasabb hatványaival arányosak (az $\vec{E}_0 \tau_1$ szorzatot megtartjuk!). Használjuk ki (13)-at, figyelembe véve, hogy

$$\frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \hbar \vec{v}_{\vec{k}}$$
(18)

[1], és használjuk a (3)-ból leolvasható

$$\frac{\partial f_0}{\partial \vec{R}} = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \zeta}{\partial \vec{R}}$$
(19)

összefüggést. A linearizálás elvégzése után a következő egyenletet kapjuk:

$$\left(\tau_0 \bar{v}_{k_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{R}} + 1\right) g_{k_1} = \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \, \vec{v}_{\bar{k}} \cdot \left[\frac{\partial (\zeta_1 + q\varphi)}{\partial \bar{R}} \tau_0 - q \vec{E}_0 \tau_1\right]. \tag{20}$$

Az egyenlet ismeretlenei a $g_{\vec{k}_1}(\vec{R})$ eloszlásfüggvény és a $[\zeta_1(\vec{R}) + q\varphi(\vec{R})]$ elektrokémiai potenciál $\zeta_1(\vec{R})$ és $\varphi(\vec{R})$ nem függetlenek (15) miatt).

Ha $\tau_1(\vec{R})$ helyfüggését FOURIER-sorba fejtjük, (20) linearitása miatt az egyes FOURIER-komponensek hatása összeadódik. Ezért érdemes megvizsgálni egyetlen szinuszos inhomogenitás hatását:

$$\tau_1(\vec{R}) = \hat{\tau}_1 e^{i\vec{Q}.\vec{R}} \,. \tag{21}$$

A linearitás miatt az összes τ_1 -gyel arányos mennyiségek helyfüggése ugyanilyen lesz:

$$g_{\vec{k}_1}(\vec{R}) = \hat{g}_{\vec{k}_1} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}} , \qquad (22a)$$

$$\zeta_1(\vec{R}) = \hat{\zeta}_1 e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}}, \qquad (22b)$$

$$\varphi(\vec{R}) = \hat{\varphi} e^{i \vec{Q} \cdot \vec{R}} \,. \tag{22c}$$

(21) és (22) felhasználásával (20)-at ilyen alakba írhatjuk:

$$\hat{g}_{\mathcal{E}_1} = \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \left[\left(\hat{\zeta}_1 + q \hat{\varphi} - q \, \frac{|E_0^{\parallel}|}{|Q|} \, \frac{\hat{\tau}_1}{\tau_0} \right) \frac{i \tau_0 \vec{v}_{\mathcal{E}} \cdot Q}{i \tau_0 \vec{v}_{\mathcal{E}} \cdot \vec{Q} + 1} - \frac{q \vec{E}_0^{\perp} \cdot \vec{v}_{\mathcal{E}} \hat{\tau}_1}{i \tau_0 \vec{v}_{\mathcal{E}} \cdot \vec{Q} + 1} \right] \tag{23}$$

ahol $\bar{E}_0^{\scriptscriptstyle \parallel}$ és $\vec{E}_0^{\scriptscriptstyle \perp}$ az \vec{E}_0 külső térnek az inhomogenitás \vec{Q} hullámvektorával párhuzamos, illetve arra merőleges komponense.

(23) egy algebrai egyenlet a két ismeretlen függvény, \hat{g}_{k_1} és $(\hat{\zeta}_1 + q\hat{\varphi})$ számára. Egy további egyenletet szolgáltat a (6) integrálfeltétel. A két egyenletből \hat{g}_{k_1} és $(\hat{\zeta}_1 + q\hat{\varphi})$ külön meghatározható. Végezzük el ezt a számolást gömb alakú energiafelületek esetére. Ekkor $\vec{v}_k ||\vec{k}|$ (13) és (23) összegét (6)-ba helyettesítve, g_{k_0} önmagában is triviálisan 0-t ad az integrálban. Hasonlóan eltűnik g_{k_1} második tagjának integrálja is, mivel az integrandus páratlan függvénye \vec{v}_k azon komponensének, amely \vec{E}_0 irányában mutat. g_{k_1} első tagjának k szerinti integrálja nem tűnik el, így a (6) feltétel erre az egyenletre redukálódik:

$$\hat{\zeta}_1 + q\hat{\varphi} = q \frac{|E_0^{\parallel}|}{|Q|} \frac{\hat{\tau}_1}{\tau_0}.$$
(24)

(24) és (25) összevetésével meghatározható külön $\zeta(R)$ és $\varphi(R)$, de erre a későbbiekben nem lesz szükségünk. (24)-et (23)-ba helyettesítve kapjuk:

$$g_{\vec{k}_1}(\vec{R}) = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \frac{\hat{\tau}_1 \vec{v}_{\vec{k}} \cdot q \vec{E}_0}{i \tau_0 \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{Q} + 1} e^{i \vec{Q} \cdot \vec{R}} .$$
(25)

Számítsuk ki az elektromos áramsűrűséget! Ha homogén szennyező-eloszlás mellett az áramsűrűség I_0 , akkor az inhomogenitás első rendjében

$$\vec{I}(\vec{R}) = \vec{I}_0 + \vec{I_1}(\vec{R}),$$
 (26)

ahol

$$\tilde{I}_1(\vec{R}) = q \int \bar{v}_{\vec{k}} g_{\vec{k}1}(\vec{R}) \mathrm{d}\vec{k}$$
(27)

Mint előbb \vec{E}_0 -at, most \vec{I}_1 -et is bontsuk fel \vec{Q} -val párhuzamos és rá merőleges komponensre. $\partial f^0/\partial \varepsilon$ -t a szokásos módon δ -függvénynek véve és a gömbölyű FERMI-felületen a szögek szerinti integrálokat kiszámítva kapjuk:

$$\tilde{I}_{1}^{\parallel} = 0,$$
 (28a)

$$\bar{I}_0^{\perp} = \vec{E}_0^{\perp} \sigma_1^{\infty}(\vec{R}) M(Q\Lambda)$$
(28b)

$$= -\vec{E}_{1}^{\perp}\varrho_{1}^{\infty}(\vec{R})M(Q\Lambda)/\langle\varrho\rangle^{2}, \qquad (28c)$$

ahol $\sigma_1^{\infty}(\vec{R})$ a $\varrho_1^{\infty}(\vec{R})$ relációs időből a makroszkópikus (hidrodinamikai) közelítésben kapott vezetőképességi járulék, míg $\varrho_1^{\infty}(\vec{R})$ az ellenállás megfelelő része. A (28b)-ből (28c)-be való átmenetnél linearizálni kellett a koncentrációingadozásokban, de valójában (28c) közelebb áll az igazsághoz, mint (28b), mert a MATHIESSEN-szabály szerint a szennyezők az ellenállásban adnak additív tagot, nem a vezetőképességben. (28c) fő előnye, hogy $\varrho_1^{\infty}(\vec{R})$ közvetlenül mérhető, mint a magashőmérsékletű ellenállás inhomogenitásból eredő ingadozása az átlagos érték körül, míg $\sigma_1^{\infty}(\vec{R})$ -nek nincs operatív jelentése. A (28b,c)-ben szereplő $M(\eta)$ függvény definíciója:

$$M(\eta) = \frac{3/2}{\eta^2} \left[\left(\eta + \frac{1}{\eta} \right) \arctan \eta - 1 \right].$$
⁽²⁹⁾

Az $M(\eta)$ függvény menetét az 1. ábra szaggatott vonala mutatja. Kis és nagy η -kra a függvény menete így közelíthető:

$$M(\eta) \approx 1 - \frac{1}{5}\eta^2 + \frac{3}{35}\eta^4 - \dots, \qquad \eta \ll 1$$
 (30a)

$$M(\eta) \approx \frac{3\pi}{4} \cdot \frac{1}{\eta} \approx \frac{2 \cdot 36}{\eta}, \qquad \eta \gg 1$$
 (30b)

(28a) szerint az inhomogenitásból eredő áram merőleges az inhomogenitás hullámvektorára (ez a stacionárius áram divergenciamentességéből azonnal következik, lásd [2]-ben). (30b)-ből látható, hogy az inhomogenitás hatása eltűnik (kiközepelődik), ha $Q\Lambda \gg 1$: a szabadúthosszon belül erősen oszcilláló szennyezőkoncentráció esetén az elektron csak az átlagos szóró hatásra reagál.

(28)-at HERRING eredményeivel [2] összehasonlítva látjuk, hogy a [2]-beli formulák érvényben maradnak, ha a vezetőképesség FUORIERkomponensét az $M(Q\Lambda)$ faktorral megszorozzuk. Használjuk ezt az eredményt statisztikusan, véletlenszerűen ingadozó szennyezőkoncentrációból eredő átlagos ellenállás meghatározására. A véletlenszerű $\varrho_1^{\infty}(\vec{R})$ -et fejtsük FOURIER-sorba:

$$\varrho_1^{\infty}(\vec{R}) = \sum_{\vec{Q} \neq 1} \varrho_{\vec{Q}}^{\infty} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}}, \qquad (31)$$

akkor HERRING [2] szerint az átlagos, effektív ellenállás

$$\varrho_{\text{eff}} = \langle \varrho \rangle - \frac{2}{3} \frac{\sum_{\vec{\varrho} \neq 0} \left| \varrho_{\vec{\varrho}}^{\infty} \right|^2 N(QA)}{\langle \varrho \rangle}, \qquad (32)$$

ahol

$$N(\eta) = |M(\eta)|^2. \tag{33}$$

Az $N(\eta)$ függvényt az 1. ábra folytonos vonala mutatja.



1. ábra

Az eredmények diszkussziója

Tegyük fel, hogy a szennyezőeloszlás ingadozásaiban dominálnak valamely átlagos L-hez közelálló kiterjedésű inhomogenitások. Ekkor a (32)-beli összegben a $|\vec{Q}| = 2\pi/L$ -hez közeli tagok dominálnak, és a megfelelő N(QA) az összegből kiemelhető. Figyelembe véve, hogy a A szabad úthossz fémeknél fordítva arányos az ellenállással és az inhomoge-

nitások csak kevéssé befolyásolják az átlagos szabad úthosszat, (32)-t így írhatjuk át:

$$N\left(2\pi \frac{A_0 \varrho_0}{L\langle \varrho \rangle}\right) = \frac{(\langle \varrho \rangle - \varrho_{\text{eff}}) \langle \varrho \rangle}{(\langle \varrho \rangle^{\infty} - \varrho_{\text{eff}}^{\infty}) \langle \varrho \rangle^{\infty}}$$
(34)

ahol Λ_0 és ϱ_0 egy adott tetszőleges hőmérsékleten egyazon mintán mért szabad úthossz és ellenállás, a ∞ felső index pedig egy tetszőleges magas hőmérsékleten vett értékeket jelent (olyan magas hőmérsékleten, ahol $N(2\pi\Lambda/L) = 1$ -nek vehető).

A (34) formula lehetőséget kínál valamely metallurgiai eljárás során létrejött inhomogén szennyezőeloszlásban az inhomogenitások átlagos L kiterjedésének ellenállásméréssel való meghatározására, amennyiben a szennyezőeloszlás utólagos hőkezeléssel homogénná tehető. Ekkor ugyanis ϱ_{eff} -et a hőkezelés előtti, $\langle \varrho \rangle$ -ot a hőkezelés utáni ellenállással azonosíthatjuk. Megmérve a hőkezeletlen minta ellenállását hőmérséklet függvényében elegendően alacsony hőmérsékletig, majd hőkezelés után megismételve a mérést, ábrázolhatjuk (34) jobb oldalát a hőmérséklet függvényében (a nevezőt egy adott magas hőmérsékleten felvett $\langle \varrho \rangle$ és ϱ_{eff} ből számolva). Az 1. ábrából leolvasható módon N(0.73) = 1, így megmérve azon $T_{0.73}$ hőmérsékletet, ahol a jobb oldal a magashőmérsékletű 1-ről 0.73-ra csökkent, a következő mértéket kapjuk az inhomogenitások átlagos kiterjedésére:

$$L = \frac{2\pi\varrho_0 \Lambda_0}{\langle \varrho \rangle_{0,73}} \tag{35}$$

ahol $\langle \varrho \rangle_{0.73}$ a hőkezelt minta ellenállása $T_{0.73}$ hőmérsékleten. A $\varrho_0 \Lambda_0$ szorzat csak a FERMI-felület tulajdonságaitól függő, az alapanyagra jellemző állandó. Volfrámra $\varrho_0 \Lambda_0 = 1.3 \times 10^{-11} \Omega \text{ cm}^2$ [6], így volfrámon végzett méréseknél

$$L = \frac{8.2 \times 10^{-11}}{\langle \varrho \rangle_{0,73}} \, \text{cm}^*$$
 (35a)

Ha (34) jobb oldalát nem T, hanem $1/\langle \varrho \rangle$ függvényében ábrázoljuk, akkor az N(η) függvényhez hasonló grafikont kapunk, amelyből (32) felhasználásával részletesebb információt nyerhetünk az inhomogenitások kiterjedés szerinti eloszlására. Ez azonban csak igen nagy szabad úthoszszak elérésénél látszik kivihetőnek.

Ipari volfrám huzalokon, 77 °K hőmérsékleten $\langle \varrho \rangle = 1.0 \ \mu \ \Omega$ cm ellenállás valósítható meg, ami $\Lambda = 1300$ Å-nek felel meg [7]. Így a fentiek szerint olyan inhomogenitásokat tudunk a módszerrel detektálni, amelyek átlagos kiterjedése nem nagyobb, mint 10^{-4} cm. Feltehető, hogy diffundáláskor a szemcsehatárok környékén felhalmozódott szennyezőfelhő vastagsága ugyanilyen nagyságrendbe esik.

* $\langle \varrho \rangle_{0.73}$ értékét Ω cm-ben kell behelyettesíteni.

Irodalom

- [1] Ziman J. M.: Principles of the Theory of Solids, University Press, Cambridge 1964, 7. fejezet.
- [2] Herring C.: J. Appl. Phys. 31, 1939 (1960).
 [3] Friedel J.: a "The Interaction of Radiation with Solids" kötetben, North-Hol-

- [3] Friedel J.: a "The Interaction of Radiation with Solids" kötetben, North-Holland, Amsterdam 1964, 131. old.
 [4] Pines D., Noziéres P.: The Theory of Quantum Liquids, Benjamin, New York 1966, 2. fejezet, 7. §.
 [5] Abrikoszov A. A., Halatnyikov I. M.: Rep. Progr. Phys. 22, 329 (1959).
 [6] Rexer E.: a "Realstruktur und Eigenschaften von Reinstoffen" kötetben, Akademie-Verlag, Berlin 1967, 1. oldal.
 [7] Gaál I.: Magánközlés.



KÁLIUM-VOLFRAMÁTOK VISELKEDÉSE HIDROGÉNBEN TÖRTÉNŐ HEVÍTÉSKOR

(Magashőmérsékletű mikroszkópos, termogravimetriás és röntgenanalitikai tanulmány)

NEUGEBAUER JENŐ, MARCZINKÓ MARGIT, SCHOSSER GYÖRGY és HEGEDÜS J. ANDRÁS Egyesült Izzólámpa és Villamossági RT

SPIER részletesen foglalkozott [1] az alkáli-volframátok-szilikovolframátok és a belőlük hidrogénes redukcióval keletkező volfrámbronzok és kristálymódosulatok vizsgálatával.

Ennek során azt találta, hogy a K2O-WO3 rendszerben három stabil vegyület van, és pedig: K20·WO3 vagy K2WO4: K20·2WO3, K20·3WO3 és még K2O·4WO3 összetételnél is a trivolframát röntgenspektruma mutatkozott. Korábbi kutatókkal egyetértésben megállapította, hogy a K2WO4 -40 °C harmatpontú, hidrogénben 800 °C-ig nem redukálható, a polivolframátok viszont hexagonális és/vagy tetragonális volfrámbronzon keresztül β -, illetve α -W-má redukálódik. A redukció során WO2 képződését nem észlelte. A K főtömege a redukció befejeztével K2WO4, kisebb része viszont feltehetően K-ionok vagy -atomok formájában az a-W kristályrácsában van jelen. SPIER hivatkozik korábbi dolgozatunkra [2], mely az alkáliáknak, így a K-nak β -W-ot stabilizáló szerepét mutatta ki. SPIER vizsgálatait csak K20·1-4WO3 összetételű anyagokkal végezte, nagyobb WO3 tartalmú anyagokkal ebben a rendszerben nem dolgozott. Vizsgált azonban három kálium-sziliko-volframátot, a K2[HSiW12O40] -, K4[SiW12O40] - és K8[Si11O39]-et, megállapítva, hogy az első kettőből hexagonális K-volfrám-bronzon keresztül előbb WO2, majd β -, illetve α -W keletkezik, az utolsóból tetragonális volfrám-bronzon keresztül WO2 megjelenése nélkül.

Vizsgálati eredményei közt semmi nyoma sincs annak, hogy a K--sziliko-volframátokból valamilyen új, K-polivolframátokból nem keletkező, közbenső termék lépne fel.

Az a részben általunk is igazolt SPIER-féle megállapítás, hogy az alkáli-sziliko-polivolframátok nem állíthatók elő termikusan, szilárdfázis reakcióval, mert már 300 °C felett izo-polivolframátokká és SiO₂-t tartalmazó WO₃-má bomlanak, arra utal, hogy a K-sziliko-polivolframátok redukciójánál sem várhatók más közbenső termékek, mint a K-izopolivolframátok redukciójánál.

Minthogy saját vizsgálataink, melyekkel a K-volframátok redukcióját tanulmányoztuk, SPIER vizsgálataitól és eredményeitől bizonyos tekintetben eltérnek, és azokat $K_2O\cdot 4WO_3$ -nál több WO_3 -at tartalmazó rendszerekre is kiterjesztettük, közölni kívánjuk munkánk eredményeit.

A kísérlethez használt anyagok és eszközök

I. táblázat .

VIZSGÁLATI	ANYAGAINK

Összetétele	Szine	Higrosz– kópossága	Jellege az őrlésnél
K20.1W03	fehér	+	sószerü
K20.1,1W03	fehér	+	sószerü
K20.1,33WO3	fehér	+	sószerü
K20.1,5W03	fehér	+	sószerü
K20.1,835WO3	fehér	gyenge	sószerü
K20.2W03	fehér, igen gyengén szürkés	gyenge	szivós
K20.2,4WO3	enyhén szürkés		szivós
K20.3WO3	szürkés kékes-zöldes	init ite-ente n modicion n	kemény, rideg
K ₂ O.3,5WO ₃	sárgás árnyalatu		kemény, rideg
K20.6WO3 .	enyhén sárgás	0.001 00	laza
K20.7,4WO3	sárgás		laza

Vizsgálatainkhoz használt saját készítményű anyagaink legfontosabb adatait az I. táblázatban összegeztük. A preparátumokat a következőképpen állítottuk elő: p.a. K_2CO_3 sicc.-ot (Merck) és p.n. WO_3 -ot (Tungsram) számított arányban összemértünk. A WO_3 p.a. ammónium-paravolframát (Tungsram) termikus elbontásával készült 600 °C-on és $0,003^{0}/_{0}$ Mo-t, valamint összesen $0,002^{0}/_{0}$ Fe-at, Si-ot és Na-ot tartalmazott. A keveréket achátmozsárban összedörzsöltük és Pt tégelyben 800 °C-on megolvasztottuk, illetve zsugorítottuk, mert a $K_2O \cdot 6WO_3$ és $K_2O \cdot 7,4WO_3$ nem olvadt meg. A hőkezelt anyagot Pt lemezre öntöttük, achátmozsár-

ban újra porrá dörzsöltük, Pt tégelyben 800 °C-on ismételten kiizzítottuk és elporítottuk.

A K₂O·2,4WO₃-ot K-paravolframát 800 °C-os izzításával is előállítottuk. E célra a paravolframátot úgy készítettük, hogy WO₃·2H₂O-hoz 2KOH-ot adtunk, melegítéssel oldottunk és a lehűléskor kivált kristályokat desztillált vízzel mostuk, majd 110 °C-on megszárítottuk. E termék 800 °C-on történt izzítása során 5,08% H₂O távozott el. A kapott anyag vízzel mosva lúgos kémhatású oldatot adott. A mosott termék összetétele utólagos analizis alapján K₂O·2,35WO₃ volt, vízben alig oldódott és vizes híg oldata semleges volt. A redukciónál a szilárdfázis reakcióval előállított K₂O·2,4WO₃, a kiizzított K-paravolframát és ennek vízzel kilúgozott K₂O·2,35WO₃ összetételű terméke azonosan viselkedett, ezért ezek eredményei a K₂O·2,4WO₃ preparátumnál találhatók meg.

A $K_2O \cdot 3,5WO_3$ összetételű készítmény K:W aránya megegyezett a MAGNÉLI-féle tetragonális K-W-bronz K:W arányával [3].

$$K_{0.57}WO_3 = K_{0.57}O_{0.285}WO_{2.72} = K_2 \cdot 3.5 WO_3$$

 $K_2O \cdot 7,4WO_3$ -nál pedig a MAGNÉLI-féle hexagonális K-W-bronz K:W arányával [3].

$$K_{0,27}WO_3 = K_{0,27}O_{0,135}WO_{2,86} = K_2 \cdot 7,4WO_3$$

A preparátumok vizsgálata szárított és 20 °C-on vízgőzzel telített hidrogénáramban történt, kétféle módszerrel, éspedig: LEITZ fűthető mikroszkópasztallal és 50-szeres nagyítású sztereomikroszkóppal, valamint CHEVENARD-rendszerű ADAMEL termomérleggel. Mindkét módszert röntgenográfiai azonosításokkal egészítettük ki.

Kiindulási anyagaink viselkedését magas hőmérsékletű mikroszkópos kvalitatív termoanaliziseink során a GELSING, STEIN és STEVELSféle állapotábra [4] teljesen híven leírja. Az eutektikus összetételnél ($K_2O \cdot 1,71WO_3$) nagyobb WO_3 -tartalmú minták esetében mindig észleltünk 720 °C környékén fellépő olvadást, amely régebbi állapotábra segítségével [5] nem volt magyarázható. Ezért az 1. ábrán közöljük GELSING—STEIN—STEVELS állapotábráját, mivel a jelenségek megértéséhez szükséges.

Mikroszkópos vizsgálatok

A mintát vékony rétegben, gyengén lepréselve 6 mm \emptyset -jű 1,5 mm peremű Pt-Ir tányérkába helyeztük, mely a mikroszkóp fűthető asztalkájába éppen beleillett. Az áramló hidrogénnel történt redukció során,



1. ábra

50-szeres nagyítás mellett, sztereomikroszkóppal igen jól megfigyelhetők voltak az alábbi jelenségek:

- a) a világos minták elszíneződése (kékülés, sötétedés);
- b) nagyon élénk mozgással járó átkristályosodás;
- c) olvadás és az olvadék szétfolyása (az olvadás mindig csupán részleges);
- d) az olvadék megdermedése;
- e) élénk, lila színű, hosszú tűkristályok növekedése;

f) a minta megszürkülése, lehűlés után esetenkénti elfolyósodása, a nedves hidrogénbeni higroszkópossága miatt.

A megfigyelések részletezése:

1. Redukció 20 °C-on vízgőzzel telített, 100 liter/óra sebességgel áramló hidrogénnel.

K20.1.1WO2	800	°C-ig	változatlan
K ₂ O·WO ₂	585	°C-on	olvad, gvengén barnul
	590	°C-on	sötétedik, helvenként
	725	°C-on	szürkül
	785	°C-ig	teliesen szürke, olvadás nincs
K.O.1.33WO2	590	°C-on	átkristálvosodik
20,000.110-3	620	°C-on	olvad
	700	°C-on	barna foltok a tégelyben
	750	°C-on	szürke
K20.1.5WO3	590	°C-on	olvad és átkristályosodik
4 7 0	750	°C-on	helyenként olvad
	765	°C-on	megdermed
	790	°C-on	szürke
K ₂ O · 1,835WO ₃	585	°C-on	átkristályosodik, részben olvad
	630	°C-on	átolvad, lila tűk
	720	°C-on	szürkül
	740	°C-on	szürke
	800	°C-ig	olvadás nincs
$K_2O \cdot 2WO_3$	600	°C-on	átkristályosodik
	635	°C-on	olvad
	655	°C-on	lila tűk, dermedés
	725	°C-ig	szürkül
	730	°C-on	olvad, szürke
$K_2O \cdot 2,4WO_3$	590	°C-on	átkristályosodik
	650	°C-on	olvad
	680	°C-on	lila tűk
	735	°C-on	olvad, szürke
$K_2O \cdot 3WO_3$	615	°C-on	sötétedik
	630	°C-on	átkristályosodik, részlegesen olvad,
			lila tűk
	735	°C-on	olvad
	765	°C-on	átolvad, szürke
$K_2O \cdot 3,5WO_3$	610	°C-on	fényes, sötétkék
	660	°C-on	átkristályosodik
	695	°C-on	csillogó, lilás-kék
	730-750	°C-on	olvad

	785 °	C-on	megdermed
	795 °	C-on	szürke
$K_2O \cdot 6WO_3$	690 °	C-on	kezd sötétkék lenni
	715 °	C-on	részben olvad, részben átkristályoso-
			dik sötét lilás-kékké
	730 °	C-on	szürkül, részben dermed
	755 °	C-on	megszürkül, megdermed
	785 °	C-ig	változatlan
		-	

2. Redukció száraz, —30 °C-os harmatpontú, 100 liter/óra sebességgel áramló hidrogénnel.

$K_2O \cdot 1,1WO_3$	610 °C-on részlegesen átkristálysodik, sötétedik
	640 °C-on részlegesen olvad
	710 °C-on részben szürkül
$K_2O \cdot 1,25WO_3$	600 °C-on átkristályosodik, sötétedik
	640 °C-on részben olvad
	680 °C-on szürkül
	700 °C-on szürke
$K_2O \cdot 1,835WO_3$	580 °C-on átkristálysodik, sötétedik
	620 °C-on olvad
	670 °C-on megdermed
	700 °C-on szürke és fehér
$K_2O \cdot 2WO_3$	585 °C-on átkristályosodik
	615 °C-on olvad
	650 °C-on megdermed
	685 °C-on szürkül
	700 °C-on szürke
$K_2O \cdot 2, 4WO_3$	590 °C-on átkristályosodik
	560 °C-on olvad, átkristályosodik
$K_2O \cdot 3WO_3$	630 °C-on sötétedik
	650 °C-on olvad
$K_2O \cdot 3,5WO_3$	670 °C-on olvad
$K_2O \cdot 6WO_3$	680 °C-on kékül
	730 °-on szürkül, olvad

A száraz hidrogénes redukciónál elmaradt tehát a lila tűk megjelenése. Végeztünk kísérleteket a 2. ábrán közöltnél lassúbb hőmérsékletemelkedéssel is és ezeknél az 585 °C-os átkristályosodást követő olvadás nem játszódott le.

A mikroszkópos megfigyelések grafikus ábrázolása a 2. ábrán látható.



2. ábra

Termomérleges vizsgálatok

A termoanalitikai méréseket átlag 350 mg-os bemérésekkel és 150 °C/óra hőmérsékletemelkedéssel végeztük és a redukcióhoz 40 liter/óra sebességgel áramló, szintén kétféle, 20 °C-on vízgőzzel telített és a fentebb említett száraz hidrogént használtuk.

A termogörbék jellegét nedves hidrogén esetében a 3. ábra, száraz hidrogén esetében pedig a 4. ábra szemlélteti. A görbék kiértékelését a



4. ábra

t°C

II. táblázat

Kiindulási Redukál- ható anyagok oxigén-		Sulyc	sökkenés natomban	°C hőmérséklet				
	atom	<u>a</u>	b	ta	t _b	tc	td	
Nedves hidrogén	nben:							
K20.1,5W03	1,5	0,1	0,7	560	620		700	
K20.2W03	3	0,41	3,13	550	630		720	
K20.2,4WO3	4,2	0,45	4,10	540	630	10.4	730	
K20.3W03	6	0,92	6,10	510	650		740	
K20.6W03	15	1,10	14,6	470	560	640	690	
K20.7,4WO3	19,2	0,88	16	490	560	640	735	
Száraz hidrogén	ben:							
K20.1,1W03	0,3	-	0,12	430			575	
K20.1,33WO3	1,0	-	0,34	460			620	
K20.1,835WO3	2,5	-	1,87	460			650	
K20.2W03	3	-	3,08	440			640	
K20.3W03	6	- 2,1	5,75	460			620	
K20.3,5W03	7,5	-	6,92	480			660	
K20.6WO3	15	-	14,35	500		R	600	

A TERMOGRAVINETRIÁS MÉRÉSEK KIÉRTÉKELÉSE

II. táblázat tartalmazza, ahol figyelembe vettük az ábrákon szereplő megjelöléseket és a súlyveszteségeket (a és d) oxigénindexben, a hőmérsékletet pedig °C-ban ($t_a - t_d$) fejeztük ki.

Látható, hogy a száraz hidrogénben t_a hőmérsékletnél meginduló redukciónál nem áll be egyensúlyi helyzet a súlyveszteség után, hanem termogram-lépcső nélkül végső állapotig fut a reakció. Ezenkívül száraz hidrogénben a redukció befejeződése után, 750–800 °C-tól kezdődően újabb súlyveszteség észlelhető. Mivel külön elvégzett vizsgálat szerint a K_2WO_4 860 °C-ig nem változtatja színét száraz hidrogénben, az észlelt súlycsökkenés nem vezethető vissza a kiredukálódott W mellett jelenlevő K_2WO_4 redukciójára. A táblázat d oxigénindexei arról tanúskodnak, hogy a súlycsökkenés jó megközelítéssel egyenértékű a K_2WO_4 -sztöchiometrián felüli oxigén mennyiségével (5. ábra).



5. ábra

Röntgenvizsgálatok

Röntgen fázisanaliziseinket a kiindulási anyagokra, a redukciós végtermékekre és a mikroszkópos, valamint termomérleges vizsgálatok alapján fontosnak ítélt közbenső termékekre terjesztettük ki. A mérési eredményeket a III. és IV. táblázat tartalmazza. A végtermékekben mindig csak a-W-ot és K₂WO₄-et lehetett identifikálni, így ezeket a táblázatokban nem szerepeltetjük.

III. táblázat

K ₂ O.1,8 és K ₂ O.2	35WO ₃ WO ₃	K ₂ O.2,4WO ₃		Izzitott n K-par volfrar	izzitott mosott K-para- volframát		к ₂ 0.3W0 ₃		6WO ₃ zitott liko- amát
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
11,0	2	11,0	2	11,5	15	7,6	50	6,4	25
9,45	2	10,0	10	10,3	16	4,55	5	3,8	100
7,5	5	9,5	5	9,5	45	4,48	5	3,65	10
7,3	5	7,5	25	8,95	5	4,13	5	3,28	40
7,0	80	7,25	30	7,6	10	3,9	100	3,17	40
6,8	30	6,9	10	7,4	40	3,80	10	2,64	10
6,5	10	6,5	5	7,0	50	3,66	45	2,44	35
6,25	5	5,0	5	5,25	10	3,48	45		
5,95	30	4,05	10	5,1	5	3,42	45		
5,60	20	4,01	20	4,8	5	3,38	5		
5,35	25	3,95	5	4,45	5	3,33	5	and print	
5,2	5	3,87	20	4,15	45	3,28	5	-19.5	
4,90	60	3,82	100	4,07	20	3,15	5		
4,85	30	3,75	5	3,88	100	3,09	45		
4,5	5	3,65	15	3,66	5	3,02	5		
4,35	5	3,60	10	3,62	5	2,95	5	She in	
4,12	15	3,40	25	3,59	5	2,88	20		
4,05	10	3,38	5	3,47	10	2,82	30		
3,85	100	3,25	5	3,42	20	2,66	5		
3,75	5	3,14	80	3,39	30	1,88	40		
3,6	15	3,11	5	3,18	80		All has		
3,4	30	3,08	90	3,16	10				
3,37	5	3,01	75	3,11	10		101		
3,28	15	2,95	20	3,09	30	in the state	1 per		
3,11	100	2,92	2	3,03	30				
3,08	85	2,88	5	2,97	30				
3,01	5	2,82	5	2,92	5				
2,95	85	2,79	20	2,88	5				
2,92	2	2,69	10	2,83	40				
2,88	2	2,63	10	2,80	30	the work			
2,86	2	2,56	5						
2,81	10	2,44	25						
2,75	30							200	

A KIINDULÁSI ANYAGOK RÖNTGENINTERFERENCIÁI

IV. táblázat

A REDUKCIO F	KOZBENSÖ	TERMÉKEINEK	RÖNTGENINTERFERENCIÁ	I
--------------	-----------------	-------------	----------------------	---

	••	2.		3.		4	4.		5. 6. 7.		6.		
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
7,61	е	7,6	50	5,7	gy	7.54	e	7.6	30	5.5	30	7.8	50
5,26	egy	6,8	5	5,55	gy	3,827	gv	6.8	5	4.35	10	6,8	20
3,866	е	5,7	5	5,4	gy	3,622	ngy	5,5	30	3,90	40	5,4	40
3,622	gy	5,55	5	4,75	25	3,358	gy	5,4	5	3,85	100	5,2	3
3,36	k	5,4	20	3,90	20	3,13	ngy	3,89	40	3,41	50	4,25	5
3,05	е	4,75	25	3,84	60	3,066	e	3,83	100	3,25	7	3,90	5
2,73	k	3,90	20	3,71	2	2,70	ngy	3,63	15	3,15	90	3,83	100
2,58	gy	3,84	100	3,60	2	2,61	ngy	3,40	45	3	9.4	3,75	3
2,196	gy	3,68	20	3,41	50	2,55	ngy	3,38	15	3,08	10	3,65	50
		3,61	20	3,18	40	2,236	е	3,28	2	2,98	50	3,61	50
15		3,41	50	3,15	30	2,204	gy	3,18	2	2,90	10	3,40	30
		3,39	50	3,07	15	2,114	ngy	3,15	-	2,88	20	3,38	60
		3,28	2	2,995	40	2,02	ngy	3,08	15	2,75	20	3,27	20
		3,19	40	2,945	20			3,02	15	2,74	80	3,15	e
		3,15	20	2,88	2			2,98	50	2,55	50	3,10	20
		3,10	30	2,75	10			2,90	5	2,40	10	3,04	45
		3,08	20	2,74	40			2,87	10	2,36	40	3,01	40
		3,04	30	2,55	15		10.1	2,75	20	2,31	. 5	2,90	5
		2 00	15	2,53	5		8.00 8	2,73	60	2,24	30	2,74	3
		2,99	20	2,355	10		-	2,60	5	2,12	3	2,69	5
		2, 34	25	2,28	5			2,55	25	2,02	3	2,60	50
		2 74	G	2,26	15			2,52	15	1,95	35	2,56	0
		2 60	30	2,24	100			2,35	20	1,92	90	2,47	2
		2 61	20	2,00	15			2,25	30	1,830	30	2,40	3
		2 57	50	1,94	10		124.8	2,000	30	1,01	50	2,00	3
		2.55	10	1,14	30		86.8			1,11	40	2,30	5
		2.36	5		-					1 673	40	2,00	5
		2.30	5							1,015	30	2,21	3
		2.28	10							1 615	45	2.18	5
23.00		2,24	5							1.585	50	2.10	10
		2,21	5							2,000		2.06	5
		2,18	5								(142.1	2.03	3
		1,92	20				TR.	8		18,2	08	1,95	10
							60.8			8.8	1	1,935	50
							R.S. A					1,92	2
										A P	1	1,90	2
												1,88	50
												1,86	5
										PARTY AND		1 09	10

Kiindulási anyagaink *d*-értékei általában nem egyeztek pontosan SPIER, illetve GELSING—STEIN—STEVELS megfelelő adataival, aminek értelmezésére nem kívánunk külön kitérni. Érdekes, hogy a K_2O · $\cdot 6WO_3$ *d*-értékei megegyeznek a kiizzított K-sziliko-volframát és a MAGNÉLI-féle hexagonális K-volframát-bronz *d*-értékeivel, amire eddig más szerzők nem figyeltek fel. Ebben az esetben tehát egy kálium által medifikált új WO₃ struktúráról van szó, hiszen a szóban forgó anyagainkat hidrogén még nem redukálta.

A közbenső termékek röntgenvizsgálata elsősorban annak felderítésére történt, hogy mi az az anyag, amely a mikroszkópos vizsgálatok során 580 °C-on élénk anyagmozgás közben keletkezik, sötét acélkék színű, és melyről már az első röntgenvizsgálatok alkalmából kiderült, hogy nem azonos a MAGNÉLI-féle hexagonális K-volfrám-bronzzal.

A IV. táblázatban szereplő megvizsgált anyagok a következők voltak:

- K₂O·2WO₃, mikroszkópos vizsgálat során nedves hidrogénben 600 °C-ig redukálva. Sötét színű, sötét acélkék preparátum.
- K₂O·2WO₃, ugyanúgy, mint az 1. mintánál, de 620 °C-ig redukálva. Sötét színű, kevés lila anyagot tartalmazó preparátum.
- K₂O·2WO₃, ugyanúgy, mint az 1. mintánál, de 730 °C-ig redukálva. Szürke preparátum, benne sószerű olvadék és kevés lila termék.
- K₂O·2WO₃, ugyanúgy, mint az 1. mintánál, de 745 °C-ig redukálva. Szürke preparátum, benne sószerű anyag.
- 5. K₂O·2WO₃, termogravimetriás vizsgálat során száraz hidrogénben 560 °C-ig redukálva.
- Izzított mosott K-paravolframát, ugyanúgy, mint 5. mintánál, de 600 °C-ig redukálva.
- 7. K₂O·1,71WO₃ eutektikum nedves hidrogénben 1 perc alatt, kvarccsőben, vékony rétegben 580 °C-ig hevítve, külső gázlánggal, úgy hogy az anyag hirtelen sötétedése után a hevítést azonnal abbahagytuk. Sötét acélkék preparátum, csak kevés lila szemcsével.
- 8. 7. szerint előállított anyag vízzel kimosva és szobahőmérsékleten szárítva. Analizis alapján K: W = 2:2,5 vagyis az összetétel $K_2O \cdot 2,5WO_{2,60}$.

Fenti vizsgálatok szerint a K-volframátok hidrogénben történő 400 °C feletti redukciója a következőképpen folyik le: A redukció élénk anyagmozgással járó átkristályosodással és elszíneződéssel, illetve színmélyüléssel kezdődik. A kezdeti hőmérséklet csaknem pontosan egybeesik GELSING—STEIN—STEVELS állapotábrájának eutektikum, illetve op. hőmérsékletével, vagyis a reakciót olvadás indítja be, ha nem is olvad át az egész anyag. Ennek az első heves reakciónak a terméke egy új, acélkék színű K-volfrám-bronz, melynek összetétele K₂O·2,5WO_{2,60}, önálló kristályszerkezettel. Ezen új bronz mellett azonnal megjelenik azonban a MAGNÉLI-féle tetragonális bronz és K₂WO₄ is, úgy hogy az új bronzot nem is sikerült tisztán előállítani annak ellenére, hogy a K₂WO₄ vízzel kimosható. Ha az ismert K-volfrám-bronzok összetételét eredményeink figyelembevételével — a K-tartalmat K₂O-ban, a Wtartalmat pedig WO₃-ban, vagy a szokásos módon K_nWO₃ formában fel óhajtjuk írni, akkor azok a következők:

hexagonális bronz	K20.7,4WO2,87	vagy	$K_{0,27}WO_3$
tetragonális bronz	$K_{2}O \cdot 3,5WO_{2,72}$		$K_{0,57}WO_3$
új acélkék bronz	$K_{2}O \cdot 2,5WO_{2,60}$		$K_{0,8}WO_3$

Ezekkel az adatokkal megszerkeszthetünk egy olyan diagramot, mely a

$$K_2O \cdot nWO_3 = x K_2WO_4 + y K_2O \cdot zWO_3$$

- redukciót figyelembe nem vevő, de K:W-arány szempontjából helyes - egyénlet n és x együtthatói közti összefüggést tartalmazza és a 6. ábrán látható. Az egyenletben z az egyes bronzokra jellemző K₂O:WO₃ arányt jelenti, értéke hexagonális bronz esetén 7,4, tetragonális bronz esetén 3,5 és az új bronz esetén 2,5. Erről bármilyen K₂O·nWO₃ kiindulási volframát esetében leolvasható, hogy mennyi K₂WO₄ marad vissza a bronz létrejötte után. Mivel a K₂WO₄ vízzel kioldható és mennyisége külön meghatározható, könnyen ellenőrizhető a keletkezett bronz öszszetétele. Az első redukciós termék tehát nem a MAGNÉLI-féle hexagonális volfrám-bronz, amire színe alapján joggal gondolni lehetett volna, hanem egy új, W-ra számítva több K-ot tartalmazó bronz.

A MAGNÉLI-féle hexagonális K-volfrám-bronz $K_2O \cdot 6WO_3$ összetételű volframátból és azonosan hőkezelt, azonos K:W-arányú K-szilikovolframátból keletkezett, de röntgeninterferenciavonalait már a kiizzított és nem redukált kiindulási anyagok is adták. Vagyis léteznie kell egy olyan WO₃-nak, melynek kálium jelenléte miatt olyan kristályszer-



6. ábra

kezete van, mint a MAGNÉLI-féle hexagonális K-volfrám-bronznak, és amelyet sötétkékké való redukálás után is megtart.

Az új volfrám-bronz, azokban az esetekben, amikor képződik, gyorsan és könnyen átalakul lila tetragonális bronzzá, mely később β - és utána α -W-má alakul a redukció hőmérsékletének emelkedése során.

Meglepő, hogy a tetragonális volfrám-bronz olyan kiindulási anyagösszetételnél, mely a legjobban megfelelt K:W-arányának (1:3,5) még megközelítően sem volt tisztán előállítható. Sokkal tisztább formában keletkezett K₂O·2WO₃ és K₂O·2,4WO₃ volframátokból, melyek viszont az új bronz K:W-arányához (1:2,5) állnak közelebb. Ez arra utal, hogy a tetragonális volfrám-bronz az új bronzon keresztül képződik, ami esetleg szükségessé teheti a tetragonális volfrám-bronz K_{0,57}WO₃ összetételének felülvizsgálatát.

Összefoglalás

A K2WO4 – WO3 rendszerben végzett vizsgálatok során azt találtuk, hogy az eutektikus összetételhez közelálló K2O:WO3 arányú Kpolivolframátokból hidrogénes redukcióval az olvadáspontnál heves anyagmozgással járó reakcióban mikroszkóp alatt jól látható módon egy új volfrám-bronz keletkezik, mely acélkék színű és összetétele K0,8WO3.

A redukció során ebből nagyon gyorsan képződik az ismert lila színű tetragonális K-volfrám-bronz. Mikroszkópos megfigyeléseinket termogravimetriai és röntgenvizsgálatokkal támasztottuk alá. Megállapítottuk továbbá, hogy a K2O·6WO3 bruttó összetételű, izzított polivolframát kristályszerkezete a röntgeninterferenciák alapján azonos a hexagonális K-volframát-bronz struktúrájával, vagyis a K2WO4 - WO3 rendszerben a K2WO4; K2O·2WO3 önálló kristályszerkezetű vegyületeken kívül ez az eddig csak redukált termékre (hexagonális K-volframátbronz) leírt szerkezet is létezik. Kálium-sziliko-volframát izzításakor is ez keletkezik

Irodalom

- [1] Spier H. L.: Philips Res. Rep. Suppl. 1962. № 3. és az itt közölt irodalom.
- [2] Hegedüs A. J., Millner T., Neugebauer J., Sasvári K.: Z. anorg. allg. Chem. 281, 64. (1955).
- [3] Magnéli A., Blomberg B.: Acta Chem. Scand. 5, 272, 670. (1951).
- Hagg C., Magnéli A.: Rev. pure appl. Chem. 235. (1955). [4] Gelsing R. J. H., Stein H. N., Stevels J. M.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 84, 1452. (1965).
- [5] Hoermann F.: Z. anorg. Chem. 177, 169. (1929).
WO3 TERMOKONDENZÁCIÓJA 12-VOLFRAMÁTO-KOVASAV HIDRÁTJAIBÓL

(Termo- és röntgenanalitikai tanulmány)

HEGEDÜS J. ANDRÁS, GADÓ PÁL, SCHLOSSER GYÖRGY és NEUGEBAUER JENŐ Egyesült Izzólámpa és Villamossági RT

Az izzólámpákhoz használt W-spirálok egyik hasznos adalékanyaga a Si, melyet a W-előállítás magashőmérsékletű hidrogénes redukciója előtt ún. K-szilikát (pontosabban KOH oldatban feloldott kovasavhidrát) formájában adagolnak a kiindulási alapanyaghoz, a 300 °C-on dehidratált polivolfrám-oxid-hidráthoz, a $(WO_3 \cdot nH_2O)_x$ -hez; vagy a N_2 +H₂ atmoszférában termikusan részben elbontott és redukált ammóniumparavolframát, $(NH_4)_{10}[W_{12}O_{36}(OH)_{10}]$, egyik közbenső termékéhez és az így előálló pépet HCl-val megsavanyítják. Fontos az adalékanyagok és szennyezések beépülési mechanizmusának általánosabb megismerése szempontjából, hogy először is felderítsük miként viselkednek hővel szemben a régebben sziliko-volfrámsavnak nevezett, központi Si-atommal rendelkező 12-volframátó-szilikoheteropolisav és hidrátjai.

A volframáto-kovasav szerkezetét és termikus disszociációját már sokan vizsgálták és az elért eredményekre a diszkusszióban még részletesen visszatérünk. De minthogy az irodalmi adatok nem egyértelműek és a vizsgálathoz igénybe vett készítmények előéletétől, eredetétől függeni látszanak, mi is megvizsgáltuk a nálunk használatos p.a. minőségű Reanal (Budapest) SiO₂·12WO₃·26H₂O és Merck (Darmstadt) SiO₂·12WO₃·xH₂O (gyárt. sz. 916489) preparátumokat, elsősorban termo- és röntgenanalitikai módszerekkel.

Vizsgálati eredmények

Mindkét alapanyaggal többször megismételt méréseink eredményeit az I. táblázatban foglaltuk össze. CHEVENARD-rendszerű termomérleggel nyert, egymástól lényegében nem különböző termogörbéink egyike az 1. ábrán; a PAULIK—PAULIK—ERDEY-rendszerű derivatográffal kapottak egyike pedig a 2. ábrán látható.

					A TERM	OGORBEK	KIEKTEKEI	I E S E				
	6	5	ravimetriai	adatok mg-k	an	Beméréshe vizm	ez és 1., 2 iolekulák sz	. inflexióho zámitott ért	z tartozó éke			
Sorszám	Minta eredete	bemérés	1. inflexió	2. inflexió	kimérés	n2 ⁺ⁿ 1 ⁺ⁿ	n+1n	u	n1 ⁺ⁿ	1., 2. és 3	nērsēklet ⁰ (3. inflexióho	z tartozó
1	Merck	1429,4	1331,2	1288,2	1274,6	. 19,2	7,01	1,68	4,16	125	325	550
2	Merck	1425,5	1327,5	1286,2	1272,8	18,9	6,78	1,66	4,08	130	. 330	550
3	Merck	957,0	892,5	864,3	855,5	18,7	6,83	1,62	4,20	115	330	540
4	Merck	1245,6	1168,0	1130,6	1118,7	17,9	6,95	1,68	4,14	115	330	540
5	Merck	1	1199,9	1159,7	1147,2	1	7,25	1,72	4,22	1	325	550
9	Reanal	1462,3	1331,2	1286,3	1271,3	23,7	7,43	1,86	3, 99	160	360	545
7	Reanal	3455,1	3175,0	3060,0	3020,0	22,7	8,10	2,09	3,88	185	380	530
80	Reanal	3370,0	3090,0	2975,0	2935,0	23,4	8,33	2,15	3, 87	165	335	560
6	Reanal	1203,3	1095,3	1058,2	1045,3	23,9	7,55	1,95	3,88	1	300	545
10	Reanal	1200,3	1095,9	1057,9	1045.2	23,4	7,66	1,92	3,99	120	300	540
11	Reanal	I	1167,4	1125,9	1113,0	1	7,71	1,83	4,22	1	300	550
12	Reanal	2444,0	2313, 4	2233,5	2208,2	16,9	7,52	1,81	4,08	130	330	545
13	Reanal	1159,7	1155,6	1116,7	1103,9	7,98	7,39	1,83	4,04	120	310	540

545

330

135

4,17

1,72

7,19

15,5

1464,7

1531,4 1480,7

1608,5

Reanal

14

I. táblázat

Az 5. és 11. mintát előzetesen 80 °C-on 5 órán át száritottuk, majd 20 órai állás után mértük;

a 12. mintánál hasonlóan jártuk el. de 100 °C-on $5^{\rm h}$ és 7 nap állás;

a 13.-nál pedig 120 °C-on 5^h és 20^h állás.

a 14. mintát vizben, vizfürdőn való átkristályosítással nyertük.



1. ábra. Sziliko-12-volfrámsav termikus bomlásának CHEVENARD-rendszerű termomérleggel nyert termogörbéje.

Termogramjaink alapján háromféle, különböző erősséggel kötött H_2O -t kell megkülönböztetnünk. A leggyengébben kötött $(n_2) \sim 125$ °C-ig, a közepesen kötött (n_1) 125—315 °C és a legerősebben kötött (n) 320—545 °C között hasad le, 150 °C/óra felfűtési sebesség esetén. A gyorsabb, 600 °C/óra felfűtési sebességgel készült derivatográfiás felvétele-





ken ezekhez a termikus disszociációs folyamatokhoz 180, 330 és ~ 540 °C-os minimummal rendelkező endoterm csúcsok tartoznak. De a Reanal készítménynél a DTA-görbe még lazábban kötött (n₃) H₂O lehasadására is utal ~ 110 °C-nál észlelhető inflexiójával. E felvételeken 590 és 890 °C-os maximumokkal exoterm csúcsokat is láthatunk, melyek közül az 590 °C-os részben elfedi az 540 °C körüli minimummal rendelkező endoterm csúcsot.

Vizes oldáskor a Reanal minta opálosan, a Merck tisztán oldódott. Metilvörös jelenlétében, 1 g Reanal $H_4[Si(W_{12}O_{40})]$ -ra számítva 13,6 ml, ugyanannyi Merck heteropolisavra pedig 11,5 ml 0,1 n NaOH fogyott.

A Si mennyiségét kolorimetriásan [1], illetve CCl_4 -os lehajtás [2], valamint HF-os elfüstölés után gravimetriásan határoztuk meg és a következő eredményeket kaptuk:

	Reanal	Merck
g SiO ₂ /g SiO ₂ +WO ₃ kolorimetriásan	0,0209	0,0179
g/g CCl ₄ -os lehajtási maradék	0,0265	0,0378
g/g Hf+H2SO4-as elfüst. maradék	0,0071	0,0184
g SiO ₂ /g SiO ₂ +WO ₃ gravimetriásan	0,0214	0,0194

II. táblázat

Elem	n Class Of Associate and the	Reanal	Merck
A1 Ca Fe	sulyszázalékban	$5, 6. 10^{-4}$ $5, 5. 10^{-4}$ $20. 10^{-4}$	$23.10^{-4} \\ 22.10^{-4} \\ 23.10^{-4}$
Ba Be Cu Mg Mn Mo	csak egyazon elemre vonatkozóan összeha- sonlitható relativ egységekben	nyom nyom 1 nyom 2	2 2,5 1 2,5 2,5
Na Sr		2	3,5 1,5

REANAL ÉS MERCK VOLFRAMÁTO-KOVASAV MENNYISÉGI ÉS ÖSSZEHASONLITÓ MINŐSÉGI SPEKTRÁLELEMZÉSE

A két minta spektrálelemzésének eredménye, 60 °C-os víztelenítés után, a II. táblázatban van összefoglalva. A táblázatban nem szereplő szennyező elemek mennyisége részben nem különbözött egymástól a két alapanyagban, részben nem érte el a kimutathatóság határát.

Termomérlegünk segítségével mindkét alapanyag esetében megállapítottuk a dehidratációt az 1. ábra által megszabott 130 és 330 °C-on, és az így nyert preparátumokról, valamint a kiindulási anyagokról, a szokásos dörzscsészés elporítás után, GUINIER-felvételt készítettünk. A 6 minta sokvonalú röntgenspektruma lényegbevágó szerkezeti különbséget nem mutatott. Megállapítottuk, hogy ez azért következett be, mert a röntgenfelvételek elkészítéséig mind a 6 mintát azonos helyen, kb. 25 °C-os szobahőmérsékleten és normál atmoszférán tároltuk néhány napig, mialatt valamennyi minta H₂O-tartalma (a környezet parciális vízgőztenziójától függően) 12—18 molekula H₂O-ra egalizálódott, SiO₂·12WO₃ savanhidridre számítva. A részben dehidratált preparátumok rehidratálódtak (I. táblázat, 12. minta), a Reanal alapanyag pedig vizet veszített, amit a felvétel előtti dörzsölés fetehetően még csak elősegített; vagyis valamennyien durván megközelítették a Merck készítmény H₂O-tartalmát.

Ezt a reverzibilis vízleadást és -felvételt demonstrálják a 3. ábra Reanal preparátummal felvett termogörbéi. A 330 °C-ig, azaz savig, $n = 2H_2O$ -ig dehidratált minta normái atmoszférán és szobahőmérsékleten 2 nap alatt ~ 10 H₂O-t vett vissza, mely ennyi idő alatt valamivel lazábban kötődött meg, mint a savi 2 H₂O-n felül eredetileg jelen volt 23—24 H₂O-molekula közül utoljára távozó 10 H₂O molekula. 550 és 540 °C-os, savanhidridig való dehidratálás után 3, illetve 4 nap alatt ugyanannyi, a savnak megfelelő mennyiségű, de az eredetinél jóval gyengébben kötött 2 H₂O reszorbeálódott (3. ábra, a. és b. görbék); míg a 600 °C-ig hevített minta már alig bizonyult higroszkóposnak 4 nap alatt (3. ábra, c. görbék).

Több mint 1 év múlva megismételtük az 1. ábra termogörbéjének 1., 2. és 3. inflexiójáig való dehidratálást oly módon, hogy 100, 290, illetve 500 °C-on (felmelegítés + 30 perc hőntartás) azonosan hőkezeltük a két alapanyagot, de utána csak alig porítottuk a mintákat és azonnal elkészítettük szobahőmérsékleten a röntgenfelvételeket. Az alapanyagok felvételei megint sokvonalas diffrakciós spektrumot adtak, melyek azonban most már eltértek kevéssé, de határozottan egymástól és jelentősen a régi alapanyag-diagramoktól. Úgy tűnt, mintha a Reanal mintáról készült új felvételen csak egyik összetevőként jelentkezett volna a régebbi Reanal kristályfázis.

100 °C-os szárítás és lehűlés után a két preparátum közötti szerkezeti különbség nagyobb lett. A Reanal készítmény az ismert köbös



 ábra. Reanal gyártmányú sziliko-12-volfrámsav reverzibilis vízleadása és vízfelvétele. (a = \sim 12,10 Å) KEGGIN-szerkezetet [3, 4] mutatta, kevés kiindulási anyaggal keverve, mely utóbbi hasonlított valamennyire szerkezetileg a régebben vizsgált Reanal alapanyaghoz. A Merck preparátumban még nem jelent meg ilyen előkezelés után a KEGGIN-fázis, csupán kiindulási kristályszerkezete módosult némileg, miáltal jobban megközelítette az alapanyagok 1 évvel korábbi egymástól gyakorlatilag nem különböző szerkezetét. Kétheti normálatmoszférán és szobahőmérsékleten történt tárolás után azonban a Merck készítmény is éles diffrakciós vonalakat adó KEGGIN-fázissá alakult kb. 13—16 molekula H₂O-val.

A 290 °C-os hőkezeléssel dehidratált Reanal készítményben tiszta, de rendezetlen KEGGIN-struktúrát találtunk, a Mercknél pedig a KEGGIN-fázis mellett jelen volt még 100 °C-os hőkezelés utáni kristálymódosulat is.

Az 500 °C-os hevítést követően már mindkét mintának azonos tetragonális szimmetriájú kristályszerkezete volt, a = 5,28 és c = 3,82 Å rácsparaméterekkel, akárcsak a régebbi vizsgálatoknál, amikor 150 °C/ óra felfűtési sebességgel 540 °C-ig hevítve készítettük el termomérlegben a SiO₂·12WO₃ összetételű anhidridet a röntgenfelvételhez. Ez a fázis, melyet WO₃(SiO₂)-szilárdoldat esetében BABAD—ZACHRJAPIN [5] írt le először, szerkezetileg azonos a WO₃ ismert, 740 °C feletti stabil kristálymódosulatával [6].

A 150 °C/óra felfűtési sebességgel levegőben 600 °C-ig hevített minták szintén azonos, de már a WO₃ szobahőmérsékleten stabil monoklin módosulatának megfelelő diffrakciós vonalakat adtak, akárcsak az 1000 °C-ig izzítottak. Utóbbi esetben azonban a vonalak sokkal élesebbek voltak.

Ha levegő helyett tiszta N_2 -ben végeztük a volframáto-kovasavhidrátok termikus lebontását, akkor a 600 °C-ig, vagy ennél magasabb hőmérsékletig izzított mintáknál monoklin WO₃-szerkezet helyett ortorombos WO₃-szerkezetnek megfelelő diffrakciós színképet találtunk, a következő rácsparaméterekkel:

$$a = 7,32$$
 Å, $b = 7,50$ Å és $c = 3,85$ Å

Magashőmérsékletű diffraktométeres vizsgálataink során megállapítottuk, szobalevegőn 50 °C-onként emelve a hőmérsékletet és készítve a felvételeket, hogy a Reanal sav szobahőmérsékleten sokvonalú diffraktogramot adó kristályszerkezete 100 °C körül nagyon rendezett, éles vonalakat adó, időben stabil, köbös KEGGIN-szerkezetté alakul. A hőmérséklet további növelésével 200 °C körül a köbös KEGGIN-szerkezet eltűnik és az anyag csak néhány gyenge és nagyon széles (félértékszélesség ~ 1°), rendezetlen kristályos fázis jelenlétére utaló diffrakciós vonalat mutai, erősen megnövekedett háttérsugárzásban. Az új fázis 300

150

III. táblázat

d [Å]	Irel
4,71	közepes
3,77	gyenge
3,60	erős
3,48	közepes
3,40	közepes
3,26	közepes
3,00	erős
2,69	közepes
2,56	erős
2,45	közepes

A	200-400 C-os 12-VOLFRAMÁTO-KOVASAV	
	RÖNTGENDIF FRAKCIÓS	
	SPEKTRUMÁNAK KIÉRTÉKELÉSE	

°C-on mért legjellegzetesebb vonalainak d-értékét és vizuálisan becsült intenzitásait a III. táblázatban adjuk meg. E diffrakciós kép kisebb változásokkal kb. 450—480 °C-ig, a már említett tetragonális szimmetriájú szilárdoldat megjelenéséig fennáll.

400, 300, vagy 200 °C-ról visszahűtve csak hosszabb állás után jelent meg a KEGGIN-fázis, de sohasem olyan rendezett formában, mint 100 °C-on. 100 °C-ról lassan, \sim 30 °C/óra sebességgel hűtve meg lehet őrizni a nagyon rendezett köbös KEGGIN-szerkezetet, habár 40 °C környékén így is erős intenzitáscsökkenés és háttérfeketedés jelezte a kristályok meghibásodását, a kristályrendszer változását. Ezen a folyamaton még 90 órás, szobahőmérsékletű levegőn való állás sem módosított. Ha 1 perc alatt hirtelen hűtöttük le a mintát 100 °C-ról, akkor a köbös szerkezetnek jóformán nyoma sem maradt, csak 20–30 órás állás után jelent meg újra rendezetlenebb formájában.

Kiértékelés és összehangolás irodalmi adatokkal

Mint ismeretes, MARIGNAC [7, 8] több mint egy évszázaddal ezelőtt állította elő a sziliko-volfrámsavat és leírta $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 26H_2O$ összetételét. Ettől megkülönböztette a volfrám-szilikosavat ($SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 32H_2O$) és a sziliko-decivolfrámsavat ($SiO_2 \cdot 10WO_3 \cdot 7H_2O$).

Első képletét a WERNER—PFEIFFER-féle koordinációs elmélet hatására és [9, 10] $P_2O_7^2$, $Cr_2O_7^2$ pirosavanalógia alapján [11] kapta MIO-LATI-tól [12], illetve ROSENHEIM-től [13], akik 6-os koordinációs számú központi Si-atomot feltételezve, H_{12-m} [X(Me₂O₇)₆] ·nH₂O általános heteropolisav képletet adtak meg, ahol x a heteroatom (Si, P, B stb.), m a heteroatom vegyértéke, Me a heteroatomhoz koordinált ligandumok fémje (W, Mo stb.), n pedig a kristályvíz molekulák száma. Eszerint a sziliko-heteropolisav képlete $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ és mivel a hipotetikus megnevezése: 12-volframáto-kovasav-22-hidrát, -28-hidrát, illetve 10- H_8SiO_6 hexaoxo-kovasavra vezethető vissza, neve nem sziliko-volfrámsav, hanem volframáto-kovasav, vagyis a háromféle MARIGNAC-sav megnevezése: 12- volframáto-kovasav-22-hidrát, -28-hidrát, illetve 10--volframáto-kovasav-3-hidrát.

Bázikussági [8—11, 14—16] és termoanalitikai [8, 11, 17, 18] vizsgálatok időközben alaposan aláásták, röntgenvizsgálatok pedig végképp megdöntötték [4, 17, 19-23], legalábbis a metavolframátok [24, 25] családjába tartozó volframáto-kovasav vonatkozásában, a 6-os koordinációs számú központi heteroatomra felépített MIOLATI-ROSENHEIM-féle koncepciót és annak képletét. Nem így a paravolframátok [24, 25] viszonylatában, ahol a $[W_{12}O_{36}(OH)_{10}]^{10-}$ polianiont nemrég még $W_{12}O_{46}^{20-}$ nak írták röntgenanalitikai adatok [26], [W12O41]10-.5H2O-nak kémiai elemzések alapján, és legújabban LIPSCOMB [27] a W12O42- MIOLATI-ROSENHEIM-aniont tartja a helyes paravolframá't-anionnak. E paravolframát-polianion kalitkaszerkezetében a középen lévő poliéder által alkotott üreg nagyobb, mint a metavolframátok anionjánál, benne egy nagyobb (Ce, Th stb.), vagy több kisebb (2 Co stb.) fémion is elfér, történetesen 6-os koordinációval. A metavolframáto-kavasavat és metavolfrámsavat előállították már, a paravolframáto-kavasavat és a paravolfrámsavat még nem.

Röviddel a röntgensugaras szerkezetvizsgálat felfedezése után, a szilikátok röntgenanalitikai eredményeiből kiindulva PAULING [19] központi SiO₄-tetraédert feltételezett a 12-volframátokovasavnál, körülötte 3—3 csúccsal érintkező WO₆-oktaéderek alkotta burokkal, melyben a tetraéder csúcsaival szemben, a központi Si-atom erőterének hatására 3—3 oktaéder W₃O₁₂₅ poliligandumokká sűrűsödik. Ezeknél a 18-hidrát esetében a szabadon maradt 4x9 csúcsot OH-kal foglaltatta el és $H_4[SiO_4(W_{12}O_{18}(OH)_{36})]$ képletet adott meg. E koncepció lényeges új vonásai:

a SiO₄-tetraéder, 4-es koordinációs számú központi Si-atommal, aminek alapján a heteropolisav szerkezetileg az ismert H_4SiO_4 ortovagy tetraoxo-kovasavra vezethető vissza;

a WO_6 -oktaéderek és az általuk alkotott kalitka, melyben a WO_6 -oktaéderek a központi tetraéder csúcsaival szemben összetömörülnek;

az OH-csoportok; és az, hogy

az alapsav problémamentesen előállítható [28, 29].

KEGGIN röntgenvizsgálatai [4] a 12-volframáto-foszforsav-5-hidrát, azóta több ízben igazolt, ma is érvényben lévő kristályszerkezetéhez vezettek. PAULING [19] hipotézise mindössze annyi módosításra szorult, hogy a ligandumokban nem csúcsokkal, hanem élekkel kellett összeérinteni, azaz még szorosabbra kellett pakolni a WO₆-oktaédereket, $W_3O_{10}^2$ ligandumokat képezve. Röviddel ezután KEGGIN [20], majd BRADLEY és ILLINGWORTH [21] megállapította, hogy a 12-volframáto-foszforsav--29-hidrát esetében az anion kristályszerkezete ugyanaz, de a köbös elemi cella élhossza nem 12,14 Å, hanem 23,28. Nemrég a KEGGINanion jelenlétét igazolták vizes oldatban, azaz gyakorlatilag ∞ H₂O esetében is [22]. SIGNER és GROSS [23] bebizonyította továbbá, hogy 12-volframáto-foszforsav, -kovasav, -bórsav és a metaizovolfrámsav 5-6-hidrátjai izomorfak. Mindezen eredmények alapján a metavolframátok anionja

$$[X^{m+}(W_{3}O_{10})]_{4}^{(8-m)-}$$
(1)

általános képlettel írható le, ahol X a központi heteroatomot

(PV, AsV, SiIV, GeIV, SnIV, TiIV, ZrIV,)

jelenti heteropolisavak és sóik esetén, esetleg protonokat a metaizopolisav és sói esetén, m pedig a heteroatom vegyértéke.

Víztartalmat tekintve igen sok (kb. 18-féle) volframáto-kovasavhidrátot állítottak már elő és vizsgáltak meg [30], de krisztallográfiailag mındössze négyet ismernek el [9, 31]. RODE [18] felvette különböző hidrátok $p_{H_2O} - m \delta l_{H_2O} / m \delta l_{SiW_{12}O_{38}}$ egyensúlyi diagramját 18 °C-on és valamennyinél ugyanazt az ötfajta hidrátot találta. Előbbieket és utóbbiakat is a IV. táblázatban ismertetjük. A trigonális hidrát vizes oldatban

IV. táblázat

A 12-VOLFRAMÁTO-KOVASAV KRISZTALLOGRÁFIAILAG [31] ÉS KÉMIAI EGYENSULY MÉRÉSSEL [18] ALÁTÁMASZTOTT HIDRÁTJAI

8340, 0820	krisztallográfi	ailag	kémiai egyensuly méréssel		
$n_2 = 24,$	tetragonális,	H ₆₄ SiW ₁₂ O ₇₀	$n_2 = 25,$	H ₆₆ SiW ₁₂ O ₇₁	
$n_2 = 18,$	trigonális,	$H_{52}SiW_{12}O_{64}$	$n_2 = 18,$	$H_{52}SiW_{12}O_{64}$	
		and the second	$n_2 = 11,$	$H_{38}^{}SiW_{12}^{}O_{57}^{}$	
$n_2 = 8,$	triklin,	$H_{32}SiW_{12}O_{54}$	$n_2 = 8,$	$H_{32}SiW_{12}O_{54}$	
$n_1 = 6,$	köbös,	H ₁₆ SiW ₁₂ O ₄₆	$n_1 = 6,$	H ₁₆ SiW ₁₂ O ₄₆	

Megjegyzés: JAHR [9] és KRAUS [31] $n_1 = 5$ értéke nyilván téves, ezért 6-ra korrigáltuk.

nyomás alatt 150 °C-on melegítve tetragonális hidráttá alakul [11, 32], melynek létezik egy metastabil polimorf(?), a 12-volframáto-foszforsav--29-hidráttal izomorf köbös módosulata [23]. A levegőn 100 °C-on $(n_1+n=8)$ és 220 °C-on (n=2) szárított savhidrát azonos szobahőmérsékletű röntgendiffrakciós spektrumot ad [17], ezért általában úgy vélik, hogy a H₄SiW₁₂O₄₀ alapsav is köbös KEGGIN-szerkezettel rendelkezik.

Izotópos vizsgálatok [33] azt igazolták, hogy a n_2 típusú H_2O -molekulák egyaránt és viszonylag nagyon mobilisak, nincsen közöttük különbség kötéserősségben.

Termoanalizissel bizonyára jól elkülönülnének egymástól a különböző erősséggel kötött n₂-es vízmolekulák is, ha vízgőzzel telített levegőáramban végeznénk a méréseket. De RODE [18] normálatmoszférán végzett mérések alapján is a következő bomlási sémát írja le az n₂ = 25 hidrát esetében:

40- 44 °C	$H_{66}SiW_{12}O_{71}$ olvadása, $H_{52}SiW_{12}O_{64}$ képződése, endo.
	dehidratáció, átkristályosodás;
44- 50 °C	H ₃₈ SiW ₁₂ O ₅₇ képződése, endo. dehidratáció, átkrist.;
74- 76 °C	olvadás és oldat képződése;
.08—115 °C	H ₃₂ SiW ₁₂ O ₅₄ kiválása, endo. hidratáció, krist.;
15—148 °C	H ₁₆ SiW ₁₂ O ₄₆ képződése, endo. dehidratáció, átkrist.;
78—248 °C	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ képződése, endo. dehidratáció, szerk. vál-
	tozás nélkül;
400-478 °C	dehidratáció, endo. bomlás amorf WO3-dá;
505—530 °C	WO3 exo. kristályosodása és
710—895 °C	polimorf átalakulásai.

Az amorfizációig reverzibilis a dehidratáció, 400 °C felett irreverzibilis folyamatok játszódnak le. A szobahőmérsékleten kénsavas vákuumexszikkátorban szárított ($10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$ torr PH₂o) volframáto-kovasav termoanalizise egy endo. (140–280 °C) és egy exo. (470–500 °C) DTAcsúcsot adot, de azonos módon 300 °C-on szárítva csak egy exo. csúcsot 490–510 °C között. – Az exoterm folyamat előtt mindkét vizsgált minta azonos röntgenszerkezetű és színtelen, utána pedig WO₃ szerkezetű és sárga volt [34].

Saját méréseinknél legelőször azt tapasztaltuk, hogy termogravimetriásan sohasem sikerül egész számú mól H₂O per mól SiW₁₂O₃₈ értékeket kapni, hogy két különböző eredetű 12-volframáto-kovasavunk H₂O-tartalma jelentősen eltér egymástól és a rehidratálódott minták víztartalmától is. Méréseinkből átlagolt n-értékeinket az V. táblázatban tüntettük fel. Függetlenül attól, hogy melyik készítményt dehidratáltuk reverzibilisen, a rehidratáció mindig kb. $n_2 = 8$ -ig haladt.

154

V. táblázat

SH 1		Reanal	Reanal hőkezelt	Merck	Elméleti
n ₂	=	15,6	8,9	11,8	24,20,16,12,8
n ₁	=	5,82	5,66	5,29	6
n	=	1,99	1,80	1,67	2
$\frac{n_1 + n}{n}$	=	3,92	4,13	4,16	4

AZ I. TÁBLÁZAT ADATAIBÓL SZÁMITOTT ÁTLAGOLT n-ÉRTÉKEK

Az V. táblázat három különböző összetételű hidrátjával kapcsolatos röntgenvizsgálataink azt bizonyították, hogy a Reanal kiindulási anyagnak, a rehidratálódott mintáknak és a Merck alapanyagnak nemcsak az összetétele, hanem sokvonalú röntgendiffraktogramot adó, rendezetlen kristályrácsa is különböző. Mivel nem volt célunk a hidrátok szerkezetének beható tanulmányozása, nem törekedtünk a háromfajta kristályszerkezet egzakt azonosítására, illetve meghatározására. Megelégedtünk azzal, a fentebb ismertetett irodalmi eredményekből bizonyos mértékig továbbkövetkeztetve, hogy mindhárom kristályfajtában jelen van a KEGGIN-anion, csak a kristályrendszer, vagy -osztály eltérő kisebbnagyobb mértékben, és a Si-Si távolságok változnak változó H₂O tartalommal.

Az V. táblázat n-értékei értelmében a Reanal preparátum (I. táblázat, 6—10. minta) termikus bomlása a következő bruttó képletekkel írható le:

 $H_{46,82}SiW_{12}O_{16,41} \longrightarrow H_{15,62}SiW_{12}O_{45,81} \longrightarrow H_{3,98}SiW_{12}O_{39,99} \longrightarrow SiW_{12}O_{38}$ (2)

Az eltérés az elméleti

 $H_{48}SiW_{12}O_{62} \longrightarrow H_{16}SiW_{12}O_{46} \longrightarrow H_4SiW_{12}O_{40} \longrightarrow SiW_{12}O_{38}$ (3)

egyenlettől minimális és betudható hibás kristályrácsnak, H₂O-hiánynak, valamint kisebb mértékben a termogravimetriás mérés és kiértékelés pontatlanságának.

Nem vonatkozhat ez a Merck alapanyagra (I. táblázat, 1—4. minta), mert ennél a bomlási sor

$$H_{37,52}SiW_{12}O_{56,76} \longrightarrow H_{13,92}SiW_{12}O_{44,96} \longrightarrow H_{3,34}SiW_{12}O_{39,67} \longrightarrow SiW_{12}O_{38}$$
(4)

a fenti (3)-as elméleti egyenlettől már számottevően eltér. Ha elfogadjuk az V. táblázat szerinti, feltételezett n $_2 = 12$ összetételt, akkor felírható a

 $H_{40}SiW_{12}O_{58} \longrightarrow H_{16}SiW_{12}O_{46} \longrightarrow H_4SiW_{12}O_{40} \longrightarrow SiW_{12}O_{38}$ (5)

elméleti egyenlet is, mellyel már kedvezőbb az összehasonlítás, kivéve az alapsav hidrogénjeit.

Ez utóbbi eltérés felderítésére elvégeztük a kísérleti részben ismertetett összehasonlító (nem abszolút) titrálást, mely a Merck savra számítva $H_{3,39}$ -et eredményezett, ha a Reanal savnál elfogadjuk a (3)-as bomlási sorban és a mérési eredményekkel egybevágó 4-es hidrogénindexet. A jó egyezés mintegy önként maga után vonta a Si-indexek ellenőrzését is, hiszen a szóban forgó hidrogének a Si-hoz koordinálódnak. A Si-meghatározások a Reanal minta esetében Si_{1,00}, a Mercknél pedig Si_{0,88} értékekhez vezettek, ami szintén jól egybevág a termogravimetriás mérésekkel. Megmaradva tehát a termogravimetáriásan nyert n-értékeknél, a Merck preparátum termikus bomlására vonatkozóan a

$$\begin{array}{cccc} H_{37,52}Si_{0,835}W_{12}O_{56,43} & \longrightarrow & H_{13,92}Si_{0,835}W_{12}O_{44,63} & \longrightarrow \\ & \longrightarrow & H_{3,34}Si_{0,835}W_{12}O_{39,34} & \longrightarrow & Si_{0,835}W_{12}O_{37,67} & (6) \end{array}$$

bruttó képleteket kell érvényesnek tekintenünk. Ebből Si_{1,00}-re visszaszámolva $H_{44,93}$, $H_{16,67}$ és H_4 indexeket kapunk, miáltal a (3)-as elméleti egyenletet már elfogadhatóan megközelítjük.

Mindez arra utal, hogy a Merck preparátum szintén H_2O -hiányos $H_{48}SiW_{12}O_{62}$ -sav, de feltehetően olyan (tulajdonképpen izopoli) anionokat is tartalmaz, melyek WO₆-oktaéder kalitkájából hiányzik a központi Si-atom, mint pl. a metavolframsav esetében, vagy olyan heteropolianionokat, melyekben idegen, másként koordináló, vagy nem koordináló heteroatom, esetleg atomok vannak a központi tetraéderben. Ez utóbbi feltételezés tisztázására elvégzett spektrálelemzésünk II. táblázatban ismertetett eredményei egyértelműen igazolják, hogy megvan az alapja az ilyen természetű idegenanyag hatásnak.

Azt is elárulják az I. táblázat adatai — elsősorban összekapcsolt, gyakorlatilag konstans $(n_1+n)/n$ értékei —, hogy függetlenül n és n₁ abszolút értékétől n $+n_1$ következetesen 4-szer annyi, mint n, másszóval a legerősebben kötött savi hidrogénekhez mindig 3-szor annyi közepes erősséggel kötött H₂O-hidrogén koordinálódik. Azonkívül tehát, hogy az előállítás során nem kerül valamennyi KEGGIN-anionba Si-atom, vagy valamilyen oknál fogva kiszorul központi helyzetéből és eltávolítódik, előfordulhat az is (pl. opálos oldódás, vagy melegítés hatására), hogy a Si egy része lehidrolizál, vagy más okból veszíti el komplexképző és koordináló képességét, de nem távolítódik el. Ilyenkor egzakt Si:W-arány mellett csökkent savi hidrogénindexet és változatlan n_1/n értékeket találunk, azaz a sav termoanalitikailag megközelíti a hibás Si:W arányú sav tulajdonságait (I. táblázat, 11—14. minta). Ezt látszanak alátámasztani azok a körülmények, hogy a termikus kezelés, valamint a rehidratálódás után a Reanal alapanyag röntgenspektruma a dehiratált, majd rehidratált Merck diffraktogramjával gyakorlatilag azonossá vált, hogy a Merck alapanyag 80 °C-os hőkezelése nem járt termoanalizissel érzékelhető következménnyel (I. táblázat, 5. minta), mert Si hatóképes:W aránya már nem változott ilyen jellegű hőkezelés következtében.

Részben igazolt és néhány általunk feltételezett részreakció alapján a W izo- és hetero-polisavainak előállítása alkáli-volframátok vizes oldataiból H⁺-koncentráció növelésével az alábbi séma szerint játszódhat le:

monovolframát + H-ion - H-ion divolframát + H-ion || - H-ion trivolframát + H-ion \parallel - H-ion pH > 5+ H-ion para-hexavolframát para-dodekavolframát - H-ion + H-ion $\left| \right|$ - H-ion + H-ion - H-ion pH < 5-H-ion meta-dodekavolframát meta-hexavolframát + H-ion + H-ion | - H-ion pH < 1.5

polivolfrám-oxid-hidrát

A központi heterotom nélküli KEGGIN-anion általában labilisabb és könnyebben kondenzálódik, vagyis az izosavakból már alacsonyabb pHnál kiválik az oxidhidrát. A vázlatból kitűnik egyrészt az, hogy a H⁺ion fogyasztás egyidejűleg aggregációt, a H⁺ szolgáltatás pedig dezaggregációt is jelent; másrészt az, hogy HOLLEMAN—WIBERG [35], szemben GLEMSER és munkatársaival [25] tévesen fordítva írták a para-, illetve metavolfrámsav keletkezését a pH függvényében.

De az alkáli-volframát, vagy pl. alkáli-volframát + alkáli-szilikát oldatok savanyítása kondenzáción kívül a képződő szilárdfázis rendeződését is kiváltja. Így alapjában véve a parasavak rendezetlenebbnek tekinthetők, mint a metasavak, a LINDQVIST-fázisnál [26] szorosabb illeszkedésű a KEGGIN-fázis [4], és közéjük esik a hipotetikus JAHRfázis [9]. Ha mindehhez még azt is hozzáfűzzük, hogy a H-ion koncentráció növelésével nagy általánosságban a kondenzált fázisok képződési reakciójának sebessége csökken, akkor könnyen belátható, mennyire függ az előállítás mikéntjétől a képződött anion minősége, pl. a Si beépülése az anion középpontjába, vagy nem. Így a pH-val beállítható pl. az oldatból kikristályosodó volframáto-kovasav-hidrát kristályvíz tartalma is [18]. Nyílt kérdés marad, hogy képes-e a hibátlan KEGGIN-anion különböző H2O-tartalmú és különböző kristályrendszerű hidrátok formájában kristályosodni, vagy valamennyi köbös marad és csupán az elemi cella élhossza növekszik magasabb H2O-tartalommal, vagy éppen az anion kisebb-nagyobb mérvű rácshibái vezetnek a különböző hidrátok létrejöttéhez. Kísérleteink utalnak arra is, hogy a központi Si-atom nemcsak a W3O10- ligandumokat, hanem a kristályvíz molekulákat is koordinálja, minél több a H2O molekulák száma, annál kisebb erővel, míg végre bekövetkezik az oldódás. Az $n_2 = 24$ hidrátnak SINGER és GROSS [31] által talált köbös-tetragonális polimorfiája pedig azt látszik bizonyítani, hogy a hidrát kristályrendszere köbös is maradhat növekvő H2Otartalommal.

A kristályvíz molekulák mozgékonysága a kristályrácsban viszonylag igen nagy, minél távolabb esnek a központi Si-atomtól annál nagyobb. Ennek következtében az egyes kristályrendszerek növekvő H₂Otartalommal egyre labilisabbak és kristályrácsaik könnyen átalakulnak egymásba. Ezért fordulhat elő, hogy tárolás folyamán is megváltozik a szerkezet. Krisztallográfiailag a volframáto-kovasav esetében eddig 3 különböző kristályrendszerben kristályosodó hidrátot ismernek, más volframáto-heteropolisavak figyelembevételével összesen 5-öt, elméletileg szintén 5 létezhet $n_2 = 24$ értékig, ha szem előtt tartjuk, hogy 4-es koordinációs számú központi heteroatom koordinálja a H₂O molekulákat.

Maga a KEGGIN-fázis is csak 80—130 °C között bír rendezett, stabil kristályráccsal. Lehűtve kivétel nélkül defektté válik, gyors hűlésnél nagyobb mértékben. Néha szinte teljesen átrendeződik átmenetileg. Szennyezések jelenléte késlelteti kialakulását.

Nyílt kérdés, hogy milyen szerepe van a szennyezéseknek a különböző kristályrendszerek kialakulásánál, hogy előállítható-e valamennyi egyazon nagytisztaságú volframáto-kovasav esetében is. Könnyen lehetséges az is, hogy az irodalomban ismertetett hidrátfázisok nem a "tiszta" volframáto-kovasav kristályfázisai.

A hidrátok H₂O-tartalma függ a környező atmoszféra parciális vízgőz nyomásától, ezért kémiai egyensúlyi körülmények beállításával egyazon alapanyag esetén is előállíthatjuk a különböző n₂-értékű hidrátokat. Nem tudjuk azonban, hogy az ily módon létrejött, különböző p_{H₂O}-T egzisztencia tartományokkal rendelkező hidrátok egyben különböző kristályrendszerekben is kristályosodnak, vagy nem. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy egész számú mól H₂O/mól H₁₆SiW₁₂O₄₆ értékek gyakorlatilag elérhetetlenek normál atmoszférán és megakadásuknak csak elméletileg van értelme. A IV. és V. táblázat n₂-értékeire támaszkodva, az általunk vizsgált rehidratált mintákhoz triklin kristályrendszert és n₂ = 8 összetételt, a Reanal alapanyaghoz trigonális kristályrendszert és n₂ = 16 összetételt, a Merck készítményhez pedig egy új kristályszerkezetet és n₂ = 12 összetételt kellene rendelnünk. Ebben az esetben az első anyagnál H₂O felesleg, az utóbbi kettőnél pedig H₂O hiány miatt lehet rendezetlennek mondani a kristályrácsot.

Meg kell jegyeznünk, hogy olyan természetű vizsgálatok eredményei, mint pl. a köbös, triklin, trigonális és tetragonális $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ hidrátok létezésének krisztallográfiai igazolása [9], vagy a volframátokovasav hidrátok kémiai-egyensúlyi diagramjának felvétele [18] vagyis, mint amilyen általánosságban a különböző anyagok fizikai-kémiai tulajdonságainak megállapítása ma már erősen csökkent értékűek és nem fogadhatók el általánosabb érvénnyel kielégítő kémiai elemzési adatok közlése nélkül.

Ami a termikus bomlás további szakaszát illeti, az az irodalmi és saját mérési adataink alapján a következő lépésekből tevődik össze: Normál atmoszférán kb. 125—130 °C-tól kezdve a $H_{16}SiW_{12}O_{46}$ összetételű, a = 12,14 Å élhosszú elemi cellával rendelkező köbös KEGGINfázis endoterm reakcióval vizet ad le és az általunk felismert új szerkezettel bíró, $H_4SiW_{12}O_{40}$ összetételű alapsavvá alakul, mely a normál atmoszféra vízgőz parciális nyomása mellett ~ 150—350 °C között stabil. A pontos egzisztencia tartományok ismert összetételű áramló gázelegyekkel való egyensúlyi diagramok felvételével kimérhetők.

Kb. 350 °C körül megindul az utolsó 2 H₂O endoterm lehasadása is, ami lényegbevágó szerkezetváltozás nélkül, talán a háttérsugárzás intenzitásának némi fokozódásától kísérve kb. 450–480 °C-ig, azaz majdnem mindkét savi H₂O lehasadásáig tart. Amíg az említett új kristályszerkezet, vagyis felteheteőn addig, amíg a KEGGIN-anion rácsa sértetlen marad reverzibilis a dehidratáció, de a kapott tenmék higroszkopicitása ezen amorfizáció kapcsán fokozatosan csökken és magasabb hőmérsékletre való hevítés, pontosabban az exoterm átalakulás után már nem fordítható meg a folyamat. A röntgenamorf fázis tehát nem WO_3 mint ahogyan RODE [18] írja, hanem az alapsav.

Az amorfizációt követi az exoterm átkristályosodás tetragonális $W_{12}O_{36}$ ·SiO₂ szilárd oldattá, 500—530 °C között, majd 600 °C körül újabb átrendeződés a WO₃ monoklin módosulatává. 700 °C felett játszódnak le a WO₃ ismert polimorf átalakulásai [18, 36, 38], mégpedig emelkedő hőmérséklettel endoterm, csökkenővel pedig exoterm folyamat formájában. Ezen átrendeződések hőmérséklete függ a Si mennyiségétől, valamint a kristályok rendezettségétől.

Fentiek alapján elég pontos képet nyerhetünk a Si, illetve SiO₂ beépüléséről a végtermék, azaz a WO₃ rácsába, ha ebben az esetben is elvégezzük az egyes kristályfázisok egymásba való átalakulásának beható krisztallográfiai elemzését pl. olyan módon, mint ahogyan GADÓ [37] elvégezte ezt az α -W-oxid $\longrightarrow \beta$ -W-oxid esetében. Ez nem képezi azonban a jelen dolgozatunk tárgyát.

Az a = 12,14 Å-ös köbös KEGGIN-fázist az irodalomban túlnyomórészt úgy említik meg, mint az alapsav 6-hidrátját, azaz mint H₄[Si(W₃O₁₀)₄]·6H₂O-t. Ahol ettől eltérően, pl. 5-hidrátról írnak, ott a mi vizsgálataink eredményeiből következtetve valamilyen rendellenességről kell szó legyen, mint amilyen a Si : W- és/vagy Si központi : Warány eltolódása, a KEGGIN-anion szerkezetének meghibásodása, szenynyezések jelenléte, rendellenes dehidratációja stb. Termogravimetriás mérések értelmében ez a 6 H2O megkülönböztetett erősséggel kötődik és ahogyan sikerült kimutatnunk nemcsak a dehidratáció során, hanem a rehidratációkor is. Mennyisége következetesen 3-szor annyi mint a még erősebben kötött savi H2O. A KEGGIN-fázis dehidratációját előttünk csak olyan formában vizsgálták, hogy a termikus dehidratáció után szobahőmérsékleten végezték el a röntgenanalizist és ilyenkor a valóságnak megfelelően újból a KEGGIN-fázis jelenlétét regisztrálták. Mi kimutattuk azonban magashőmérsékletű röntgendiffraktométeres analizissel, hogy az a = 12,41 Å-ös KEGGIN-fázis elbomlik amikor alapsavvá dehidratálódik és alapjában véve csak 100 \pm <25 °C hőmérséklettartományban rendezett, e felett és alatt elbomlik, illetve defektté válik.

Eredményeink alapján WEST és AUDRIETH [34] feltevését, miszerint a köbös KEGGIN-fázis H₂O-ja zeolitos H₂O, el kell vetnünk. Ők ugyanis a mi irodalmi ismertetésünkben is megadott adatok alapján szobahőmérsékleten a szóban forgó KEGGIN-fázisig, 300 °C-on pedig n = 2-nél kevesebb H₂O-ig, az ún. amorfizációig dehidratáltak és nem vizsgálták meg a két minta röntgenszerkezetét kiszárított állapotban, változatlan hőmérsékleten és PH₂O mellett, mert akkor nem kaptak volna azonos szerkezetet. Zeolitos víz távozása és újrafelvétele viszont nem

szokott szerkezetváltozással együttjárni és nem megy végbe lépcsőzetesen, mint a volframáto-kovasav esetében.

Marad tehát eddigi ismereteink alapján az a lehetőség, hogy kristályvízről van szó, mely azért kötődik megkülönböztetett erősséggel, mert a kristályrácsnak 6 kitüntetett, különlegesen nagy üregében helyezkedik el. Ilyen természetű 6 üreg a KEGGIN-anion rácsában csak 3 kétfogású szimmetriatengelyének két-két végén található, a központi koordinációs tetraéder 6 élével szemben. Így geometriailag megmagyarázható, hogy miért 6 a kristályvíz molekulák száma, de energetikailag kevésbé értelmezhető, hogy miért nem 4-es koordinációnak felel meg a számuk. Nem világos az sem, miként lesz a KEGGIN-anion 12 szabad oxigén-csúcsából közös WO_6 -oktaéder oxigén a WO_3 kristályrácsában akkor, amikor súlyveszteség nélkül bekövetkezik a WO_3 -fázissá való átalakulás 500 °C felett.

E diszkrepancia feloldására abból a feltevésből indultunk ki, hogy a fentebb vázolt pH-csökkenési és a termikus dehidratációs folyamat között hasonlóság van és mindkettőnél egyidejűleg kondenzáció is lejátszódik. Ennek megfelelően a KEGGIN-fázis $W_3O_{10}^{2-}$ ligandumainak 3—3 szabad csúcsát nem O-atomokkal, hanem PAULING [19] nyomán OH-kal foglaltatjuk el és képletét H₄[SiW₁₂O₄₀]·6H₂O helyett H₄[SiW₁₂O₃₄(OH)₁₂]-nek írjuk, azaz a kristályvizet szerkezeti, úgynevezett kondenzációs vízzé alakítjuk. Így a köbös KEGGIN-fázisban a KEG-GIN-anionok tartását tulajdonképpen nem "-O-H-O-H-O-" H₂O-hidak, hanem "-O-H-H-O" hidrogénhidak biztosítják. Erre azért van szükség, mert a közös KEGGIN-fázis 12,14 Å élhosszúságú elemi celláját maga a KEGGIN-anion csak kis részben tölti ki. JAHR [9] ezzel kapcsolatban a következőképpen fogalmaz: "...in konzentriert-wässeriger Lösung müssen auch höherbasische, also konstitutionswasserreichere Formen der 12-Heteropolysäuren existieren..."

Ha a KEGGIN-fázis hevítésekor egyben kondenzáció is lejátszódik, akkor a WO_6 -oktaéderek szabad csúcsai között létrejövő kémiai kötés folytán a 12 OH hat oxigénjéből közös WO_3 -oxigén lesz és 6 H₂O kilép:

 $X \cdot Y (H_4 SiW_{12}O_{34}(OH)_{12}) \longrightarrow X (H_4 (SiW_{12}O_{40})_Y + X \cdot Y (6H_2O)$ (7)

ha Y (mely a rendezett egységekben található molekulák számát jelenti) a végtelen felé tart.

Tovább emelve a hőmérsékletet, a legerősebben kötött savi H_2O -k is lehasadnak és megindul az egyre metastabilabb, de átmenetileg még izomorf savanhidrid keletkezése, azaz amorfizáció, majd összeomlik a rács és további aggregációval létrejön a tetragonális szilárdoldat:

 $X (H_4(SiW_{12}O_{40}))_{Y} \longrightarrow (W_{12}O_{36}(SiO_2))_{X:Y} + X \cdot Y (2H_2O)$ (8)

E polikondenzációs folyamat feltételezéséből önként adódik, hogy a köbös KEGGIN-fázis hevítésekor sohasem lehet elméletileg 6 kondenzációs H₂O-molekula lehasadásával számolni, csak ennél kisebb-nagyobb mértékben kevesebbel, mivel Y sohasem lesz végtelen. Minél nagyobb, rendezettebb és hibátlanabb krisztallitokból \longrightarrow kristályokból álló H₄SiW₁₂O₄₀ alapsavat hozunk létre, azaz minél tökéletesebben végezzük a kondenzációt, annál jobban megközelíthetjük a 6 molekula kondenzációs H₂O kilépését. A rács meghibásodásának oka többek között Si-hiány, vagy szennyezések jelenléte is lehet, amint az pl. az általunk vizsgált Merck anyagnál fennállt.

Azok a nem kondenzációs H_2O molekulák, melyek túlnyomórészt a képződő részecskék felületén elhelyezkedő WO_6 -oktaéderek csúcsain lévő OH-kból, kisebb mértékben pedig a szemcsék belsejébe került és valamilyen oknál fogva kondenzációs OH-partner nélkül maradt hidroxidokból keletkeztek, távozáskor rácshibákat hagynak vissza maguk után. A felületen olyan nagymérvű az ilyen eredetű hibahelyek koncentrációja, hogy a szinte más szerkezettel bíró, más anyagi tulajdonságokkal rendelkező, metastabil réteg, az ún. határréteg marad vissza, mely újból lehűlve oxigént és/vagy H_2O -t, esetleg más anyagokat reszorbeál vagy szorbeál, oxigéndeficitet árul el stb., vagyis másként viselkedik, mint a részecske WO_6 oktaéderekből álló közös oxigénekkel rendelkező belseje.

Diszkusszió

Megvizsgáltuk a 12-volframáto-kovasav-hidrátok termikus bomlását, elsősorban termo- és röntgenanalitikai módszerekkel. Megállapítottuk, hogy e heteropolisavból háromfajta, különböző erősséggel kötött H_2O -molekula távozik el hevítés hatására, éspedig leggyengébben kötött ún. KEGGIN-fázis $H_{16}SiW_{12}O_{46}$ összetétele feletti kristályvíz molekulák, n_2 ; a KEGGIN-fázis és a $H_4Si_{12}O_{40}$ összetételű alapsav közötti szerkezeti kondenzációs víz, maximum $6H_2O/SiW_{12}O_{38}$, n_1 ; valamint az alapsav legerősebben kötött szerkezeti savi H_2O -ja, n, maximum $2H_2O/SiW_{12}O_{38}$.

Mivel n = 2, a központi Si-heteroatom csak 4-es koordinációs számú lehet és 4 OH formájában koordinálja a $2H_2O$ -t. KEGGIN bebizonyította, hogy a központi Si-atom erőtere ezeken kívül még a körülötte elhelyezkedő 12 WO₆-oktaédert is "nagy erővel" 4 W₃O₁₆- ligandummá tömöríti koordinációs tetraédere csúcsainál. Mi kimutattuk, hogy a savi 2 H₂O-t követően mindig 3-szor annyi H₂O épül be, vagy ezt megelőzően mindig 3-szor annyi H₂O hasad le, mint amennyi az n értéke; vagyis azt, hogy (n₁+n)/n = 4. Ez viszont annyit jelent, hogy a közepes erősséggel kötött 6 H₂O-t is a központi Si-atom koordinálja, ami a 4-es koordinációs szám esetén csak oly módon képzelhető el, hogy 4×3 OH koordinálódik. Mivel ez a KEGGIN-anion 4 $W_3O_{10}^{2-}$ ligandumán található 4×3 szabad WO₆-oktaédercsúcsok számával éppen megegyezik, KEGGIN-nel ellentétben és PAULING-gal összhangban, a köbös a = 12,14 Å KEGGIN-fázis polianionjának szabad csúcsain lévő O-atomokat OH-csoportokkal helyettesítettük és az alapsav esetében a H₄[SiW₁₂O₄₀], a KEGGIN-fázis esetében pedig a H₄[SiW₁₂O₃₄(OH)₁₂] képletet tartjuk elfogadhatónak.

Mindebből extrapolálva feltételezzük, hogy az n2-es H2O molekulák is koordinálódnak, természetesen növekvő számmal, azaz a Si-atomtól távolabb esve egyre kisebb mértékben, míg végül oldat képződik. Így elméletileg maximálisan $n_2=4$, 6, 12, 16, 20, esetleg még $n_2=24$ hidrátot képzelhető el. Ezek közül megtalálták már az n2=8 és n2=24 hidrátot (RODE tévesen $n_2=25$ -öt adott meg). Mi rehidratált mintáink esetében szintén n2=8, a Reanal készítmény esetében pedig következetesen n2=16 hidrátot találtunk az általánosabban, de lehet, hogy tévesen elfogadott n2=18 helvett. RODE megtalálta az n2=11 hidrátot a szerintünk elméletileg lehetséges n2=12 helyett. E nem teljes egyezés magyarázatára rámutatunk arra, hogy szennyezések jelenléte, a környező atmoszférára PH20-ja, a Si:W-, illetve Siközponti : W-arány eltolódása előidézheti a szerkezet és/vagy az n2-, n1- és n-értékek eltolódását, változását, csökkenését. Ebből önként felvetődtek olyan kérdések: hogy léteznek-e egyáltalán különböző kristályrendszerben kristályosodó hidrátok nagytisztaságú volramáto-kovasav esetében; hogy nem köbös-e ilyenkor valamennyi hidrát kristályrendszere és mindössze az elemi cella élhossza növekszik a kristályvíz molekulák számának növekedésével; hogy az eddig talált különböző kristályrendszerekben kristályosodott hidrátok nem csupán defekt KEGGIN-anionjaik miatt jöttek-e létre?

Irodalmi adatok alapján magunkévá tesszük, hogy a KEGGIN-anion $n_2 = \infty \longrightarrow n = \langle 2, vagy \rangle \sim 20 \longrightarrow \langle 2, 0 \rangle$ °C között stabil, de ezen túlmenően párhuzamot vonunk még vizes oldatban történő pH-csökkentés és termikus elbontás között és azt tartjuk, hogy pH-csökkenés oldatban \triangle polikondenzáció, aggregáció \triangleq folyamatos hőmérsékletemelés szilárdfázisban. Ebből kiindulva megállapítjuk, hogy a KEGGIN-anion feltételezett sértetlensége mellett változhat egymáshoz való elhelyezkedésük következtében a kristályszerkezet. Maga a köbös (a=12,14 Å) KEGGINfázis csak 100 $\pm \langle 25 \rangle$ °C hőmérséklettartományban bír valóban rendezett ráccsal. Ez alatt defektté válik, e felett megváltozik és az alapsavnak már más, új, de ép KEGGIN-anionokból álló, eddig nem ismert szerkezete van. A WO₆-oktaéderek alkotta kalitka is rendeződik az előállítás során egészen a legszorosabban pakolt, legrendezettebb KEGGIN-anionig. Az ideális szerkezetű 12-volframáto-heteropolikovasav csak ilyen ép KEGGIN-anionokból áll. A rendeződés folyamata történetesen áthaladhat a PAULING- [19], LINDQVIST- [26] és JAHR-fázisokon [9] is, és ha valahol félúton, rossz helyen állunk meg az előállítással, akkor tapasztaljuk a későbbiekben a rendellenességeket.

Az alapsav úgy jön létre, hogy sok KEGGIN-anion kondenzálódik a szabad OH-csúcsok segítségével. A KEGGIN-fázis megnevezés tehát csak a $H_{16}SiW_{12}O_{46}$ összetételű anyagra érvényes. A kondenzációs partner híján visszamaradt OH-csoportok is H_2O formájában távoznak a hevítés következtében. Amennyiben ezek a rendeződő krisztallitok belsejében voltak, akkor lehűlés után maradandó rácshibát hagynak vissza. A felületen lévők azonban kialakítják a sajátos tulajdonságú, ún. határfelületet, melynek más a szerkezete, mint a részecskék belsejének; mely lehűléskor mohón regenerálódik, reakcióba lép a környező közeggel, fizi-, vagy kemiszorbeál stb.

A savi H₂O eltávolítása már a KEGGIN-anion megtámadását jelenti. Ez a folyamat egy kristályos \longrightarrow amorf endoterm és egy amorf \longrightarrow kristályos exoterm átalakulásból tevődik össze. Az első nem jár aggregációval együtt, a második igen. A keletkező fázis WO₃, mely a Si jelenléte miatt nehezebben rendeződik és ezért kristályosodik előbb tetragonális, és csak magasabb hőmérsékletre való hevítés után a stabilabb monoklin kristályrendszerben. Ily módon a központi Si-heteroatommal rendelkező KEGGIN-féle kalitka-anion gyakorlatilag \sim 500 °C-ig stabilnak mondható.

Úgy véljük eredményeink szemléletesebbé váltak azáltal, hogy végülis nem a termikusan elbontott heteropolisav, hanem a termikusan szintetizált WO_3 oldaláról nézve világítottunk rá a folyamatok mechanizmusára.

Összefoglalás

Megvizsgáltuk túlnyomórészt termo- és röntgenanalitikai módszerekkel a 12-volframáto-kovasav termikus bomlását. Új szempontokat felvetve rávilágítottunk arra, hogy milyen okokból kristályosodhatnak e heteropolisav hidrátjai különböző kristályrendszerekben, hogy miért és miben különbözik egymástól a Reanal és a Merck készítmény. Megállapítottuk, hogy az eddig 6-hidrátnak ismert köbös KEGGIN-fázisú Siheteropolisav egzisztencia-tartománya mindössze $100 \pm < 25$ °C-ra esik és helyes képlete nem H₄[SiW₁₂O₄₀]·6H₂O, hanem H₄[SiW₁₂O₃₄(OH)₁₂]. A þelőle képződő H₄[SiW₁₂O₄₀] szerkezete más mint a KEGGIN-fázisé és eddig nem volt ismeretes, ~ 150-480 °C között stabil, habár ~ 320 °C

felett már amorfizálódik bizonyos mértékben, de lehűtve a PH.o -tól függő sebességgel újból KEGGIN-fázissá rehidratálódik. A szerkezetileg meghibásodott KEGGIN-anion előidézheti a hidrátok különböző kristályrendszerekben való kristályosodását és a különböző erősséggel kötött H2O-molekulák mennyiségének eltolódását. Az alapsav kristá-mattal alakul át tetragonális és ezt követően monoklin volfrám-trioxiddá, növekvő hőmérséklettel. Kiértékeléseink és diszkusszióink alátámasztására összefoglaltuk az eddigi irodalmi eredményeket. A 12-volframátokovasav termikus bomlása helvett végülis inkább a keletkező volfrámtrioxid oldaláról való tárgyalást ítéltük helyesebbnek, mert ily módon rá tudtunk mutatni a termokondenzációs folyamat és a Si beépülési mechanizmusára is.

Irodalom

- Millner T., Neugebauer J.: Magy. Kém. Folyóirat 57, 321. (1951).
 Hegedüs A. J., Neugebauer J., Dvorszky M.: Magy. Kém. Folyóirat 65, 159. (1959) és Mikrochim. Acta (1959) 282.
 [3] Remy H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. kötet; 11. kiadás, Akade-
- mische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1961).
- [4] Keggin J. F.: Nature 131, 908. (1933) Proc. Roy. Soc. Sor. A. 144, 75. (1934).
- [5] Babad-Zachrjapin A. A. et. al.: Izv. Akad. Nauk. Otd. Him. Nauk. 1963/1. 14.; 1963/2. 215. és 1964/5. 799.
- [6] Kehl W. L., Hay R. G., Wahl D.: J. Appl. Physics 23, 212. (1952).
- [7] Marignac J. C.: O. R. hebd. Séances Acad. Sci. 55, 888. (1862).
- [8] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 54, 338. oldal. Chemie, Weinheim/Bergstr.-Berlin (1933). [9] Jahr K. F.: Naturwissenschaften 29, 505, 528 (1941) és az itt felsorolt iro-
- dalom.
- [10] Emeléus H. J., Anderson J. S.: Ergenisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1954).

- organischen Chemie. Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg (1954).
 [11] Hückel W.: Anorganische Strukturchemie. Ferdinand Enke, Stuttgart (1948).
 [12] Miolati A.: J. prakt. Chem 77, 417. oldaltól (1908).
 [13] Rosenheim A. et al.: Z. Elektrochem. 17, 694. (1911); Z. anorg. allg. Chem. 70, 73. (1911); 100, 304. (1917) és 101, 215. (1917).
 [14] Copaux H.: Z. anorg. allg. Chem. 74, 355, 360. (1912); Bull. Soc. chim. Biol. Paris 13, 324. (1913) és C. E. hebd. Séances Acad. Sci. 156, 71. (1913).
 [15] Souchay P.: Bull. Soc. Chim. France 9, 289. (1942).
 [16] Kepert D. L.: Progress in Inorganic Chemistry 4, 199. (1962) és az itt felsorolt irodalom. (Ed. F. A. Cotton. Interscience, New York—London.)
 [17] Scroggie A. G., Clark G. L.: Proc. Nat. Acad. Sci. 15, 1. (1929).
 [18] Rode E. J.: Zsur. Neorg. Him. 3, 2707. (1958); 4, 1782. (1959) és Thermal Analysis Proc. Conf. Aberdeen (1965) 130 oldal. Ed J. P. Redfern, MacMillan, London (1965). Indon (1965).
 [19] Pauling L.: J. Amer. Chem. Soc. 51, 2868. (1929).
 [20] Keggin J. F.: Nature 132, 351. (1933).
 [21] Bradley A. J., Illingworth J. W.: Proc. Roy. Soc. Ser. A. 157, 113. (1936).
 [22] Levy H. A., Agron P. A., Danford M. D.: J. Chem. Physics 30, 1486. (1959).
 [23] Signer R., Gross H.: Helv. Chim. Acta 17, 1076. (1934).
 [24] Cotton F. A., Wilkinson G.: Anorganische Chemie, Chemie, Weinheim Berg-str. (1967).

- str. (1967).
- [25] Glemser O., Holznagel W., Höltje W., Schwarzmann E.: Z. Naturforsch. 20b, 725. (1965).

- [26] Lindqvist I.: Acta Cryst. 5, 667. (1952).
- [27] Lipscomb W. N.: Inorg. Chem. 4, 132. (1965).
- [28] Brauer G.: Handbuch der präp. anorg. Chemie, 2. kötet, 1474. és 1488. oldal. Ferdinand Enke, Stuttgart (1962).
- [29] Tourky A. R., Elshamy H., Issa J.: J. Appl. Chem. 2, 262. (1952).
 [30] Nyikitina E. A., Burisz E. V.: Zsur. Obscsej Him. 26, 621. (1956).

- [31] Kraus O.: Z. Krist. 91, 402. 1935; 93, 379., 902. (1936); 94, 256. (1936); 96, 330. (1937); 100, 394. (1939) és Naturwissenschaften 25, 250. (1937), 28, 304. (1940).
 [32] Copaux H.: Bull. Sco. chim. France 3, 107. (1908).
 [33] Szpicjin V. I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 12, 119. (1957).

- [34] West S. F., Audrieth L. F.: J. Phys. Chem. 59, 1069. (1955).
 [35] Holleman A. F., Wiberg E.: Lehrbuch der anorg. Chemie. 57-70. kiadás, 530. oldal, Walter de Gruyter, Berlin (1964). [36] Hegedüs A. J., Millner T., Neugebauer J., Sasvári K.: Z. anorg. allg. Chem.
- 281. 77. (1955).
 [37] Gadó P.: Acta Physics 18, 111. (1965).
 [38] Gadó P.: HIKI Közlemények, VIII. 103. (1968).

¹⁶⁶

MILLNER TIVADAR SZABADALMAINAK JEGYZÉKE

Ebben a felsorolásban a több ipari országban is megadott szabadalmaknak magyar száma után csak egy elővizsgálatos külföldi ország szabadalomszáma szerepel.

Millner Tivadar:

"Elektromos izzólámpa". SiF₄-getter alkalmazása. 1928. magyar 107.890 USA 1,944.825

Bródy Imre és Millner Tivadar:

"Elektromos izzólámpa". WF₆; Krypton–gáztöltés. 1929. magyar 102.488 USA 2,060.657

Millner Tivadar és Túry Pál:

"Eljárás nagykristályos fémtestek előállítására". Az ún. GK-wolframfém. 1931. magyar 106.268 USA 2,012.825 japán 98.316

Millner Tivadar:

"Gáztöltésű fémszálas villamos izzólámpa" HgJ2 a gáztérben. 1933. magyar 110.825 osztrák 138.954

Millner Tivadar és Túry Pál:

"Wolframfémpor, különösen vastagfonalú wolframizzótestek előállítására". SnO₂-dal készült wolfrámfém. 1934. magyar 113.112 osztrák 144.643

Theisz Emil és Millner Tivadar:

"Gáztöltésű villamos izzólámpa". Excentrikus pálcaelhelyezés. Szilvaalak. 1935. magyar 115.085 DRP (német) 654.381

Millner Tivadar:

"Szigetelőbevonatú	fémdrótfűtőtest	villamos	kisütőcsövekhez".	A	pri-
mérrel ellentétesen	tekercselt duplas	spirál. 194	2.		
magyar	134.974				
francia	894.854				

Millner Tivadar és Túry Pál:

"Eljárás egykristályból...álló...fémtesteknek...előállítására". Vízgőzhatás. 1932. magyar 108.612 DRP (német) 692.461

Millner Tivadar:

"Villamos izzólámpa és eljárás annak előállítására". Telefonlámpák kontaktuslemezeinek hegesztése, 1947. magyar 138.963

Millner Tivadar:

"Mechanikai és/vagy villamos berendezés". 2% ThO2 tartalmú wolframból készült spirálrugók magas hőmérsékletű használatra. 1947. 140.537 magvar

Millner Tivadar:

"Lebegőláng előállítására szolgáló égő". Silica coatinghoz. 1951. magyar 142.306

Millner Tivadar és Túry Pál:

"Eljárás tóriumdioxidtartalmú wolframfém megmunkálhatóságának javítására". Széncső és világítógáz alkalmazása a kovácsolásnál. 1956. magyar 144.445 USA 2,962,400

Hegedüs András és Millner Tivadar:

"Hőállótárgyak, pl. elektromos kisütőcsövek alkatrészeinek stb. bevonására és elektromos szigetelésére szolgáló alumínium-oxidkészítmény (ún. alundumpor), valamint ebből készült bevonatok és eljárás ilyen alun-dumpor előállítására". Timföld huzamos hevítése kb. 1450 °C-ig. 1953. magyar 143.648 1,071.566 Ném. Sz. K.

Millner Tivadar és Neugebauer Jenő:

"Eljárás wolframfémporból készült fémtestek, pl. wolframdrótok, izzótesetek stb. egyenletességének fokozására a redukciós folyamat közben WO2 összetételnél alkalmazott keverés által". 1954. 143.595 magyar 2,806.774 USA

Millner Tivadar és Neugebauer Jenő:

USA

"Eljárás wolframfémporból készült fémtestek, pl. wolframdrótok, izzótestek stb. egyenletességének fokozására a zsugorítási folyamat közepes hőmérséklettartományában alkalmazott huzamos hevítés által és/vagy a közepesen zsugorított wolframtestek HF-oldattal történő kilúgozása által". 1954. 143.027 magyar 2,948.609

Millner Tivadar, Neugebauer Jenő és Vas Endre:

"Eljárás dúsított wolframitércek feltárására". 1954. 142.897 magyar

168

Millner Tivadar és Theisz Emil:

"Gáztöltéses elektromos izzólámpa". Ívleégés csökkentésére hidrogén- és nitrogén tartalmú nemesgáztöltésű izzólámpa. 1956. magyar 145.910 USA 2,882.435

Millner Tivadar, Fukker Károly, Martin Kornél, Dvorszky Magda:

"Fokozott elektromos szigetelőképességű alumíniumoxid és ezzel készült szigetelt elektromos fűtőtestek, valamint eljárás ilyen alumíniumoxid előállítására". Hidrogénben korunddá alakított alumíniumoxid. 1958. magyar 148.074

Millner Tivadar és Theisz Emil:

"Gáztöltéses elektromos izzólámpa". A magy. 145.910 sz. szabadalom pótszabadalma. Hidrogén- és nitrogén tartalmú izzólámpa. 1959. magyar 147.573 SZU 122.816

Endrői Pál, Kárpáti Éva, Millner Tivadar és Szabó János:

"Fluoreszkáló anyag és eljárás annak előállítására" (Mg-mentesítés). 1956. magyar 144.698

Millner Tivadar és Neugebauer Jenő:

"Fokozott képlékenységű wolframdrót" (KAl-os drót). 1960. magyar 149.187 Ausztria 230.501

Millner Tiva lar, Neugebauer Jenő és Kerényi László:

"Nagykristályos wolframizzótest" (Ga-os wolframdrót). 1963. magyar 152.086 USA 3.351.438

Millner Tivadar és Neugebauer Jenő:

"Szennyezéssel nagykristályossá tett porkohászati wolframfém és wolframizzótest, talliumadalékokkal". 1966. magyar 155.352 francia 1.536.155

MILLNER TIVADAR PUBLIKÁCIÓINAK JEGYZÉKE

Millner Tivadar:

A szénoxid photokémiai oxydációja. Magy. Chemiai Folyóirat. XXXII. 122—125. (1926)

Bródy Imre és Millner Tivadar:

A szén párolgáshőjéről. Chemische Rundschau-Pfeifer Sondernummer 150—151. (1927)

Millner Tivadar és Török Gábor:

A cuprochlorid photochemiai bomlása. Magy. Chemiai Folyóirat. XXXIII. 164—170. (1927)

Emerich Bródy und Theodor Millner:

Kohlensäure-Kohlenoxydgleichgewicht über Kupfer. Z. anorg. allg. Chem. 164. 86—95. (1927)

Emerich Bródy und Theodor Millner:

Über das Verbrennen von Kohlenoxyd und Methan durch Kupferoxyd. Z. anorg. allg. Chem. 164. 96—100. (1927)

Theodor Millner:

Säurezerlegung des Eisencarbides. Z. anorg. allg. Chem. 164. 186-188. (1927)

Emerich Bródy und Theodor Millner:

Zur Konstitution des Silbersubfluorides. Z. anorg. allg. Chem. 168. 350-355. (1928)

Emerich Bródy und Theodor Millner:

Zur Konstitution des Silbersubfluorides II. Z. anorg. allg. Chem. 172. 84—86. (1928)

Bródy Imre, Millner Tivadar és Schmid Rezső:

A paramágneses (${}^{2}\pi_{3}/_{2}$ elektronállapotú) és diamágneses (${}^{2}\pi_{4}/_{2}$ elektronállapotú) molekulák viszonylagos mennyiségének a hőmérséklettel való eltolódásáról nitrogénoxydgázban.

A M. Tud. Akad. Matem. és Természettud. Értesítője. 417-429. (1931)

Emerich Bródy, Theodor Millner und Rezső Schmid:

Die Verschiebung der relativen Konzentration der paramagnetischen $({}^{2}\pi_{3/2})$ und diamagnetischen $({}^{2}\pi_{1/2})$ Moleküle in Stickoxydgas. Z. Phys. 68. 395—402. (1931)

Theodor Millner und Franz Kunos:

Über die Bestimmung von Silizium, Aluminium, Fluor und Orthophosphorsäure nebeneinander I. Z. anal. Chem. 90. 161—170. (1932)

Theodor Millner und Franz Kunos:

Über die Bestimmung von Silizium, Aluminium, Fluor und Orthophosphorsäure nebeneinander II. Z. anal. Chem. 92. 253—264. (1933)

Theodor Millner:

Über die Auflösung metallischen Wolframs durch ammoniakalische Cuprihydroxydlösungen. Z. anorg. allg. Chem. 212. 284—288. (1933)

Theodor Millner und Franz Kunos:

Beiträge zu quantitativen Bestimmung kleiner Arsenmengen neben Wolframsäure. Z. anal. Chem. 107. 96—100. (1936)

Millner Tivadar:

Kolorimetriás alumíniummeghatározás Eriochromcyanin-R-rel. Magy. Tud. Akad. Mat. Természettud. Értesítője LVII. 584–591. (1938)

Millner Tivadar:

Kolorimetriás módszer színreakciók vegyülési viszonyainak vizsgálatára. Fiz. Kém. Didakt. Lapok VIII. évf. 4. sz. 1—3. (1938)

Theodor Millner:

Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mittels Eriochromcyanin-R. I. Teil. Die Grundlagen. Z. anal. Chem. 113, 83—102, (1938)

Theodor Millner und Franz Kunos:

Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mittels Eriochromcyanin-R. II. Teil. Z. anal. Chem. 113, 102—119, (1938)

Theodor Millner:

Das Ausbleiben der ammoniakalischen Silberoxydfällung in Gegenwart kleiner Ammoniumnitratmengen. Z. anal. Chem. 114. 26—30. (1938)

Millner Tivadar:

Egy közönséges ezüstreakcióról, amelyik "nem mindig sikerül" (Ammoniumhydroxid reakciója ezüstnitráttal). Fiz. Kém. Didakt. Lapok IX. évf. 2. sz. 1-7. (1939)

Millner Tivadar és Kunos Ferenc:

Alumíniumnyomok meghatározása wolframsavban és wolframfémben. Magy. Kém. Egyesülete: Szakmai és Egyesületi Közlemények 68-75 (1)39)

Millner Tivadar:

Wolframgyártás. Vegyészeti rész. Mérn. Továbbképző Int. XXVI. kötet 42. füzet, 221-264. (1944)

Millner Tivadar:

A wolfram kémiájának, előállításának és gyakorlati alkalmazásának újabb haladása.

Magy. Kémikusok Lapja II. 69-73. (1947)

T. Millner, J. Neugebauer:

Volatility of the Oxides of Tungsten and Molybdenum in the Presence of Water Vapour. Nature, 163. 601-602. (1949)

Millner Tivadar:

A kémiai kötés alapformáiról a kvantummechanika megvilágításában. Magy. Kémikusok Lapja IV. 1-11. (1949. 4. sz.)

Millner Tivadar és Neugebauer Jenő:

Kismennyiségű szennyezések kolorimetrikus meghatározása wolframban. Magy. Kémiai Folyóirat. 57. 321-330. (1951) .

Millner Tivadar:

Káliummanganát és káliumpermanganát meghatározása egymás mellett kálilúgos oldatokban. Magy. Kémiai Folyóirat. 58. 97-101. (1952)

Hegedüs András, Millner Tivadar és Pungor Ernő:

Kálcium, stroncium és bárium lángfotométeres mikromeghatározása egymás mellett. Magy. Kém. Folyóirat. 59. 304-309. (1953)

Millner Tivadar és ifj. Sass Lóránt:

Új eljárás metallográfiai wolfram és molibdén csiszolatok fény itésére és marására. Kohászati Lapok. 8. (86) 214-216. (1953)

A. J. Hegedüs, T. Millner, J. Neugebauer, K. Sasvári:

Thermo- und röntgenanalytischer Beitrag zur Reduktion des Wolframtrioxyds. Z. anorg. allg. Chem. 281. 64—82. (1955)

Millner Tivadar, Hegedüs András, Dvorszky Magda:

Új eljárás a titánfém szennyezéseinek, főleg oxigén- és széntartalmának meghatározására.

Kohászati Lapok. 10. (88) 554-559. (1955)

Millner Tivadar:

Beszámoló a wolfram területén végzett kutatásokról. M. Tud. Akad. Műsz. Tud. Oszt. Közl. XVI. 99–109. (1955)

T. Millner, A. Hegedüs und M. Dvorszky:

Neue Methode zur Bestimmung der Verunreinigungen, insbesondere des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehaltes von verschiedenen Titanproben. Acta Technica Acad. Sci. Hung. XV. 361—372. (1956)

Millner Tivadar és Welesz Rudolf:

A mangántartalom hatása az ún. dumet-vasnikkel ötvözetek hőtágulási és mágneses tulajdonságaira.

M. Tud. Akad. Műsz. Tud. Oszt. Közl. XVIII. 131-145. (1956)

T. Millner and R. Welesz:

Effect of Manganese Content on the Thermal Expansion Coefficient and Magnetic Properties of the So-Called Dumet Iron-Nickel Alloys. Acta Technica Acad. Sci. Hung. XIV. 279—291. (1956)

Millner Tivadar:

A vákuumtechnikai wolfrámfém előállításának és tulajdonságainak természettudományos kérdései (Akadémiai székfoglaló). M. Tud. Akad. Műsz. Tud. Oszt. Közl. XXI. 243–281. (1957)

T. Millner:

Über die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Erzeugung von metallischem Wolfram für die Vakuumtechnik und die Beeinflussung seiner Eigenschaften. (Antrittsvorlesung) Acta Technica Acad. Sci. Hung. XVII. 67—112. (1957)

Millner Tivadar, Prohászka János és Horváth Antal:

ldegenanyagnyomok hatása wolframdrótok másodlagos újrakristályosodására M. Tud. Akad. Műsz. Tud. Oszt. Közl. XXI. 349—360. (1957)

T. Millner, J. Prohászka und A. Horváth:

Der Einfluss von Fremdsubstanzspuren auf die sekundäre Rekristallisation von Wolframdrähten. Acta Technica Acad. Sci. Hung. XVII. 289—304. (1957) Millner Tivadar és Sass Lóránt:

Kis mennyiségű szennyezők hatása a wolframfém melegkeménységére. M. Tud. Akad. Műsz. Tud. Oszt. Közl. XX. 333–347. (1957)

T. Millner und L. Sass:

Einfluss geringer Verunreinigungen auf die Warmhärte des Wolframmetalles. Acta Technica Acad. Sci. Hung. XIX. 115—125. (1957)

T. Millner, A. J. Hegedüs, K. Sasvári und J. Neugebauer:

Weiterer Beitrag zur Reduktion des Wolframtrioxids. Z. anorg. allg. Chem. 289. 288—312. (1957)

Theodor Millner:

Die Beteiligung von kovalenten Bindungen an der β -W-Struktur der metallischen A₃B-Phasen. Z. anorg. allg. Chem. 292. 25—27. (1957)

Millner Tivadar:

Wolframdrótok átmérőegyenlőtlenségeinek és az izzószálkörnyezet hőelvonó hatásának befolyása az izzólámpák élettartamára. MTA Műsz. Tud. Oszt. Közl. XXI. 369—376. (1957)

J. Neugebauer, A. J. Hegedüs, T. Millner:

Zum Problem des β -Wolframs. Z. anorg. allg. Chem. 293. 241—250. (1958)

T. Millner: (orosz nyelven)

Kovalens kötések szerepe a β -W szerkezetű A₃B összetételű fémes fázisokban. Zsurnaly Nyeorganicseszkoj Kimii 3. 946—948. (1958)

T. Millner: (orosz nyelven)

Kovalenskötések szerepe a β -W szerkezetű A₃B összetételű intermetallikus fázisokban. Zsurnaly Nyeorganicseszkoj Kimii. 3. 945. (1958)

Neugebauer Jenő, Millner Tivadar és Hegedüs András:

Adalékok a volfram—nitrogén-rendszer ismeretéhez. Ammoniumvolframát, illetőleg volframtrioxid redukciója ammónia gázzal. M. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. 12. 37—44. (1959)

J. Neugebauer, A. J. Hegedüs und T. Millner:

Über die Reduktion des Ammoniumwolframates und Wolframtrioxyds mittels Ammoniak. Beitrag zur Kenntnis des Systems W-N. Z. anorg. allg. Chem. 302. 50—59. (1959)

Millner Tivadar:

A műszaki-fizikai kutatás népgazdasági jelentősége a múltban és annak jövőbeni perspektivája a vákuumtechnikai ipar területén III. (MTA Nagygyűl. Előad. 1960. IV. 12.) MTA Músz. Tud. Oszt. Közl. XXVII. 111—132. (1960) T. Millner, L. Bartha, J. Prohászka:

Autoradiographische Untersuchungen über Ortsänderungen von Verunreinigungen während des Rekristallisationsvorganges. Z. Metallkunde 51. 639—642. (1960)

J. Prohászka, A. Horváth und T. Millner:

Über die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite während der sekundären Rekristallisation von Wolframdrähten. Festkörperphysik (Akad. Verlag BERLIN) 60—81. (1961)

L. Bartha, J. Prohászka und T. Millner:

Autoradiographische Untersuchungen über die Bewegungsart geringer Fremdsubstanzmengen während der sekundären Rekristallisation von Metallen.

Festkörperphysik (Akad. Verlag BERLIN) 143-151. (1961)

J. Neugebauer, L. Imre und T. Millner:

Zwei Entstehungswege des β -Wolframs und seine von Fremdstoffen verursachte Eigenschaften. Festkörperphysik (Akad. Verlag BERLIN) 227—233. (1961)

T. Millner, J. Prohászka und J. Neugebauer:

Über den sekundären Rekristallisationsvorgang von mit Zusatzstoffen bereiteten Wolframdrähten. Festkörperphysik (Akad. Verlag BERLIN) 219—226. (1961)

T. Millner und K. Horkay:

Einfache Methode zur spektrographischen Bestimmung von Al-., Mg-, Mn- und Si-Spuren in WO_3 -Praeparaten. Acta Technica, Acad. Sci. Hung. XXXIII. 201—207. (1961)

J. Neugebauer, T. Millner und L. Imre:

Neue Untersuchungen über das β -Wolfram. Tungsram Technische Mitteilungen 56—58. (1961) $\stackrel{Ne}{\sim} 2$.

T. Millner, J. Prohászka, L. Bartha:

Autoradiographische Untersuchungen über die örtliche Verteilung von Silber in Zinn bei weit unterhalb der Löslichkeigrenze liegenden Ag-Konzentrationen. Chem. Ing. Techn. 33. 224. (1961)

T. Millner, L. Imre, J. Neugebauer:

Untersuchungen über die Reichweite des auf verschiedenen Wegen hergestellten aktiven Wasserstoffes bei Atmosphärendruck. Acta. Chim. Hung. 34. 469-474. (1962)

T. Millner, L. Sass:

Dehnungseigenschaften von Wolframdrähten bei hohen Temperaturen. Bericht über die II. Internat. Pulvermetallurgische Tagung in Eisenach 1961. (Akad. Verlag BERLIN) 281—9. (1962) Tivadar Millner, László Bartha, János Prohászka:

Untersuchungen über die Wanderung kleiner Silbermengen in reinem Zinn bei Verwendung von radiaktivem Silber. Z. Metallk. 54. 17—20. (1963)

T. Millner, L. Imre:

Über das Auftreten von atomarem Wasserstoff bei der Oxydation von amalgamiertem Aluminium durch Wasserdampf bei Zimmertemperatur. Z. anorg. allg. Chemie 326, 101-107. (1963)

Millner Tivadar:

Idegenanyag-nyomok viselkedése wolframfémben (Székfoglaló előadás). MTA VI. Oszt. Közl. 34. 55—106. (1964)

T. Millner, O. Horacsek:

Der Verhalten von einigen Wolframdrahtsorten im Dehnungsversuch bei 2800 K°.

Tungsram Techn. Mitt. 515-528. (1964/12)

Th. Millner:

Über das Verhalten von Fremdstoffspuren in pulvermetallurgischen Wolframmetallsorten. Acta Techn. 50, 203—227. (1965)

O. Horacsek-T. Millner:

Elektronenoptische Untersuchung der sekundären Rekristallisation ge zogener Wolframdrähte mit Hilfe ihrer thermischen Elektronenemission Z. Metallk. 58, 345-8. (1967)

Millner Tivadar:

A hazai wolframkutatás MTA VI. Oszt. Közl. 38, 373—383. (1967) (Előadás az MTA 1967. évi közgyűlése alkalm. a "Szilárdtestek kutatása' tud. ülésszakon)

O. Horacsek, T. Millner:

Eine handliche elektronenoptische Apparatur zur laufenden Untersuchung von metallographischen Vorgängen hocherhitzter hochschmelzender Metalle Acta Techn. 62, 253—265. (1968)

Rusznyák István, Millner Tivadar, György Lajos, Ormai Sándor:

A tallium ion néhány káliumszerű tulajdonságáról. Orvostudomány 15, 11—13. (1968)

I. Rusznyák, L. György, S. Ormai, T. Millner:

On some potassium-like qualities of the tallium ion Experientia 24, 809—810. (1968)

KÖZLEMÉNYEK

Millner Tivadar:

Az elektromos világítás kémiai problémái. "A kémia és vívmányai". Term. Tud. Társulat "A természet világa" sorozat V. részének II. kötetében. 93—113. (1940)

Millner Tivadar:

Villamos világítás. Term. Tud. Társulat: Új kincseskönyv I. kötet. 126–152. (1941)

Millner Tivadar:

Helium II. Mennyiségtani és Természettudományi Didaktikai Lapok I. 12—14. (1943)

Millner Tivadar:

Az üvegek kémiai és fizikai-kémiai tulajdonságainak összefüggése molekulaszerkezetükkel. A Millner—Szalkay—Vámbéri—Porubszky—Déri: Vákuumtechnika című könyvben (Nehézipari Könyvkiadó) 1—34. (1953)

Millner Tivadar:

A volfrám (és molibdén) kutatás eredményei a felszabadulás után. Részben megjelent: "A magyar tudomány tíz éve" kiadványban (Akad. Kiadó) 319—322. (1955)

KÖNYVEK

Millner Tivadar:

Fémfizikai ismeretek. (Mérn. Továbbképző Int. Nk. 10.) Bp. 1964. Tankönyvk. 225 p.

Millner Tivadar és Neugebauer Jenő

angolból magyarra fordították a M. Tud. Akad. Műsz. Tud. Oszt. megbízásából

W. Hume-Rothery: Electrons, Atoms, Metals and Alloys című művét. (Kiadta: Akadémiai Kiadó) (1955)

ELŐADÁSOK

Millner Tivadar:

"Metallográfiai alapismeretek" Tudom. Egyet. előadás 1948/49. II. félévben (kb. 100 old.)

Millner Tivadar:

"A fizikai kémia ipari alkalmazásai" Tud. Egyet. előadás 1949/50. I. félévében (a vákuumtechnikai iparból vett példákkal) (kb. 100 old.)

Millner Tivadar:

"A fizikai kémia ipari alkalmazásai" Tud. Egyet előadás 1949/50. II. félévében (az üvegek és fémek szerkezetéről) (kb. 120 old.)

Millner Tivadar:

"Szervetlen szerkezeti kémia" Tud. Egyet. Előadás 1950/51. I. félévében (a kémiai kötéstípusokról) (kb. 100 old.)

Millner Tivadar:

"Szervetlen szerkezeti kémia" Tud. Egyet. Előadás 1950/51. II. félévében (a nemklasszikus kötésű anorganikus vegyületekről és az üvegről) (kb. 100 old.)

Millner Tivadar:

Balsin: Porkohászat című könyvének ismertetése az Egyesült Izzó Újító-, Sztahanovista- és Műsz. Fejl. Körének könyvismertető ankétjén. (1952)

Millner Tivadar:

Az üvegek kémiai és fizikai tulajdonságainak összefüggése molekulaszerkezetükkel.

Mérn. Továbbképző Intézet. Jegyzet: 8430. sz. (1952)

Millner Tivadar:

Mangántartalom szerepe a dumet-ötvözetekben. A vasnikkel ötvözetek hőkiterjedési tulajdonságainak összefüggése mágneses sajátságaikkal. Mérn. Továbbképző Intézet. Jegyzet: 2402. sz. (1954)

Millner Tivadar:

Hasznos szennyezések és diszlokációk szerepe a wolframfém metallurgiájában.

Mérn. Továbbképző Intézet. Jegyzet: 2358. sz. (1954)
Millner Tivadar:

A diszlokációk és a fémek technológiai tulajdonságai. Mérn. Továbbképző Intézet. Jegyzet: 2754. sz. (1954)

Millner Tivadar:

"Fémfizikai alapismeretek"

Aspiránsképző előadások a Vasipari Kut. Int. és a Fémipari Kut. Int. aspiráns állománya számára 1952—1955 között, öt féléven át. Kb. 600 old.

T. Millner:

Scientific Fundamentals of the Tungsten Production for Incandescent Lamps. Előadás (35 old.). Tartotta 1958 márciusában Pekingben a Gépipari Minisztériumban és 1958 áprilisában Sanghájban a Sangháji Izzólámpagyárban.

Millner Tivadar:

"A fémfizika kohászati vonatkozásai". Az 1961/62. tanév két félévében a Miskolci Nehézipari Műszaki Egyetemen a Kohómérnöki Karon, dr. Verő József akadémikus Metallográfiai Tanszékén tartott előadás. (Meghívott előadóként heti 1 órában.)

TARTALOM

Egyes idegen oxidok szerepe a primer és szekunder bétavolfrám képződésében a WO ₃ hidrogénes redukciója folyamán Gróh Rezső, Rakk Tivadar és Tekula Endre	5
Rosthatárok szerepe a volfrám újrakristályosodásánál Horacsek Ottó	15
Vas spektrofotometriás meghatározása volfrámban Buxbaum Piroska	. 27
Gallium aktivációs analitikai meghatározása volfrámban Salamon András	33
Izopolivolframátok katalitikus redukciója Vadasdi Károly	43
Fémporok szinterelése során végbemenő diffúzió vizsgálata Bartha László	53
Volfrám huzalok texturavizsgálatairól Varga László	59
Részecskeméret-meghatározás röntgen módszere közvetlenül vonal- profilokból Szántó István és Varga László	77
Üzemi volfrám drótok termofeszültségének a vizsgálata Uray László	99
Volfrám mikroplaszticitásának vizsgálata csillapodás mérés segítsé- gével Gaál István	105
Kálium-volframátok viselkedése hidrogénben történő hevítéskor Neugebauer Jenő, Marczinkó Margit, Schlosser György és Hegedüs J. András	127
WO ₃ termokondenzációja 12-volframáto-kovasav hidrátjaiból Hegedüs J. András, Gadó Pál, Schlosser György és Neugebauer Jenő	143
Millner Tivadar szabadalmainak jegyzéke	167
Millner Tiyadar publikációinak jegyzéke	170

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉLIA KÖNYVTÁRA



