

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
MŰSZAKI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK



K Ö Z L E M É N Y E I

0-4



ΣΕΣ408

641105

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
MŰSZAKI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK

K Ö Z L E M É N Y E I

0 - 4.

TANULMÁNYOK A VOLFRÁM KUTATÁS
TERÜLETÉRŐL

BUDAPEST, 1971

**MTA
KIK**



804232

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA.

ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ВЕНГЕРСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

RESEARCH INSTITUTE FOR TECHNICAL PHYSICS
OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES

Budapest, Ujpest 1. Pf. 76.

Felelős kiadó: Szigeti György akadémikus, igazgató;
Műszaki szerkesztő: Gomperz Istvánné;

VÁTI Rota, 70209, Felelős vezető: Mayer József



2

M. TUD. AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

Könyvtelt 8525 / 1971 1 sz.

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
PAPP Attila	
A szinterelés elméletének kérdéseiről	9
KLUG Annamária	
Tetragonális K-W-bronz előállítására és szerkezetének vizsgálata egykristály-diffraktométerrel	37
BUXBAUM Piroska	
Kémiai módszerek a vákuumtechnikai volfrámfém nyomelemeinek analiziséhez	63
GEREY Gyula - HAMMER Ferenc - SZÉNYI Ella	
Néhány megfigyelés gáztöltésű izzólámpákban fellépő ivkiszülésről	81
NAGY Attila	
Röntgendiffrakciós vizsgálati lehetőség diffúziós folyamatok követésére	99

504232

CONTENTS

	Page
A. PAPP	
Some Problems of the Theory of Sintering	9
A. KLUG	
Preparation of Tetragonal Potassium- Tungsten-Bronze and Refinement of its Crystal Structure	37
P. BUXBAUM	
Chemical Methods for Determination of some Metallic and Non-metallic Traces in Vacuumtechnical Tungsten Metal	63
Gy. GEREY - F. HAMMER - E. SZÉNYI	
Some Observations on Internal Arcing Phenomena in Gas Filled Incandescent Lamps	81
A. NAGY	
X-ray diffractometric Possibility for the Investigation of Diffusion Processes	99

SOME PROBLEMS OF THE THEORY OF SINTERING

A. PAPP

The paper gives a short review on the theoretical problems of the sintering based on the literature.

There are details on the questions of agglomeration, mechanism of sintering, activated sintering etc. and also on the up-to-date theories for the explanation of these phenomena.

PREPARATION OF TETRAGONAL POTASSIUM-TUNGSTEN-BRONZE AND REFINEMENT OF ITS CRYSTAL STRUCTURE

A. KLUG

The structure of the tetragonal potassium-tungsten-bronze; discovered by A. Magneli 20 years ago, has been completed with some new data, measured by an automatic diffractometer and calculated with the IBM-computer. The structure proved to be correct, however the lower limit of the concentration range of the tetragonal phase can be extended ($x=0.34$). This is proved by electron microprobe-analysis, too.

CHEMICAL METHODS FOR DETERMINATION OF SOME METALLIC AND
NON-METALLIC TRACES IN VACUUMTECHNICAL TUNGSTEN METAL

P. BUXBAUM

The vacuumtechnical properties of the tungsten metal depend very much on its impurity content, therefore analytical data on metallic and non-metallic traces are very important.

This short review describes a few chemical-analytical methods related only to certain elements such as Al, K, Si, Fe, Ni, Mo and C. By these methods quantities of $10^{-4}\%$ can be determined in tungsten metal and tungsten oxides.

For comparison table 1. shows some non-chemical methods and their characteristic data.

SOME OBSERVATIONS ON INTERNAL ARCING PHENOMENA IN GAS
FILLED INCANDESCENT LAMPS

G.GEREY - F.HAMMER - E.SZENFY

Internal arcing in gas filled coiled-coil incandescent lamps driven by normal lighting mains supply is a major problem accompanying both their production and use.

The physical reasons leading to internal arcing were unknown for a long time. Therefore, we considered the more thorough understanding of the processes involved in arcing by analysing oscilloscope patterns and high speed cinema films. It was concluded that a condition for internal arc development is the simultaneous existence of definite values of voltage and temperature.

As an initial stage of internal arcing the filament is surrounded by a diffuse glow consisting mainly of alkali ions. The concentration of the ions in the hot plasma glow is significant for initiating of the arc.

Due to our results, a slight alkali impurity content is needed to produce internal arcing, therefore in order to reduce its probability, the possible elimination of highly ionizable impurities is suggested.

Several equipments and procedures were developed in our Institute, suitable to reduce the arcing liability of incandescent lamps by decreasing the impurity content or by removing them through sorption processes.

X-RAY DIFFRACTOMETRIC POSSIBILITY FOR THE INVESTIGATION
OF DIFFUSION PROCESSES

A. NAGY

The diffusion profile may be determined theoretically by means of a simple geometrical model shown in this paper. On the basis of the model the diffraction line is determined by the absorption and by the concentration gradient.

The measurements we have at the present are not accurate enough for quantitative evaluation.

A SZINTERELÉS ELMÉLETÉNEK KÉRDÉSEIRŐL

PAPP Attila

MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet, Budapest

A munka áttekintést ad a szintereléssel összefüggő problémák elméleti kérdéseiben elért eredményekről, a rendelkezésre álló irodalom alapján. Az agglomeráció, a szinterelési mechanizmusok és az aktivált szinterelés kérdéseit olyan formában próbálja felvázolni, hogy segítséget nyújthasson a kísérleti munkában.

BEVEZETÉS

A porok alkalmazása az iparban elsősorban az izzólámpák előállításához szükséges volfrám alapanyag készítéséhez vált szükségessé annak magas olvadáspontja miatt és a magashőmérsékleti mechanikai tulajdonságok megfelelő beállítása céljából. Ezt követően kezdték ezt a technológiát széleskörűen alkalmazni a fémkohászatban. Az elméleti kutatások a 20. század első évtizedeiben kezdődtek. Ekkor jelentek meg az első próbálkozások a jelenség tudományos leírására. Az első használható elméleti modell azonban csak 1945-ben jelent meg. Frenkel [1] a newtoni folyást tekintette a szinterelés mechanizmusának, s vele majdnem egyidejűleg Pines, adott ki egy munkát [2], melyben a pórusok "elpárolgását" írja le a Thomson összefüggésből kiindulva. Az alapvető feltételezés mindkét munkában helyes; a görbült felületek fölös felületi energiájának csökkenése vezet az egyensúly felé és ez szolgáltatja a hajtóerőt az anyagtranszporthoz, és annak egyik lehetséges módja a rács-

diffúzió, melyhez a forrást a pórusok görbült felülete is szolgáltathatja. 1948-ban Nabarró [3], 1950-ben pedig Herring [4] munkája jelent meg, melyben megmutatták, hogy a szilárd kristályos testek folyása nem a Frenkel által feltételezett mechanizmussal történik, hanem olyan folyással, melyet a mozaik blokkok határán és a szemcsehatárokon keletkező vakanciák diffúziós árama tart fenn. Kuczinsky 1949-ben megjelent közleménye [5] a két porszem közötti nyak méretváltozását írja le minden mechanizmusra. Ezután nagy lendületet vett a szinterelés kísérleti tanulmányozása és sorra jelentek meg a munkák, melyek a meglévő elméleteket finomították.

AGGLOMERÁCIO

A szinterelés valamely anyagból készített porszemek összekapcsolódását eredményezi, tehát agglomerációs folyamatnak tekinthető. A folyamat jobb megértése végett áttekinthetjük a jelentősebb összekapcsolódási mechanizmusokat, hogy képet kapjunk a szinterelés okozta agglomeráció jelentségéről.

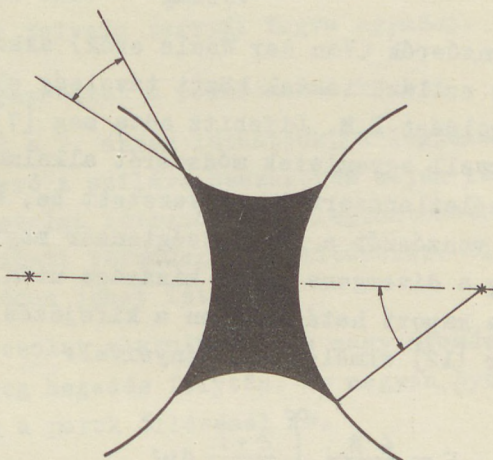
1. Folyadék fázis okozta agglomeráció

Három különböző formája lehetséges: folyadék hidakról beszélünk akkor, ha a folyadék két szemcsét úgy köt össze, hogy a porszemcséknek csak kis részét fedi be. Második esetben a folyadék mintegy átítatja a porszemcsék halmazát, vékony rétegben borítva be azokat. Harmadik pedig az az eset, melynél a porszemcsék mintegy usznak a folyadékban. A folyadék hidak esetére az összetartó erőt a következő összefüggés adja [6] :

$$F = \gamma \cdot r \cdot f(\delta : \beta)$$

1.

ahol: σ = a felületi feszültség, r = a porszem sugara,
 δ = az érintkezési szög, β = a folyadékkal bo-
 ritott rész által meghatározott központi szög
 (ld. 1. ábra.)



1. ábra

Az $f(\delta; \beta)$ -ra Fischer $\delta = 0$ esetében az $f(\delta; \beta) = 2,2$ -től $2,8$ -ig terjedő értékeket adja a β 10° és 40° közti érték változása esetére. Mint a 2. ábrán látható ezek a hidak jelentős szilárdságot biztosítanak.

2. Vonzóerők a szilárd részecskék között

Létrejöhet az agglomeráció a szemcsék között mágneses, elektrosztatikus és molekuláris vonzóerők hatására is. Ezen három távolraható erő közül az első csak mágneses anyagoknál jelentős, ezért azt nem vizsgáljuk meg. Az elektromosan feltöltött szemcsék között az erőt úgy számíthatjuk ki, hogy azok elrendeződését az ionos kristályhoz hasonlónak vesszük.

Ekkor a vonzóerő a következő formában adható meg: [6]

$$F = 0,29 \cdot \pi^2 \varphi^2 d^2 \quad 2.$$

ahol φ = a töltéssűrűség; d = a két porszem közötti távolság

A molekuláris vonzóerők (Van der Waals erők) akkor válnak jelentőssé, ha a szilárd testek közti távolság elég kicsi. Az általános megoldást E.M. Lifshitz adta meg [7]. A számításokban a Maxwell egyenletek módszerét alkalmazta, melyekbe külső véletlenszerű teret vezetett be, és a fluktuációs eredetű vonzóerőt a feszültségtenzor megfelelő komponense adta meg a divergens tagok kizárása után. A fémekre kis távolságokra kapott határesetben a kifejezés megegyezik a London-Heitler [12] elmélet eredményeivel:

$$F = \frac{4 \pi}{\pi \ell^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon + 1}{\epsilon - 1} d\omega \quad 3.$$

ahol: ℓ = a felületek közti távolság, ϵ = dielektrikus

100 Å-nél kisebb távolságokra a gömb alakú szilárd testek esetében a molekuláris vonzóerőket a következő kifejezés adja:

$$F = \frac{A \cdot r}{12 \ell^2} \quad 4.$$

ahol: $A = 10^{-12}$ dyn cm, r = a részecske sugara.

Ebből kaphatjuk a kifejezést a szilárdságra:

$$\sigma = \frac{4,2 \cdot 10^{-20}}{\ell^2 \cdot r} \quad 5.$$

Ez az erő jelentős a préselés után kapott mintában, mivel ekkor már a porszemcsék deformálódása következtében a fe-

lülleteknek nagy része 100 Å-nél közelebb kerül egymáshoz, továbbá kis porméretük esetén.

3. Mechanikus összekapcsolódás

Ha a porszemcsék felülete nem sima, vagy alakjuk nem gömbölyű, úgy jelentős összekapcsolódást okoz az, hogy a préselés után ezek a szemcsék összekapaszkodnak, vagy elrendeződésük folytán tartják fogva egymást.

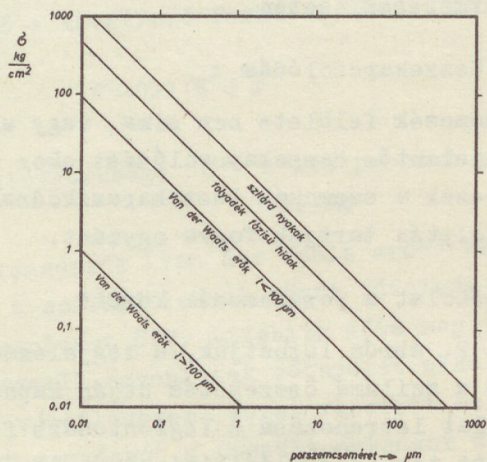
4. Szilárd kapcsolat a porszemcsék között

Mint azt a 2. ábrán láthatjuk, a legjelentősebb összekapcsoló erő a szilárd összekötés útján kapható. Ezért a szilárd kapcsolat létrehozása a legfontosabb feladat a porokból készített termékek előállításakor. Ilyen szilárd hid többféle módon jöhet létre.

Szilárd kapcsolat alakulhat ki a nagy nyomás következtében előálló hideg hegedés folytán. Ez nagyon gyakran előforduló jelenség a porok őrlésénél is.

Ha a porok alkotott mintát oldószerrel itatjuk át, vagy az a mosás során kerül a porokra, úgy az oldószer elpárolgása során kristályosodás indul meg és ez vezet a szilárd hid kialakulásához a porszemcsék között.

A felületeken lejátszódó kémiai reakciók is létrehozhatják azt a szilárd kapcsolatot, ezt sokszor "kémiai szinterelésnek" is nevezik.



2. ábra

A fémek portechológiájú megmunkálásakor legjelentősebb a szinterelés útján létrejött szilárd kapcsolat. A szinterelésnél az összekapcsolódás a hőkezelés következtében jön létre, különféle anyagtranszport útján. Az alapvető mechanizmusok; a creep, a rácsdiffúzió, a felületi diffúzió, a szemcsehatár diffúzió, és az elpárolgás-lecsapódás után történő anyagtranszport. A szinterelés mértékét elsősorban a kialakult kötés szilárdságával szokás jellemezni, ez adja ugyanis a kapott termék legfontosabb paraméterét. Fizikai szemszögből azonban fontosabbak azok a változások, melyek a méreteknél észlelhetők. Makroszkópikus paraméterként a lineáris méretváltozást (zsugorodást), a minta fajsúlyának változását tekinthetjük, míg az utóbbi időben az elektronmikroszkópos mérések lehetővé tették a szemcsék közötti nyakak közvetlen mérését is. Ez lehetővé teszi a különféle mechanizmusok különválasztását és megkapható az összefüggés a nyakméretváltozás és a lineáris zsugorodás között. A sokféle mechanizmus közös vonása az, hogy a felületi állapotok lokális változása szolgáltatja a hajté-

erőt az anyagáram keletkezéséhez. Szétválasztásokhoz azt a tulajdonságot használhatjuk fel, hogy az aktivációs energiák jelentősen különböznek és a minta szerkezetétől, anyagától függhetnek. A szinterelés folyamatát két egymástól jól elválasztható fázisra bonthatjuk. Az első szakasz a kontaktusok kialakulásával kezdődik, majd ezek növekednek, végül a pórusok bezáródásával fejeződik be az a szakasz. A második szakaszban a pórusok bezáródása után azok legömbölyödése, zsugorodása és mádozlagos rekrisztallizáció játszódik le. Ennek alapján minden mechanizmust e két szakaszban játszott szerepe alapján vizsgálunk meg.

DISZLOKÁCIÓS CREEP

Ahhoz, hogy valamely szilárd testben creep keletkezessen, valamilyen feszültségként jelentkező erő jelenléte szükséges. Kétféle külső erő lehetséges a szintereléskor; a gravitációs eredetű és az alkalmazott állandó külső nyomás. Az alkalmazott állandó külső nyomás esetén meleg préselésről beszélünk, míg ha csak gravitációs erők hatnak kívülről, gravitációs szinterelésről beszélhetünk. A szinterelés egészen korai szakaszában főleg az előzetes megmunkálás vagy préselés következtében létrejött deformációk okozhatnak feszültségeket, melyek a creepet gyorsítják. Legjelentősebb azonban az a hajtóerő, melyet a felületi feszültség okoz és az összes mechanizmusnak ez az alapja. A felületen ható erők a felületi szabad energiával kapcsolatosak, mely a kristályos testeknél nem egyenlő a felületi feszültséggel, mint a folyadékok esetében. Herring mutatta meg, hogy a hibahelyek elrendeződése beleszól a felületi energia nagyságába és mivel az előző a felületi konfigurációtól függ, az utóbbi is a szabad felület függvénye lesz. Az 1-100 μm átmérőjű porok esetében a szabad felület óriási nagy, és

a felületi görbületek is rendkívül változóak. Ez különbségeket okoz a felületi feszültségben a minta különböző pontjaiban. Ezeknek a feszültségeknek kiszámításához a virtuális munkát használjuk, azaz a teljes felületi energia változását számítjuk ki és ez erőt ad. Gömbalakunak véve a szemcséket ez az erő a következő képpen adható meg:

$$F = - \frac{d}{dr} 4\pi r^2 \gamma \quad 6.$$

ahol: γ = az egységnyi felület energiája;
 r = a részecske sugara.

Ha egyidejűleg több erő is hat a mintában, az előbb felsoroltak közül, akkor ezeket vektoriálisan kell összegezni. A deformáció nagysága csak az alkalmazott feszültségek nagyságától függ, attól azonban, hogy ezeket milyen hajtóerők produkálják, nem függ.

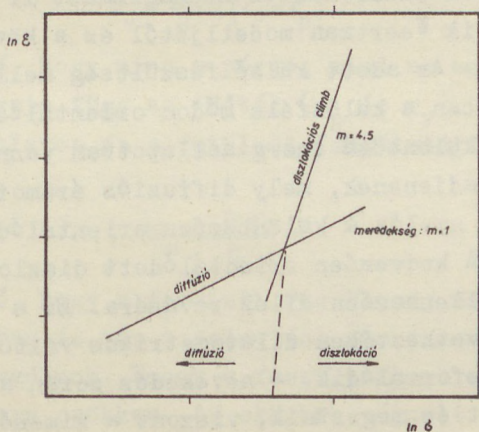
1. Diszlokációk szerepe a szinterelés első szakaszában

Általánosan elfogadott vélemény az, hogy a szinterelésnél a legjelentősebb anyagtranszportot a diffúzió hozza létre, de ma már egyre inkább világossá válik, hogy a diszlokációk szerepét sem szabad elhanyagolni sem a kezdeti, sem a későbbi szinterelési folyamatoknál. A hajtóerőt ekkor is a görbületi sugarak közti különbség okozta feszültségek hozzák létre. Az első szakasz modelljét a 3. ábrán láthatjuk. Ennek alapján:

$$\sigma = \gamma \left(-\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{x} \right) \quad 7.$$

ahol: ϱ és x a görbületi sugarak, mint azt az ábra mutatja; γ a felületi feszültség (ez magas hőmérsékleten közel azonos a felületi energiával). Ez a feszültség kis nyaksugár esetében elég nagy lehet ahhoz, hogy diszlokációs moz-

gást hozzon létre. Weertman [8] a diszlokációs anyagtranszportra a következő modellt írja le: a nyirófeszültség hatására diszlokációk keletkeznek a nyakban valahol és a csuszósíkok mentén mozognak mindaddig, amig találkoznak a másik csuszósíkon mozgó ellentétes előjelű diszlokációval. Ekkor a vonzóerő miatt addig állnak szemben egymással, míg átugrásokkal közeledve egymáshoz megsemmisülnek. Amint az annihiláció megtörtént, újabb diszlokáció keletkezhet a nyakban lévő forráshelyek egyikén. Ez tehát olyan dinamikus egyensúlyi állapotot jelent, melyben mindig ugyanannyi diszlokáció mozog és három különböző folyamat: diszlokáció keletkezése, mozgása és climbje játszódik le. Ezek közül a



3. ábra

leglassabb folyamat a climb, ezért ez fogja meghatározni az egész folyamat gyorsaságát. A diszlokáció climbjéhez az kell, hogy egy vakanciát fogjon be, vagy szabadítson fel. A vakancia keltéséhez a hajtóerőt a csuszósíkra normális feszültségkomponens okozta kémiai potenciálgradiens szolgáltatja. Így a diszlokációs climb gyorsasága arányos a fém öndiffúziós koefficiensével. Ebből a modelltől azt

kapjuk, hogy a creep okozta deformációsebesség a következő lesz:

$$\dot{\epsilon} = K \frac{\sigma^{4,5}}{T} \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad 8.$$

ahol: K = tartalmazza az összes fektort, mely független a feszültségtől és a hőmérséklettől, Q = az öndiffúzió aktívációs energiája (ld. 3. ábra).

Azon a kristályon, melyben ilyen folyamatok játszódnak le, láthatóak a diszlokációk felületre való kimenésének nyomai, mint kis kiemelkedések.

Ez a folyamat erősen érzékeny a felületi állapotra. Kosevich és Slezov [9] olyan diszlokációs mechanizmust ír le, mely teljesen különbözik Weertman modelljétől és a következő elképzelést elemzik: Az adott külső feszültség mellett, stationárius állapotban a különféle módon orientálódott diszlokációs gyűrűk, különböző energiaállapotban vannak. Ez az oka a potenciálgradiensnek, mely diffúziós áramot kelt. A forráshelyek és a nyelők a különbözően orientálódott diszlokációs gyűrűk. A kedvezően orientálódott diszlokációs gyűrűk tágulnak az ellenkezően állók rovására. Ez a síkok közti diffúziós áram következtében dilatometrikus változáshoz vezet, a kristály deformálódik. A növekedés során a gyűrű eléri a kristály határát és megszűnik, viszont a kimenő diszlokációk helyett a Frank-Read források ujakat termelnek, és így dinamikus egyensúly áll be.

Ezeket a mechanizmusokat elsősorban a kezdeti szakaszban lejátszóó folyamatokra (nyakasodás) és a kis külső nyomás mellett történő szinterelésre alkalmazzák.

2. Diszlokációk a szinterelés második szakaszában

Hingorany és Hirschdorn [10] azt az elképzelést vázolják, miszerint a szinterelés késői szakaszában a diszlokációs mechanizmus jelentős. A számításokban a Weertman egyenletre támaszkodnak, és a következő feltételezéseket teszik: Az anyag, amely a pórust tartalmazza, homogén, izotróp a pórus gömb alakú. Az δ levezetésüket követve nézzük át ezt a kérdést. A pórus térfogata:

$$V_p = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \quad 9.$$

ahol: r_p = a pórus sugara. A pórust tartalmazó anyag térfogatát abból a feltételezésből kaphatjuk, hogy a creep csak egy kis r_v környezetben játszódik le. Így:

$$V_v = \frac{4}{3} \pi (r_v^3 - r_p^3) \quad 10.$$

Megjegyzendő, hogy mind a pórus, mind az azt körülvevő anyag térfogata függ az időtől (r_p és r_v). A pórus felületével kapcsolatos és a felületi feszültségből származó feszültség:

$$\sigma_p = \frac{2\gamma}{r_p} \quad 11.$$

Megjegyzendő, hogy a felületi feszültség más, ha "Vakuum" van a pórusban és más a jelentése gáz jelenlétében, melyet itt nem vizsgálunk. Ennek a feszültségnek a következtében a pórus sugara csökken. Az eközben végzett munka:

$$W = -4\pi r_p^2 u_p^2 \sigma_p \quad 12.$$

ahol: u_p = a pórus felületének sugárirányú sebessége. A környező anyag teljes energia elnyelése a plasztikus folyás következtében:

$$M = \dot{\Sigma} \sigma \frac{4}{3} \pi (r_v^3 - r_p^3)$$

Ahol $\dot{\Sigma}$ = a deformáció mértéke. Mivel mind a feszültség, mind a deformáció mértéke r - függvénye. (r - a távolság a pórus középpontjától):

$$M = 4 \int_{r_p}^{r_v} \dot{\Sigma} \sigma r^2 dr \quad 13.$$

Weertman szerint

$$\dot{\Sigma} = K \sigma^{4,5} \frac{D_v}{T} \quad 14.$$

ahol K - mint a (8)-ban. D_v - az öndiffúziós állandó. Ennek segítségével:

$$M = \frac{4\pi T}{K D_v} \frac{1}{1/4,5} \int_{r_p}^{r_v} \dot{\Sigma}^{5,5/4,5} r^2 dr \quad 15.$$

kifejezés kapható. A kristályos testek összenyomhatatlanságát felhasználva a sugárirányú sebességekre azt kapjuk, hogy az arányos a középponttól mért távolsággal:

$$u_r = u_p r_p^2 / r^2 \quad 16.$$

A sugárirányú sebesség és a deformáció mértéke a meghatározásukból;

$$u_r = \frac{dr}{dt} \text{ és } \dot{\Sigma} = -\frac{dr}{r} / dt \quad 17.$$

Igy:

$$\dot{\Sigma} = -\frac{u_p r_p^2}{r^3} \quad 18.$$

Mindezek felhasználásával és az integrálás után:

$$M = \frac{-6\pi (u_p r_p^2)^{4,5} \frac{2}{r_p^3} [1 - (1-D)^{2/9}] T^{1/4,5}}{(D_r \cdot K)^{1/4,5}} \quad 19.$$

Ennek egyenlőnek kell lennie a felület mozgása következtében felszabaduló energiával

Ebből megkapható a pórus zsugorodásának mértéke:

$$U_p = \frac{264 \gamma^{4,5} r_p^{-3,5} D_v \left[1 - (1-D)^{2/9} \right]}{\mu^{35} (b \cdot m)^{0,5} \Delta T} \quad 20.$$

ahol: $D = 1 - (r_p/r_v)^3$ az elméleti sűrűség aránya,
 $b = a$ Burgers vektor, $m = a$ diszlokáció források sűrűsége, $\mu = a$ nyirási modulus

Ez az eredmény különbözik a korábban kapott eredményektől abban, hogy a pórusok zsugorodásának mértéke függ a nyirási modulustól. Ez több fontos következménnyel jár. Így: a diszlokációs mozgást megkönnyíti a nyirási modulus alacsony értéke, és a képletből látható, hogy a gázatmoszféra hatása milyen jelentős lehet a szinterelés mértékére nézve. Másik fontos következmény abból folyik, hogy a nyirási modulus hőmérsékletfüggő mennyiség, akár a diffúziós állandó, vagy a felületi energia. Ez módosíthatja a hőmérsékletfüggés képét.

NABARRO - HERRING MIKROCREEP

Amint az a bevezető részben is olvasható, Nabarró [3] és Herring [4] adták az első helyes leírást a kristályos testek szinterelésére, melyet a diffúziós creepnek tulajdonítottak. Megmutatták azt, hogy a Frenkel-féle modell csak az amorf szilárd testeknél ad helyes eredményt, míg a kristályos anyagok nem a Newton folyásnak megfelelően deformálódnak, hanem a strukturájuktól függően, amely viszont az időtől függő. Erre a creep mechanizmusra az jellemző, hogy a vakanciák diffúziós árama korlátozza,

mely a kristályban a kémiai potenciálgradiens hatására jön létre:

$$j = -D_{\text{vak}} \nabla \xi \quad 21.$$

ahol: D_{vak} = a vakanciák diffúziós együtthatója az adott kristályban, ξ = a lokális vakancia koncentráció.

$$\nabla \xi = \frac{\xi_0}{RT} \nabla \varphi \quad 22.$$

ξ_0 = az egyensúlyi vakancia koncentráció,

$\nabla \varphi$ = kémiai potenciálgradiens

A kémiai potenciálgradiens inhomogén, vagy anizotrop feszültség miatt jöhet létre a szinterelés alatt.

Ez utóbbi esetében a strukturális kristály egységek határain megadott határfeltételek szabják meg a belső kémiai potenciál eloszlást és ahhoz, hogy potenciálgradiens keletkezzen, elegendő ha a határokon lokálisan változik a normálirányú feszültségkomponens: σ_n . Ez okozza aztán a hely szerint változó vakanciaelosztást:

$$\xi = \xi_0 \left(1 + \frac{\Omega}{RT} \sigma_n \right) \quad 23.$$

ahol: Ω = az atomi térfogat

A Nabarro-Herring mikrocreep alapvető ideája abban áll, hogy a creephez szükséges diffúziós áram vakanciáit a kristályban található szemcsék, blokkok és mozaikblokkok határai termelik és nyelik el. Ezeket az egységeket valamilyen lineáris mérettel l jellemezhetjük, mely az átlagos méretet jelentheti, pl. a külső nyomás irányában, de amely minden esetre nagyon struktúra érzékeny változó. Ez a lineáris méret, valamint a vakanciaforrásként és vakanciaelőként szolgáló határ közti vakancia koncentráció különbség

segítségével adható meg a koncentrációgradiens:

$$\nabla \xi = \frac{\Delta \xi}{l} \quad 24.$$

Az így keletkező diffúziós anyagáram vezet aztán az adott egység (szemcse, blokk, mozaikblokk) formájának megváltozásához. Az anyagáram ennél a modellenél az adott egység belsőjében folyik, a makroszkopikus, azaz az egész mintát át-fogó anyagáram a mintán belül található nyelők miatt nem lehetséges. A kristály egységeinek deformálódása a mikrocreep következtében csak olyan formában történhet, hogy a határokon ne keletkezessenek repedések. Ezért minden egyes részdeformáció függvénye a környező részek deformációjának. Az ilyen creep eredményeként az egész kristály deformálódik, a reá ható feszítőerőktől függően. I.M. Lifshitz munkájában [11] polikristályos test mikrocreepjét számolta, a diszlokációs szemcsehatárokat véve egyedüli forráshelyeknek és nyelőknek az anyagtranszport számára, megadva azok alakját is. Eszerint a deformáció sebességét a következő összefüggés adja meg:

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{D_v \Omega}{k T l^2} \sigma \quad 25.$$

ahol: $D_v = \xi \cdot D_{vak}$

Ebből leolvashatjuk a viszkozitás állandóját:

$$\eta \sim \frac{l^2 k T}{D_v \Omega} \quad 26.$$

Ahhoz, hogy valamilyen diszlokációs határ vakanciaforrás, vagy nyelő legyen, a következő feltétel kell:

$$\frac{\theta^2}{\ln \theta} \gg \frac{b}{l} \quad 27.$$

ahol: θ = a szemcsék orientációja által bezárt szög,
 b = a Burgers vektor, l = a szemcsék lineáris
 mérete

A folyamat fennmaradásához szükséges, hogy a feszültségkülönbségek a különböző szemcsehatárokon megmaradjanak. Ehhez viszont az kell, hogy az oldalsó határok egymáson elcsuszthassanak, azaz, hogy a kapcsolat közöttük eléggé laza legyen. Ha ezt figyelembe vesszük, akkor az előző határfeltételeket szigorubbá kell tennünk. Az új határfeltétel így néz ki:

$$\sigma^2 \gg \frac{b}{l} \quad 28.$$

A magas hőmérséklet ($T \sim 0,9 T_{olv.}$) és ez a határfeltétel kell ahhoz, hogy a Nabarro-Herring creep a kristályban létrejöjjön. Ha a kristályban nincs olyan határ, mely ezt a feltételt kielégíti, akkor a kristály a diffúzió szempontjából egykristálynak tekinthető és a forráshelyeknek és nyelőeknek a minta határai tekinthetők, azaz a diffúziós mechanizmus utján folyik a szinterelés.

A Nabarro-Herring mikrocreep eddigi tárgyalásánál eltekintettünk attól, hogy a rácsdiffúzió mellett a szemcsék határára lejátszódó diffúzió is jelentős anyagtransportot okoz és így hozzájárul a szemcse, vagy blokk formájának megváltozásához. Ha feltételezzük, hogy a kétféle mechanizmus kölcsönhatása nem jelentős, azaz azokat additívnek tekinthetjük, akkor a viszkozitás állandója a következő lesz:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{D_b \delta}{D_v l} \right)^{-1} \quad 29.$$

ahol: D_b = a szemcsehatár menti diffúzió együtthatója

δ = az a kb. egy rácsállandónyi réteg a határ alatt, melyben a szemcsehatárdiffúzió lejátszódik.

Ha a polikristályos minta szemcsézete nagyon apró,

($l < 10^{-3}$ cm) akkor a határok menti diffúzió elnyomja a

rácsdiffúziót és a szemcse deformálódása a következő viszkozitási állandóval történik:

$$\eta \sim \eta_0 \frac{D_v \ell}{D_b s} \quad 30.$$

A fent leirt mechanizmus jól alkalmazható a kristályos testben található pórus zsugorodás leírására abban az esetben, ha a pórus mérete a mintára jellemző szemcsemérethez képest nagyon nagy. Ebben az esetben a pórust sok szemcse és szemcsehatár veszi körbe és a szemcsék Nabarro-Herring creepje folytán azok úgy deformálódnak, hogy a pórusba mintegy "belefolynak". Két különböző esetet kell megvizsgálni ennél a folyamatnál. Az első esetben a külső nyomás jelentéktelen. Ekkor:

$$R = R_0 - \frac{\gamma t}{\eta} \quad 31.$$

ahol: γ = a felületi feszültség, η = a viszkozitás állandója (ld. fentebb).

Ez az egyenlet írja le a pórus sugarának zsugorodását. Ha a külső nyomás nagy, kapjuk a második esetet. Ebben az esetben a méretváltozást a következő egyenlet adja: [13]

$$R = R_0 \left(1 - \frac{Pt}{2\eta} \right) \quad 32.$$

ahol: P = a külső nyomás.

Amint a pórus mérete kisebbé válik a szemcsék méreténél, ez a folyamat tovább nem működik jelentős mértékben, viszont megkezdődik a pórus kiuszása a szemcsék deformálódása következtében. A fent leirt creep hatására bekövetkező pórus zsugorodás következtében a minta lineáris változása játszódik le, valamint növekszik a sűrűsége.

Az eddig kapott eredmények a szinterelés második szakaszában lejátszódó folyamatokat mutatták be. Hogy az első szakaszt megvizsgálhassuk, két gömb alakú szemcse közötti nyak átmérőjének változását kell kiszámítani. Tegyük fel, hogy a mintára külső F erő hat, mely a porszemcséket egymáshoz nyomja. Ebben az esetben a nyak sugarának megváltozását az:

$$\dot{x} = \frac{2R_0^2}{x^3 \eta} \cdot \frac{F}{\pi} \quad 33.$$

egyenlet adja. Ahol: x = a nyak sugara, R_0 = a kezdeti részecskesugár.

Az integrálás után:

$$x^4 = \frac{8R_0^2 F}{\eta \pi} t \quad 34.$$

egyenletet kapjuk a nyakasodás mértékére.

Anyagtranszport elpárolgás-lecsapódás útján

A magas hőmérsékleten történő szintereléskor az anyag egyensúlyi gőznyomása elég jelentős lehet ahhoz, hogy a párolgás-lecsapódás megfelelő hajtóerő jelenlétében jelentős anyagtranszportot képviseljen. A pára rugalmassága függ a felület görbületétől, ennek következtében a domboru felületeken az anyag elpárolog, a homoru részeken pedig lecsapódik. A szinterelés kezdeti szakaszában ez a folyamat a porszemcse domboru felületéről a nyak kis görbületi sugaru homoru felületére szállítja az anyagot. Így a nyak sugara növekedik, de lineáris méretváltozás a minta egészében ennek következtében nem történik. A folyamat erősen függ a szabad uthossztól. Vakuumban, ahol a szabad uthossz jelentős, a következő lesz a nyakasodás egyenlete [14]

$$\dot{x} = \left(\frac{m}{kT} \right)^{0,5} \frac{P_0 \gamma^2 R_0}{d^2 x^2 \sqrt{2\pi}} \quad 35.$$

ahol: m = atom tömege, d = sűrűség szilárd állapotban,
 R_0 = a porszemcse sugara,
 P_0 = adott hőmérsékleten a pára egyensúlyi rugalmassága

Az integrálás elvégzése után

$$x^3 = 4,3 \left(\frac{m}{\pi^{1/3} kT} \right)^{3/2} \frac{\gamma^2 P_0 R_0}{d^2} t \quad 36.$$

Ha a szinterelés külső gáztérben történik, melynek nyomása P , az összefüggés így változik meg:

$$x^5 = \frac{8,5 P_0 R_0^2 a^4}{\pi (m kT)^{0,5} P} \quad 37.$$

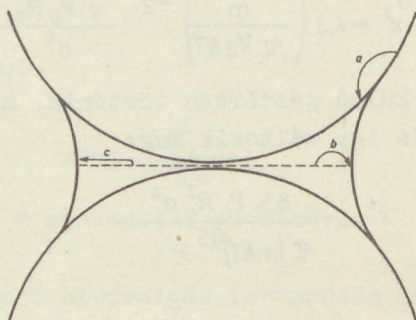
a = rácsállandó.

A szinterelés második szakaszában az elpárolgás-lecsapódás anyagtranszport a pórusok bezáródása utáni nem egyensúlyi pórusforma változását segíti elő, mignem az eléri az egyensúlyi formát (legömbölyödés). Ez akárcsak az első szakaszban, nem jár együtt lineáris méretváltozással.

RÁCSDIFFUZIÓS MECHANIZMUS

A fentiek során már olyan gyakran említettük a különféle mechanizmusoknál, hogy az adott folyamatot a rácsdiffúzió gyorsasága korlátozza, hogy tisztáznunk kell, mit nevezhetünk ezek után rácsdiffúziós mechanizmusnak. A szinterelés minden szakaszában azt a folyamatot nevezzük rácsdiffúziós szinterelési mechanizmusnak, amikor a diffúziós folyamat forráshelyei és nyelői a porszemcsék felületei.

Ez tehát magában foglalja azt az esetet is, mikor a diffúzió forráshelyéül a két porszemcse érintkezési helyén a nyakban keletkezett szemcsehatár szolgál, ha a nyelő a nyak felülete. Ugyanígy ehhez az esethez tartozik az is, mikor a mintában található pórus a forráshely és a minta felülete a nyelő, vagy másik pórus a nyelő (ld. 4 ábra).



4. ábra

A 4. ábrán látható (a) nyíl által jelölt folyamatban a diffúziós áram a porszemcse domboru részétől a nyak homoru felületére szállítja az anyagot. A két hely közötti vakancia-koncentráció különbséget a következő képlet adja:

$$\Delta \xi = \xi_0 \frac{\gamma \Omega}{kT} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) \quad 38.$$

Ennek következtében lineáris zsugorodás a mintában nem történik, a folyamat a nyak sugarának növekedéséhez vezet, melynek egyenlete:

$$x^5 = \frac{68 \gamma D_V R_0^2 \Omega}{kT} t \quad 39.$$

A második esetben (b) a nyakra lévő a két porszemcsét elválasztó szemcsehatár és a nyak felülete között a rácson

át történik a diffúziós transzport, aminek következtében a nyak vastagodása mellett még a két porszemcse közeledése is megfigyelhető. A nyakméretváltozást az előzőhöz hasonló

$$x^5 \sim t \quad 40.$$

összefüggés adja meg közel azonos számegyütthetővel, míg a lineáris zsugorodást a következőképpen kaphatjuk:

$$y = R_0 \left(\frac{2.5 \gamma \Omega D_v}{2 k T R_0^3} \right)^{2.5} \cdot t^{2/5} \quad 41.$$

ahol: y - a két porszemcse központját elválasztó távolság megváltozása.

Ha a görbületi sugarak különbségén kívül még külső erő is hat a mintára, úgy ennek hatását is figyelembe kell venni.

Ha ez az erő nem elég nagy ahhoz, hogy a diszlokációk mozgását okozza, akkor a Herring-Nabarró creep és a rácsdiffúzió útján történik a deformálódás. Az elsőt ezek közül már korábban megvizsgáltuk, most nézzük meg a másodikat.

A nyak közelében az F külső erő által létrehozott feszültség:

$$\sigma_0 = \frac{3F}{\pi x^2} \quad 42.$$

Ennek következtében diffúziós áram lép fel, mely a nyak növekedéséhez vezet:

$$x^4 = \frac{12 D_v \Omega F}{\pi k T} t \quad 43.$$

mely folyamat egyidejűleg hat a görbületi sugár miatt fel lépő diffúziós áramlattal. A kettő közötti versengés akkor dől el a külső erő okozta növekedés javára, ha a külső erő túlhalad egy bizonyos kritikus nagyságot:

$$F_{kr.} = \frac{R_0^2 \gamma}{x} \quad 44.$$

A külső erő okozta lineáris méretváltozás nagyságát is megkaphatjuk:

$$y = \frac{0,75}{R_0} \left(\frac{D_v \Omega F}{\pi kT} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad 45.$$

A szinterelés második szakaszában a rácsdiffúziós mechanizmus akkor jelentős a pórusok feloldásában, ha a (28) felvétel szerint a szemcsehatárok nem lehetnek nyelők a vakanciák számára. Ebben az esetben a pórusok összegyűlése és "kipárolgása" játszódik le. A pórus görbületi sugara miatt a felülete közelében nagy mértékben megnövekedik a vakanciakonzentráció, ez pedig azt eredményezi, hogy diffúziós áram indul meg a felületre. Hasonlóan, mint korábban, itt is két esetet kell megkülönböztetni. Az első esetben a külső nyomás elhanyagolható és ekkor:

$$R^3 = R_0^3 - \frac{6 D_v \gamma}{kT} t \quad 46.$$

ahol: R_0 = a pórus eredeti sugara.

Ha a külső nyomás jelentékeny nagyságu, akkor az egyenlet megváltozik:

$$R^2 = R_0^2 - 2 D_v \left(\frac{\Omega F}{kT} - \frac{\Delta}{\xi_0} \right) t \quad 47.$$

ahol: Δ = a vakanciateltelítettség

ξ_0 = az egyensúlyi vakanciakonzentráció sík felület alatt.

Az ilyen folyamat a minta sűrűségének megváltozásához vezet, és változik a minta lineáris mérete is. Ha a pórusokba az atmoszférából gáz záródik be, ez jelentősen módosítja a pórus viselkedését. Ezt részletesen Coble tárgyalja [15]. Feltételezhetően ebben az esetben a pórus kiuszása a fennálló feszültséggradiens hatására marad a lehetséges mód, mivel a gáznyomás miatt a pórus csökkenése megáll és van ideje arra, hogy a felületre két egész kimenjen.

SZEMCSEHATÁRDIFFUZIO ÉS FELÜLETI DIFFUZIO
A SZINTERELÉSBEN

A szinterelés kezdeti szakaszában a nyakasodáskor lineáris méretváltozás csak annak a következtében keletkezhet, hogy a nyakban létrejött szemcsehatárról rácsdiffúzió, vagy szemcsehatármenti diffúzió útján anyagtranszport indul a nyak felületére. Ez a két folyamat külön is leírható, de az újabb digitális számítógéppel végzett analízis lehetővé tette, hogy a két folyamatot együtt vizsgáljuk. Ezt a vizsgálatot a lineáris zsugorodásra Johnson és munkatársai végezték el [17]. Ha a modellt gömbalaku szemcsékből állónak vesszük, elég messze kerülünk a reális kísérleti körülményektől. Johnson és Cutler azonban úgy találták, hogy ha a szemcsék méreteloszlása egyenletes, akkor a formájuk okozta hiba menetközben korrigálható mind az idő, mind a lineáris zsugorodás esetében. Ez a korrekció csak a por fajtájától függő, a hőmérséklettől nem. Ennek segítségével Johnson és Clarke [16] megmérték mind a rácsdiffúzió, mind a szemcsehatárdiffúzió állandóját az ezüstre, mely más mérésekből is ismeretes volt. Az ilyen alapon nyugvó zsugorodási egyenletet Berrin és Johnson a következő formában adják meg:

$$\frac{x^3 \dot{y}}{x - \delta} = \frac{2 \gamma \Omega D_V}{\pi k T R^3} \frac{A}{a} + \frac{4 \gamma \Omega \delta D_B}{k T R^4} \quad 48.$$

ahol: R = a részecske sugara, x = a nyak sugara,
 δ = a nyak kifelé álló görbületi sugara,
 A_V = a nyak felszínének területe,
 y = a relatív zsugorodás,
 δ = az a kb. egy ráczállandónyi távolság, melyben a szemcsehatárdiffúzió lejátszódik.

A nyakasodás mértékét a szemcsehatárdiffúzió következtében a következő egyenlet adja:

$$x^6 = R_0^2 \frac{48 \delta D_b \gamma \Omega}{\pi kT} t \quad 49.$$

A szinterelés második szakaszában lejátszódó póruszsugorodásban is jelentős szerephez juthatnak a szemcsehatárok. Coble [18] vizsgálta a szemcsehatárok és a pórus kölcsönhatását. Kakar pedig olyan egyenleteket kapott, melyek figyelembe veszik a kristály szerkezetét, mely nagyon fontos szerepet játszik itt. Az így kapott egyenlet a pórus térfogatváltozására a következő [19] :

$$P_c = K_1 \left(\frac{D_b \delta \gamma \Omega}{l^4 kT} t \right)^{2/3} \quad 50.$$

ahol: P_c = a pórus térfogatváltozása,
 l = a polihedron élhossza,
 K_1 = konstans, mely kocka kristályra: 85
 dodekaéderre: 37.

A felületi diffúzió szerepe különösen a nyakasodásnál lehet jelentős. A felületi elnevezés ugyan arra engedne következtetni, hogy a diffúzió a felületen történő migráció útján történik, de a valóságban a jelenség a felület alatti kb. egy rácsállandónyi rétegben játszódik le. A nyakasodás a felületi diffúzió következtében a következő egyenlettel írható le:

$$x^6 = R_0^2 \frac{116 \Omega \delta D_s \gamma}{kT} t \quad 51.$$

ahol: D_s = a felületi diffúzió állandója.

A felületi diffúzió nagyon érzékeny a felületi állapotra, valamint az atmoszférára, melyben a szinterelés történik,

mivel ezek mind a felületi feszültséget, mind a felületi diffúziós állandót megváltoztatják.

A szinterelés második szakaszában a felületi diffúzió a pórusok egyensúlyi formájának kialakításában játszik szerepet (legömbölyödés).

AKTIVÁLT SZINTERELÉS

Mivel az aktivált szinterelés az eddig tárgyalt szintereléstől minőségileg különböző folyamat, nem lehet célnünk ennek a bonyolult és még távolról sem jól felderített kérdésnek a részletes elemzése. Az alábbi rövid áttekintésnek inkább az a célja, hogy az aktiválás fogalmát tisztázza és a kísérleti munka helyes leírásához segítséget adjon.

Az aktiválás alatt a szinterelésben azt a jelenséget szokás érteni, hogy a szinterelés sebessége valamilyen okból megváltozik. Ez azonban távolról sem nevezhető helyes meghatározásnak. Helyesebben értelmezve a kérdést akkor beszélhetünk aktiválásról, ha a változás valamilyen szilárd, vagy gáznemű adalék anyag hatására jön létre, melyet a szinterelés előtt, vagy alatt juttatunk a mintába. Ahhoz tehát, hogy az aktivációt megállapíthassuk, az kell, hogy valamilyen folyamatot "közönséges" szinterelésnek fogadjassunk el és ehhez viszonyítva vizsgálható az adott folyamat. Viszont ahhoz, hogy ezt a "szabvány" szinterelést megadhassuk, az szükséges, hogy áttekinthesük, mi változtatja meg a szinterelés sebességét. Mindenekelőtt állapotodjunk meg abban, hogy a szinterelés mértékül valamilyen méretváltozás nagyságát vesszük és, hogy a szinterelést az abszolút olvadáspont 90%-át jelentő hőmérsékleten végezzük. Mi okozhat tehát változást?

1. A szinterelés mértékét megváltoztathatja a szemcsék mérete, formája, elrendeződése.
2. A domináló mechanizmus fajtája.
3. A szinterelés hőmérséklete elérésének módja.
4. A porok szinterelés előtti sűrűsége és előélete.
5. A szinterelés atmoszférája.

Tehát, hogy a szabvány folyamatunk megbízható legyen a következőkben kell megállapodnunk: 1. A szabvány folyamatot azonos előéletű és méreteloszlású, ismert sűrűségű porokkal végezzük (ez utóbbi elegendő, mivel a forma okozta változást korrigálhatjuk). 2. A szabvány szinterelést valamilyen nemesgáz jelenlétében végezzük. 3. Megadjuk a szinterelési hőmérséklet elérésnek módját. 4. Ugy választjuk ki a kísérletet, hogy valamely mechanizmus domináns legyen.

A szinterelés mértékét mint már említettük, valamilyen makroszkopikus változón keresztül mérjük. Ilyen lehet a minta sűrűségének változása, vagy a minta lineáris méretváltozása. A munka leírásakor nagy gondot kell fordítani ezen szempontok pontos tisztázására.

A szinterelés aktiválásának jelensége már régóta ismeretes tény. Azonban mindmáig kevéssé tisztázott, hogy a szokásostól eltérően lejátszódó szinterelések közül melyikeket nevezhetjük aktiváltnak. Például, ha a volfrám porhoz a platina csoport elemeit adjuk (kivételesen az irídium) mint például a nikkelt 1-2 s% mennyiségben, akkor a sűrűség változása rendkívül meggyorsul. Ezt a folyamatot jogosan nevezhetjük aktiválásnak, mivel a nikkel 1400 C° közelében egyetlen rétegben vonja be a volfrám szemcsék felületét és szemcsehatárait és megváltoztatja a felületi tulajdonságokat, valamint a Kirkendall-effektus útján fölös vakanciákat termel, mivel a nikkel jól oldódik és diffundál a volframba, fordítva viszont jelentéktelenek ezek a folyamatok.

Ezzel egy minőségileg új helyzetet teremt, a folyamat meggyorsul, a szinterelés aktivált. Ugyanakkor közismert dolog a volframtechnológiában, hogy a nikkelsók jelenlétében őrlött volfrám porok sokkal gyorsabban szinterelhetőek, mint a víz jelenlétében, vagy tisztán őrlött volfrám. Vajjon ez is aktivált szinterelés? Az első gondolat - éppen a fent leírtak hatására - az lehet, hogy ez aktivált szinterelés. Viszont Quantinetz rájött, hogy a nikkelsók jelenlétében őrlött volfrám szubmikronos, ultrafinom por méretű és amint azt Hausner ettől függetlenül megállapította, a szubmikronos porok sokkal gyorsabban szinterelhetőek. Mivel a két folyamat paraméterei nagyon jól egyeznek, azt kell mondanunk, hogy itt szó sem lehet aktivált szinterelésről. Ezt alátámasztja az is, hogy ha az ultrafinom porokhoz nikkelsó adalékot adunk, további "aktiválást" nem tapasztalunk.

Az aktivált szinterelés másik, jó példája Eudier kísérlete, melyben a vas porok szinterelését írja le ammoniumfluorid jelenlétében. Az ammoniumfluoridot a hidrogén légkörében a szinterelés alatti elpárologtatással vitte be a mintába. Ebben az esetben az aktiválást az okozta, hogy a domború felületeken képződött vasfluorid elpárologott és a homorú részeken lecsapódva elbomlott vasra és fluorra. Ezzel a minőségileg teljesen új folyamattal a vas szinterelése jelentősen aktiválódott. Ha tehát a szinterelés végzésekor és leírásakor kellő pontossággal járunk el, megkülönböztethetjük az aktivált és szokásos szinterelést egymástól.

Miután az aktivált szinterelés fogalmát tisztáztuk, a jelenség tárgyalásával kellene folytatni a munkát. Mivel azonban ez a kérdés reádkívül nagy és önálló fejezetét alkotja a szinterelés kérdésének, egy külön munka szükséges ahhoz, hogy kielégítően áttekinthessük. Ezért ezt a munkát a későbbiekben külön közöljük.

Megköszönöm Dr. Bartha Lászlónak a munka folyamán nyújtott állandó segítségét, Dr. Gaál Istyánnak pedig a munka fel-
dolgozása során tett hasznos észrevételeiért mondok köszö-
netet.

IRODALOM

- [1.] Frenkel, Ja. I. J. Phys. USSR 9 385 (1945)
- [2.] Pines, B. Ja. Zh. Techn. Phys. 16/6 137 (1946)
- [3.] Nabarro F.R.N. Rep. of Conf. on Strength of Solids,
Phys. Soc. London pp. 75-90 (1948)
- [4.] Herring, C. J. Appl. Phys. 21/5 437 (1950)
- [5.] Kuczinsky G.C. Trans. AIME 185 169 (1949)
- [6.] W. A. Knepper ed. Agglomerátion NY 1961
- [7.] Lifshitz E.M. Zh. Eksp. i Theor. Phys. 29 94 (1955)
- [8.] Weertman J. J. Appl. Phys. 26/10 1213 (1955)
- [9.] Koseevich A.M. Zh. Eksp. i. Theor. Phys. 50/4
958 (1966)
- [10.] Hingorany A.R., Hirschhorn J.S.
Int. Journ. of Powder Met. 2/3 (1966)
- [11.] Lifshitz E.M. Zh. Eksp. i. Theor. Phys. 44/4
1349 (1963)
- [12.] London F. Z. Physik 63 245 (1930)
- [13.] Lifshitz E.M. Phys. Tv. Tela 4/3 1326 (1962)
- [14.] Geguzin Ja Je Fizika szpekányija M. 1967 P. 83
- [15.] Coble R.L. J. Appr. Phys. 32/5 787 (1961)
- [16.] Johnson D.L., Clarke G.M.
Acta Met. 12 1173 (1964)
- [17.] Johnson D.L. Physics of Sintering 1/3 B (1969)
- [18.] Coble R.L. Physics of Sintering 1/3 F (1969)
- [19.] Kakar A.K. Journ. Amer. Ceram. Soc. 51/4 236
(1968)

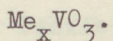
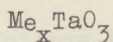
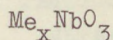
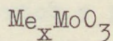
TETRAGONÁLIS, K-W-BRONZ ELŐÁLLÍTÁSA
ÉS SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA EGYKRISTÁLY-DIFFRAKTOMÉTERREL⁺

KLUG Annamária

MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet, Budapest

Bronz-vegyületek alatt egy olyan csoportot értünk, melyet Me_xRO_3 általános képlettel írhatunk le, ahol Me alkáli-, alkáli föld-, vagy földfém, R pedig leggyakrabban W, Mo, Nb, Ta, V. A bronz elnevezés e vegyületek színes, fémes fényű megjelenési formájából ered. A fenti általános formula igen népes vegyületcsoportot takar (ld. 1. ábra periódusos rendszere), amely jelenleg is bővül elsősorban a vegyes bronzok sikeres előállításának következtében.

A legismertebb bronzok tehát a következők: Me_xWO_3



Bronzképzőként tartják számon a vasat is, ez esetben azonban az oxigént fluor helyettesíti, amelynek erősebb elektronegativitása miatt az ilyen bronz elektromosan szigetelő lesz, szemben a többiek fémes-, ionos-, vagy félvezető jellegével.

A W-bronzok régóta ismert, kémiai hatásoknak ellenálló vegyületek. Az első W-bronzot 1824-ben állította elő Wöhler. Eljárása során, amelyet ma is alkalmaznak, alkáli

⁺Diplomamunka, készült a Stockholms Universitet Szervetlen- és Fizikai Kémia Tanszékén

fém paravolframátját hevitik száraz H_2 áramban. A W vegyértéke a keletkezett bronzban a hevítési hőmérséklettől és időtől függ. További eljárások is ismertek:

- 1.) paravolframát olvadékok elektrolízise
- 2.) $Me_2WO_4 + WO_3 + W$ elegye vákuumban hevítve
- 3.) $Me_2WO_4 + WO_2 + W$ " " "
- 4.) $Me_2WO_4 + WO_3 + WO_2$ " " "
- 5.) $MeCO_3 + WO_3$ olvadék elektrolízise
- 6.) $Me_2WO_4 + WO_3 + W$ tartalmu rendszerben hőmérsékletgradiens hatására lezajló transzportreakció.

A fenti reakciók valamelyikével nyert W-bronzok fémes fényűek, színük az alacsony alkáli tartalomnál jellemző sötétkék-ibolyától folyamatosan világosodik, ahogy az arany-sárga színű $MeWO_3$ összetételhez közeledik. A szint az alkáli atom fajtája lényegesen nem befolyásolja.

A kristályokat sem lugos, sem savas oldatok nem támadják meg s forró királyviz is csak kevéssé oldja. Termikusan stabilak. Kén, alkáli és perszulfát tartalmu olvadékok megtámadják.

A W-bronzok képződését úgy képzelhetjük el, hogy a WO_3 rácsba alkáli ionokat juttatunk be. Ezek úgy épülnek be, hogy a WO_3 rácsot stabilizálják s ennek nyomán az alkáli tartalomtól függően különböző szerkezeteket hoznak létre. Egy-egy szerkezeti típuson belül az alkáli tartalom csökkenésével együtt csökken a rácsparaméter is.

1.) KÖBÖS RÁCS, PEROVSZKIT TIPUS

jellemzője: szilárd oldat típus, alkáli defektus.

Az alkáli atom bevitelével a WO_3 rács összehúzódik elektrosztatikai kölcsönhatás miatt, ugyanakkor a W-O kötés gyengül, ez pedig a rács kiterjedéséhez vezet. A rácsméretet a domináló folyamat szabja meg.

A Na igen széles határok között: $1 > x > 0,32$ képez köbös rácsu, nagyon stabil bronzot. ($x > 0,5$ összetételű, elektrolizissal nyert Na-bronzok ikerstrukturájuk és kettőtörők. A képződési hőmérséklet függ a Na-tartalomtól.) A Li a $0,57 > x > 0,30$ tartományban képez perovszkit típusu bronzot, amely kevésbé stabil. Ez megmutatkozik abban a tényben, hogy a Li helyettesítheti a Na-t bronzban, de fordítva nem.

Tiszta köbös K-bronz nincs, de vegyes K-Na bronz perovszkit rácsában a K helyettesítheti a Na-t. Fordítva ez sem lehetséges. A W-bronzok H-analógjai is ismertek, de a köbös változat csak $x \geq 0,50$ -nél jelenik meg, mert a H stabilizáló hatása a WO_3 rácsra jóval kisebb, mint az alkáli ionoké.

2.) TETRAGONÁLIS I. RÁCSTIPUS

Ez a rácstípus tulajdonképpen átmenet a köbös és az "igazi" tetragonális között. A WO_6 oktaéderek deformálódnak, de elrendezésük nem változik. A deformáció azt jelenti, hogy az egyes W atomok nem pontosan a $00\frac{1}{2}$ síkban helyezkednek el, hanem kissé alatta, vagy fölött ami hullámos felszint és a c tengely megnyulását okozza.

Ilyen bronzokat a Li ($x=0,30$) és a Na ($x=0,10$) képez.

Ha ez a szimmetriacsökkenés előállt és a WO_3 rácsba a Li-, illetve Na-nál nagyobb ionok épülnek be, akkor ezek szétrombolják az oktaéderek szabályos elrendeződését és tetragonális vagy hexagonális W-bronzok keletkeznek.

3.) TETRAGONÁLIS II. RÁCSTIPUS

Az alkáli tartalom jóval kisebb, mint a köbös bronzokban. Sokszor különböző bronzok heterogén keverékei keletkeznek. A K-bronzok közül a legstabilabb és legjellemzőbb

módosulat a tetragonális II. Minden W atom egy síkban van ($z=1/2$) és minden K atom is ($z=0$). Az oktaéderek csak csúcsaikon érintkeznek és gyűrűket (3-, 4-, 5-tagu) alkotnak. Az elemi cellában legfeljebb 6 K atom fér el, tehát $x_{\max}=0,60$. A négyes gyűrűkben lévő 2 K atom pedig elég könnyen eltávolítható, tehát $K_{0,40}WO_3$ is elképzelhető. A Na nagyon kis koncentrációval képez tetragonális bronzot, stabilitási intervalluma $0,38 > x > 0,28$. Szerkezete hasonló a K-bronzéhoz, azonban a W atomok $z=1/2$ -től pozitív és negatív irányban is eltérnek, ezáltal a tetragonális I.-hez hasonló hullámos felületet képezve. Természetesen a K-nál kisebb alkáli ionok is szabadabban mozoghatnak a gyűrűkben. Az ilyen "eltérő" helyzetű reflexekből számított $a' = a\sqrt{2}$ és $c' = 2c$ a valódi rácsállandók.

A vegyes K-Na-bronznak is igen széles stabilitási területe van ebben a fázisban, így a perovszkitfázissal ellentétben itt a K_xWO_3 és a Na_xWO_3 kölcsönös oldhatóságáról beszélhetünk.

4.) HEXAGONÁLIS RÁCSSTÍPUS

A Cs és a Rb ionjai oly nagyok, hogy a tetragonális rács négyes és ötös gyűrűi szűkek számukra. Ezért ezek hexagonális strukturát képeznek: 6 WO_6 oktaéder alkot egy gyűrűt. A gyűrű átmérője $3,28 \text{ \AA}$, tehát igen kevés Cs jut csak be ($d=3,38 \text{ \AA}$).

A K is képez hexagonális bronzot $0,31 > x > 0,27$ tartományban.

A többi ionra nézve is csak egy szűk x-tartomány érvényes, mivel $x_{\max}=2/6=0,33$ (6 W atomra jut 2 alkáli).

Létezik vegyes hexagonális bronz is (Na-K, K-Li), de ilyenkor van betöltetlen hely is: $x + y \approx 0,20$.

Előállítottak már üres rácsozatot is (WO_3), ahol szintén képződtek gyűrűk az oktaéderekből. Ha tehát az előzőek alapján azt lehetne gondolni, hogy az alkáli komponens szabja meg a bronz szerkezetét, úgy ez a tény ellentmond e felfogásnak. Valójában még nem ismeretes, hogy pontosan mitől függ a szerkezet.

A bronzok felhasználhatóságát illetően a következő tulajdonságok mérvadóak:

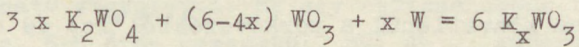
- A változó vegyérték és a rácstdefektus katalitikus hatást eredményez egyes folyamatoknál.
- Jó kémiai ellenállóképességük miatt savas közegű redukcióknál megfelelő elektródanyagok.
- A tetragonális és hexagonális rácspan anizotrop elektromos tulajdonságok, [001] kitüntetett irány.
- Alacsony hőmérsékleten ($2-7^{\circ}K$) sok szupravezető van köztük (ld. 1. ábra) - de nem a perovszkit fázisban.

x x x

A munka célja az volt, hogy a tetragonális K_xWO_3 két évtizeddel ezelőtt megismert szerkezetét a ma rendelkezésre álló legmodernebb eszközök segítségével - automata diffraktométer, számítógéptechnika - még pontosabb adatokkal egészíthessük ki.

ELŐÁLLÍTÁS

A vizsgálat céljára szolgáló vegyületet a következő egyenlet szerint állítottuk elő:



ahol $x=0,6$ illetve $0,7$.

A reakció csak meghatározott hőmérsékleti viszonyok mellett eredményezi a várt tiszta terméket. Ennek felderítésére több kísérletet végeztünk.

- 1.) A finoman elporított keveréket kvarcappullába vittük, leszivattuk és leforrasztottuk, majd 15-20 percig 930°C -on hevítettük. A reakció termékeként kemény rög keletkezett, amely mikroszkop alatt vizsgálva hexagonálisnak tűnő, apró, sötétkék kristályokból állt. A mintáról készült Guinier-kamrás porfelvételek több fázis jelenlétét bizonyították.
- 2.) A kvarcsőbe zárt porkeveréket különböző sebességgel hevítettük fel $900-980^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékletre s a hőkezelés idejét 10 perc - 24 óra között változtattuk. Az eljárás ugyancsak nem vezetett kellő tisztaságu és méretű tetragonális kristályokhoz.
- 3.) A porkeveréket aranycsövecsképen hevítettük a fenti módon, hogy a kvarc esetleges zavaró hatását kiküszöböljük. Az eredmény így sem volt kielégítő.
- 4.) Az 1.) alatt leírt eljárással nyert rögöt forró, 2:1 higitású sósav oldattal kezelve, az apró kristálykákra esik szét, amelyek között számos vöröses színű, tetragonális kristályka is van. A kristályokat megmosva és kiszáritva aranycsőbe töltöttük és a külső kvarcappullával együtt evakuáltuk. Az így előkészített próbát előre felhevített -900°C -kemencébe tettük és 2-4 órai állás után hagytuk lassan kihűlni a kikapcsolt kemencében. Ezzel a módszerrel sikerült majdnem teljesen tiszta tetragonális fázist

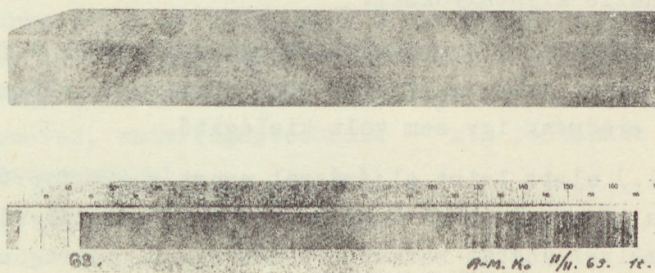
előállítani. A termék hosszú, tü alaku, vöröses-ibolya és ibolyaszínű kristályokból áll.

Megjegyzés: A későbbiekben sikerült tetragonális fázis előállítása közvetlenül a porkeverékből is, de csak a kvarccső kizárásával.

PORFELVÉTELEK

Minden mintáról Guinier kamrás porfelvételt készítettünk. A legtisztább tetragonális próbák (1. 2. ábra) adatait IBM-1800 gépen dolgoztuk fel. A LAZY program segítségével a porfelvétel vonalainak megfelelő $\sin^2\theta$ értékeket számítja ki, ezekből pedig a PIRUM program megindexeli a reflexeket és végül kiszámítja az elemi cellaadatokat:

$$\begin{aligned} a &= b = 12,2605 \pm 0,0007 \text{ \AA} \\ c &= 3,8259 \pm 0,0003 \text{ \AA} \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90,00^\circ \pm 0,00^\circ \end{aligned}$$



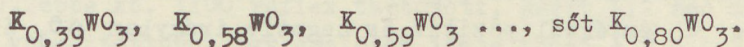
2. ábra

A két legtisztább minta porfelvétele

KÉMIAI ANALIZIS

A porfelvételekkel párhuzamosan hozzávetőleges kémiai analízist végeztünk. Az első lépés a próba átalakítása vízben oldható vegyületté. Ez egy csökemencében történik, 520°C -on, 6-8 órán keresztül, HCl és O_2 gázáramban. A preparátumtartóban KCl marad vissza (egyenértékű a bronz K -tartalmával) a többi komponens volfram-oxiklorid gázok formájában távozik. A tulajdonképpeni analízis a KCl megtitrálása AgNO_3 -mal (Mohr-féle módszer).

Az eredmények elég pontatlanok (ehhez feltehetően a minta előzetes HCl -ben való mosása is hozzájárul) és nagy szórást mutatnak:



ADATGYŰJTÉS

A diffraktométeres vizsgálathoz egy jól fejlett kristályt választottunk, melynek mérete $14,4 \times 14,6 \times 128 \mu$ volt. Ezt leghosszabb élével a goniométer tengelyének irányába állítottuk. Weissenberg felvételtől látható volt, hogy ez az irány megfelel a c^* tengelynek. Ezután a kristályt centráltuk, majd beállítottuk a diffraktométeren. A Bragg egyenlet ($2d\sin\theta = n\lambda$) segítségével kiszámítottuk néhány erős 001 illetve 0k0 reflex θ értékét és e körül beállítottuk a valódi értéket fél-intenzitás méréssel. Így a kristály mind önmagában, mind a sugár útjában centrálva van.

1. táblázat
 Tesztreflexek a kristály
 beállításához

Reflex	θ_{calc}	θ_{obs}	Intens. [imp/4·10 ⁴ ·min]
001	5.310°	5.348'	33 000
002	10.67°	10.706'	21 740
003	16.18°	16.191'	5 370
004	21.74°	21.765'	2 240
006	33.76°	33.800'	773
008	47.84°	47.870'	246
040	6.63°	6.64'	2 120
080	13.42°	13.39'	1 415
040	23.85°	23.889'	1 550

A vizsgálat 4 íves (θ , 2θ , φ , χ) Siemens automata diffraktométeren történt Mo-sugárzás és 5-értékű technika alkalmazásával. Ez azt jelenti, hogy minden egyes reflexre 5 intenzitásértéket regisztrál a berendezés: a maximumot, e θ értéktől pozitív és negatív irányban $\Delta\theta_1$ és $\Delta\theta_2$ tartományban az integrált intenzitást és a reflex-csúcstól két oldalán a háttérrel. A letapogatási területek a következők voltak:

$$\Delta\theta_1 = 0,29 + 0,67 \operatorname{tg} \theta$$

$$\Delta\theta_2 = 0,38 + 0,67 \operatorname{tg} \theta .$$

(A monokromatizálás nem egészen tökéletes volta miatt a reflex nem teljesen szimmetrikus, ezért kell a csökkenő θ irányban nagyobb k_1 -t választani.)

A berendezés $\theta - 2\theta$ scan módszerrel működik, tehát nem csak a reciproktér rácspontjai mozognak, áthaladva a reflexiós szférán, hanem egyidejűleg a detektor is elmozdul egy olyan ív mentén, mely pontosan megfelel a reciproktér rácspont által megtett távolságnak. A diffraktométer az egyes tesztreflexek beállításánál kézzel, vagy félautomatikusan irányítható, ezután azonban vezérlő program készül, neve SIP (IBM 360/75 jelű computerre). Alkalmazásához szükséges adatok: az adott hullámhossz, a kristály szimmetriája,

illetve ebből a reflexiók szféra vizsgálendő hányada, az elemi cella mérete és a $\Delta\theta_1$ illetve $\Delta\theta_2$ értékek. A lyuk-szalagról teljesen automatikusan történik a beállítás és a mérés. A programtól független azonban a szűrő (jelen esetben csak β -filtert alkalmaztunk) és a mérési alapidő beállítása, ezért ezeket a program megindítása előtt kell elvégezni.

A lehetséges mérési alapidők (τ):

0,06 0,12 0,24 0,6 1,2 2,4 6 12 24 sec

amelyeknek 1-, 10-, 100- és 1000-szerese is beállítható a mérési időfaktorral (F).

A kristály egy oktánsát vizsgáltuk (0,00-0,34 $\sin\theta$ tartomány), ebbe kb. 1100 reflex tartozott, ezért 1,2 sec alapidőt választottunk. Egy észlelés ideje tehát $\delta T = 1,2 \times 1$ sec volt. Az 5-értékű mérés egyes lépései a következő időt igényelték:

$$t_3 = \delta T (\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2) = t_2 = t_4 \quad (t_2 \text{ és } t_4 \text{ a háttér mérése, ilyenkor mozdulatlan a kristály})$$

$$t_1 = \delta T \cdot \Delta\theta_1$$

$$t_2 = \delta T \cdot \Delta\theta_2$$

Egy reflex teljes mérési ideje:

$$T_m = 4 (\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2) \delta T + 5t_p \quad \text{ahol } t_p \text{ az eredmény kinyomtatásához szükséges idő}$$

A vezérlőprogramon ugyan szerepel minden 25. reflex után automatikus nullpont ellenőrzés, de a kristály centráltságát és a tesztreflexeket másod- vagy harmadnaponként meg kell vizsgálni.

Az eredmény regisztrálása szintén automatikusan lyukszalagon történt. Ezt később az intézeti 1800-as IBM átmásolta kártyákra (minden kártya egy-egy reflex indexét és az öt intenzitásértéket tartalmazta).

A REFLEXANYAG FELDOLGOZÁSA

1. Abszorpciós korrekció

A nyert reflexanyag feldolgozása a DATAP programmal kezdődik, mely abszorpciós korrekciót végez, Lorenz és polarizációs faktort számol, majd ezekből megadja a strukturfaktort és annak standard deviációját.

$$F_{hkl} = \sqrt{\frac{k \cdot I_{hkl}}{L \cdot p}}; \quad L = \frac{\sin \theta}{\sin 2 \theta \sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \mu}};$$

$$p = \frac{1 + \cos^2 2 \theta}{2}$$

A bemenő adatok között szerepel a vizsgált anyag lineáris abszorpciós koefficiense ($\mu = \rho \Sigma \frac{P_i \mu_{mi}}{100}$), az elemi cella mérete és a kristály orientációjának leírása. A kristály 6 határsikkal rendelkezik. μ értéke $532,29 \text{ cm}^{-1}$ -nek adódik azzal a feltételezéssel, hogy a kristály összetétele $\text{K}_{0,59}\text{WO}_3$ (mólsúly 254,92). Mivel a későbbiekben a LINUS számítások alacsonyabb K-tartalmat mutattak, mely más mólsúlyt jelent, ezért az abszorpciós koefficiens az új $\text{K}_{0,378}\text{WO}_3$ formula alapján átszámítottuk. Ekkor $\mu = 535,87$ -nel adódott, ami lényegtelen eltérés az eredetitől, tehát nem indokol egy újabb abszorpciós korrekciót.

Ezt a számítást már a központi IBM 360/75 computer végezte. A kapott strukturfaktor eredménylista teljes egészében a következő program bemenő adatait képezi.

2. A paraméterek finomítása legkisebb négyzetek módszerével

A következő lépés a LALS nevű program alkalmazása, mely strukturfaktort számol (max. 500 atomra) és finomítja a paramétereket (max. 200-t).

A strukturfaktor-számítás alapja a következő egyenlet:

$$|F_{hkl}| = \sqrt{\left[\sum_j f_j \cos 2\pi \varphi_j \right]^2 + \left[\sum_j f_j \sin 2\pi \varphi_j \right]^2}$$
$$\varphi_j = hx_j + ky_j + lz_j$$

Ebben a felfogásban tehát a strukturfaktor azon j hullám eredője, melyeket az egységcella j atomja szór a hkl reflex irányába.

A $2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ kifejezés a hullámok közti fáziskülönbség, f_j pedig az atomok szórási faktora. Utóbbi értékek az Acta Crystallographica 17. illetve 18. kötetéből származnak,

Az említett DATAP programból származó F_{obs} értékeken kívül a bemenő adatok között szerepel az egységcella leírása, az International Tables szerinti ekvivalens pozíciók, a használt sugárzás hullámhossza és a finomítandó paraméterek: az atomi koordináták, hőmérsékleti faktor ($B=8\pi^2 u^2$), szorzófaktor, skálafaktor, mely alapján F_{obs} és F_{calc} közös nivón hasonlítható össze. $|F_{obs}| = k |F_{calc}|$. Erre azért van szükség, mert a strukturfaktor-számítás nem veszi figyelembe a konkrét kristályszerkezetet, hanem statisztikus eloszlást feltételez és figyelmen kívül hagyja a hőmozgást is ($f=f_0 e^{-B\sin^2\theta/\lambda^2}$).

A paraméterek finomítása legkisebb négyzetek módszerével történik. A legjobb paraméterérték akkor adódik, ha a

$$D = \sum_{hkl} w_{hkl} \left(|F_o| - |kF_c| \right)^2 \text{ kifejezés értéke minimális.}$$

Itt k = skálafaktor, w = súlyszám, melynek helyes használata rendkívül fontos az eredmény szempontjából. Legjobb az

eredmény, ha $w = \frac{1}{\epsilon F_0^2}$; jelen számításnál Hughes formuláját alkalmaztuk, ahol $\epsilon F_0 = F_0$ ha $F_0 > 4 F_0 \text{ min}$ és $\epsilon F_0 = 4 F_0 \text{ min}$ ha $F_0 < 4 F_0 \text{ min}$. Azért alkalmas ez a formula, mert F_0 minimumot változtatva különböző sulyanalíziseket kapunk, melyekből csak ki kell választani a legjobbat.

A D érték minimalizálására a kifejezést egyik változó szerint deriválni kell és nullával egyenlővé tenni. E célból valamennyi finomítandó paramétert változóznak tekintjük és sorban mindegyik szerint deriválunk. (Mivel a strukturfaktor kifejezése nem lineáris, ezért előbb Taylor sorba kell fejteni és így közelíteni:

$$|k^F_c/p_1 \dots p_n| = |k^F_c/a_1 \dots a_n| + \frac{\partial |k^F_c|}{\partial p_1} \Delta p_1 + \dots + \frac{\partial |k^F_c|}{\partial p_n} \Delta p_n$$

de az egynél magasabb fokú p_j tagok elhanyagolhatók.) Így n paraméter esetén n db egyenletet (u.n. normálegyenletet) kapunk, melyek megoldása szolgáltatja az új paramétereket. Ezek aztán a következő ciklusban mint változók kerülnek ismét felhasználásra stb. Egy program általában 3-5 ciklusból áll.

Az egyenletrendszer a programban n db mátrixegyenletté alakul (minden normálegyenlet mátrixa egy sor négyzetes kifejezés lesz). A paraméterek korrelációjától függően felhasználható a számításban az összes mátrixelem vagy csak a főátló menti blokkok. Meg szokás adni az egyes paraméterek korrelációját konkrétan is, ekkor csak az egyiket finomítja a program, a másik könnyen előállítható a fennálló összefüggés alapján.

Kiindulási paraméterekként A. Magneli^{1.)} Weissenberg felvételek alapján kapott értékei szolgáltak:

^{1.)}The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze. Arkiv för Kemi (1949) Band 1 Nr. 24.

2 W-1	(c)	0 1/2 1/2	
8 W-2	(j)	x y 1/2	x=0,078 y=0,209
2 K-1	(a)	0 0 0	
4 K-2	(g)	x 1/2 x 0	x=0,175
2 O-1	(d)	0 1/2 0	
8 O-2	(i)	x y 0	x=0,075 y=0,215
4 O-3	(h)	x 1/2 x 1/2	x=0,30
8 O-4	(j)	x y 1/2	x=0 y=0,345
8 O-5	(j)	x y 1/2	x=0,15 y=0,07

2. táblázat

A kiindulási paraméterek

Kezdetben izotrop hőmérsékleti faktorokat és egy általános skálafaktort ($k=5$) használtunk.

Eredmény: az első 5 ciklus alatt a paraméterek zöme nem sokat változott, miközben az R-érték ($= \frac{\sum |\Delta F|}{\sum |F|}$ minél kisebb ez az érték, annál biztosabb, hogy a használt modell helyes) 4,4%-ra csökkent; DE a 2(a) helyzetű K atom hőmérsékleti faktora majdnem 20,0-ig emelkedett és a 4(g) helyzetű K atom is viszonylag magas hőmérsékleti függést mutatott ($B=1,0$). Az egész úgy hatott, mintha a K atomok helyzetére nézve a modell rossz volna. Ezért szükségessé vált az elektronsűrűségi eloszlás kiszámítása az elemi cellára.

3. Fourier differenciál-szintézis

Mivel a K atomok helyzete érdekel, elegendő a 000 helyzetre vonatkozó Fourier differenciál-szintézis. Ezt a DFF

nevű program számítja ki a strukturfaktor exponenciális formájából:

$$F = \sum_j f_j e^{2\pi i/hx_j + ky_j + lz_j/}$$

A kifejezés átalakítható, ha figyelembe vesszük a szórási faktor valódi jelentését:

$$f = \rho \, dv \quad \text{ahol } \rho \text{ az elektronsűrűség.}$$

Mivel a térfogategységben lévő elektronok száma $\rho /x, y, z/ \, dv$, a sugárzást tehát $\rho /x, y, z/ e^{-2\pi i/hx+ky+lz/} \, dv$ szórja. Ha ezt az egységcella egész térfogatára integráljuk, akkor a strukturfaktor alábbi formája nyerhető:

$$F = \int \rho /x, y, z/ e^{2\pi i/hx+ky+lz/} \, dv .$$

Az elektronszerkezet periodikus volta miatt egy kristály elektroneloszlása legjobban egy 3-dimenziós Fourier sorral reprezentálható, amely különböző átalakítások után így írható fel:

$$\rho /x, y, z/ = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i/hx+ky+lz/}$$

A 3 dimenziós Fourier szintézis a cella egyik lapjával párhuzamos rétegekben történik. A "pontok" egy szabályos rácsban - a kristálytani tengelyek mentén - helyezkednek el és a térköz az igények szerint változtatható. Jelen vizsgálatnál ez 0,01 Å volt az "a" illetve "b" tengelyek és 0,05 Å a "c" tengely mentén.

Az eredmény azonban az elektroneloszlás maximumát a 000 pontban mutatta - tehát a K atom jól volt elhelyezve. A további LALS-forgatások viszont változatlan eredményt hoztak.

4. A szorzófaktor mint változó

Ezután került sor egy igen hasonló, LINUS nevű program kipróbálására, amely csak annyiban tér el a LALS-tól, hogy a szorzófaktort is változónak tekinti. E program érdekes eredményt hozott:

már 3 ciklus után a K-1 atom hőmérsékleti faktora elfogadható értéket vett fel, de ezzel egyidejűleg a szorzófaktor eredeti értékének 14,4%-ra csökkent. A K-2 atom szorzófaktora is kisebb lett 8%-kal. További finomítások még 1%-os csökkenést hoztak. (A számítást részben anyagiak, részben idő hiányában nem folytattuk tovább, bár a szorzófaktor értéke még nem stabilizálódott teljesen.)

A kiindulási és az új szorzófaktorok összehasonlítása a 3. táblázatban látható. Ugyanitt leolvasható az is, hogy a kristály átszámított összetétele $K_{0,3788}WO_3^*$

5. Anizotrop paraméterek finomítása

Ezután visszatértünk a LALS programhoz, de most már anizotrop hőmérsékleti faktorokat használva, majd tekintetbe véve az anomális diszperziót is. Előbb azonban a reflexanyagot mintegy felére csökkentettük egy egyszerű program segítségével, mely megvizsgált minden tükörsík szerint összetartozó reflexpárt (pl. 404 és 044) és ha ΔF_0 nem volt nagyobb a megadott értéknél, akkor a kétféle F_0 helyett azok középértéke került csak felhasználásra a későbbiekben.

atom	szám, helyzet	kezdeti szorzófaktor	új szorzófaktor
W-1	2 (c)	0,25	0,25
W-2	8 (j)	1,0	1,0
K-1	2 (a)	0,25	0,0235
K-2	4 (g)	0,50	0,45
O-1	2 (d)	0,25	0,25
O-2	8 (i)	1,0	1,0
O-3	4 (h)	0,50	0,50
O-4	8 (j)	1,0	1,0
O-5	8 (j)	1,0	1,0
megfelelő összetétel		$K_{06}WO_3$	$K_{0,378}WO_3$

3. táblázat

A szorzófaktorok összehasonlítása

A finomításokkal R értékét sikerült 2,07%-ig leszorítani (márpedig 2,5% alatt biztosak lehetünk a szerkezet helyességében), ugyanakkor elég jónak látszott a kapott súlyanalízis is (l. 4. táblázat). Ekkor az atomi helyzetkoordináták az 5. táblázatban látható értékeket vették fel. A 3. táblázat kiindulási értékeivel összevetve a harmadik, sőt helyenként a második tizedes jegyben is történt változás, valamint több értékes jegy pontossága az eredmény.

$\sin \theta$ tartomány	w. Δ^2	reflex szám	F_{obs} tartomány	w. Δ^2	reflex szám
0.0 - 0.2739	0.8527	74	0.0 - 48.9	4.5597	52
0.2739 - 0.3450	0.8858	70	48.9 - 63.6	4.4245	52
0.3450 - 0.3950	1.0490	64	63.6 - 76.8	4.1477	52
0.3950 - 0.4347	0.9786	57	76.8 - 90.1	0.8482	52
0.4347 - 0.4683	0.8108	52	90.1 - 109.5	0.6933	52
0.4683 - 0.4976	0.6032	64	109.5 - 128.2	0.8097	52
0.4976 - 0.5239	0.7852	50	128.2 - 154.3	0.7628	52
0.5239 - 0.5477	4.2744	40	154.3 - 180.1	0.6868	52
0.5477 - 0.5696	2.4061	36	180.1 - 232.9	0.7903	52
0.5696 - 0.5900	4.8053	46	232.9 - 746.5	4.2768	52

4. táblázat

A súlyanalízis eredménye

2 W-1	(c)	0 1/2 1/2	
8 W-2	(j)	x y 1/2	x=0,0757 y=0,2070
2 K-1	(a)	0 0 0	
4 K-2	(g)	x 1/2+x 0	x=0,1718
2 O-1	(d)	0 1/2 0	
8 O-2	(i)	x y 0	x=0,0764 y=0,2065
4 O-3	(h)	x 1/2+x 1/2	x=0,2886
8 O-4	(j)	x y 1/2	x=-0,0001 y=0,3453
8 O-5	(j)	x y 1/2	x=0,1432 y=0,0690

5. táblázat

Az új atomkoordináták

Az anizotrop hőmérsékleti faktorok (6. táblázat) értékeiből látható, hogy az atomok hőmozgása az x és y tengelyek mentén azonos, de egy nagyságrenddel nagyobb a z tengely irányában. (Természetesen a K atomok jóval mozgékonyabbak a W atomoknál.)

Az anomális diszperzió korrigálására irányuló számítás észrevehető változást nem mutatott a paraméterekben.

A SZERKEZET ÉRTELMEZÉSE, ATOMKÖZI TÁVOLSÁGOK

Az elemi cella adatai és az atomi helyzetkoordináták felhasználásával a DISTAN nevű program kiszámítja a kötéstávolságokat és szögeket (7. táblázat).

*hőmérsékleti faktorok az anizotrop finomítás után**

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
W-1	0.000445	0.000445	0.006596	0.000244	0.0	0.0
W-2	0.000513	0.000505	0.003739	0.000128	0.0	0.0
K-1	0.002867	0.002867	0.009343	0.0	0.0	0.0
K-2	0.001990	0.001990	0.013078	-0.002519	0.0	0.0
O-1	0.001444	0.001444	0.014840	0.0	0.0	0.0
O-2	0.000919	0.000919	0.009438	0.0	0.0	0.0
O-3	0.000525	0.000525	0.005394	0.0	0.0	0.0
O-4	0.001053	0.001053	0.010790	0.0	0.0	0.0
O-5	0.000787	0.000787	0.008092	0.0	0.0	0.0

6. táblázat

⁺Az oxigén atomok anizotrop hőmérsékleti faktorai csupán a finomított izotrop hőmérsékleti faktorokból való átszámítás eredményei

A szerkezet alapját WO_6 oktaéderek képezik (l. 3. ábra). Ezekből kétféle létezik. Azok az oktaéderek, melyeknek középpontjában W-1 atom van, felezik az "a" illetve "b" éleket, az egy síkban lévő oxigén atomok pedig szimmetriaekvivalensek (O-4 típus). Az oktaéder 2 csucsán O-1 atomok vannak, melyeknek a középponti W-1 atomtól való távolsága $1,913 \text{ \AA}$. Az O-4 - W-1 távolság $1,897 \text{ \AA}$. A 4 db $1/2$ cellamagasságban fekvő O-4 atom szabályos négyszöget képez ($90,0^\circ$ -os szög, $2,682 \text{ \AA}$ távolság).

Az egységcella belsejében 8 oktaéder van, ezek W-2 központi atomjait különböző oxigén atomok koordinálják: 2 db O-5, 1 db O-3 és 1 db O-4 atom fekszik $z=1/2$ nivón, az oktaéder csucsáiban pedig O-2 atomok találhatók. A különböző oxigénatomok által bezárt szög nem 90° . A W-2 - O-2 távolság megegyezik a másik típusu oktaéder W-1 - O-1 távolságával ($1,913 \text{ \AA}$), de a W-2 és a 4 különböző oxigénatom közötti távolság mind eltérő (l. 7. táblázat).

Az oktaéderek sarkaikon érintkeznek egymással a $z=1/2$ síkban és hármas-, négyes-, illetve ötös gyűrűket képeznek. Ha ezeket a z tengely mentén nézzük, akkor különböző nagyságu kanálisokat látunk. A hármas gyűrűk túl kicsik, ezért ezek üresek. De a négyes gyűrűkben, melyeket 4 db W-2 típusu oktaéder alkot, már van hely egy K-1 atom számára (000 illetve $1/2 \ 1/2 \ 0$ helyzet), bár igen szűkösen. A csatorna átmérője $5,461 \text{ \AA}$, míg a K^+ átmérője valamint 2 O^{2-} sugara együttesen kb. $5,460 \text{ \AA}$.

Az O-2 K-1 O-2 szög nagysága $90,0^\circ$.

A másik típusu, 4 szimmetriaekvivalens K-2 atomot 5-5 oktaéder veszi körül, ezekből 4 W-2 típusu, 1 pedig W-1 típusu.

Készült egy DISTAN program úgy is, hogy A. Magneli mérési értékeit helyettesítettük be. Az eredmény (ez is megtalálható a 7. táblázatban) az egyes atompárokra általában

nagyobb távolságokat mutatott, mint a $K_{0,3788}WO_3$ kristály kötése. A különbség valamivel nagyobb volt a standard deviációnál. Kivételt képzett 3 kötés: W-1 - 0-3

K-1 - 0-2

0-3 - 0-4

Itt a különbség jelentősen nagyobb volt. A későbbiekben ez természetesen azt okozta, hogy a csatornák átmérője (a K-1 atom körül) szintén nagyobb volt az A. Magneli-féle szerkezetben. Ez pedig annak nagyobb K-tartalmával magyarázható.

MIKROSZONDA-ANALIZIS

A program által számított szorzófaktorok és a kémiai analízis eredményének összehasonlítása nem alkalmas következtetésekre. Ennek oka, hogy az analízisnél használt minta relativ tisztasága ellenére is több fázist tartalmaz, míg a diffraktométer adatait egyetlen kristályról szerzi. De hozzájárul az analízis módszerének primitívsége is.

Ezért szükséges volt egy megbízható kontroll, mégpedig olyan módszerrel, mely szintén egyes kristályokat vizsgál. Erre igen alkalmas a mikroszonda-analízis.

A vizsgálatához a kristályokat igen körültekintően kellett megválasztani: egyrészt nem lehetnek $10\ \mu$ -nél kisebbek és lehetőleg jól kifejlett lapokkal rendelkezzenek, másrészt a három preparátumból válogatott kristályok különböző színűek legyenek. Tehát egy-egy termékből több mintát kellett venni.

A kristályokat ezüst-araldit masszába ágyasztuk, megszilárdulás után pedig optikai sikot csiszoltunk a felületre. Minden egyes kristályon 5 pontot megvizsgálva adódtak a következő eredmények:

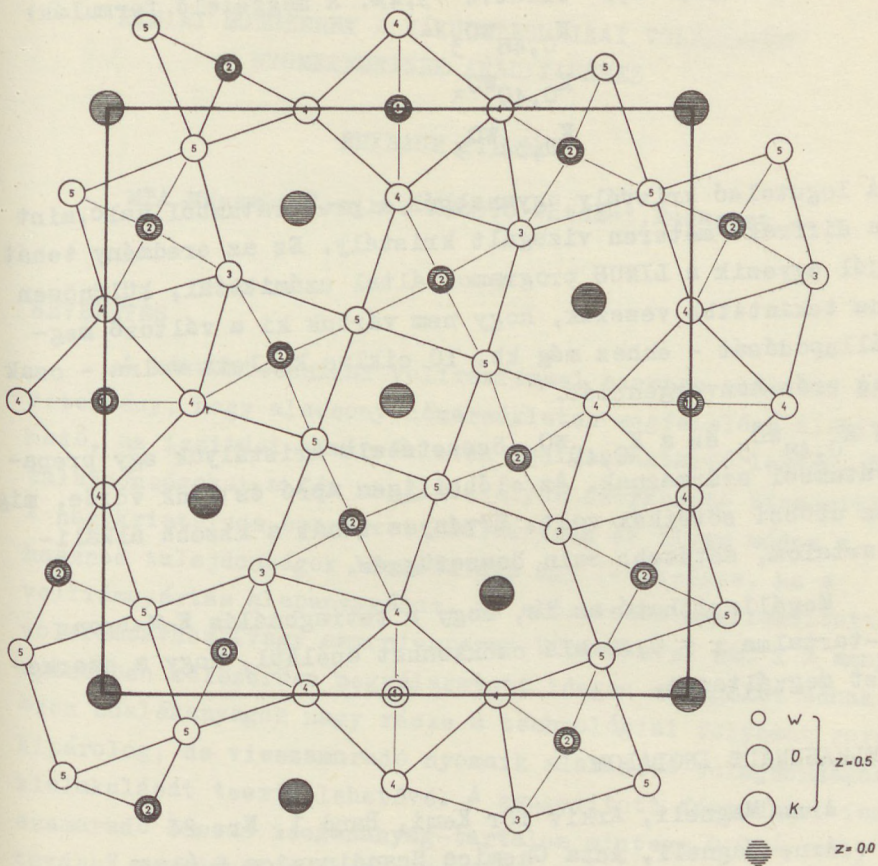
az első próba, mely hexagonális porfelvételt mutatott, 5,1% K-ot tartalmazott, azaz $K_{0,32}WO_3$ összetételnek felel meg.

7. Táblázat

Kötéstávolságok

atom1	atom2	dist	sd	dist(AM)
W-1	30-4	1.897	0.007	1.904
	0-4	1.897	0.007	1.904
	20-1	1.913	0.000	1.916
	2K-2	3.541	0.001	3.594
	2K-2	3.541	0.001	3.594
	20-3	3.690	0.009	3.475
	3W-2	3.710	0.001	3.701
	W-2	3.710	0.001	3.701
	2W-1	3.826	0.001	3.833
	W-2	0-5	1.884	0.007
20-2		1.913	0.000	1.918
0-4		1.933	0.007	1.926
0-5		1.938	0.007	1.957
0-3		1.948	0.007	1.870
2K-1		3.311	0.000	3.344
2K-2		3.665	0.001	3.613
W-1		3.710	0.001	3.701
0-4		3.722	0.008	3.698
W-2		3.768	0.001	3.701
2W-2		3.822	0.001	3.833
2W-2		3.826	0.001	3.876
2K-2		3.882	0.002	2.920
K-1	40-2	2.699	0.007	2.797
	80-5	2.731	0.005	2.794
	7W-2	3.311	0.000	3.344
	W-2	3.311	0.000	3.344
	2K-1	3.826	0.001	3.833
K2	20-3	2.768	0.007	2.896
	40-4	2.852	0.006	2.891
	0-1	2.979	0.002	3.040
	20-2	3.116	0.007	3.110
	40-5	3.224	0.006	3.156
	20-2	3.389	0.007	3.335
	2W-1	3.541	0.001	3.594
	4W-2	3.665	0.002	3.613
	2K-2	3.826	0.001	3.833
	4W-2	3.882	0.002	3.920
0-1	2W-1	1.913	0.000	1.916
	70-4	2.694	0.005	2.702
	0-4	2.694	0.005	2.702
	K-2	2.979	0.002	3.040
	K-2	2.979	0.002	3.040
	30-2	3.719	0.007	3.620
	0-2	3.719	0.007	3.620
	20-1	3.826	0.001	3.833
	40-3	-	-	3.968

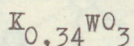
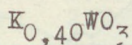
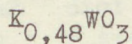
atom1	atom2	dist	sd	dist(AM)
0-2	2W-2	1.913	0.000	1.918
	20-5	2.768	0.007	2.736
	K-1	2.699	0.007	2.797
	20-4	2.727	0.007	2.659
	20-5	2.727	0.007	2.774
	20-3	2.727	0.007	2.669
	K-2	3.116	0.007	3.110
	K-2	3.389	0.007	3.335
	0-1	3.719	0.007	3.620
	0-2	3.765	0.014	3.648
	20-2	3.817	0.10	3.833
	20-2	3.826	0.001	3.956
0-3	2W-2	1.948	0.007	1.870
	20-4	2.706	0.009	2.518
	40-2	2.727	0.007	2.669
	2K-2	2.768	0.007	2.896
	20-5	2.808	0.014	2.892
	W-1	3.690	0.009	3.475
	20-3	3.826	0.001	3.833
	20-4	3.876	0.014	-
	20-5	3.880	0.009	3.794
	20-1	-	-	3.968
0-4	W-1	1.897	0.007	1.904
	W-2	1.933	0.007	1.926
	0-5	2.618	0.010	2.545
	0-4	2.681	0.015	2.693
	0-4	2.684	0.015	2.693
	20-1	2.694	0.005	2.702
	0-3	2.706	0.009	2.518
	20-2	2.727	0.007	2.659
	2K-2	2.852	0.006	2.891
	W-2	3.722	0.008	3.698
	0-4	3.794	0.014	3.808
	0-5	3.816	0.010	3.848
	20-4	3.826	0.001	3.833
0-3	3.876	0.014	-	
0-5	W-2	1.884	0.007	1.923
	W-2	1.938	0.007	1.957
	0-4	2.618	0.010	2.545
	20-2	2.678	0.007	2.736
	20-2	2.727	0.007	2.774
	2K-1	2.731	0.005	2.794
	20-5	2.756	0.010	2.876
	0-3	2.808	0.014	2.892
	2K-2	3.224	0.006	3.156
	0-4	3.816	0.010	3.848
	20-5	3.826	0.001	3.833
	0-3	3.880	0.009	3.794
	0-5	3.897	0.014	-



3. ábra

A szerkezet vetülete a [001] irányban párhuzamosan

A másik két tetragonális próba a következő K-tartalmakat mutatta: 7,4, 6,3 illetve 5,4%. A megfelelő formulák:



A legutolsó kristály ugyanabból a preparátumból való, mint a diffrakt méteren vizsgált kristály. Ez az eredmény tehát jól egyezik a LINUS programok által számítottal, különösen ha tekintetbe vesszük, hogy nem vártuk ki a változó megállapodását - ehhez még kb. 10 ciklus kellett volna - csak az erős konvergenciát.

A $K_{0,48}WO_3$ és a $K_{0,40}WO_3$ összetételű kristályok egy preparátumból származnak. Az előbbi igen apró és élénk vörös, míg az utóbbi sötétkék volt. Érvényes tehát a kisebb alkálitartalom, sötétebb szín összefüggés.

Megállapítható az is, hogy a tetragonális K-W-bronz K-tartalma $x = 0,40$ alá csökkenhet anélkül, hogy a szerkezet megváltozna.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- Arne Magneli, Arkiv för Kemi, Band 1, Nr. 24
Arne Magneli, Acta Chemica Scandinavica 5 (1951)
372-78
P.G. Dickens - M.S. Whittingham, Quaterly Reviews 1968,
Vol. XXII, No.1
E.O. Brimm - J.C. Brantley - J.H. Lorenz - M.H. Jellinek,
J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 5427
P.E. Bierstedt - T.A. Bither - F.J. Darnell, Solid State
Communications Vol. 4 (1966) 25-26
Georg H. Staut - Lyle H. Jensen, X-ray structure de-
termination, A practical guide (The
MacMillan Company, 1968)
J.H. Ingold - R.C. De Vries, Acta Met. 6(1958), 736-57
M. Atoji - R.E. Rundle, J. Chem. Phys. 32(1961), 627-8
R.P. Ozerov, Doklady Akad. Nauk SSSR 99 (1954), 93-5

KÉMIAI MODSZEREK A VÁKUUMTECHNIKAI VOLFRÁMFÉM
NYOMELEMEINEK ANALIZISÉHEZ

BUXBAUM Piroska

MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet, Budapest

BEVEZETÉS

A vákuumtechnikai volfrámfémmel szemben alapvető követelmény, hogy alacsony hőmérsékleten megfelelően alakítható, az izzítási hőmérsékleten pedig alaktartó legyen. E tulajdonságokat a fém nagykristályos szerkezete biztosítja. A nagykristályos szerkezet kialakítása és ilyen módon a hasznos tulajdonságok biztosítása úgy lehetséges, ha a volfrámgyártás alapanyagához, az előzetesen megtisztított volfrámsavhoz (vagy ammoniumparavolfrámáthoz) kb. 1 % mennyiségben célszerűen megválasztott idegen anyagokat adnak. Ezen adalékanyagok nagy része a technológiai folyamat során kipárolog, de visszamaradó nyomaik alaktartó tulajdonságok kialakulását teszik lehetővé. A zsugorított fémrudban visszamaradó összes idegenanyag-tartalom mintegy 0,02%, mely a további megmunkálás során még csökken [1].

Mint hogy a nagykristályos szerkezet kialakulása adalékanyagok, például K, Si és Al együttes jelenlétét feltételezi, fontos ezen elemek, valamint a volfrámfémekben előforduló egyéb szennyezők mennyiségének pontos ismerete.

Az elemek egy része tehát mint adalékanyag, a redukció előtt kerül a volfrámoxidhoz. A volfrámgyártásban adalékanyagként elsősorban a következő elemeket alkalmazzák: kálium, nátrium, szilícium és alumínium, korábban pedig a vas is. Az elemek másik része - csak a legfontosabbakat

említve: a vas, nikkell, molibdén és a szén - vagy az alapanyag szennyezésétől származnak, vagy a technológiai folyamat során szennyeződhet velük a termék. Az elemek - mit szennyezők - koncentrációja, bármilyen eredetűek is legyenek, $10^{-4}\%$, azaz ppm nagyságrendű.

A volfrámfém analízisére alkalmazott valamennyi módszernél (fizikai, kémiai) igen intenzíven jelentkeznek a mátrix anyag nem kívánatos tulajdonságai, melyek bonyolulttá, hosszadalmassá teszik az eljárásokat, ezáltal rontják a kimutatási határt és növelik a pontatlanságot. Ez az egyik alapvető oka annak, hogy a kémiai analitikai módszerek ma sem nélkülözhetők a volfrámfém szennyezőinek analízisében, s közvetlen roncsolásmentes nyomszennyező meghatározással csak ritkán találkozunk.

Az 1. táblázatban foglaltam össze a volfrámfém és a volfrámoxid nyomszennyezőinek analízisére alkalmazott nem kémiai jellegű módszereket. (A teljesség kedvéért az 1. táblázat tartalmazza az irodalomjegyzékben szereplő szerzők által vizsgált valamennyi mátrix anyagot és szennyező elemet.)

Kimutathatóság, vizsgált koncentráció tartomány, hiba	Irodalom
Si $2 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ % Al $5 \cdot 10^{-5}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$ % K $3 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ %	[2]
Érzékenységi: $3 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-7}$ % Relatív hiba: 6 - 15 %	[3]
Meghatározási tartomány: $3 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ %	[4]
Fe, Mo: 10^{-3} % \pm 10% Co, Ni, Mn, Ti; 10^{-4} % \pm 10%	[5]
Meghatározási tartomány: $1 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ %	[6]
Érzékenységi: Cr, Cu, Co, Ni, Mn; $1 \cdot 10^{-4}$ % Fe, V; $5 \cdot 10^{-4}$ %	[7]
Meghatározási tartomány: Cu, Ni, Mn/1-20/ 10^{-4} % \pm 10% Kimutathatási határ: 0,05 - 0,14 %	[20]
Kimutathatóság alsó határa: Al 5 %, Si 5 % K 3 %, Fe 0,5 %, Ni, Cu, Zn 0,1 %	[21]
1,0 g-ból: $2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ % Pontosság: 10 % (0- $4 \cdot 10^{-3}$ % esetén)	[22]
Kimutathatási határ: 0,1 % C	[25]

Analitikai módszer	Vizsgált elemek	Mátrix anyag
	Ca, Mg, Si, Al, X	W (rémpor)
	Li, Na, K, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, As, Sb, Bi, Sn, Si, Al, Be, Ce, Sr, Ba, Cd, In, Mg, B, P	WO ₃
	Bi, Sb, Sn, Pb, Cd, Zn, Cu, Mg, Mn, Fe, Al, Co, Ni	W, WO ₃
Spektrográfia	Fe, Mo, Co, Ni, Mn, Ti	WO ₃
	56 elem	W
	V, Fe, Co, Mn, Cu, Ni, Cr	WO ₃
Röntgen spektrográfia	Al, Ca, Cr, Co, Fe, Mg, Cu, Ni, Mn, Ti, Zn	W
Röntgen fluoreszcencia	Al, Si, P, S, Cl, X, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn	W
	Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn	W, Mo
Elektronugaras mikroanalízis	C	W, P, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo

Analitikai módszer	Vizsgált elemek	Mátrix anyag	Kimutathatóság, vizsgált koncentráció tartomány, hiba	Irodalom
Aktivációs analízis	Cu, As, <u>Mo</u> , Zr, Cr, <u>Na</u> , <u>K</u> , <u>Fe</u> , Sn	W	0,1 g-ban megnehatározható: Fe $6 \cdot 10^{-1}\%$; Mo $2 \cdot 10^{-3}\%$ Na $1,2 \cdot 10^{-3}\%$; K $9 \cdot 10^{-3}\%$	[8]
	<u>Mo</u>	W	Kimutatási határ: 10^{-8} g Mo	[9]
	B, C, W, O, F	W, Mo, Nb, Ta	Érzékenysége: $< 5 \cdot 10^{-5}\%$	[10]
	<u>K</u> , <u>Na</u>	W, Mo	0,1 g-ból Na $\geq 5 \cdot 10^{-9}\%$ K $\geq 5 \cdot 10^{-8}\%$	[11]
	<u>Mo</u> , Si, Mn, Ni, Ba, Te, W	W, Mo, grafit	Kimutatási határ: $1 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}\%$ Mo, Zr $1 \cdot 10^{-3}\%$	[12]
Lángfotometri	P, Co, Cr, <u>Fe</u> , Zr, Hf, Ta, Th	W, Mo	Megnehatározási tartomány: Na 10^{-2} - $10^{-5}\%$; K 10^{-2} - $10^{-4}\%$	[13]
	<u>K</u> , <u>Na</u>	W	Megnehatározási tartomány: Na $(2-17) \cdot 10^{-4}\%$ K $(4,5-7) \cdot 10^{-3}\%$	[14]
	<u>Na</u> , <u>K</u> , Ca	W	Megnehatározási tartomány: Na 10^{-2} - $10^{-5}\%$; K 10^{-2} - $10^{-4}\%$	[15]
	<u>Na</u>	W, Mo		[16]
Atomabszorpciós spektrofotometri	W, Nb, Ta	W, Nb, Ta		[17]
	Cu	W, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta	Megnehatározási tartomány: $1-10$ - $10^{-3}\%$	[18]
	Oo, Zn	W, Mo, Nb, Ta	Megnehatározási tartomány: $5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}\%$	[19]
Láser-ná krospektroanalízis	60 elem	W ₃	Kimutatási határ: $< 10^{-6}$ g	[23]
Tömegspektrometria	H, C, N, O, 22 fém	W	Klasszikus tömegspektrometria érzékenysége: 10^{-7} - $10^{-9}\%$	[24]

A továbbiakban olyan kémiai módszereket ismertetek, melyeket eredményesen alkalmaztak volfrámfémekben ppm nagyságrendben előforduló néhány fontosabb elem meghatározására.

Egyes meghatározásokkal kapcsolatban kissé részletesebben térek ki néhány olyan kérdésre, melyet maguk a szerzők irnak le, vagy melyek megemlítését saját tapasztalataim alapján fontosnak tartom.

Az ismertetésre kerülő kémiai módszerek közös jellemzője, hogy a kérdéses komponensek a vizsgálandó próbában lévő összes mennyiségét mérik, bármilyen formában, helyzetben vannak is jelen a fémekben.

Aluminium

Vákuumtechnikai volfrámfémekben lévő Al meghatározására minden esetben elválasztás utáni fotometriás mérést alkalmaznak.

A 2. táblázatban foglaltam össze a meghatározásokra jellemző adatokat.

2. táblázat

Meghatározási módszer	Vizsgált koncentráció-tartomány, kimutathatóság, hiba	Irodalom
Savas- nikotinos volfrámsav elválasztás - fotometriás mérés Eriokromcianin-R	$0-1,5 \cdot 10^{-2}\%$ Al \pm 2-20% (0,1 g W-ban)	[26]
Extrakciós elválasztás	Min. meghatározható: $2 \cdot 10^{-4}\%$ Al	[28]
Fotometriás mérés	$0-20 \mu\text{g}$ Al \pm 20% (0,1 g W-ban)	[30]
Fluorimetriás mérés 8- oxikinolin	$5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}\%$ Al \pm 4%	[29]
Elválasztás után- fotometriás mérés Arzenazo II	$2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}\%$ Al \sim 10%	[31]

Millner T. és Neugebauer J. [26] által leirt savas, majd nikotinos volfrámsav lecsapás után végzett fotometriás Eirokrómcianin-R módszerrel a fotometriás reakció körülményeit módosítottuk újabb irodalmi adatok ismeretében [27]. A vas zavaró hatását aszkorbinsavval szüntettük meg, a reagens oldatot naponta frissen készítettük a [27] szerzők által leirtak alapján. A fotometriás mérést az oldatok elkészülését követő 2-10 percben végeztük. Jól reprodukálható eredményeket kaptunk a 2. táblázatban megjelölt koncentrációtartományban.

Gentry C.H.R. és munkatársai [28] leírják, hogy az aluminium-8-oxikinolin komplex az általuk vizsgált körülmények között a 4,5 - 11,5 pH tartományban extrahálható kloroformmal, kivéve a 6,5-8,0 pH-tartományt, ahol extrakciós minimumot mértek ki. Feltehetően az oxinát komplex említett extrakciós tulajdonsága miatt Danneil [29] extrakciót végez savas közegben pH = 4,6-on, majd egy másikat az oldat átlugosítása után pH = 9,0 értéken. Az eljárás azonban nehézkes és sok bizonytalanságot rejt magában.

Kálium

Volfrámfémekben történő kálium meghatározásra az ezüsttel érzékenyített nátriumkobaltinitrites turbidimetriás eljárás az egyetlen ismert kémiai analitikai módszer [26]. A módszerrel meghatározható: $2,5-30 \mu\text{g K} \pm 2 \mu\text{g}$ 0,1-0,2 g W-ban.

Szilícium

1. Elválasztás nélkül határoznak meg 0-30 μg ill. 0-100 μg Si-ot 0,1 g W-ban. A szilikomolibdát benzidines redukciójánál keletkező kék színű kolloid oldatot használják fotometriás mérésre [26].

2. R.J. Truman és munkatársa [32] által leírt módszerrel a volfrámot segédkomplekxképzőkkel tartják oldatban és ezáltal küszöbölik ki zavaró hatását. A Si mérésére az ismert molibdénké reakciót alkalmazzák.

A szerzők által végzett Si mérések:

W fém	0,005-0,008 % Si
WO ₃	0,009-0,017 % Si
Ammoniumpara- volframát	0 - 0,007 % Si

3. Az A. S.T.M. [32a] előírása az ismert térfogatós módszert írja le szilícium meghatározására volfrámfémekben, melynek lényege a következő: A minta Si tartalmát K₂SiF₆ formájában választja le, majd a hidroliziskor felszabaduló fluorhidrogénsavat nátronluggal térfogatosan méri.

1.0 ml 0.1 N NaOH 702,3 µg Si-ot mér, ami 1 g mintát be-
mérve 7.10⁻²% Si-tartalommak felel meg.

Vas

A 3. táblázat összefoglalja kismennyiségű vas meghatározási módszereit volfrámfémekben.

3. táblázat

Meghatározási módszer	Vizsgált koncentrációtartomány, kimutathatóság, hiba	Irodalom
Savas lecsapás- fotometriás mérés dimetil-glioxim	$0-1,6 \cdot 10^{-2}\%$ Fe (0,1 g W-ban)	[26]
Bathofenantrolin (4,7-difenil- 1,10-fenantrolin) extrakció-spektrofotometriás mérés	$5 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-2}\%$ Fe Hiba: $\pm 5-10\%$	[33, 34]
	$10 \cdot 10^{-4} - 12,5 \cdot 10^{-2}\%$ Fe	[35]
1,10-Fenantrolin extrakció-spektrofotometriás mérés	$(10-15) \cdot 10^{-4}\%$ Fe	[36]
Kationcserekromatográfia-spektrofotometriás mérés 1,10-fenantrolin	Érzékenység: $1 \cdot 10^{-4}\%$ Fe	[43]
PAN ⁽¹⁾ extrakció-spektrofotometriás meghatározás	$10^{-4} \%$ Fe	[37]
Extrakció NaDDTC ⁽²⁾ -fotometriás mérés 2,2-dipiridil	$10 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}\%$ Fe	[38]
Extrakció NaDDTC- fotometriás mérés o-dianizidin, diantipirilmétán	Érzékenység: $5 \cdot 10^{-5}\%$ Fe Addíciós mérés: $5-25 \mu\text{g}$ Fe	[39]

(1) PAN- 1-(2-Piridilazo)- 2-naftol

(2) NaDDTC- Nátriumdietilditiokarbamát

A táblázatból világosan kitűnik, hogy a kémiai analitikai módszerekkel volfrámfémekben meghatározható legkisebb vas mennyiséget a szerzők 5-10 ppm-ben jelölik meg. Az $5 \cdot 10^{-4} \%$ (5 ppm) mennyiségű vas meghatározása volfrámfémekben jelenleg jogosan tekinthető a kémiai módszerekkel mérhető alsó határnak, márcsak a volfrámfém oldásakor a savakkal bevitt vasszennyezés miatt is.

Az általam végzett vasmeghatározások során pl. az oldáshoz használt savak vastartalma a következő volt:

cc HNO_3 (MERCK) max. $2 \cdot 10^{-4} \%$
cc HF (MERCK) max. $5 \cdot 10^{-5} \%$

Tehát, amennyiben 1 g volfrám-minta oldásához 5 g HF-t és 1,5 g HNO_3 -at használtam, a bevitt vasszennyezés maximálisan $5,5 \mu\text{g}$ volt.

Nikkel

A volfrámgyártásban a fém-oxidot Fe, Cr, Ni tartalmu csónakokban magas hőmérsékleten H_2 áramban redukálják fémmé. Így az oxid, majd a fém por nagy felületen érintkezik a csónak anyagával.

Lehetőség van a különböző fémekkel való szennyeződésre, melyek közül a Ni erősen leronthatja a bevezetőben említett hasznos volfrám tulajdonságokat.

A nikkel meghatározására vonatkozó irodalmi adatokat a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

Meghatározási módszer	Vizsgált koncentráció-tartomány, kimutathatóság, hiba	Irodalom
Extrakció dimetilglio- xim-fotometriás mérés NaDDTC	10 - 50 μg Ni	[40]
PAN extrakció- spektrofotometriás mérés	$5 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}\%$ Ni	[41]
Dimetilglio- xim extrakció fotometriás mérés	$(1-25) \cdot 10^{-4}\%$ Ni st.dev. 5%	[42]
Kationcsere- foto- metriás mérés di- metilglio- xim	$5 \cdot 10^{-5}\%$ Ni (0,5g W-ből)	[43]
Elválasztás nélkül - fotometriás mérés dimetilglio- xim	10^{-4} - 10^{-3} % Ni (5-10 g W-ből)	[44]
Extrakció NaDDTC- fotometriás mérés dimetilglio- xim	Érzékenység: $2 \cdot 10^{-6}\%$ Ni Addíciós mérés: 5-25 μg Ni	[39]

Molibdén

A molibdén tulajdonságaiban a volfrémhoz nagyon hasonló, magas olvadáspontu fém. A gyártás alapanyagául szolgáló tisztított volfrámsavban ill. ammoniumparavolframátban 0,01% alatt kell lenni a molibdén-tartalomnak. Ez az érték a technológiai folyamat során csökkenhet, de nyomai mindig megtalálhatók a kész termékben, az izzószálban is. Az 5. táblázatban felsorolok néhány érzékeny molibdén meghatározási módszert.

5. táblázat

Meghatározási módszer	Vizsgált koncentrációtartomány, kimutathatóság, hiba	Irodalom
Fenilhidrazin - fotometriás mérés		[45]
Dithiol ⁽¹⁾ extrakció-spektrofotometriás meghatározás	5-15 μg Mo \pm 2 %	[46]
Elválasztás (MoS_2) - fotometriás mérés, dithiol	Érzékenység: $1 \cdot 10^{-5}\%$ Mo Max. hiba: 1,5%	[47]
Elválasztás nélkül fotometriás mérés, Mo(V) - tiocianát	$10^{-3}\%$ Mo min: 0,2 g W-ból	[48]
Mo(V.) - tiocianát-extrakció spektrofotometriás mérés	0,001 - 0,160% Mo ($< 40 \mu\text{g}$ Mo)	[48a]

(1) Dithiol - Toluol-3,4-dithiol

Szén

A vákuumtechnikai volfrámhuzal törékenységet elsősorban a széntartalomnak tulajdonítják. Bár ez a nézet a legutóbbi időben módosításra szorult [55], a széntartalom vizsgálatának szerepe mégsem vesztett fontosságából.

A szén meghatározása két alapvető lépésből áll:

1. A szén felszabeditása és eloxidálása oxigén áramban magas hőmérsékleten történő égetéssel, vagy savas oxidáló oldással.
2. A keletkezett CO_2 elnyelése és meghatározása térfogatos méréssel, vezetőképességméréssel, vagy savbázis titrálással.

6. táblázat

Meghatározási módszer	Vizsgált koncentrációtartomány, kimutathatóság, hiba	Irodalom
Égetés- CO_2 mérés sav-bázis titrálással		[49]
Égetés- CO_2 mérés konduktometrián	0,001% C \pm 16% $4 \cdot 10^{-4}$ %C (4gW-ban)12%rel.	[50] [51]
Égetés- CO_2 térfogat mérése	0,097 - 2,44 % C (5-100 mg minta)	[52]
Savas oxidáló oldás - CO_2 mérés sav-bázis titrálással	A felhasznált minta mennyisége: 1 - 2 g W ill. 50- 60 mg WC	[53 - 54]

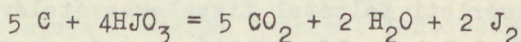
A szénttartalom kvantitatív felszabadítása szerves vegyületekből és a különböző fémekből, acélokból nem jelent különös nehézséget az említett égetési módszerrel. Az irodalmi adatok tanúsága szerint volfrámfém esetében azonban csak számos kísérleti feltétel figyelembevételével és szigorú betartásával lehet elfogadható eredményeket elérni.

W.A. Gordon és munkatársai [51], - akik 10 ppm-nél kevesebb szénttartalom meghatározására dolgoztak ki eljárást - a következőkre hívták fel a figyelmet:

1. A szén kvantitatív meghatározása alkalmas zónázó eljárással tisztított volfrámfém esetén a tisztítási folyamat hatásosságának jellemzésére.
2. A gyors felfűtést és a kevéssé viszkózus keverék kialakulását biztosító adalékanyagok (vas, ón) alkalmazását, - mely számos fém és ötvözet esetében szükséges [51a, b] - volfrám esetében elhagyták.
3. A porított fém minta méretét szigorúan a megadott határ alatt kell tartani, mert indukciós hevítést alkalmazva az energiaátvitel elsősorban felületi jelenség. A porítás során a mintába került jelentős mennyiségű vasat sósavas mosással el kell távolítani, mert erősen befolyásolja a meghatározásokat.
4. A vezetőképesség-mérés körülményeit is szigorúan előírják: Az állandó oxigénáramnak kitett báriumhidroxid oldat vezetőképesség-változása 30 perc alatt nem lehet több 0,1 ohm-nál, a kemence felfűtési ideje alatt pedig nem lehet több 0,3 ohm-nál.

Sigeru Ohaski [54] által szerves vegyületek szénttartalmának meghatározására leírt módszert alkalmazta Jusaku Machida és munkatársa [53] volfrámfém és volfrám-karbid

széntartalmának meghatározására. A módszerrel 1-2 g volfrámhuzal,- vagy 50-60 mg volfrámkarbidból savas oxidáló oldással szabadítják fel a széntartalmat a következő reakcióegyenlet szerint:



A felszabadult CO_2 -t, spirál-típusú elnyeletőt alkalmazva 0,1 N NaOH-ban elnyeletik. $BaCl_2$ adagolása után a lug felesleget 0,1 N HCl-lel visszamerik timolkék indikátor jelenlétében. A felszabadult jódot vízmentes nátriumtioszulfáttal nyeletik el, hogy ezáltal elkerüljék a jódnak az elnyeletőbe jutását.

A meghatározható széntartalom a következő adatokkal jellemezhető:

1,0 ml 0,1 N NaOH 600 μ g C-t mér.

Ö s s z e f o g l a l á s

A korszerű volfrámkutatózás igényli a kémiai analitikai módszerek fejlesztését, új érzékenyebb és pontosabb meghatározási módszerek kidolgozását.

Legfrissebb irodalmi adatok [55] arról számolnak be, hogy az u.n. Auger-spektroszkópia alkalmazásával összefüggést találtak a volfrám-drótok törékenysége és foszfor tartalma között.

A volfrámgyártásban az idegen anyagok hatásmechanizmusának felderítése céljából Millner Tivadar és munkatársai rendre új adalékanyagokat alkalmaztak, (ilyenek pl. Ga, Tl) és a kész termékeken részletes vizsgálatot végeztek. (Ga: Magy.szab. 152.086; Tl: Magy.alapszám: MA 1629). Az új adalékanyagok alkalmazása minden esetben új elemzési feladatok megoldását tette szükségessé [56 58]. Ezek ismertetésére jelen munkában nem térek ki.

I r o d a l o m

- [1] Millner T.: A vákuumtechnikai volfrámfém előállításának és tulajdonságainak természettudományos kérdései. Székfoglaló előadás a MTA-n (1956. III. 5.) Acta Technika XVII.
- [2] R. Dyck; T.J. Veleker: Anal. Chem. 31,390-2 (1959).
- [3] O.F. Degtyareva; M.F. Ostrovskaya: Zh. Analit. Khim. 18,245-9 (1963).
- [4] A.N. Shteinberg: Metody Analiza Khim. Reaktivov i Preparatov, Gos. Kom. Sov. Min. SSSR po Khim. No 7,77-81 (1963).
- [5] T.M. Moroshkina; A.M. Serbina: Zh.Prikl.Spektroskopii, Akad. Nauk. Belorussk. SSR. 4/3/ 270 (1966).
- [6] Farrar R.B.; Randolph D.C.S.; Sullivan, H.H.: U.S. At. Energy Comm. 1967. K-1683. Avail. Dep. CFSTJ, 41 pp.
- [7] Pevstsov G.A.: Metody Anal. Khim. Reaktivov Prep. 1968 No. 15, 61-3.
- [8] Cosgrove, J.F.; Morisson G.H.: Anal. Chem. 29, 1017 (1957).
- [9] H.Grosse-Ruyken; H.G. Doege: Talanta 12/1/, 73-80 (1965).
- [10] Ch.Engelmann; J.Gosseb; M.Loennillet: Mem. Sci. Rev. Met. 63/12/, 1081-5 (1966).
- [11] H.G. Doege: Anal. Chim. Acta 38/1-2/, 207-11 (1967).
- [12] Pinte, Guy: Commis. Energ. At. (Fr), Rapp. 1967 CEA-R 3267, 67 pp.
- [13] Doege, Hans G.; Grosse-Ruyken, Heinz: Izotopenpraxis 1968, 4(7), 262-8.
- [14] A. Elek; E. Szabó: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 57/4/, 385-9 (1968).

- [15] Hegedüs, A.; Dvorszky M.; Neugebauer J.: *Magy. Kém. Folyóirat* 65,159-64 (1959).
- [16] A.J. Hegedüs; K. Fukker: *Mikrochim. Acta* 1962, 357-64.
- [17] N.V. Bausova; G.A. Resketnikova: *Tr. Inst. Khimi. Akad. Nauk SSSR Ural Filial No. 10*, 103-6 (1966).
- [18] J.A.F. Gidley: *Limitations Detection Spectrochem. Anal., Papers Conf., Exeter, Engl.* 1964, 25-44.
- [19] Donaldson E.M.; Charette D.J.; Rolko, Vera H.E.: *Talanta* 1969, 16/9/ 1305-10.
- [20] E.F. Spano; T.E. Green; W.J. Campbell: *U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6565/12/*, 16 pp (1964).
- [21] Major T-né; Gadó P.: *Magy.Kém.Folyóirat* 74, 196 (1968).
- [22] Püschel, ; Richard; Lassner Erik: *J.Less-Common Metals* 1969, 17/3/ 313-17.
- [23] L.Moenke-Blankenburg; H.Moenke: *Glas-Instr.-Tech.* 10/2/, 85-8 (1966).
- [24] A.Corme; R. Bourguillot; R.Stefani: *Energ.Nucl.* 9/6/, 386-93 (1967).
- [25] Kolhaas, Erick; Scheiding, Frank: *Arch.Eisenhuettenw.* 1969, 40/1/, 47-51.
- [26] Millner T.; Neugebauer J.: *Magy. Kém. Folyóirat*, 57, 321-330 (1951)
- [27] V.F. Malcev; L.P. Lukjanenko: *Zavodszkaya Lab.*, 27, 807-8 (1961).
- [28] Gentry C.H.R., L.G.Sherington: *Analyst* 71,432 (1946).
- [29] Danneil, A.: *Techn. wiss. Abh. Orsam-Ges., Bd. 7.* S. 350. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.
- [30] Gorlova, M.N.: *Opred. Mikroprimesei* 1968, No. 2, 13-20.

- [31] V.G. Shcherbakov; Z.K. Stegendo: Sb. Tr. Vses, Nauchn.-
Issled. Inst. Tverd. Splavov 1964/5/, 281-8.
- [32] B. Bagshawe; R.J. Truman: Analyst 79, 17-23 (1954).
- [32a] A.S.T. M. Methods for Chemical Analysis of Metals,
Am. Soc. for Testing Materials, Philadelphia,
1956, p. 198.
- [33] Crawley, R.H.A.; M.L. Aspinal: Analyt. chim. Acta
13,376 (1955).
- [34] Gahler A.R.; R.M. Hammer; R.C. Shubert: Analyt. Chem.
33,1937-41 (1961).
- [35] Elsie M. Penner; W.R. Inman: Talanta 9, 1027-36 (1962).
- [36] G.Norwitz; H.Gordon: Anal. Chem. 37/3/, 417 (1965).
- [37] R.Püschel; E.Lassner; K.Katzengruber: Chemist Analyst
56/3/, 63-5 (1967).
- [38] Buxbaum P.: MÜFI közlemények 0-2, 27 (1969).
- [39] Szücs P.-né; Klug O.: Magy. Kém. Lapja 6,323-6 (1969).
- [40] Kenneth L. Rohrer: Anal. Chem. 27,1200-3 (1955).
- [41] R. Püschel; E.Lassner: Mikrochim. Ichnoanal. Acta
1965/1/, 17-20.
- [42] Thomas E. Green: Anal. Chem. 37/12/ 1595-6 (1966).
- [43] O.Grossmann; H.G. Doege; H. Grosse-Ruyken: Z. anal.
Chem. 219/1/, 48-53 (1966).
- [44] K.D. Hodylevskaya: Zavodszkaya Lab., 33/8/, 948-9 (1967).
- [45] Ernst M. Goldstein: Chemist. Analyst 45,47-9 (1956).
- [46] Jeffery P.G.: Analyst 82, 558 (1957).
- [47] H.Buss; H.W. Kohlschütter; S. Miedtank: Z. anal. Chem.
173, 1-11 (1960).
- [48] F.S.Grimaldi; R.C. Wells: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.,
15,315 (1943).

- [48a] C.L. Luke: Anal. Chim. Acta 34/3/, 302-7 (1966).
- [49] S.A. Aruina: Zavodskaya Lab., 12,411-14 (1946).
- [50] V.G. Shcherbakov; Yu. N. Yurkevich: Sbornik Trudov Vsesoyuz. Nauch. - Issledovatel. Inst. Tverd. Splavov: 1,332-40 (1959).
- [51] William A. Gordon; Judson W. Graab; Zita T. Tumney: Anal. Chem. 36/7/ 1396-98 (1964)
- [51a] Elwell, W.T.; Wood, D.F.: "The Analysis of Titanium, Zirconium and their Alloys", p. 23, Wiley, 1961.
- [51b] Huber, F.E.; Chase, D.L.: Chemist Analyst 50,71 (1961).
- [52] Jack W. Frazer; Richard T. Holzmann: U.S. At. Energy Comm. UCRL-6020, 7 pp (1960).
- [53] Jusaku Machida; Nobuyuki Sugishita: Nippon Kagaku Zasshi 79,528-31 (1958).
- [54] Shigeru Ohashi: Bull. Chem. Soc. Japan: 28, 585-8 (1955).
- [55] A. Joshi, D.F. Stein: Metallurgical Transactions 1,2543-46 (1970).
- [56] P. Buxbaum; K.G. Vadasdi: Photometric determination of small quantities of Ga in tungsten. Chemia Analityczna (Warsaw) 14,429 (1969).
- [57] K.G. Vadasdi: The determination of Ga in the presence of tungsten. Chemia Analityczna (Warsaw) 14,733 (1969).
- [58] Vadasdi K.; Buxbaum P.; Salamon A.: The determination of small amounts of Tl in tungsten Anal. Chem. Megjelenés alatt.

NÉHÁNY MEGFIGYELÉS GÁZTÖLTÉSŰ IZZÓLÁMPÁKBAN FELLÉPŐ ÍVKISÜLÉSEKRŐL

GEREY Gyula, HAMMER Ferenc, SZÉNYFŰ Ella

MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet, Budapest

Az izzólámpák gázterében fellépő ívkisülésjelenség az izzólámpagyártás és felhasználás állandóan jelentkező káros kísérője. Elektromos ív az izzólámpában kétféle módon jöhet létre. Egyik formája a volfram elpárolgása folytán, az izzótest élettartama végén beálló helyi keresztmetszetcsökkenés, az u.n. spotjelenség következménye: az elvékonyodott spirálszakasz túlhevülése és megszakadása helyén ív alakul ki. Másik formája az élettartam bármely szakaszában, akár a kezdetén is, a spirál két pontja, vagy a spirál egy pontja és valamelyik áramvezető között alakul ki; ez utóbbi a lámpatöltő gáz ionizációjának, vezetővé válásának következménye. A továbbiakban csak ezzel a jelenséggel, az izzólámpák korai kiégésének leggyakoribb okozójával foglalkozunk. Az ívképződési hajlamot növeli a zsúfolt izzótest-elrendezésből, a többszöri spiralizálásból eredő nagyobb feszültséggradiens, a kisebb átütési szilárdságú töltőgáz alkalmazása, valamint egyes gyártási eljárások, vagy esetleges technológiai hibák következtében az izzólámpa belsejébe kerülő könnyen ionizálódó szennyezések termikus ionizációja, ionemissziója [1].

Hirtelen felizzításnál a spirál környezetében az emittált pozitív ionok koncentrációja oly mértékben megnövekedhet, hogy az izzótestet körülvevő gázzréteg vezetővé válik, s ez ív kialakulására vezet. Az izzó volframfonal 2600 K° -nál nagyobb üzemi hőmérsékleten 1 us nagyságrendű idő alatt

impulzusszerűen 10^6 pozitív iont is emittálhat (ion-burst) (2). Az ionizált formában emittálódó szennyezés legnagyobb részben nátrium és kálium, de kisebb mennyiségben rubídium, kalcium és alumínium is kimutatható. A fém felületén lévő, legnagyobb részben nátriumsókból álló ionszennyezés az izzítás kezdetén nagy mennyiségben mindaddig távozik a volfram felületéről, amíg készletei ki nem merülnek.

A kálium ionok emissziója nemcsak a volfram felületén lévő forrásból történhet.

A volframtrioxidhoz a fém mechanikai tulajdonságainak befolyásolása céljából a redukció előtt adalékanyagokat, a többi között néhány tized-század % káliumoxidot kevernek. Az adalékanyagok egy része a porkohászati eljárás során a fém belsejében marad és a kristályhatárokon dúsul fel. Az ionszennyezések az izzótest belsejéből a lámpa működése folyamán lassan a felületére jutva, kis intenzitással folyamatosan emittálódnak a gáztérbe. Az emittált pozitív ionok száma a fém kristályszerkezetétől is függ: különösen az él-diszlokációk sűrűségével, a krisztallitok számával növekszik nagymértékben. Ezért ebből a szempontból is előnyösnek tartjuk, hogy a lámpa előégetése folyamán diszlokációkban szegény, nagykristályos szerkezetű volfram izzótest jöjjön létre.

Intézetünkben többféle kezelési eljárást, illetve berendezést dolgoztunk ki izzólámpák ívelési hajlamának csökkentésére, és jelenleg is folynak kísérleti munkáink e területen.

Winter Ernő már a harmincas években foglalkozott az izzólámpák ívelésjelenségével, és találmányi megoldást dolgozott ki az ívelési hajlam csökkentésére (3), nagy diszperzitásfokú szilíciumdioxidnak a volframspirálra való felvitele útján. A Műszaki Fizikai Kutató Intézetben folyó

kutatások kezdetén felismertük azt a tényt, hogy az izzólámpa első bekapcsolásánál, az ú.n. előégetésnél az ívelési hajlam csökkenthető a spirálnak üzemi hőmérsékleténél magasabb hőfokra való gyors felizzítása által. A nagykristályos szerkezet kialakítására alkalmas, ú.n. GK-volframdrót a rekrisztallizáció hőmérséklettartománya, $2400-2500\text{ C}^{\circ}$ fölé hirtelen felizzítva nagyobb-kristályos szerkezetűvé alakul, mint fokozatos, lassú felhevités esetén, a hirtelen felszabaduló, ionizált állapotban lévő szennyező gázokat pedig az egyidejűleg elpárolgó getter irreverzibilisen köti meg. E felismerés alapján az izzólámpagyártásban eddig alkalmazott "fokozatos" előégetés helyett új kezelési eljárást dolgoztunk ki [4].

Ennek az új kezelési eljárásnak a gyártó gépsoron való alkalmazását könnyíti meg az az Intézetünkben tervezett és kivitelezett elektronikus előégető berendezés [5], amely a romboló ívelés kialakulását meggátolva lehetővé teszi az előégetésnek a névleges feszültséggel, vagy szükség esetén ennél nagyobb feszültség közvetlen rákapcsolásával való végzését.

A romboló ív kialakulása más módon is meggátolható, például az előégetendő izzólámpának leívelésre nem hajlamos lámpával való sorbakapcsolásával és kétszeres feszültségű, alkalmas impedanciájú áramforrásról történő táplálásával [6].

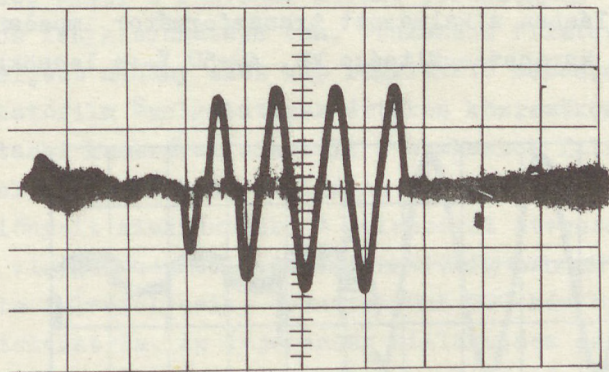
Az ív kialakulására vezető fizikai folyamatok rendszeres tanulmányozásának különösen nagy jelentősége van a káros jelenség okainak feltárásában. Intézetünkben több év óta folynak rendszeres kutatások a jelenség és az azt előidéző tényezők alaposabb megismerésére. Ennek a munkának egy kisebb, de lényeges fejezetéről, az ívkeletkezés folyamatának nagysebességű filmfelvétel-technika segítségé-

vel történő vizsgálatáról számolunk be ezúttal. Az ív kialakulását és lefolyását váltakozó feszültséggel vizsgáltuk, minthogy a jelenség leginkább a 220 V, vagy e feletti feszültségű (50 Hz) hálózatról táplált izzólámpáknál lép fel tömegesen, és annak, hogy a váltakozófeszültség pillanatnyi értéke a periódusidő jelentős hányadában nagyobb az effektív feszültségnél, a kisülés megindításában feltétlenül szerepe van. A leívelés folyamatának megfigyelése, az áram- és feszültség-oszcillogrammok felvétele kezdetben leküzdhetetlennek látszó nehézségeket okozott, mivel az előírt, kész izzólámpák leívelésének időpontja előre meg nem határozható, véletlenszerű. A megoldást arra (az izzólámpagyártás gyakorlatából jól ismert) jelenségre alapoztuk, hogy a gáztöltésű duplaspirálú lámpák előégetés nélkül, közvetlenül a névleges üzemi feszültségre bekapcsolva belső ívelés folytán igen nagy valószínűséggel tönkremennek. (Az előégetés az izzósírkák igen lassú, fokozatos felizzítását jelenti az üzemi hőmérsékletnél nagyobb végső hőmérsékletig.) A névleges feszültségen kialakuló ív képe és áramköri jellemzői nagysebességű filmfelvétellel, ill. katódoszcilloszkóp-ernyő fényképezése útján csak abban az esetben rögzíthetők, ha a leívelés az izzító áramkör zárásával egyidejűleg indított felvétel, azaz a katód sugár - lefutási idején belül megtörténik. 220 V névfeszültség esetén a felfűtés kezdetétől legalább 0,5 - 1 másodperc telt el az ív kialakulásáig, ezért a feszültség növelésével ezt az időtartamot csökkenteni kellett. 5% feszültségnövelés hatására az ívelést megelőző időköz 200-210 ms-ra, 10% túlfeszültség hatására pedig 50-60 ms-ra, tehát mintegy három periódus időtartamára csökkent.

A feszültség- és áram oszcillogramok alapján az ív begyújtása mindig az áram- illetve feszültségcsúcs közelében történik, ezért az első ívelési áramlökések időtartama egy-egy negyed-egyharmad periódus időnél (5-7 ms) soha nem hosszabb,

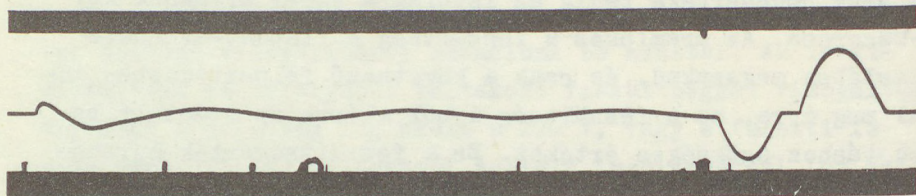
az áram csúcserőke pedig az izzólámpa égési áramának kb. 6-8szorososa. Az áramlökés a feszültség nullapont-átmenete közelében megszakad, és csak a következő félperiódusban indul meg újra, ha a feszültség újból elérte az ismételt begyűjtáshoz szükséges értéket. Ez a feszültségérték újrabegyűjtés esetén a csúcserőknél kisebbé válik, az áramlökés időtartama megnő, áramerőssége pedig eléri az égési áramfelvétel 10-16-szorosát is.

Az ismétlődő begyűjtások számát a biztosító szál megolvadása, illetve az ionok rekombinációja korlátozza: kísérleteinkben az 1-2 félperiódus után megszakadó ívelésektől a több perióduson át fennmaradó ívkisülésekig sokféle változat fordult elő. Az áramlökések közötti "ívárammentes" szakaszok a felvételeken jól felismerhetők.



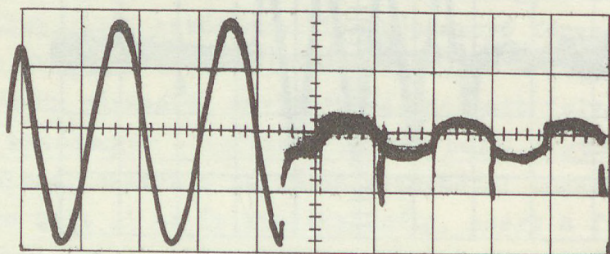
1. ábra

Készítettünk nagysebességű felvételi technikával -drum (dob) kamera segítségével - olyan ú.n. sávfelvételeket is, amelyeken az ív megszakadásától az újra begyűjtásig eltelt időszak sokkal szemléletesebben bemutatható.



2. ábra

Az áramgörbékkel párhuzamosan felvett feszültség-
 oszcillogramokon jól felismerhető, hogy az első ívlökés
 valóban a feszültségmaximum közelében alakul ki, és a nul-
 lapont átmenetnél szakad meg. Az íváram átfolyásának idején
 megfigyelhető továbbá a kapocsfeszültség növekedése az ív
 megszakadásától a következő begyújtásig. A nagy ionsűrűségű
 gázkisülés az izzólámpa belső ellenállását gyakorlatilag
 rövidzárrá csökkenti, úgyhogy a mintegy 8 A íváramerősség-
 nél a kapcsolásban alkalmazott transzformátor impedanciáján
 az izzólámpa kapocsfeszültsége kb. $40\text{--}50 \text{ V}$ -ra lecsökken.



3. ábra

Az oszcillogram felvételek nem adhatnak információt az
 ív kialakulása előtti időszakról, az ívelés jelenséget elő-
 idéző folyamatokról.

Az eddig tárgyalt megfigyeléseink alapján megállapítható, hogy a vizsgált rendszerekben egy jól meghatározott minimális potenciálkülönbség - hőmérséklet értékpár együttes jelenléte szükséges az ív kialakulásához. Ez az oka annak, hogy az ív soha nem a feszültség bekapcsolásának pillanatában alakul ki, amikor a spirál még hideg, hanem csak azután, ha az izzótest a szükséges hőmérsékletet már elérte. A nagy áramerősségű ívelést megelőzően a felizzásban lévő spirál környezetében lejátszódó, az ív kialakulását bevezető folyamatok az oszcillogramokon nem tanulmányozhatók, mivel nem befolyásolják észrevehetően a feszültség- és áramgörbék alakulását. E jelenségek részletesebb vizsgálatára alkalmasabbnak bizonyult az "időmikroszkóp"-technika; nagysebességű filmfelvételek készítése magáról az ívelő izzólámpáról. A rendkívül nagy felvételi sebességet lehetővé tevő impulzus-megvilágítástechnika ebben az esetben nem alkalmazható, mivel a felvenni kívánt jelenségnek saját folyamatos fénykibocsátása van. Szakaszos filmtovábitással legfeljebb néhány száz kép rögzíthető másodpercenként. A MTA Kutatófilm Szolgálatának értékes közreműködésével, japán Hitachi kamerával sikerült a szakaszos filmtovábitással jelenleg elérhető maximális 800 kép/mp felvételi sebesség előnyeit kiaknáznunk. A jelenséget ötvenszeres lassításban vizsgálva a váltakozó feszültség minden félperiódusára nyolc felvétel esik. Készítettünk 200 kép/mp sebességű felvételeket is. Az ívjelenség kialakulása és lefolyása ilyen nagymértékű lassításban minden részletében jól megfigyelhetővé vált. Lassított vetítés céljára készítettünk olyan kópiákat is, amelyek az eredeti felvétel minden képkockáját megtízszerezve tartalmazzák, azaz a vetítésnél 500-szoros látszólagos lassítást eredményeznek. Az ív kialakulásának és lefolyásának fontosabb fázisai ezekből a felvételsorozatokból kiragadott néhány képkocka segítségével szemléltetően bemutathatók.

A névleges feszültségnél 10%-kal nagyobb tápfeszültségre közvetlenül bekapcsolt lámpákon az ív kialakulása előtti 50-60 ms, azaz 2,5 - 3 periódus tartamu időközben két jellegzetes szakasz volt megfigyelhető:

- a) a bekapcsolás utáni első 20 ms-ban csak a spirál felizzása látható
- b) 20 ms elteltével a hőmérséklet tovább növekszik, ekkor az izzólámpaspirál körül ködfényszerűen fénylő burok alakul ki, amely fényesebb belső és halványabb külső rétegekből áll és jól definiált külső határfelülettel bír.

4. ábra

A spirál körül kialakult fénylő burok helyzete a konvekció következtében egyre aszimmetrikusabbá, kiterjedése a spirál felett sokkal nagyobbá válik. Átmérője időben csaknem lineárisan növekszik az ív-kialakulás pillanatáig. Az 55. - 60. ms között a spirál körül, a világító burok belső részében pillanatszerűen ívmag alakul ki. Ezt legjobban két egymásutáni filmkockával elehet érzékeltetni, amelyek között mindössze 1,25 ms idő telt el.

5. ábra

Az ívmag kialakulása után a világító burok külső határa rohamosan kiterjed. Jól megfigyelhető az ívmag méretének periódikus változása és az ív kialakulása a váltakozófeszültség 0-pont-átmeneteinél. A spirál végei rendszerint már az első áramlökések hatására megolvadnak, minthogy a kislülés áramsűrűsége a spirálvégeknél maximális. Az ív talp-pontja az eltávolodó spirálvégekről az áramvezető elektródákra helyeződött át.

6. ábra

Ezután a konvekció hatására az ívkisülés felfelé mozdul el, a talppont az ív legmélyebb pontjává válik, végül egyre fokozódó konvekciós áramlás mellett a biztosítószál kiolvadása következtében az ív-talppont megszakad.

A filmfelvételek és a többi vizsgálatok értékelése alapján az ív-kialakulás folyamatáról és a jelenség lefolyásáról az alábbi felismerésekre jutottunk:

- 1) gáztöltésű izzólámpák belsejében soha nem a bekapcsolás pillanatában alakul ki elektromos ív, mivel az ív keletkezésének feltétele, hogy kellő koncentrációban jelenlévő alkálifémsó gőzök kellő hőmérsékleten termikus ionizáció révén ionállapotba kerüljenek; tehát a térerősség jelenléte magában nem elegendő, az ívet csak meghatározott izzótest-hőmérséklet és elektromos térerő együttesen válthatja ki. Ezért befolyásolja olyan nagy mértékben az áramkör zárásától a leívelésig eltelt időt a feszültség kis mértékű megváltoztatása.
- 2) Az ívelést kiváltó térerősség-hőmérséklet értékpár példányonként változó: értéke többféle tényező együttes

hatásától függ, ezek között a legdöntőbb befolyása a könnyen ionizálható alkáliszennyezések anyagi minőségének és koncentrációjának van. Alkálisó szennyezések jelenlétében bizonyosnak tekinthető, hogy míg az ívelést bevezető ködfényszerűen világító burokok megjelenésekor az alkálifém ionok keletkezése már megindult, addig a töltőgáz ionizációjának ezen a hőmérsékleten, az ívképződést megelőző szakaszban még nem lehet döntő szerepe. A felfűtő spirál közvetlen környezetében, az ú.n. Langmuir-rétegben az alkálifém ionok pillanatnyi koncentráció értékének az ív kialakulását eldöntő szerepe van. Az alkálifém ionok helyi feldúsulásának mértékét az ionképződés és az ionok rekombinálódása, illetőleg a forró gáztérből való eltávozása közötti dinamikus egyensúly határozza meg, ezért egy adott szennyezési szint mellett kialakuló maximum értéke elsősorban a felfűtés sebességétől függ. A töltőgáz fajtájának és nyomásának, mint az ütközési számot, diffúziót, konvekciót meghatározó tényezőknek szerepe szintén nem elhanyagolható.

- 3) A nagy áramsűrűségű ívmag kialakulása az izzótest legmagasabb hőmérsékletű helyein, a szekunder spirál belsejében, illetőleg menetei között indul meg, majd - mint a kettős filmkockán (5. ábra) jól megfigyelhető - az izzó spirált körülvevő kisülési csatornává alakul. A kisülés magjában a töltőgáz atomjainak lavinaszerű ionizációja indul meg, a töltéshordozók száma hirtelen megsokszorozódik, a hőmérséklet megnövekszik. A kisülési áram a lámpa névleges izzítóáramának 10-15-szörösét is elérheti egynyelcad periódusnál (2,5 ms) rövidebb idő alatt. Ilyen körülmények között a spirál végei már az első áramlökés hatására megolvannak, az izzólámpa tönkremegy.

AZ ÍV KIALAKULÁSÁNAK MEGGÁTLÁSA

A belső ívképződés romboló hatásának elkerülésére a fentiek alapján csak olyan eljárás vagy védőkapcsolás alkalmas, amely a nagy áramerősségű ív kialakulását lehetetlenné teszi. Ez vagy oly módon történhet, hogy az ionlavinaképződésének előfeltételét jelentő könnyen ionizálódó szennyezőatomokat eltávolítja, ill. hatástalanítja, vagy pedig olyan áramköri megoldás segítségével, amely az izzólámpa felizzása közben kialakulóban lévő ívet az első nagy áramlökés kezdeti szakaszában visszafojtja, megszünteti.

- a) az izzólámpa belsejébe igen sokféle forrásból juthatnak alkálifém- vagy sószennyezések: a volfram izzótest anyagába szándékosan bevitt adalékoktól, az alkatrészek felületéről el nem távolított, vagy a gyártási segédanyagokkal bekerült ionvegyületekig. Kísérleteink alapján nyilvánvaló, hogy a könnyen ionizálódó szennyezések tökéletes eltávolítása, illetve távoltartása a káros jelenség teljes kiküszöbölését eredményezné. A rejtett szennyezési források kiküszöbölése és az extrém tisztasági követelmények betartása igen nehéz feladat, hiszen, különösen a koncentrált izzótestű, magas hőmérsékletű és feszültségű izzólámpáknál az ívelést előidéző alkálisó mennyiség század-egred mikrogram körül lehet; ilyen csekély mennyiség kimutatása is csak különleges módszerekkel lehetséges. A technológiai nehézségek ellenére a belső szennyezések mennyiségének csökkentése feltétlenül szükséges, mivel bizonyos szint felett az izzólámpák ívleégési hajlama a gyártásnál alkalmazott ívelésgátló eljárások ellenére hosszabb-rövidebb tárolás után, vagy a fogyasztónál jelentősen megnő.

b) Az előbbi mondatokban össze is foglaltuk véleményünket mindazokról az irányzatokról, amelyek csupán az izzólámpa első felizzításánál (ú.n. előégetésénél) bekövetkező ívelések elkerülését célozzák anélkül, hogy a belső ionszennyezések kiküszöbölésével törődjenek. Ebbe a csoportba sorolható még az a szokásos előégetési eljárás is, amelynél a lámpákat a névleges feszültség 60%-ától 5-10%-os lépcsőkben növelt feszültséggel fokozatosan izzítják fel.

A lassú felfűtésnél a spirálra került, vagy belőle ki-diffundáló szennyezéseknek elegendő ideje van ahhoz, hogy az izzó spirál közeléből a zárt rendszer hidegebb részeire távozzanak anélkül, hogy a forró gázrétegben az ív-keletkezéshez elegendő ionkoncentráció alakulhatna ki. A rendszer hidegebb részein lecsapódott ionszennyezések, amelyeket a nedvesség- és oxigénnyomok megkötésére alkalmazott getteranyagok nem befolyásolnak, a tárolás, ill. a használat folyamán ismét a volframspirálra kerülnek, váratlan ívleégést okozva. Az ionszennyezések visszajutásának mechanizmusa részleteiben még további tisztázásra szorul.

A tömeggyártás során, a fokozatos előégetés ellenére több-kevesebb izzólámpa leívelés következtében megy tönkre. Tájékoztató jellegű, kis darabszámú kísérletet végeztünk annak megállapítása céljából, milyen mennyiségű ionvegyület idéz elő ívleégést a fokozatos előégetés körülményei között. A 220 V/100 W gáztöltésű normál lámpákkal végzett kísérletek azt mutatták, hogy az 5 mikrogram NaCl-szennyezést tartalmazó lámpák a névleges feszültség 90%-ánál, a 10 mikrogram NaCl szennyezéssel készített példányok a névleges feszültség 85%-ánál kivétel nélkül leívelnek. A szándékos szennyezést nem tar-

talmazó pafallel sorozatból a névleges feszültség eléréséig egy darab sem ívelt le. A kálium ionok ívkeltő hatása a nátriumsókénál nagyobb, mivel ionizációs potenciáljuk a nátriuménál kisebb.

- c) Ivleégést gátló anyagok alkalmazásáról már a bevezetésben említést tettünk. E helyen röviden a töltőgázelegy összetételének és nyomásának hatására is ki kell térnünk, mivel korábban pusztán ennek változtatásával kívánták elérni az ívelési hajlam csökkentését. Ismeretes, hogy az izzólámpák töltésére alkalmazott nemesgázok anél jobban csökkentik a spirál párolgását, minél nagyobb atomsúlyúak. Atomsúlyuk növekedtével csökken a hővezetőképességük is, ami ugyancsak előnyös az izzólámpa fényáram-hatásfokának növelése szempontjából.

A nagyobb atomsúlyú nemesgázok hátrányos tulajdonsága, hogy könnyebben ionizálhatók, mint a kisebb atomsúlyú neon vagy argon. A többatomos gázok közül leggyakrabban a nitrogén kerül lámpatöltőgázként alkalmazásra; ennek átütési feszültsége a tiszta argonénak négyszerese. Bár a nitrogén hővezetőképessége nagyobb, belső súrlódása kisebb, mint a szóbanforgó nemesgázoké, - ezért több hőt von el az izzó spiráltól vezetés és konvekció útján - mégis mind tisztán, mind adalékként gyakran alkalmazzák, éppen az ívelési veszély csökkentésére. Tudnunk kell, hogy a töltőgáz összetételének megváltoztatása, vagy nyomásának egy atmoszféra fölé való növelése nem szünteti meg az ívképződés veszélyét, ha a rendszerben az alkáli szennyezési szintet egy kritikus érték alá nem csökkentjük. Az ívelésgátló szilárd anyagok hatásmechanizmusáról egyelőre csak közvetett tapasztalatok állnak rendelkezésünkre. A vízben oldhatatlan savképző oxidok, mint pl. a szilíciumdioxid mérési

adataink alapján mind vákuumban, mind argonban csökkentik a volfram elektronemisszióját, növelik kilépési munkáját. A szilíciumdioxidot ennél a mérésnél felhevítendő segédelektrodáról (készlet-spirálról) párologtattuk a mérődióda volfram katódspiráljára. A kilépési munka megnövelése egymagában nem magyarázná meg azt a többek által [3, 4, 7] észlelt tartós leívelésgátló hatást, amelyet saját kísérleti eredményeink is igazolnak. Igen valószínű, hogy a finom eloszlású, nagy felületű szilíciumdioxidnak a káros szennyezések kémiai megkötésében is szerepe van, esetleg az izzó volfram felületén, illetőleg a forró gáztérben lejátszódó kémiai reakciók révén. Mivel a spirálra felmártott szilíciumdioxid az előégetéskor legnagyobb részben elpárolog és a lámpa belsejének hidegebb pontjain csapódik le, nem tekinthető véglegesen tisztázottnak, milyen folyamatok révén fejti ki tartós ívelésgátló hatását. A legvalószínűbb feltevés, hogy a szilíciumdioxid előégetéskor a spirál felületén lévő alkáliákat megkötve, vegyület alakjában juttatja a ballonfalra, ahol azok az üveg felületével kémiai kötésbe került szilikátok alakjában tartósan leköttve maradnak. Eddig elvégzett vizsgálataink eredménye alapján a SiO_2 ívelést gátló hatását az alkáliszennyezések szintjének növekedése ellensúlyozhatja, vagyis tartós hatás csak kismértékben szennyezett izzólámpák esetén várható.

- d) Leívelésgátló kapcsolások alkalmazása. Az előégetésnél bekövetkező leívelések megakadályozására mind a vizsgálatoknál, mind a termelésben sikerrel alkalmazhatók a különféle elektromos ill. elektronikus leívelésgátló kapcsolások [8]. Nem kívánunk e cikk keretében részletesen foglalkozni sem magukkal a kapcsolásokkal, sem működésük elvi ismertetésével; erről bővebb leírás az

idézett irodalomban és találmányi leírásokban [4, 5] található. Valamennyi ilyen kapcsolásnak közös vonása, hogy a lámpa belsejében a nagy áramerősségű iv kialakulását az átfolyó áram korlátozásával vagy az izzólámpa pillanatnyi rövidrezárásával lehetetlenné teszi. A leívelésgátló kapcsolások szükségtelenné teszik a lassú, fokozatos előégetést, mivel alkalmazásukkal a lámpák még a névleges feszültséget 20-30%-kal meghaladó feszültségre közvetlenül rákapcsolva sem mennek tönkre. A túlfeszültséggel, hirtelen előégetett lámpák az eddigi kísérleti tapasztalataink alapján mind leívelési hajlamuk, mind világítástechnikai jellemzőik szempontjából kedvezően viselkednek. Ennek legvalószínűbb oka, mint már a bevezetőben szoltunk róla, hogy a spirálnak a volfram rekrisztallizációs hőmérséklete fölé történő hirtelen felhevítésénél kedvezőbb kristályszerkezet alakul ki és a fémfelületen lévő könnyen ionizálható szennyezések eltávolítása is tökéletesebb. Kétségtelen, hogy az előégetés bármilyen kedvező körülményei sem ellensúlyozhatják a gyártási anyaghibák, sérülések, továbbá a nagyobb mennyiségben a rendszerbe került könnyen ionizálódó szennyeződések ivkeltő hatását. Az izzólámpa belsejébe került csekély alkáli-ionszennyezés mennyiségi kimutatására csak igen finom laboratóriumi eljárások alkalmasak. Üzemi körülmények között készülő lámpák rendszeres, gyártás közbeni vizsgálatára a kémiai elemzésnél alkalmasabb módszert kellett keresnünk. A vizsgálóeszköz megtervezésénél abból kellett kiindulnunk, hogy minden magas feszültségű gáztöltésű izzólámpában létrehozható iv, ha egy meghatározott, - az ionszennyezés mértékétől függő - leívelési feszültségnél nagyobb feszültségre kapcsoljuk be.

A leívelési feszültségérték meghatározása az izzólámpa tönkretétele nélkül is történhet megfelelő védőkapcsolás segítségével. Ez az érték jellemző a rendszerbe bármilyen úton bejutott tisztátlanságok kémiai összetételére és mennyiségére, tehát alkalmas az anyaghibák vagy technológiai hiányosságok következtében váratlanul megnövekedő ívelési hajlam jelzésére, lehetővé téve annak idejében történő felismerését és elhárítását. A leívelésgátló kapcsolások üzemszerű alkalmazása jelenleg még kísérleti stádiumban van. A kezelés optimális időtartama és feszültség- ill. hőmérséklet-adatai nagy mértékben befolyásolhatják az előégetés hatását. Az azonban bizonyos, hogy semmiképpen nem lehet elvárni az így előégetett lámpáktól, hogy a leívelési hajlamuk az ionszennyezés mennyiségétől függetlenül teljesen megszűnjék. A lezárt rendszerbe került ionszennyezések ugyanis semmiféle kezelés hatására nem távoznak az izzólámpa belsejéből, így - amennyiben hatásos lekötésükről megfelelő getteranyag nem gondoskodik - azok idővel ismét a volframspirálra kerülhetnek és ívelést okozhatnak. A váratlan ívképződés elkerülésének legmegbízhatóbb módja, amint több helyütt már említettük, csak az izzólámpa belsejének ionszennyezésmentessége lehet.

Látható, hogy számos probléma vár még tisztázásra, következtetéseink egy részét pedig egyelőre ajánlatos munkahipotézisként kezelni a további részletkérdések megoldásánál. Reméljük, hogy eddigi eredményeink közreadásával hozzájárulhatunk a jelenségek fizikai okainak jobb megismeréséhez, és a káros jelenség elhárításának elősegítésével a vákuumtechnikai iparág műszaki színvonalának fejlődéséhez is.

Végül e helyen is köszönetünket fejezzük ki mindazoknak, akik munkánk eredményességéhez tevékeny segítségükkel, értékes tanácsaikkal hozzájárultak.

IRODALMI UTALÁSOK

- [1] Clapp R.H.: Illuminating Engineering 1950. II. p. 357.
Termikus emisszió gáztöltésű izzólámpában.
- [2] Minturn R.E. - Datz Sh. - Taylor E.H.: Journal of Applied Physics, Vol. 31. No. 5., p. 876-879 (May 1960).
Thermal emission of alkali ion pulses from clean and oxygenated Tungsten.
- [3] Winter E. (EIVRT) 131.262 sz. magyar szabadalom 1941. II. 28. Eljárás gáztöltésű villamos izzólámpák előállítására.
- [4] Szelényi T.Z. - Szénfy E. 151.111 sz. magyar szabadalom 1962. VII. 24. (MA 1170). Eljárás izzólámpák kezelésére.
- [5] Winter E. - Szigeti Gy. - Szondy J. - Borsányi A.: magyar szabadalom (MA 1923) 1968. XII. 11.
Eljárás és berendezés izzólámpák kezelésére.
- [6] (EIVRT) megjelent 139.886 sz. magyar szabadalom (21f 31-44) 1949. Eljárás gáztöltésű izzólámpák előállítására.
- [7] Pipkin M. (GEC) General Electric Review Vol. 52., No.3., p. 14-17, (March 1949).
A revolutionary development in incandescent lamps.
- [8] Buchanan A.G. (AEI) Transactions on the Illuminating Engineering Society (London) Vol. 29., No. 1., p. 15-17, (1964).
Néhány szempont izzólámpák ivleégéséhez.

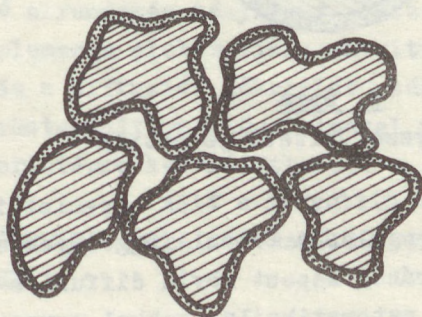
RÖNTGENDIFFRAKCIOS VIZSGÁLATI LEHETŐSÉG DIFFUZIÓS FOLYAMATOK KÖVETÉSÉRE

NAGY Attila

MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet, Budapest

BEVEZETÉS

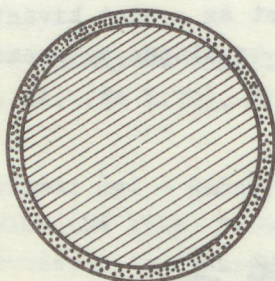
Jelen dolgozat az ELTE TTK Kísérleti Fizikai Tanszékén készült szakdolgozat [1] egyik gondolatának továbbfejlesztése. A szakdolgozat eredeti célkitűzése az aktivált szinterezés vizsgálata volt. Azt az esetet kívántuk vizsgálni, amikor az aktiváló anyag az alapanyag szemcséin vékony burkoló réteget képez.



1. ábra

Az aktivált szinterezés egy lehetséges geometriája.
Az aktiváló anyag az alapanyag szemcséin vékony burkoló hártát képez.

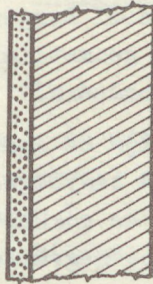
A matematikai egyszerűsítés céljából a szemcséket gömb alaknak tételeztük fel. Feltettük továbbá, hogy a szemcsék egy fcc rácsot töltenek ki. Ekkor bármely két szomszédos szemcse felezősíkja a rendszer tükörsíkja, így ezen a síkon az eredő anyagáramlás nulla lesz. További egyszerűsítésként a felezősíkokkal határolt testet gömbbel helyettesíthetjük: ez a gömb maga a szemcse. Így egy magában álló gömbre kell megoldani a diffúziós problémát.



2. ábra

Az egyszerűsített geometria

Ha feltesszük, hogy a diffúziót a Fick egyenlet írja le, akkor ezen probléma megoldása Bessel függvényekre vezet, ezért a szemcse sugarához képest rövid diffúziós utakra ezt az elrendezést a matematikailag sokkal egyszerűbben kezelhető, sík lapok által határolt rendszerrel helyettesítjük.



3. ábra

Sík elrendezés. Rövid diffúziós utakra egyenértékű a gömbi elrendezéssel

Mivel magas hőmérsékletű kályha nem állt rendelkezésünkre, a diffúziót réz-nikkel próbatesteken vizsgáltuk. A 3. ábrán látható elrendezés tényleges elkészítése (0,1 mm vastag Cu alaplemezzre elektrolizissal vittünk fel 5 μm -es Ni réteget), és a diffúziós hőkezelés után (500 C^o-on 1 óra) készített röntgendiffrakciós felvétel tanulmányozása adta a most ismertetésre kerülő ötletet.

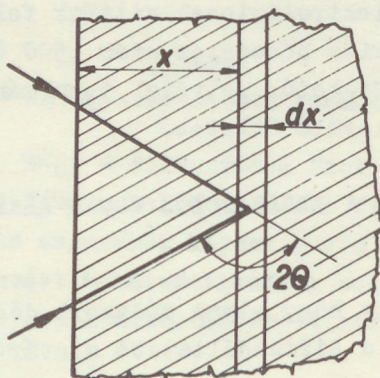
A DIFFUZIÓS PROFIL ÉS A DIFFRAKCIÓS VONAL ALAKJÁNAK ÖSSZEFÜGGÉSE

Célkitűzésünk az volt, hogy olyan módszert dolgozzunk ki, melynek segítségével a diffundáltatott mintáról készült röntgendiffrakciós vonal alakjából következtetni lehet a mintában lévő koncentrációeloszlásra. Erre akkor van remény, ha a diffundáltatott anyag a vizsgált koncentráció-tartományban az alapanyaggal szilárd oldatot képez. Ebben

az esetben a koncentrációkülönbségek rácsparaméter-különbségek formájában jelennek meg. A folyamatosan változó rácsparaméterű mintán keletkező diffrakciós vonal alakját az elhajlás dinamikus elméletéből Burgeat számította ki [2]. Mi a lényegesen egyszerűbb geometriai elméletet alkalmaztuk a vonalprofil meghatározására.

Gondolatmenetünk elhanyagolja az instrumentális vonalszélesedés hatását, ugyanis ez a tényleges vonalból hosszadalmas számítással leválasztható, de sokkal célravezetőbb, ha a kísérleti körülmények gondos megválasztásával az instrumentális vonalszélességet minimálisra csökkentjük.

A fenti elhanyagolás figyelembevételével a vonal alakját a következőképpen lehet meghatározni. Tekintsünk egy, a felszíntől x távolságra lévő olyan dx vastagságu réteget, melyben a koncentráció, így egy adott hkl Miller index-hármashoz tartozó d siktávolság is állandónak vehető.



4. ábra

Az intenzitás meghatározásához.
Magyarázat a szövegben

A fenti rétegről jövő reflexió helye a

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

Bragg egyenletből, az I^{int} integrált intenzitáshoz való hozzájárulása pedig a

$$dJ^{\text{int}} = J_0 e^{-\mu k x} dx \quad (2)$$

egyenletből határozható meg. Az utóbbiban μ az átlagos lineáris abszorpciós koefficiens, k pedig egy geometriától függő konstans jelent, míg I_0 a felületi rétegről reflektálódott röntgensugár intenzitása.

A diffraktométeres felvételen az intenzitás a θ elhajlási szög függvényében változik. A (Bragg egyenletet felhasználva (2) egyenletet átírhatjuk a θ differenciális kifejezésére:

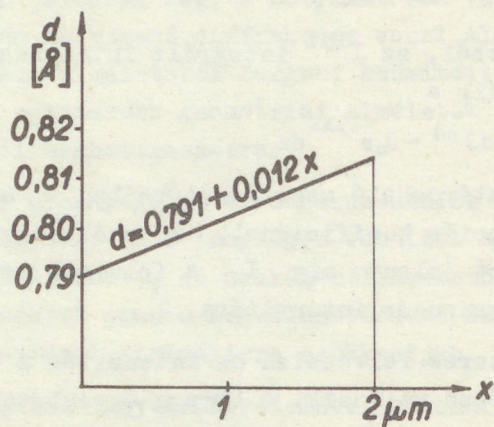
$$dJ^{\text{int}} = J_0 e^{-\mu k x} \frac{1}{\frac{\partial d}{\partial x}} \cdot \frac{\lambda}{2 \sin^2 \theta} \cos \theta d\theta \quad (3)$$

(A negatív előjel onnan ered, hogy $\frac{\partial d}{\partial x}$ és $d\theta$ mindig ellenkező előjelű.)

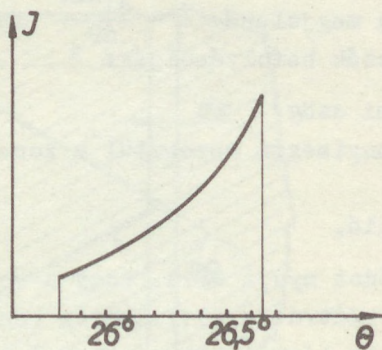
A diffraktogramon megjelenő $I = \frac{dI^{\text{int}}}{d\theta}$ intenzitást tehát a következő tényezők befolyásolják:

- a.) az elhajlási szög,
- b.) a $\frac{\partial d}{\partial x}$ mennyiségen keresztül a koncentrációgradiens,
- c.) az abszorpció.

A (3) egyenlet módot nyújt arra, hogy a vonalprofilt meghatározzuk. Megfordítva: a diffrakciós vonal alakjából a rácsparaméter (azaz lényegében az ötvöző koncentrációja), mint a felszíntől mért távolság függvénye meghatározható. Ez a számítás akkor végezhető el könnyen, ha a b.) és c.) tényezők közül az egyik elhanyagolható.



5/a ábra



5/b ábra

A rácscsík távolságának változása és az elméleti vonalák abban az esetben, ha az abszorpciós effektus dominál.

Példaként bemutatunk néhány elméletileg kiszámított vonalprofil. Az 5. ábrán egy olyan helyzet látható, amikor $\frac{\partial d}{\partial x} = \text{const}$, azaz az intenzitást a szögtényezőkön kívül csak az abszorpció befolyásolja. Az 5/a ábra a felszíntől mért x távolság függvényében mutatja a rácssíkok d távolságát, míg az 5/b ábrán a kialakult vonalprofil látható. A számításnál $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ és $\mu = 2000 \text{ cm}^{-1}$ értékeket használtuk fel. Feltettük, hogy a reflektáló síksereg párhuzamos a minta felszínével - az általános diffraktométeres technikával ezek a reflexiók vehetők fel egyszerűen -, így a k geometriai konstans értéke: $k = \frac{2}{\sin \theta}$.

A másik példában feltesszük, hogy az abszorpciós jelenség elhanyagolható. Ez több esetben is bekövetkezhet:

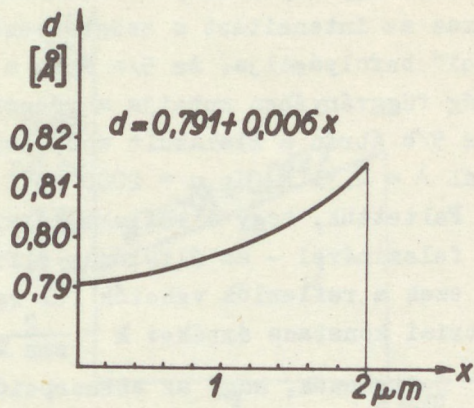
- a.) a használt sugárzásra kicsiny az abszorpciós koefficiens
- b.) a diffúzió nagyon vékony rétegre terjedt ki
- c.) a változó koncentrációju tartomány a minta belsejében foglal helyet. Ekkor az abszorpciós gyengítés a vizsgált rétegben konstansnak vehető.

Az intenzitás változásai ebben az esetben az

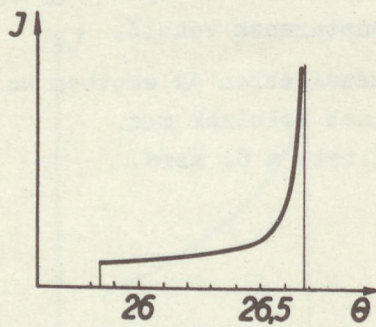
$$\frac{1}{\frac{\partial d}{\partial x}}$$

mennyiség változásainak felelnek meg.

Ezt az esetet szemlélteti a 6. ábra.



6/a ábra

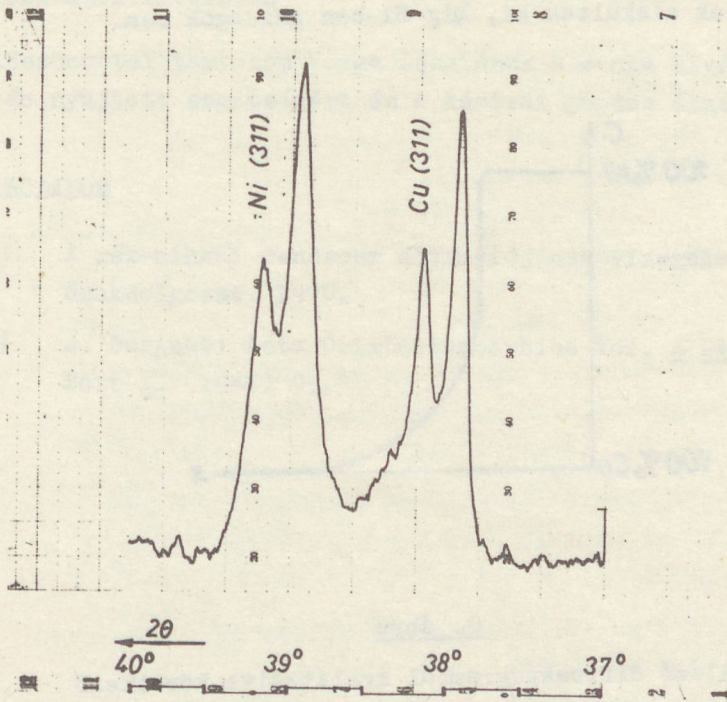


6/b ábra

A rácscikok távolságának változása és az elméleti vonalalak abban az esetben, ha az abszorpció elhanyagolható.

ELŐZETES MÉRÉSI EREDMÉNYEK

A fent ismertetett eljárást W és Mo egykristályokban végbemenő diffúzió vizsgálatára kívánjuk alkalmazni. A meglévő Cu-Ni mintán előzetes mérést végeztünk. Mo $K\alpha$ sugárzást használva felvettük a minta (311)-es reflexióját. Az eredményt a 7. ábra mutatja.

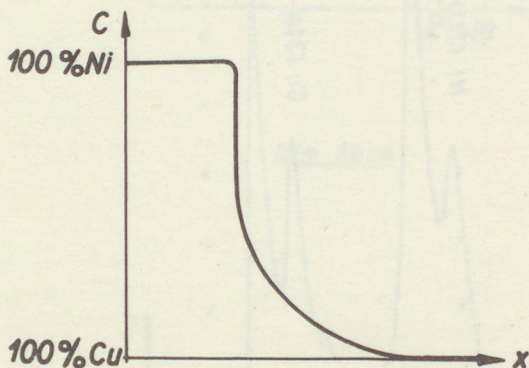


7. ábra

A diffundáltatott mintáról készült diffraktogram

A széles vonal miatt a felvétel kvantitatíve nem értékelhető ki kielégítő pontossággal. Megállapítható, hogy a felszín közelében lényegében tiszta Ni maradt. A tiszta réz vonala is megfigyelhető a felvételen. A két vonal között az intenzitás nem csökken le az alapszintre: ez folytonosan változó rácsparaméterű rétegre utal.

A vonalalak a Cu reflexió felé kevésbé meredek, mint a Ni felé. Ez azt jelenti, hogy a diffúzió során rézben gazdag ötvözetek alakultak ki, míg Ni-ben gazdagok nem.



8. ábra

Az előző diffraktogramból kvalitatíve következő koncentrációeloszlás

A koncentrációeloszlást kvantitatíve a 8. ábra szemlélteti. Az előzetes mérés kvalitatív eredménye reményt nyújt arra, hogy a sokkal élesebb reflexiókat adó egykristályok diffúziója kvantitatíve is vizsgálható lesz.

ÖSSZEFOGLALÁS

A diffúziós profil a diffrakciós vonal alakjából a legegyszerűbb, geometriai elmélet alapján elvileg meghatározható. A vonal alakját az abszorpció és a koncentrációgradiens befolyásolja. Az előzetes mérések kvalitatív eredményt adnak.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom Varga Lászlónak a munka elvégzése során nyújtott segítségért és a kézirat gondos átnézéséért.

IRODALOM

- [1] A réz-nikkel rendszer diffúziójának vizsgálata. Szakdolgozat, 1970.
- [2] J. Burgeat: Acta Crystallographica Vol. A 24, Part 1. (1968) 99.

MEGJELENT KIADVÁNYOK

- O = Eredeti közlemények.
- O - 1 Velocity and current determination for steadily travelling domains in semiconductors.
I. Recombination instability (1967)
II. Watkins-Gunn effect (1968)
Irta: dr. Pataki György
- O - 2 Új eredmények a volfrámkutatásban (1969)
(Cikkgyűjtemény)
- O - 3 Néhány probléma a félvezető kutatásban
Írták: Bodó Zalán
Schanda J.-Sass G.
Pődör B.-Zsindely S.-Papp E.
Urhegyiné Vanyek M.
- R = Összefoglaló tanulmányok
- R - 1 Szilárd testek rácshibáinak láthatóvátétele röntgen-topográfiai módszerekkel (1968)
Irta: dr. Szántó István
- R - 2 Epitaxiálisan növesztett félvezető rétegek fizikai paramétereinek mérése (1968)
Irta: Gutai László
- R - 3 Kristályhibák keletkezése epitaxiális félvezető rétegekben (1968)
Irta: dr. Székely Tamásné

- o o o -

A magyar elektroncsőipar szolgálatában.

Winter Ernő munkássága 1897-1967. (70. születésnapjának tiszteletére)

A magyar izzólámpaipar szolgálatában.

Millner Tivadar munkássága 1899-1969. (70. születésnapjának tiszteletére)

PAPERS IN THESE SERIES

O = Original Publications

- O - 1 Velocity and current determination for steadily travelling domains in semiconductors
I. Recombination instability (1967)
II. Watkins-Gunn effect (1968)
- O - 2 New results in tungsten research (1969)
(Collective work)
- O - 3 Some problems in semiconductor research
Papers presented by: Z. Bodó
J. Schanda - G. Sass
B-Pöör - S.Zsindely - E. Papp
U.M.Vanyek

R = Review Articles

- R - 1 X-ray topography of lattice defects in solids (1968)
By Dr. I.Szántó
- R - 2 Measurement of the physical parameters of epitaxially grown semiconductor layers (1968)
By L. Gutai
- R - 3 Formation of lattice defects in epitaxial semiconductor layers (1968)
By Clara Székely

- o o o -

Selected articles of the oeuvre of Professor E.Winter (1967) (In honour of his 70th birthday)

Selected articles of the oeuvre of Professor T.Millner (1969)(In honour of his 70th birthday)



