

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
MŰSZAKI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK



KÖZLEMÉNYEI

O—17

KÖZLEMÉNYEI

O—17

(7. volfrám - kiadvány)

ÚJ EREDMÉNYEK A MAGYAR VOLFRÁMKUTATÁSBAN

Kézirat gyanánt

MTA
KIK



Budapest, 1974.

Korábbi volfrám kiadványok:

1. MTA MFI Közlemények O-2 (1969)
2. MTA MFI Közlemények O-4 (1971)
3. MTA MFI Közlemények O-7 (1972)
4. MTA MFI Közlemények O-8 (1973)
5. MTA MFI Közlemények O-11 (1974)
6. MTA MFI Közlemények O-15 (1974)

493575

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

A Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai Kutató Intézete
1325 Budapest Ujpest, Pf. 76.

Research Institute for Technical Physics
of the Hungarian Academy of Sciences

Felelős kiadó: Nagy Elemér akadémikus, igazgató
A kötet szerkesztője: dr. Gergely György

768174 MTA KESZ Sokszorosító. F.v.: Szabó Gyula

M. TUD. AKADÉMIA KÖNYVTÁRA
Könyvtár 579 /19 77 sz.

TARTALOMJEGYZÉK

GESZTI Tamás, IGNÁCZ Péter:

Lassu kémiai reakció hatására kialakuló nem-egyensúlyi
összetétel fémhalogén ivkisülők lámpákban 7

HEGEDŰS J. András:

Válasz Kaposi Olivér és Riedel Miklós megjegyzéseire ... 19

VARGA László:

Diszlokációmechanizmusok wolframhuzalok szakítása során 33

NAGY T. Attila:

A csuszás geometriája bcc szerkezetű fémekben (elmélet és
néhány, a volfrámra vonatkozó megfigyelés) 55

GERGELY György:

A volfrám LEED és elektronspektroszkópiai vizsgálatai III. 71

HORACSEK Ottó, HORACSEK Ottóné:

Kálium-buborékok mozgása és növekedése izzó volfrám-
huzalokban 123

BARNA Péter, ANTAL Andrásné, GESZTI Tamásné, BARNA Árpád,
HEGEDŰS J. András:

A hidrogénes WO_3 -redukció szilárdfázisainak elektronmikro-
roszkópos vizsgálata 139

CONTENTS

T. GESZTI, P. IGNÁCZ: Non-equilibrium composition developed by slow chemical reaction in metal halide arc-discharge lamps	7
J.A. HEGEDÜS: Reply to the remarks of O.Kaposi and M.Riedel	19
L.VARGA: Dislocation processes in tensile tests of tungsten wires	33
A.T.NAGY: Geometry of slip in bcc metals (theory and some remarks concerning tungsten)	55
G.GERGELY: LEED and electron spectroscopy of tungsten. Part III.	71
O.HORACSEK, K.HORACSEK: The motion and growth of potassium bubbles in incandescent tungsten filaments.	123
P.BARNA, A.ANTAL, O.GESZTI, Á.BARNA, J.A.HEGEDÜS: Electronmicroscopic study of solid phases developed during reduction of WO_3 by hydrogen	139

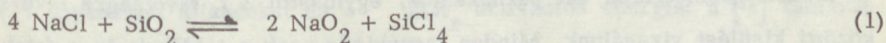
LASSU KÉMIAI REAKCIÓ HATÁSÁRA KIALAKULÓ
NEM-EGYENSULYI ÖSSZETÉTEL
FÉMHALOGÉN IVKISÜLŐ
LÁMPÁKBAN

GESZTI Tamás, IGNÁCZ Péter

1. Bevezetés

A fémhalogén ivkisülő lámpák működésének alapfolyamata során az ivszínező fém-atomok és a velük együtt a lámpába juttatott halogénatomok a hideg fal közelében halogeniddé egyesülnek, az iv magjában viszont a halogénid szabad atomokká disszociál. Az asszociáció-disszociáció reakciók elég gyorsak, ezért a folyamatok kvantitatív tárgyalásánál legtöbbször a lokális kémiai egyensúly (LKE) feltevését alkalmazzák. Eszerint a lámpa minden pontján az asszociáció foka megfelel a tömeghatás törvényének. Ez biztosítja a fém és a halogén szinte tökéletes asszociációját a fal közelében, ami nagyon fontos, mert a szabad fém- vagy halogéngőz megtámadná a falat.

A jelen cikkben azt vizsgáljuk meg, hogy milyen következményekkel járhat, ha egy összetettebb reakciórendszeren belül egy reakció túl lassu és ezért nem teljesül rá az LKE feltevése. A konkrét példa, amit végigszámolunk, a következő előzmények alapján jön létre. Waymouth [1] könyvében beszámol arról, hogy egyes lámpák elektródáit hosszabb használat után vastag szilíciumréteg feddi be, amely nyilván végzetes hatással van a lámpák működésére. A szilícium - NaCl töltésű fémhalogén lámpából kiindulva - a kvarcüveg burából a



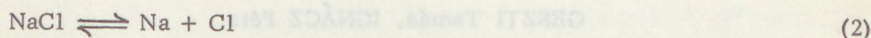
reakcióval kerülhetett a gáztérbe, miközben a NaO_2 valószínűleg beoldódott a kvarcüvegbe.

Ezen a ponton kezdődik a vizsgálatunk. Rendszerünkben az eredeti $[\text{Na}] = [\text{Cl}]$ összetételhez képest klórfölösleg jött létre. Az a klórmennyiség, amely-

nek megkötésére nincs elég nátrium, (1) szerint SiCl_4 alakjában kerül a rendszerbe, azonban a SiCl_4 lassan elbomlik és valamennyi szabad klór jelenik meg a rendszerben. Ezzel a folyamattal (és nem a szilíciumnak a gáztéren át való transzportjával) foglalkozik a jelen dolgozat.

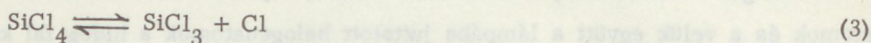
Modellünkben tehát két párhuzamos reakció játszódik le:

1/ a lámpaműködés főreakciója



amely gyors, különben nem működne a lámpa: erre a reakcióra igaz az LKE feltevése;

2/ a mellékreakció:



amelyet a diffúziós-konvekciós anyagtranszporthoz képest nagyon lassúnak feltételezünk. Erre a feltételezésre konkrét reakciókinetikai alátámasztást nem találtunk, de tudva, hogy különböző gázreakciónál a reakciósebesség egymástól több mint 10 nagyságrenddel különbözhet [2], a feltevés nem ésszerűtlen.

Mindenesetre a (2) gyors és a (3) lassu reakció alkotja azt a modellt, amin megvizsgáljuk a várható hatásokat. Röviden előlegezve az eredményt: a (3) reakció lassúsága miatt a falnál is megjelenik kémiaiilag aktív, szabad klór, pedig ha (3)-ra is teljesülne az LKE, akkor a falnál (NaCl mellett) csak disszociálatlan SiCl_4 lehetne.

2. A modellszámolás egyenletei

Rendszerünkben ötféle aktív gázkomponens van: Na , Cl , NaCl , SiCl_3 és SiCl_4 .

A modell geometriája: két párhuzamos, egymástól $2L$ távolságra levő sík fal közötti kisülést vizsgálunk. Minden mennyiség csak a t időnek és a falak síkjára merőleges x koordinátának függvénye. A két fal között parabolikus, időben állandó,

$$T(x) = 5000 - \frac{x^2}{L^2} 4000 \quad (4)$$

hőmérsékletprofilot veszünk fel (a T-értékeket K-ban adjuk meg).

Ha egyetlen közös D diffúziós állandót feltételezünk, D helyfüggését a p_i parciális nyomásokéhoz képest elhanyagoljuk és csak diffúziós transzportot veszünk figyelembe, akkor az i-edik komponens anyagmérlege

$$\frac{\partial}{\partial t} p_i - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p_i = \Psi_i \quad (5)$$

ahol

$$\Psi_{\text{Na}} = -\Psi_{\text{NaCl}} = W_1(T) \left[p_{\text{NaCl}} - K_1(T) p_{\text{Na}} p_{\text{Cl}} \right], \quad (6)$$

$$\Psi_{\text{SiCl}_3} = -\Psi_{\text{SiCl}_4} = W_2(T) \left[p_{\text{SiCl}_4} - K_2(T) p_{\text{SiCl}_3} p_{\text{Cl}} \right], \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{Cl}} = & W_1(T) \left[p_{\text{NaCl}} - K_1(T) p_{\text{Na}} p_{\text{Cl}} \right] + \\ & + W_2(T) \left[p_{\text{SiCl}_4} - K_2(T) p_{\text{SiCl}_3} p_{\text{Cl}} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

a megfelelő komponensek produkciói a kémiai reakcióban, amelyek sebességi állandói $W_1(T)$ és $W_2(T)$, egyensúlyi állandói pedig $K_1(T)$ és $K_2(T)$. A reakciósebességeket $W_{r0} \cdot W_{rT}$ alakban vesszük fel, ahol

$$W_{rT} = \frac{T}{T_0} e^{-\frac{\Delta E_r}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (r = 1, 2) \quad (9)$$

és a T_0 referenciahőmérsékletet az $x=0$ -beli 5000 °K-nak választjuk. A $K_1(T)$ és $K_2(T)$ egyensúlyi állandókat és a ΔE_r aktivációs energiát a [3] táblázatból számítottuk.

A reakciókban teljesül az anyagmegmaradás törvénye, ezért ha bevezetjük a három atomfajta

$$\Pi_{\text{Na}} = p_{\text{Na}} + p_{\text{NaCl}}, \quad (10)$$

$$\pi_{\text{Cl}} = p_{\text{Cl}} + p_{\text{NaCl}} + 3 p_{\text{SiCl}_3} + 4 p_{\text{SiCl}_4}, \quad (11)$$

$$\pi_{\text{Si}} = p_{\text{SiCl}_3} + p_{\text{SiCl}_4} \quad (12)$$

össznyomásait, az (5) egyenletek megfelelő kombinációból a Ψ_i produktiók kiesnek:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \pi_{\text{Na}} = \left(\frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \pi_{\text{Cl}} = \left(\frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \pi_{\text{Si}} = 0. \quad (13)$$

Ezekhez az egyenletekhez határfeltételként kikötjük, hogy a falon egyik atomfajta sem lép se be, se ki (tehát az (1) reakció további előrehaladásától eltekinthetünk). Ekkor a (13) által leírt folyamatok csak az atomfajták eloszlásának térbeni homogenizálódását tartalmazzák. Tekintsük a vizsgálandó lassu folyamatot olyan kezdeti idő eltelte után, amikorra ez a viszonylag gyors homogenizálódás lezajlott, tehát már π_{Na} , π_{Cl} és π_{Si} térben és időben konstans értékeket vettek fel [4]. A numerikus számolásban ezeket $\bar{n}_{\text{Na}} = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\bar{n}_{\text{Cl}} = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\bar{n}_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ átlagos atomsűrűségnek megfelelő értékeknek vettük. Ez a három szám nem volt egymástól függetlenül választható: az (1) reakcióban a kezdeti $\pi_{\text{Na}}^0 = \pi_{\text{Cl}}^0$ állapotból kiindulva négy nátriumatom elvesztéséért cserébe egy szilíciumatomot kapott a gáztér, vagyis

$$\pi_{\text{Si}} = \frac{\pi_{\text{Cl}} - \pi_{\text{Na}}}{4} \quad (14)$$

és az általunk megadott \bar{n} számok hasonló összefüggésnek tesznek eleget.

3. A gyors reakció

A (10), (11) és (12) definíciókból a (14) összefüggéssel könnyen levezethető, hogy

$$p_{\text{Cl}} + p_{\text{NaCl}} = \pi_{\text{Na}} + p_{\text{SiCl}_3}. \quad (15)$$

Ebből a (10) definícióval és a gyors reakcióra feltételezett

$$p_{\text{NaCl}} = K_1(T) p_{\text{Na}} p_{\text{Cl}} \quad (16)$$

LKE - (tömeghatás -) összefüggéssel kiküszöbölhetjük a p_{Na} és p_{NaCl} ismeretleneket és p_{Cl} -re másodfokú egyenletet kapunk, amelynek megoldása

$$p_{\text{Cl}} = \frac{1}{2} \left[p_{\text{SiCl}_3} - \frac{1}{K_1} + \sqrt{\left(p_{\text{SiCl}_3} - \frac{1}{K_1} \right)^2 + \frac{4}{K_1} (\pi_{\text{Na}} + p_{\text{SiCl}_3})} \right]. \quad (17)$$

Vegyük észre, hogy a hideg fal hőmérsékletén, ahol $1/K_1$ elhanyagolhatóan kicsi, (17) megoldása a

$$p_{\text{Cl}} (\pm L) = p_{\text{SiCl}_3} (\pm L) \quad (18)$$

összefüggésre egyszerűsödik, aminek a jelentése nyilvánvaló: ha az (1) reakció során a rendszerbe bejutott SiCl_4 elbomlik, ebből azonos mennyiségű SiCl_3 és Cl szabadul fel. Az azonban – mint ahogy ezt látni fogjuk – már kizárólag a lassu reakció következménye, hogy a szabad Cl és SiCl_3 nemcsak a magasabb hőmérsékleteken helyezkedik el, hanem a diffúzió egyenletesen szétteríti, ez így a falnál is jelen van, ahol az LKE szerint nem lehetne. A klórt a falnál csak a gyorsan reagáló nátrium köthetné meg, az azonban NaO_2 alakjában a falban marad.

4. A lassu reakció tárgyalása

Vezessük be a gyors reakciókban résztvevő klór mennyiségére a

$$\pi_e = p_{\text{Cl}} + p_{\text{NaCl}} \quad (19)$$

jelölést. (5), (6) és (8) felhasználásával

$$\frac{\partial \pi_e}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \pi_e}{\partial x^2} = W_2(T) \left[p_{\text{SiCl}_4} - K_2(T) p_{\text{SiCl}_3} p_{\text{Cl}} \right] =$$

$$= W_2(T) \left[(\pi_{\text{Cl}} - \pi_e - 3 \pi_{\text{Si}}) - K_2(T) (4 \pi_{\text{Si}} - \pi_{\text{Cl}} + \pi_e) p_{\text{Cl}} \right], \quad (20)$$

ahol a második lépésben felhasználtuk a (11), (12) és (19) definíciókat.

Integráljuk a (20) egyenletet $-L$ -től $+L$ -ig. Feltéve, hogy egyetlen komponens sem lép ki a falon, $\pm L$ -ben $\partial \pi_e / \partial x = 0$, így az integrálból a D -t tartalmazó tag kiesik:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-L}^L \pi_e dx = \int_{-L}^L W_2(T) \left[(\pi_{\text{Cl}} - \pi_e - 3 \pi_{\text{Si}}) - \right.$$

$$\left. - K_2(T) (4 \pi_{\text{Si}} - \pi_{\text{Cl}} + \pi_e) p_{\text{Cl}} \right] dx. \quad (21)$$

Most vegyük figyelembe a lassu reakció konkrét tulajdonságait. (15)-ből és (19)-ből:

$$\pi_e = \pi_{\text{Na}} + p_{\text{SiCl}_3}. \quad (22)$$

π_{Na} térben és időben konstans. A SiCl_3 csak a lassu reakcióban vesz részt, ezért a diffúzióknak mindig van ideje őt egyenletesen szétteríteni. Így p_{SiCl_3} térben konstans, bár időben egyre nő a SiCl_4 bomlásának előrehaladásával.³ Akkor pedig (22) miatt π_e -re is ugyanez igaz: x -től nem függ, csak t -vel nő. Ezt felhasználva (21)-ből egyetlen egyenletet kapunk a $\pi_e(t)$ ismeretlenre:

$$\frac{\partial}{\partial t} \pi_e(t) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} W_2(T) \left[(\pi_{\text{Cl}} - 3 \pi_{\text{Si}} - \pi_e(t)) - \right.$$

$$\left. - K_2(T) (4 \pi_{\text{Si}} - \pi_{\text{Cl}} + \pi_e(t)) p_{\text{Cl}} \right] dx, \quad (23)$$

ahol $T(x)$ -et (4) adja meg, p_{Cl} -et pedig (17), a már használt

$$p_{SiCl_3} = 4\pi_{Si} - \pi_{Cl} + \pi_e(t) \quad (24)$$

összefüggés behelyettesítésével.

Ha még a numerikus számítás céljaira bevezetjük az

$$X = \frac{x}{L} \quad (25)$$

$$I = t \cdot W_{20} \quad (26)$$

dimenzió nélküli változókat, akkor a $\pi_e(I)$ ismeretlen függvényre a következő egyenletet kell megoldanunk:

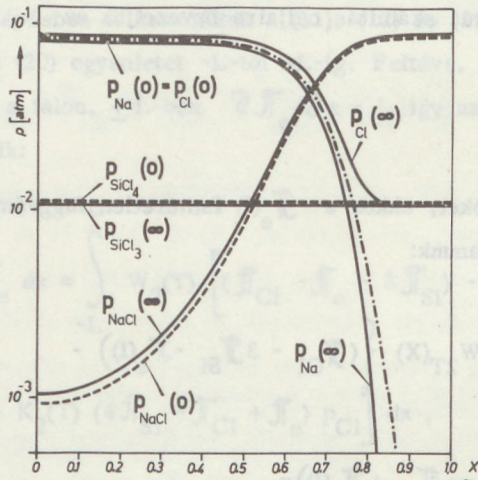
$$\begin{aligned} \frac{d}{dI} \pi_e(I) = & \int_0^L W_{2T(X)} \left\{ (\pi_{Cl} - 3\pi_{Si} - \pi_e(I)) - \right. \\ & - K_2(T) (4\pi_{Si} - \pi_{Cl} + \pi_e(I)) x \\ & x \frac{1}{2} \left[4\pi_{Si} - \pi_{Cl} + \pi_e(I) - \frac{1}{K_1(T)} + \right. \\ & + \sqrt{\left(4\pi_{Si} - \pi_{Cl} + \pi_e(I) - \frac{1}{K_1(T)} \right)^2 + \frac{4}{K_1(T)} x} \\ & \left. \left. x \left(\pi_{Na} + 4\pi_{Si} - \pi_{Cl} + \pi_e(I) \right) \right] \right\} dx \quad (27) \end{aligned}$$

Ezt az egyenletet számítógéppel megoldottuk, a kapott $\pi_e(I)$ függvényekből pedig kiszámítottuk az egyes komponensek parciális nyomásait I és X függvényében.

Az eredményeket az 1. és 2. ábrák mutatják. A 2. pontban már szerepeltek a számításnál felhasznált adatok: $\bar{n}_{Na} = 4 \cdot 10^{17}$, $\bar{n}_{Cl} = 6 \cdot 10^{17}$, $\bar{n}_{Si} = 5 \cdot 10^{16} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$, a tengely hőmérséklet $5000 \text{ }^\circ\text{K}$, a fal hőmérséklet $1000 \text{ }^\circ\text{K}$.

Az 1. ábrán a parciális nyomások kezdeti, $p_i (I=0)$ eloszlásai és az ezekből kialakuló stationer $p_i (I=\infty)$ parciális nyomások vannak ábrázolva, a hely X függvényében.

Az 1. ábrán látható, hogy noha a kezdeti állapotban a falnál ($X=1$) egyáltalán nem volt klór, a végállapotban a SiCl_4 bomlásából származó klór a diffúzió által egyenletesen szétterítve a falnál jelentős $1.05 \cdot 10^{-2}$ atm nyomásúvá növekszik.



1. ábra

A 2. ábra a SiCl_4 bomlásának, valamint a disszociált klór a falhoz közeli felgyűlésének időbeli lefolyását szemlélteti. A számított görbékhez a következő egyszerű függvényeket lehet jól illeszteni. A SiCl_4 nyomás időbeli csökkenését leíró függvény:

$$p_{\text{SiCl}_4}(I) = p_{\text{SiCl}_4}(I=\infty) + p_{\text{Cl}_2}(I=\infty, X=1) \cdot e^{-\alpha I} \quad (28)$$

A klór nyomás fal közeli növekedését leíró függvény:

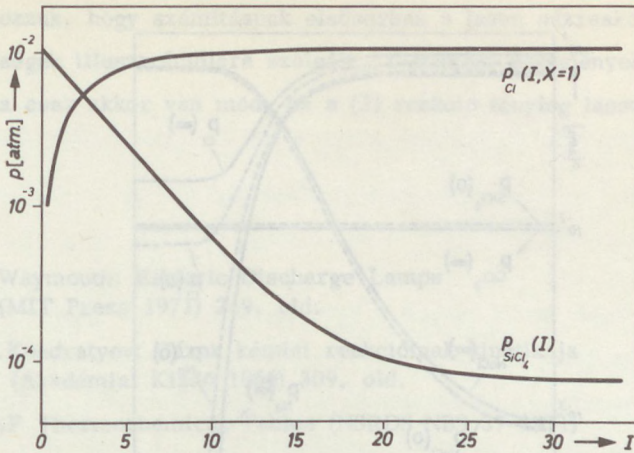
$$p_{\text{Cl}_2}(I, X=1) = p_{\text{Cl}_2}(I=\infty, X=1) \left[1 - e^{-\alpha I} \right], \quad (29)$$

ahol

$$p_{\text{SiCl}_4}(I=\infty) = 7.29 \cdot 10^{-5} \text{ atm},$$

$$p_{\text{Cl}_2}(I=\infty, X=1) = 1.05 \cdot 10^{-2} \text{ atm és}$$

$$\alpha = 0.297.$$



2. ábra

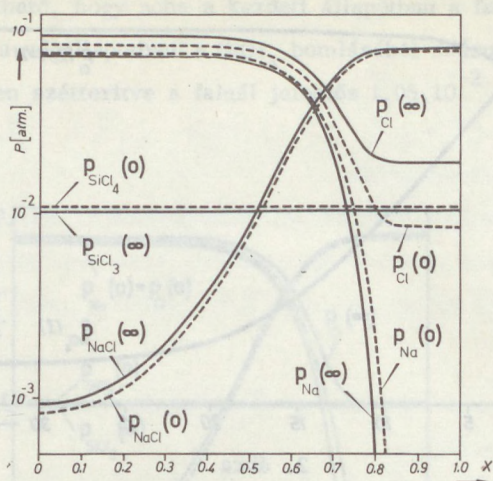
5. Halogén felesleggel töltött lámpa

Az előzőekben megmutattuk, hogy az eredetileg a NaCl stöchiometriájának megfelelően töltött lámpánál is működés közben a falnál halogén fölösleg keletkezik, ha a SiCl_4 bomlása lassu. Mivel sok lámpát eleve halogén fölösleggel töltenek, hogy megelőzzék az alkáli fém veszteséget, ezért a számításainkat halogén felesleggel töltött lámpára is elvégeztük, ekkor a (14) összefüggés a következőképpen módosul:

$$\pi_{S_i} = (\pi_{\text{Cl}} - \pi_{\text{Na}} - \Delta_{\text{Cl}}^0) / 4 \quad (30)$$

ahol $\Delta_{\text{Cl}}^0 = \pi_{\text{Cl}}^0 - \pi_{\text{Na}}^0$, az eredeti töltésből számított teljes nyomás különbség.

A halogén felesleggel töltött lámpára vonatkozó számításainkban a következő átlagos atomszám sűrűségeket használtuk: $\bar{n}_{\text{Na}} = 3.6 \cdot 10^{17}$, $\bar{n}_{\text{Cl}} = 6 \cdot 10^{17}$, $\bar{n}_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{16} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$. Ezek az adatok $\Delta_{\text{Cl}}^0 = 8.44 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$. klór feleslegnek felelnek meg. π_{Cl}^0 -hoz viszonyítva ez 6.7%. A többi adatok megegyeznek az előzőekben használt adatokkal.



3. ábra

A halogén felesleges lámpára vonatkozó számítások végeredménye a 3. ábrán látható. Kitűnik, hogy az eredetileg a falnál található halogén felesleg a SiCl_4 lassu bomlása esetén még tovább növekszik, ami azt jelenti, hogy ebben az esetben is a fal maródása önmagát gyorsító folyamat lehet.

6. Diszkusszió

Modellünkben kvantitatív tárgyalását adtuk egy olyan rendszernek, amelyben SiCl_4 lassu bomlása miatt Na által le nem kötött, szabad klór juthat a fémhalogén ivkisülő lámpába. A bomlás lassúsága miatt ez a klór egyenletesen oszlik el a térfogatban, így a falhoz is jut belőle, ahol gyors reakció esetén csak SiCl_4 lenne található. Az ilyen klór megtámadhatja a kvarcfalat.

Ehhez hasonló reakciók más rendszerekben is elképzelhetők. Az adott konkrét esetben arra hívjuk fel a figyelmet, hogy a bevezetőben említett szilíciumtranszport indikálja SiCl_4 -nek a jelenlétét a gáztérben, amelynek lassu bomlása egy a szilíciumtranszporttól független másik folyamathoz: a kvarcfalnak klórral való marásához vezethet.

Hangsúlyozzuk, hogy számításunk elsősorban a lassu gázreakciók esetén várható jelenségek illusztrációjára szolgált. A konkrét eredmények közvetlen alkalmazására csak akkor van mód, ha a (3) reakció tényleg lassu.

Irodalom:

- 1 J.F.Waymouth: Electric Discharge Lamps
(MIT Press 1971) 249. old.
- 2 V.N.Kondratyev: Gázok kémiai reakcióinak kinetikája
(Akadémiai Kiadó 1966) 309. old.
- 3 JANAF Thermochemical Tables (NSRDS-NBS 37 1971)
- 4 T.Geszti: Acta Techn. Hung. 78, 463 p. 1974.

VÁLASZ KAPOSI OLIVÉR ÉS RIEDEL MIKLOS MEGJEGYZÉSEIRE

HEGEDŰS J. András

Bevezetéképpen meg kell említenem, hogy a Kaposi-Riedel által kritizált észrevételeket és válaszokat nem 1974-ben irtam, amint az megjegyzéseik bevezető bekezdéséből [1] és első irodalmi hivatkozásukból [2] értelemszerűen következik, hanem 1971-ben [3]. Észrevételeim tehát csak a velük együtt idézett munkákra [4-10] vonatkoznak, Kaposi és munkatársai később megjelent [11-13] ill. a szóbanforgó válaszukig [1] sehol sem említett [14,15] közleményeire nem, és jórészt már válaszolok, Kaposi és munkatársai korábbi dolgozatainkkal [16-18] kapcsolatos megjegyzéseire.

Mostani első megjegyzésük [1, 203.old., 2.bek.] elkerüli a konkrét választ azzal, hogy kérdésfeltevésünk helytelen, és hogy méréseik megfelelő reprodukálhatóságának igazolása két olyan jelentésükben [14,15] található meg, melyek a nyilvánosság számára gyakorlatilag hozzáférhetetlenek. Ezért kénytelen vagyok megismételni az eredeti kérdést [2,3] és jobban megmagyarázni indoklását: "Érdekes az az eredményük, hogy az adalékmentes alapanyagból készült W-huzal durván kétszer erősebb K-emissziót mutat [4/10., 9/3., 10/3., 11/9., 12/11. vagy 14/9. ábra], mint a K-adalékot tartalmazó alapanyagokból készült huzal [4/8., 9/4., 10/4., 11/7., 12/9. vagy 14/6. és 4/9., 9/5., 10/5., 11/8., 12/10. vagy 14/7. ábra], az emittált Na^+ mennyisége pedig mind a három vizsgált szálféleségnél nagyjából azonos volt, holott csak két minta készült Na-adalékot tartalmazó alapanyagból. Ez önként felveti a kérdést, mennyire reprodukálhatóak Kaposi és munkatársainak I-K⁰/idő görbéi ugyanabból a huzalból egymás mellől kivágott mintákkal? Hiszen ismert, hogy a huzott W-fonalak durva- és finom-szerkezete (hibahelykoncentrációja) változik a fonal mentén [pl. 19] és ezért messzebbmenő következtetések levonására csak akkor alkalmasak az ilyen görbék, ha lebizonyosodott, hogy egy huzalon belül korántsem olyan nagymértvű a szórás, mint a különböző technológiával készült huzalok között." A

mennyiségi összefüggés kérdését tehát maguk a szerzők vetették fel, ellentmondó mérési adatok közlésével.

Mi ugyanis annakidején [16-18] természetesen azonos kísérleti feltételek mellett mérve vontunk le közelítő mennyiségi összefüggéseket az ionáramra vonatkozóan és így nem gondolhattam arra, hogy Kaposi és munkatársai, miközben két konstansan tartott kísérleti paramétert – a minta átmérőjét és a felfűtési időt – többször megemlítenek [9], nem hívják fel a figyelmet néhány megváltoztatott mérési paraméterre. Hiszen általában a nem említett paramétereket szokták konstansan tartani és a mérési körülmények változtatását közölni és/vagy megindokolni. De ettől függetlenül hiányosságnak tartom a K és Na tényleges mennyiségének figyelmen kívül hagyását akkor, amikor kipárolgó mennyiségük idő és hőmérséklet függvényében való mérésével vizsgáljuk a volfrámon belüli "életüket". Ugy tudom a "belső élet" a W-szál krisztallográfiai rendezetlenségétől, az pedig az idegen anyagok tényleges mennyiségétől döntően függ. Már az is jó információt nyújtott volna a reprodukálhatóságról, ha Kaposi és munkatársai nem ugyanazokat az ábrákat közlik a kérdésfeltevés mostani visszaidézésében szereplő öt különböző folyóiratban és egy jelentésben, hanem pl. ugyanabból a háromféle W-szálból kivágott, de más-más mintával, azonos mérési feltételek mellett kapott görbéket mutatnak be.

Az a tény, hogy a mostani válaszukban említették meg először a nem teljesen azonos mérési körülményeket, már önmaga indokolja a mérések reprodukálhatóságának felvetését és az, hogy Kaposi az idézett két jelentésben [14, 15] foglalkozik a reprodukálhatóság kérdésével, további bizonyíték a felvetés jogoságára. Azokban a jelentésekben, ahol külön kiemelten a mért integrált ionáramokból a relatív alkálitartalomra kívántak következtetni és minden ionizációs hatásfokot befolyásoló tényezőre ügyeltek, a következőket olvashatjuk: "Emissziós kísérleteink tehát, megegyezésben a kémiai analitikai eredményekkel, nem mutattak lényeges különbséget az emittálódó alkáli-ionok mennyiségét tekintve azok között a volfrámhuzalok között, amelyek úgy készültek, hogy a volfrámsavhoz adalékanyagokat keverték és azok között, amelyeknek savjai csak természetes szennyezéseket tartalmaztak. Sőt amennyiben a huzalok heterogenitása miatt ilyen kijelentés egyáltalán megkockáztatható, a tiszta huzalok ionemissziós méréseink szerint valamivel több felületi szennyezést tartalmaznak" [14, 23 old.] .

Vagy a párhuzamos mérések önkényes egységekben megadott integrált ionáramával kapcsolatban:

K^+	Na^+	K^+	Na^+	K^+	Na^+	K^+	Na^+	$\sum K^+ + Na^+$
285	332	90	50	18	23	78	33	4030
195	106	152	130	15	15	57	38	1420
55	37	73	55	28	23	59	37	
188	148							
145	87							

"Az ionemisszió ... heterogenitása meglehetősen nagy még egy spirálon belül is." A ... nagyfokú ionáramingadozás semmiképpen sem vezethető vissza mérési bizonytalanságra és azoknak reális fizikai jelentést tulajdoníthatunk, ha elgondoljuk, hogy már egy mikroszkópikus méretű hibahely kiürülése is jelentős ionáramnövekedést eredményezhet." [14, 22.old. és 15; 7-9.old.] .

Ezek már lényegét érintő részfeleletek a reprodukálhatóság kérdésre, és érdekes, hogy a publikációkban nem esik szó róluk, holott a jelentés [14] képezte a publikáció [9] alapját. Érdekes Kaposi "helyesen" levont következtetése (a tiszta huzalok valamivel több felületi K^+ - és Na^+ -szennyezést tartalmaznak mint a K^+ - és Na^+ -adalékkal rendelkezők) és az én "helytelenül" levont következtetésem (az adalékmentes alapanyagokból készült W-huzal durván kétszer erősebb K-emissziót mutat, mint a K-adalékot tartalmazó alapanyagból készült huzal, az emittált Na^+ mennyisége pedig mind a három vizsgált huzalféleségnél nagyjából azonos volt, holott csak két minta készült Na-adalékot tartalmazó alapanyagból) mondanivalójának tökéletes koincidenciája is. A reprodukálhatóság kérdését megnyugtatóan igazoló párhuzamos méréseket azonban, ellentétben Kaposi-Riedel állításával, nem találtam meg, a szóbanforgó két jelentésben [14, 15]. Pedig a minta azonosítását, inhomogenitását és a mérési módszer szórását magában foglaló reprodukálhatóságra vonatkozó pontos információ hiánya általában sok zavart, félreértést és fölösleges munkát eredményez. A reprodukálhatósággal kapcsolatos mérések az adott esetben is eldöntötték volna, mennyi a mintára és a mérésre eső szórás; a "semmiképpen sem vezethető vissza mérési bizonytalanságra" kinyilatkozás helyett számokkal bizonyították volna azt a döntő kérdést, hogy az előállítás, vagy az előállítás utáni hevertetés okozza-e a szennyezettség egalizálódását. Hiszen a "visszatérési jelenség" [16], melyet

teljesen figyelmen kívül hagytak Kaposi és munkatársai, mint ismeretes döntően befolyásolja különösen a rekrisztallizálatlan, rostos szerkezetű W-huzal ionáramának erősségét és ezen keresztül a mérés reprodukálhatóságát.

A második megjegyzés [1, 204.old., 3. és 4.bek.] téves feltételezésből indul ki. A nyers és hőkezelt W-szál közötti különbséget ugyanis nem hagyhatja figyelmen kívül a kutató. Észrevételeimet tehát a különbség figyelembevételével tettem és tartom fenn.

Nincsen rendben az a megjegyzés sem, hogy Minturn és munkatársai [20] mást vizsgáltak, mint amit állítottam. Megfelelő sebességgel növekvő hőmérséklet esetén ugyanis egy termokémiailag determinált hőmérséklettartományban a maradékgáz hatására létrejövő "második tranziens csucst adó emisszió" azonos a W-szál konstans hőmérsékleten állandósult emissziójával [c-tipusu emisszió: 2, 128. és 3, 133.old.]. Kaposi-Riedel közleménye [1] kéziratának birtokában nézetazonosító megbeszélést tartottunk [21], melyen már Minturn [20] és Winters [22] cikkeinek értelmezésénél alapvető nézeteltérések merültek fel. Kaposi szerint ugyanis Minturn 3. ábra $5 \cdot 10^{-5}$ Hgmm-es maximumon átfutó görbéje egy hőkezelt W-fonál tranziens termikus pozitív ionemissziója, növekvő hőmérséklet függvényében, melynek maximuma lényegében azonos Winters 6. ábrájának nagy kezdő tranziens termikus pozitív ionemissziós csucsával, és ez az emisszió képezi Winters és munkatársai vizsgálatának fő tárgyát. Szerintem viszont Minturn 3. ábrája a hőkezelt W-vonál p_{O_2} -függő, növekvő hőmérséklettel tranziens termikus pozitív ionemisszióját mutatja be, mely a Winters 6. ábrájának nagy kezdő tranziens termikus pozitív ionemissziós csúcsa után következő burst-ös részével, azaz Winters 3. és 7. ábrájával azonos alapjelenséget tükrözi vissza. Winters 6. ábrájának első nagy csúcsa a hőkezeletlen W-fonál első, növekvő hőmérséklet függvényében tranziens (deszorpciós) csúcsa, mely nem volt tárgya a szóbanforgó két dolgozat mélyrehatóbb vizsgálatainak. Hőkezeletlen W-fonál esetén tehát két tranziens csúcs, vagy egy 2-pupu tranziens csúcs jön létre növekvő hőmérséklet esetén, az első zömmel Na-tól ered és a maradékgáz oxigénnyomásától való függése elhanyagolható, a második viszont p_{O_2} -függő, zömmel K-tól ered és valamivel magasabb hőmérsékleten

megy át a maximumon 10^{-5} - 10^{-4} Torr vákuumban, mint az előbbi.

A szerzők személyes véleményének kikérése révén [23] sikerült kijutnom e zsákutcából. Minturn az alábbiakat válaszolta a személytelenül feltett fenti két véleményre [24]: "Az ön levelében említett második vélemény a helyes. A 3. ábrán szereplő adatokat diagramok regisztrálásával kaptuk, akárcsak a 2. ábránk adatait, miután a paraméterek változtatása (pl. hőmérséklet vagy nyomás) miatt bekövetkezett folyamatok lecsillapodtak. Így az adatok az adott hőmérsékleten egy többé-kevésbé stacioner (egyensúlyi) emissziót mutatnak be. A dolgozatunkban szereplő 3. ábrát az 1963-as dolgozat 4. ábrájával kell összehasonlítani". Winters egyik munkatársa, Donaldson válasza szerint [25] a kérdéses "cikkek mindegyikében két különböző adatfajta mutatnak be. Az egyik adatfajta a pozitív ionáram tranziens vagy rövididejű viselkedését, a másik adatfajta az állandósult áram átlagértékét szemlélteti. A rövididejű adatok az 1960-as cikk 2. ábráján és az 1963-as cikk 6. ábráján vannak feltüntetve. Mindkét ábra azt mutatja, hogy amikor a szál hőmérsékletét növeljük egy nagy átmeneti áramnövekedés megy végbe. Azután, amikor a szál hőmérséklete bármely felemelt hőmérsékleten állandó lesz, a gyors pozitív ionkitörések mértéke az 1963-as cikk 3. ábráján bemutatott módon függ a hőmérséklettől. Az 1960-as cikk 2. ábrája és az 1963-as cikk 6. ábrája időváltozóban különböznek és az 1960-as cikk 2. ábrája is azt mutatja, hogy az átlagáram a hőmérséklettel növekszik ... A 3. ábrák egyike sem mutat tranziens áramokat, hanem olyan áramokat, amelyek általában sok órán át konstansak. A korábban említett zajos kitörések állandóan jelen vannak, de a nagy időkonstansu műszer az átlagáramot méri".

Ha a fentiek ismeretében figyelmesen összehasonlítjuk Kaposi-Riedel észrevételeinek szövegét [pl. 9. bekezdés a 207-8. oldalon] a mi idevonatkozó szövegeinkkel [2, 3, 16, 18] és Donaldson jelen válaszomban ismertetett levélbeli szövegével [25], akkor elég egyértelműen kiderül, hogy Kaposi-Riedel nem ismeri kellően Minturn, Winters dolgozatait és a mi munkáinkat, főleg a W-szál leépülését okozó transzportreakciók, a korróziós és reszorpciós folyamatok által előidézett ionáramok sajátosságait, amire egyébként maguk is utalnak válaszukban "számunkra misztikus", "számunkra érthetetlen" megjegyzéseikkel.

Ennek tudható be, hogy megint csak elkerülük a választ a felvetett problémára [2, 131.old., 1.bek.]. Ugyanis Minturn és munkatársai [20], Winters és munkatársai [22] és mi [18, 13. és 14. ábra] bebizonyítottuk, hogy W-huzaloknál, megfelelő sebességgel emelkedő hőmérséklet esetén két olyan maximumon áthaladó, átmeneti, tehát tranzienis ionáramnövekedés létezik, mely nem az idegen anyagok "volfrámon belüli életétől", hanem a környező gázatmoszféra és a volfrám felülete közötti kölcsönhatástól függ; ha úgy tetszik nem "belsőélet"-, hanem "külsőélet"-függő; nem fizikai, hanem inkább kémiai oka van, amennyiben a környező gázatmoszféra, maradékgáz-atmoszféra, magas hőmérsékleten illó W-vegyületek képződését idézi elő (szobahőmérsékleten: korrózió, visszatérési effektus; magas hőmérsékleten: oxidos, vizgőzös és halogénes transzport [26], Langmuir- és halogénkámpa-körfolyamat), tehát termokémiai törvények által megszabott hőmérséklet-tartományban megy végbe függetlenül attól, hogy Kaposi és munkatársai esetében a 90 μm átmérőjű gyáriuj W-szálat még utólag is hőkezelték vagy sem.

Eszerint Minturn velem ért egyet. Donaldson megkülönbözteti a W-huzal alacsonyabb konstans hőmérsékletről ugrásszerűen magasabb konstans hőmérsékletre történő hevítésekor létrejövő rövididejű (átmeneti) ionáramnövekedést a magasabb konstans hőmérsékleten állandósult ionáramtól és csak az előbbit nevezi tranzienisnek, függetlenül attól, hogy hőkezeletlen vagy hőkezelt szálat vizsgálunk. Én a Donaldson által tranzienisnek nevezett ionáramot primér (vagy folyamatosan növekvő hőmérséklet esetében előbb jelentkező, első) tranzienis ionáramnak nevezem, függetlenül attól, hogy rövid vagy hosszabb idejű, ill. hogy hőkezeletlen vagy hőkezelt W-huzallal kapjuk. Létrejöttét reszorpcióhoz (fizi- plusz kemireszorpció, korrózió) és termodeszorpcióhoz rendelem. Ettől megkülönböztetem, ezért szekundér (vagy folyamatosan növekvő hőmérséklet esetén később jelentkező második) tranzienis ionáramnak nevezem azt a csak folyamatosan emelkedő hőmérséklet esetén átmeneti ionáramot - ismét attól függetlenül, hogy rövidebb, vagy hosszabb idejű, ill. hogy hőkezelt vagy hőkezeletlen huzalnál észleljük -, mely a W-szál és a környező gázatmoszféra agresszív komponensei (O_2 , H_2O , CO_2 halogének) közötti reakció folytán jön létre, elsősorban a W-huzal lemaródása miatt folyamatosan sorra kerülő K-tartalmú mikropórusok kiürülése ("zajos kitörés", "burst", "sputtering") révén.

Mivel ezt a típusú ionáramot már korábban leirták, Kaposi és munkatársai jobban figyelembe kellett volna vegyék, el kellett volna határolják a "belső élet-től" függő ionárammaximumoktól, mérésekkel kellett volna igazolniuk elhanyagolhatóságát vagy jelenlétét, mert így zavaros a kép. Ezt a növekvő hőmérséklet függvényében jelentkező tranziens ionárammaximumot kerestem és próbáltam megtalálni Kaposi és munkatársai dolgozataiban, szándékosan szélsőséges ellenfeltevésimmal [2, 131.old., 1.bek.], melyet nem vonhatok vissza addig, míg mérési eredményekkel megnyugtatóan be nem bizonyítják, hogy valóban nem a W-szál leépüléséhez rendelhető, hanem adott idegen anyagok volfrámon "belüli életére" visszavezethető, ujszerű ionárammaximumokról van szó.

Amint arra a 23. oldalon már utaltam, ugyanehhez a problémakörhöz tartoznak még Kaposi-Riedel megjegyzései a 9. és 10. bekezdésben [1, 207-8.old.]. A 10.-ben szereplő számunkra értékes kísérleti alátámasztásról e bekezdés olvasásakor szereztem tudomást. A hivatkozott kandidátusi értekezés nem jutott el hozzám, csak téziseit [8] kaptam meg. Mivel érthetetlen miért nem publikálták hipotézisük revidiálását is ugyanott ahol a hipotézist, miért csak a néhány ember által olvasott kandidátusi értekezésben írták le, "ismételt felfűtéssel kapcsolatos észrevételemet" akkor is megtettem volna, ha elolvastam volna a disszertációt. Hiszen észrevételnek köszönhető, hogy legalább a MFKI Közleményeiben megjelent a feltevésük helyesbitésére vonatkozó utalás.

Harmadik észrevételük [1,205-7.old., 5-8.bek.] az általunk 2450-2965°C között korábban mért pozitív ionáram aktiválási energiájával kapcsolatos és gondolati köréből kiragadott részidézetekre épül. A kifogásolt "sokkal közelebb áll a W ionizációs energiájához (8,1 eV), mint a káliuméhoz, és ami ezért arra látszik utalni, hogy ilyen magas hőmérsékleteken W^+ -ionokkal is számolnunk kell, mint töltéshordozókkal" idézethez [17, 18] hozzátartozik ugyanis a néhány sorral feljebb lévő indokolás is [18], hogy mi kényszerített e feltevésre: "nem szabad átsiklani afelett, hogy a W-fonál kiégéséig emittált 6480 μC 535 ppm K/W-ot jelent, ami mindenképpen túl sok és arra utal, hogy 1700°C-on és 10^{-3} Torr maradékgáz nyomáson már nemcsak a K ionizációja játszik szerepet, ugyanugy, mint ennél magasabb hőmérsékleten és kisebb maradékgáznyomáson". Az tehát tény, hogy a -2.10^{-6} Torr maradékgáznyomás, 0,18 mm \varnothing -jú, 100 mm hosszú, egyenárammal fűtött W-anód, tőle 2-10 mm távolságban lévő nem fűtött

W-katód, közöttük 240 V esetén – mért pozitív ionáram aktiválási energiája 174 kcal/mól; és az is tény, hogy "valamennyi kísérletünknel, melynél a W-drótot 2300°C fölé hevítettük és megindult az alapfém intenzivebb párolgása, zavarok léptek fel, melyek elsősorban a recipiens különböző armatura részein létrejövő verődékképződésben nyilvánultak meg" [17, 441. és 18. 224. old.] vagy "a volfrám párolgása és/vagy transzportja [18] $< 10^{-6}$ Torr vákuumban 2300°C-tól kezdve minden más jelenséget átfed" [2, 128. old., e/ típusu elektródhatás] idézetek alapján volfrámtartalmu gőz ill. verődék képződött recipiensünkben [16], növekvő hőmérséklettel fokozódó mértékben. Világos, hogy a mi mérési módszerünkkel [27] a töltéshordozók minőségét megállapítani nem lehet, de az általuk létrejött áramot, annak aktiválási energiáját, megbízhatóan mértük. Így a töltésvivők minőségére vonatkozóan csak feltevésekkel élhetünk és felszerelés híján kísérleti igazolást, vagy cáfolatot csak másoktól remélhetünk. Ugyanezt tükrözik ezzel kapcsolatos további munkahipotéziseink is, mint pl.: "olyan hőmérsékleten, amelyen a fém már párolog, W-ionok is emittálódnak [20, 22, 28, 29]" [17, 439. és 18, 223. old.]; vagy "az egyes esetekben kimutatott W^+ -emisszió is úgy jöhetett létre, hogy nem W-atomok léptek ki a vákuumba, hanem a volfrám-oxid és/vagy a volfrám-karbid W-atomjai nem tudtak már beépülni az alapfémbe" [18, 227-8. old.]; vagy "a W-párolgás szuperponálódása megnöveli az aktiválási energia értékét [22, 5. ábra]. Ilyen alapon a mi magas aktiválási energiánk lyukpárokon keresztüli K-utánpótlásra és szuperponálódott W- és $(WO_3)_x$ -párolgásra utal" [2 és 3, 132. old.] stb. Mi tehát kezdetől fogva [16, 20] úgy véltük, hogy a K és Na nem csupán diffúzió útján kerül a volfrámból a vákuumba, hanem számottevő mértékben az oxidációs-korróziós határrétegek, ill. magasabb hőmérsékleten a W-szubsztrátum leépülése révén is. Mivel Gulbransen és munkatársai vákuummikromérleggel termogravimetriásan [30], Minturn és munkatársai pozitív ionáram mérésével [20] igazolták a W-huzal leépülését, a W-transzportot; Schissel és Trulson [31] pedig tömegspektrométerrel kimutatták a W-huzal leépülésekor 1300-3000°C között, a gázfázisban növekvő hőmérséklet függvényében megjelenő $W_3O_9 \rightarrow W_2O_6 \rightarrow WO_3 \rightarrow WO_2 \rightarrow O \rightarrow W \rightarrow WO$ komponenseket [2, 127. és 3, 127-9. old.], szerintünk a 2450-2965°C között mért ionáram magas aktiválási energiáját nem lehet egyedül K-diffúzióval értelmezni, mert ahhoz, hogy a K egy része a vákuumba kerüljön

és töltéshordozóként szerepeljen a WO_3 (4,7 eV/mól) ill. a W párolgási hőjét (8,3 eV/atom) kell elérni.

A tömegspektrometriás méréseknél alkalmazott ionizálásról mi is tudunk, és amikor azt irtam W^+ -ionok jelentek meg Schissel-Trulsonnal [31] jó egyezésben, egy pillanatig sem gondoltam ugyanannyi "termikus emissziós folyamatban spontán keletkező W^+ ionra" nálunk, mint amennyi náluk keletkezett ionizálás után. Ezt a gondolattársítást Kaposi-Riedelnél [1, 206.old.] olvastam először. Hasonlóképpen nem gondoltunk arra sem, hogy a Saha- [32,33], Saha-Langmuir- [1, 34], Langmuir-Saha- [34,35], vagy Eggert-Saha-egyenlet [36] alkalmazható a mi kísérleteinkre, mert ezt bizonyítani is kellett volna és arra nem vállalkozhattunk. Meggyőződésem, hogy éppen az ellenkezője, a Saha-egyenlettel való jelentős eltérés jellemző az általunk alkalmazott "rádiócsőfűtőtest-centrikus" mérési módszerre a szennyezettség, az egyensúlyi feltételek biztosításának hiánya, a felületi folyamatok kinetikájának nemismerése, kompenzációs effektus, polikristályos-rostost W-szerkezet, heterogén izzó felület heterogén villamosterekkel, a maradékgáz és volfrámeredetű gőzök-gázok ionizációja (elektronelszívás, disszociáció, fotoionizáció), szekundér inok és elektronok, stb. miatt.

Experimentum crucis nélkül nem látom tehát értelmét az ionáram általunk mért 174 kcal/atom aktiválási energiája feletti, Kaposi és munkatársai által kezdeményezett [1, 9, 10] polemizálásnak. Kísérleti igazolást vagy cáfolást (pl. ionáram-hőmérséklet görbék felvétele folyamatosan növekvő hőmérséklet függvényében, pl. [37] analógiájára) felszerelés hiányában mi nem produkálhattunk, ezért elfogadhatóbban nem is indokolhattunk. Kaposi és munkatársai rendelkeznek a szükséges felszerelésekkel és ennek ellenére sem tartották fontosnak az idevonatkozó kísérleti bizonyítást vagy cáfolást.

Schissel-Trulson [31] kimutatta a gázfázis összetételének változását ill. nyomásának növekedését a W-drót közelében, a W-drót leépülése következtében. Ez az izzó volfrám által előidézett minőségi és mennyiségi változás a környező "maradékgázban" okozza az általunk mért nagy aktiválási energiájú, összes ionok által létrehozott ionáramot, melynek erőssége és aktiválási energiája talán még attól is függhet, hogy 240 V-os anód-e a W-drót, vagy nem. Amint már többször említettem, mi nem tudtuk eldönteni, melyik maradékgáz- vagy melyik

fentebb ismertetett volfrámeredetű gőzkomponens ionizációja járult hozzá az ionáram jól mérhető növekedéséhez, de azt igen, hogy a K^+ -ionokon kívül más ion vagy ionok is hozzájárulnak. És mivel W és/vagy W-tartalmú gőzök jelennek meg, korábbi fogalmazásunk szerint [16] W-vegyületek ionizációjára, később [17, 18] a magas aktiválási energia miatt a W ionizációjára is, és még később [2, 3] volfrám és/vagy W-vegyületek párolgására és ionizációjára gondoltunk – beleértve a W^+ -ionok által esetleg létrehozott szekunder töltéshordozókat is. Azt sehol sem irtuk, amit Kaposi és munkatársai idéznek, hogy szerintünk a magas aktiválási energiát: "is caused by the W^+ ions present in large amount" [10, stb.] .

De ha eltekintünk a W-transzport és/vagy W-párolgás el nem hanyagolható hatásától az ionáram aktiválási energiájára, és egyedül magashőmérsékletű K-diffúzióra, valamint a Kaposi és munkatársai által mért aktiválási energiákra alapozunk, akkor egyrészt nem tudom megkülönböztetni a diffúzió útján felszínre érkező és a vákuumtérbe távozó K-atomokat ill. -ionokat a szálleépülés következtében folyamatosan kiürülő K-tartalmú mikropórusokból származóktól; másrészt könnyen kieszelhető egy másik, Kaposi és munkatársaitól eltérő magashőmérsékletű diffúziós munkahipotézis is, melyet alternatívaként leírtam [2, 3] és melyről Kaposi-Riedel mindössze annyit irt, hogy irreálisabb mint az övéké és számukra misztikus. Mivel mindkét hipotézis "csak realisabb" a másiknál, egyik sincs kísérletileg kellően alátámasztva, és én nem is akartam mást aláhuzni ellenhipotézisémmel.

Munkáinkból elég egyértelműen kiviláglik az a szemlélet, hogy a W-szál alacsony hőmérsékletű korróziója (elfektetés, tárolás) és magas hőmérsékleten történő "égése" a maradékgázban jelentős hatással van az emisszióra; fizikai értelemben vett "tisztá" elektron- és ionemisszió kísérleti feltételeinek megteremtésére pedig nem törekedhettünk.

Ugy érzem befejezésül írnom kell még az értelmi körükből kiragadott részidézetekről, az eredeti mondanivaló átértelmezésére, a lényegre vonatkozó válasz elkerülésére vezető hibás feltételezésekről, állításokról. Talán a legkiri-vőbbak egyikét emelem ki. Kaposi és Riedel válaszuk 11. bekezdését a 208. oldalon a következőképpen kezdik: 'Hegedűs és munkatársai végül a következő mondattal zárják ionemissziós kísérleteink kiértékelését: "Egyébként mi kísér-

letileg és elméletileg is alátámasztottuk eredményeinket, Kaposi és munkatársainál viszont csak feltételezésről beszélhetünk." Ezzel kapcsolatban megjegyezzük, hogy mi egy pillanatra sem gondoltunk arra, hogy ionemissziós kísérleteink során a jelenségekkel kapcsolatban ...' Ha ugyanabban a MFKI Közl. füzetben visszalapozunk a 130. oldalra és átfutjuk a válaszra készített észrevételeket, akkor azonnal szembetűnik, hogy bekezdésenként mindig más témájú észrevételről írok. Így az utolsóelőtti bekezdésben a magashőmérsékletű K-diffúzióról, az utolsóban pedig a szobahőmérsékleti diffúzióról. Ezt azonnal észreveszi aki átfutva az előző bekezdéseken az utolsóig elért, mely pontosan idézve a következőképpen szól: "A legalacsonyabb hőmérsékletű, a hőmérséklet függvényében első tranziens emissziót Kaposi és munkatársai nem vizsgálták részletesebben. Azt az idevonatkozó megjegyzésüket, miszerint a folyamat regenerálódása nem a környező gázfázis hatására, hanem a W-szál belsejéből kifelé irányuló szobahőmérsékletű K-diffúzió révén jön létre [36, azaz itt 6], nem tudjuk elfogadni, mert egyrészt termokémiailag elképzelhetetlen, hogy szobahőmérsékleten viszonylag rövid idő alatt lejátszódjon olyan folyamat, melynek ≥ 92 kcal/mól az aktiválási energiája; másrészt a regenerálódás sebessége a parciális oxigénnyomással csökken. Ezt támasztják alá mások [58, azaz itt 38] legújabb eredményei is. Egyébként mi kísérletileg és elméletileg is alátámasztottuk eredményeinket, Kaposi és munkatársainál viszont csak feltételezésről beszélhetünk." Nyilvánvaló tehát, hogy az idézett mondat nem Kaposi és munkatársai emissziós kísérleteire – a többszám miatt valamennyi [4-10] kísérletükre – hanem egyedül a szobahőmérsékletű K-diffúzióval kapcsolatos hipotézisükre [6, 431.old.] vonatkozik, és arra vonatkozóan úgy látszik helytálló is (megjegyzéseik [1] 10. bekezdésének utolsó mondata a 208. oldalon).

Budapest, 1974. október 11.

Irodalom

- 1 Kaposi O., Riedel M.: MTA MFKI Közlemények 1974, 0-11, 203.
- 2 Hegedüs A.J.: MTA MFKI Közlemények 1974, 0-11, 130-133, a következő hivatkozás másolata.
- 3 Hegedüs A.J.: Elektroncsövek katód-fonál átvezetésének és átütésének okai és elhárítása (nagy tisztaságú Al_2O_3 -fritt és W-, Pt-, Ni-elektrodok ETA vizsgálata), 129-132. oldal. Összefoglaló jelentés, EIVRT, Kutató Intézet, Budapest, 1971.
- 4 Kaposi O., Riedel M., Karácsonyi R.: Ann.Univ.Sci. Budapestensis Rolando Eötvös, Sectio Chim. 1971, 12, 179.
- 5 Kaposi O., Matus L., Süli M.: Magyar Kém.Folyóirat 1967, 73, 245.
- 6 Kaposi O., Riedel M., Matus L.: Magyar Kém.Folyóirat 1968, 74, 429.
- 7 Kaposi O., Riedel M.: Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 1969, 61, 349.
- 8 Kaposi O., Riedel M., Sztaniszláv D.: Magyar Kém.Folyóirat 1969, 75, 324., Exp.Techn.Phys. 1969, 17, 64. és Kaposi O.: Volfrám termikus ionemissziójának tömegspektrometriás vizsgálata. Kandidátusi értekezés tézisei, MTA., Tud.Min.Bizottság, Budapest, 1969.
- 9 Kaposi O., Riedel M., Kabdebó Gy.: Magyar Kém.Folyóirat 1970, 76, 670.
- 10 Kaposi O., Riedel M.: Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 1971, 69, 19.
- 11 Kaposi O., Riedel M.: MTA MFKI Közl. 1974, 0-11, 85.
- 12 Kaposi O., Riedel M., Karácsonyi R.: Tungstam Techn. Mitteilungen 1973/23, 1015.
- 13 Karácsonyi R., Kaposi O., Riedel M., Hobinka I., Podmaniczky I.: Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 1972, 74, 169.
- 14 Kaposi O., Kiss L. az EIVRT megbízásából: Volfrámszálak pozitív ionemissziójának vizsgálata repülés idő tömegspektrométerrel. Zárójelentés, ELTE, Fiz.-Kém. és Radiol. Tanszék, Bp., 1969. 11.25.
- 15 Kaposi O., Kiss L. az EIVRT megbízásából: Volfrám ionemissziójának vizsgálata. II. Ua. mint fent, de Bp., 1970.11.25.
- 16 Hegedüs A.J., Kürthy Judit: Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 1964, 42, 305.
- 17 Horváth A., Hegedüs A.J., Kerek L.: Elektroncsövek katódnikkel- $\text{-Al}_2\text{O}_3$ -volfrámfűtőtest rendszerének vizsgálata. 11005/64-65.sz. jelentés, Híradástechnikai Ipari Kutató Intézet, Budapest, 1965. és Mikrochim.Acta 1967. 431.
- 18 Hegedüs A.J., Horváth A., Kerek L., Kürthy Komlósi Judit: Magyar Kém.Folyóirat 1968, 74, 218 és Horváth A., Kerek L., Hegedüs A.J.:

Elektroncsövek katódnikkel-Al₂O₃-volfrámfűtőtest rendszerének vizsgálata. 1105/66.sz. jelentés, Híradástechnikai Ipari Kutató Intézet, Budapest, 1966.

- 19 Koncz I.: Izzólámpák gyártása folyamán felszabaduló gázok, valamint izzólámpa spirálok szerkezeti egyenletességének vizsgálata. 2006/64. sz. jelentés, Híradástechnikai Ipari Kutató Intézet, Budapest, 1965.
- 20 Minturn R.E., Datz Sh., Taylor E.H.: J.Appl.Phys. 1960, 31, 876.
- 21 Bartha L., Hegedüs A.J., Kaposi O.: Diskusszió, MTA MFKI, Budapest, 1973.10.5.
- 22 Winters H.F., Denison D.R., Bills D.G., Donaldson E.E.: J.App.Phys. 1963, 34, 1810.
- 23 Hegedüs A.J.: Levél (fordította Mihályi Hedvig, EIVRT Kut.Int.), Budapest, 1974.5.17.
- 24 Minturn R.E.: Levél (fordította Mihályi Hedvig, EIVRT Kut.Int.), Oak Ridge, 1974.5.28.
- 25 Donaldson E.E.: Levél (fordította Szalánczy Éva, EIVRT Kut.Int.), Pullman, 1974.6.11.
- 26 Schäfer H.: Chemische Transportreaktionen. Verl.Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962.
- 27 Horváth A., Kürthyné Komlósi Judit, Kerek L., Hegedüs A.J.: Magy. Kém.Folyóirat 1966, 72, 562.
- 28 Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Wolfram, Syst.-Nr.54. Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr.-Berlin, 1933.
- 29 Becker J.A., Becker E.J., Brandes R.G.: J. Appl.Phys. 1961, 32, 411.
- 30 Kofstad O.: High-Temperature Oxidation of Metals. Wiley, New York-London, 1966.
- 31 Schissel P.O., Trulson O.C.: J.Chem.Phys. 1965, 43, 737.
- 32 Erdey-Gruz T. főszerk.: Természettudományi lexikon, 5.kötet, 604. old. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968.
- 33 Herrmann R., Alkemade C.Th.J.: Flammenphotometrie. Springer-Verl., Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1960.
- 34 Kienitz H.: Massenspektrometrie. Verl.Chemie, Weinheim/Bergstr., 1968.
- 35 Moesta H.: Chemisorption und Ionisation in Metall-Metall-Systemen. Springer-Verl., Berlin-Heidelberg-New York, 1968.
- 36 Finkelnburg W.: Einführung in die Atomphysik. Springer-Verl., Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.
- 37 Hegedüs A.J.: Mikrochim.Acta 1971, 40.

Sell H.G., Stein D.F., Stickler R., Joshi A., Berkey E.: J.Inst. Metals 1972, 100, 275.; Scheiner L.: Direkte Beobachtung des Ausdampfens von Dop- und Spurenelementen während der Wolframsinterung. 8. Plansee Seminar, A-6600 Reutte, 1974. május 27-30. és Scheiner L., Scherer V.: Techn.-wiss. Abhandl. Osram-Gesell. 1973, 11, 319.

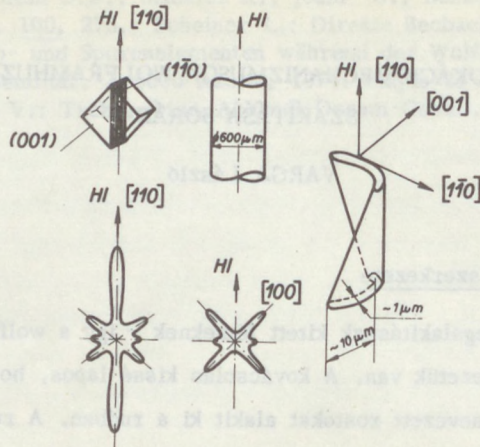
DISZLOKÁCIOMECHANIZMUSOK WOLFRAMHUZALOK SZAKÍTÁSA SORÁN

VARGA László

I. Wolframhuzalok szerkezete

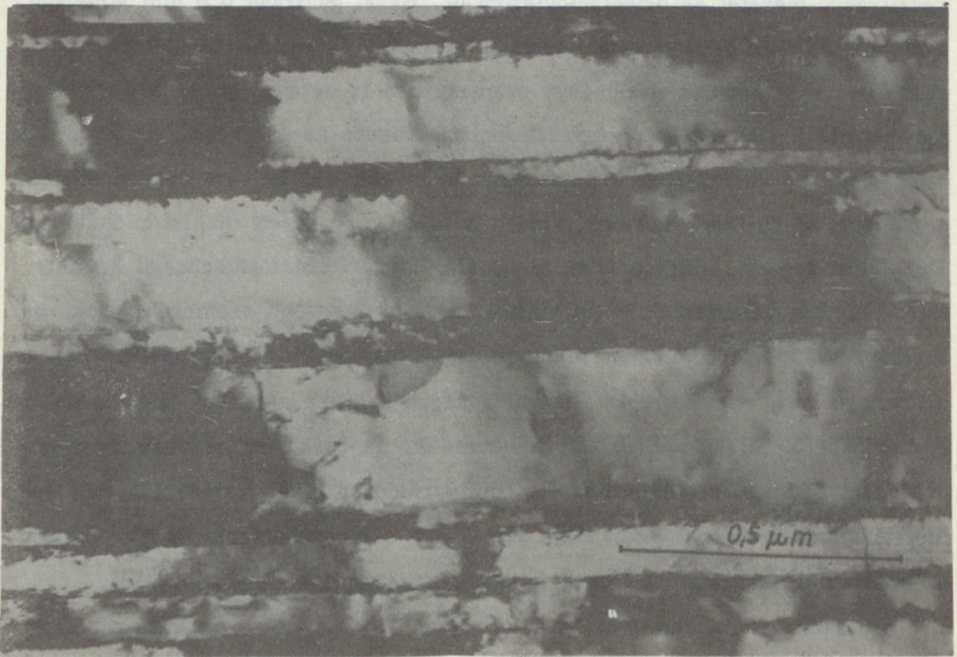
A nagymértékű hidegalakításnak kitett fémeknek – így a wolframhuzaloknak is – speciális hibaszerkezetük van. A kovácsolás kissé lapos, hosszban elnyújtott krisztallitokat, úgynevezett rostokat alakít ki a rudban. A rudak húzó alakítása során, a krisztallitok tovább nyulnak, egyben keresztirányban fel is darabolódnak. A huzal marással metallográfiai módszerekkel előhívható szerkezetét rostos szerkezetnek nevezzük. Meieran és Thomas [1] elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján megállapították, a kb. 0,7 mm átmérőjű drótokban a rostok keresztirányú méretét és orientációviszonyait. Hazai gyártású 0,6 mm átmérőjű wolframhuzalokon végzett saját, textura, pásztázó és emissziós elektronmikroszkópos vizsgálataink eredménye számszerűen is egyezik Meieran és Thomas mérésével. Ezeket az eredményeket foglaljuk össze az 1. ábrán. Az ábra jobb oldalán látható rostszakasz keresztirányban is meg van hajlítva és a dróthuzás során további hajlítást szenved, amely falakban elrendezett diszlokációháló kialakulásához vezet. Ezek a falak viszonylag kis orientációkülönbségű kristálytartományokat választanak el egymástól. A falak kisszögű szemcsehatárok, ha a poligonizációs mechanizmus tökéletes így kiterjedésük néhány atomtávolságnyi, de "micro band"-nak nevezzük ha vastagságuk nagyobb mint egy szemcsehataré. A diszlokációs falakat cellahatárnak nevezzük, ha ezek nem okoznak orientáció eltolódást. Ezek a diszlokáció-fal konfigurációkon kívül természetesen még megtalálhatók a hidegalakítás előtti nagyszögű szemcsehatárok. A továbbiakban az orientációkülönbséget előidéző falakat rosthatóroknak fogjuk nevezni.

Wolframhuzalok hibaszerkezetét mindig kissé vastagabb falakban elrendezett diszlokációkból képzelhetjük el, mint ahogyan ezt a 2. ábra mutatja.



1. ábra

A 0,6 mm átmérőjű wolframhuzal texturája
a rost orientációs viszonyai és méretei. (HI: húzási irány)



2. ábra

A General Electric 0,007 in \approx 175 μ m átmérőjű dopolt, húzott wolframdrótról
készített transzmissziós elektronmikroszkopos felvétele.

Ebben az esetben, ha vékony un. felületszerű rosthatárokat képzelünk el, akkor a rosthatárok környezetében diszlokációhálót is elképzelünk. Lehetséges azonban, az is, hogy a néhány száz \AA vastagságú fal nem ugrásszerűen, hanem a falvastagság mentén fokozatosan változtatja meg a két krisztallittartomány közötti orientációkülönbséget. Meieran és Thomas ilyen irányú megfigyeléseit is igazolva látjuk saját, elszakított wolframhuzalokról készített pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatainkban. Ezeket az eredményeket igazolják General Electric 2. ábrán bemutatott felvételei is.

Az 1. ábrán bemutatott rost orientációs viszonyai is fontosak az alakváltozás szempontjából. A rost hosszanti irányában az $[110]$ irányok, radiálisan a $[001]$, míg tangenciálisan az $[\bar{1}\bar{1}0]$ irányok mutatnak. Ezek az orientációs viszonyok a körkovácsolás során alakulnak ki, mint ahogyan ezt Jeffries [2] kimutatta. Ezt az un. "hengeres" texturát a huzás során a drót – Rieck [3] vizsgálatai szerint – elveszti, és lényegében egytengelyű un. rosttexturát vesz fel. Természetesen, ez a rosttextura is tartalmaz másodlagos, kitüntetett irányu rendeződéseket, amint ezt Nakajima és Osaki [4] kimutatták. Vizsgálataik szerint ugyanis, a huzási irányba rendeződő $[110]$ irányoknak más a szórása a $[001]$ és az $[\bar{1}\bar{1}0]$ krisztallográfiai irányok felé. Megemlítjük még, hogy Millner és társai [5] emissziós elektronmikroszkópos vizsgálatai alapján, a hosszú rostok fokozatosan elvékonyodva végződnek, így a huzás irányára merőlegesen nem találhatunk a huzalban sem rosthatárokat, sem diszlokációfalakat. Ezek a hibaalakzatok nagyszögű, kisszögű, szemcsehatárok "micro-band"-ek cellahatárok tehát mind, jó közelítéssel párhuzamosan fekszenek a huzal tengelyével.

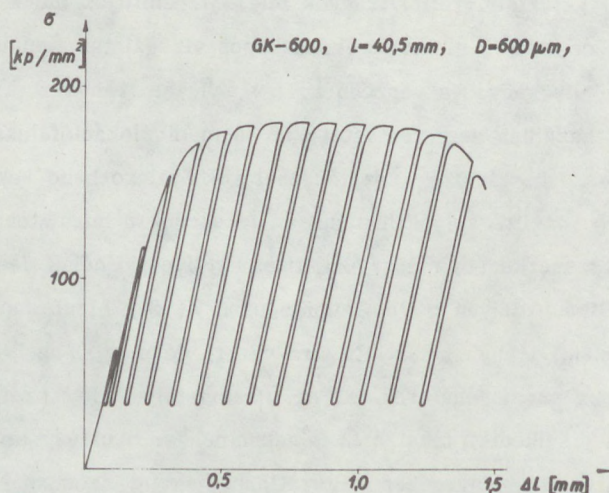
A huzal rostos szerkezete megszűnik ujrakristályosító hőkezelés után. A primer rekrisztallizáció ugyan egyes, különlegesen K, Si, Al-al dópolt huzalok esetében, hosszanti irányu krisztallitokra vezet, de megjelennek a hossz-tengelyre merőleges szemcsehatárok is. Az ujrakristályosodott szerkezet szakítás során ridegen viselkedik, tehát a huzalnak nincs se nyulása, se kontrakciója.

Az ujrakristályosítás lényegében változatlanul hagyja, azonban a texturát; tehát rekrisztallizáció után is, az $[110]$ krisztallográfiai irányok mutatnak a huzás irányába.

A további vizsgálataink célja, egy ilyen hidegalakitott, tehát különleges orientációs és rácshibaviszonyokkal rendelkező huzal törés vagy szakadás előtti alakváltozásának leírása.

Már előljáróban megjegyezzük, hogy ezen speciális hibaszerkezettel rendelkező wolframhuzalok szakítás közbeni alakváltozási mechanizmusa sok szempontból eltér a klasszikus alakváltozási mechanizmustól. Pl. a wolframhuzalok állandó sebességgel történő szakítás során nem mutatnak jelentős felkeményedést a Vargától [6] származó 3. ábra szerinti szakítódigram alapján.

Ugyancsak nem számottevő Millner és társai [5] röntgendiffrakciós mérései alapján a rácshibakoncentráció változása a szakítás közben [2]. Ezért jelentősebb szerephez jut wolframhuzalok esetén az alakváltozási sebességtől függő keményedés. Lényegében ennek köszönhető, hogy a wolframhuzaloknak egyáltalán van a kontrakciós tartományon kívül is mérhető nyúlásuk. Meg kell jegyezni, hogy az ilyen sebességfüggő relaxációmérések alapján, a mozgó diszlokációsréség is független a szakítás során bevitt nyújtási deformációtól, amint ezt Nagy és társai [7] kimutatták.



3. ábra

A 0,6 mm átmérőjű K, Si, Al-al doppel wolframhuzalok szakítódigramja.

A szakító alakítás során visszaterheléseket végeztünk.

II. A rostos huzal csuszási rendszere

Wolframban a tércentrált köbös rácsnak megfelelően, a csuszási irány: $\langle 111 \rangle$; a csuszás síkjai pedig: $\{110\}$, $\{112\}$, $\{123\}$. A csuszási iránynak megfelelően a határozottan stabil Burgers-vektorok:

$$\frac{a}{2} \cdot \langle 111 \rangle.$$

Létezik még a szabályos tércentrált köbös rácsban az $a \cdot \langle 100 \rangle$ típusu határozottan stabil Burgers-vektor is. Ezek az utóbbi Burgers-vektoru diszlokációk az ún. hasadási diszlokációk. Így az $\langle 100 \rangle$ irányok nem csuszási, hanem hasadási irányok [8].

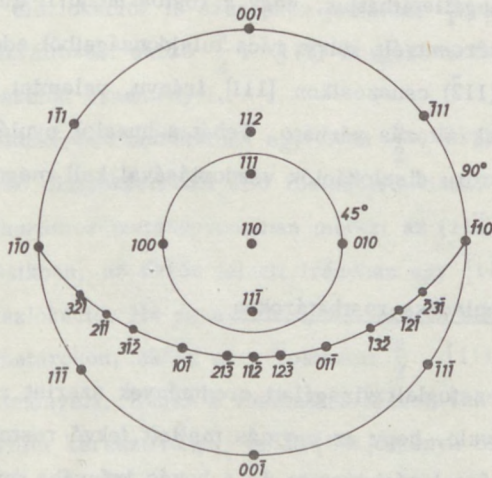
Természetesen a csuszási iránynak mindig a megfelelő csuszósíkban kell feküdnie. Így a csuszási irányvektor mindig merőleges a hozzátartozó csuszósíkok normálisára.

Wolframhuzalok szakítása esetében az egyeneses nyulás szakaszában tehát az összes rostok igénybevétele $[110]$ irányú, egytengelyű húzóigénybevétel. A rostoknak a húzás irányához viszonyított orientációs helyzetét a 4. ábrán bemutatott $[110]$ pólusábra szemlélteti.

A pólusábrából kiolvasható, hogy a hosszanti $[110]$ irányhoz képest a $[\bar{1}11]$, a $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, az $[1\bar{1}\bar{1}]$, valamint az $[\bar{1}\bar{1}1]$ irányok merőlegesek. Tehát az $[110]$ irányban meghuzott rost, az előbbi csuszási irányokban nem csuszhat, hiszen az ilyen irányu Burgers-vektoroknak nincs a terhelés irányába mutató komponensük. Az $[111]$ ill. az $[1\bar{1}\bar{1}]$ továbbá ezek (-1) -szeresei olyan csuszási irányok amelyeknek van terhelőerő irányu komponensük. Húzás esetén a (-1) -szeres, tehát ellentétes irányu csuszási irányok nem jöhetnek számításba, mert ezek nyomás esetén működnének. A 4. ábra alapján nyilvánvaló, hogy a $[110]$ kristálytani irány szimetriaviszonyai miatt az $[111]$ ill. az $[1\bar{1}\bar{1}]$ csuszási irányok teljesen egyenlő valószínűséggel, szimmetrikusan és egyszerre fognak műköedésbe lépni. Az egyik csuszási rendszer működése után a másik már nagyobb valószínűséggel következik be. Ezért elegendő az $[111]$ csuszási irányt megvizsgálni. Nyilvánvalóan az $[1\bar{1}\bar{1}]$ csuszási irányokra is érvényes lesz a vizsgálat eredménye. Az $[111]$ irányu csuszás bekövetkezhet az $[111]$ kristallográfiai irányokhoz, mint zónatengelyhez tartozó összes csuszósíkban.

$$\frac{3}{\sqrt{28}} \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} \cong 0,463.$$

Adott esetben az $(11\bar{2})$ csuszási síkra adódik a maximális $\frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} \cong 0,471$ Schmid-tényező.



5. ábra

Az $[110]$ texturájú wolframhuzalok $[111]$ csuszási irányához tartozó csuszási rendszer $[110]$ pólusábrán szemléltetve

Az eredmények az 5. ábra alapján nyilvánvalóak, mert a húzási irányhoz képest 45° -ra hajló csuszósíkok adnák a 0,5 lehetséges maximális értékű Schmid-tényezőt, ha ezek adott esetben előfordulnának. Nyilvánvaló, hogy a 45° -os koncentrikus kör, valamint az $[111]$ zónatengelyhez tartozó körív az $(11\bar{2})$ sík környezetében van egymáshoz legközelebb. Így erre is adódik a valóságban legnagyobb kb. 0,471 értékű Schmid-tényező. Az $(11\bar{0})$ valamint az $(\bar{1}10)$ csuszási síkokra a Schmid-tényező 0 értéket ad, mert ebben az esetben a csuszósíkok normálisa és a húzási irányok közötti α szög 90° értékű.

Az előzőek alapján megállapíthatjuk, hogy rostos huzalokban hosszirányú, egytengelyű húzás esetén az $[111]$ ill., az $[11\bar{1}]$ csuszási irányok, és a hozzájuk tartozó $(11\bar{2})$, valamint (112) csuszósíkok fognak működni. Megemlítjük

még, hogy a $(10\bar{1})$ ill. a $(21\bar{3})$ síkokra is elegendően nagy a Schmid-tényező, de ezeknek a $[110]$ kristálytani irányhoz mint igénybevételi irányhoz képest, megvannak a szimmetrikus $(01\bar{1})$ ill. $(12\bar{3})$ párjai. Ezen szimmetrikus párok, egyidejű működése esetén $(11\bar{2})$ csuszósík működésével analóg deformációt eredményeznek.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a rostos huzal texturaviszonyaiból valamint a szabályos tércentrált köbös rács tulajdonságaiból adódóan wolframhuzalok huzása esetén, $(11\bar{2})$ csuszósíkon $[111]$ irányu, valamint az (112) csuszósíkon $[11\bar{1}]$ irányu alakváltozás várható. Tehát a huzalok nyulását $\frac{a}{2} \cdot [111]$ ill. $\frac{a}{2} \cdot [11\bar{1}]$ Burgers-vektoru diszlokációk vándorlásával kell megmagyarázni.

III. Diszlokációk áthaladása rosthatarokon

Az I. fejezetben összefoglalt vizsgálati eredmények szerint – főleg texturavizsgálatokból – nyilvánvaló, hogy az egymás mellett fekvő rostok $[110]$ kristallográfiai iránya egymással párhuzamos és a huzás irányába mutat. Az $[110]$ irányokra merőleges $[\bar{1}\bar{1}0]$ ill. $[001]$ kristallográfiai irányok azonban, egymáshoz képest két rostban kis, vagy nagy szöveget zárhatnak be, attól függően, hogy a rosthatarok kis vagy nagyszögű szemcsehatároknak tekinthetők.

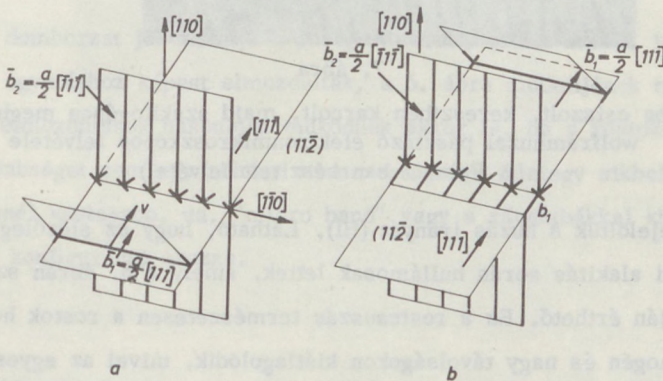
Ugyancsak az I. fejezet főleg elektronmikroszkópos vizsgálatai alapján nyilvánvaló, hogy ezek a rosthatarok szintén hosszanti irányuak, tehát párhuzamosak az $[110]$ kristallográfiai irányokkal. Az egyik szemcséből a másikba való átlépés esetén az orientációkülönbséget az $[110]$ kristallográfiai irányok körüli elforgatással lehet leírni. Mivel az $[110]$ forgástengely párhuzamos a rosthatarokkal, ezért dőlt határokról van szó, és a rosthatarok ideális esetben csak éldiszlokációkból állhatnak. Nagymértékben alakított huzalokban a rost határok csavarkomponenst – a rosthatarokra merőleges irányu orientációforgatást – lényegében nem tartalmaznak. A rosthatarokat ezért, mint egymással párhuzamos, éldiszlokációkból álló falakként képzeljük el. A rosthatarokban elhelyezkedő diszlokációk Burgers-vektorai így, csak a huzási irányára merőlegesek lehetnek. A 4. ábra alapján, a következő Burgers-vektorok képzelhetők el:

$$\frac{a}{2} \cdot [111], \frac{a}{2} \cdot [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], \frac{a}{2} \cdot [111] \text{ és } \frac{a}{2} \cdot [1\bar{1}\bar{1}].$$

Elképzelhetők továbbá az a. $[00\bar{1}]$ ill. a. $[00\bar{1}]$ Burgers-vektorok is.

Az $\frac{a}{2} \cdot \langle 111 \rangle$ típusu Burgers-vektoru diszlokációkat nyilván, a radiális irányu, alakítási igénybevételnek tulajdonítjuk. Nem lehet azonban kizárni a. $[001]$ Burgers-vektoru, un. hasadási diszlokációk létezését sem. Ugyanis, a húzalok gyártása során, gyakran tapasztalhatók az un. hosszanti irányu felhasadások is, amelyekben ezek a diszlokációk is szerephez juthatnak [10]. Ezek azonban már valószínűleg az alakváltozást okozó $\frac{a}{2} \cdot \langle 111 \rangle$ Burgers-vektorokkal leírható diszlokációk közötti reakciók eredményei.

A 6. ábrán példaképpen bemutatunk egy ilyen $\frac{a}{2} \cdot [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ Burgers-vektoru $[110]$ irányba mutató diszlokációkból álló rosthatármodellt. Ezt a rosthatárt az $[1\bar{1}0]$ irányval párhuzamos metszésvonalban metszi az $(11\bar{2})$ csuszósík. Haladjon ebben a csuszósíkban, az ábrán jelzett irányban egy $[1\bar{1}0]$ irányu $\frac{a}{2} \cdot [111]$ Burgers-vektoru diszlokáció. Ha az a mozgó diszlokáció áthalad az álló diszlokációkból álló rosthatárokon, akkor ez a rosthatár $\frac{a}{2} \cdot [111]$ irányu és nagyságu megtörését eredményezi. Ennek a rosthatártörésnek van hosszanti, tehát $[110]$ irányu, valamint keresztirányu, tehát $[001]$ irányu összetevője. A szimmetrikusan haladó $\frac{a}{2} \cdot [11\bar{1}]$ Burgers-vektoru diszlokáció a rosthatárok $[110]$ illetve $[00\bar{1}]$ irányu vándorlására vezet. Homogén és szimmetrikus alakváltozás



6. ábra

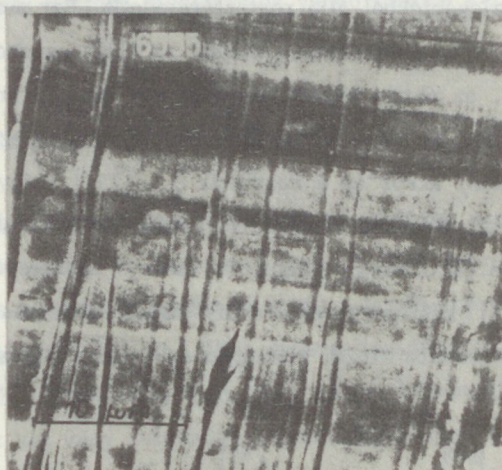
A $b_2 = \frac{a}{2} \cdot [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ Burgers-vektoru diszlokációkból álló rosthatáron áthaladó

$b_1 = \frac{a}{2} \cdot [111]$ Burgers-vektoru diszlokáció

a/ metsződés előtt, b/ metsződés után

esetén a keresztirányu, tehát az a . [001] és az a . [00 $\bar{1}$] elmozdulások kiolthatják egymást az $\frac{a}{2}$. [110] elmozdulás mindkét szemcsében bekövetkezik és nem okoz relativ eltolódást.

Több ilyen diszlokáció nem homogén azaz az azonos rosthatarpontokban nem szimmetrikus metsződése azonban azt eredményezheti, hogy a rostok helyileg egymáshoz képest elcsuszznak, ill. keresztirányban elmozdulnak. Ilyen elmozdulást szemléltetünk a 7. ábra pásztázó elektronmikroszkópos felvételén. Ez a felvétel hosszanti irányban megcsiszolt, polirozott, majd keresztirányban megkarcolt és utána szakítógépen meghuzott wolframhuzalról készült.

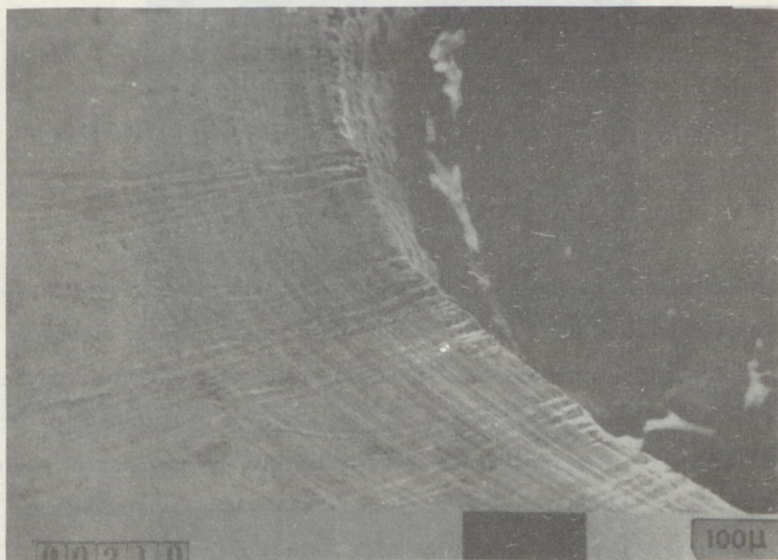


7. ábra

Sikba csiszolt, keresztben karcolt, majd szakítógépen meghuzott wolframhuzal pásztázó elektronmikroszkópos felvétele
(A Fémkut-ban készített felvétel)

Az ábrán bejelöltük a huzás irányát (HI). Látható, hogy az előzőleg egyenes karkok a huzási alakítás során hullámosak lettek, amely a 6. ábrán szemléltetett modell alapján érthető. Ez a rostcsuszás természetesen a rostok hosszanti irányába inhomogén és nagy távolságokon kiátlagolódik, mivel az egyes rostoknak a hosszanti alakváltozása kb. azonos. Nagyon előnyös lehet ez helyi alakítások, pl. spiralizáció esetében, amikor is a helyi hossz- ill. keresztirányu rostelcsuszások további kedvező alakváltozást képviselnek [9]. Egy ilyen – hajlítás közben létrejövő – rostvándorlásról készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételt mutat a 8. ábra. Az eredetileg hosszanti irányba sikba csiszolt huzalt

a csiszolat síkjára közel merőleges tengely körül meghajlítottuk. A max. igénybevételnek kitett szélső szálak közelében, a síkcsiszolattól eltérő felületi relief jelent meg a felvételen.



8. ábra

Síkba csiszolt keresztben karcolt, majd hajlított wolframhuzal pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

Ez a felületi domborzat jól mutatja a rostgeometriát, jeléül annak, hogy az egyes rostok egymáshoz képest elmozdultak, a 6. ábra modelljének megfelelően. Ezek az elmozdulások hasonlóan működnek akkor is, ha a rostok közötti orientációkülönbséget nem egy néhány atom vastagságu mintegy síkbeli alakzat, hanem egy ennél vastagabb, ún. "micro band" vagy a rácshibákkal kiterjesztett szemcsehatár konfiguráció okozza.

IV. Diszlokációreakciók

Az előzőek alapján láttuk, hogy a rosthatarokban fekvő $\frac{a}{2} \cdot [111]$, $\frac{a}{2} \cdot [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $\frac{a}{2} \cdot [1\bar{1}\bar{1}]$ és $\frac{a}{2} \cdot [\bar{1}\bar{1}1]$ Burgers-vektoru diszlokációk az $\frac{a}{2} \cdot [111]$ Burgers-

vektoru diszlokációval az alakváltozás során metszésbe kerül. A következők során megvizsgáljuk, hogy ezen diszlokációmetszések milyen diszlokációreakcióra vezethetnek. Először vizsgáljuk meg, $\frac{a}{2} \cdot [\bar{1}11]$ és az $\frac{a}{2} \cdot [111]$ Burgers-vektoru diszlokációk közötti reakció eredményét:

$$\frac{a}{2} \cdot [\bar{1}11] + \frac{a}{2} \cdot [111] = a \cdot [011] \quad (2)$$

A Burgers-vektorok négyzetösszegére vonatkozó energiakritérium szerint:

$$\frac{a^2}{4} \cdot 3 + \frac{a^2}{4} \cdot 3 < a^2 \cdot 2 \quad (3)$$

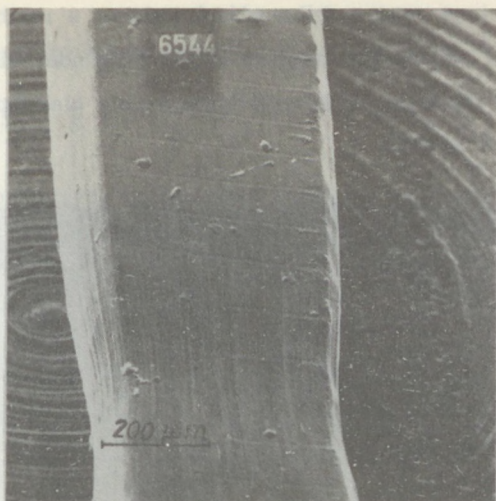
adódik. Ez azt jelenti, hogy az $a \cdot [011]$ Burgers-vektoru diszlokáció nem marad meg, hanem spontán két részre oszlik, azaz vissza alakul. Ebben az esetben tehát, a diszlokáció-metsződésekől adódó rosthatáreltolódás érvényben marad, mert ha a diszlokációmetsződésekől keletkezik is új diszlokáció, az ismét eredeti diszlokációkra bomlik fel. Más a helyzet, ha ugyanezzel a diszlokációfállal az $\frac{a}{2} \cdot [1\bar{1}\bar{1}]$ Burgers-vektoru diszlokáció kerül metsződésbe. Ekkor ugyanis a reakcióegyenletek a következőképpen alakulnak:

$$\frac{a}{2} \cdot [\bar{1}11] + \frac{a}{2} \cdot [1\bar{1}\bar{1}] = a \cdot [010] \quad (4)$$

un. hasadási diszlokáció keletkezhet. Ez a hasadási diszlokáció stabil, mert:

$$\frac{a^2}{4} \cdot 3 + \frac{a^2}{4} \cdot 3 > a^2 \quad (5)$$

a Burgers-vektorok négyzetösszegére vonatkozó energiakritérium. Ezek feltorlódva pl. a (001) síkban rosthatár-hasadásra vezethetnek. Nem szolgáltatnak magyarázatot azonban a rosthatárok orientációkülönbségét esetleg megmagyarázó $a \cdot [001]$ Burgers-vektoru diszlokációk keletkezésére. Amennyiben a hasadási diszlokációk távol vannak egymástól, akkor az általunk okozott nagy feszültségtér sem vezet feltétlenül a szemcsehatárok azonnali felhasadására, csak gyengítik azt. További, radiálisan mutató, többtengelyű feszültségigénybevétel esetén azonban találkozhatunk ilyen rosthatárfelhasadásokkal. Ilyen felhasadásokról mutat felvételt a 9. és a 10. ábra, pásztázó elektronmikroszkópos felvétele.



9. ábra

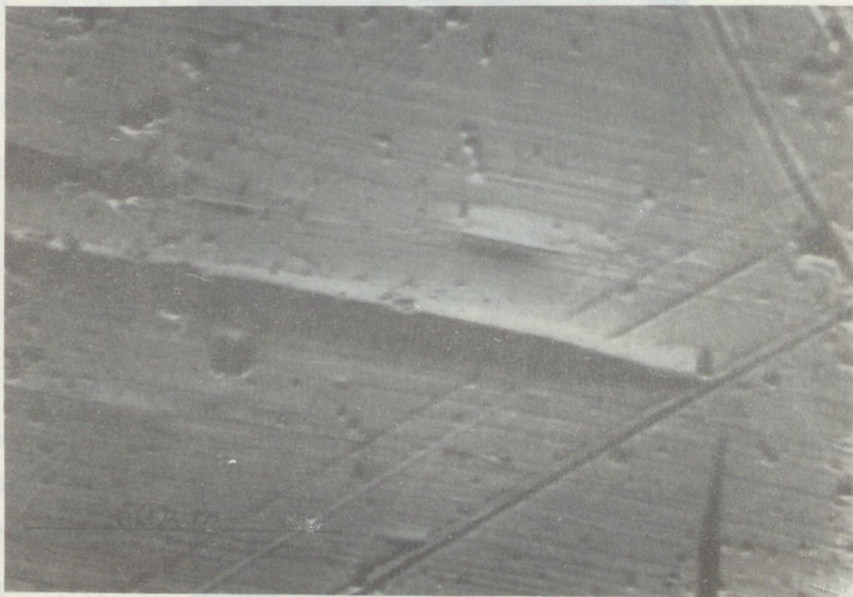
Hosszában csiszolt, karcolt kontrakcióig meghuzott 0,6 mm átmérőjű wolframhuzal pásztázó elektronmikroszkópos felvétele
(A Fémkut-ban készített felvétel)



10. ábra

A 9. ábra szerinti huzal repedéseiről készített nagyobb nagyítású pásztázó elektronmikroszkópos felvétel
(A Fémkut-ban készített felvétel)

Annak bizonyítására, hogy ezek a felhasadások valóban a rosthatárokon fekszenek, készítettünk a 11. ábrán bemutatásra került szekunder elektronemissziós elektronmikroszkópos felvételt. A felvétel kontrakcióig alakított wolframhuzalok hosszanti csiszolatáról készült.



11. ábra

Kontrakcióig meghuzott 0,6 mm átmérőjű wolframhuzal hosszanti csiszolatáról készített emissziós elektronmikroszkópos felvétel.

A rosthatárokat termikus marással hívtuk elő.

A felvételen látható, hogy a kezdő repedések rosthatárookban folytatódnak.

Az összes többi lehetséges diszlokációreakció is az előbb megvizsgált alaptípusokra vezet. A reakció következtében létrejött diszlokációknak az újabb reakciókban való részvétele sem eredményez újabb stabil diszlokációkat. Egyedül az $\frac{a}{2} \cdot [111]$ illetve az $\frac{a}{2} \cdot [11\bar{1}]$ és a rosthatárookban még elképzelhető a $\cdot [001]$ illetve a $\cdot [00\bar{1}]$ diszlokációreakciókat kell még megvizsgálni:

$$\frac{a}{2} \cdot [11\bar{1}] + a \cdot [001] = \frac{a}{2} \cdot [111] \quad (6)$$

Az ezekre vonatkozó energiakritérium:

$$\frac{a^2}{4} \cdot 3 + a^2 > \frac{a^2}{4} \cdot 3 \quad (7)$$

Látható, hogy a rosthatárok orientációkülönbségét magyarázó a $\cdot [001]$ ill. a $\cdot [00\bar{1}]$ Burgers vektoru diszlokációk a rosthatárokból eltűnhetnek az alakváltozás során. A többi lehetséges reakció konfiguráció nem vezet stabil diszlokációra. Láttuk tehát, hogy az alakváltozást okozó diszlokációknak, a rosthatárokból fekvő diszlokációkkal való metsződése részben a diszlokációknak a szemcsehatáron történő átvándorlásához, részben pedig – főleg többtengelyű feszültségigénybevétel esetében – a rosthatárok felhasadásához vezethet.

V. A rostok alakváltozása

Nem lehet kizárni az alakváltozásban egyformán résztvevő $\frac{a}{2} \cdot [111]$ és az $\frac{a}{2} \cdot [11\bar{1}]$ diszlokációk találkozásait sem. Így közöttük is létrejöhetne a következő reakció:

$$\frac{a}{2} \cdot [111] + \frac{a}{2} \cdot [11\bar{1}] = a \cdot [110] \quad (8)$$

Az energiakritérium azonban:

$$\frac{a^2}{4} \cdot 3 + \frac{a^2}{4} \cdot 3 < 2 \cdot a^2, \quad (9)$$

tehát a létrejött új diszlokáció nem marad meg, hanem spontán visszaalakul. Ez azt jelenti, hogy helyes volt az előzetes feltételezésünk, hogy ez a két fajta diszlokáció egymástól független, de egymásra szuperponálódott deformációt eredményez.

Hajlítás esetén ez nem feltétlenül van így, különösen akkor ha a szemcsehatárok felhasadásából eredő többtengelyű feszültséghatásokat is figyelembe vesszük. Ebben az esetben ugyanis nem lehet elkerülni, hogy pl. az $\frac{a}{2} \cdot [11\bar{1}]$ Burgers-vektoru diszlokációval ellentétes irányú Burgers-vektoru diszlokációk is részt vegyenek az alakváltozásban. (Ezek a diszlokációk a korábbi okfejté-

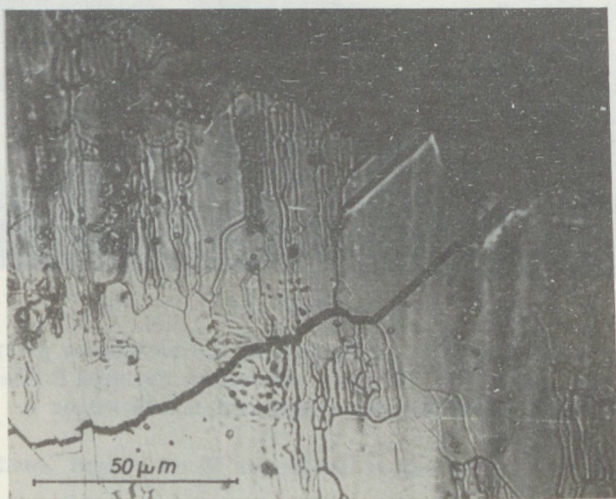
sünkben, a húzásból adódó alakváltozási viszonyok miatt maradtak el.) Ekkor írhatjuk:

$$\frac{a}{2} \cdot [111] + \frac{a}{2} \cdot [\bar{1}\bar{1}1] = a \cdot [001] \quad (10)$$

Az energiakritérium:

$$\frac{a^2}{4} \cdot 3 + \frac{a^2}{4} \cdot 3 > a^2 \quad (11)$$

Látható, hogy ezek az ún. hasadási diszlokációk a (010) síkban hasadást eredményezhetnek. Ilyen hasadást mutat a 12. ábra. A felvétel ujrakristályosított

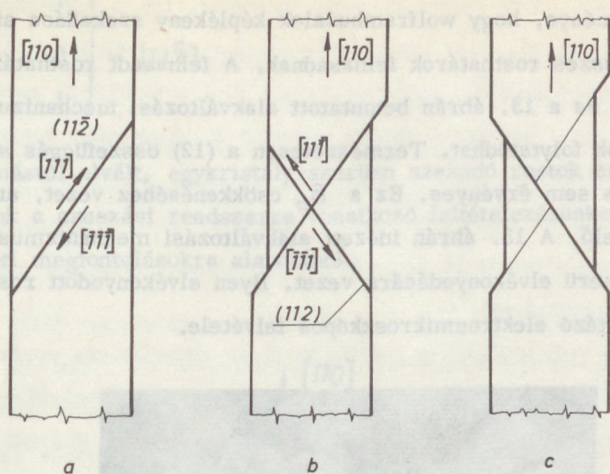


12. ábra

Hosszában csiszolt ujrakristályosított majd eltört wolframhuzal
fénymikroszkópos felvétele

és hajlítással eltört GK jelű huzal hosszanti csiszolatáról készült fénymikroszkóppal. A felvételen jól látszanak a hosszanti rostathárokhoz képest, 45° -kal hajló (100) ill. (010) hasadási síkok.

Húzás esetében mint láttuk, nem jönnek létre hasadást okozó diszlokációk. Az alakváltozást részben az $(11\bar{2})$ síkban, $[111]$ irányba mozgó ill. az (112) síkban, az $[\bar{1}\bar{1}1]$ irányba mozgó diszlokációk okozzák. Ezt a folyamatot szemléltetjük a 13. ábrán. Az alakváltozás, feltételezésünk szerint először az $[111]$



13. ábra

Az $[110]$ orientációjú rost $[111]$ ill. $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ irányú csuszásokkal bekövetkező elvékonyodásának elemi lépései

irányba indul meg (13/a ábra), majd a létrejött terhelési aszimmetria miatt az $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ irányba következik be a csuszás (13/b ábra). A két csuszás eredményeként a rost, a 13/c. ábra szerinti alakzatot veszi fel. Az itt bemutatott befűződést, természetesen a szomszédos rostok hajlítással követik, vagy az ott ébredő többletfeszültségek indítják meg az ottani elcsuszásokat. Látható azonban, hogy ezek a rosthatarok valószínűleg igen erős diszlokációgátak és ezekhez képest a roston belüli diszlokációakadályok elhanyagolhatók. Így valószínű, hogy a folyáshatár szempontjából lényeges szemcseméret az ilyen irányban metszett rostméretekből a következőképpen számítható:

$$\bar{\sigma}_F = K_y \cdot D^{-\alpha^*}, \quad \alpha^* \approx 1/2 \quad (12)$$

ahol K_y anyagtól függő állandó és D az $[111]$ irányban mért átlagos rostméret. A korábbiakban láttuk, hogy a rosthatarok a diszlokációreakciókból kifolyólag is felhasadtak. Ezek a felhasadások más, pl. nemfémes második zárványok jelenlétére is visszavezethetők. Ez fenomenológikusan úgy magyarázható, hogy wolfram esetében a szemcsehatárnak kicsi a szemcséhez képesti szakító szilárdsága. Ezt kísérletileg Varga és társai $[10]$ igazolták. Ezen vizsgálatoknak

az volt az eredménye, hogy wolframhuzalok képlékeny szakadása azaz kontrakció esetén az összes rosthatárok felhasadnak. A felhasadt rosthatárok többé nem diszlokációgátak és a 13. ábrán bemutatott alakváltozási mechanizmus korlátozás nélkül tovább folytatódhat. Természetesen a (12) összefüggés szerinti folyáshatárösszefüggés sem érvényes. Ez a σ_F csökkenéséhez vezet, amely gyors szakadást idéz elő. A 13. ábrán idézett alakváltozási mechanizmus ezen esetben a rostok késélszerű elvékonyodására vezet. Ilyen elvékonyodott rostokról készült a 14. ábra pásztázó elektronmikroszkópos felvétele.



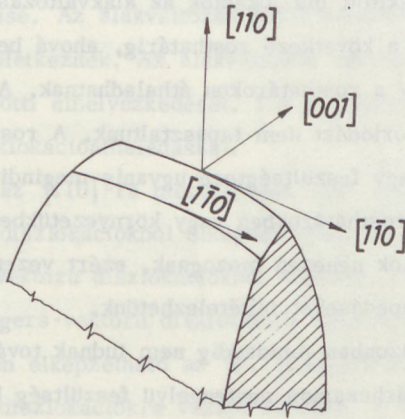
14. ábra

Elszakított wolframhuzal elvékonyodott rostjai pásztázó elektronmikroszkópos felvételen. (A Fémkut-ban készített felvétel)

Gyakran megtaláljuk a befűződő oldalfelületeken a csuszósíkok metszésvonalait is. Ezt is jól lehet látni a 14. ábrán. Az eddigiek alapján megbecsülhetjük az orientációs viszonyokat is, amelyet a 15. ábrán tüntettünk fel. Jól látható, hogy a csuszósíknak az alakváltozott rost felületével való metszésvonala $[\bar{1}\bar{1}0]$ irányba mutat. Ennek az iránynak, ill. az $[111]$ csuszási iránynak kell a csuszósíkot kifeszítienie. Ennek indexeit a két, kérdéses irány vektori szorzatából határozhatjuk meg. Esetünkben ez $(11\bar{2})$ síknak adódik, mint a következő művelet mutatja:

$$\begin{vmatrix} h_o & k_o & l_o \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} = [11\bar{2}] \quad (13)$$

Ezzel az egymástól elvált, egykristály-szerűen szakadó rostok esetén kísérleti-
leg is igazoltuk a csuszási rendszerre vonatkozó feltételezésünket, amelyeket
csupán elméleti megfontolásokra alapoztunk.



15. ábra

Az elszakadt rostok és a rajtuk levő csuszósík nyomvonalak
orientációs viszonyai

VI. Következtetések

Vizsgálataink alapján a következő módon képzeljük el a wolframhuzalok alakvál-
tozási mechanizmusát a szakítás folyamán. Az $[110]$ irányban húzásnak kitett
rostokban a kritikus csuszató feszültséget meghaladó igénybevétel esetén az
 $[111]$, illetve az $[1\bar{1}\bar{1}]$ irányban az $(11\bar{2})$, illetve az (112) csuszósíkokon indul
meg a csuszás. A diszlokációk keletkezése, eltűnése illetve a diszlokációmoz-
gás jelentős gátjai az általunk rosthataroknak nevezett, a húzási iránnyal pár-
huzamosan elrendezett, dőlthatárkomponenseket is tartalmazó diszlokációfalak-
ban képzelhető el. Ez a rosthatar nem csak diszlokációkat, hanem velük együtt

oldott szennyezőket, nem fémes második fázisokat, így a szándékosan bevitt dopoló anyagokat is, pl. azaz ujrakristályosodást nagymértékben befolyásoló káliumot nagyobb koncentrációban tartalmaz, mint a szemcsék anyaga. A General Electric mérései szerint a tőlük származó 2. ábrán bemutatott felvételeken a szennyeződések nyomai még a viszonylag tisztának tekinthető wolframban is láthatók. Saját – a Lengyel Tudományos Akadémia Fizikai Intézetében végzett – mikroszondás vizsgálataink is jelentős káliumdusulást mutatnak szinterelt wolframrudak szemcsehatárain.

A rosthatárokról leszakított diszlokációk az alakváltozás során viszonylag akadályok nélkül juthatnak a következő rosthatárig, ahová beépülhetnek, kis mértékben feltorlódhatnak vagy a rosthatárokon áthaladhatnak. A rosthatárok környezetében eddig jelentős feltorlódást nem tapasztaltunk. A rosthatárookra érkező feltorlódott diszlokációk nagy feszültségttere ugyanis megindíthatja a szomszédos rostban is a csuszást. A rosthatárookban vagy környezetükben levő a $\langle 100 \rangle$ Burgers-vektoru diszlokációk nehezen mozognak, ezért vezetnek hasadásra. Így a rosthatárokon kezdeti repedéseket feltételezhetünk.

A kezdeti repedések azonban mindaddig nem tudnak tovább terjedni, míg csak a repedés síkjával párhuzamos egytengelyű feszültség hat.

A kontrakció megindulása többtengelyű feszültségállapotot hoz létre, amely azt jelenti, hogy a repedés síkjára merőleges húzófeszültség is ébred, amely képes továbbterjeszteni a repedést [10]. A repedés képződésében és terjedésében is közrejátszhatnak a nem fémes második fázisok feszültséggyűjtő hatásai is.

A hosszanti repedések a kontrakciós szakaszban elválasztják egymástól a rostokat. A rostok ebben az esetben úgy szakadnak mint az $[110]$ orientációjú kristályok. Az $[111]$ és $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ irányú csuszások a 13. ábrán szemléltetett mechanizmussal késélszerűen elvékonyítják a rostokat, $[1\bar{1}0]$ irányú gerincvonal jelenik meg, végül a rostok elszakadnak.

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal főleg ezen alakváltozási mechanizmus helyi inhomogenitásai mutathatók ki, amelyeket a 7. és 14. ábrákon szemléltettünk. Tökéletesen homogén és szimmetrikus alakváltozás esetén az ábrákkal szemléltetett effektusok nem jelentkeztek volna.

VII. Összefoglalás

Wolframhuzalok $[110]$ texturájának, a húzás irányával párhuzamosan fekvő dőlt szemcsehatároknak, az un. rosthatároknak az ismeretében meghatároztuk az egytengelyű húzó igénybevétel csuszási rendszerét és a csuszás során bekövetkező alakváltozást. Szakítás során az egyes rostokban az $(11\bar{2})$ és az (112) síkokon az $[111]$ és az $[11\bar{1}]$ irányokban következett be a csuszás. Az $(10\bar{1})$ és a $(01\bar{1})$ síkokon, valamint $(21\bar{3})$ és az (213) síkokon egyszerre szimmetrikusan bekövetkező $[111]$ irányú csuszás eredője lehet azonos, mint a csak $(11\bar{2})$ síkon bekövetkező csuszásé. Az alakváltozás rostról-rostra történő vándorlása során inhomogenitások keletkeznek. Az alakváltozás inhomogenitása megváltoztatja a rostok egymás közötti elhelyezkedését. Ezt a folyamatot értelmezni lehetett dőlt határokon való diszlokációáthaladással.

A dőlthatárok az $[110]$ -ra merőlegesen álló $\frac{a}{2} \cdot \langle 111 \rangle$ típusu Burgers-vektorokkal rendelkező diszlokációkból elképzelhetők, az $a \cdot [00\bar{1}]$ illetve az $a \cdot [001]$ Burgers-vektoru diszlokációkból kevésbé, mert az alakítás során ezekből is $\frac{a}{2} \cdot \langle 111 \rangle$ Burgers-vektoru diszlokációk keletkeznének. A rosthatárokon vagy környezetükben elképzelhető az $a \cdot [100]$, illetve az $a \cdot [010]$ Burgers-vektoru un. hasadási diszlokációkra vezető reakció. A rosthatárok a néhány százalékos meghaladó maradó alakváltozás után kialakuló többtengelyű igénybevétel során már láthatóan is felhasadnak. A rosthatárok többségének felhasadása után az egymástól elvált rostok úgy szakadnak mint az $[110]$ orientációju kristályok, tehát szobahőmérsékleten és előlött képlékenyen.

A rostok egymástól független alakváltozása során $[1\bar{1}0]$ irányú gerincre elvékonyodva szakadnak el.

A vizsgálatok lehetővé teszik a szakadt keresztmetszetek pásztázó elektronmikroszkópos felvételeinek metallográfiai kiértékelését. Meghatározható a rostok keresztirányú mérete, alakja és orientációs viszonyaik.

Irodalom

- [1] Meieran, E.S., Thomas, D.A.: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 937.
- [2] Jeffries, Z.: Amer. Inst. Eng. 70 (1924) 303.
- [3] Rieck, G.D.: Philips Res. Rep. 12 (1957) 423.
- [4] Nakajima, S., Osaki, H.: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967) 1060.
- [5] Millner, T., Varga L., Verő B.: Z. Metallkde. 63 (1972) 754.
- [6] Varga L.: MFI Közlemények 0-7 (1972) 27.
- [7] Nagy T.A., Ignác P.N., Varga L., Gaál I.: Scripta METALLURGICA, 8 (1974) 209.
- [8] Kovács I., Zsoldos L.: Diszlokációk és képlékeny alakváltozás
Műszaki Könyvkiadó (1965).
- [9] Bartha L., Varga L.: MFI Közlemények 0-15 (1974) 29.
- [10] Varga L., Bartha L., Nagy A.T., Stefániay V., Borossay B.:
Proceedings of the Fifth Conference on Dimensioning and Strength
Calculations, and the Sixth Congress on Material Testing Vol.1.
Akadémiai Kiadó, Budapest (1974) I-236.

MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet, 1325 Budapest Pf.76.

A CSUSZÁS GEOMETRIÁJA bcc SZERKEZETŰ FÉMEKBEN (ELMÉLET ÉS NÉHÁNY, A VOLFRÁMRA VONATKOZÓ MEGFIGYELÉS)

NAGY T. Attila

I. Bevezetés

A fémek plasztikus deformációjának vizsgálata elméleti és gyakorlati szempontból is fontos feladat. A deformáció mechanizmusának elvi megértését, a diszlokációk tulajdonságainak megismerését célzó első munkák fcc szerkezetű fémekkel foglalkoztak. Ennek oka elsősorban talán az volt, hogy az fcc fémeknél a tapasztalat szerint a csuszás geometriája igen egyszerű: a csuszási irányok (a mozgó diszlokációk Burgers-vektorai) az $\langle 110 \rangle$, míg a csuszósíkok az $\{111\}$ Miller-indexekkel jellemezhetők. Az egytengelyű húzófeszültség irányának ismeretében egyértelműen megadható, hogy melyik csuszási rendszeren indul meg a deformáció, azaz, hogy pontosan melyik $\langle 110 \rangle$ irányban és melyik $\{111\}$ síkban mozognak a diszlokációk. Ezek a megfigyelések könnyen értelmezhetők: a csuszás irányát kijelölő $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ Burgers-vektor a rács legrövidebb elemi translációs vektora és a csuszás a legstűrűbb-golyó-csomagolás síkjai mentén következik be, amelyek az fcc rendszerben az $\{111\}$ síkok.

Nem lényegtelen körülmény azonban az sem, hogy az fcc szerkezetű fémekből aránylag könnyen lehet jóminőségű, tiszta egykristályokat előállítani. A kristályelőállítás technológiai nehézségei jóval nagyobbak a bcc fémek esetén, így ezen fémek plasztikus tulajdonságainak vizsgálata már csak ezért is később kezdődött el.

Azt várnánk, hogy a csuszás a bcc szerkezetű fémekben is a legrövidebb elemi translációs vektor irányában és a legstűrűbb-golyó-csomagolás síkja mentén következik be, azaz azon az $\langle 111 \rangle$ $\{110\}$ csuszási rendszeren, ahol a húzófeszültség adott irányba mellett a legnagyobb csuszató feszültség ébred. A tapasztalat azonban nem igazolta ezt a várakozást.

Mielőtt azonban rátérnénk a csuszási geometria részletes tárgyalására, még röviden megemlítünk a bcc és az fcc szerkezetű fémek között lévő két különbséget.

Az egyik ilyen különbség a folyásfeszültség hőmérsékletfüggésében található. bcc szerkezetű fémekben a folyásfeszültség sokkal erősebben függ a hőmérséklettől, mint az fcc fémekben. A 90 K^0 -on mért folyásfeszültség értéke pl. rézben alig 10%-kal haladja meg a szobahőmérsékleten mért folyásfeszültséget [1], míg volfrám esetén legalább kétszeresére nő [2].

A folyásfeszültség függ a deformációsebességtől is. Ebben a vonatkozásban is különbségeket találunk az fcc és a bcc fémek között.

Szokásos a folyásfeszültség alábbi felbontása:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{\text{eff}},$$

ahol σ_i a hőmérséklettől és a deformációsebességtől független, míg

σ_{eff} az azoktól függő komponens.

Tiszta fcc fémekben megfigyelték, hogy a két komponens egymással arányosan nő az alakítás függvényében [3]. Ez a Cottrell-Stokes törvény, amely ugy értelmesebb, hogy az anyagban lévő belső feszültségek és a diszlokációk mozgását akadályozó rövid hatótávolságú gátak eredete azonos: mindkettő diszlokáció-diszlokáció kölcsönhatásból származik. A rövid hatótávolságú akadály onnan ered, hogy a mozgó diszlokációnak más diszlokációkat kell átmetszenie. Ha azonban a fém nem kellően tiszta, a szennyezők a diszlokáció-diszlokáció átmetszésnél nagyobb akadályokat jelenthetnek és a Cottrell-Stokes törvény sem lesz érvényes [4, 5].

Az eddigi vizsgálatok szerint a Cottrell-Stokes törvény nem érvényes a bcc fémekben. Különböző tisztaságú egy- illetve polikristályos nióbium, tantál, vanádium, vas, molibdén és volfrám kristályokon végzett mérések szerint a keményedés tulnyomó része a σ_i belső feszültség növekedéséből származik, míg a σ_{eff} effektív feszültség általában változatlan [6]. A diszlokáció-diszlokáció átmetszés szerepét még az erősen hidegenalakított volfrám huzalban sem sikerült kimutatni [7]. Lehetséges, hogy mindezen méréseknél a szennyezőkön való áthaladás jelentette a diszlokációmozgás számára a legnagyobb akadályt. Nem zárhatjuk ki azonban azt sem, hogy itt is a bcc fém jellegzetes tulajdonságával állunk szemben, és a felhasadt mozgásképtelen diszlokációmagok mozgóképessé váló alakítása képezi a legfontosabb akadályt.

A megfigyeléseket az utóbbi 15-20 évben a diszlokációk speciális szerkezetével igyekeztek megmagyarázni. Mivel Intézetünkben hosszabb ideje foglalkoznak a volfrám mechanikai tulajdonságainak vizsgálatával, talán nem egészen felesleges az irodalmi ismeretek összefoglalása, elsősorban F.Kroupa, V.Vitek, [8], valamint V.Vitek [9] munkáinak alapján.

A II. részben általános kísérleti tapasztalatokat és a megfigyelések ábrázolására használatos $\Psi(\alpha)$ görbéket ismertetjük. A III. fejezet a diszlokációmagok felhasadásával foglalkozik. A IV. fejezet néhány – a volfrám csuszási geometriájára vonatkozó – megfigyelést tartalmaz, elsősorban A.S.Argon, S.R. Maloff [2], Wen-Li-Wu [10], valamint Varga László [11] munkáinak alapján.

II. A csuszási rendszerre vonatkozó kísérleti megfigyelések és azok ábrázolása

II. 1. Csuszási rendszerek

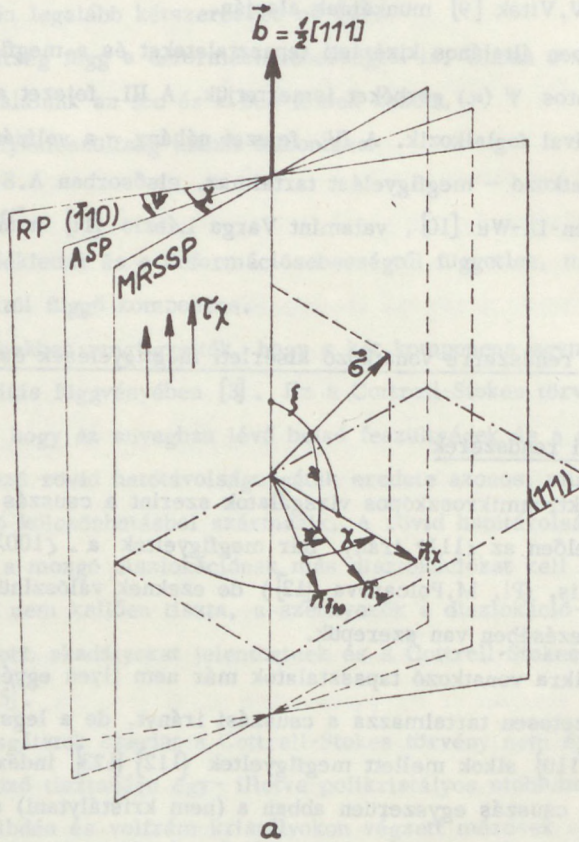
A fény- és elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint a csuszás iránya a várakozásnak megfelelően az $\langle 111 \rangle$ irány. Bár megfigyeltek a $\langle 100 \rangle$ Burgers-vektoru diszlokációkat is, (Pl. M.Polcarova [12]) de ezeknek valószínűleg inkább a repedések keletkezésében van szerepük.

A csuszósikra vonatkozó tapasztalatok már nem ilyen egyértelműek. A csuszósík természetesen tartalmazza a csuszási irányt, de a legstürűbb – golyó – csomagolású $\{110\}$ síkok mellett megfigyeltek $\{112\}$ $\{123\}$ indexű csuszósíkokat is, sőt néha a csuszás egyszerűen abban a (nem kristálytani) síkban következett be, melyben maximális volt a nyirófeszültség. Azokban az esetekben, amikor alacsony indexű kristálytani síkok mentén következett be a csuszás, gyakran tapasztalták a Schmid-törvény érvénytelenségét: egy másik – szintén alacsony indexű – máskor csuszósikként működő síkon a nyirófeszültség sokkal nagyobb volt, mint az aktív síkon. Éppen ezért bcc fémekre a Schmid-törvény nem érvényes.

A működő csuszósíkot az orientációs viszonyok nem határozzák meg egyértelműen. Azonos orientáció mellett is a minta anyagától, a hőmérséklettől és a deformációsebességtől függően más-más csuszási rendszer működhet. Talán az egyetlen általános törvényszerűség az, hogy alacsony hőmérsékleteken és nagy deformációsebességek mellett valószínűleg mindig az $\{110\}$ síkok működnek.

II. 2. A csuszási rendszerre vonatkozó megfigyelések ábrázolása, a $\psi(\chi)$ görbék

Az orientációs viszonyok hatását a csuszási rendszerre a $\psi(\chi)$ görbékkel lehet szemléletesen ábrázolni. Az orientációt egyértelműen jellemzi két szög

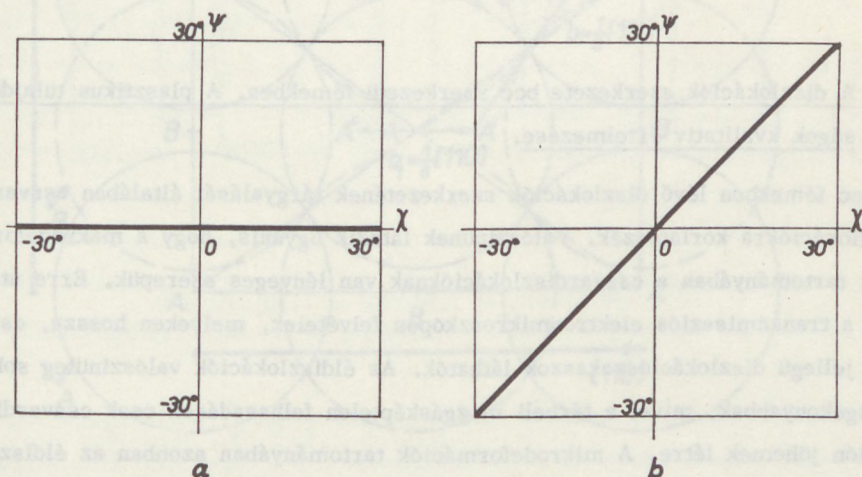


1. ábra

A csuszási geometria leírására használt jelölések értelmezése.
 RP: referencia sík, ASP: a ténylegesen megfigyelt csuszási sík,
 MRSSP: az $[111]$ zónatengelyhez tartozó azon sík,
 melyen a nyirófeszültség a maximális.

(1. ábra): Az egyik a σ húzófeszültség és az $[111]$ csuszási irány között lévő ξ szög, a másik az $[111]$ zónatengelyhez tartozó referencia sík (általában az (110) sík) és azon – szintén az $[111]$ zónatengelyhez tartozó olyan másik sík által bezárt χ szög, amely síkon a nyirófeszültség a legnagyobb. A csuszási geometria csak ettől a χ szögtől függ, míg a ξ értéktől nem.

A ténylegesen megfigyelt csuszósik az $(\bar{1}10)$ referenciasikkal ψ szöget zár be, tehát a csuszási geometriára vonatkozó mérések eredményeit leírhatjuk egy $\psi(\chi)$ függvénnyel. A kristály szimmetriája miatt elegendő a $-30^\circ \leq \chi \leq 30^\circ$ tartományt vizsgálni.



2. ábra

A $\psi(\chi)$ görbék legegyszerűbb esetei:

- a/ $\psi=0$, a csuszás az (110) síkon következik be;
- b/ $\psi=\chi$, a csuszás azon az $[111]$ zónatengelyhez tartozó (nem kristálytani) síkon következik be, ahol a nyirófeszültség maximális.

A két legegyszerűbb $\psi(\chi)$ görbét a 2. ábra mutatja. A 2.a. ábrán látjuk azt az esetet, amikor a csuszás az $(\bar{1}10)$ síkon következik be, függetlenül a húzófeszültség irányától, míg a 2.b. ábra akkor adódik, ha a csuszás azon a – nem kristálytani – síkon következik be, ahol a legnagyobb a nyirófeszültség.

A ténylegesen megfigyelt $\psi(\chi)$ görbék függenek a minta anyagától, a hőmérséklettől és a deformációsebességtől és többé-kevésbé aszimmetrikusak.

Természetesen nem biztos, hogy a megfigyelt makroszkópikus csuszási síkok azonosak az elemi csuszósikkal. Bármelyik megfigyelt kristálytani vagy nem kristálytani makroszkópikus csuszósík leírható különböző $\{110\}$ síkokon változva bekövetkező elemi csuszások eredőjeként. A $\psi(\chi)$ görbék aszimmetriájának értelmezéséhez azonban az $\{112\}$ síkokat sem zárhatjuk ki az elemi csuszósíkok köréből.

Az itt említett és egyéb megfigyeléseket (pl. a folyásfeszültség hőmérséklettől vagy a feszültség értelmétől, kompresszió, tenzió, való függését) a diszlokációk speciális szerkezetével, az $\{110\}$, ill. $\{112\}$ síkokban történő felhasadásával magyarázzák. Ezeket a megfontolásokat tekintjük át a következő fejezetben.

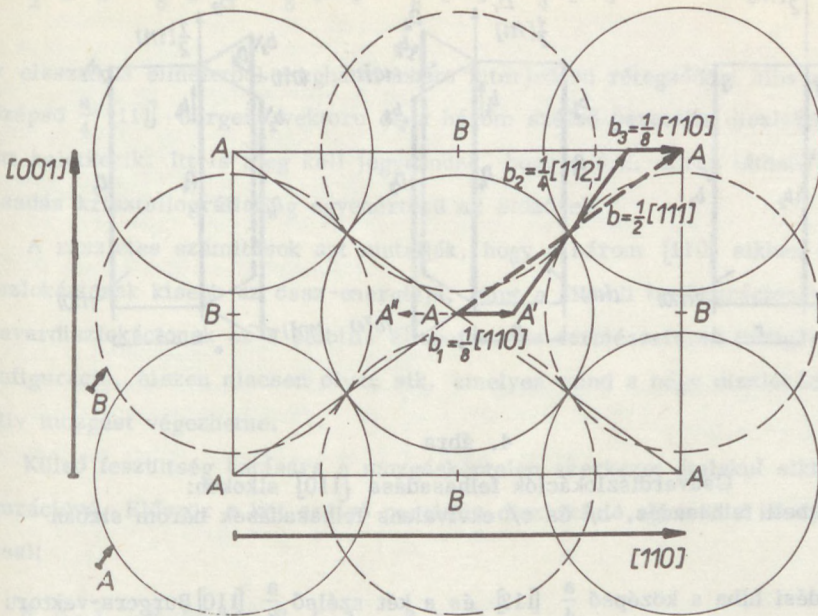
III. A diszlokációk szerkezete bcc szerkezetű fémekben. A plasztikus tulajdonságok kvalitatív értelmezése.

A bcc fémekben lévő diszlokációk szerkezetének tárgyalását általában csavardiszlokációkra korlátozzák. Valószínűnek látszik ugyanis, hogy a makrodeformációk tartományában a csavardiszlokációknak van lényeges szerepük. Erre utalnak a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek, melyeken hosszú, csavar jellegű diszlokációs szakaszok láthatók. Az éldiszlokációk valószínűleg sokkal mozgékonyabbak, mivel a térbeli mozgásképtelen felhasadások csak csavardiszlokáción jöhetnek létre. A mikrodeformációk tartományában azonban az éldiszlokációk is szerepet kaphatnak. C.Becker [13] topográfias felvételei szerint például Mo kristályok kis hajlításos deformációja közben éldiszlokációk mozdultak el. Hasonló tapasztalat van a vasra is. Elektronmikroszkópban végzett deformációk során bizonyos körülmények között megfigyelhető volt, hogy csak él-jellegű szegmensek mozdultak el. A deformáció itt is kicsi volt, kb. $3 \cdot 10^{-3}$ [14]. A következőkben tehát elsősorban csavardiszlokációkkal foglalkozunk.

III.1. Felhasadás az $\{110\}$ síkokon

Azt a feltételezést, hogy a diszlokációk az $\{110\}$ síkok mentén kiterjedtek lehetnek, indokolja az a tény, hogy bizonyos körülmények között $\{110\}$ csuszósíkokat lehet megfigyelni. Másrészt a parciális diszlokációk között – legalábbis a hard-sphere modell keretein belül – stabilis rétegződési hiba jön létre. A bcc szerkezet $(\bar{1}10)$ síkjai ugyanis ABAB ... rétegződés szerint követik egymást (3. ábra). Ha az ábrán az A-val jelölt felső atomréteget $\frac{a}{8}$ $[110]$ irányában elmozdítjuk, úgy, hogy az A pont az A'-be kerüljön, akkor a két atomsík kb. $\frac{a}{45}$ -tel közelebb kerülhet egymáshoz. Érdemes megjegyezni, hogy az ellenkező irányu

$(\bar{1}10)$



3. ábra

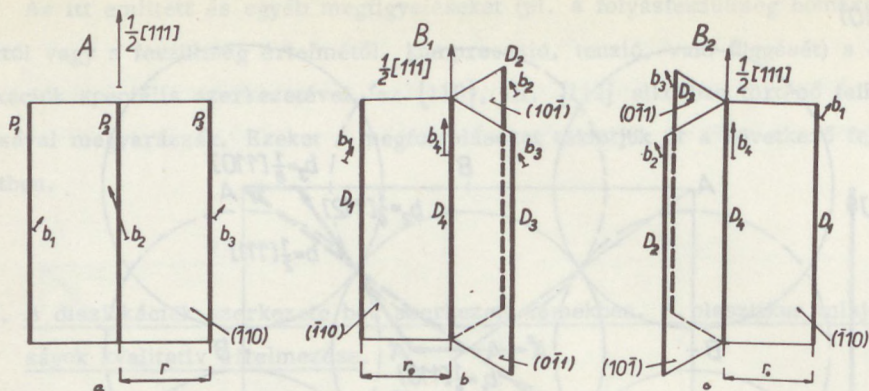
Az atomok helyzete a bcc rács $(\bar{1}10)$ síkjain

elmozdítás (amikor az A pont A'' -be kerül) egy másik, de kristálytanilag ekvivalens rétegződési hibát eredményez. Természetesen a hard-sphere modell és centrális erők feltételezése a bcc szerkezetben nagyon rossz közelítés (hiszen ilyen feltételek mellett a szerkezet nem is stabil), és csak az egyszerűség és szemléletesség kedvéért tételvezhető fel, hogy ez a rétegződési hiba jön létre az $\{110\}$ síkokon felhasadt diszlokációk között.

III. 1.a. Felhasadás egy síkban

Az $\frac{a}{2} [111]$ Burgers-vektoru diszlokáció az alábbi reakció szerint hasadhat fel három parciálisra az $(\bar{1}10)$ síkban (4.a. ábra):

$$\frac{a}{2} [111] = \frac{a}{8} [110] + \frac{a}{4} [112] + \frac{a}{8} [110]$$



4. ábra

Csavardiszlokációk felhasadása $\{110\}$ síkokon:

a/ síkbeli felhasadás, b/ és c/ ekvivalens felhasadások három síkban

A rétegződési hiba a középső $\frac{a}{4} [11\bar{2}]$ és a két szélső $\frac{a}{8} [110]$ Burgers-vektoru diszlokáció között keletkezik és r kiterjedése – a rétegződési hiba energiájának ismeretében a rugalmas kontinuum elméletből kiszámítható. (Sajnos a rétegződési hiba energiájára legfeljebb durva becsléseket lehet tenni, ezért a számolást csak elvileg lehet elvégezni.)

A másik síkbeli felhasadás (amely úgy származtatható, hogy a 4.a. ábra középső és egyik szélső parciális diszlokációját egyesítjük) az

$$\frac{a}{2} [11\bar{1}] = \frac{a}{8} [110] + \frac{a}{8} [33\bar{4}]$$

reakció szerint mehetne végbe, de ennek nagyobb energiája lévén spontán átalakul a 4.a. ábra szerinti konfigurációvá.

A 4.a. ábra csavardiszlokációt mutat, de a fenti reakció szerint más jellegű diszlokáció is felhasadhat.

III. 1.b. Felhasadás három $\{110\}$ síkban

Egy csavardiszlokáció három – az $[11\bar{1}]$ zónatengelyhez tartozó – $\{110\}$ síkon is felhasadhat az alábbi reakció és a 4.b. ábra szerint:

$$\frac{a}{2} [111] = \frac{a}{8} [110] + \frac{a}{8} [101] + \frac{a}{8} [011] + \frac{a}{4} [11\bar{1}]$$

Az elasztikus elméletből meghatározható kiterjedésű rétegződési hiba most a középső $\frac{a}{4} [111]$ Burgers-vektoru és a három szélső parciális diszlokáció között keletkezik. Itt is meg kell jegyeznünk, hogy a 4.c. ábrán látható másik felhasadás krisztallográfiaailag egyenértékű az előzővel.

A részletes számítások azt mutatják, hogy a három $\{110\}$ síkban felhasadt diszlokációnak kisebb az össz-energiája, mint a síkbeli konfigurációnak, így a csavardiszlokációnak ez a stabilis állapotuk. Ez természetesen mozgásképtelen konfiguráció, hiszen nincsen olyan sík, amelyen mind a négy diszlokáció konzervatív mozgást végezhetne.

Külső feszültség hatására a mozgásképtelen szerkezet átalakul síkbeli konfigurációvá. Először a két szélső parciális diszlokáció egyesül a középső parciállal:

$$\frac{a}{8} [101] + \frac{a}{8} [011] + \frac{a}{4} [11\bar{1}] = \frac{a}{8} [334]$$

majd ez – energiafelszabadulás kíséretében – felhasad az

$$\frac{a}{8} [334] = \frac{a}{4} [112] + \frac{a}{8} [110]$$

reakció szerint.

A mozgásképtelen térbeli felhasadás változatlanul maradt $\frac{a}{8} [110]$ parciálisával együtt ez a 4.a. ábrán látható mozgásképes síkbeli konfiguráció. A számítás szerint a transzformációhoz nagyon nagy feszültségek szükségesek, ezért az átalakulás termikus aktiválás segítségével következik be.

Az ellenkező irányú transzformáció ugyanezeneken a lépéseken keresztül történik, tehát magába foglalja a magasabb energiájú $\frac{a}{8} [334]$ Burgers-vektoru diszlokáció képződését, ezért ehhez a folyamathoz is szükséges a termikus aktiválás.

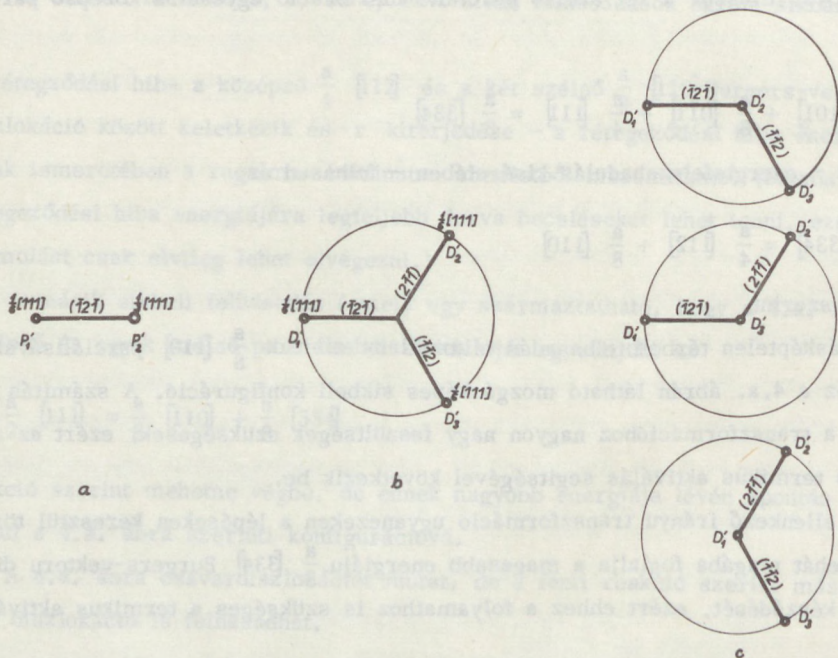
III. 2. Felhasadás az $\{112\}$ síkokban

A bcc szerkezet $\{112\}$ síkjai hat réteg után ismétlődnek, azaz az ABCDEFABC... rétegződés szerint követik egymást. A tapasztalat szerint az $\{112\}$ síkok men-

tén ikresedés jöhet létre. Elvileg elképzelhető, hogy az ikresedés csak egy rétegre terjed ki az ABCDEFEFABC ... séma szerint. Egy ilyen rétegződési hibát egy $\frac{a}{6} [111]$ Burgersvektoru parciális diszlokáció zár le. Vegyük észre, hogy a komplementer parciális diszlokáció ($-\frac{a}{6} [111] = \frac{a}{3} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, a kettő kristálytanilag ekvivalens) más, kedvezőtlen rétegződései hibával kapcsolatos: ABCDEFCD... Ez az oka a csuszási geometriában megfigyelt aszimmetriának.

III. 2. a. Felhasadás egy síkban

Az $\frac{a}{2} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ Burgersvektoru diszlokáció az alábbi reakció szerint hasadhat fel az $(\bar{1}\bar{2}\bar{1})$ síkban (5. a ábra):



5. ábra

Csavardiszlokációk felhasadása $\{112\}$ síkokon:

- a/ síkbeli felhasadás, b/ felhasadás 3 síkban (instabil),
- c/ a stabil konfiguráció

$$\frac{a}{2} [11\bar{1}] = \frac{a}{6} [11\bar{1}] + \frac{a}{3} [11\bar{1}]$$

Ha a két diszlokációt felcseréljük, akkor a kedvezőtlen rétegződési hiba keletkezik, ezért ez a felhasadás a gyakorlatban nem valósulhat meg. Hasonlóan kedvezőtlen az az eset is, amit úgy kapnánk, hogy az $\frac{a}{3} [11\bar{1}]$ diszlokációt két $\frac{a}{6} [11\bar{1}]$ Burgersvektoru diszlokációvá osztanánk szét.

Az 5.a. ábra csavardiszlokációt ábrázol, de a fenti reakció szerint más jellegű diszlokáció is felhasadhat.

III.2.b. Felhasadás több $\{112\}$ síkban

Egy csavardiszlokáció három – az $[11\bar{1}]$ zónához tartozó – $\{112\}$ síkban is felhasadhat az alábbi reakció és az 5.b. ábra szerint:

$$\frac{a}{2} [11\bar{1}] = \frac{a}{6} [11\bar{1}] + \frac{a}{6} [11\bar{1}] + \frac{a}{6} [11\bar{1}]$$

Ez a konfiguráció azonban az elasztikus elmélet szerint nem stabil. A stabil felhasadás csak két $\{112\}$ síkon következik be az 5.c. ábra egyike szerint, melyek csak abban különböznek az 5.b. ábrától, hogy az egyik szélső parciális diszlokáció a középpontba került. A reakció az előbb felírt egyenlet szerint megy végbe.

Az $\{112\}$ síkokon történő felhasadás aszimmetrikus: azok az esetek, melyeket a 4.c. ábrából középpontos tükrözéssel kapnánk, a kedvezőtlen rétegződési hiba miatt nem valósulhatnak meg.

A részletes számolás szerint a két $\{112\}$ síkban felhasadt diszlokáció energiája kisebb, mint a síkbeli konfigurációé, így az $\{112\}$ síkokban felhasadt csavardiszlokációknak ez a stabil állapotuk. Ez – ugyanugy, mint a három $\{110\}$ sík mentén történt felhasadás – természetesen mozgásképtelen konfiguráció.

Külső feszültség hatására a mozgásképtelen szerkezet átalakul síkbeli konfigurációvá, úgy, hogy a szélső és a középső parciális egyesül:

$$\frac{a}{6} [11\bar{1}] + \frac{a}{6} [11\bar{1}] = \frac{a}{3} [11\bar{1}]$$

A mozgásképtelen térbeli felhasadás változatlanul maradt $\frac{a}{6} [11\bar{1}]$ parciálisával együtt ez az 5.a. ábrán látható mozgóképes síkbeli konfiguráció. Ehhez a transzformációhoz is szükséges a termikus aktiválás. Az átalakulás folyamatát követve

látható, hogy a csuszás folyamán az $\frac{a}{6} [111]$ parciális mozog elől, és ezt követi az $\frac{a}{3} [111]$ Burgers-vektoru parciális diszlokáció. Valószínű ezért, hogy a felhasadt, nem tiszta csavardiszlokáció számára is – amelyik csak egy síkban tud kiterjedni – ez a kedvezőbb, kisebb Peierls-feszültséggel jellemezhető mozgási irány.

A fordított transzformáció – csavardiszlokáció esetén – nem kíván termikus aktiválást, így a csavardiszlokációk síkbeli felhasadása instabil képződmény.

III.3. A bcc fémek plasztikus tulajdonságainak értelmezése a diszlokációk felhasadásával

A diszlokációk szerkezetének leírása az elasztikus elmélet segítségével nyilván nagyon durva közelítés. A rétegződési hibák kiterjedésére 1-2-Burgers-vektori távolságot szokás feltételezni, hiszen közvetlenül még nem észlelték őket. Tér-ion mikroszkópos felvételeken ugyan az $\frac{a}{2} [111]$ Burgersvektoru diszlokációnak három fogású szimmetriája van, de a szerzők maguk is hangsúlyozzák, hogy a tér-ion mikroszkópos kísérleti körülményekből nem szabad tulzott következtetéseket levonni az anyag belsejében lévő diszlokációkra [15]. A diszlokációk magjának közvetlen közelében az elasztikus elmélet pedig nem érvényes.

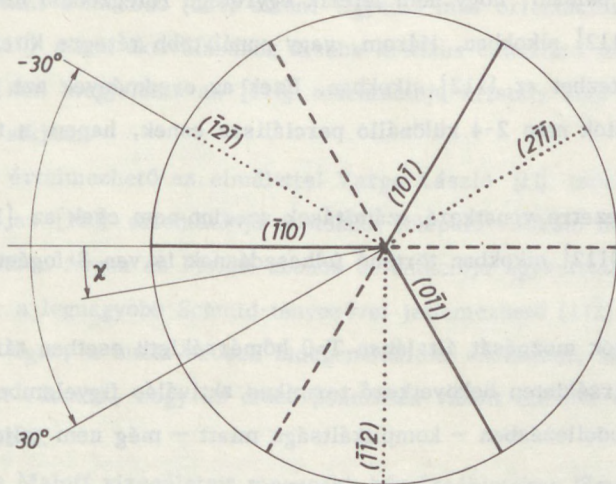
A rétegződési hiba létezése elvileg is kétségbevonható: az $\{110\}$ síkokon a bcc rácsra biztosan rossz hard-sphere modell miatt, az $\{112\}$ síkokon pedig azért, mert az ikresedés tényéből nem következik az egyrétegű iker létezése. Mindezek miatt nem is csodálkozhatunk azon, hogy az elmélet nem ír le tökéletesen minden tapasztalatot. Sokkal inkább az a meglepő, hogy milyen sok kísérletet lehet vele kvalitatívan megmagyarázni.

Az elmélet szerint a csavardiszlokációk nyugalmi állapotban térbeli felhasadással mozgásképtelen konfigurációt vesznek fel. A mozgóképes konfiguráció kialakulásához termikus aktiválás szükséges. Ez magyarázatot adhat a folyásfeszültség erős hőmérsékletfüggésére.

Csavardiszlokációknak $\{110\}$ síkokon történő síkbeli felhasadása metastabil, míg az $\{112\}$ síkokon létrejövő síkbeli konfiguráció instabil. Alacsony hőmérsékleteken vagy nagy deformációsebességeknél az $\{110\}$ síkokon lévő mozgó

felhasadások mozgásképtelenné való visszaalakulása a termikus aktiválás elégtelensége miatt csak nagyon lassan történik. Ez lehet az oka annak, hogy a plasztikus deformáció a fenti körülmények között az $\{110\}$ síkokra korlátozódik.

A csuszási geometria aszimmetriájának magyarázatára a 6. ábrán ábrázoltuk az $[111]$ zónatengelyhez tartozó összes olyan síkot, melyek mentén egy csavardiszlokáció felhasadhat.



6. ábra

Az $[111]$ zónatengelyhez tartozó síkok, melyeken a felhasadás létrejöhet

Látható, hogy az $\{112\}$ síkokban történő felhasadás aszimmetriája miatt az ábra nem szimmetrikus $\chi=0$ -ra. Hasonlóan nem közömbös a külső feszültség értelme sem. Például $\chi=-30^\circ$ esetén a csuszás várhatóan a $(\bar{1}2\bar{1})$ síkban következik be, ha a feszültség értelme olyan, hogy a másik $\{112\}$ síkok valamelyikén lévő parciálist a középpont felé mozdítja el. Ellenkező előjelű feszültség esetén a $(\bar{1}2\bar{1})$ síkon elcsuszás nem jöhet létre.

III.4. A diszlokációszerkezetre vonatkozó atomi számítások

Az atomi számítások célja az, hogy az előző pontokban leírt kvalitatív eredményeket egzaktul megalapozza. Tulajdonképpen nagyteljesítményű számítógépekkel végzett modellkísérletekről van szó, melyeknél a diszlokáció magjához

közel lévő (nagyságrendben kb. 1000) atom helyét az energiaminimum elve alapján határozzák meg, míg a rács többi részét most is rugalmas közelítésben tárgyalják. A számítás elvi nehézsége az, hogy – a bcc szerkezetben kristályosodó – átmeneti fémek elektronszerkezetének bonyolultsága miatt nem ismerjük az egyes atomok között ható erőket. Szerencsére a számítások eredményei eléggé függetlenek a potenciálra tett feltevésektől.

Kimutatható például, hogy nem létezik egyrétegű rétegződési hiba sem az $\{110\}$ sem az $\{112\}$ síkokban. Három, vagy annál több rétegre kiterjedő ikresedés viszont létezhet az $\{112\}$ síkokban. Ezek az eredmények azt jelentik, hogy a diszlokációk nem 2-4 különálló parciálisra esnek, hanem a felhasadás folyamatos.

A magyszerkezetre vonatkozó számítások szerint nem csak az $\{110\}$ síkokban, hanem az $\{112\}$ síkokban történő felhasadásnak is van 3-fogású szimmetriája.

A diszlokációk mozgását általában $T=0$ hőmérsékletű esetben tárgyalják. A nem zérus hőmérsékleten bekövetkező termikus aktiválás figyelembevétele a számítógépes modellezésben – komplikáltsága miatt – még nem teljesen megoldott kérdés.

Nem tiszta csavardiszlokációk felhasadásával még keveset foglalkoztak. Az eddigi számítások azonban megerősítik az elasztikus elmélet eredményeit: a felhasadás síkbeli és könnyen mozgatható.

IV. Néhány megfigyelés a volfrám csuszási rendszerére

A volfrámra vonatkozó megfigyelések általában összhangban vannak az előző fejezetben kifejtett elmélettel. Schadler [16] például alacsony hőmérsékleteken $\{110\}$ csuszósíkokat figyelt meg, míg szobahőmérsékleten az $\{110\}$ síkok mellett az $\{112\}$ síkok is működtek.

A csuszási geometriát részletesen vizsgálta Argon és Maloff [2]. Különböző hőmérsékleteken (77 K^0 és 448 K^0 között) különböző orientációjú kristályokat deformáltak. A számos eredményből a következőket emeljük ki:

Az $\{112\}$ síkok aszimmetriája legélesebben az $[110]$ orientációjú kristályoknál mutatkozott meg. Huzó igénybevételnél a maximális csuszatófeszültség

($\frac{a}{2}$ [111] Burgersvektor esetén) az $(11\bar{2})$ síkon ébred. A megfigyelt csuszósik viszont a $(2\bar{1}\bar{1})$ volt, ahol a nyirófeszültség éppen a fele az $(11\bar{2})$ síkon ébredő feszültségnek. Összhangban van az elmélettel az is, hogy a feszültség előjelét megváltoztatva – azaz összenyomva a kristályt –, a folyásfeszültség kisebb, mint a nyújtó igénybevételénél. Nehezen érthető viszont, hogy miért nem működtek az $(10\bar{1})$ vagy $(01\bar{1})$ indexű síkok, melyeken szintén nagyobb volt a nyirófeszültség, mint a működő $(2\bar{1}\bar{1})$ síkon. Ugyanis más orientációjú kristályok esetén az $\{110\}$ síkok aktiválásához kisebb kritikus csuszató feszültség szükséges, mint ami megjelenik az $[110]$ orientációjú kristály nem működő $(10\bar{1})$ és $(01\bar{1})$ indexű síkjain.

Nehezen értelmezhető az elmélettel Varga László [1] tapasztalata is, mely szerint az $[110]$ orientációjú rostokból felépülő volfrám huzal szakítása-kor – ellentétben Argon és Maloff azonos orientációjú egykristályon végzett méréseivel – a legnagyobb Schmid-tényezővel jellemezhető $(11\bar{2})$ indexű csuszósik működik. Igaz, a huzal erősen hidegenalakított szerkezet, ezért nem kell feltétlenül azt várnunk, hogy az előző pontokban vázolt elmélet erre az esetre is kiterjeszhető.

Argon és Maloff vizsgálatait magasabb hőmérsékletekre Wen-Li-Wu [10] terjesztette ki. Ő csak egyféle orientációjú kristályt vizsgált 550 és 850 K^o-on. Az orientációt úgy választotta meg, hogy a maximális csuszató feszültség az $[11\bar{1}]$ ($\bar{1}01$) csuszórendszeren ébredjen. Erre a rendszerre tehát a Schmid-faktor értéke 0.5 volt. A nyirófeszültség szerint ezután következik az $(\bar{1}\bar{1}2)$ sík 0.436-os Schmid-tényezővel. A deformáció kezdetén (amíg az $[11\bar{1}]$ volt a kedvező csuszási irány) minden esetben ez a két csuszósik működött, néha a mintha különböző részein. Az $(\bar{1}\bar{1}2)$ csuszósik nyomai egyenesek, míg az $(\bar{1}01)$ sík nyomai hullámosak voltak. Ez a különbség különösen a deformáció kezdeti szakaszaiban volt éles.

Összefoglalás

A bcc szerkezeti fémek plasztikus tulajdonságait a csavardiszlokációk felhasználásával lehet értelmezni. A rugalmas kontinuum modell alapján kapott eredmények lényeges vonásait az egzaktabb atomi számolások is visszaadják. Az elmélet alkalmas arra, hogy a megfigyelések egy részére magyarázatot adjon.

Irodalom:

- [1] P.J. Jackson, U.S. Basinski: Can. J. Phys. 45 (1967) 707.
- [2] A.S. Argon, S.R. Maloff: Acta Met. 14 (1966) 1449.
- [3] Z.S. Basinski: Phil. Mag. 4 (1958) 393.
- [4] P.B. Hirsch, P.C.J. Gallagher: Discussions of the Faraday Society, No 38 (1967) 157.
- [5] M. Ahlers: ugyanott (158. old.)
- [6] I. Gupta, J.C.M. Li: Met. Trans. 1 (1970) 2323.
- [7] A.T. Nagy, P.N. Ignácz, L. Varga and I. Gaál: Scripta Met. 8 (1974) 209.
- [8] F. Kroupa, V. Vitek: Can. J. Phys. 45 (1967) 945.
- [9] V. Vitek: Crystal Lattice Defects 5 (1974) 1.
- [10] Wen-Li-Wu: Disszertáció a "Master of Science" fokozat elnyeréséért, Massachusetts, 1969.
- [11] Varga László: előadás a VIII. Kohászati Anyagvizsgáló napokon, Balatonszéplak, 1975. június 3-6.
- [12] M. Polcarova: Czech. J. Phys. B17 (1967) 95.
- [13] C. Becker: előadás a 2. Európai Krisztallografiai konferencián, Keszthely, 1974. aug. 22-29. Kivonat: Collected Abstracts of SECM. 553.
- [14] Shozo Ikeda: Jap. J. Appl. Phys. 13 (1974) 779.
- [15] D.N. Seidman, J.J. Burke: Acta Met. 22 (1974) 1301.
- [16] H.W. Schadler: Trans. AIME 218 (1960) 649.

MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet, 1325 Budapest, Pf.76.

A VOLFRÁM LEED ÉS ELEKTRONSPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATAI III.

GERGELY György

Bevezetés

Ezen közlemény I, II. része (Gergely 1973, 74) a továbbiakban (I, II) a volfrám vonatkozó szakirodalmát dolgozta fel 1974 közepéig. A legutóbbi másfél év folyamán a volfrámmal kapcsolatos közlemények száma megduplázódott. Az anyagokat tekintve a volfrám került az első helyre, messze túllépve a Si és egyéb félvezetőkkel foglalkozó közlemények számát. A jelen dolgozat néhány pótlással visszanyulik 1973-ig. Felépítése a II-höz hasonló:

Összefoglalja a LEED és elektronspektroszkópiai módszerek legújabb fejlődését, majd 5 fejezetre tagolva tárgyalja a W-vel kapcsolatos új anyagot: az egyes fejezetek: -

- a W-felület tisztítása, ion-marása,
- a W egyes fizikai tulajdonságai,
- tömbi szennyezők kimutatása,
- gázok adszorpciója W felületén,
- kondenzáció, magképződés W felületén, W vegyületek.

A közlemény az I-II-ben használatos rövidítéseket (LEED, AES, UPS, XPS, EID, DS, CP) alkalmazza, az irodalomnak megfelelően.

1. A kísérleti technika, az eredmények értékelése

1.1. LEED

A kísérleti technika terén a goniométeres méréseket emeljük ki (Bersuder 1974, Aberdam, stb. 1974, O'Neill stb. 1974). A LEED módszer a mérések kiértékelési eljárásainak terén mutatott lényeges fejlődést. A számítógépes kiértékelési módszerekről már a II-ben szoltunk. Ezek még igen költséges sok gépórát igénylő eljárások voltak. A legutóbbi évben több módszer született egyszerűsítésükre,

az I(V) görbék gyors kiértékelésére, a felületi rácsparaméterek pontos meghatározására:

- Pendry (1974) kézikönyvében számítógépi programokat közöl,
- Landman és Adams (1974) a mérési eredmények közvetlen transzformációs, dekonvulciós módszerét dolgozták ki,
- Aberdam stb. (1975) mátrix módszert dolgoztak ki, a számítások költségeinek csökkentése céljából.

Figyelemre méltó új utat jelent Ngoc stb. (1973) és Lagally (1975) módszere, akik a I(V) görbéket a beesési-szög és a kristály forgatásának több helyzetében veszik föl. Az eredmények átlagolásával redukált görbét alkotnak, melyt CMTA (constant momentum transfer averaging) módszerükkel értékelnek ki. Ez a módszer az egyszeres szórás folyamatokat elemzi, lényegében klasszikus röntgen-diffrakciós eljárással.

1.2. Elektronspektroszkópia

A kísérleti technika a legutóbbi két évben is számos területen jelentős fejlődést mutatott:

- Mindinkább előtérbe került a kombinált, több felületi paraméter egyidejű vizsgálatára szolgáló módszerek alkalmazása: AES-, XPS-, UPS. Bradshaw és Menzel (1975) berendezése egyidejűleg LEED vizsgálatokra is alkalmas.
- Nöller stb. (1974) az elektronspektrométert SIMS-s feltétellel is ellátták. A gyors mintacserét az UHV rendszeresen alkalmazott zsilipeléssel oldották meg (Polaschegg /1975/).
- Az elektronspektrométer mérési adatait közvetlenül számítógépbe táplálják (Powell /1973/), Bray stb. (1974), Solomon, Baun (1975).
- Az AES-sel kombinált pásztázó elektronmikroszkópot (SEM) főként törési felületek vizsgálatánál alkalmazzák (Powell, B.D. stb. /1975/, Pocker, Haas /1974/, Todd stb. /1975/).
- A dinamikus háttérkompenzációs módszert (II) mind kiterjedtebben alkalmazzák, analóg (Isett, Blakely /1974/) és számítógépes megoldással (Grant stb. /1974/). A számítógépbe táplált összehasonlító spektrum levonásával jelentős érzékenység növekedést értek el.

- Az AES vizsgálatok terén jelenleg is dominál a CMA analizátor (I,II). Pocker (1975) a modulációt a spektrum egyes részeiben optimalizálja. Ugyanezen szerző (1974) az előerősítő csatlakozás, valamint a magasabb deriváltak vizsgálatával jelentősen javította a nyomszennyezők kimutatási érzékenységét. Így C nyomok kimutatásánál W-on a hatodik deriváltig ment el. A 3. és 4. deriválnál jelentősen csökkenthető a moduláció, így a felbontás is javítható. A minta helyzetének hatását Sickafus (1975), felületi durvaságának hatását pedig Holloway (1975) tanulmányozta.
- Az anyagminták törése ultravákuumban mindinkább alkalmazást nyer. Utalunk Benesowsky (1975) egyszerű W törőszerszámára, továbbá Powell B.D. stb. (1975) SEM-AES berendezésére.
- Az elektronsugár által okozott deszorpció hatását mozgatott mintával kompenzálta Pepper (1973).
- Bänninger és Bas (1975) a magas hőmérsékleten gázatmoszférában végzett AES méréseket fejlesztették tovább.
- Niehus és Bauer (1975) a CMA analizátor megfelelő beállításával ionok szórást (ISS) vizsgálják W felületen.
- A fotoemissziós spektroszkópia (UPS) az adszorpció vizsgálatánál nyert döntő fontosságot (Menzel /1974,1975/). A mérési technika terén lényeges előrelépés a fotoelektronok irány szerinti feltérképezése (Pauty stb. /1974/), Wacławsky stb. /1975/).
- Végül a megjelenési potenciás spektroszkópia (APS) terén Kluge /1975/ a fotonok, elektronok és deszorbeált ionok detektálását vezette be a W vizsgálatoknál.
- A kiegészítő módszerek közül a kilépési munka mérését kiterjedten alkalmazzák. Fritz és Haque (1973) szokványos LEED-AES berendezésükben a fékezőtérrel dolgoznak.

Nathan és Hopkins (1974) a CMA analizátort modulált fékezőtér üzemmódban működteti.

A mérések kiértékelése terén is jelentős fejlődésről számol be az irodalom. Az AES vizsgálatoknál a fő feladat kvantitatív eljárások kifejlesztése, főként a CMA módszer kapcsán. (Chang /1974-75/ Morabito /1975/). A szekundéremissziós spektrumok kiértékelése számos fizikai paraméter pontosabb ismeretét igényli. Ilvenek

- A vizsgált elemek gerjesztési hatás-keresztmetszete. Vrakking és Meyer /1975/ számos elemre összefoglalják a K, L, M héjakra vonatkozó adatokat. A W-re vonatkozólag azonban ezek még nem ismeretesek.
- Az elektron visszaszórási tényező pontosabb meghatározását Vrakking és Meyer /1975/ továbbá Goto, stb. (1975) irták le.
- Az Auger elektronok szökési mélységével kapcsolatban utalunk Powell C.J. (1974) és Brundle (1975) összefoglaló munkáira.

Az UPS terén két terület érdemel említést:

- A tiszta W és a gázadszorpció hatására megváltozott UPS spektrumokból képzett különbségi spektrumok az adszorbeált gáz kötésmódjáról, az indukált felületi állapotokról stb. nyújtanak felvilágosítást. (Menzel /1974, 1975/).
- A kemisorpciók kísérleti adatok értelmezése éppen a W esetén számos új elmélet kidolgozására vezetett: Einstein (1974, 1975) Gadzuk (1975), Feibelman (1974), Ying stb. (1975).

Az UPS vizsgálatokkal kapcsolatban utalunk Brundle (1975) és Menzel (1974) összefoglaló munkáira, melyek a vonatkozó irodalmat is áttekintik.

Az irodalomban gyakran találkozunk az elektronspektroszkópiai módszerek összevetésével más uton nyert adatokkal, pl. téremissziós, optikai reflexiós spektrometria, FEM, FIM stb. Ezekre csupán utalunk.

1.3. Diffúzió, szegregáció vizsgálata

Az AES, AES-SEM továbbá a LEED-AES módszerek együttes alkalmazása lényeges új felismerésekhez vezetett szennyezők diffúziójának, felületen és szemcsehatáron történő szegregációjának tanulmányozásánál.

Az AES a már kialakult két módszert alkalmazza a diffúziós vizsgálatoknál, újdonság ezen a téren a folyamatok elemzése, követése számításokkal:

- Az ionmarásos módszert (II) alkalmazza Wildmann stb. (1975), a diffúzió folyamatainak elemzését adja.
- A felületre történő diffúzió a nyomszennyezők felületi koncentrációjának mérésével követhető. Az utóbbit lényegesen befolyásolja a felületi szennyező lepárolgása (Adamenko stb. /1974/) vagy egyensúlya a kristállyal (Laguës, Domange /1975/).

A felületi diffúzió vizsgálata terén Tompkins (1975), továbbá Read (1975) összefoglaló munkájára utalunk.

A felületi fázisátalakulások vizsgálatánál a LEEDS-AES technikát alkalmazták Sundaram stb. (1975) továbbá Isett és Blakely (1975). A W kutatások területén különösen érdekes egyes nyomszennyezők kiválása törési felületeken, szemcsehatárokon. Az eredményeket a 4. fejezetben részletesebben tárgyaljuk. Itt csupán Joshi és Seah 4 alapvető munkájára utalunk acélötvözetekkel kapcsolatban, eredményeik ugyanis a W kutatások terén is új utakra mutatnak:

- Joshi és Stein (1972, 1973) törékenységet okozó nyomszennyezők szemcsehatáron történő szegregációjára vonatkozólag fenomenológikus elméletet közöltek.
- Joshi (1975) AES-SEM módszerrel kimutatta, hogy egyes nyomszennyezők a szemcsék különböző tartományain válnak ki.
- Seah és Hondros (1973) a szemcsehatár szegregációt a "BET" adszorpciós elmélet alapján értelmezték. Lea és Seah (1975) kimutatták, hogy a szemcsehatár szegregáció a felületi szegregáció AES vizsgálataival követhető.

2. A W felület tisztítása Ion marása

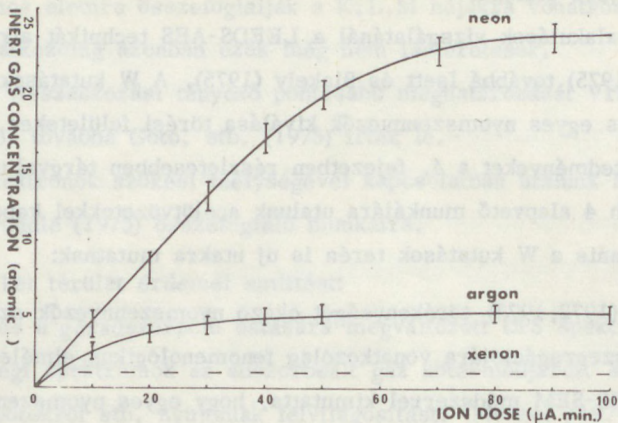
Az I,II-hez képest ezen a téren nem közöltek új módszert. Általánossá vált az oxidációs-villantásos tisztítási módszer (I). Ennek kapcsán Viswanath és Schmidt (1973) a C oxidációs folyamatait vizsgálták W felületén.

A legújabb munkák az ion-bombázás hatásával, folyamatainak felderítésével foglalkoznak.

Watts stb. (1975) az ion-bombázás okozta roncsolódást vizsgálták LEED-AES-SIMS módszerekkel. Kimutatták, hogy 500 eV A ionokkal bombázva W csucsolat, 10 roncsolt réteg eltávolítása sem adta még vissza az eredeti állapotot. A Ne, Ar és Xe ionok beépülését a W rácsba az 1. sz. ábra mutatja.

Walls és Southworth (1975) ion-marásos eljárással állítanak elő téremissziós csucsolatokat.

Wehner (1974) és Glöersen (1975) ion-marással foglalkozó összefoglaló munkájukban számos adatot közölnek a W-mal kapcsolatban.



1. ábra

Winters és Horne (1974) W, Xe, Kr, Ne és Ar-ionokkal való porlasztásánál a hatáskeresztmetszeteket határozták meg a 25-600 eV tartományban.

WO_3 Ar ionbombázás hatására WO_2 -vé alakul (Kim stb. 1974).

A W tisztítása után is fennáll a felület visszaszennyeződésének veszélye, ultravákuumban is. Az AES vizsgálatoknál az elektronsugár megbontja a CO, CO_2 maradékgázokat a felületen és C lerakódást okoz. Ujabb adatokat közölnek erről Watts stb. (1974), Chesters stb. (1974). Desplat (1974) $5 \cdot 10^{-11}$ torr ultravákuumban egy órán belül $2 \cdot 10^{13}$ CO, továbbá $2,5 \cdot 10^{13}/cm^2$ H_2 adszorpcióját mutatta ki, CP módszerrel. A LEED kép változása is kimutatta a H_2 adszorpcióját.

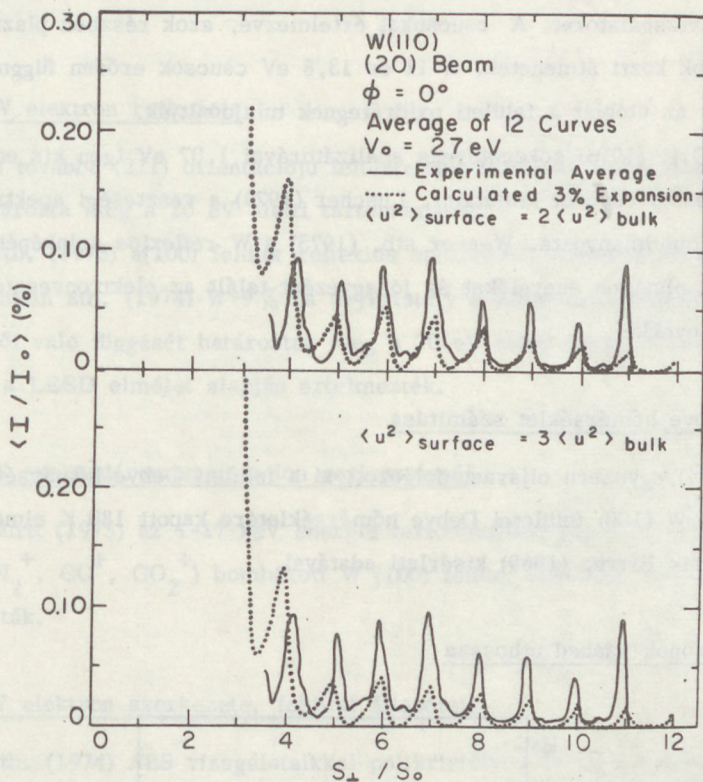
3. A W egyes fizikai tulajdonságai, paraméterei

A II-höz hasonló pontokban vesszük sorra az újabb eredményeket.

3.1. Felületi rácsállandó, rácsszerkezet

Buchholz stb. (1975) a CMTA módszerrel (Ngoc stb. /1973/) értékelték ki a W (110) felület LEED mérési eredményeit. Számításaik szerint a felületi atom-sík rácstorzulása a felületre merőleges irányban $0,06 \text{ \AA}$, a tömbi érték 3%-a.

Laterálisan nem érzékeltek rácsstorzulást. A számított és mért görbék összehasonlítását mutatja a 2. ábra.



2. ábra

Itt említjük meg Cheng stb. (1974) munkáját, melyben bcc fémek, W (100) és (110) felületénél számították a rugalmassági modult. Számításaik alapján W (110)-nél a felületi rácsstorzulás $\leq 1\%$.

Besocke és Wagner (1975) W (110) felületén kialakított lépcsős szerkezet LEED vizsgálatának új kiértékelési eljárásával a lépcsők magasságát és szélességét 1% pontossággal állapítják meg, a diffrakciós nyalábok felbomlásából. A LEED-del végzett orientálás a pontosság tekintetében egyenértékű a Laue módszerrel.

3.2. Energiaveszteségi spektrumok, plazmonok

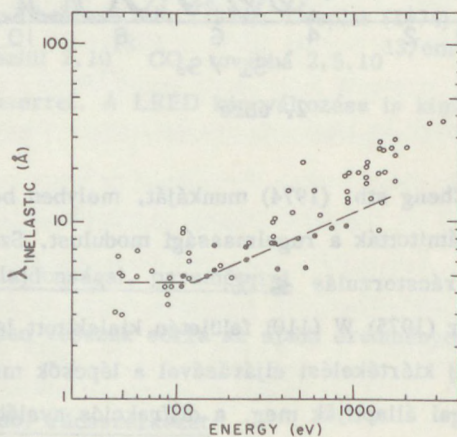
Több szerző foglalkozott az energiaveszteségi spektrumok pontosabb meghatározásával. Így Chaikovskii, Redkin stb. (1973) magasabb hőmérsékleten, 2000°C -ig végeztek vizsgálatokat. A csúcsoakat értelmezve, azok részben plazmon, részben sávok közti átmenetek. A 11 és 13,8 eV csúcsoak erősen függenek a hőmérséklettől az utóbbit a felületi oxidrétegnek tulajdonítják.

Powell C.J. (1973) sokcsatornás analizátorával 1,07 eV igen kis energiánál tudott veszteségi csúcsot kimutatni. Luscher (1973) a veszteségi spektrum finom szerkezetét tanulmányozta. Weaver stb. (1975) a W reflexiók szinképéből határozta meg a plazmon energiákat és jó egyezést talált az elektronveszteségi mérési eredményekkel.

3.3. A Debye hőmérséklet számítása

Jackson (1974) egyszerű eljárást dolgozott ki a felületi Debye hőmérséklet számítására. A W (100) felületi Debye hőmérsékletére kapott 180 K elméleti érték jól egyezik Estrup (1969) kísérleti adatával.

3.4. Elektronok szabad uthossza



3. ábra

Buchholz stb. (1975) nagyszámú LEED mérés átlagolásával a diffraktált elektronok rugalmatlan csillapodási hosszát határozták meg az 1000 eV alatti energia-

tartományban. A 3. ábra mutatja eredményüket. Bár ez a módszer elméletileg kisebb értéket ad, mint az AES vizsgálatok, a LEED eredmény összevetése a II. 8 sz. ábrájával igazolja a LEED módszer alkalmazhatóságát ezen a területen is.

3.5. A W elektron reflexiója

A W (100) továbbá (211) orientációju felületeinek reflexiós spektrumait Armstrong (1975) határozta meg a 20 eV alatti tartományban.

Brodskii stb. (1975) a(100) felület reflexiós spektrumát értelmezték elméletileg.

Bronshtein stb. (1974) W-9 % Ta egykristály elektronreflexiójának gerjesztési szögtől való függését határozták meg a 20 eV alatti tartományban. Az eredményeket a LEED elmélet alapján értelmezték.

3.6. A W szekundéremissziója ion gerjesztésnél

Cook és Burt (1975) az 1-17 keV energia tartományban pozitív ionokkal (Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , N_2^+ , CO^+ , CO_2^+) bombázott W (100) felület szekundéremisszióját tanulmányozták.

3.7. A W elektron szerkezete, felületi állapotai

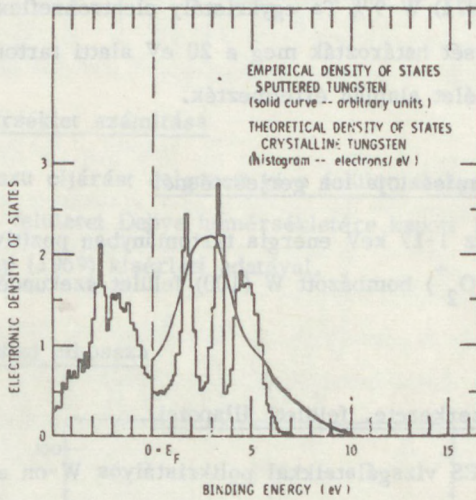
Dadayan stb. (1974) AES vizsgálataikkal polikristályos W-on az Auger emisszió újabb részleteit tárták fel a 8-410 eV tartományban. Különösen a 30 eV alatt végzett vizsgálataik érdekesek. Itt tanulmányozták a kémiai eltolódást oxidáció esetén.

Willis és Feuerbacher (1975) a szekundéremissziós spektrum finom szerkezetét tárták fel a 20 eV alatti tartományban, (100), (110), és (111) felületeken. Fotoemissziós technikájukhoz hasonlóan csupán kis szögtartományban, mérőlegesen kilépő szekundéreelektronokat vizsgáltak. A spektrumok erősen függtek az orientációtól és korrelációt mutattak a hozzá tartozó sáv szerkezettel. A mérések kvalitatív értelmezését adják.

A legújabb W sáv szerkezeti vizsgálatok fotoelektron spektroszkópiai módszereket alkalmaztak. UPS módszerrel dolgoztak Feuerbacher és Christensen (1974). Az utóbbi szerző sáv szerkezeti számításai alapján értelmezték méréseiket. A

Feuerbacher által kidolgozott, kis szög tartományban (30°) kilépő fotoelektronok spektrumait vették fel polykristályos, továbbá (100), (110) és (111) orientációjú felületeken. Sáv szerkezeti vizsgálataik lényeges előrehaladást jelentenek a régebbi munkákhoz képest. Így értelmezni tudták az egyes elektronátmeneteket, a tömbi és felületi állapotok eloszlását. A kísérleteket összevetve a számított sáv szerkezettel még csak közelítő egyezést sikerült elérni.

A W elektronszerkezetével kapcsolatban alapvetően új adatokat közölnek Petchina stb. (1974) UPS és főleg XPS mérésekkel feltárták a kondukciós sáv és az atomtörzshöz tartozó nívók szerkezetét (4., 5. ábrák).

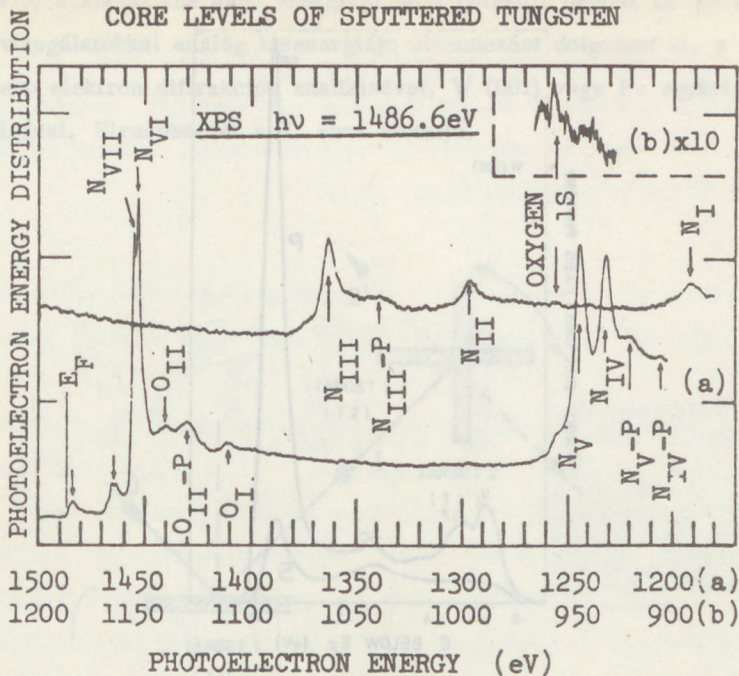


4. ábra

A vizsgálatokat polikristályos, porlassztással készített W rétegen végezték. Elméletileg a felületi rétegben az éles emissziós csúcsok kémiai eltolódást szenvedhetnek, mely vonal felhasadásban nyilvánul meg. Brundle (1974) XPS vizsgálatai W-nál max. 0,3 eV kémiai eltolódásra engednek következtetni, mely a kimutathatóság határán van.

Az UPS új elméletét dolgozták ki Feibelman és Eastman (1974) melyet részben a W mérési adatainak interpretálására alkalmaztak.

Turtle és Calcott (1975) a (110) felületeken határozták meg a fotoemisszió irányeloszlását. A maximumokból a sáv szerkezet állandó sáv szélességű kontúrjait állapították meg a k térben.

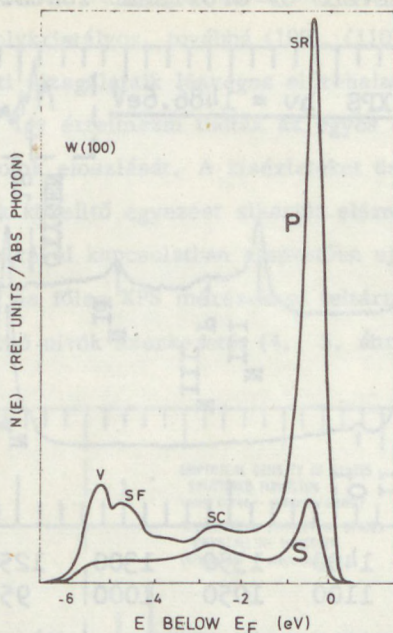


5. ábra

A W felületi állapotainak meghatározásánál Feuerbacher fentemlített munkája mellett Murotani stb. (1974) közöl újabb adatokat. Penn és Plummer (1974) W (100) és (112) felületein az UPS módszerrel meghatározott felületi állapotokat a téremissziós spektrumokkal (FIM) vetik össze. A felületi állapotok meghatározásának új módszerét adja Feuerbacher és Fitton (1974). Merőlegesen polarizált gerjesztő fényt alkalmazva a felületi fotoemisszió teljesen kiküszöbölhető (S görbe, SF = felületi fotoemisszió, 6. ábra).

Kasowski (1975) elméletileg értelmezte a W felületi állapotait. Kimutatta, hogy ezek erősen függenek a felületi atomi elrendeződéstől.

A W vegyületekre térve Houston stb. (1974) a W karbidizációjánál APS módszerrel állapította meg, hogy a W d sávja WC képződésénél 4 eV-ről 6,7 eV-ra szélesedik.



6. ábra

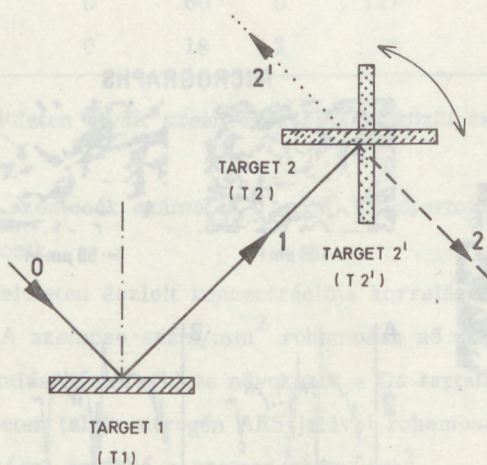
Végül néhány W vegyület sávszerkezetével kapcsolatban megemlítjük Campagna stb. (1975) Shepherd és Williams (1974), valamint Hughes és Liang (1974) munkáit:

- Na_xWO_3 XPS vizsgálataival kimutatták, hogy a W nivók finom szerkezete többtest hatásokkal értelmezhető. A Na és O nivók ugyanakkor csak plazmon kísérőket mutatnak.
- WSe_2 UPS spektrumának segítségével a valencia-kötést értelmezték WS_2 és WSe_2 ultraibolya reflexiós spektrumaiból elektron átmeneteket határoztak meg a sávszerkezeti számítások segítségével.

3.8. Spin polarizáció

A II-ben az elméleti munkák összefoglalása mellett a várható effektusokra mutatunk rá. A legutóbbi időben lényegesen előbbre jutottak a LEED vizsgálatok. Jennings (1974) rámutat arra, hogy a LEED I(V) görbék egyes minimumainál (5-10 eV) várható magas polarizációs fok, meghatározott beesési szögeknél.

Feder (1975) a klasszikus nagy energiájú Mott detektor helyett az optikai polarizációs vizsgálatokkal analóg kisenergiájú elrendezést dolgozott ki, a diffraktált nyaláb újabb elektron diffrakciós analizisével, W (001) vagy Fe egykristályok alkalmazásával. Elrendezését a 7. ábra mutatja.



7. ábra

Az analizátor kristály 2 helyzetében mért diffraktált intenzitásból a polarizációs fok egyszerűen számítható.

O'Neill stb. (1974) precíziós LEED goniómétert építettek a spin-polarizációs vizsgálatok céljaira. 1975-ben O'Neill és munkatársainak sikerült spin polarizált elektronokat előállítani LEED gonióméterükkel a (001) felületen, a $11-20^\circ$ beesési szög és 45-190 eV energiatarományban. Az elért polarizáció fok folyamatosan változtatható $-35\%+37\%$ között, $5 \cdot 10^{-8}$ A árammal. Ez már polarizált elektronforrás. Szerzők a Mott detektort alkalmazták analizátorként (II).

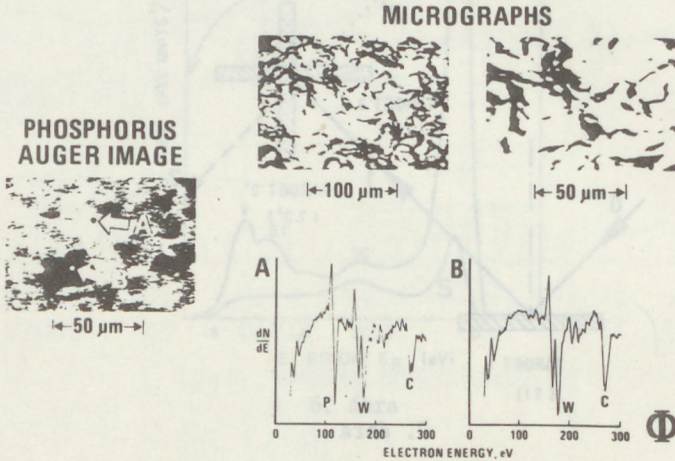
4. A tömbi szennyezők W-ban

Ezen fejezetben tárgyaljuk a szennyezők diffúzióját, szegregációját W-ban.

4.1. Szennyezők törési felületeken

Az irodalom jelentős előrehaladást tartalmaz ezen a téren. Haas és Pocker (1974) W törési felületén P, Sn, Sb szegregációját észlelték, továbbá C-t.

Stein (1975) SEM-AES módszerrel vizsgálva a törési felületet azt találta, hogy a P csaknem beborítja azt (8.sz. ábra).



8. ábra

Benesovsky stb. (1975) számos szennyező részletes, fél-quantitativ vizsgálatát végeztek el szinterelt W rudak (szinterelés 2.500°C) továbbá huzalok törési felületén. A kiértékelésnél Palmberg stb. (1972) atlaszára támaszkodtak (I).

Korrelációt kerestek és találtak a törési felületen észlelt egyes nyomszennyezők koncentrációja (AES csúcsmagassága) és a W minta egyes sajátságai között. A szakitó szilárdság és a redukált AES jel közötti összefüggésre vonatkozó érdekes adatokat az I. táblázat foglalja össze.

Szakító- szilárdság (kp/mm ²)	Redukált			AES jel		
	Si	P	S	Ca	N	O
31 - 34	0	81	1	43	60	48
43 - 47	0	60	0	127	54	54
52 - 59	0	18	2	0	0	0

Egyes törési felületen kivált szennyezők hatásai közül csak néhányat ragadunk ki:

- A K-val nő a szemcsék száma: a 0 - 200 K jeltartományhoz 50 - 1000 szemcse/mm² tartozik.
- A Ca törési felületen észlelt koncentrációja korrelációt mutat a tömbi Ca tartalommal. A szemcse-szám/mm² rohamosan nő az AES jellel. A rideg-duktilis átalakulás hőmérséklete növekszik a Ca tartalommal.
- A törési felületen talált nitrogén AES jelével rohamosan csökken a rekrisztalizáció sebessége, továbbá a szemcseszám/mm².

A további részletek tekintetében az eredeti munkára utalunk.

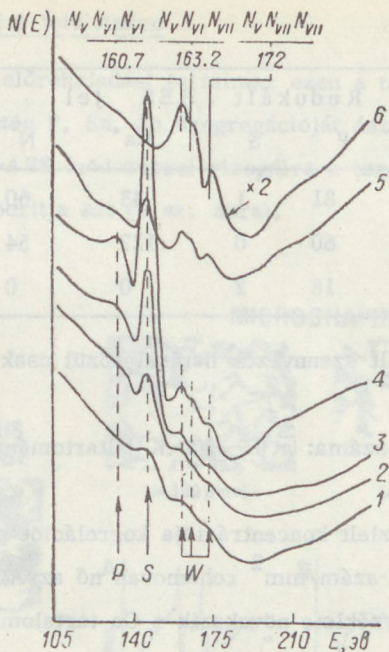
4.2. Diffúzió, felületi szegregáció

A diffúzió, felületi szegregáció terén csupán néhány kvalitatív vizsgálattal találkozunk. Chaikovskii és Sotnikov (1973) W (100) felületén P és S kiválását tanulmányozták a hőmérséklet függvényében AES segítségével. (9. ábra)

A görbékhez tartozó hőmérsékletek: 1-400, 2-800, 3-1000, 4-1200, 5-1250, 6-2000^o C. Látható, hogy az 1200^o C hőmérsékleten észlelték a maximális felületi koncentrációkat, a P és S már 1250^o-on rohamosan csökkent. A rövid közlemény a szennyezőkre vonatkozólag nem ad meg több adatot, mint az ábra.

Itt említjük Kunimori stb. (1974) a Mo-S rendszerrel kapcsolatos munkáját, melyben kimutatták, hogy a felületen az S MoS₂ alakban van jelen.

Wiswanath és Schmidt (1973) 1700 K felett a C kidiffundálását tanulmányozták W(100) felületén.



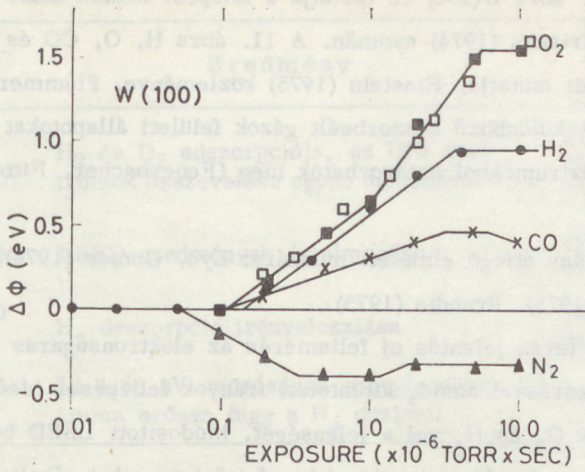
9. ábra

Végül utalunk Christou stb. (1975) munkájára, melyben W/Au-val fémezett Si(100)-on ionmarásos AES profil vizsgálatokkal mutatták ki a Si, Au és W komponensek interdiffúzióját, melyet szemcsehatárokon, hibahelyeken fellépő diffúzióknak tulajdonítanak.

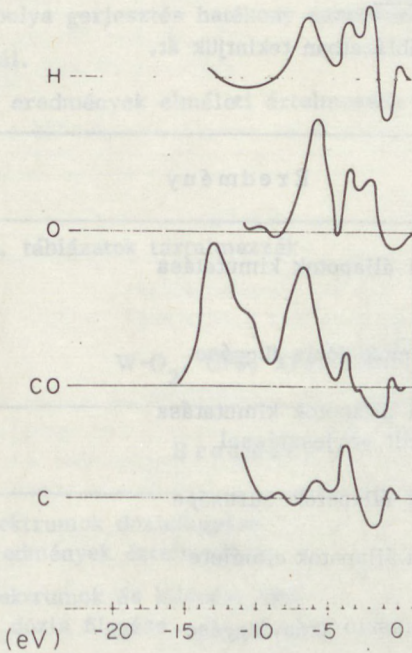
A diffúziós folyamatok elemzése, paramétereinek meghatározása hiányzik a felsorolt W munkáknál.

5. Gázok adszorpciója W felületén

A II-hez hasonlóan az adszorpció folyamatainak tanulmányozásánál számos alapvető munka a W-ot használja modell anyagként. Főleg az UPS, mind a kísérleti technika, mind a fotoemisszió elmélete terén számos ilyen példával szolgál. Ezen tanulmányban azonban csupán a W vonatkozásában érdekes információkat tekintjük át. Az I. és II-hez hasonlóan táblázatokban foglaljuk össze a főbb eredményeket. Az egyes gázok hatásainak részletezése előtt két összefoglaló



10. ábra



11. ábra

ábrán összehasonlítjuk különböző gázok hatását a kilépési munka továbbá az UPS különbségi spektrumokra, rávilágítunk, továbbá néhány általános érdekességi új

eredményre. A 10. ábra W(100)-on mutatja a kilépési munka dózis függését, Feuerbacher és Adriaens (1974) nyomán. A 11. ábra H, O, CO és C UPS különbségi spektrumait mutatja, Einstein (1975) közleménye, Plummer stb. (1975) mérései alapján. A különböző adszorbeált gázok felületi állapotokat hoznak létre, melyek az UPS spektrumokból határozhatók meg (Feuerbacher, Fitton 1973-74, Einstein 1974-75).

Itt utalunk néhány átfogó elméleti munkára: Lyo, Gomer (1974), Gadzuk (1974-75) Menzel (1975), Brundle (1975).

Az adszorpció terén jelentős új felismerés az elektronsugaras deszorpciónál a LEED vagy ionszórással analóg kitüntetett irányok fellépése. Madey stb. (1975) W(100)-on észlelték O_2 és H_2 -vel a jelenséget. Módosított LEED berendezésükben az ernyő előtt szekundéremissziós képerősítő lemezeket alkalmaztak.

A következőkben az egyes gázokkal kapcsolatos vizsgálatokat részletezzük.

5.1. Hidrogén és deutérium

Az eredményeket a II. Táblázatban tekintjük át.

II. Táblázat

Orientáció	Módszer	Eredmény	Szerző, év
(100) (110)	UPS	Felületi állapotok kimutatása	Feuerbacher, Fitton 1973
(100) (110)	UPS	Spektrumok dózis függése	Feuerbacher- Adriaens 1974-5
(100)	UPS	Felületi állapotok kimutatása polarizált gerjesztéssel	Feuerbacher, Fitton 1974
(100)	UPS	Felületi állapotok sűrűsége	Gadzuk 1974
(100)	UPS	Felületi állapotok elmélete	Lyo, Gomer 1974 Einstein 1974-5
(100)	UPS	Fotoemisszió irányfüggése	Gadzuk 1974
(100)	UPS	Fotoemisszió irányfüggése, értelmezése telítési fedettségénél	Egelhoff, Perry 1975

Orien- táció	Mód- szer	Eredmény	Szerző, év
(100)	UPS CP FES	H ₂ és D ₂ adszorpciója, az UPS spektrumok összevetése egyéb módszerekkel	Plummer, Waclawski Vorburger 1974
(100)	LEED	LEED eredmények értelmezése	Smith, Ying, Kohn 1974
(100)	LEED EID	H ₂ deszorpció irányeloszlása	Madey, Czyzewski Yates 1975
(110)	LEED ISS	Li 4,68 eV szórásának energia spektruma erősen függ a H ₂ dózistól	Hulpke 1975

A főbb eredményeket az alábbiakban emeljük ki:

- Felderítették az adszorbeált hidrogén által létrehozott felületi állapotok eloszlását.
- A polarizált ultrabolya gerjesztés hatékony eszköznek bizonyult a felületi állapotok vizsgálatánál.
- Az UPS által nyert eredmények elméleti értelmezése jelentősen előrehaladt.

5.2. Oxigén

A főbb adatokat a III. táblázatok tartalmazzák

III.a. Táblázat

W-O₂, UPS, XPS, LEED

Orien- táció	Mód- szer	Eredmény	Szerző, év
(100) (110)	UPS	Spektrumok dóziszfüggése Eredmények értelmezése	Bradshaw, Menzel, Steinkelberg 1974
(100)	UPS CP	Spektrumok és kilépési munka dózis függése	Feuerbacher- Adriaens 1974
(100)	UPS EID	Spektrumok és deszorpciók hatásfok dózis függése	Feuerbacher 1975
(100)	UPS	Különbségi spektrumok	Plummer, Waclawski, Vorburger 1974

Orien- táció	Mód- szer	Eredmény	Szerző, év
(110)	UPS	Felületi állapotok elmélete	Einstein 1974-5
(100)	UPS	Spektrumok irányfüggése	Waclawski, Vorburger, Stein 1975
(110)	XPS UPS	O _K csucs és UPS dózis függése	Bradshaw, Menzel 1975
(100)	XPS UPS LEED	O(1s) és W(4f) csucs intenzitásának dózisfüggése. Oxidáció követése UPS-sel	Bradshaw, Menzel 1974
poly	UPS XPS	N _{VI} és N _{VII} nivók megváltozása felületi O szennyeződésnél	Penchina, Sapp, Tejeda, Shevchik 1974
(100)	XPS	W N _{6,7} kémiai eltolódásának függése a fedettségétől	Fuggle, Menzel 1975
(110)		O(1s) dózis függése, kémiai hatás. Vizsgálatok 120 K-en	Yates, Erickson 1974.

III. b. Táblázat

W-O₂ adszorbeált atomok elrendeződése

Orien- táció	Mód- szer	Eredmény	Szerző, év
(110)	LEED	Atomok felületi elrendeződésének meghatározása LEED számításokkal	Lagally, Buchholz, Wang és Buchholz, Wang, Lagally 1975
(211)	LEED	Az O adszorpció statisztikus modelljei	Ertl, Plancher 1975
(110)	LEED	O atomok helyzetének megállapítása: Rácstávolságuk 1,3 Å kötéshossz 2,08 Å	Van Hove, Tong 1975
(112)	AES LEED	O felületi elrendeződése. C szigeték képződése	Hopkins, Watts 1974
(100)	AES LEED	Az adszorbeált O atomok elrendeződése nagymértékben befolyásolható hőkezeléssel.	Hopkins, Watts Jones 1975

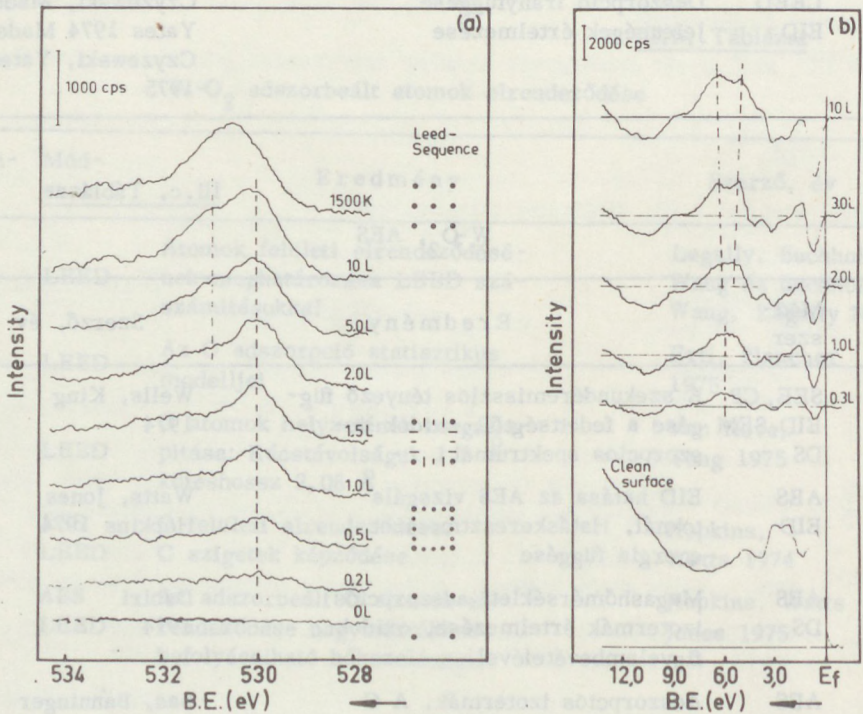
Orientáció	Módszer	Eredmény	Szerző, év
(100)	UPS XPS LEED	Adszorbeált O atomok elrendeződésének és emissziójának dózis függése	Menzel 1975
(100)	UPS XPS LEED	Komplex vizsgálatok. A spektrumok és atomi elrendeződés dózis függése	Bradshaw, Menzel Steinkelberg 1974
(100)	AES LEED CP	A CP, felületi elrendeződés, oxidáció, Auger emisszió dózis függése $1,3 \times 10^{15}$ O fedettségig	Desplat T. 1974
(110)	LEED	A O atomok rendezett-rendezetlen adszorpciós átmenetének követéss Debye-Waller hatással és a diffrakciós pontok kiszélesítésével. Átmenet 300° C felett.	Buccholz Lagally 1975
(100)	LEED EID	Deszorpció irányfüggése Jelenségek értelmezése	Czyzewski, Madey Yates 1974 Madey Czyzewski, Yates 1975

III.c. Táblázat

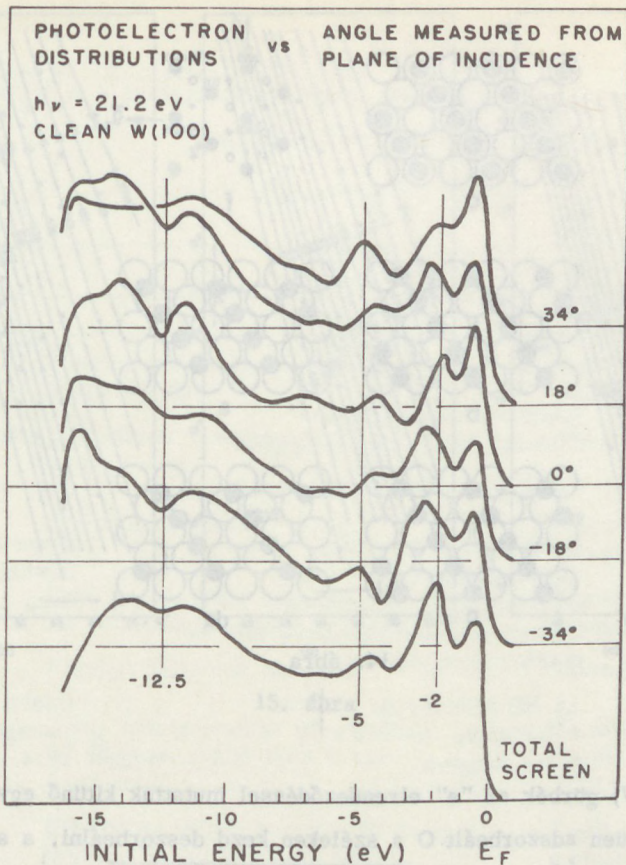
W-O₂, AES

Orientáció	Módszer	Eredmény	Szerző, év
(100)	SEE, CP EID, SEM DS	A szekundéremissziós tényező függése a fedettségtől, oxidok deszorpciós spektrumai	Wells, King 1974
(100)	AES EID	EID hatása az AES vizsgálatoknál. Hatáskeresztmetszet energia függése	Watts, Jones Hopkins 1974
poly	AES DS	Magashőmérsékleti adszorpciós izotermák értelmezése, oxidok figyelembevételével	Dabiri 1974
poly	AES	Adszorpciós izotermák. A C hatása az O adszorpciójára	Bas, Bänninger 1974

Orien- táció	Mód- Szer	Eredmény	Szerző, év
(100) (110) (111)	AES	Adszorpciós izotermák meghatározása az 1600-2500 K, 10^{-9} - 10^{-4} torr tartományban. Orientáció függés	Bänninger, Bas 1975
(110)	AES LEED CP, DS	Az O ₂ adszorpció komplex vizsgálata a 0,5 alatti fedettség tartományban	Engel, Niehus Bauer 1975
poly	AES	Kémiai eltolódás feltárása a 8-30 eV tartományban, O adszorpció és oxidáció esetén	Dadayan, Kriger, Tapilin, Savchenko 1974



12. ábra



13. ábra

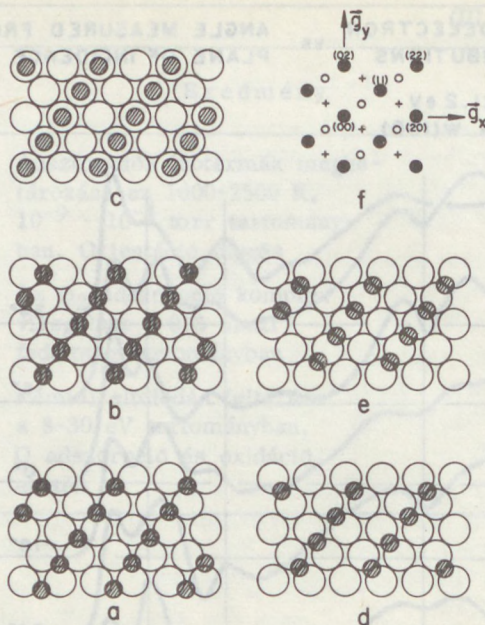
A vizsgálatokat áttekintve, a főbb eredményeket az alábbiakban emeljük ki:

- Komplex vizsgálati módszerek együttes alkalmazásával feltárták az összefüggéseket a felületi állapotok, atomi elrendeződés és a fotoemisszió (UPS, XPS) között. (12. ábra Menzel 1975)

- Az XPS alkalmas a fedettség meghatározására is (Menzel 1975)

A fotoelektronok energiaeloszlása irányfüggést mutat. $5 \cdot 10^{-6}$ torrsec dózisinál Waclawski stb. (1975) eredményeit a 13. ábra mutatja.

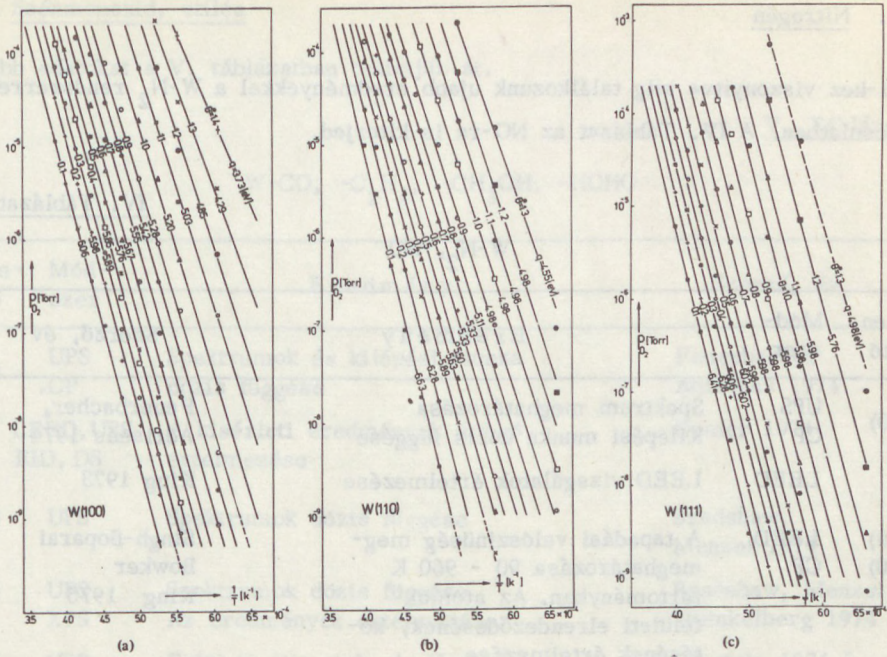
- Az O atomok pontos elrendeződését, helyzetét Van Hove és Tong a közelmúltban tisztázták. A p(2x1) LEED kép legalább 5 féle atomi elrendeződéssel értelmezhető. A 14. ábra mutatja a lehető elrendeződéseket. Az "f" LEED kép.



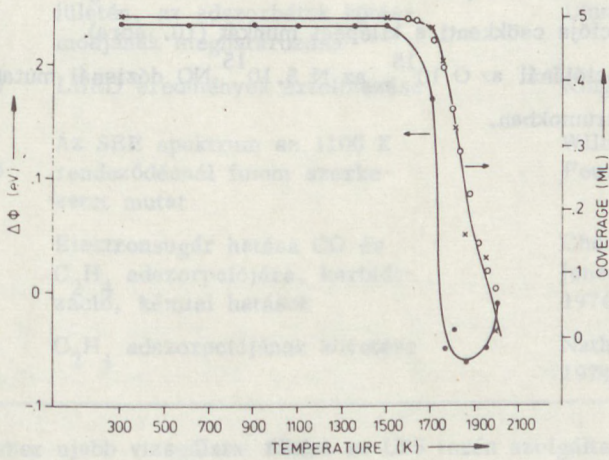
14. ábra

A számított I(V) görbék az "a" elrendeződéssel mutattak kitünő egyezést.

- A szigetszerűen adszorbeált O a széleken kezd deszorbeálni, a sziget össze-
szükül Wells és King vizsgálatai szerint.
 - Az O_2 magas hőmérsékleti adszorpciós izotermái és kötési energiája orien-
táció függőek. (15. ábra Bänninger, Bas 1975)
 - Általában az O_2 adszorpciója növeli a kilépési munkát (10. ábra), de kis fe-
fedtségeknél vagy hőkezeléssel csökkenés is felléphet (Engel stb. 1975).
- A 16. ábrán a - vonal a CP, a pontok az AES-sel meghatározott fedettséget
jelentik.
- Az oxigén adszorpció komplex vizsgálatai átfogják a teljes lefedettségi tarto-
mányt (Engel stb., Desplat), az oxidáció kezdeti stádiumáig.



15. ábra



16. ábra

5.3. Nitrogén

A II-hez viszonyítva alig találkozunk újabb eredményekkel a W-N₂ rendszerrel kapcsolatban. A IV. Táblázat az NO-ra is kiterjed.

IV. Táblázat

W-N₂, -NO

Orien- táció	Mód- szer	Eredmény	Szerző, év
(100)	UPS CP	Spektrum meghatározása Kilépési munka dózis függése	Feuerbacher, Adriaens 1974
	LEED	LEED vizsgálatok értelmezése	King 1973
(310) (320)	LEED CP	A tapadási valószínűség meg- határozása 90 - 960 K tartományban. Az atomok felületi elrendeződésének, kö- tésének értelmezése	Singh-Boparai Bowker King 1975
(100)	LEED AES, CP	Az NO hidszerűen kötődik a felületen. Az N és O dózis függése	Usami, Nakagima 1974

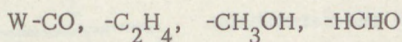
Az eredmények közül kiemeljük:

- Az N₂ adszorpciója csökkenti a kilépési munkát (10. ábra)
- Az NO adszorpciójánál az O 10¹⁵, az N 5.10¹⁵ NO dózisonál mutat telítést az Auger spektrumokban.

5.4. Szénmonoxid, etilén

A főbb adatokat a V. táblázatban tekintjük át.

V. Táblázat



Orien- táció	Mód- szer	Eredmény	Szerző, év
(100)	UPS CP	Spektrumok és kilépési munka dózis függése	Feuerbacher Adriaens 1974
	LEED, UPS EID, DS	A kísérleti eredmények átfogó értelmezése	Gomer 1974
(100)	UPS	Spektrumok dózis függése	Bradshaw, Menzel 1974
(110)	UPS XPS	Spektrumok dózis függése Az eredmények értelmezése	Bradshaw, Menzel Steinkelberg 1974
(110)	UPS	Felületi állapotok elmélete	Einstein 1974-5
(100)	UPS	C_2H_4 spektrumainak hőmérsék- let függése a 300-1500 K tar- tományban	Plummer, Wac- lawski, Vorburger 1974
(100)	UPS DS	CH_3OH és $HCHO$ bomlása W fe- lületén, az adszorbatok kötés- módjának meghatározása	Egelhoff, Perry, Linnett, 1974.
	LEED	LEED eredmények értelmezése	King 1973.
(110)	SEE LEED AES	Az SEE spektrum az 1100 K rendeződésnél finom szerke- zetet mutat	Willis Feuerbacher 1975.
(100)	AES EID	Elektronsugár hatása CO és C_2H_4 adszorpciójára, karbidi- záció, kémiai hatások	Chesters, Hopkins Jones, Nathan 1974.
(100)	CP	C_2H_4 adszorpciójának követése	Nathan, Hopkins 1974

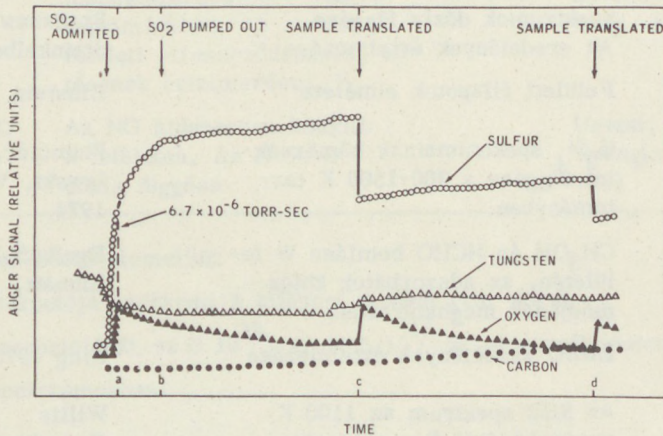
A W-CO rendszer újabb vizsgálatai főként az UPS terén szolgáltattak további részleteket. A C Auger csúcsa lényeges különbséget mutat CO illetve C_2H_4 adszorpciójánál.

A szekundéremissziós spektrum merőleges irányban finom szerkezetet mutat az adszorbens felületi átrendeződésénél (LEED). A LEED-SEE módszer igen hatékony.

Az elektronsugár hatására fellépő karbidizációról a W-C rendszer kapcsán a 6. fejezetben szólunk részletesebben.

5.5. Kéndioxid

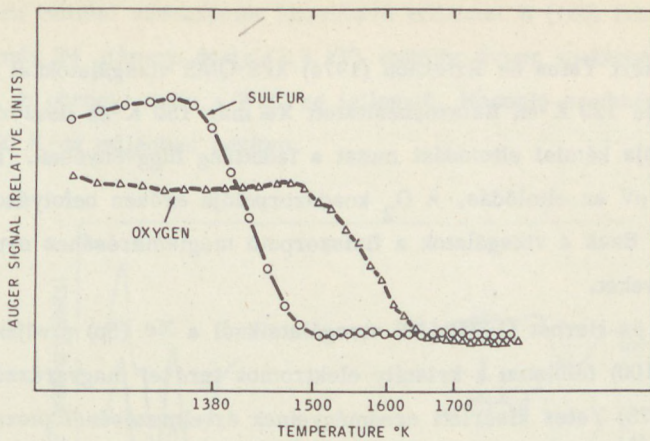
A kén felületi szegregációjának AES vizsgálatához érdekes adalékokat szolgáltat a W-SO₂ rendszer tanulmányozása. Golub és Fedak (1974) AES-QMS vizsgálatokat végeztek polikristályos W-on a 2000 K-ig terjedő hőmérsékleti tartományt átfogva. A 17, és 18. ábrák az AES vizsgálatok eredményeit mutatják az idő (adszorpciós ciklus) és hőmérséklet függvényében.



17. ábra

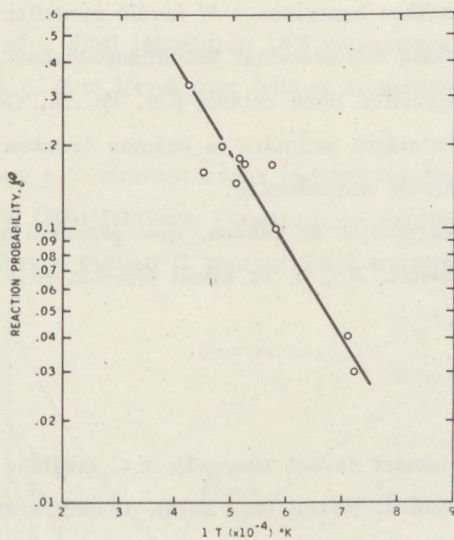
A 17. ábra görbéit a következőképpen értelmezzük: 6,7 L SO₂ dózis telítést hoz létre a felületen (a pont). Az elektronsugár az adszorbeált SO₂-t megbontja, az O deszorbeál. Ezalatt a felületen vándorol az S (növekedése a b-c szakaszban). A mintát elmozdítva, annak érintetlen pontján (a alatti) telítési koncentráció áll elő.

A 18. ábra mutatja, hogy 1500 K-n az S deszorbeál, a QMS vizsgálatok szerint S⁺, SO⁺, és SO₂⁺ alakban. Az O 1700 K-en deszorbeál a felületről.



18. ábra

A $W-SO_2$ felületi reakció valószínűségét a hőmérséklet függvényében a 19. ábra mutatja.



19. ábra

Itt említjük, hogy a W-S felületi kölcsönhatását Block (1974) továbbá Davis stb. (1974) tanulmányozták térdeszorpciós tömegspektrometria módszerével.

5.6. Xenon

A W-Xe rendszert Yates és Erickson (1974) XPS-QMS vizsgálatokkal tárták fel. A (111) felületen 120 K-en fiziszorbeáltatott Xe már 150 K-en deszorbeál. A Xe ($3d_{5/2}$) nivója kémiai eltolódást mutat a fedettség függvényében. Teljes fedettségénél 0,5 eV az eltolódás. A O_2 koadzorpciója erősen befolyásolja a Xe fiziszorpcióját. Ezek a vizsgálatok a fiziszorpció megismeréséhez nyújtottak újabb eredményeket.

Waclawski és Herbst (1975) UPS vizsgálataiknál a Xe (5p) nivójának felbomlását a W(100) felületén a kristály elektromos terével magyarázzák.

Harris (1975) Yates kísérleti eredményeinek értelmezésénél plazmon kisérőkkel magyarázza az O(1s) és Xe($3d_{5/2}$) csucsk kiszélesedését.

6. Kondenzáció, magképződés W felületeken. W vegyületek.

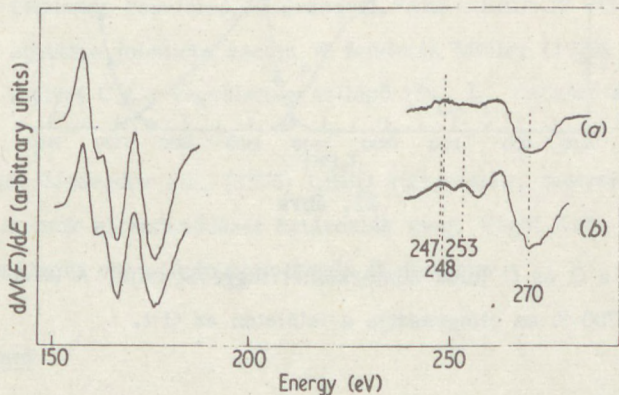
Az adszorpciós vizsgálatokhoz hasonlóan a W kiváló modellanyagnak bizonyult a kondenzáció, magképződés folyamatainak tanulmányozásánál. A vonatkozó W kutatások egy része kifejezetten ilyen célzatu (Cu, Pb, Si, Ge), azonban az itt nyert információk a W kutatások számára is számos érdekes eredményt hoztak. Utalunk pl. a kilépési munka változásokra.

Ebben a fejezetben tárgyaljuk az összes, nem gáznemű anyag kondenzálási, vegyületképződési folyamatait. A C-t, az alkáli fémeket és a halogéneket külön pontokban tárgyaljuk.

6.1. Szén

Az AES vizsgálatok jól ismert zavaró tényezője a C kiválása a minta felületén, főként elektronsugár hatására. (Watts stb. 1974). Chesters stb. (1974) W-CO és W-C₂H₄ rendszereknél tanulmányozták a C kiválását, a W karbidizációját. Így azt találták, hogy 300 μ Aperc dózisznál az O csucs csaknem teljesen eltűnik telítési CO adszorpció esetén. 1200 μ Aperc dózis után a felületet grafit borította.

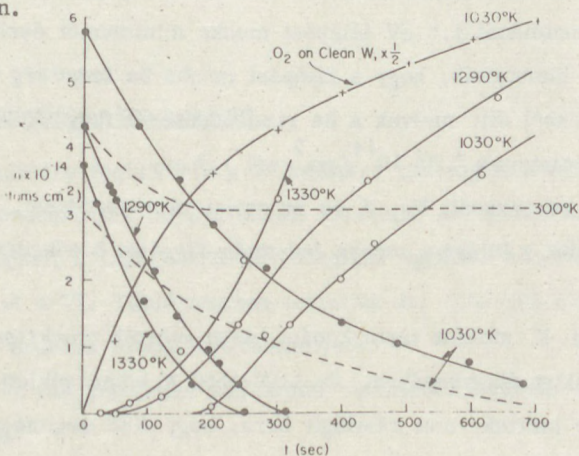
80 K-en telítési adszorpciót létrehozva etilénnel W (100) felületen (20. ábra a görbe) már 24 μ Aperc dózis (2,5 kV) stabilis Auger spektrumot hozott létre (20. ábra, b görbe), mely a W_2C -re jellemző. Hasonló eredményeket értek el a W-t 1200 K-en etilénben hevítve.



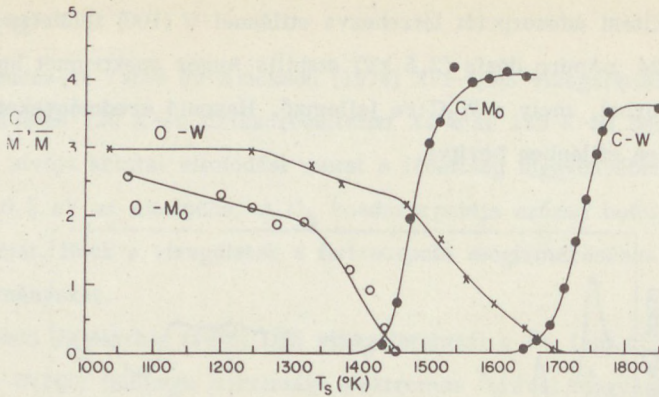
20. ábra

A felületen lévő C által létrehozott UPS spektrumot Plummer stb. (1974) határozták meg. A C által létrehozott felületi állapotokat Einstein értelmezte (1974-5).

Ismeretes, hogy a C eltávolításának leghatékonyabb módja az oxidáció (I, II). A C oxidációját W (100) felületén Viswanath és Schmidt (1973) részleteiben feltárták. A 21. ábra a felületi C koncentrációt mutatja az idő és hőmérséklet függvényében.



21. ábra



22. ábra

A 22. ábra a C és O jelek hőmérséklet függését adja. A tömbből szegregálódó C már 1700 K-en elfogyasztja a felületen az O-t.

6.2. Alkáli fémek

A legutóbbi években is több munka foglalkozott alkáli fémekkel. Ezeket három alkalmazási területüknek megfelelően tekintjük át.

A K az izzólámpa spirálisának adalék anyaga, a W felületén azonban a kilépési munkát erősen lecsökkenti, mely a leívelés forrása lehet. Blaszczyzyn stb. (1975) részletes adatokat közölnek a kilépési munka orientáció és K fedettség függéséről. Kedvezőtlen esetben a kilépési munka 1,6 eV-ra csökkenhet. Ezen közlemény a többi alkáli fémről is áttekintést nyújt. Hall stb. (1974) W(100)-on Rb adszorpciójánál 1,5 eV kilépési munka minimumot észleltek. Gorodetskii stb. (1974) kimutatták, hogy a kilépési munka-Ba fedettség összefüggés lineáris szakaszokból áll, melyek a Ba rendeződésével függenek össze a W(110) felületen. A minimum $2,35 \cdot 10^{14} / \text{cm}^2$ -nél 1,7 eV.

W(112) felületen adszorbeált Na, K és Sr atomi elrendeződését, az adszorpciós energiát, valamint a kilépési munka fedettség függését Medvedev stb. határozták meg.

Isa stb. (1974) a K atomok tartózkodási idejét mérték polykristályos W felületén, a hőmérséklet függvényében. Az 1100-1650 K hőmérsékleti tartományban 100-300 μsec -ot mértek, ami rávilágít arra, hogy AES segítségével a K felületi szegregációja nem követhető.

Springer és Haas (1974) W készletkatódok AES vizsgálataival követték az aktiválás és mérgeződés (O_2 , CO) folyamatait, a Ba felületi koncentrációjának kvantitatív meghatározásával.

A W-Cs rendszert a termionikus konvertereknél alkalmazzák. A I- és II-ben taglalt számos munkához új eredményekkel járul Desplat (1974) tanulmánya, a W(100)-Cs-O rendszer részletes feltárásával, AES-LEED-CP vizsgálataival.

Cs és C együttes jelenléte esetén W felületén Müller (1975) új Auger csúcsot észlelt, melyet C-Cs vegyületben fellépő $NN_{Cs}L_C$ kereszt-átmenettel értelmez.

Itt említjük Medvedev stb. (1975) LEED vizsgálatait, melyekkel a (111) felületen Cs atomok elrendeződését határozták meg. Végül Kahn stb. (1975) alkáli atomok kötési energiáját számították W felületen.

6.3. Halogének

Avery (1974) W(110) és (100) felületén LEED-del tanulmányozta Br_2 továbbá I_2 adszorpcióját. A halogének disszociált állapotban láncszerűen helyezkednek el a felületen. A hőmérséklet és orientáció függvényében több különböző fázis alakul ki.

Faulian és Bauer (1975) FIM segítségével határozták meg halogén atomok (Cl stb) elrendeződését W(111) felületen.

A F elektronsugár hatására rendkívül gyorsan deszorbeál. Ezért a polytetrafluorid kenőanyag AES vizsgálatainál Pepper (1973) mozgatható mintatartót alkalmazott.

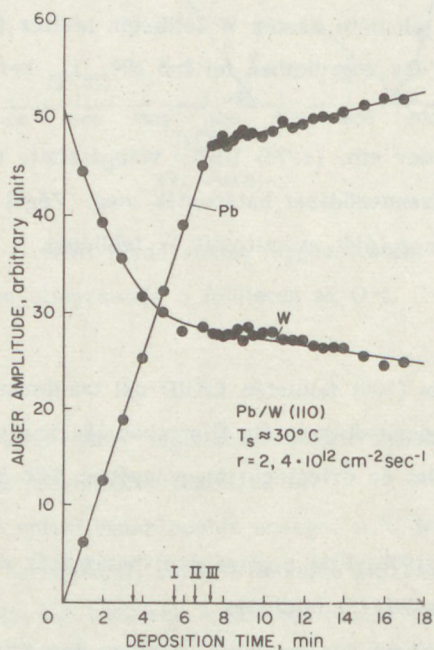
6.4. Magképződés, kondenzáció

Számos tanulmány foglalkozik a W felületre párologtatott vékony rétegek sajátágaival, kondenzációs folyamataival. Csaknem az összes szerző komplex vizsgálatokat végzett a LEED-AES-CP technikák együttes alkalmazásával. A főbb eredményeket a VI. Táblázatokban tekintjük át. (106-108 oldalakon)

Néhány érdekes eredményt kiemelve:

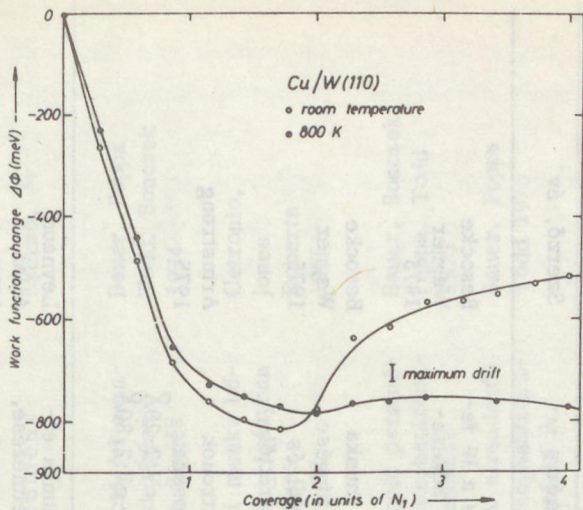
- A Cu és Pb magképződési folyamatai orientáció függőek. A két anyag eltérően viselkedik.

- Bauer stb. (1975) LEED-AES vizsgálataival kimutatta, hogy W(110)-en az első Pb réteg ($1,05 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$) felépüléséig egyenletes, utána a további növekedés szigetszerű (23. ábra).
- Pb és Cu csökkentik a kilépési munkát, W(110)-en a maximális csökkenés 0,8 eV. kb 2x lefedettségnél lép fel. (24. ábra, Bauer stb. /1974/)



23. ábra

- A Ti egyenletes rétegekben épül fel, így módot nyújt az Auger elektronok szabad uthosszának meghatározására.



24. ábra

Kondenzáció W-on

Orientáció	Módszer	Anyag	Kondenzáció módja	CP	Eredmény	Szerző, év
(110)	LEED AES CP	W	Szigetek, dipólusok képződése	Csökkenés 0,6 eV	CP függése a W fedettségtől, hőkezeléstől	Besocke Wagner 1973
(110)	LEED, AES CP	W	Lépcsős (750), (650) és (40 37 1) közé-li felületeken	Csökkenés 0,6 eV	A kilépési munka csökkenés függése a fedettségtől és a lépcső mérettől	Besocke Wagner 1975
poli	AES	Ti	Réteges felépülés	-	Auger elektronok szabad uthossza Ti-ben: $169 \text{ eV} \cdot 2, 28 \text{ \AA}$ $468 \text{ eV} \cdot 2, 80 \text{ \AA}$	Armstrong 1975
(211) (411)	CP FEM CP	Ti Sr Ti	Adszorpció, vastag réteg Adszorpció csucson	- Csökkenés	Kilépési munka elméleti értelmezése, dipólus réteg Kilépési munka fedettség függése	Leynaud Allan 1975 Bhatia Sinha 1974

Kondenzáció W-on

Orientáció	Módszer	Anyag	Kondenzáció módja	CP	Eredmény	Szerző, év
(100) (110)	LEED AES CP, DS	Cu	2 réteg adszorpció, 3 réteg Cu (111)-et ad	Csök- kenés 0,8 eV	Kondenzáció folyama- tainak felderítése. Orientáció függés	Bauer, Poppa Todd, Bonczek 1974
(100)	FEM CP	Cu	0-10 réteg felvitele W csucsra	Változás +1,5- -1 eV tartó- mányban	A kilépési munka hő- kezeléssel ± irányban szabályozható	Cetronio, Jones Roberts 1975
(110) (100)	LEED, AES, CP DS	Cu Ag Au	Különböző vastagsá- gu rétegek 1,8 fe- dettséggig		A deszorpció paramé- tereinek meghatározá- sa, értelmezése	Bauer, Bonczek Poppa, Todd 1975
(100) (110)	LEED AES CP, DS	Pb	Rendezett adszorp- ció. Első réteg után sziget képződés	Csök- kenés 0,9 eV	Pb atomok elrendező- désének meghatározá- sa. Orientáció fv.	Bauer, Poppa Todd 1975

Orientáció	Módszer	Anyag	Kondenzáció módja	CP	Eredmény	Szerző, év
(110)	LEED CP	Si Ge	Orientált felnövekedés. Vastag réteg Si (111)-et ad	Csöke- nés: Si 0,5, Ge 0,3	Atomi elrendeződés meghatározása	Boiko, Gorodetskii, Yasko 1973.
(100) (110) (111) (211)	FEM, FIM, CP	Ge	Felnövekedés csucsa, epitaxia	Növe- kedés, Csök- kenés	A kilépési munka hőkezeléssel, fedettséggel változik.	Janssen Jones 1974
(110)	CP	Si	Adszorpció teljes fedettségig	Csöke- nés 3,8 eV	Ba és Si koadzorpciója, Cp fedettség függése	Garifullin, Zubenko 1974

7. Ujabb adatok a W AES vizsgálatok kiértékeléséhez

Ellentétben a I és II-vel, alig találkoztunk a legutóbbi években újabb elméleti munkákkal az Auger átmenetek, gerjesztési hatáskeresztmetszetek számítása terén a W vonatkozásában.

Shirley (1973) a KLL Auger átmenetek energiájának számítását finomította. Kítűnő egyezést ért el a mért adatokkal.

Az AES vizsgálatok kiértékeléséhez Chang (1974) monográfiája nyújt kítűnő áttekintést.

A felületi nyomszennyezők koncentrációjának becsléséhez Chang (1975) VII. Táblázatban átvett eredményei nyújtanak támpontot. Az adatok egyuttal mutatják, hogy milyen érzékenységgel rendelkezik az AES az egyes nyomszennyezők meghatározásánál. A Táblázatban megadott számok Si-hoz viszonyítva adják meg az illető elem Auger jelének szorzófaktorát, így reciprokok arányos a meghatározási tevékenységgel.

VII. Táblázat

Element	E_i (eV)	$\alpha_i \pm \Delta \alpha_i$	Element	E_i (eV)	$\alpha_i \pm \Delta \alpha_i$
B (SiO ₂)	166	3.6	Fe	703	1.9
B	179	2.1 ± 0.4	Cu	920	1.9
C	273	3.0 ± 0.7	Ga	84	14 ± 2
N	386	1.4	Ga	1070	3.7 ± 0.7
O (SiO ₂)	495	6.0	As	95	16.6 ± 2
O (SiO ₂)	507	1.4	As	1228	5.7 ± 2
Al	66	1.7	Pd	330	0.70
Al	1396	10 ± 3	Ta	1680	10
Si (SiO ₂)	78	1.9 ± 0.2	W	169	3.5 ± 0.5
Si	92	1.00	W	1800	7 ± 2
Si	1620	10 ± 3	Pt	168	8 ± 2
P	120	0.86 ± 0.2	Pt	1967	14
S	150	0.70	Au	150	10 ± 2
Ti	418	1.1	Au	2024	17

Bár a megadott tényezők szigorúan meghatározott feltételekre vonatkoznak: CMA analizátor, 3 KeV, 45° beesési szög gerjesztés – gyakorlatilag kb. kettes faktoron belül tájékoztatónak tekinthetők.

Végül DuCharme és Gerlach vizsgálatairól szólunk (1974). Szerzők W(100) felületre felvitt Na, Mg, S, Cl és Cu L_1 valamint $L_{2,3}$ héjainak gerjesztési folyamatait tanulmányozták. Meghatározták a W felületről visszaszórt elektronok gerjesztési hatáskeresztmetszetét. Adataik érdekesek a W felületen ezen szennyezők kvantitatív meghatározásánál.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok az alább felsorolt szerzőknek különlenyomataik megküldéséért, ábráik felhasználásának szives engedélyezéséért:

E.B.Bas, E.Bauer, C.C.Chang, M.A.Chesters, E.Fischer, R.Feder, B.Feuerbacher, M.Van Hove, A.Joshi, M.G.Lagally, D.Menzel, Claude M.Penchina, L.D.Schmidt, H.N.Southworth, D.F.Stein, B.J.Waclawski.

Köszönetet mondok a North Holland (Amsterdam) Kiadónak, és a Surface Science folyóiratnak ábráik felhasználásának szives engedélyezéséért. Az ábrák mellett megjelöltem a szerzőket, a részletes bibliográfiai adatokat az irodalomjegyzék tartalmazza.

Irodalom

- D.Aberdam - R.Baudoing - L.De Bersuder: Error analysis and adjustment of the LEED goniometer. Rev.Sci. Instrum. 45, 1573-9 (1974).
- D.Aberdam - R.Baudoing - C.Gaubert: Surface crystallography by LEED.II. Matrix formalism for fast LEED intensity calculation: bare substrate, surface barrier, superstructure. Surf. Sci. 48, 509-26 (1975).
- D.Aberdam - R.Baudoing - C.Gaubert - Y.Gauthier: Surface crystallography by LEED. I. How to increase the reliability and to lower the cost of surface analysis; a model calculation. Surf. Sci. 48, 397-508 (1975).
- A.A. Adamenko - A.M.Shalev - P.I.Shaldervan: On the constancy of the foreign atom concentration at the surface of the sample under the conditions of bulk diffusion and surface evaporation. Surf. Sci. 46, 689-92 (1974).
- J.Anderson - G.W.Rubloff - M.A.Passler - P.J.Stiles: Surface reflectance spectroscopy studies of chemisorption on W(100). Phys.Rev.B. 10, 2401-15 (1974).

- R.A.Armstrong: Auger electron spectroscopy of layered growth of titanium on tungsten. Surf. Sci. 50, 615-20 (1975).
- R.A.Armstrong: Elastic and inelastic reflection coefficients of tungsten surfaces. Surf.Sci. 47, 666-8 (1975).
- N.R.Avery: LEED study of halogen adsorption on tungsten two dimensional shear structure. Japan J.Appl.Phys. Suppl. 2. Pt.2. 193-6 (1974).
- E.B.Bas - U.Bänninger: Investigation of oxygen adsorption on tungsten at high temperatures by Auger electron spectroscopy. Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2. Pt.2. 197-200 (1974).
- E.Bauer - H.Poppa - G.Todd: The early stages of condensation of lead on tungsten. Thin Solid Films, 28, 19-36. (1975).
- E.Bauer - F.Bonccek - H.Poppa - G.Todd: Thermal desorption of metals from tungsten single crystal surfaces. Surf. Sci. 53, 87-109 (1975).
- E.Bauer - H.Poppa - G.Todd - F.Bonccek: Adsorption and condensation of Cu on W single-crystal surfaces. J.Appl.Phys. 45, 5164-75 (1974).
- U.Bänninger - E.B.Bas: Adsorption isotherms of oxygen on tungsten (100), (110) and (111) surfaces in the pressure range $10^9 - 10^{-4}$ torr and temperature range 1500 to 2600 K as measured by AES. Surf.Sci. 50, 279-95 (1975).
- F.Benesovsky - P.Braun - W.Färber - E.Lassner - H.Petter - B.Tiles - F.P. Viehböck: Bestimmung und Einfluss von Korngrenzeverunreinigungen auf die Eigenschaften von Sinterwolfram. Planseeberichte 23, 101-20 (1975).
- L.DeBersuder: A LEED goniometer. Rev.Sci.Instrum. 45, 1569-72 (1974).
- K.Besocke - H.Wagner: Adsorption of tungsten on stepped tungsten surfaces studied by work function measurement. Surf.Sci. 53, 351-58 (1975).
- K.Besocke - H.Wagner: Adsorption of W on W(110): Work function reduction and island formation. Phys.Rev.B. 8, 4597-4600 (1973).
- K.Besocke - H.Wagner: LEED studies of stepped W surfaces. Surf.Sci. 52, 653-65 (1975).
- C.S.Bhatia - M.K.Sinha: Adsorption and surface of titanium on tungsten in a field emission microscope. Surf.Sci. 43, 369-84 (1974).
- R.Blaszczyszyn - M.Blaszczyszyn - R.Meclewski: Work function of the adsorption system of potassium on tungsten. Surf.Sci. 51, 396-408 (1975).
- J.H.Block: Field ion mass spectrometry of oxygen, sulfur and selenium at different metal surfaces. Japan J.Appl.Phys., Suppl.2.Pt.2. 505-11 (1974).
- B.A.Boiko - D.A.Gorodetskii - A.A.Yasko: Structure of germanium and silicon films on (110) face of tungsten. Fizika Tverdovo Tela 15, 3145-53 (1973).

- A.M. Bradshaw - D. Menzel: An electron spectrometer for surface studies. *Vakuum-Technik* 24, 15-20 (1975).
- A.M. Bradshaw - D. Menzel: Photoelektronenspektroskopie von Oberflächen und Adsorptionsschichten. *Ber. Bunsen-Gesellschaft phys. Chem.* 78, 1140-4 (1974).
- A.M. Bradshaw - D. Menzel - M. Steinkilberg: The adsorption of oxygen on W(100): A LEED, XPS and UPS study. *Japan J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 2*, 841-6 (1974).
- A.M. Bradshaw - D. Menzel - M. Steinkilberg: Photoelectron spectroscopy of CO adsorbed on tungsten (110). *Chem. Phys. Lett.* 28, 516 (1974)
- A.M. Bradshaw - D. Menzel - M. Steinkilberg: Ultra-violet photoelectron spectroscopy of adsorbed oxygen. *Faraday Discussions* 58, 46-58 (1974).
- A. V. Bray - F. J. Eriksen - S. M. Fernandez - E. Pollack: A data acquisition system for electrostatic energy analyzers. *Rev. Sci. Instrum.* 45, 429-30 (1974).
- A. M. Brodskii - M. I. Urbakh: Reflection of slow electrons and spectrum of crystals. *Fizika Tvordovo Tela* 17, 2669-76 (1975).
- I. M. Bronshtein - I. I. Khinich - B. Ch. Dyubua - B. S. Karasik - G. S. Soloveva - L. M. Terenteva: Reflection of electrons from single crystall alloy tungsten-tantal. *Fizika Tvordovo Tela* 16, 3487-9 (1974).
- C. R. Brundle: Electron spectroscopy studies of adsorption and oxidation processes at metal surfaces. *J. Electron Spectrosc.* 5, 291-319 (1974).
- C. R. Brundle: Elucidation of surface structure and bonding by photoelectron spectroscopy. *Surf. Sci.* 48, 99-136 (1975).
- J. C. Buchholz - M. G. Lagally: Order-disorder transition and adatom interactions in a chemisorbed overlayer: Oxygen on W(110). *Phys. Rev. Lett.* 35, 442-5 (1975).
- J. C. Buchholz - C. Wang - M. G. Lagally: Surface crystallography of W(100) and W(110) p(2x1)-0: The position of W atoms. *Surf. Sci.* 49, 508-28. (1975).
- M. Campagna - G. K. Wertheim - H. R. Shanks - F. Zumsteg - E. Banks: Local character of many-body effects in X-ray photoemission from transition-metal compounds: Na_xWO_3 . *Phys. Rev. Lett.* 34, 738-41 (1975).
- G. Carter - B. J. Evans - G. Farrel: Gas evolution from a solid following de-trapping and diffusion during tempering. *Vacuum* 25, 197-9 (1975).
- A. Centronio - J. P. Jones - E. W. Roberts: A study of copper adsorption on (100) tungsten by high field microscopy. *Surf. Sci.* 52, 473-88 (1975).
- E. F. Chaikovskii - V. S. Redkin - V. V. Zashkvara - V. T. Sotnikov: Some peak identification in spectrum of characteristic losses of electron energy in tungsten. *Fizika Tvordovo Tela* 15, 1947-8 (1973).

- E.F.Chaikovskii - V.T.Sotnikov: Diffusion of sulphur and phosphorus impurity atoms to surface of tungsten. *Fizika Tverdovo Tela* 15, 2797-9 (1973).
- C.C.Chang: Analytical Auger electron spectroscopy. *Characterization of Solid Surfaces*. Ed: P.F.Kane - G.B.Larrabee, Plenum Press, New York 509-75 (1974).
- C.C.Chang: General formalism for quantitative Auger analysis. *Surf.Sci.* 48, 9-21 (1975).
- D.J.Cheng - R.F.Wallis - L.Dobrzynski: Theory of surface force-constant changes in body-centered cubic lattices. *Surf.Sci.* 43, 400-16 (1974).
- M.A.Chesters - B.J.Hopkins - A.R.Jones - R.Nathan: Characterization of adsorbed species using Auger peak shapes: Ethylene and carbon monoxide on W(100). *Surf.Sci.* 45, 740-4 (1974).
- M.A.Chesters - B.J.Hopkins - A.R.Jones - R.Nathan: Some electron beam effects on CO/W(100), C₂H₄ W(100). *J.Phys.C: Solid State Phys.* 7, 4486-92 (1974).
- N.E.Christensen - B.Feuerbacher: Volume and surface photoemission from tungsten.I. Calculation of band structure and emission spectra. *Phys. Rev.B.* 10, 2349-72 (1974).
- A.Christou - L.Jarvis - W.H.Weisenberger - J.K.Hirvonen: SEM, Auger spectroscopy and ion backscattering techniques applied to analysis of Au/refractory metallizations. *J.Electron.Mater.* 4, 329-45 (1975).
- N.Cook - R.B.Burt: 1-17 keV positive-ion-induced electron ejection from tungsten, molybdenum and vanadium. *J.Phys.D: Appl.Phys.* 8, 800-11 (1975).
- N.Cook - R.B.Burt: Kinetic electron ejection by scattered neutralized positive ions. *J.Phys.D: Appl.Phys.* 8, 812-9 (1975).
- J.J.Czyzewski - T.E.Madey - J.T.Yates: Angular distribution of electron-stimulated desorption ions: Oxygen on W(100). *Phys.Rev.Lett.* 32, 777-80 (1974).
- A.E.Dabiri: Quasiequilibrium treatment of the coverage of oxygen on tungsten at high temperature and low pressure. *Surf.Sci.* 44, 529-40 (1974).
- P.R.Davis - E.Bechtold - J.H.Block: Sulfur surface layers on tungsten investigated by field ion mass spectroscopy. *Surf.Sci.* 45, 585-600 (1974).
- K.A.Dadayan - Yu.G.Kruger - V.M.Tapilin - V.I.Savchenko: Kémiai eltolódás volfrám és molibdén Auger spektrumaiban oxigén adszorpciójánál. *Izv.Akad.Nauk.Ser.Fiz.* 37, 273-7 (1974).
- J.L.Desplat: LEED, Auger, work-function study of oxygen/cesium adsorption and coadsorption on (100) tungsten. *Japan J.Appl.Phys.Suppl.* 2, Pt. 2, 177-80 (1974).
- J.L.Desplat: Variation du travail de sortie du tungstene (1.0.0.) par adsorption d'oxygene, de cesium et coadsorption d'oxygene et de cesium. Thèse, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay. (1974)

- A.R. DuCharme - R.L. Gerlach: L-shell ionization of surface atoms by back-scattered electrons. *Phys.Rev.A.* 9, 197-202 (1974).
- W.E. Egelhoff - D.L. Perry: Angular dependence of the photoelectron spectra of hydrogen adsorbed on W(100). *Phys.Rev.Lett.* 34, 93-6 (1975).
- W.F. Egelhoff - D.L. Perry - J.W. Linnett: UPS studies of the adsorption and decomposition of methanol and formaldehyde on a tungsten (100) surface. *J. Electron Spectrosc.* 5, 339-50 (1974).
- T.L. Einstein: Changes of density of states caused by chemisorption. *Phys.Rev. B.* 12, 1262-74 (1975).
- T.L. Einstein: Changes in density of states caused by chemisorption, with implications for photoemission. *Surf.Sci.* 45, 713-20 (1974).
- T. Engel - H. Niehus - E. Bauer: Adsorption of oxygen on W(100). I. The p(2x2) structure. *Surf.Sci.* 52, 237-62 (1975).
- G. Ertl - M. Plancher: A statistical model for oxygen adsorption on W(211). *Surf. Sci.* 48, 364-72 (1975).
- P. Estrup: The effect of temperature on LEED intensities from adsorbed structures. *Proc. 4th Internat. Materials Symp. The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*. Berkeley, June 17-21, 1968. G.A. Somorjai, J. Wiley 19-1-9.
- K. Faulian - E. Bauer: Field-ion images of ordered chemisorbed halogen layers. *Phys.Lett.* 44A, 313-4 (1975).
- R. Feder: On the measurement of spin polarization in low energy electron diffraction by means of double diffraction. *Surf.Sci.* 51, 297-301 (1975).
- P.J. Feibelman: Comment on recent theories of photoemission *Surf.Sci.* 46, 558-66 (1974).
- P.J. Feibelman - D.E. Eastman: Photoemission spectroscopy-Correspondance between quantum theory and experimental phenomenology. *Phys.Rev.B.* 10, 4932-47 (1974).
- B. Feuerbacher: Adsorption studies by ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Surf.Sci.* 47, 115-23 (1975).
- B. Feuerbacher - M.R. Adriaens: Photoemission studies of some gases adsorbed on the (100) face of tungsten. *Surf.Sci.* 45, 553-68 (1974).
- B. Feuerbacher - N.E. Christensen: Volume and surface photoemission from tungsten. II. Experiment. *Phys.Rev.B.* 10, 2373-90 (1974).
- B. Feuerbacher - B. Fitton: Electronic energy levels of hydrogen adsorbed on tungsten. *Phys.Rev.B.* 8, 4890-2 (1973).
- B. Feuerbacher - B. Fitton: Some polarisation effects in photoemission from a cubic crystal. *Solid State Commun.* 15, 295-9 (1974).
- J.H. Fritz - C.A. Haque: Measurement of work function change in a display-type LEED-Auger apparatus. *Rev.Sci.Instrum.* 44, 394-5 (1973).

- J.C.Fuggle – D.Menzel: Coverage dependent shifts of XPS peaks during chemisorption on metals. *Surf.Sci.* 53, 21-34 (1975).
- J.W.Gadzuk: Electron spectroscopy of chemisorbed atoms and surface molecules. *Japan J.Appl.Phys.Suppl.2.Pt.2.* 851-8 (1974).
- J.W.Gadzuk: Surface molecules and chemisorption. I. Adatom density of states. *Surf.Sci.* 43, 44-60 (1974).
- J.W.Gadzuk: Angle resolved photoemission from chemisorbed layers: Further theoretical considerations. *Surf.Sci.* 53, 132-43 (1975).
- J.W.Gadzuk: Surface molecules and chemisorption. II. Photoemission angular distributions. *Phys.Rev.B.* 10, 5030-44 (1974).
- N.M.Garifullin – Yu.V.Zubenko: Effect of adsorption of silicon atoms on work function of Ba-face (001) W system. *Fizika Tvordovo Tela* 17, 3645-7 (1975).
- Gy.Gergely: Wolfram elektronspektroszkópiai vizsgálatai. MTA MFI Közleményei 0-8- 151-90 (1973).
- Gy.Gergely: A volfrám LEED és elektronspektroszkópia vizsgálatai. MFI Közleményei 0-15; 197-235 (1974).
- P.G.Glöersen: Ion beam etching. *J.Vac.Sci.Technol.* 12, 28-35 (1975).
- S.Golub – D.G.Fedak: The interaction of SO₂ with tungsten. *Surf.Sci.* 45, 213-26 (1974).
- R.Gomer: Some aspects of the CO-tungsten system. *Japan J.Appl.Phys. Suppl.1.Pt.2.* 213-24 (1974).
- D.A.Gorodetskii – Yu.N.Melnik: Correlation between work function and structure of monomolecular films. *Fizika Tvordovo Tela* 16, 2781-3 (1974).
- K.Goto – K.Ishikawa – T.Koshikawa – R.Shimizu: Auger and secondary electrons excited by backscattered electrons; An approach to quantitative analysis. *Surf.Sci.* 47, 477-94 (1975).
- J.T.Grant – M.P.Hooker – T.W.Haas: Use of analog integration in dynamic background subtraction for quantitative Auger electron spectroscopy. Study of CO on Mo(110). *Surf.Sci.* 46, 672-5 (1974).
- T.W.Haas – D.J.Pocker: Some applications of Auger electron spectroscopy to metallurgical problems. *J.Vac.Sci.Technol.* 11, 1087-92 (1974).
- T.W.Hall – C.H.B.Mee: A photoelectric study of the adsorption of rubidium on tungsten. *Japan J.Appl.Phys. Suppl.2.Pt.2.* 741-4 (1974).
- J.Harris: Surface plasmon satellites in X-ray photoemission from core states of adsorbed atoms. *Solid State Commun.* 16, 671-3 (1975).
- P.H.Holloway: The effect of surface roughness on Auger electron spectroscopy. *J.Electron Spect.* 7, 215-32 (1975).

- B.J.Hopkins - G.D.Watts: A combined LEED/RHEED Auger study of oxygen adsorption on the W(112) surface. *Surf.Sci.* 44, 237-46 (1974).
- B.J.Hopkins - G.D.Watts - A.R.Jones: The adsorption of oxygen on tungsten (100)-temperature effects. *Surf.Sci.* 52, 715-7 (1975).
- J.E.Houston - G.E.Laramore - L.R.Park: Surface electronic properties of tungsten, tungsten carbide and platinum. *Science* 185, 258-60 (1974).
- M.A.Van Hove - S.Y.Tong: Chemisorption bond length and binding location of oxygen in a p(2x1) overlayer on W(110) using a convergent, perturbative, low-energy-electron-diffraction calculation. *Phys.Rev.Lett.* 35, 1092-5 (1975).
- H.P.Hughes - W.Y.Liang: Vacuum ultraviolet reflectivity spectra of the molybdenum and tungsten dichalcogenides. *J.Phys.C: Solid State Phys.* 7, 1023-32 (1974).
- E.Hulpke: Scattering of Li^+ from LEED characterized W(110) and Si(111) surfaces at energies between 2 and 20 eV. *Surf.Sci.* 52, 615-40 (1975).
- K.Isa - I.Kusunoki - K.Kodera: Measurement of mean residence times of potassium on clean and contaminated tungsten surfaces. *Japan J.Appl. Phys. Suppl.2.Pt.2.* 583-86 (1974).
- L.C.Isett - J.M.Blakely: An analog technique for the measurement of Auger electron currents: Application to sulfur on Ni(110). *Rev.Sci.Instrum.* 45, 1382-5 (1974).
- L.C.Isett - J.M.Blakely: Binding energies of carbon to Ni(100) from equilibrium segregation studies. *Surf.Sci.* 47, 645-9 (1975).
- D.P.Jackson: Approximate calculation of surface Debye temperatures. *Surf.Sci.* 43, 431-40 (1974).
- A.P.Janssen - J.P.Jones: A study of the growth of germanium and silicon on tungsten, by field emission and field-ion microscopy. *Surf.Sci.* 41, 257-76 (1974).
- P.J.Jennings: Spin-polarisation in LEED. *Japan J.Appl.Phys.Suppl.2.Pt.2.* 661-5 (1974).
- A.Joshi: Segregation at grain boundaries and its role in temper embrittlement of low alloy steels. *Scripta Metallurgica* 9, 251-60 (1975).
- A.Joshi - D.F.Stein: Temper embrittlement of low alloy steels. *ASTM STP* 499, 59-89 (1972).
- A.Joshi - D.F.Stein: Impurity segregation to grain boundaries. *J.Testing and Evaluation* 1, 202-8 (1973).
- L.M.Kahn - S.C.Ying: Alkali-metal chemisorption. *Solid State Commun.* 16, 799-801 (1975).
- R.V.Kasowski: New interpretation of surface states in W and Mo. *Solid State Commun.* 17, 197-83 (1975).

- K.S. Sim - W.E. Baitinger - J.W. Amy - N. Winograd: ESCA studies of metal-oxygen surfaces using argon and oxygen ion bombardment. *J. Electron Spectrosc.* 5, 351-67 (1974).
- D.A. King: Models for adsorption and desorption kinetics. N_2 and CO on tungsten. *Le Vide* 28, 98-100 (1973).
- A. Kluge: High-sensitivity appearance potential spectrometer for the detection of photons, electrons, and ions. *Rev. Sci. Instrum.* 46, 1179-81 (1975).
- K. Kunimori - T. Kawai - T. Kondow - T. Onishi - K. Tamaru: Segregation of sulphur on a molybdenum surface studied by Auger electron spectroscopy. *Surf. Sci.* 46, 567-76 (1974).
- M.G. Lagally - J.C. Buchholz - G.C. Wang: LEED intensity-averaging for surface-layer structure determination. *J. Vac. Sci. Technol.* 12, 213-21 (1975).
- M. Laguès - J.L. Domange: Surface segregation. Comparison between theory and experiment. *Surf. Sci.* 47, 77-85 (1975).
- U. Landman - D.L. Adams: Surface structure determination via a transform-deconvolution method. *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 195-200 (1974).
- C. Lea - M.P. Seah: Site competition in surface segregation. *Surf. Sci.* 53, 272-85 (1975).
- C. Lea - M.P. Seah: Surface segregation as a guide to grain boundary segregation. *Scripta Met.* 9, 583-6 (1975).
- M. Leynaud - G. Allan: Adsorption of transition metal monolayers on tungsten surfaces. *Surf. Sci.* 53, 359-70 (1975).
- P.E. Luscher: Energy loss mechanism in low-energy electron scattering from (100) tungsten. (Abstract) *J. Vac. Sci. Technol.* 12, 353-4 (1975).
- S.K. Lyo - R. Gomer: Hydrogen chemisorption on transition metal surfaces: Tungsten (100). *Phys. Rev. B.* 10, 4161-72 (1974).
- T.E. Madey - J.J. Czyzewski - J.T. Yates: Ion angular distributions in electron stimulated desorption: Adsorption of O_2 and H_2 on W(100). *Surf. Sci.* 49, 465-96 (1975).
- V.K. Medvedev - T.P. Stereka: Adsorption of sodium on (112) face of tungsten. *Fizika Tordovo Tela.* 15, 1641-3 (1973).
- V.K. Medvedev - A.I. Yakivchuk: Adsorption of potassium on (112) face of tungsten. *Fizika Tordovo Tela* 16 981-8 (1974).
- V.K. Medvedev - A.I. Yakivchuk: Structure of electron-adsorption properties of cesium films on (111) face of tungsten single crystal. *Fizika Tordovo Tela* 17, 14-22 (1975).
- V.K. Medvedev - A.I. Yakivchuk: The structure and electronic-adsorptive properties of strontium films on (112) face of tungsten. *Ukrainskii Fizichnii Journal.* 20, 1900-8 (1975).

- D.Menzel: Investigation of adsorption on metal surfaces by photoelectron spectroscopy, combined with other methods. *J.Vac.Sci.Technol.* 12, 313-20 (1975).
- D.Menzel: Photoelectron spectroscopy of surfaces and adsorbates. *Electron. Fisc.Apli.* 17, 113-8 (1974).
- J.M.Morabito: A first order approximation to quantitative Auger analysis in the range 100 to 1000 eV using the CMA analyzer. *Surf.Sci.* 49, 31824 (1975).
- T.Murotani - K.Fujiwara - M.Nishijima: Observation of surface states of silicon, germanium, tungsten and molybdenum. *Japan J.Appl.Phys.Suppl.* 2, Pt.2. 409-12 (1974).
- K.Müller: How much can Auger electrons tell us about solid surfaces. *Springer Tracts in Modern Physics* 77, 97-125 (1975).
- R.Nathan - B.J.Hopkins: An AC retarding potential technique for the continuous measurement of changes in work function. *J.Phys.E.: Sci.Instrum.* 7, 851-4 (1974).
- N.T.Ngoc - M.G.Lagally - M.B.Webb: A method to obtain kinematic intensities from low-energy electron diffraction data. *Surf.Sci.* 35, 117-44 (1973).
- H.Niehus - E.Bauer: Low energy ion backscattering spectroscopy (ISS) with a commercial Auger cylindrical mirror analyzer (CMA). *Rev.Sci. Instrum.* 46, 1275-1277 (1975).
- H.G.Nöller - H.D.Polaschegg - H.Schillalies: A high resolution electron spectrometer for Auger-electron-spectroscopy (AES). *Japan J.Appl.Phys.Suppl.* 2, Pt.1. 343-6 (1974).
- M.R.O'Neill - F.B.Dunning: Ultrahigh-vacuum manipulator for LEED studies. *Rev.Sci.Instrum.* 45, 1611-2 (1974).
- M.R.O'Neill - M.Kalisvaart - F.B.Dunning - G.K.Walters: Electron-spin polarization in low-energy electron diffraction from tungsten. *Phys.Rev.Lett.* 34, 1167-70 (1975).
- P.W.Palmberg: A combined ESCA and Auger spectrometer. *J.Vac.Sci.Technol.* 12, 379-84 (1975).
- P.W.Palmberg - G.E.Riach - R.E.Weber - N.C.MacDonald: Auger Spectroscopy Handbook. Physical Electronics Industries Inc., Edina, Minnesota (1972).
- F.Pauty - G.Matula - P.J.Vernier: An electron spectrometer for measuring both, angular and energy distributions of photoemitted electrons. *Rev.Sci.Instrum.* 45, 1203-7 (1974).
- C.M.Penchina - E.Sapp - J.Tejada - N.Sevchik: Photoemission spectra from conduction bands and core levels of sputter-deposited tungsten films. *Phys.Rev.B.* 10, 4187-94 (1974).
- J.B.Pendry: Low energy electron diffraction. Academic Press London, 1-407 (1974).

- D.R.Penn: Measurement of the surface density of states by field ionization. *Surf.Sci.* 52, 270-6 (1975).
- D.R.Penn - E.W.Plummer: Field emission as a probe of the surface density of states. *Phys.Rev.B.* 9, 216-22 (1974).
- S.V.Pepper: A new technique for Auger analysis of surface species subject to electron-induced desorption. *Rev.Sci.Instrum.* 44, 826-9 (1973).
- E.W.Plummer - B.J.Waclawski - T.Vorburger: Experimental observations of electronic energy levels at a solid-vacuum interface. *Proc.Symp.Electrocatalysis*, San Francisco, May 13-15, 1974. Ed: M.W.Breiter, *El.Chem.Soc.*, Princeton, New Jersey (1974).
- D.J.Pocker: Doubly resonant current-to-voltage converter preamp for surface spectroscopy. *Rev.Sci.Instrum.* 45, 1271-4 (1974).
- D.J.Pocker: Toward optimum utilization of the cylindrical mirror analyzer in Auger electron spectroscopy. *Rev.Sci.Instrum.* 46, 105-6 (1975).
- D.J.Pocker - T.W.Haas: High-spatial resolution Auger spectroscopy and Auger integration applications. *J.Vac.Sci.Technol.* 12, 370-4 (1975).
- H.D.Polaschegg - E.Schirk: Eine Schleuse zum Einbringen fester Proben in einen Rezipienten bei Ultrahochvakuum-Bedingungen. *Vakuum-Technik* 24, 136-8 (1975).
- B.D.Powell - D.P.Woodruff - B.W.Griffith: A scanning Auger electron microscope for surface studies. *J.Phys.E.Sci.Instrum.* 8, 548-52 (1975).
- C.J.Powell: Semiautomated data-recording and control system for an electron energy analyzer. *Rev.Sci.Instrum.* 44, 1031-3 (1973).
- C.J.Powell: Attenuation length of low-energy electrons in solids. *Surf.Sci.* 44, 29-46 (1974).
- G.E.Rhead: Diffusion on surfaces. *Surf.Sci.* 47, 207-21 (1975).
- M.P.Seah: Interface adsorption, embrittlement and fracture in metallurgy. A review. *Surf.Sci.* 53, 168-212 (1975).
- M.P.Seah - E.D.Hondros: Use of a "BET" analogue equation to describe grain boundary segregation. *Scripta Met.* 7, 735-8 (1973).
- M.P.Seah - C.Lea: Surface-segregation and its relation to grain boundary segregation. *Phil.Mag.* 31, 627-45 (1975).
- F.R.Shepherd - P.M.Williams: Photoemission studies of the band structures of transition metal dichalcogenides: II. Groups VA and VIA. *J.Phys.C: Solid State Phys.* 7, 4427-40 (1974).
- D.A.Shirley: Theory of KLL Auger energies including static relaxation. *Phys.Rev.A.* 7, 1520-8 (1973).
- E.N.Sickafus - D.M.Holloway: Specimen position effects on energy shifts and signal intensity in a single-stage cylindrical-mirror analyzer. *Surf.Sci.* 51, 131-9 (1975).

- S.P.Singh-Boparai: Crystallographic anisotropy in chemisorption: nitrogen on tungsten single crystal planes. *Surf.Sci.* 53, 55-73 (1975).
- J.R.Smith - S.C.Ying - W.Kohn: Chemisorbed hydrogen: electron scattering, resonance levels, and vibration frequency. *Solid State Commun.* 15, 1491-4 (1974).
- J.S.Solomon - W.L.Baun: Digitizing Auger data - a threefold approach to enhance analytical capabilities. *J.Vac.Sci.Technol.* 12, 375-8 (1975).
- R.W.Springer - T.W.Haas: Auger electron spectroscopy study of cathode surfaces during activation and poisoning. I. The barium-on-oxygen-on-tungsten dispenser cathode. *J.Appl.Phys.* 45, 5260-3 (1974).
- D.F.Stein: Applications of Auger spectroscopy to materials research. *J.Vac.Sci.Technol.* 12, 268-75 (1975).
- G.G.Summers - H.N.Southworth: The effect of temperature and electrostatic field on tungsten and iridium field-ion emitters. *Surf.Sci.* 53, 583-95. (1975).
- V.S.Sundaram - R.S.Alben - W.D.Robertson: The order-disorder transformation at a (100) surface of Cu_3Au . Theory and experiment. *Surf.Sci.* 46, 653-71 (1974).
- G.Todd - H.Poppa - D.Moorhead - M.Bales: Auger electron spectroscopy at high spatial resolution and nA primary beam currents. *J.Vac.Sci.Technol.* 12, 953-5 (1975).
- H.G.Tompkins: Surface diffusion of tin over a gold surface observed with Auger electron spectroscopy. *J.Vac.Sci.Technol.* 12, 650-1 (1975).
- R.R.Turtle - T.A.Calcott: Location of optical transitions in k space from angular photoemission measurements on W. *Phys.Rev.Lett.* 34, 86-9 (1975).
- S.Usami - T.Nagakima: Adsorption of nitric oxide on tungsten. *Japan J.Appl.Phys.Suppl.* 2,Pt.2. 237-40 (1974).
- Y.Viswanath - L.D.Schmidt: Oxidation of carbon on (100)W and (100)Mo. *J.Chem.Phys.* 59, 4184-91 (1973).
- J.J.Vracking - F.Meyer: Electron-impact-ionization cross sections of inner shells measured by Auger-electron spectroscopy. *Phys.Rev.A.* 9, 1932-7 (1974).
- J.J.Vracking - F.Meyer: Measurement of ionization cross sections and back-scattering factors for use in quantitative AES. *Surf.Sci.* 47, 50-6 (1975).
- B.J.Waclawski - J.F.Herbst: Photoemission for Xe physisorbed on W(100): Evidence for surface crystal-field effects. *Phys.Rev.Lett.* 35, 1594-6 (1975).

- B.J.Waclawski - T.V.Vorburger - R.J.Stein: Angular dependence of uv photo-electron distributions for oxygen adsorbed on W(100). *J.Vac.Sci.Technol.* 12, 301-4 (1975).
- J.M.Walls - A.D.Martin - H.N.Southworth: A combined FIM, AES and LEED study of the structure and composition of ion bombarded tungsten surfaces. *Surf.Sci.* 50, 360-78 (1975).
- J.M.Walls - H.N.Southworth: Observation of sputtering damage using the field-ion microscope. *Vacuum* 24, 471-4 (1975).
- J.M.Walls - H.N.Southworth: The preparation of field electron/field-ion emitters by ion etching. *Vacuum* 24, 475-7 (1975).
- G.D.Watts - A.R.Jones - B.J.Hopkins: An Auger electron spectroscopy study of the electron stimulated desorption of oxygen from a tungsten (100) surface. *Surf.Sci.* 45, 705-12 (1974).
- J.H.Weaver - C.G.Olson - D.W.Lynch: Optical properties of crystalline tungsten. *Phys.Rev.B.* 12, 1293-7 (1975).
- G.K.Wehner: Sputtering in thin film analysis methods. *Japan J.Appl.Phys.Suppl.* 2.Pt.1. 495-500 (1974).
- M.G.Wells - D.A.King: Chemisorption of oxygen on tungsten (100): combined molecular beam and scanning electron beam study. *J.Phys.C: Solid State Phys.* 7, 4053-72 (1974).
- H.S.Wildman - J.K.Howard - P.S.Ho: Analysis of grain boundary diffusion in bimetallic thin film structure using Auger electron spectroscopy. *J.Vac.Sci.Technol.* 12, 75-8 (1975).
- R.F.Willis: Angular-resolved secondary-electron-emission spectra from tungsten surfaces. *Phys.Rev.Lett.* 34, 670-4 (1975).
- R.F.Willis - B.Feuerbacher: Angular resolved secondary electron-emission spectroscopy of clean and adsorbate covered tungsten single-crystal surfaces. *Surf.Sci.* 53, 144-55 (1975).
- H.F.Winters - D.Horne: Energy transfer to a tungsten lattice by ion bombardment. *Phys.Rev.B.* 10, 55-63 (1974).
- H.F.Winters - P.Sigmund: Sputtering of chemisorbed gas (nitrogen on tungsten) by low-energy ions. *J.Appl.Phys.* 45, 4760-66 (1974).
- J.T.Yates - N.E.Erickson: X-ray photoelectron spectroscopic study of the physical adsorption of xenon and the chemisorption of oxygen on tungsten (111). *Surf.Sci.* 44, 489-514 (1974).

KÁLIUM-BUBORÉKOK MOZGÁSA ÉS NÖVEKEDÉSE

IZZO VOLFRÁMHUZALOKBAN

HORACSEK Ottó, HORACSEK Ottóné

Az elmúlt évek kutatási eredményei szerint az izzólámpagyártás céljára készülő K, Si, Al adalékos un. GK volfrámhuzalok jellegzetes, dróttengely irányban hosszan elnyult kristályokból álló szemcseszerkezete és az ezzel járó jó magashőmérsékletű alaktartóképeség kisméretű, káliumot tartalmazó második fázisok (K-buborékok) jelenlétének tulajdonítható [1-4]. E buborékok jelenlétének rendkívül nagy hatása abban rejlik, hogy nem rendezetlen eloszlásban vannak a volfrámhuzalokban, hanem dróttengely irányu sorokba rendezetten. Egy-egy ilyen dróttengellyel párhuzamos sor mentén a buboréksűrűség igen nagy, ezzel szemben a sorok közötti tartományokban a volfrám gyakorlatilag mentes a második fázisoktól. Ujrakristályosodáskor a dróttengelyre merőleges irányban mozgó szemcsehatárok a buboréksorokon csak viszonylag nagy szemcsehatárfelületek ujrakeletkezése árán tudnak keresztülhaladni, ami energiát igényel [5]. A szemcsék növekedése ezért a drót tengelyére merőleges irányban akadályozott lesz, ami a jellegzetes hosszú kristályok kialakulásához vezet.

A volfrámhuzalokban lévő buboréksorok szemcsehatármozgást gátló hatása alapján tehát magyarázatot kaphatunk a GK huzalokra jellemző szemcsemorfológia létrejöttére. Első pillanatban ezért azt gondolhatnánk, hogy a buborékok ujrakristályosodást befolyásoló hatásának ismeretében a volfrámhuzalokban lévő kálium szerepe teljesen tisztázottnak tekinthető. A valóságban azonban egy volfrámhuzal "élete" tulajdonképpen az ujrakristályosodás befejeződésével kezdődik el és számolnunk kell azzal, hogy az izzószál tartós használata során a buborék-hálózat különféle változásokon megy keresztül. Kiderült ugyanis, hogy a volfrámban lévő K-buborékok magas hőmérsékleteken mechanikai feszültségek hatására növekedni képesek és ilymódon elősegíthetik a huzalok szakadását [6]. Sikertült azt is kimutatni, hogy a volfrám-spirálokban lévő buborékok nem helyhez kötöttek és mozgásuk következtében az eredeti mikroszerkezet a lámpa

tartós használata során jelentős mértékben megváltozhat [7]. Ugy tűnik tehát, hogy a dópolt volfrámhuzalokban lévő K-buborékok szerepe nem korlátozódik az ujrakristályosodás folyamatára, hanem jelenlétük következtében az izzólámpa egész életére kiterjedő lassu változások mennek végbe az anyagban, melyek végsősoron a spirálok élettartamát is befolyásolhatják. A probléma gyakorlati jelentősége miatt tehát érdemes részletesebben megvizsgálni szilárd anyagban lévő gázbuborékok viselkedését magas hőmérsékleteken.

Gázbuborékok mozgása szilárd testekben

A volfrámban lévő buborékok viselkedésére vonatkozóan még alig áll rendelkezésre információ, a reaktortechnikában alkalmazott szerkezeti anyagokkal kapcsolatban azonban már számos kísérleti és elméleti közlemény ismeretes a szilárd test-gázbuborék rendszerek témakörben. A dópolt volfrámhuzaloknak e látszólag távoleső területtel való rokonsága arra vezethető vissza, hogy a reaktoranyagokban hasadási termékként keletkező nemes-gáz atomok – a volfrámban lévő káliumhoz hasonlóan – nem oldódnak a mátrixban, és így ugyancsak apró gázbuborékokat alkotnak. Minthogy magasabb hőmérsékleteken a buborékok bizonyos körülmények között növekedni képesek, egyes alkatrészek használhatósága ezáltal jelentősen csökkenhet. Ezek a felismerések mind elméleti, mind gyakorlati jelentőségük miatt az utóbbi években világszerte élénk érdeklődést váltottak ki és egyre több figyelmet szenteltek szilárd testekben lévő gázbuborékok viselkedésének tanulmányozására. Kiderült, hogy a hőkezeléssel előidézett buboréknövekedés általában a buborékok számának egyidejű csökkenésével párosul. E buborékokban lévő gázatomok azonban nem oldódnak a mátrixban és így atomos diffúziójuk egyik buboréktól a másikig nem lehetséges. A meglepő kísérleti eredményt ezért Barnes [8] azzal magyarázta, hogy a szilárd fémekben lévő buborékok magas hőmérsékleten nem helyhezkötöttek, hanem mozogni képesek. Ezáltal lehetővé válik, hogy a buborékok egymással érintkezésbe kerüljenek és egyesülhessenek.

Magas hőmérsékleteken a buborékoknak mint egészeknek vándorlása szilárd testekben kísérletileg is bizonyított tény [9]. Kérdés, milyen elméleti magyarázat adható e jelenségre, másszóval milyen mechanizmussal mehet végbe viszony-

lag nagyméretű második fázisok – első pillanatban talán kissé hihetetlenek tűnő – vándorlása.

A szilárd testben lévő üreg alakját termikus egyensúly esetén a felületi energia minimuma szabja meg. Ennek megfelelően ha a fajlagos felületi energia független a krisztallográfiai iránytól, akkor az üreg gömbalaku lesz. (A továbbiakban az egyszerűség érdekében feltételezzük, hogy a szilárd fémekben lévő üregek gömbalakuak.) Ebben az esetben egy r sugarú üreghez $2\gamma/r$ nagyságú felületi feszültség tartozik (γ = fajlagos felületi energia), ami igyekszik az üreg méretét csökkenteni. Ezért a szilárd testben csak olyan üregek lehetnek stabilisak, amelyeket valamilyen gáz tölt ki. Ilyen esetben ugyanis az üregben lévő gáz p nyomása egyensúlyt tarthat a felületi feszültséggel, ami megakadályozza a buborék zsugorodását. Egy gázt nem tartalmazó "üres" üreg (pl. mikrorepedés) magasabb hőmérsékleten, ahol diffúzió lehetséges, nem lehet "életképes", annak zsugorodnia kell, hacsak a szilárd testre illetve üregre nem hat valamilyen külső feszültség. A buborékok azonban külső feszültség hatása nélkül is stabilisak, ha egyensúlyi méretűek, azaz

$$r = \frac{2\gamma}{p} \quad (1)$$

A mátrixban nem oldódó gázatomokból álló buborékok viselkedése a gáztörvény alapján tárgyalható [10], feltéve, hogy r nem túlságosan kicsi. Ennek megfelelően egy r sugarú buborékban a p belső nyomás

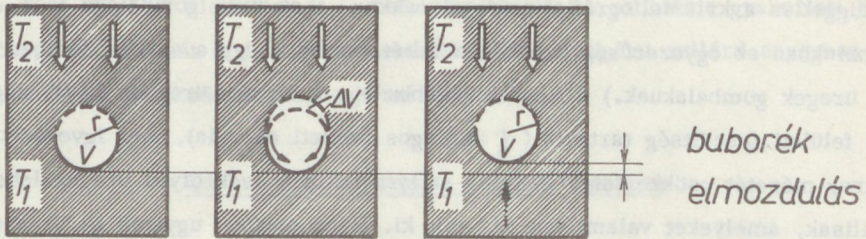
$$p = \frac{3nkT}{4r^3\pi} \quad (2)$$

alakban írható, ahol n a buborékot alkotó atomok számát, k a Boltzmann-állandót, T pedig az abszolút hőmérsékletet jelenti. Az (1) összefüggést figyelembe véve (2)-ből

$$r^2 = \frac{3nkT}{8\gamma\pi} \quad (3)$$

adódik, vagyis a buborékban lévő atomok n száma adott hőmérsékleten a buborék méretét egyértelműen meghatározza.

Vizsgáljuk meg ezek után a hőmérsékletgradiens hatását egy r sugaru (V térfogatu) buborék esetén az 1. sematikus ábra segítségével. Ha $T_1 < T_2$ és e hőmérsékleteken már számottevő diffúzió lehetséges, akkor a szilárd test



⇒ *vakanciaáram iránya*

→ *mátrix-atomok diffúziója*

→→ *buborékmozgás iránya*

1. ábra

A szilárd testben lévő gázbuborékot a hőmérséklet-gradiens hatására fellépő vakanciaáram a magasabb hőmérsékletű helyek felé mozditja el

T_1 és T_2 hőmérsékletű helyei között fellépő vakancia-koncentráció-különbség miatt vakanciaáramlás indul meg a nyíllal jelzett irányban. Minthogy egy vakancia-adszorpciója a buborékfalán egy mátrixatom távozását vonja maga után, a hiányzó mátrix-atomok helyét pedig a gázatomok könnyen elfoglalhatják, a vakanciaáram útjában lévő buborék szaggatott vonallal rajzolt elülső fala a "vakancia-zápor" hatására kismértékben eltolódik a T_2 hőmérsékletű hely irányába. A buborékfal eltolódása azonban a buborék térfogatának növekedését is maga után vonná. A buborék folyamatos mozgása tulajdonképpen arra vezethető vissza, hogy ez a térfogatnövekedés valójában nem következhet be. A (3) összefüggésben szereplő n ugyanis a gázatomok oldhatatlansága miatt nem változhat és így V növekedése esetén a buborék mérete és alakja nem felelne meg az egyensulyinak. Az elülső buborékfal eltolódásával egyidejűleg ezért felületi diffúzióval mátrix-atomok helyeződnek el a buborék folytonos vonallal ábrázolt

hátsó fala mentén oly módon, hogy mind (1), mind (3) feltétel teljesüljön. A buborék elülső falának eltolódásával együttjáró, az egyensúlyi méret és alak megvalósulására irányuló mátrix-atom diffúzió (a hátsó buborékfal felé) végső soron a buborék elmozdulását eredményezi. Hőmérsékletgradiens hatására felépülő folyamatos vakanciaáramban tehát a mátrix-atomoknak a buborék elülső faláról a hátsóra történő szakadatlan áthelyeződése miatt a buborék – mint egész – az alacsonyabb hőmérsékletű hely felől a magasabb hőmérsékletű helyek felé mozog.

Az 1. ábrán vázolt mechanizmusból következik, hogy nemcsak hőmérsékletgradiens lehet a mozgás hajtóereje, hanem bármely olyan hatás, amely a szilárd testben vakanciaáramot képes fenntartani. Elméleti megfontolások szerint szemcsehatárok és diszlokációk is fejthetnek ki erőt buborékokra és így mozgásra kényszeríthetik azokat [9]. A szilárd anyagban lévő buborékok magas hőmérsékleteken tulajdonképpen sohasem tekinthetők tökéletesen mozdulatlanoknak, hanem középpontjuk kis környezetében Brown-mozgásszerűen ide-oda "imbolyognak". E kismértékű elmozdulások a buborékfal lokális eltolódásaiból adódnak, amelyek azonban statisztikusan kiegyenlítődnek. Hajtóerő hatására ezzel szemben a buborék mindig kitüntetett irányba mozdul el, mely mozgás v sebessége fordítva arányos a buborék sugarának negyedik hatványával:

$$v \sim \frac{D_s}{T} \cdot \frac{1}{r^4} \cdot F \quad (4)$$

ahol D_s a felületi öndiffúzió együttható, F pedig a hajtóerő [9].

A dópolt volfrámhuzalokban lévő kálium-buborékok mozgásának közvetlen megfigyelésére vonatkozó közlemény az irodalomban nem található. Közvetett módon azonban 1972-ben Dawsonnak sikerült a buborékok mozgását volfrámban kimutatni: egy rövid egyenes volfrámhuzal legmagasabb hőmérsékletű középső részében 60-70 órai izzítás után kb. 1500 fok/cm nagyságú hőmérsékletgradiens hatására feltűnően nagyméretű üregek keletkeztek [11]. Minthogy a laboratóriumi kísérleti feltételek úgy lettek megválasztva, hogy e jelenség előidézésében mechanikai feszültségek nem játszhattak szerepet, a szál középső részében észlelt üregképződést Dawson a huzal hidegebb végei felől a szál legmelegebb helye felé vándorló buborékok feldusulásának és egyesülésének tulajdonította.

A külső feszültséggel nem terhelt szilárd testben lévő r_0 sugaru buborékban a gáz p_0 nyomása az (1) összefüggés szerint:

$$p_0 = \frac{2\delta}{r_0}.$$

Ha ezután σ feszültséggel terheljük az anyagot, akkor a belső nyomás és a felületi feszültség egyensúlya megszűnik, mert tulajdonképpen olyan helyzet áll elő, mintha a belső nyomás $p_0 + \sigma$ -ra növekedett volna. Ennek következtében a buborék kitágul, sugara az eredeti r_0 -ról valamilyen r -re nő, a p_0 belső nyomás pedig p -re csökken. Egy eredetileg r_0 sugaru buborék tehát a feszültség hatására a

$$p + \sigma = \frac{2\delta}{r} \quad (5)$$

feltételnek megfelelő új egyensúlyi méretet vesz fel. Amennyiben a hőmérséklet állandó, akkor a p belső nyomás

$$p = \frac{2\delta r_0^2}{r^3}$$

alakban írható, amit (5)-be helyettesítve kapjuk, hogy

$$\sigma = \frac{2\delta}{r} \left(1 - \frac{r_0^2}{r^2}\right). \quad (6)$$

A

$$\frac{\partial \sigma}{\partial r} = \frac{6\delta r_0^2}{r^4} - \frac{2\delta}{r^2}$$

egyenlethől a $\sigma = \sigma(r)$ függvény maximumára

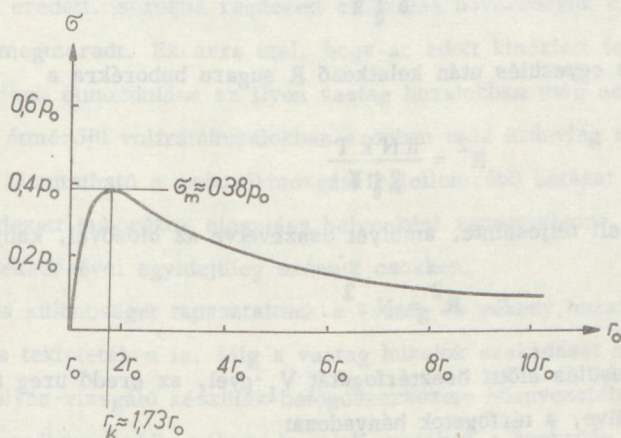
$$\sigma_m = \frac{2\delta}{r_0} \frac{2}{3\sqrt{3}} = p_0 \frac{2}{3\sqrt{3}} \approx 0,38 p_0. \quad (7)$$

adódik. A (6) összefüggés sematikus ábrázolása alapján látható (2. ábra), hogy a szilárd testben lévő r_0 sugaru buborék mechanikai feszültség hatására bekövetkező növekedése csak abban az esetben szűnik meg egy véges r -nél és áll be az (5) feltételnek megfelelő egyensúly, ha a feszültség nem haladja meg a σ_m -et. E kritikus feszültség felett már nem lehet szó egyensúlyról: amennyiben a

buborék eléri az

$$r_k = r_0 \sqrt{3} \approx 1,73 r_0$$

kritikus méretet, akkor a további megnagyobbodás már egyre kisebb feszültséget igényel és ezért a növekedés folytatódik. Ha tehát a szilárd testben lévő



2. ábra

buborékra σ_m -nél kisebb mechanikai feszültség hat, akkor kismértékű (legfeljebb 73%-os) megnagyobbodás után növekedése megszűnik és az új egyensulynak megfelelő méret a továbbiakban már nem változik. Ha azonban $\sigma \geq \sigma_m$ és így a buborék lineáris méretnövekedése eléri a 73%-ot, akkor a buborék elvileg korlátlan növekedésnek indul.

Üregképződés mozgó buborékok találkozása és egyesülése következtében

Az izzólámpa spirálok eredetileg hibátlan drótszakaszain a tartós használat során keletkező "hot-spotok" értelmezése szempontjából különösen figyelemreméltó az a tény, hogy a mozgó buborékok találkozása következtében végbemenő üregnövekedéskor az egyesülő buborékok térfogatának összege mindig kisebb mint az ily módon keletkező nagyméretű üreg térfogata. Ez a térfogatnövekedés

arra vezethető vissza, hogy a kálium nem oldódik a volfrámban: a buborékok egyesülésekor a K-atomok száma változatlan marad. Egy olyan R sugaru üregben tehát, amely N darab egyenként n számú kálium atomot tartalmazó r sugaru buborék egybeolvadásából keletkezett, nN számú K-atomnak kell lenni. Az egyensúlyi méretet meghatározó (3) összefüggés szerint az egyesülésben résztvevő r sugaru buborékok mindegyikére érvényes, hogy

$$r^2 = \frac{n k T}{8 \gamma \pi} .$$

Hasonlóképpen az egyesülés után keletkező R sugaru buborékra a

$$R^2 = \frac{n N k T}{8 \gamma \pi}$$

összefüggésnek kell teljesülnie, amelyet összevetve az előzővel, kapjuk, hogy

$$R^2 = N r^2 . \quad (8)$$

A buborékok egyesülés előtti össztérfogatát V_1 -gyel, az eredő üreg térfogatát pedig V_2 -vel jelölve, a térfogatok hányadosa:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{R^3}{N r^3} .$$

Ebből figyelembevéve a (8) összefüggést,

$$\frac{V_2}{V_1} = \sqrt[3]{N}$$

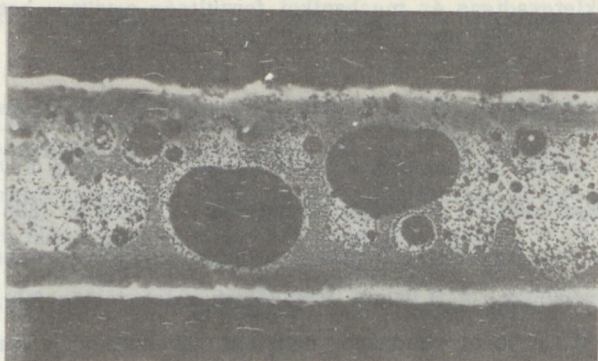
adódik. Minthogy buborékok egyesülése esetén $N \geq 2$ és így $\sqrt[3]{N} > 1$, $V_2 > V_1$; vagyis adott hőmérsékleten a mozgó buborékok találkozása és egybeolvadása mindig térfogatnövekedéssel jár. Ez annyit jelent, hogy a R sugaru üreg keletkezésekor abban nemcsak kálium halmozódik fel, hanem az egyensúlyi feltételek megvalósulásához a $V_2 - V_1$ térfogatnövekedésnek megfelelő számú vakancia elnyelése is szükséges.

Hőmérsékletgradiens és mechanikai feszültség együttes hatása
GK huzalok buborékhalózatára

Mint ahogy a drótátmérő csökkenésével az átlagos buborékméret is csökken [3], a (4) összefüggés alapján számottevő buborékmozgás elsősorban a vékony volfrámhuzalok esetében várható. Különböző átmérőjű GK huzalok 2800 K hőmérsékleten 1 kp/mm^2 huzófeszültség hatására fellépő creepfolyamatának vizsgálata igazolta feltevésünket. A 0,9 mm átmérőjű huzalok tartós folyása során a buborékok eredeti, sorokba rendezett eloszlása növekedésük ellenére lényegében véve megmaradt. Ez arra utal, hogy az adott kísérleti feltételek mellett a buborékok elmozdulása az ilyen vastag huzalokban még nem számottevő. A 0,18 mm átmérőjű volfrámhuzalokban azonban már aránylag rövid ideig tartó izzítás után kimutatható a buborékmozgás legjellemzőbb hatása: az eredetileg sorokba rendezett buborékok eloszlása helyenként rendezetlenné válik, majd méretük növekedésével egyidejűleg számuk csökken.

Lényeges különbséget tapasztaltunk a vastag és vékony huzalok között az üregképződés tekintetében is. Míg a vastag huzalok szakadását nem befolyásolta a tartósfolyás-vizsgáló készülék befogószerkezete környezetében fellépő hőmérsékletgradiens, addig vékony huzalok esetében a szakadás rendszerint a befogópofától 4-5 mm-re következett be. E kitüntetett helyeken a huzal többi részéhez képest fokozott üregképződést tapasztaltunk (3. ábra), ami a buborékok mozgásával értelmezhető. A befogószerkezet hűtő hatása miatt ugyanis a hőmérséklet a huzal végén igen erősen változik és így az 1. ábrán vázolt mechanizmus szerint a buborékok az alacsonyabb hőmérsékletű helyek felől a magasabb hőmérsékletű helyek felé vándorolnak. A mozgás hajtóereje ott szűnik meg, ahol a huzal emelkedő hőmérséklete állandóvá válik. Ezen a helyen ezért a buborékok felhalmozódnak és egyesülésük következtében nagyméretű üregek képződnek.

A vékony huzalok szakadása tehát minden valószínűség szerint azért következik be gyakran a befogószerkezet közelében, mert itt a feszültség és hőmérsékletgradiens együttes hatása érvényesül. E két hajtóerő jelenléte következtében a buborékmozgás fokozódik és ezért sokkal rövidebb idő szükséges egy megfelelő méretű buborék-nukleus képződéséhez, mint a próbatest



N=220x

3. ábra

Rendezetlenné vált buborékeloszlás és nagymértékű üregképződés
GK huzalban ($T=2700\text{ K}$, $\sigma = 1\text{ kp/mm}^2$, $t=10\text{ óra}$)

állandó hőmérsékletű helyein, ahol csak a mechanikai feszültségből adódó buborékmozgató hajtóerővel számolhatunk. Az állandó hőmérsékletű középső huzalszakaszban fellépő üregképződés tehát "lemarad" a változó hőmérsékletű átmeneti zóna kavitációjához képest.

Vizsgáljuk meg ezután kissé részletesebben az üregképződés mechanizmusát és feltételeit vékony GK volfrámhuzalok esetében. A buborékálózatban végbemenő folyamatok könnyebb áttekinthetősége érdekében célszerű az üregképződést gondolatban két szakaszra bontani. Az alkalmazott 1 kp/mm^2 feszültség mellett ugyanis a volfrámhuzalokban lévő apró buborékok feszültségindukált vakanciadifúzióval végbemenő tartós növekedése eleinte nem lehetséges: a buborék nagy p_0 belső nyomásához képest kis σ hatása következtében a (7) összefüggés szerint a buborékok egy jelentéktelen mértékű megnagyobbodás után új, a továbbiakban azonban már nem változó egyensúlyi méretet vesznek fel. Ezután a mechanikai feszültség már csak közvetve képes hozzájárulni a buborékok növekedéséhez, azáltal, hogy mozgásra kényszeríti azokat. Ilymódon a buborékok érintkezésbe kerülhetnek egymással és több kisméretű buborék egybeolvadásából egy nagyobb keletkezhet. (Ezt a folyamatot a huzal befogásánál lévő átmeneti zónában még a hőmérsékletgradiens jelenléte is segítheti.) Amennyiben a kis buborékok egyestüléséből egy megfelelő méretű üreg keletkezik, akkor ennek továbbnövekedéséhez tulajdonképpen már nincs szükség újabb buborékokra, ettől kezdve ugyanis az üreg csupán vakanciák nyelésével is elvileg korlátlan növekedésnek indulhat.

A növekedés második szakaszában tehát az üreg kálium tartalmának nem kell feltétlenül növekedni, ellentétben az első szakasszal, amelynek során a buboréknövekedés mindig kálium felhalmozódással jár együtt.

Kérdés, hány r sugaru kis buborékra kell az első szakaszban egyesülni ahhoz, hogy az ilyen módon keletkező R sugaru buborék feszültség-indukált vakanciadiffúziós továbbnövekedése a kísérleteknél alkalmazott 1 kp/mm^2 feszültség mellett már biztosítva legyen. A (7) összefüggés szerint az a legkisebb σ_m feszültség, amelynek hatása mellett egy buborék korlátlan növekedésnek indul, a buborék p belső nyomásának $\frac{2}{3\sqrt{3}}$ -szorososa, azaz $\sigma_m \approx 0,38p$. Ezért $\sigma = 1 \text{ kp/mm}^2$ feszültség mellett az R sugaru buborékban legfeljebb

$$p = 2,64 \frac{\text{kp}}{\text{mm}^2} = 2,64 \cdot 10^8 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$$

belső nyomásnak szabad lenni, mely feltétel az (1) összefüggés szerint a $\gamma = 2300 \text{ erg/cm}^2$ fajlagos felületi energiájú volfrámnál egy

$$R = \frac{2\gamma}{p} \approx 1700 \text{ \AA}$$

sugaru buborék esetében teljesül.

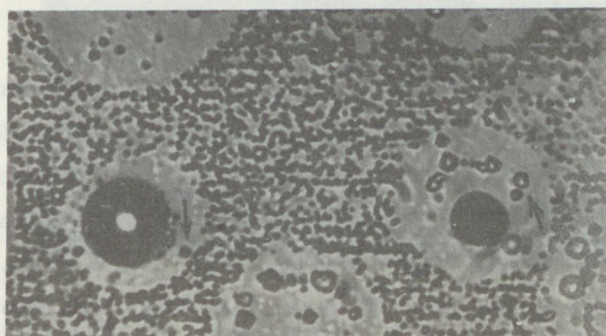
Ha ez az R sugaru buborék N darab r sugaru buborék egyesülése által jön létre, akkor érvényes a (8) összefüggés, azaz:

$$N = \frac{R^2}{r^2} \approx 30$$

A $0,18 \text{ mm}$ átmérőjű huzalokra jellemző kb. $r = 300 \text{ \AA}$ -ös átlagos buborékméret mellett tehát mintegy 30 darab buborék egyesülésére van szükség ahhoz, hogy az ilyen módon létrejött $R = 1700 \text{ \AA}$ sugaru üreg-nukleus a továbbiakban már feszültség-indukált vakanciadiffúzióval is korlátlanul növekedhessen.

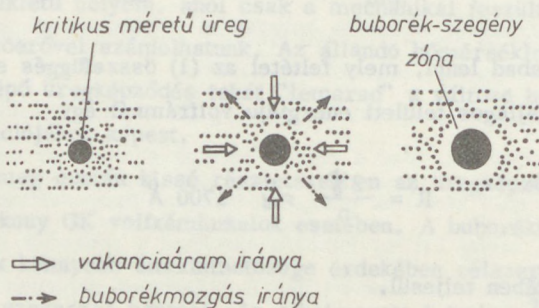
Bizonyos számú buborék egyesülése tehát megteremti annak feltételét, hogy ettől kezdve az üreg változatlan kálium tartalom mellett is tovább növekedhessen. Ebben a második szakaszban a vakanciákat nyelő üregek mikrokörnyezetében nagymértékű vakanciaáramlás lép fel, ami függetlenül az anyagban

folyó egyéb "makroáramoktól" mindig a növekedésben lévő üreg felé irányul.
Az üreg felé áramló vakanciák azonban a 4.b. sematikus ábrán vázoltak szerint



N=1400x

a/



b/

4. ábra

Buborék-szegény zónák nagyméretű üregek környezetében (a)
és kialakulásuk értelmezése (b)

ellentétes irányu mozgásra kényszerítik a kisméretű buborékokat, amelyek ezért eltávolodnak az üregtől. Valószínűleg ezzel magyarázható, hogy a növekedésben lévő üreg közvetlen környezetében rendszerint egy buborék-szegény sáv alakul ki, ami mint a 4.a ábrán látható, olyan benyomást kelt, mintha a nagy üregek taszítanák a környezetükben lévő buborékokat. A valóságban azonban ez a látványos hatás a vakanciaáramlás következménye, ami csak addig tart, amíg a próbatestet mechanikai feszültség terheli és így az üreg növekedésben van. (A 4.a ábrán látható felvétel a húzal terhelésének és izzításának hirtelen megszűtése után készült.) Ugy tűnik tehát, hogy bizonyos számú (kb. 30 darab) buborék

egyesülése után az így keletkezett üreg körül egy "sorompó" képződik, ami további buborékok csatlakozását már gátolja. Ettől kezdve az üregnövekedés kizárólag vakanciák felhalmozódásának tulajdonítható, ami mint a 3. ábrán látható, aránylag rövid időn belül óriási üregek képződéséhez vezethet.

Az óriás üregek környezetében lévő buborékszegény zónákban rendszerint csak aránylag nagyméretű buborékokat találtunk. Megfigyelésünk minden bizonynyal szemléletes megnyilvánulása a (4) összefüggés állításának, miszerint a buborék-mozgékonyosság nagymértékben függ a mérettől. Ennek alapján a 4. ábrán látható nyíllal jelzett buborékok visszamaradása a buborék-szegény zónákban a következőképpen értelmezhető:

Az óriás üreg felé folyó vakanciaáram által az üreg környezetének elhagyására kényszerített buborékok mozgásuk során nyilvánvalóan "ütközhetnek" egymással. Az egymással érintkezésbe került buborékok egybeolvadása következtében a buborékok méreteloszlása az eredetihez képest lényegesen megváltozik. Minthogy a (4) összefüggés szerint egy buborék megnagyobbodásával egyidejűleg annak mozgékonyága rohamosan csökken, a megnagyobbodott buborékok nem képesek olyan sebességgel eltávolodni az üreg környezetéből, mint a kicsik. A megnagyobbodott buborékok tehát sok időt töltenek a "kiürülő" zónában és így nő annak valószínűsége, hogy újabb buborékokkal egyesülnek, ami viszont mozgékonyosságuk további csökkenését eredményezi. Ha a lelassult buborékok e folyamat során elérik az $R = 1700 \text{ \AA}$ -ös küszöbméretet, akkor már maguk is vakanciányelökké válhatnak és így végleg bennrekedhetnek abban a zónában, amelyet időközben valamennyi nagymozgékonyágú kis buborék elhagyott.

Az egyenes volfrámhuzalok tartós folyása során végbemenő buborékmozgás és üregnövekedés feltételeinek elemzése után felvetődik a kérdés, hogy az izzólámpák élettartamát nem befolyásolhatják-e hasonló kavitációs folyamatok. A volfrámspirál végei ugyanis vastag árambevezetőkhöz csatlakoznak, amelyeknek közvetlen környezetében az izzítás során hőmérsékletgradiens alakul ki. Hasonlóképp hőmérsékletgradiens lép fel a spirál belógását csökkentő kitámasztók környezetében is. Ugyanakkor az izzótest önsúlyából származó mechanikai feszültségek az anyagot állandóan terhelik és így a lámpa használata során a volfrámdrótnál lassu creepfolyamat megy végbe. Az izzószál mechanikai igénybevétele

és a helyenként fellépő hőmérsékletgradiens tehát a lámpahasználat természetes velejárója és így a buborékmozgás és üregnövekedés lehetősége elvileg fennáll.

Izzólámpák esetében természetesen nem várható olyan gyors üregnövekedés, mint amelyet a 0,18 mm átmérőjű egyenes volfrámhuzalok creepfolyamata során tapasztaltunk (3. ábra), mivel a spirál önsúlyából származó mechanikai feszültségek lényegesen kisebbek a kísérleteink során alkalmazott 1 kp/mm^2 creep-feszültségnél. A hosszú ideig használt vagy kiegészített lámpaspirálok metallográfiai vizsgálata azonban azt mutatta, hogy bizonyos ideig tartó üzemeltetés után a legtöbb lámpa típus esetében kimutatható a kavitáció: a buboréksorok eredeti rendezettségének felbomlásával egyidejűleg az izzószálban üregek képződnek (5. ábra).



N=300x



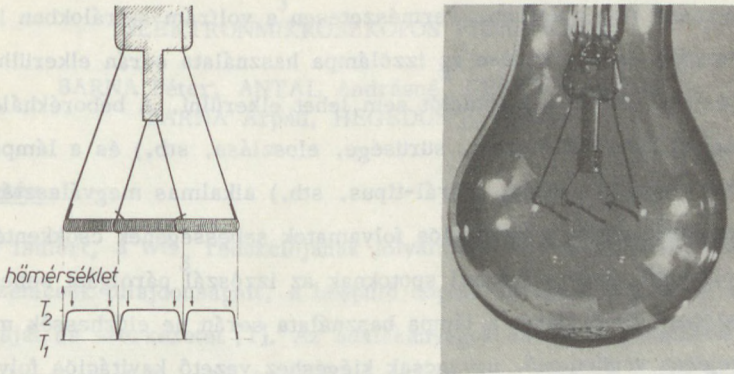
N=1200x

5. ábra

Megnövekedett buborékok rendezetlen eloszlása
kiegített 220V/1000W-os izzólámpa-spirálban

A 6. ábra például az árambevezetők és spirálkitámasztók környezetének kitüntetett szerepét szemlélteti. A hőmérsékletgradiens hatására az izzószál hidegebb helyei felől nagyszámu buborék vándorol azokra a helyekre, ahol a volfrámhuzal változó hőmérséklete állandóvá (és maximálissá) válik. Minthogy ez a buborék-feldusulás tulajdonképpen csökkenti a huzal keresztmetszetét, az anyag e helyeken meggyengül. Az ábrán látható 220V/100W-os lámpa spirálja

eredetileg az egyik árambevezetőnél égett ki, majd néhány erőteljes rázás hatására a kiégett lámpában valamennyi spirál-törés a kitámasztók közvetlen környezetében következett be.



6. ábra

Vastag árambevezetők és spirálkitámasztók környezetében kialakuló hőmérsékletgradiens üregeképződéshez vezethet

Az izzólámpák volfrámspiráljaiban lévő buborékok mozgása és növekedése gyakorlati szempontból nézve csak akkor tekinthető károsnak, ha a kavitációs folyamatok sebessége összemérhető, vagy meghaladja a lámpa első bekapcsolásakor már meglévő ún. kezdeti hot-spotok növekedési sebességét. Ha például a buborékok mozgása olyan lassu lenne, hogy a lámpa 1000 órára tervezett használati ideje alatt a spirálban sehol sem képződik (megfelelő számú buborék egyesülése által) továbbnövekedésre képes üreg-nukleus, akkor a buborékvándorlásnak nyilvánvalóan nincs gyakorlati jelentősége. A lámpa-spirálok vizsgálata azonban azt mutatta, hogy az izzószálakban lévő buborékok eredeti eloszlása sok esetben igen gyorsan változik és ezért feltételezhető, hogy ennek következményei (gázkitörések, szemcsehatár-repedések, hot-spotok keletkezése, stb.) jelentős mértékben hozzájárulhatnak a spirálok tönkremeneteléhez. Minthogy a volfrámhuzalok gyártástechnológiáját már évtizedekkel ezelőtt kidolgozták, a szilárd testekben lévő gázbuborékok viselkedésére vonatkozó kutatási eredmények

ezzel szemben csak néhány éve ismeretesek, nyilvánvaló, hogy az izzólámpaipar korábban nem vehette számításba tudatosan azokat a veszélyeket, amelyeket a K-buborékoknak az izzószál kavitációjában betöltött szerepe miatt végsősoron a volfrám dőpolása rejt magában. Természetesen a volfrám-spirálokban lévő buborékok mozgása és növekedése az izzólámpa használata során elkerülhetetlenül fellép és így elvileg a kavitációt sem lehet elkerülni. A buborékhalózat paramétereinek (buborékok mérete, sűrűsége, eloszlása, stb.) és a lámpa konstrukciójának (huzalvastagság, spirál-típus, stb.) alkalmas megválasztásával azonban lehetőség nyílik a kavitációs folyamatok sebességének csökkentésére. Ilymódon elérhető, hogy a kezdeti spotoknak az izzószál párolgási sebessége által megszabott növekedését a lámpa használata során ne előzhessék meg a huzal belsejében végbemenő, ugyancsak kiégéshez vezető kavitációs folyamatok.

Irodalom

- [1] A.Wronski, A.Fourdeux, J.Less Common Metals, 8, 149 (1965)
- [2] S.Friedman, J.Brett, Met. Trans., 1, 3225 (1970)
- [3] D.M.Moon, R.C.Koo, Met.Trans., 2, 2115 (1971)
- [4] H.G.Sell, D.F.Stein, R.Stickler, A.Joshi, E.Berkey, J.Inst. Met. 100, 275 (1972)
- [5] O.Horacsek, Z.Metallkunde, 63, 269 (1972)
- [6] O.Horacsek, Z.Metallkunde, 65, 318 (1974)
- [7] Horacsek Ottó, Horacsek Ottóné, MFKI Közl. 0-15, 177 (1974)
- [8] R.S.Barnes, D.J.Mazey, Proc.Roy.Soc. 275, 47 (1963)
- [9] R.S.Barnes, J.Nucl.Mat., 11, 135 (1964)
- [10] R.S.Nelson, D.J.Mazey, R.S.Barnes, Phil. Mag., 11, 91 (1965)
- [11] C.W.Dawson, Met.Trans., 3, 3103 (1972)

MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet, 1325 Budapest Pf.76.

A HIDROGÉNES WO_3 -REDUKCIO SZILÁRDFÁZISAINAK ELEKTRONMIKROSKOPOS VIZSGÁLATA

BARNA Péter, ANTAL Andrásné^x, GESZTI Tamásné^x,
BARNA Árpád, HEGEDŰS J. András^x

1. Bevezetés

Amint jól ismert, a WO_3 redukciójának folyamatai befolyásolják a kialakuló W-fémpor-szemcsék tulajdonságait, a beépülő dópóló-anyag-tartalmat, a szemcsék morfológiáját és szerkezetét [1]. Az adalékanyagok és egyéb paraméterek redukcióra gyakorolt hatását széleskörűen vizsgálják. Sok adat áll rendelkezésre arról, hogy milyen szerkezetű és összetételű közbenső termékek léteznek [2, 3, 4, 5], de arról is, hogy az adalékanyagok mennyiségének és/vagy minőségének variálása milyen mértékben befolyásolja a szemcsékbe beépülő idegen anyagok mennyiségét [1, 6].

Mind az adott tulajdonságú fémporok (s ezen keresztül huzalok) előállítási technológiájának kidolgozásához és megalapozásához, mind pedig a már kialakult gyártási eljárás ellenőrzéséhez jól felhasználható a redukció közbenső termékeinek elektronmikroszkópos vizsgálata, morfológiai és szerkezeti tulajdonságainak részletes feltérképezése. E kiegészítő vizsgálatok eredményei is hozzájárulhatnak ahhoz, hogy közelebb jussunk a redukció egyes szakaszaiban végbemenő folyamatok pontosabb megismeréséhez; a szilárdfázisu redukciósor mechanizmusának feltárásához [7].

A dolgozatban a WO_3 redukciója során keletkező szilárd fázisok elektronmikroszkópos vizsgálatának eredményeit foglaljuk össze az NH_4 -paravolfamától a W-fémporig. A minták preparált (PGK) és preparátlan, adalékmentes (NTV) volfrám-oxidból kiinduló, termogravimetriás lépcsőben megállított egyensúlyi redukció termékei voltak [2, 3, 5, 8]. A dolgozatban tárgyalt vizsgálatok 1972 és 1974 között [9, 10] folytak: a mintákat az EIVRT Kutató Intézet

^x EIVRT Kutató Intézet, Anyagvizsgálati Laboratórium.

Anyagvizsgáló Laboratóriumában állítottuk elő, az elektronmikroszkópos vizsgálatokat az MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet Vékonyrétegfizikai Osztályán, a Fémipari Kutató Intézetben, valamint az NDK Tudományos Akadémia Szilárdtestfizikai és Elektronmikroszkópos Kutató Intézetében (Halle) végeztük.

2. Kísérleti módszerek

Minták készítése

Az egyensúlyi redukció folyamatának követeléséhez a minták előállítása Chevenard termomérlegben történt [11], 40 l/óra sebességgel áramló, szobahőmérsékleten vízgőzzel telített 30%-os formálógázban ("nedves H_2 ") illetve tisztított hidrogénben ("száraz H_2 "). A felfűtés sebessége $150^\circ C/óra$ volt.

"Száraz H_2 " atmoszférában a redukció gyorsan zajlik le [2, 3] mind az adalékot tartalmazó, mind a tiszta WO_3 -por esetében. Ebben az esetben csak az α -W fémpor-szemcsék vizsgálata történt meg.

"Nedves H_2 " atmoszférában:

A kék-oxid: $560^\circ C$ -ig vezetett redukció, röntgendiffrakciós analízis alapján a főfázis mind az adalékolt, mind az adalékolás nélküli esetben $W_{20}O_{58}$ (ASTM 5-386) volt, hexagonális bronz (ASTM 5-532) tartalommal.

A barna-oxid: $760^\circ C$ -ig vezetett redukció, röntgendiffrakciós analízis alapján a termék mindkét esetben röntgentszta WO_2 (ASTM 5-431) volt. Mint ismeretes az üzemi első redukció végterméke [8] a WO_2 főfázis mellett mindig tartalmaz α - és β -W-ot is [12]. Az α -W szemcséket ELMI vizsgálataink szintén kimutatták [9].

A W-fémpor előállítása $1000^\circ C$ -ig vezetett redukcióval történt mind az adalékolt, mind az adalékmentes minták esetében. Mindkét esetben röntgentszta α -W-ot (ASTM 4-806) kaptunk.

Elektronmikroszkópos módszerek

Az egyes termékek szemcséinek felületi morfológiáját egyrészt pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), másrészt burkoló lenyomat segítségével transzmisz-

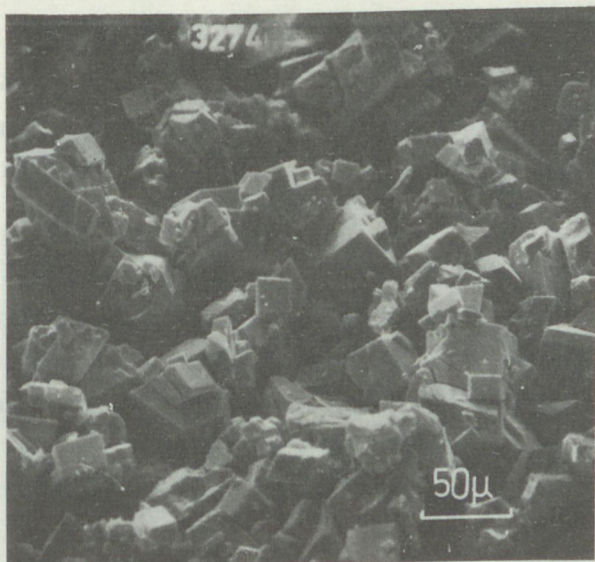
sziós elektronmikroszkóppal vizsgáltuk (TEM). A SEM vizsgálatok esetében a kék- és barna-oxid por szemcséire vékony (kb. 100 Å) elektromosan vezető Au réteget párologtattunk. A burkoló lenyomatokat a diszpergált szemcsékről szén párologtatásával, reflektált atomokkal készítettük úgy, hogy a szemcséket a lenyomatokból kioldottuk (az NH_4 -paravolfamát szemcséit vízben 60°C-on, a kék- és a sárga-oxid szemcséit 1%-os NaOH oldatban 60°C-on, a barna-oxid és a W-fém por szemcséit pedig 30%-os H_2O_2 oldatban 20°C-on).

Egyes szemcsék belső szerkezetét 1 MV-os elektronmikroszkóppal vizsgáltuk szénhártyára diszpergált szemcsék felhasználásával.

3. A vizsgálatok eredményei

NH_4 -paravolfamát

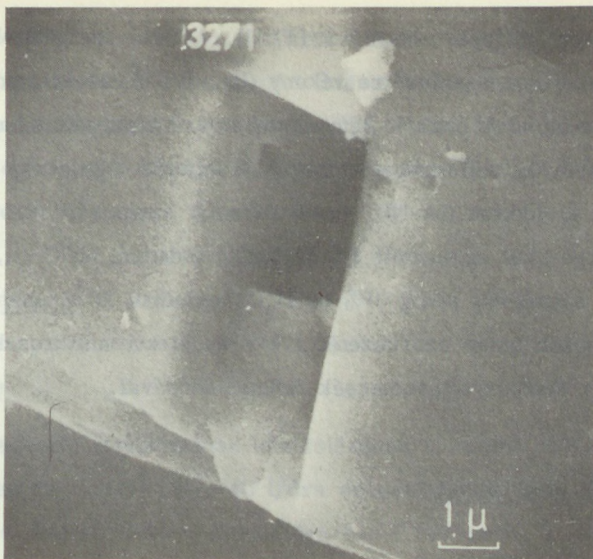
A szemcsék jól kifejtett 5-50 μm méretű, hasáb alakú egykristály tömbök, felületüket sík kristálylapok határolják (ELSŐRENĐŰ SZEMCSÉK). (1. ábra)



a/

1. ábra

NH_4 paravolfamát (pásztázó el.mi.)



b/
1. ábra

NH_4 -paravolframát (pásztázó el.mi.)

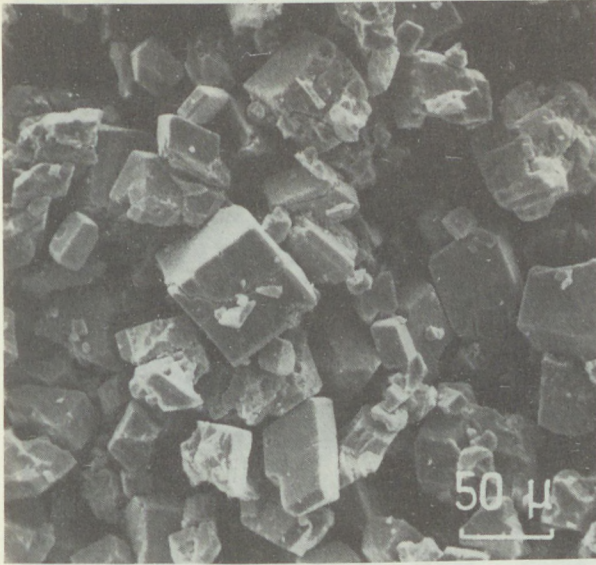
Egyes szemcsékben üregek találhatóak, melyek falai szintén kristálylapok, más kristályokban réteges-lemezes szerkezet figyelhető meg. Előfordulnak egymásba nőtt kettős kristályok is [13, 14].

Kék-oxid, sárga-oxid

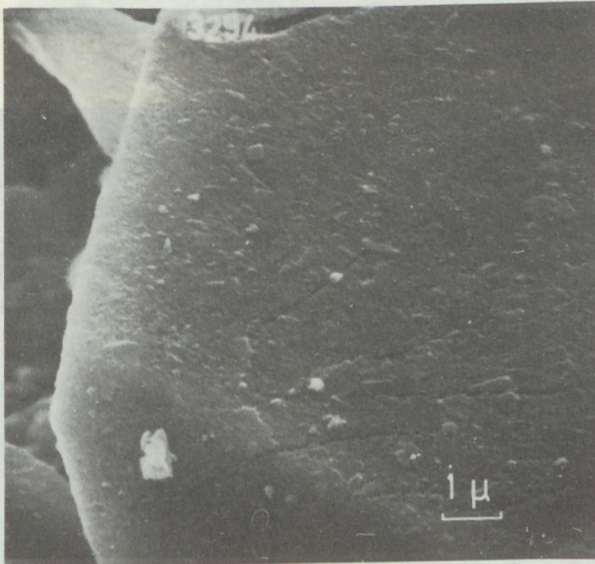
A különböző kék- és sárga-oxid minták szemcséi – egyezésben Yamazaki [1] eredményével – mind az adalékolt, mind az adalék nélküli esetben hasonló szerkezetet mutatnak, tehát $\sim 550^\circ\text{C}$ -ig a dópolt és a dópolatlan anyagban morfológiaiag ugyanugy megy végbe a redukció. (2. ábra).

A szemcsék megőrzik az NH_4 -paravolframát (elsőrendű szemcsék) egykristálytömbjeinek alakját, külső formáját és méretét, bár több közöttük a töredezett szemcse. Lényeges különbség azonban, hogy felületük szemcsézetté vált.

E szemcsézettség átlagértéke $0,1 \mu\text{m}$ -re becsülhető. Ez azt mutatja, hogy a paravolframát egykristályok átalakultak $0,1 \mu\text{m}$ méretű krisztallitok (HARMAD-RENDŰ SZEMCSÉK) viszonylag stabil halmazává. Nagyfeszültségű elektron-



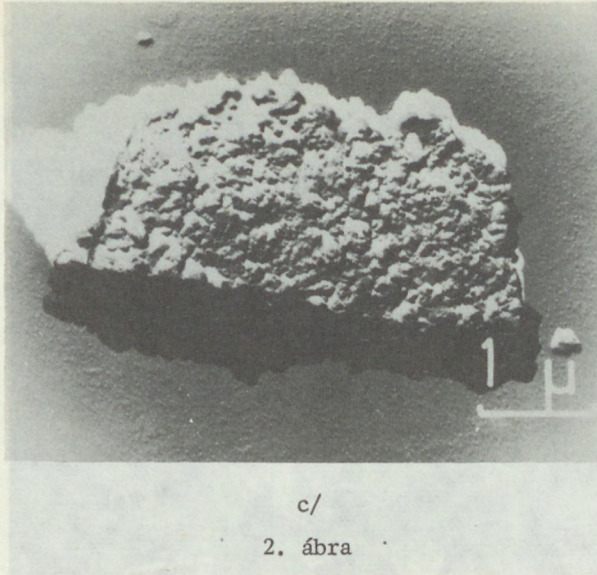
a/



b/

2. ábra

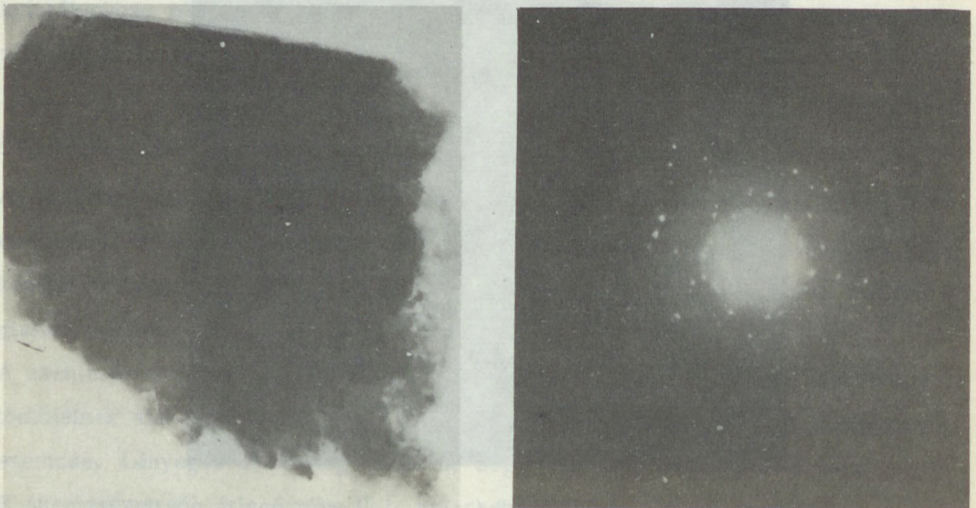
kék-oxid (pásztázó és transzmissziós el.mi.)



2. ábra

kék-oxid (pásztázó és transzmissziós el.mi.)

mikroszkóppal végzett határolt területű diffrakciós vizsgálatok alapján megállapítható volt, hogy a harmadrendű szemcsék kristályorientációjukat illetően nem mutatnak rendezettséget (3. ábra).

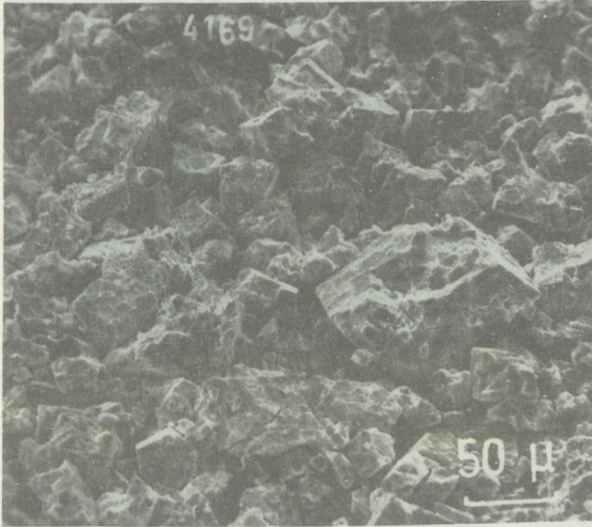


3. ábra

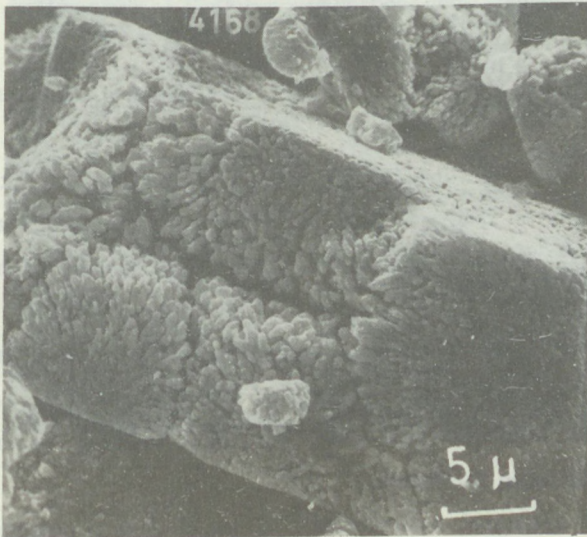
kék-oxid (nagyfeszültségi el.mi.)

Barna-oxid

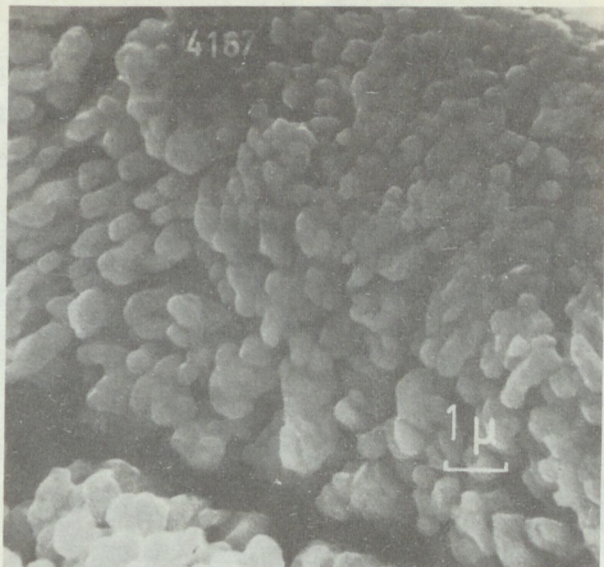
A dópolt és dópoltatlan barna-oxid minták nagy hasonlóságot mutatnak. Még mindig felismerhetők az NH_4 -paravolframátok elsőrendű szemcséinek tömbjei (4. ábra) [1], amelyek azonban itt már erősen tagoltak, egymástól jól elkülö-



a/



b/
4. ábra



c/

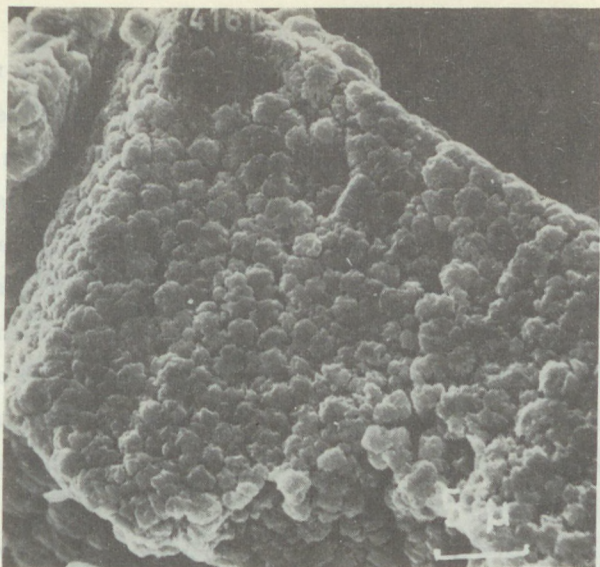
4. ábra

PGK barna-oxid (pásztázó el.mi.)

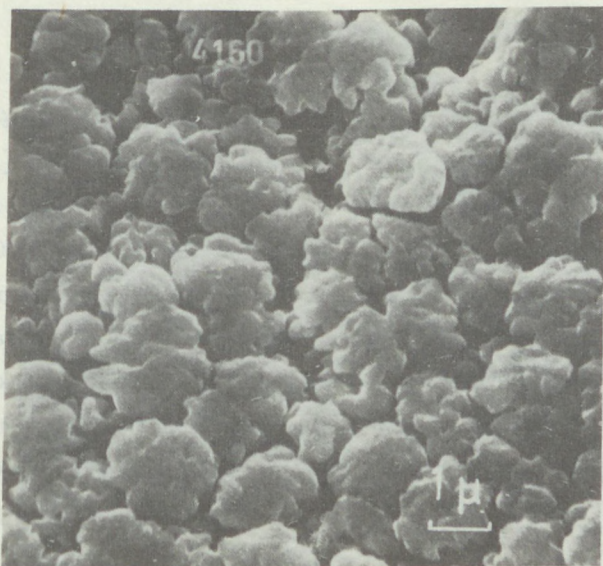
nülő blokkokra bomlanak. E blokkok, a (MÁSODRENDŰ SZEMCSÉK), az $1-10\ \mu\text{m}$ mérettartományba esnek. A másodrendű szemcsék is összetettek, a harmadrendű szemcsék halmazai. (4, 5. ábra.)

Az egyes minták között a fenti alapvető hasonlóságon túl azonban eltérések is megfigyelhetők:

- A másodrendű szemcsék általában változó, határozatlan alakúak. Határozottabb, tömörszerű formák az NTV mintára jellemzőek, s így ezekben az elsőrendű szemcsék a SEM felvételeken sokszor "karfiolhoz" hasonló spongoid szerkezetet mutatnak.
- Az egyes mintáknál különböző alakú harmadrendű szemcséket fedezhetünk fel. Előfordulnak gömbszerű, lapos-lemezes és hosszukás formák. A gömbszerű szemcsék a PGK mintáknál gyakoriak, hosszukás (esetleg tűszerű) szemcsék főként NTV mintákban találhatóak.
- A harmadrendű szemcsék összenövése, szinterelődése a másodrendű szemcséken belül különböző mértékű a PGK és az NTV anyagokban, de sokszor



a/



b/

5. ábra

NTV barna-oxid (pásztázó el.mi.)

egy mintán belül is. Ennek eredményeképpen a másodrendű, ill. elsőrendű szemcsék felülete simábbnak, vagy durvábbnak látszik. Gyakran megfigyelhető, hogy az elsőrendű szemcse felületére kifekvő másodrendű szemcsék központi tartományában a harmadrendű szemcsék nagyobb mértékben szinterelődtek. A másodrendű szemcsék szerkezete a szemcse széle felé haladva általában egyre lazább, a harmadrendű szemcsék itt jól elkülönülnek egymástól, lazában kapcsolódnak. A másodrendű szemcsék felületén ez a laza kötődés – a szemcséket elválasztó repedések, csatornák mentén – a harmadrendű szemcsék fürtszerű elhelyezkedését hozza létre. Ez elsősorban a PGK mintákra jellemző. Neugebauer [15] hosszú évekig végzett kísérletei alapján ezeket a fürtszerű szemcsehalmozokat szekunder β -W szemcsék halmazának véli. Hasonló eredményre jutott Yamazaki [1] is.

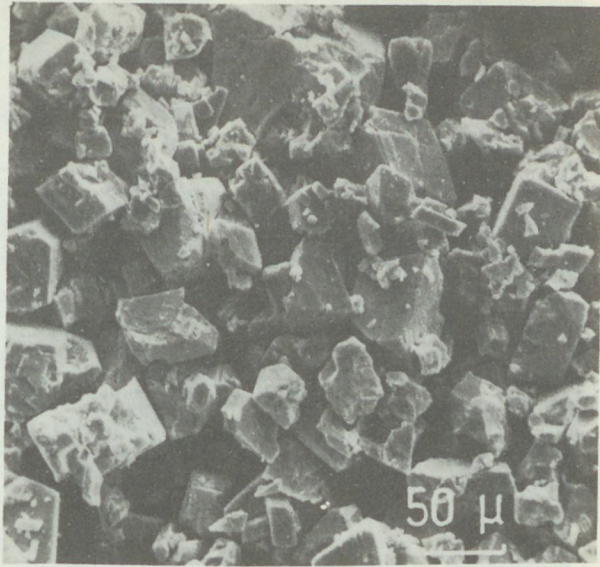
A barna oxidban lévő harmadrendű szemcsék eddig végzett nagyfeszültségű elektronmikroszkópos és elektrondiffrakciós vizsgálata nem adott alapot a kérdés eldöntésére. Elsősorban a diffrakciós képek igen összetett volta miatt. Nem volt kizárható a β -W szemcsék jelenléte.

W-fémporok

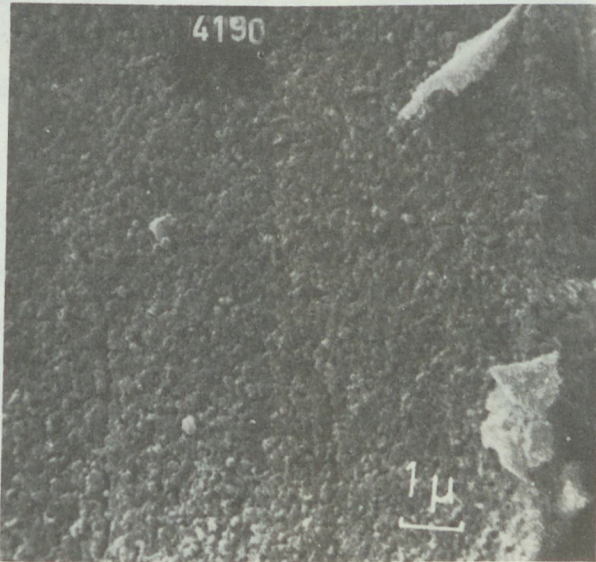
A redukáló atmoszféra vízgőztartalma, s az adalékanyagok jelenléte vagy hiánya meghatározó szerepet tölt be a fémorszemcsék kialakulásában. [16]

A "száraz H_2 "-ben redukált minták α -W szemcséi igen aprók – átlagos méretük $0,1 \mu m$ – függetlenül attól, hogy a redukciót $740^\circ C$ vagy $1000^\circ C$ hőmérsékletig vezettük, és attól, hogy adalékanyagokkal vagy azok nélkül ment végbe a redukció (6. ábra). Valamennyi mintánál megőrződött az NH_4 -paravolfurát kristályok, azaz az elsőrendű szemcsék alakja. E szemcsék tulajdonképpen az egy-máshoz többé-kevésbé jól kötődött, szinterelődött $0,1 \mu m$ átlagméretű α -W szemcsék halmazai, amint azt a nagyfeszültségű elektronmikroszkópos vizsgálat is igazolta. (7. ábra). A WO_3 redukciója tehát "száraz H_2 "-ben pszeuromorf módon megy végbe.

A másik csoportot a "nedves H_2 "-ben redukált minták alkotják. A szemcsék mérete néhány μm körüli érték: átlagban egy nagyságrenddel nagyobb, mint az előző csoportba tartozóké. Ez a fentiek alapján elsősorban a vízgőz tartalom hatásának tulajdonítható. A szemcseméretben e csoporton belül is van eltérés.

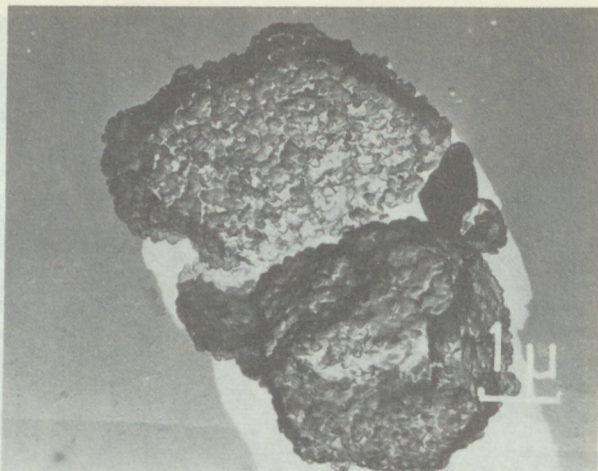


a/



b/

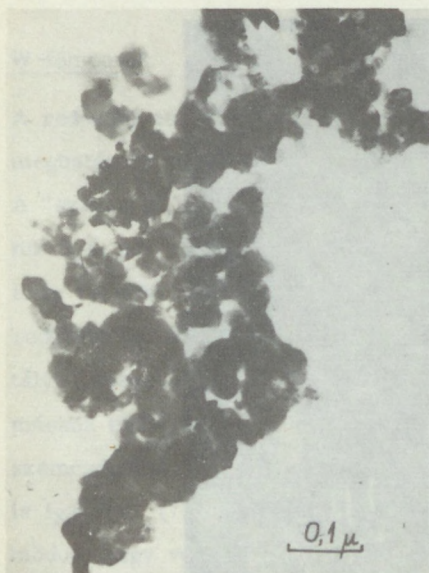
6. ábra



c/

6. ábra

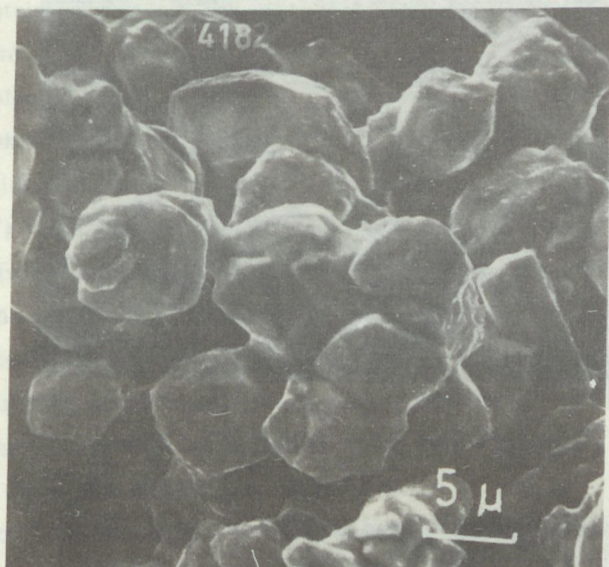
Száraz H_2 -ben redukált W-fémpár (pásztázó és transzmissziós el.mi.)



7. ábra

Száraz H_2 -ben redukált W-fémpor (nagyfeszültségű el.mi.)

Kiugróan nagy szemcseméretetek fordulnak elő az adalékolt mintánál ($3-10 \mu\text{m}$), (8. ábra) míg az adalék nélküli minták szemcséinek méreteloszlása $0,2-3 \mu\text{m}$ mérettartományba esik. (9. ábra)



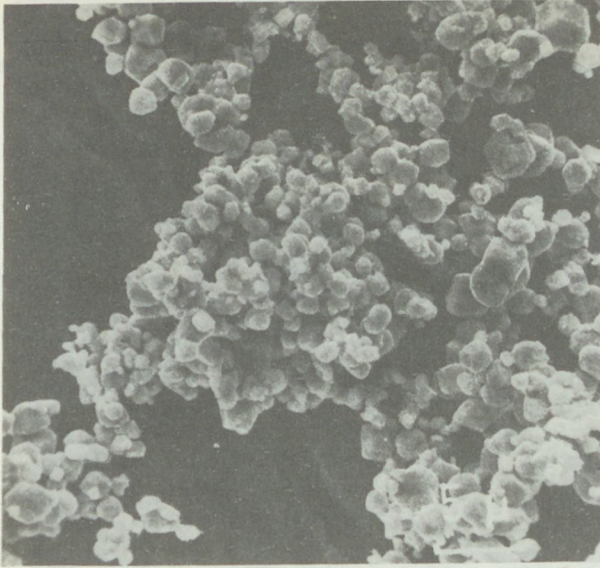
8. ábra

Nedves H_2 -ben redukált PGK fémpor
(pásztázó el.mi.)

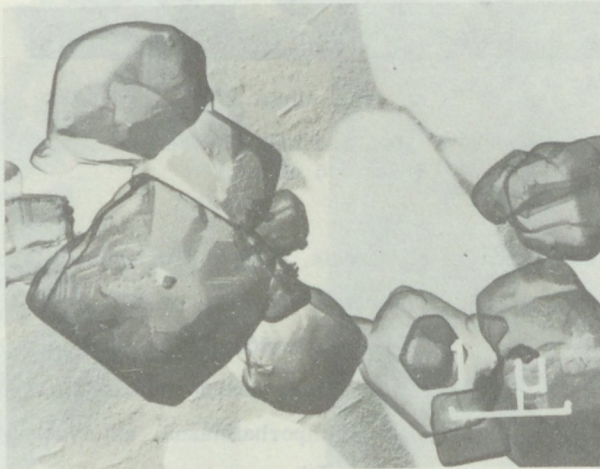
Ezekben az eredményekben az tükröződik, hogy a preparáló anyagok szemcse-méretnövelő hatása vizgóz jelenlétében érvényesül. A PGK minta szemcséi gömbszerűek, poligonálisak, erősen szinterelődtek. Az NTV mintában sok a szabályos, sík lapokkal határolt kristályforma, összeszinterelődés nem figyelhető meg, viszont előfordulnak olyan laza fémporhalmazok, amelyek még megőrizték az NH_4 -paravolfurát szemcse alakját [1].

A W-szemcsék felületén – az adalékolt mintáknál elsősorban – pórusok, üregek figyelhetők meg, egyezően Yamazaki eredményeivel [1].

A nagyfeszültségű elektronmikroszkóppal átvilágítható W-szemcsék ($< 1 \mu\text{m}$) belsejében üregeket lehetett kimutatni adalékolt minták esetében.



a/



b/

9. ábra

Nedves H_2 -ben redukált NTV fémpor
(pásztázó és transzmissziós el.mi.)

4. Összefoglalás

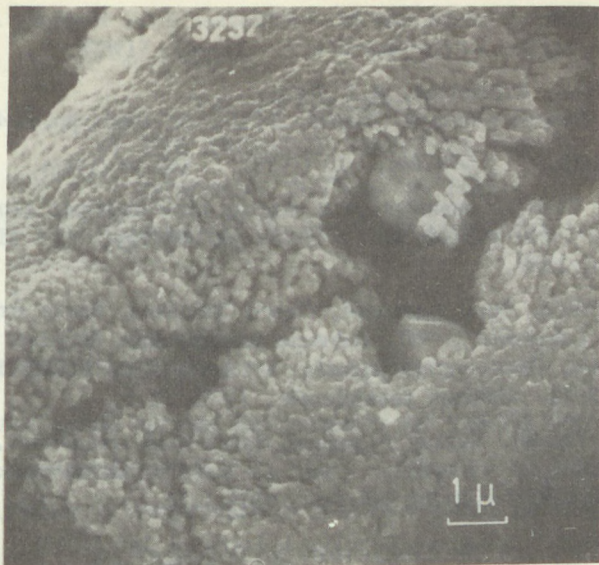
Az elektronmikroszkópos morfológiai és szerkezetvizsgálatok alkalmasak arra, hogy a WO_3 redukciója során végbemenő reakciók mechanizmusának leírásához újabb adatokat nyerjünk [7].

Vizsgálataink során foglalkoztunk mind az egyensulyi, mind a nem egyensulyi redukció termékeivel [9]. Az ezekből nyert információk jól kiegészítették egymást. Dolgozatunkban azonban csak az egyensulyi redukcióval foglalkoztunk, azzal a redukciósorral, ahol a paraméterek jobban kézbe tarthatók. Az eredmények alapján a száraz és nedves H_2 -ben K, Si, Al adalékos (PGK) és adalék nélküli (NTV) alapanyagokból levezetett redukció esetén a vizgőz és az adalékanyagok hatásáról az alábbiakat mondhatjuk:

- A redukciós reakció legtöbb fázisa a paravolframát szemcsékben, mint anyaszemcsékben, illetve az azokban tömörült kristályokban megy végbe. Ebben indul meg az új kristályszerkezet kialakulása és növekedése, s így az egyes közbülső termékek szemcséinek külső alakja általában követi a paravolframát szemcsék alakját (pseudomorfia).
- A redukció során kialakuló szerkezetek morfológiai változásai háromfajta szemcsével, elsőrendű, másodrendű és harmadrendű szemcsékkel és ezek átalakulásával, térfogatcsökkenésével, valamint szinterelődésével írható le. Az elsőrendű szemcsék a paravolframát anyakristály szemcséi. A redukció első lépésében keletkező kék-oxid szemcséi (a harmadrendű szemcsék) ebben az anyakristályban alakulnak ki, azaz az eredeti egykristály átalakul rendezetlenül elhelyezkedő kristályok, a harmadrendű szemcsék halmazává. A barna-oxid kialakulása során, térfogatcsökkenéssel együtt, a harmadrendű szemcsék szinterelődése megy végbe, és ez vezet a másodrendű szemcsék kialakulásához. Amíg a paravolframát szemcséi és a harmadrendű szemcsék tömörek, közel egykristályok, addig a barna-oxid másodrendű szemcséi inhomogén, laza szerkezetűek, a kék-oxid kialakulása során létrejött harmadrendű szemcsék összenövésével, szinterelődésével keletkeznek.
- A barna oxidban kialakuló másodrendű szemcséket – a térfogatcsökkenés következményeként – csatornák választják el s ezek mentén a harmadrendű szemcsék lazán kapcsolódnak egymáshoz. Így közvetlenül, felületük nagy ré-

szén érintkeznek a gáztérrel és ezért ezekben a szemcsékben gyorsabb a redukció, valószínűsítve Neugebauer azon feltevését, hogy itt keletkeznek fűrtök formájában a β -W kristályok.

- A kék-oxid krisztallitjai rendezetlenül helyezkednek el a paravolfraamát eredeti tömbjében amint azt a nagyfeszültségű elektronmikroszkópos vizsgálat kimutatta. Ez megerősíti korábbi vizsgálataink eredményét, hogy a paravolfraamát hőbontása során 300°C körüli hőmérsékleten amorf szerkezetűvé válik [17, 18, 19]. Ezután exoterm amorf kristályos folyamat révén alakulnak ki tehát azok a kristályok, amelyekben, vagy amelyek halmazában a redukció további lépései lezajlanak, illetve amelyekből ezután a fém W-szemcsék keletkeznek. Így az e szakaszban végbemenő folyamatoknak lényeges szerepet kell tulajdonítanunk a technológia szempontjából is.
- Addig amíg a vizgőz a redukció sebességét csökkenti [2, 3], az adalékanyagoknak a redukció alatti folyamatokra kifejtett hatását elősegíti. Befolyásolja adalékmentes esetben a harmadrendű szemcsék szinterelődését.
- Az adalékanyagoknak – a morfológiai változásokat véve alapul – a barna-oxid képződésétől kezdve van szerepe. Elősegítik a harmadrendű szemcsék szinterelődését, így a nagyobb volfrám-fémporszemcsék kialakulását.
- A szinterelődési folyamatok eredményeként keletkezhetnek a nagyfeszültségű elektronmikroszkóppal kimutatott üregek a W-szemcsék belsejében, amelyekbe nagyobb mennyiségű adalékanyag záródhat be. Ezzel magyarázható a W-szemcsék belsejében lévő adalékanyag egy részének elhelyezkedése [6].
- A száraz hidrogénes redukció során keletkezett volfrám-fémporszemcsék mérete közel azonos a kék-oxid szemcséinek méretével. Ez ugy magyarázható, hogy ebben az esetben elmarad a harmadrendű szemcsék szinterelődése.
- A barna-oxid másodrendű szemcséiben alakulnak ki a harmadrendű szemcsék (10. ábra), további térfogatcsökkenéssel és szinterelődéssel. A megfigyeléseink szerint az α -W szemcsék is másodlagos szemcsék lazább szerkezetű részeiben, a csatornák mentén keletkeznek először [9]. Sarin megállapításával [7] egyezésben úgy látszik, hogy a barna-oxid másodrendű szemcséi determinálják a W-szemcsék méretét, határozzák meg a legnagyobb szemcseméretet.



10. ábra

PGK üzemi barna-oxid W-fém szemcsékkel
(pásztázó el.mi.)

Ezen a helyen is köszönetet mondunk Berend Miklósné tud.munkatársnak a minták előállításáért, Gyarmathy Gyula tud.munkatársnak a röntgendiffrakciós vizsgálatok, Hajmásy Tibornénak, Selmeczy Tibornénak és Barcza Gyulának az elektronmikroszkópos preparáció végzéséért.

Irodalom

- 1 S.Yamazaki, I.Koseki, S.Ogura, R.Akiyama
8th Plansee Seminar, Reutte, 27-30.5.1974. pp.1-21.
- 2 A.J.Hegedüs, T.Millner, J.Neugebauer, K.Sasvári,
Z.Anorg.Allg.Chem. 281. 64-81. (1955)
- 3 T.Millner, A.J.Hegedüs, K.Sasvári, J.Neugebauer,
Z.Anorg.Allg.Chem. 289. 288-312. (1957)
- 4 Millner T., MTA VI.Osztály Közl. 34. 55-106. (1964)

- 5 Neugebauer J., Marczinkó M., Schlosser Gy., Hegedüs A.J.,
MTA MFKI. Közlemények 0-2. 127-142. (1969)
- 6 D.M.Moon, R.Stickler, A.L.Wolfe,
6th Plansee Seminar, Reutte, 24-28. 6. 1968. pp.67-83.
- 7 V.K.Sarin, J.Mat.Sci. 10 (1975) 593-98 (1976)
- 8 Millner Tivadar munkássága a magyar izzólámpaipar szolgálatában,
1899-1969. Felelős kiadó: Dr.Szigeti György, MTA MFKI, Buda-
pest, 1969.
- 9 Barna Péter, Antal Andrásné, Geszti Tamásné, Barna Árpád, Hege-
düs J.András: A WO_3 -redukció folyamatának áttekintő ELMI vizs-
gálata. Összefoglaló jelentés, MTA-MFKI és EIVRT Kut.Int.,
1972-74. Előzetes részjelentés, 1972. 12.5.
- 10 Martin Kornél, Horkay Ferencné: Barna-oxid vizsgálatok. Komplex
morfológiai vizsgálatok üzemi és kísérleti barna-oxidokon. Jelen-
tés, EIVRT Kut.Int.Budapest, 1973.I.16.
- 11 Hegedüs A.J.: Magyar Kémikusok Lapja 8 146 (1953)
- 12 Gadó P.: Magyar Kém. Folyóirat 67 189. (1961) és
Gadó P., Stefániay V.: Gyártásközi és kísérleti volfrám-oxidok rönt-
genvizsgálata.
Jelentés, HIKI. Alapanyagvizsg.Oszt.Budapest, 1962. 12, 17.
- 13 W.R.Morcom, W.L.Worell, M.G.Sell, H.I.Kaplan,
Met.Trans. 5 155-161 (1974)
- 14 A.K.Basu, F.R.Sale, J.Mat.Sci. 10 571-577 (1975)
- 15 Neugebauer J., MTA MFKI Közlemények 0-7. 19-26. (1972)
- 16 H.L.Spier, Philips Res.Rep.Suppl. 1962. No 3.
- 17 Neugebauer J., Hegedüs A., Millner T.: Z.Anorg.Allg.Chem.302.
50 (1959)
MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 12. 37. (1959)
- 18 Kiss A.B., Gadó P., Hegedüs A.J.: Magyar Kém.Folyóirat 78 30.
(1972) és
Acta Chim. Acad.Sci.Hung. 72. 371. (1972)
- 19 Hegedüs A.J.: MTA MFKI Közleményei 0-11. 125-201. (1974)

MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet, 1325 Budapest Pf.76.

PAPERS PUBLISHED
BY THE RESEARCH INSTITUTE FOR
TECHNICAL PHYSICS OF THE
HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES

0 = Original Publications

0 = 1 Velocity and current determination for steadily travelling domains
in semiconductors

G.Pataki: I. Recombination instability (1967) (in English)

II. Watkins-Gunn effect (1968) (in English)

0 = 2 New results in tungsten research (1969)

(in Hungarian). Collection of papers

Contents

R.Gróh, T.Rakk, E.Tekula: Role of certain impurity oxides in the
developing of primary and secondary beta-tungsten in the course of
the reduction of WO_3 by hydrogen.

O.Horacsek: The role of fibre boundaries in the recrystallization
process of tungsten.

P.Buxbaum: Spectrophotometric determination of Fe in W.

A.Salamon: Activation analytical determination of Ga in W.

K.Vadasdi: Catalytic reduction of isopolytungstates.

L.Bartha: Diffusion investigations of sintering metal powders.

L.Varga: Texture investigation of tungsten wires.

I.Szántó, L.Varga: An X-ray method for direct particle size
determination by line-profiles.

L.Uray: Investigation of thermoelectric power of industrial tungsten wires.

I.Gaál: Investigation of microplasticity of tungsten by internal friction measurements.

J.Neugebauer, M.Marczinkó, G.Schlosser, J.A.Hegedüs: Thermocondensation of WO_3 from the hydrates of 12-silicotungstic acid.

List of T.Millner's patents

List of T.Millner's publications

0 - 3

Some problems in semiconductor research (1971)

(in Hungarian with English abstracts)

Contents

Z.Bodó: Phonon-drag investigations in semiconductors.

J.Schanda, G.Sass: On some problems of infrared spectrometry of semiconductors.

B.Pődör, S.Zsindely, E.Papp: Preparation and properties of Cr-doped semiconducting and semi-insulating GaAs single crystals.

U.M.Vanyek: Analysis of the process for production of ZnS powders for cation-type impurities.

0 - 4

Papers in the field of tungsten research (1971)

(in Hungarian with English abstracts)

Contents

A.Papp: Some problems of the theory of sintering.

A.Klug: Preparation of tetragonal potassium-tungsten-bronze and some new data on its crystal structure.

P.Buxbaum: Chemical methods for determination of some metallic and non-metallic traces in vacuum technical tungsten metal.

G.Gerey, F.Hammer, E.Szénfy: Some observations on internal arcing phenomena in gas filled incandescent lamps.

A.Nagy: X-ray diffractometry for the study of diffusion processes.

0 - 5 Ellipsometric Tables of the Si-SiO₂ System for Mercury and HeNe Laser Spectral Lines. Ed. by G.Gergely with the co-operation of G.Forgács, B.Szűcs, D.Van Phouc, Budapest, Akadémiai Kiadó 1971 (in English)

0 - 6 Some Aspects of Spectrometry. By J.Schanda (1973). Electrostatic Energy in Abrupt Semiconductor Heterojunction. By I.Markó (1973). On the Monority Carrier Lifetime Anisotropy in Plastically Deformed P-Type Germanium. By I.Cseh, and B.Pődör (1973) (in English).

0 - 7 Papers in the field of tungsten research (1972)
(in Hungarian)

Contents

T.Millner: The formation of a network of spherical micropores and the relation of this with the GK properties of tungsten metal made by TUNGSRAM, prepared with oxide additives containing K, Si and Al.

J.Neugebauer: Some observations on products developed as a result of K and NH₃ influence during the reduction of WO₃ by H₂.

L.Varga: On the deformation mechanism of W wires by tensile testing.

O.Horacsek - T.Millner: Elongation properties of W wires at high temperature in the presence of different doping materials.

K.Vadasdi: Determination of small Be quantities in W metal.

I.Gaál - L.Uray: Investigation of incandescent lamps by electric resistivity measurements.

T.Gesztzi: On thermodynamic calculations of halogen lamps.

I. Hangos - T. Deutsch - B. Szűcs - Gy. Gergely: Factors influencing the stationary state of halogen lamps.

I. Hangos - A. Salamon - L. Bartha: Radio-chemical investigation of physico-chemical processes of halogen lamps. I.

I. Hangos - L. Bartha: Radio-chemical investigation of physico-chemical processes of halogen lamps. II.

0 - 8 Papers in the field of tungsten research (1973)
(in Hungarian)

Contents

T. Millner: The story of the berillium containing dopant for large-crystalline tungsten metal.

T. Millner - R. Gróh: Comparative termogravimetric test of two intermediate products from the tungsten production of the TUNGSRAM works.

T. Szalay - L. Bartha: Radiotracer investigation of the interaction between different tungsten oxides and thallium (III) chlorid.

L. Kozma - L. Bartha: Autoradiographic investigation of the diffusion in swaged powder-metallurgical tungsten.

O. Horacsek: Formation of grain boundary cavities during high temperature creep in tungsten wires.

T. Geszti: On the description of the transport processes in halogen incandescent lamps containing carbon additives.

I. Hangos - L. Bartha: On the role of impurities evaporating from incandescent filaments in halogen lamps.

Gy. Gerey - I. Gaál: Halogen incandescent lamp with negative differential resistance.

T. Millner: Recent results in the field of tungsten research.

K. Vadasdi: Separation methods for analysis of the impurities in tungsten.

Gy.Gergely: Electronspectroscopy of tungsten.

B.Molnár - L.Uray - I.Gaál: Determination of the gas pressure in burning incandescent lamps.

0 - 9 Some Reports of the Scientific Staff on the Research Institute for Technical Physics of the Hungarian Academy of Sciences (1973)
(Multilingual, with English abstracts)

Contents

P.Liem - P.Sviszt - B.Tóth: On the calculation of activation energies from the thermoluminescence curves.

B.Pődör: Lattice scattering limited mobility of electrons in GaAs.

K.Somogyi: Contacts and sample preparation on semiconductor layers for Van Der Pauw measurements.

B.Pődör - N.Nándor - I.Bertóti - J.Hagyó: Current carrier scattering and electrical properties of liquid phase epitaxial GaAs.

K.Somogyi: Analysis of Hall data and mobilities in GaP.

J.Lánc - J.Peisner: Measuring and recording of photoemission electron energy distribution by an analog differentiator.

0 - 10 Mrs.M.Farkas - Jahnke: Determination of the structure of polytypes built up from translationally equivalent layers by a new direct method, and the application of the method for the investigation of crystals containing stacking faults (1973). (in Hungarian, with English abstracts)

0 - 11 Papers in the field of tungsten research(1973)
(in Hungarian)

Contents

A.B.Kiss: The infrared vibration frequencies of the WO_3 modifications.

A.Klug: Investigation of the $K_2WO_4 - WO_3$ system.

- J. Neugebauer: A new intermediate phase in the reduction of potassium tungstates.
- K. Vadasdi - P. Buxbaum Tekula: Polytungstates.
- O. Kaposi - M. Riedel: Investigation of the thermal ionemission of tungsten.
- A. Hegedüs: Combined thermoanalytical results in the tungsten research.
- O. Kaposi: Answer to Hegedüs's comments on our ion-emission measurements.
- I. Hangos - I. Juhász - J. Hodács: The influence of the aluminium on the halogen process in bromine containing halogen lamps.
- L. Bartha - I. Hangos: The behaviour of tantalum in the transport processes of halogen lamps.
- 0 - 12 L. Gutai: Local determination of galvanomagnetic properties in semiconductors-an application of the solution of a boundary value problem in potential theory (1974) (in Hungarian with English introduction and content)
- 0 - 13 Some Reports of the Scientific Staff of the Research Institute for Technical Physics of the Hungarian Academy of Sciences (1964).
(in English)
- Contents
- G. Lux - J. Schanda: On the vectorial representation of basic colour-perception and its use in colour-measurement.
- K. Somogyi: The temperature dependence analysis of the charge carrier concentration in GaP.
- J. Peisner - M. Pintér: A simple normal incidence microreflectometer arrangement.

K.Somogyi - B.Pődör: An apparatus for thermoelectric power measurements on semiconductors.

B.Pődör - N.Nándor: A note on the temperature dependence of electron mobility in GaAs.

0 - 14 Semiconductor research in 1972-1973. (1974)

(in Hungarian)

Contents

I.Szép, A.Lőrinczy: Charge storage in the MNOS-system.

A.Andrási - Zs.Horváth - M.Németh-Sallay - G.Stubnya: Investigation on MNOS-structure.

G.Forgács - A.Lőrinczy - I.C.Szép: Two-phase self-aligned MNOS charge transfer device.

P.Tüttő: New method for measuring the surface potential in MNOS structures.

S.Kocsis - T.Görög: Growth and electrical properties of heteroepitaxial GaP layers.

K.Somogyi: Galvanomagnetic properties of GaP.

J.Balázs - G.Ferenczi - M.Somogyi: Investigation of thermally stimulated currents (TSC) in nGaP-Au Schottky barriers.

M.Somogyi: Determination of the composition and carrier concentration of epitaxial $\text{Ga}_{1-x}\text{P}_x$ layers by the method of Schottky-barriers.

I.Mojzes: Some technological and measuring experience on GaAs based Gunn-oscillators.

B.Szentpáli: Study of epitaxial layers by metal-semiconductor diodes.

B.Pődör: Magnetoresistance and electron scattering mechanism in GaAs.

K.Henk - B.Szentpáli - I.Mojzes: Investigation of Gunn-oscillators and layered structures employed in them by measurements under pulsed bias.

B.Pődör: Scattering of charge carriers by screw dislocations in semiconductors.

0 - 15 New results in tungsten research (1974).

(in Hungarian)

Contents

J.Neugebauer - Mrs.T.Geszti - M.Marczinkó: The localization of K, Si, Al dopes in the individual grains of tungsten metal powders.

J.Neugebauer: Oxidizing and reducing processes in the K-W-O ternary system investigated in H_2O-H_2 mixtures up to $800^{\circ}C$.

J.Neugebauer: The role of phosphorus in the hydrogenous reduction of WO_3 and ammonium tungsten bronze at the value of $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.15-0.65$.

T.Millner - L.Varga - L.Bartha: On the reduction in area of tungsten wires.

L.Bartha - L.Varga: On the coiling.

L.Varga - L.Bartha - A.Nagy - V.Stefániai - B.Borossay: On the rigid fracture of tungsten wires.

T.A.Nagy: Investigation of tungsten wires by the tension relaxation method at room temperature.

P.Bárczy - M.Káldor: Investigation of the radial inhomogeneity of tungsten wire by hardness test.

Gy.Dutkay: The specific influence of dopes on the formation of large crystals and on the creep strength of W wires.

I.Gaál - J.Neugebauer - L.Uray: On the heat-treatment steps of K, Al, Si doped tungsten.

T.Vicsek - T.Geszti: The role of oxygen in the transport processes of halogen lamps.

- L.Bartha - L.Kozma: The investigation of the diffusion from a gaseous source into tungsten by autoradiography.
- O.Horacsek - Mrs.O.Horacsek: The role of grain structure and microporosity on the quality and life-time of incandescent lamp filaments.
- Gy.Gergely: LEED and electron-spectroscopical investigations on tungsten. II.
- 0 - 16 P.Gács: Method for the determination of the composition of (Ba,Pb)(Ti,Zr)O₃ ceramics using the intensity distribution of X-ray patterns.
- L.Kozma - M.Riedel: Application of secondary ion mass spectrometry in the research of tungsten.
- A.T.Nagy: Elongation of non-hardening specimen with inhomogeneous cross-sectional sera. An application for tungsten wires 0,6 mm in diameter.
- T.Vicsek - T.Geszti: On the gettering effect of phosphor in the halogen lamps.
- K.Polgár: Removing of GaAs substrate beneath GaP epitaxial layers by chemical etching.
- K.Somogyi: The temperature dependence of the mobility of holes in p - GaP.
- I.Mojzes: Measurement techniques of GaAs-Ohmic contacts.
- I.Markó: Temperature dependences of deep level filling by means of photoexcitation in the wide GaP semiconductors.
- B.Tóth: An apparatus for photoradiometric measurements of LEDs.
- J.Lánc - I.Mojzes: Instrument for pulsed and continuous measuring of Gunn-diodes.
- G.Eppeldauer - J.Gráner - J.Lánc - K.Németh: Design problems of the photocurrent measurement of photovoltaic cells.

G.Eppeldauer: DC ARC source of controlled current with high voltage ignitor.

- R = Review articles (in Hungarian)
- R - 1 I.Szántó: X-ray topography of lattice defects in solids (1968).
- R - 2 L.Gutai: Measurement of the physical parameters of epitaxial semiconductor layers (1968).
- R - 3 C.Székely: Formation of lattice defects in epitaxial semiconductor layers (1968).
- R - 4 I.Szántó: X-ray topography of lattice defects in solids II. (1971)

Selected papers from the oeuvre of E.Winter (1967).

Selected papers from the oeuvre of T.Millner (1969).

BIBLIOGRAPHY

A comprehensive list of publications of the scientific staff of the Research Institute for Technical Physics of the Hungarian Academy of Sciences (1972).

Collected by Mrs.É.Gomperz with cooperation of Z.Bodó and G.Gergely. (In original language of the papers, with English translations of titles.)

A comprehensive list of publications of the scientific staff of the Research Institute for Technical Physics of the Hungarian Academy of Sciences Supplement I. (Ed.by É.Gomperz)





