

dc\_339\_11

## MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Oxigén és szén reakciók, valamint  
fémes nyomelemek hatásai  
diszperziósan keményített volfrámötvözetek  
mechanikai tulajdonságaira

Dr. Gaál István  
a fizikai tudományok kandidátusa

MTA

Természettudományi Kutatóközpont  
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

Budapest

2013

## 1. Anyagtudományi és alkalmazási háttér

Az izzószál minőségű volfrám minőség-meghatározó mikroszerkezeti jellemzői a szubmikronos mérettartományba esnek. Ezért az 1930 óta felhalmozódott hatalmas empirikus ismeretanyag mikroszerkezeti háttere 1970 után is csak fokozatosan nyert korszerű anyagtudományi keretet, így időszerű volt ennek kritikai értékelése. Ez volt a célja a széleskörű nemzetközi összefogással készült, Erwin Pink és Bartha László szerkesztésében megjelent „The Metallurgy of Doped /Non-Sag Tungsten” című monográfiának. (Ennek két fejezetében vagyok szerző (Gaal, A1989; Pink és Gaal, A1989).) Ez a monográfia volt az első erőfeszítés arra, hogy az izzószál minőségű volfrám anyagtudományi háttérét a porgyártástól a spirálgyártásig a minőség-meghatározó sajátságok széles körére foglalja össze, és áttekintést adjon az izzószál minőségű volfrám sokrétű alkalmazásáról (izzólámpa spirál, spirál és csónak vákuum-fémezéshez, emitter-váz gázkisülő lámpákban és szálerősítő anyag többfajta, több-komponensű vasalapú kompozitban).

A vékony ( $D < 390 \mu\text{m}$ ), izzószál minőségű volfrám huzalok spiráljai 2800 K feletti 1000 órás üzemre voltak optimálva. A 2300 K alatti és hosszabb üzemidőre tervezett alkalmazásoknál azonban jelentős igény van vastagabb huzalokra ( $D > 400 \mu\text{m}$ ) és rudakra ( $D > 6\text{mm}$ ), valamint vastagabb hengerelt lemezekre (vastagság  $> 6\text{mm}$ ). Erre a célra olyan AKS adalékos volfrám mikroötvözetet gyártanak, amelyben a globális K, Al, és Si koncentráció durván ötöde az izzószál minőségű AKS volfrám K, Al és Si tartalmának, és a szokásos szennyezők (Ca, S, P, Fe, Ni) szintje is csökkentett. (Ezt a terméket a Plansee AG WVMW márkanéven hozza forgalomba (Hoffmann és Wesemann, 2011).)

A WVMW lemezekről szóló publikációk az elmúlt öt évben azért szaporodtak meg, mert ez a mikroötvözet potenciális anyaga a jelentős EU támogatással Franciaországban épülő kísérleti fúziós reaktor plazmahatároló lemezeinek (Pintsuk és Uytendhouwen, 2010). Ez az oka annak, hogy a tézisek közé a kálium zárványaira vonatkozó eredményeimet is felvettem.

Napjainkra a káliummal, alumíniummal és szilíciummal adalékolt volfrám ötvözetek köre jelentősen bővült. Határozott előnyei vannak ugyanis az AKS adalékos volfrámporból gyártott és diszperz  $\text{ThO}_2$ , ill. diszperz  $\text{La}_2\text{O}_3$  fázissal keményített volfrám ötvözeteknek (Leichtfried, [Plansee AG] 2002a, b; Wesemann és mtsai [Plansee AG], 2010).

## 2. A 30 Wattos deuterium lámpa fejlesztése

A kémiaailag aktivált szinterelés modelljeit innovatív módon hasznosítottam az „Improved chemical analysis by means of improved deuterium lamps” című és GRD1 -2000-25471 számú EU GROWTH projektben (2001-2003). Olyan katód-beégetési tervet javasoltam, amelyet a Cathodeon Ltd. sikerrel valósított meg. (A technológia a kész lámpán nem ellenőrizhető!) A javasolt technológiával gyártott deutérium lámpák eleget tettek az EU projektben előírt csúcsmínőség követelményének, és kereskedelmi forgalomba kerültek. (A projekt vezetőjének munkámról szóló nyilatkozata az értekezés F3 függelékében található.)

## 3. Méréstechnikai háttér

Osztályomon a vákuum hőkezelésnek egy olyan innovatív módját vezettem be, amelyik a hőkezelés hőmérsékletének és a vákuum stacionárius  $P(O_2)$  parciális nyomásának megbízható beállítását teszi lehetővé. Ezáltal szükségtelen lesz számos minősítési eljárásban az a csőkályhás, nagyfrekvenciás izzítás, amelynek határfeltételei különböznek a többféle szabványban is előírt minősítés határfeltételeitől (vö. Yamazaki [Toshiba Corp.], 1989a, b).

A területen új eszköz volt az az  $1\mu\text{m/m}$  felbontású kapacitív huzal dilatométer is (Harmat és Major, 1979), amelynek építését én javasoltam. Erre az eszközre Schob ([Philips Ligthing], 1989) mint az AKSW huzalok hasznos minőségbiztosítási eszközére hivatkozik. (Ezt a dilatométert Harmat Péter (1989) fázisvizsgálatok céljára is alkalmassá tette.)

A volfrám huzalok repedési instabilitásának vizsgálatára osztályomon bevezettem a szabadvégű csavarást. Innovatív volt a torziós deformáció hossz-menti eloszlásának nagyfelbontású mérése, és a repedéscsírák megjelenésének pásztázó elektronmikroszkópos rögzítése. A hossz-menti csavarási inhomogenitásnak és a repedés nukleáció detektálásának ilyen mérésére nem láttam példát volfrámon (Gmelin „Handbuch der Anorganischen Chemie” volfrám kötetei).

Felismertem, hogy az elektromos fajlagos többletellenállás mérése alkalmas eszköz a volfrám huzalok oxigén felvételének és oxigén leadásának követésére a W-K-Al-Si és a W-Hf rendszerben.

Felismertem, hogy a folyékony nitrogénben végzett törések különösen alkalmasak arra, hogy nagyfeloldású SEM felvételeken meghatározzuk azoknak a kis- és nagyszögű szemcsehatároknak a radiális átlagtávolságát, amelyek a lágyított, finom- és ultra-

finomszemcsés (un. „rostos”) huzalokban hajlamosak az interkristallin törésre. Ezek a vizsgálatok azt mutatták, hogy a kisszögű határok között is vannak olyanok, amelyek dekohézióra hajlamosak.

Mérési módszereink alapján tartósan kaptunk szerződéses megbízást a hazai volfrámgyártástól. Hőkezelési módszereinket a Szerkezet Kutatási Főosztály AES, TEM és SEM vizsgálataival kombinálva tartós szerződéses megbízásokat kaptunk a Philips Lighting cégtől.

## 4. Új tudományos eredmények

### I. Tézis

#### Előzmények

A diszperziósan keményített Mo és W ötvözetek szobahőmérsékleti mechanikai tulajdonságait gyakran rontják le a szemcsehatárokon képződő mikronos és szubmikronos méretű repedéscsírák. Kiderült, hogy az egytengelyű nyomás és a fárasztásos hajlítás esetén a repedéscsírákat a hagyományos mechanikai minősítési módszerek nem tárják fel (Dümmer és mtsai, 1998; Traxler és mtsai [Plansee AG], 2001). Ismereteim szerint szabadvégű csavarásra volfrám és molibdén ötvözeteken mások nem publikáltak még eredményeket a repedéscsírák képződési paramétereiről.

#### Saját eredmény

Ismeretes, hogy a 173 és 390  $\mu\text{m}$ -es átmérő-tartományban a különböző márkájú AKSW huzalok mikroszerkezete „rostos”, azaz elnyúlt szemcsékből és szubszemcsékből áll (vö. Briant, Horacsek O., Horacsek K, 1993), ha a huzalokat 1473 és 2073 K között kontrollált  $P(\text{O}_2)$  parciális nyomású vákuumban izzítjuk. A tézis következő megállapításai erre a rostos szerkezetre vonatkoznak.

- Méréseim azt mutatták, hogy sem a repedéscsírák, sem a Lüders-sávok megjelenése nincs szoros korrelációban sem a tranzverzális rostmérettel, sem a szakítóvizsgálat szokásos paramétereivel (Gaal és Bartha, A2008).
- Felismertem, hogy a szobahőmérsékleti, szabadvégű csavarásban a huzal palástján megjelenő első repedés megjelenéséhez szükséges torziós deformáció jobb duktilitási paraméter, mint a szakadásra vezető deformáció, mivel ez a „kritikus” deformáció függ a huzal márkájától, hőkezelésének részletes menetétől, és a huzal felületére tapadó  $\text{W}_2\text{C}$  szigetektől (Gaal és Bartha, A2008).

- A részletesen vizsgált néhány példában a repedéscsírák megjelenéséhez szükséges torziós deformáció alapján jó korrelációt találtam a különböző AKSW márkák között (Gaal és mtsai, A2006b; Gaal és Bartha, A2008), ha a  $W_2C$  szigeteket az önmagában ismert hőkezeléssel bontottam el (vö. Gaal és Uray, A2002). Ennek hiányában mindig Lüders-sávok és hosszú makrorepedések keletkeztek, mert az általam ismert marási eljárások a  $W_2C$  szigeteket csak részben távolítják el.
- A kritikus alakítás után a mikrorepedések véletlenszerűen helyezkedtek el a húzás irányára merőleges rövid szemcsehatár-szakaszokon. Ebből arra következtettem, hogy a felrepedésben lényeges szerepet játszanak a hely szerint változó terhelő és belső feszültségek (Gaal és Tóth Cs.L., 1998; Gaal és mtsai, A2005; Gaal és Bartha, A2008).
- A csavarás elsőrendű belső feszültségeinek 1800 K-es lassú relaxációjának mérésére közvetlen torziós mérést végeztem (Gaal és Tóth Cs.L., 1998).

## II. Tézis

Ismeretes, hogy a spirálok márka szerinti megkülönböztetésének az alapja a kúszási tartományban végzett fárasztás. Megmutattam, hogy erre a célra a szobahőmérsékleti torziós fárasztás is hatékony lehet (Gaal és Bartha, A2008). Ugyanis méréseim szerint az alkalmasan hőkezelt V minőségű huzalokon a torziós fárasztás nem kelt repedéscsírákat olyan körülmények között, ahol a W218 márkájú huzalokat repedéshálózat fedi be (Szőkefalvi-Nagy, 1977).

## III. Tézis

### Előismeretek

A tóriumos volfrám kivételével a volfrám  $MO_x$  zárványainak bomlás-kinetikájáról csak elvétve vannak publikált kísérleti eredmények (vö. Makarov és Povarova, 2002).

### Saját eredmények

Munkatársaimmal híg W-Hf szilárd oldatból belső oxidációval diszperz  $HfO_2$  fázissal keményített volfrám ötvözetet nyertünk. Alkalmasan hosszú előhőkezelés után a diszperz  $HfO_2$  fázis bomlaskinetikája stabilizálódott. Ezek után a 2700 K-en és  $P(O_2) = 10^{-7}$  mbar stabilizált  $P(O_2)$  háttérnyomáson 0.2 és 0.3 mm vastag huzalokon a bontási idő a minta sugarának négyzetével skálázott. Ebből arra következtettem, hogy az oxid bomlását az oldott

oxigén diffúziós sebessége határozza meg (Gaal, Lipták, Radnóczy, Povarova, Makarov, Zavarzina, A1990).

#### **A tézis üzenete**

A III. tézisben vizsgált körülmények mellett a  $\text{HfO}_2$  zárványok bomlásában a  $\text{HfO}_2/\text{W} \leftrightarrow \text{Hf}(\text{in W}) + 2\text{O}(\text{in W})$  határfelületi reakciónak nincs sebesség-meghatározó szerepe. (Bár ezzel ellentétes feltevással gyakran találkozunk (vö. Leichtfried, 2002a).)

A III. tézis körülményei között lényeges szerepe van annak, hogy a  $\text{HfO}_2$  zárványok bomlásakor felszabaduló oxigén  $\text{WO}_x$  oxidként válik ki a szobahőmérsékletű vákuum-burán. Ha a hasonló vizsgálatot, hasonló paraméterek mellett, vákuumban, nagyfrekvenciásan fűtött, hosszú volfrámcsőben végezzük, akkor a  $\text{HfO}_2$  bomlásának mechanizmusa azért lesz eltérő, mert ebben a hőkezelési módban a mintából távozó oxigén az izzó volfrámcsőről visszaverődik a mintára, és ez a hatás visszaszorítja a kigázosodást.

### **IV. Tézis**

Felismertem, hogy az AKSW huzalok oxigén felvétele során a volfrámban oldott Al és Si atomok oxidfázisként válnak ki, és emiatt az oxigénfelvétel a fajlagos elektromos többletellenállás csökkenésével jár. Ennek megfelelően az oxid fázis bomlását a fajlagos elektromos többletellenállás növekedésén keresztül lehet detektálni (Kele, Menyhárd, Uray, Gaal, A1978; Gaal, Harmat, Kele, Lipták, Major, Uray, A1982; Gaal, A1989).

#### **Hasznosítás a minőségbiztosításban**

Lipták László szerződéses megrendelésre különböző hazai és külföldi huzal-tételeket minősített úgy, hogy a huzal egy méteres szakaszának 15 cm-es részén belső oxidációs és redukciós méréseket végzett, és a mintát az oxidációs és redukciós  $\Delta\rho$  változások nagyságával jellemezte. A mérést 10 - 20 véletlenszerűen kiválasztott 1 m-es mintán végezte el. A mérésekből felvilágosítást lehetett kapni a huzal O, Al és Si eloszlásának inhomogenitásáról. Természetesen többlet információt adott a tekercs elejéről és végéről vett minták vizsgálata.

### **V. Tézis**

Elsőként vizsgáltam a kálium zárványok stabilitását olyan állapotegyenlet alapján, amelyet a Cs-ra és Rb-ra mért adatokból megalapozott skálatörvények alapján transzformáltam kálium adatokká (Gaal, Schade, Harmat, Horacsek, Bartha, A2006a). A kálium zárványok

stabilitásának és hőtágulásának olyan egyszerű egy-zárvány modelljét elemeztem, amelyben egyértelműen szembe állítható az ideális gáz töltés és a kálium töltés hatása. Megmutattam azt is, hogy az általam használt modell első elvekből milyen közelítésekkel vezethető le. Ezzel kapcsolatban azt emelem ki, hogy a modell elhanyagolja a W atomok oldódását a kálium fázisban és az oldott oxigén megoszlását a W és a K fázis között. (Ez a hiányosság azonban a modell bővítésével feloldható.) Megállapítottam, hogy a kálium zárványok érdelemleges stabilitásának az a feltétele, hogy a kálium sűrűsége a kritikus sűrűségnek több mint kétszerese legyen. A számított hőtágulás a mérési pontosságon belül egyezik a kísérleti adatokkal (Schade, 1976).

#### **A tézis üzenete**

Szerintem a zárványokba zárt kálium sűrűsége a WVMW márkában jobban növelhető forró izosztatikus préssel, mint körkovácsolással, hengerléssel és dróthúzással, mert az utóbbiak során az előmelegítés alatt húzófeszültség hat, és annak hatására a zárványok durvulnak.

### **VI. Tézis**

Modell-kísérletekkel bizonyítottam, hogy a nagykristályos AKS volfrámhuzalokra is káros hatással van a nikkel és szilícium bevonat, mert ezek az „aktivátorok” a huzal palástjáról a szemcsehatárok mentén a huzalba diffundálnak, ott belső feszültségeket keltenek, és így a kálium zárványainak katasztrofális durvulását okozzák (Gaal, A1989; Lipták és Gaal, A1990; Gaal és Uray, A1993).

#### **A tézis üzenete**

A modell-kísérletek megerősítették, hogy a huzalok és a spirálok felületének tisztaságára különös figyelmet kell fordítani még akkor is, ha a huzal vagy a spirál nagykristályos. (Végső soron a halogén lámpákban csak molibdén, kvarc és  $Al_2O_3$  szerelvényeket lehet alkalmazni.)

#### **A tézisekhez tartozó saját publikációk**

1. Kele A., Menyhard M., Uray L. Gaal I. (A1978) State of Bonding and Distribution of Impurities in K-Al-Si Doped Tungsten. PLANSEEBERICHT FÜR PULVERMETALLURGIE **26**, 3-13
2. Gaal I., Harmat P., Kele A., Lipták L., Major J., Uray L. (A1982) Belső oxidáció volfrámban. V. ORSZÁGOS RITKAFÉM KONFERENCIA III. KÖTET pp. 621-635 Budapest

3. Gaal I. (A1989) Thermochemistry of Bubbles. The Metallurgy of Doped/Non-sag Tungsten (Pink E., Bartha L. szerk.) Elsevier Applied Science, London és New York. pp. 141-175
4. Pink E., Gaal I. (A1989) Mechanical properties and deformation mechanisms of non-sag tungsten wires. The Metallurgy of Doped/Non-sag Tungsten (Pink E., Bartha L. szerk.) Elsevier Applied Science, London és New York. pp. 209-233
5. Gaal I., Liptak L., Radnóczy G., Povarova K.B., Makarov P.V., Zavarzina E.K. (A1990) Internal oxidation in dilute W-Hf alloys. (Bildstein H., Ortner H. M. szerk.) PROC. 12<sup>TH</sup> INT. PLANSEE SEMINAR '89: Reutte, Ausztria, pp. 65-73
6. Lipták L., Gaal I. (A1990) DIGM in Dispersion Strengthened Tungsten? DEFECT AND DIFFUSION FORUM **66-69**, 925-930.
7. Gaal I., Uray L. (A1993) Chemically Induced Bubble Coarsening in Non-sag Tungsten. (Bildstein H., Eck R. szerk.) PROC. 13<sup>TH</sup> INT. PLANSEE SEMINAR '93: Reutte, Ausztria, Vol.1 pp. 57-69
8. Uray L., Gaal I. (A1994) Formation of microcracks in heavily drawn and annealed tungsten. HIGH TEMPERATURE MATERIALS AND PROCESSES **13** (1) 87-95
9. Gaal I., Tóth C.L. (A1998) Microstructural evolution upon thermomechanical processing of non-sag tungsten. INT. JOURNAL OF REFRACTORY METALS & HARD MATERIALS **16** (1) 59-70
10. Gaal I., Uray L. (A2002) Carbide induced embrittlement on tungsten wires. INT. JOURNAL OF REFRACTORY METALS & HARD MATERIALS **20**:(4) 327-333.
11. Gaal I., Tóth A.L., Uray L., Harmat P. (A2005) Distinctive test for tungsten wires with different splitting properties. PROC. 16<sup>TH</sup> INT. PLANSEE SEMINAR (Kneringer G. és mtsai szerk.) Reutte Vol. **1** pp. 179-189
12. Gaal I., Schade P., Harmat P., Horacsek O., Bartha L. (A2006a) Contradictions and new aspects of the bubble model of doped tungsten wires. INT. JOURNAL OF REFRACTORY METALS & HARD MATERIALS **24** (4) 311-320
13. Gaal I., Tóth A.L., Uray L., Harmat P. (A2006b) Distinctive test for tungsten wires with different splitting properties. INT. JOURNAL OF REFRACTORY METALS & HARD MATERIALS **24** (4) 325-331
14. Gaal I., Bartha L., (A2008) Mechanism of Fracture in Commercial Lamp Grade Tungsten at the Ambient. POWDER METALLURGY PROGRESS – JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF PARTICLE MATERIALS **8** (3) 230-240

## Hivatkozott irodalom

Briant C.L., Horacsek O., Horacsek K. (1993) Met. Trans. **24A** 843-849

Dümmer T., Lasalvia J.C., Ravichandran G., Meyers M.A (1998) Acta mater. **46** (17) 6267-6290



- Harmat P., Major J. (1979) J. Phys. E.: Scient. Instr. **12**, 1067-1070
- Harmat P. (1989) Káliumbuborékokat tartalmazó adalékolt volfrám magashőmérsékleti mikrodeformációi (kandidátusi értekezés) MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet, Budapest
- Hoffmann A., Wesemann I. (2011) Int. J. Powder Metallurgy Vol.47 (5) 1-10
- Leichtfried G. (2002a) P/M Processed Refractory Metals for Lamp Components. Habilitationsschrift, University Leoben
- Leichtfried G: (2002b) Proc. 1st European Meeting on the Science and Technology of Light Sources (ed. Zissis G. Toulouse)
- Makarov P., Povarova K. (2002) Int. J. Refractory & Hard Mater. **20** pp 277-285
- Pink E., Bartha L.: (1989) The Metallurgy of Doped/Non-sag Tungsten. Elsevier Applied Science, London és New York.
- Pintsuk G., Uytdenhouden I (2010) Int. J. of Refractory & Hard Materials (28), 661-668
- Schade P. (1976) Planseeberichte für Pulvermetallurgie **24**, 243-253
- Schob O. (1989) General Quality Control and Mechanical Tests. The Metallurgy of Doped/Non-sag Tungsten (Pink E., Bartha L. szerk.) Elsevier Applied Science, London és New York. pp. 83-113
- Szókefalvi-Nagy A. (1977) Scripta Met. **11**, 335
- Traxler H., Arnold W., Resch J., Knabl W., Leichtfried G. (2001) Proc. 15<sup>th</sup> Int. Plansee Seminar (G Kneringer és mtsai szerk.) Vol **3**. pp 387-399, Reutte
- Wesemann I., Spielmann W., Heel P., Hoffmann A. (2010) Int. J. Refractory Metals & Hard Mater. **28**, 687-691
- Yamazaki Sh. (1989a) Controlling the Doping Effect in the Tungsten-Manufacturing Process. The Metallurgy of Doped/Non-sag Tungsten (Pink E., Bartha L. szerk.) Elsevier Applied Science, London és New York. pp.47-61
- Yamazaki Sh.: (1989b) The Measurement of Wire-Sag Characteristics. The Metallurgy of Doped/Non-sag Tungsten (Pink E., Bartha L. szerk.) Elsevier Applied Science, London és New York. pp. 113-119