

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

MTA Doktori értekezés

Budapest
2013

dc_339_11

Tartalomjegyzék

1. Az értekezés témáinak alkalmazási területei	3
2. Az AKS volfrám technológiája és kúszása	8
2.1. A szinterelt rúd gyártása	8
2.2. A szinterelt rúd tömörítése alakítással	11
2.3. Durva termomechanikus alakítás	11
2.4. Az erősen alakított huzalok lágyulása és törése	13
2.5. AKSW huzalok kúszása	15
3. Kísérleti módszerek	16
3.1. A hőkezelés módjai és eszközei	16
3.2. Szerkezetvizsgálati módszerek	20
3.3. Mechanikai jellemzők vizsgálata	23
3.4. Az elektromos fajlagos többletellenállás mérése	28
4. Torziós repedés nukleáció szobahőmérsékleten	31
4.1. Bevezetés	31
4.2. Háttérismeretek	31
4.3. A lokális torziós deformáció mérése	36
4.4. A csavarás során fellépő repedések morfológiája	38
4.5. A torziós teszt szerepe a minőségellenőrzésben	40
4.6. Néhány minta hagyományos minősítési paraméterei	42
4.7. Az egyirányú csavarással meghatározott határalakítás	43
4.8. Repedés nukleáció és terhelő feszültség	45
4.9. A fárasztó vizsgálatok eredményei	46
5. Oxid zárványok bomlása volfrám mátrixban	49
5.1. Bevezetés	49
5.2. Diszperz HfO ₂ fázis bomlása volfrámban	49
5.3. Az AKSW huzalok oxigén felvétele és leadása	54
6. A kálium zárványok stabilitása	60
6.1. Bevezetés	60
6.2. Az erősen alakított AKSW huzalok kálium zárványai	61
6.3. A kálium állapotegyenletének skála-törvénye	62
6.4. A magányos kálium zárvány gömb-modellje	63
6.5. A termodinamikai egyensúly feltételei a gömb-modellben	64
6.6. A gömb-modell néhány alkalmazása	69
6.7. Záró megjegyzések	72
7. A fémes felületi bevonatok káros hatásai	74
7.1. Bevezetés	74
7.2. Modellkísérletek	77
7.3. Az aktivátor hatásának kivédése	80

8. A 30 Wattos deutériumlámpa oxidkatódjának technológiája	81
8.1. A téma kerete és célkitűzései	81
8.2. Az MFA feladatának behatárolása	81
8.3. Az MFA technológiai javaslata	81
8.4. Az eredmény	83
8.5. Az eredmény hasznosulása	83
9. Összefoglalás és tézisek	84
9.1. Anyagtudományi és alkalmazási háttér	84
9.2. A 30 Wattos deuterium lámpa fejlesztése	85
9.3. Méréstechnikai háttér	85
9.4. Új tudományos eredmények	86
Köszönetnyilvánítás	90
Irodalomjegyzék	91
Függelék	99
F1. Tórium-oxid bomlása volfrámban	99
F2. A szemcsehatárcsúszás gátjai	103
F3. Dr. sc. nat. Karl Andert projekt koordinátor levele	107

1. Az értekezés témáinak alkalmazási területei

Az értekezés elsősorban a fényforrások hazai gyártmány-fejlesztéséhez szorosan kapcsolódó munkámnak azokat az eredményeit mutatja be, amelyek más volfrám-alapú ötvözetek tulajdonságainak elemzésénél is hasznos analógiákra vezethetnek. Mivel ez a viszony kölcsönös, az értekezés egyes fejezeteinek bevezetése rövid ismertetést ad azokról a háttérismeretekről és azokról a volfrám és molibdén ötvözetekről, amelyekben ezek az analógiák lényegesek lehetnek. Az egyes fejezetek bevezetései viszonylag részletesebben utalnak viszont azokra a háttérismeretekre, amelyek az értekezésben tárgyalt témák nyitott anyagtudományi kérdéseire hívják fel a figyelmet.

Jól ismert, hogy szobahőmérsékleten az oxigén és szén nyomszennyezők hatása a volfrám szokásos ötvözeteinek képlékenységre és törékenységre olyan erős, hogy az analitikai kontroll az oxigén és a szén komponens $5 \mu\text{g/g}$ alatti mérését igényli. Ezen a területen éppen ezért lehet a minőségbiztosításban igen hasznos a nyomszennyezőkre érzékeny mechanikai jellemzők mérése. Ebből a szempontból a szobahőmérsékleti mechanikai mérések azért kulcsfontosságúak, mert a szén és az oxigén szegregációja erősen csökkenti a szemcsehatárok kohéziós energiáját, míg a szemcsehatárookra ható belső feszültséget nem csak a csavar-diszlokációk alacsony mozgékonyasága növeli, hanem szerepe van annak is, hogy a szén atomok és az oxigén atomok nagy kötési energiával ülnek ki a diszlokációkra. (A csavar-diszlokációk alacsony mozgékonyasága csak a 900 K feletti alakításnál nem jelent többé gátat (Bucki és mtsai, 1979).)

Jól ismert, hogy az oxigén és a szén hatása markánsan enyhíthető réniumos ötvözéssel. Ennek költségvonzatai azonban már olyan jelentősek, hogy azzal piacképes megoldást csak speciális alkalmazásoknál lehet elérni!

Az értekezés témáinak taglalásánál természetesen érdemes abból kiindulni, hogy azok művelését 1976 és 2001 között a halogén lámpák kitűnő piaca tette aktuálissá. Ebben az időszakban az izzólámpák hazai fejlesztése párhuzamosan haladt a nemzetközi trendekkel, hiszen ez volt az izzólámpák fejlesztésének „halogén korszaka”.

Az alapvető cél az volt, hogy a kálium, alumínium, szilícium adalékos volfrám huzalok (az AKSW huzalok) olyan célorientált márkáit vigyék gyártásba, amelyek a halogén adalékos izzólámpák egy-egy új típusának spirál-igényeit kedvező áron elégítik ki.

A kutatási témák motivációját az adta, hogy az AKSW huzalokról és spirálokról 1931 és 1965 között felgyűlt hatalmas empirikus tapasztalat nem adott kellő útbaigazítást sem a technológia tudatos beállításához, sem egy anyagtudományi háttérű minőségbiztosítás kialakításához. Ennek az volt az oka, hogy csak 1969-ben ismerték fel az adalékok tényleges szerepét. Ez abból eredt, hogy az izzószál minőségű AKS volfrám minőség-meghatározó mikroszerkezeti jellemzői az ultrafinom méret-tartományba esnek. Érthető tehát, hogy az AKSW huzalok alapvető mechanikai jellemzőinek mikroszerkezeti háttérét is csak a transzmissziós elektronmikroszkópia elterjedése után ismerték fel. Ekkor vált ugyanis világossá, hogy az AKS volfrám egy kálium zárványokkal diszperziósan keményített mikroötvözet, amelynek ultrafinom zárvány populációját a szinterelt rúd szokatlanul erős képlékeny alakítása hozza létre. Ekkor derült ki, hogy az erős alakítás miatt a kálium zárványok sorokba rendezettek, és ezek a zárványsorok alakítják ki és stabilizálják azt a nagykristályos és szemcsehatárcsúszással szemben önzáró szemcseszerkezetet, amelyet empirikusan már 1930 óta ismertek. Erwin Pink és Bartha László szerkesztésében nemzetközi összefogással készült a „The Metallurgy of Doped /Non-Sag Tungsten” című monográfia. Ez a monográfia volt az első erőfeszítés arra, hogy a diszperz kálium fázissal keményített volfrám mechanikai sajátságait a diszperziósan keményített ötvözetekre más területeken elért eredmények tükrében elemezzék, és az alakítási technológia leglényesebb vonásait is megismerjék [6].

Az egyre növekvő követelményeket kielégítő márkák fejlesztése során derült ki, hogy a hagyományos minősítő eljárások (Schob, 1989; Yamazaki, 1989a,b) nem mindig adnak egyértelmű eredményt. Mészáros István [GE Tungsram] és mtsai is hasonló tapasztalatokról számoltak be (1989). Ezek a cikkek megerősítették, hogy az általános anyagtudományi tapasztalatokkal összhangban osztályomon a következő témák művelésére lesz szükség.

- (i) Be kell határolni az AKSW oxigén felvételének és leadásának körülményeit a „hideg-burájú” vákuumkamrában átmenő árammal izzított huzalokban.
- (ii) A kúszási paramétereket (a volfrámon addig nem használt) $1\text{ }\mu\text{m/m}$ felbontásban egyirányú állandó terhelés, ill. egyirányú változó nagyságú terhelés mellett kell megmérni. Fel kell tárni az oxigén hatását a kúszási paraméterekre.
- (iii) A szemcsehatár-repedések nukleációját SEM felvételekkel is követni kell.

A „halogén-korszak” fejlesztései azonban nemcsak a halogén adalékos izzólámpák területén volt hasznosak. Jól ismert ugyanis [6], hogy az AKSW huzalokat és spirálokat 1980 óta egy viszonylag széles területen használják.

- (i) Az AKSW spirálok adják ma is a fluoreszcens lámpák emitter-rétegének vázát.
- (ii) AKSW spirálokat használnak a vákuum-fémezésnél a díszítő- és védő-rétegek gyártására.
- (iii) Az AKSW huzal a szálerősítő anyag többfajta, több-komponensű vasalapú kompozitban (Warren, 1989).

Az izzószál minőségű vékony volfrám huzalok spiráljai 2800 K feletti, 1000 órás üzemre voltak optimálva. Ezzel szemben a 2300 K alatti alkalmazásokban gyakran van szükség hosszabb élettartamú, vastagabb huzalokra ($D > 500 \mu\text{m}$), rudakra ($D > 6 \text{ mm}$) és 6 mm vastagságú hengerelt lemezekre. Erre a célra olyan AKS adalékos volfrám-ötvözeteket gyártanak, amelyekben a globális K, Al és Si koncentráció durván ötöde az izzószál minőségű huzal adalék-tartalmának. Ezt a mikroötvözetet a vezető cégek saját márkanéven hozzák forgalomba. A Plansee AG-ban ez a márkanév WVMW (Hoffmann és Wesemann, 2011).

Az WVMW lemezekről és rudakról szóló publikációk az elmúlt öt évben azért szaporodtak meg, mert ez a mikroötvözet a fúziós reaktorok plazmahatároló lemezeinek egyik potenciális anyaga (Pintsuk és Uytdenhouwen, 2010). Ez volt az oka annak, hogy a kálium zárványok stabilitásáról és oxigén érzékenységről szóló eredményeimet az értekezésbe bevettem. De reaktorszerkezeti anyagnak tekinthető a diszperz La_2O_3 -dal és diszperz kálium fázissal adalékolt volfrám is (Wesemann és mtsai, [Plansee AG], 2010; Simonovsky és Cizelj, 2011).

Érdemes megjegyezni, hogy Japánban a plazma-határoló lemezek céljára ultrafinom szemcsés W-(0.25-0.8 súly%) TiC ötvözetet gyártanak, amelyet 5 nm körüli argon és hidrogén buborékkal adalékolnak. Ezeknek a buborékoknak aktív szerepet tulajdonítanak a sugárkárosodás enyhítésében (Kurishita és mtsai, 2008a,b).

A „halogén-korszak” második felében az érdeklődés a halogénadalékos gázkisülő lámpákra irányult. Ezekben a lámpákban nagyon jól beváltak a tóriumos elektródák. Kiváltásuk azonban igen kívánatos lenne, ugyanis a lámpák üzeme során ThJ_4 gázmolekulák képződnek, és ezek a gépkocsi lámpák törése során a környezetbe kerülnek és könnyen szóródnak, mert vízben oldódnak. Ezért került sor diszperz La_2O_3 ,

Y_2O_3 és ZrO_2 fázissal adalékolt volfrám elektródák gyártására is, sőt gyártják ezeket az oxid fázissal keményített anyagokat úgy is, hogy AKS adalékos volfrámból indulnak ki (Leichtfried, 2002a,b,[13]). Ez a kérdés nemcsak fényforrás-kérdés, mert ezeket az elektródákat, ill. ezek molibdén megfelelőit (Iorio, Bewlay, Larsen [GE Central Reserach Dep.], 2005) ívhegesztő elektródoknak is használják.

Mivel az elektródák alacsony kilépési munkáját az elektróda oxid zárványainak bomlásából eredő fém-komponens kemiszorpciója okozza, a tóriumos volfrám kiváltása kapcsán a fényforrásiparban is újra aktuális témává vált az oxid zárványok bomlásának mechanizmusa fémes mátrixban. A vita azon folyt, hogy milyen mechanizmussal lép át az oxigén a dielektrikum-fázisból a fémes fázisba. Ennek a kérdésnek az eldöntésére egyrészt a HfO_2 zárvány bomlási kinetikáját mértem volfrám mátrixban munkatársaim közreműködésével (Gaal, Lipták, Radnóczy, Makarov, Povarova, Zavarzina, A1989), másrészt Langmuir klasszikus megfontolásait állítottam szembe egyes mai kételyekkel az F1 függelékben.

Fontos témám volt még egy deutérium spektrál-lámpa-típus fejlesztése is. Az „Improved chemical analysis by means of improved deuterium lamps” című GRD1 - 2000-25471 számú EU GROWTH projektben (2001-2003) sikeresen hasznosítottam a szinterelési atmoszféra hatásainak modellezését. Olyan katód-beégetési tervet tudtam ezen az úton javasolni, amelyet a Cathodeon Ltd. megvalósított. A javasolt technológiával gyártott deutérium lámpák eleget tettek a projekt által előírt csúcsmínőség követelményének. (A projektvezető munkámról adott nyilatkozata az F3 függelékben található.)

Bevezésül érdemes idézni, hogy a lámpapiac az egyre növekvő igényeit 1970 és 2000 között a következő módon fogalmazta meg (Mészáros, 1992).

(i) Az első igénylépcső olyan huzalok technológiájának megteremtését tűzte ki célul, amelyekben már jelentős volt a helyhez kötött, egyfonalú halogén-lámpák spiráljának kihozatali aránya. (Ezt a huzal-fajtát a továbbiakban **HA** jel jelöli, mert el szeretnék tekinteni az egyes cégek márkaneveinek használatától.) Megjegyzem, hogy az MFKI-ban ezt a huzal-minőséget egy évtizedig a General Electric Co. klasszikus, W218 márka-jelű 173 és 390 μ m-es átmérőjű huzaljain vizsgáltuk, és cikkeinkben a mintákat a W218 márkával jellemeztük.

(ii) A második igénylépcső a rázás-álló halogén lámpák fejlesztését célozta meg. Ennek során az 1980-as években például a két-fonalú halogén adalékos autófényszóró lámpák fonalának gyártását a következő követelményre optimálták. Egy 12 V-os H4-es autófényszóró akkor felelt meg a szabványoknak, ha 10 db égő lámpát 8 órán át 25 Hz-en 5g gyorsulással rázva egy spirál se törik el, és a sztereómikroszkópos megfigyelés skáláján egy spirál sem változtatja meg az alakját. (Ennek a minőségnek a jele **HV**.)

(iii) A harmadik igénylépcső technológiája már teljesíti az autógyárak 1990 évi rázásszilárdsági követelményeit is. Itt 10 db. 12V-os H4-es égő lámpát ráznak 100 órán át 10g gyorsulással 12 és 1000 Hz között pásztázva, és egyik lámpában sem léphet fel spiráltörés vagy spiráltorzulás. (Ez a **V**-jelű minőség, míg az ezt megközelítő minőség jele **Vm**.)

(iv) Az utolsó igénylépcsőben az volt a cél, hogy a spirál alaktartása elérje azt a szintet, ahol a kvarcburára felvitt infravörös-visszaverő rétegről annyi fény verődik vissza a spirál tervezett pozíciójára, hogy a buráról visszavert fény alkalmas legyen a spirálba bevitt fűtő-teljesítmény érdemi csökkentésére. Ez a cél 2000 körül vesztette el aktualitását.

1995 és 2001 között egy Philips B.V.-vel kötött szerződés alapján a (iv) fejlesztési pont művelésében az MFKI és az MFA két főosztálya vett részt. Az eredmények összefoglaló jelentéseit én írtam.

2. Az AKS volfrám technológiája és kúszása

2.1. A szinterelt rúd gyártása

Napjainkban az AKS volfrám gyártása azzal indul, hogy nagy-tisztaságú ammónium-paravolframát porának hidrogénes bontásával kénoxidot ($\text{WO}_{3-z} \sim \text{W}_{20}\text{O}_{58}$) nyernek. Ez a por finom egykristály-szemcsékből áll. A kénoxid-porot kálium-diszilikát és alumínium-klorid vizes oldatával itatják át, majd az így adalékolt kénoxidot hidrogénben fémmé redukálják. A „készre-redukált” por mikronos méretű volfrám-egykristályok agglomerátumaiból áll (Schubert, Lux és Zeiler, 1995). Az egyes kristallitokban a zárványok egyik része K, Al és Si vegyes-oxidja, míg másik része alumínium-szilikát. (vö. Bewlay és Briant [General Electric Co], 1995).

2.1. Táblázat. Az AKS volfrám idegen-anyag koncentrációjának változása a gyártás alatt $\mu\text{g/g}$ egységekben (Mullendore [GTE Products Co.] 1989)

elem	kék-oxid	adalékolt kék-oxid	„savas mosás”	szinterelt rúd
P	<87	10	--	--
Al	<1	200-700	40-80	5-15
Si	<1	2000-3000	300-500	2-10
K	<10	2000-4000	90-160	50-70

Napjainkra vált általánossá, hogy a W agglomerátumok felületére tapadt és többféle oxidból álló fedőréteget HF és HCl vizes oldatával végzett marással távolítsák el. A por „savas mosása” jelentős mennyiségű adalékot távolít el a frissen redukált volfrámpor agglomerátumainak felületéről (2.1. Táblázat). A „savas-mosás” kulcsszerepe akkor vált egyértelművé, amikor 1970 és 1985 között a halogén adalékos izzólámpákhoz nagyobb tömegben kezdtek el 15mm x 15mm-es keresztmetszetű szinterelt rudat gyártani. Ekkor vált egyértelművé, hogy ez a művelet elengedhetetlen ahhoz, hogy ebben a méretben az oxigén-szint $5 \mu\text{g/g}$ alatt maradjon (vö. Mullendore [Sylvania GTE Products Co], 1989).

A hidrogén atmoszférában végzett átmenő áramú szinterelésben a „savas-mosás” kulcs-pozíciója a következőkből ered. Ha jelentős mennyiségű adalék-oxid bomlásterméke távozik a szinterelés során a rúd nyílt póruscsatornáiba, akkor ott a hidrogén-atmoszféra vízgőz koncentrációja annyira megnő, hogy a vízgőz már nem tud egy 15mm x 15mm keresztmetszetű ingotból elég gyorsan eltávozni. Az ingot radiális hőmérséklet-gradiense miatt ez a folyamat a gáz-átjárható póruscsatornában olyan kémiai transzport reakciókat indít meg, amelyek a rúd pereme mentén kémiailag aktivált szintereléssel meggyorsítják a póruscsatornák záródását, azaz a szinterelés

alatt álló rúd pereme mentén egy gázzáró-réteg keletkezik (Horacsek és Bartha, 1981). A gáz-tömör perem hatására az ingotban túl sok oxigén marad vissza, ami lerontja az ingot termomechanikus alakításával nyert huzalok minőségét, ami a termék szobahőmérsékleti repedési hajlamában, és a huzalok magas-hőmérsékleti kúszási jellemzőinek romlásában mutatkozik meg [6]. A hazai volfrámgyártás 1985-ben tért át a „savas-mosásra” a Toshiba cég által gyártott géppark megvásárlásával. Ez a magyarázata annak, hogy az MFKI publikációi 1985 előtt elsősorban a General Electric Co. W218 márkájú „savasan-mosott” AKS huzaljára vonatkoztak.

Az AKS huzalokkal szemben egyre növekvő minőségi igények miatt a „késze szinterelt” AKS ingotok oxigénszintjének beállítása egyre égetőbb kérdés lett, ezért áll az AKS volfrám szinterelési technológiája gyakran három lépcsőből (vö. Moon, Stickler és Wolfe [Westinghouse Research & Development Center], 1968; Grüger, Vaßen [Forschungszentrum Jülich G.m.b.H.] és Mertens [Philips Lighting], 1998). Az első szinterelési lépcső célja kigázosítás, meg kell szüntetni a rúd tárolásának hatásait. A második lépcsőben 2573 K-en a káliumszilikát zárványok valamivel gyorsabban bomlanak, mint a K, Al és Si hármass-oxidjai (Bewlay és Briant [General Electric Co], 1995; 10. ábra). Az oxidok bomlása során az Al, Si és O atomok a volfrámban oldódnak, ahonnan részben a nyílt póruscsatornába diffundálnak. (A K atomok mozgásáról később lesz szó.) Az Al, Si és O atomok a W/csatorna határon részben kötött állapotban vannak, részben fémoxid molekulákként deszorbeálódnak és a nyílt póruscsatornákon keresztül hagyják el a rudat.

Bewlay és Briant (1995) azt találta, hogy az általuk vizsgált szinterelt rudakban a második szinterelési lépcső végén kétféle káliumtartalmú üreg van.

(i) Az üregek egy része szubmikronos méretű. Ezeknek az egyik része a szinterest szemcséibe van beágyazva, míg a másik rész olyan szemcsehatárokon ül, amelyek szinternyakakból alakultak ki. Ezek az üregek oxidok zárványainak redukciójával keletkeztek, és az AES vizsgálatok szerint kizárólag káliumot tartalmaznak. Ezek a szoros értelemben vett kálium zárványok.

(ii) Az üregek másik része 1 és 6 μm közti átmérőjű, gömbszerű „szinterpórus”. A „szinterpórusok” várhatóan a póruscsatornák befűződéses záródásával képződtek, és az AES vizsgálatok szerint káliumot és oxigént tartalmaznak (Bewlay és Briant, 1995).

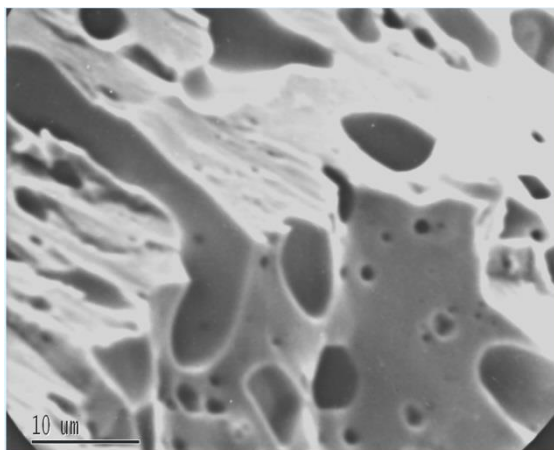
Grüger, Vaßen [Forschungszentrum Jülich G.m.b.H.] és Mertens [Philips Lighting] (1998) tárta fel a „szinterpórusok” kálium tartalmának az okát. Megmutatták, hogy a kálium a szemcséből a póruscsatornába a kálium zárványok egységes egészként történő mozgásával vándorol át, például a K/W határfelület menti volfrámdiffúzió útján (bodily migration of macroscopic inclusions). A mozgás hajtóereje a póruscsatorna és a zárvány között ébredő rugalmas feszültségtér. Ez abból ered, hogy a zárványban az adalék nyomása nincs egyensúlyban a Laplace feszültséggel (Geguzin és Krivoglaz, 1973).

A „szinterpórusok” oxigén tartalma káros lehet. Ha ugyanis ezek oxigén tartalma a harmadik szinterelési lépcsőben (3073 vagy 3273 K) sem távozik az ingotból azt megelőzően, hogy a nyílt porozitás jelentősen lecsökkent volna, akkor ez a fajta oxigén visszamarad a „kész” rúdban és rontja az ingot megmunkálhatóságát.

2.1 ábra Egy készre szinterelt AKSW rúd folyékony nitrogénben készített törete.

A káliummal töltött $6\text{ }\mu\text{m}$ alatti szinterelési pórusok mellett $10\text{ }\mu\text{m}$ feletti üregek is vannak a rúdban. Ezek préselési hibáktól erednek.

A töreten egyaránt van transzkristallin hasadás és szemcsehatár-töret.



A Plansee AG prospektusai a szinterelt rudak oxigén-szintjének jelentős ingadozására is felhívják a figyelmet. A neutron aktivációs oxigén-analízis szerint ugyanis a szinterelt rúd oxigén tartalma éves átlagban $5\text{ }\mu\text{g/g}$ alatt marad az oxid zárványokkal nem adalékolt volfrám-ötvözetekben. De ritkán olyan rudakat is találnak, amelyekben a globális oxigén-koncentráció $20\text{--}40\text{ }\mu\text{g/g}$. Vélhetően ezekben a kiugró oxigén tartalmú ingotokban mutatkozik meg a „szinterpórusok” káros hatása, mert az oxigén hatása miatt túl korai és túl heterogén a póruscsatornák záródása.

A préshibáktól mentes szinterelt rúd sűrűsége 18 g/cm^3 körül van. A szubmikronos pórusok és a szubmikronos káliumzárványok térfogat-egységre eső száma ugyan jelentős is lehet, de térfogathányaduk az ingot porozitásának csak töredéke (vö. Briant, Horacsek és Horacsek, 1993; Schade [Osram G.m.b.H.], 2002).

2.2. A szinterelt rúd tömörítése alakítással

Az ingot termomechanikus alakításának első lépcsője hengerléssel és körkovácsolással történik. Az alakítás hőmérsékletét 1650 K alatt szokás tartani. Mivel a kálium kritikus hőmérséklete 2178 K, az alakítási hőmérsékletnek ez a felső határa azt jelenti, hogy a kálium gáz-folyadék egyensúlyi görbéje szerint a „szinterpórusok” között még lehetnek olyanok, amelyekben folyékony kálium mellett gáznemű kálium is van. A gáz jó összenyomhatósága miatt ezek a pórusok az alakítás során a makroképlékenységtan szabályai szerint jelentősen tömörödnek (Partender, Riedel, Dong Zi Sun [Plansee AG], 2002).

A tömörítő alakítás végén a rúd átmérője 6.5 és 6.8 mm közé szokott esni. A publikált kísérleti technológiákban (Briant, 1993a,b; Browning és mtsai, 1993) a rúd porozitása kisebb, mint 1 térfogat% és 2273 és 2473 K közötti hőmérsékleten újrakristályosítható. A longitudinális metszeten a szemcsék átlagos húr-hossza (mean linear intercept) ugyan izotróp, de a szemcsehatárok alakja azt mutatja, hogy a 10 µm-es skálán a szemcsehatárok vándorlását gömbszerű zárványok akadályozzák.

2.3. Durva termomechanikus alakítás

A rekrisztallizált, tömörített rúdból indul ki az hengerlésből, körkovácsolásból és dróthúzásból kialakított technológia, amelyben az alakítás hőmérséklete fokozatosan csökken le 1573 K-ről 973 K-re (Browning és mtsai, 1973). Ennek során a 390 µm és 173 µm közötti átmérő-tartományban olyan buborék populáció alakul ki, amelyik kialakítja és stabilizálja az AKSW huzalokra jellemző nagykristályos szerkezetet (l. F2), és 2600 K felett biztosítja a megcélzott alacsony kúszási sebességet 80 MPa alatti húzóterhelésen. Az AKSW huzalok legtöbb vizsgálatát azért végezték a fenti átmérő-tartományban, mert a kisebb cégek további feldolgozásra ilyen átmérőjű huzalokat vásárolnak, és a nagyobb cégek ilyen huzalokon minősítik a gyártás sikerét.

A rúd, ill. huzal felületére ható nyomóerő (hengerlés, kovácsolás dróthúzás) radiális irányban nyomja össze a kálium zárványokat. A legegyszerűbb közelítő feltevés (vö. Bewlay és Briant, 1995) az, hogy a gömbszerű zárvány henger-szimmetrikus alakváltozást szenved és

$$d_v = d_i(D_v/D_i) \quad (2.1)$$

ahol d_v és d_l a zárványnak az alakítás utáni, ill. alakítás előtti átmérője, míg D_v és D_l a huzalnak az alakítás utáni, ill. alakítás előtti átmérője. Ez az egyszerű összefüggés nem tér el markánsan a mért eredményektől a 7 mm - 0.3 mm közötti rúd, ill. huzal átmérő-tartományában (Briant, 1990, 1993a,b; Briant és mtsai, 1991)

Ha a zárvány hossz/átmérő arányára is egyszerű összefüggést akarunk adni, akkor további feltevésekkel kell élnünk.

- (i) A zárvány diszlokáció lavinák hatására ne szakadjon fel az alakítás során.
- (ii) A diszperz folyadék- és gázzárványokkal terhelt fém képlékeny alakváltozása is térfogattartó legyen.
- (iii) A zárvány ne ütközzön olyan hosszára merőleges szemcsehatárral vagy szubhatárral, amelyik a kapilláris erők hatására a zárványt három részre vágja.

Ezen feltételek mellett az „elliptikus” zárvány hossza a kiinduló állapotban (L_l), ill. a végállapotban (L_v) a következő összefüggésnek tesz eleget

$$(L_v/L_l) = (d_l/d_v)^2 = (D_l/D_v)^2, \quad (2.2)$$

míg a zárvány hosszának és átmérőjének aránya a következő lesz:

$$L_v/d_v = (D_l/D_v)^3. \quad (2.3)$$

A (2.3) összefüggés már csak egy szűk intervallumban (3 és 1 mm rúd, ill. huzal átmérő között) nyert kísérleti alátámasztást (Moon és Koo, 1971).

A (2.2) és (2.3) összefüggés ellentmond a kvázi-viszkózus folyás klasszikus eredményeinek (Budiansky és mtsai, 1982). Ebben a modellben ugyanis egy gömbszerű üreg zérus térfogatra csökken, ha a hengeres testen az oldalirányú nyomóerő lényegesen nagyobb, mint a henger zárólapjain ható húzóerő. Ez a megjegyzés azért fontos, mert azt jelzi, hogy a kálium kritikus hőmérséklete alatt végzet erős alakítás végül is folyadékkal töltött kálium zárványokat hoz létre (vö. Gaal, Schade, Harmat, Horacsek, Bartha, A2006b)

A (2.1) – (2.3) összefüggések azt a hatást sem veszik figyelembe, hogy az alakítás felfűtési stádiumában a kálium zárványok alakja felületi diffúzióval változhat és ez az L/d viszonyt megváltoztathatja (vö. Horacsek, Tóth, Nagy, 1998)

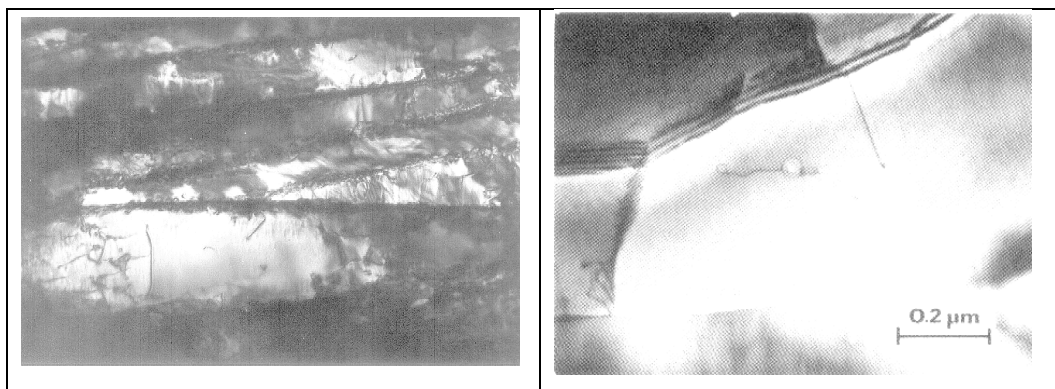
A (2.1) – (2.3) összefüggések ellenőrzését az AKSW huzalok területén innovatív kis-szögű neutron-szórással Harmat Péter kezdeményezte (Harmat, Bartha, Grósz, 2002). Ezek a mérések megmutatták, hogy a (2.1) összefüggés 1 helyett 1.07 kitevővel a 6 és 0.4 mm-es átmérő-tartományban jól teljesül, de a (2.2) és (2.3) összefüggés ugyanebben az átmérő-tartományban jellegzetesen nagyságrendileg sem helyes.

Jól ismert, hogy 1773 és 2073 K között a hosszirányban elnyúlt kálium zárványok gömbsorokká ovulálnak. Ezt a folyamatot Rayleigh instabilitásként szokták tárgyalni

(Bewlay és Briant, 1995; Schade, 2002). Ez a tárgyalás nagyságrendileg helyes. A közelítés kritikája túllépi az értekezés kereteit.

2.4. Az erősen alakított huzalok lágyulása és törése

A 173 és 390 μm közti átmérőjű AKSW huzalok hőkezelése során a szobahőmérsékleti folyáshatár két markáns lépcsőben csökken (vö. Pink és Gaal, A1989). Az egyik lépcső 900 és 1300 K közé esik, a másik 2500 K felett lép fel. A két lépcsőt eredetileg primer és szekunder újrakristályosodásként értelmezték. A második lépcső valóban heterogén szemcsenövekedéssel járó folyamat. Az első lépcső azonban a TEM vizsgálatok szerint a szubszerkezet olyan homogén durvulásával járó folyamat, amelyben egyaránt mozognak kis és nagyszögű szemcsehatárok. Ennek eredménye (vö. Snow, 1989) egy elnyúlt „szubszemcséből” álló rostszerkezet (fibre structure), amelyben nehéz különbséget tenni a kis és nagyszögű szemcsehatárok között.



2.2 ábra. A baloldali TEM felvétel az „as drawn” huzal „fekete” kontraszttal fedett szemcsehatárait és szubhatárait mutatja: A fekete kontraszt sűrű diszlokáció-burok és intersticiális fürtök jele. A jobboldali felvételen azt látjuk, hogy ennek a mintának 1200 K-en végzett izzítása után már vannak feszültségmentes szemcsehatárok, mivel ekkor már megjelennek a TEM fólia egyenlő-vastagság-görbéi a szemcsehatárban. A függőleges rövid szemcsehatárra vélhetően rácsdiszlokációk tapadnak. Középen egy magányos buborékra tapadt diszlokációt látunk, ami annak a jele, hogy a zárvány és a diszlokáció között erős vonzó kölcsönhatás van. (A diszlokáció emiatt nem tudta a lágy kálium zárványt átvágni).

Az erősen alakított huzalok hőkezelési görbéinek értelmezésénél alapvető kiinduló pontot adott Radnóczy György. Felismerte ugyanis, hogy a szubszerkezet homogén durvulása végül is a belső feszültségeknek egy relaxációs folyamata. A feszültségmentes (mozgékony) **szemcsehatárok kontrasztja** 900 K-es 15 perces hőkezelés alatt azért nem látszik, mert a szemcsehatárokat (és a buborékokat) egy többféle módon értelmezhető vastag fekete kontraszt fedi. Radnóczy (1980, 1982)

megmutatta, hogy ez a kontraszt az 1200 K-es 15 perces hőkezelés alatt a szemcsehatárok 90%-áról eltűnik, és a magasabb hőkezelési lépcsőkben a lényegében feszültségmentes kontrasztú szemcsehatárokból csak az extrinszik szemcsehatár-diszlokációk kontrasztja jelenik meg. A 2.2 ábra bal oldali felvételén megfigyelt vastag sötét kontrasztot természetesen okozhatják oxigén és szénatomok fűrtjei, de okozhatja sűrű polarizált diszlokáció felhalmozódás feszültségtere is. Szőkefalvi-Nagy Ágnes csavarási vizsgálatok segítségével olyan próbatesteket készített, amelyek a kontraszt egyértelmű értelmezését adták. Ebből a célból 173 μm -es AKSW huzalt 1800 K-en 15 percig izzított, hogy a kérdéses feszültségforrást kioltsa, majd a huzalt szobahőmérsékleten csavarással alakította $\Gamma=1$ von Mises deformációval. Ezen a mintán a fekete kontraszt a szemcsehatárokon ismét megjelent, ami a kontraszt diszlokációs eredete mellett szól (Szőkefalvi-Nagy, Radnóczy, Gaal, B1987).

Radnóczy György kérdés-feltevése rendkívül hasznosnak bizonyult. Arra mutatott ugyanis rá, hogy a képlékeny alakváltozás során a szemcsehatárok két oldalán diszlokációk torlódnak fel, a szemcsehatár felrepedése tulajdonképpen egy dekohéziós folyamat, amelyben a másod és harmadrendű feszültségeknek is lényeges szerep juthat, azaz: a szemcsehatár-repedés nukleációját nem lehet egyedül a külső terhelés által keltett feszültség hatásai alapján leírni.

Ez a körülmény a **szemcsehatármenti repedések nukleációját nézve** azért fontos, mert kiderült, hogy a folyékony levegő hőmérsékletén végzett törésnél a szubhatárok egy része szintén felreped. (Ez összhangban van azzal a megállapítással (Tsureskawa, Tanaka, Yoshinga, 1999), hogy az átlagos tisztaságú molibdénben az 5 és 60 fok közötti dezorientációs szögű szemcsehatároknak a legkisebb a kohéziós energiája, és így azoknak a legkisebb a törési feszültsége. (Az $\langle 110 \rangle$ tengely körül csavart és 5 fok alatti dezorientációs szögű határoknak ugyanúgy 1.6 GPa volt a törési feszültsége, mint a 80 fok feletti nagyszögű szemcsehatároknak, míg a közbeeső dezorientációjú kis és nagyszögű határok törési feszültségének 40 fokos dezorientációnál 0.2 GPa-os minimuma van.) Ezek fényében a fraktográfias mintákat folyékony nitrogénben is elkészítettem, hogy ilyen módon az összes szobahőmérsékleti ridegségre hajlamos szemcsehatárt feltártam.

A szubmikronos szerkezetű AKSW huzalok lágyító hőkezelését gyakran nevezi az irodalom feszültség-mentesítő hőkezelésnek. Ez azt jelenthetné, hogy a huzalban a homogén szubszerkezet durvulásának stádiumában (azaz 1300 K felett) is vannak elsőrendű belső feszültségek. Az első rendű belső feszültségek kimutatására egyszerű kísérletet végeztem (Gaal, Tóth, A1998). Szabadvégű csavarásban a huzalt alul mereven fogtam be, fent a mérlegre jellemző él-vájat-befogást alkalmaztam, és a huzal közepére indikátor kart erősítettem. A huzalt a torziós karral szobahőmérsékleten megcsavartam, majd a rugalmas feszültségeket szobahőmérsékleten relaxálni engedtem. A csavarás után visszamaradó első rendű belső feszültség 2/3 része 1300 K-en 5 perc alatt relaxált, míg a belső feszültség maradék 1/3-a 1800 K-en csak 15 perc alatt tűnt el. (A relaxációt a torziós kar elfordulási szögével mértem.)

2.5. AKSW huzalok kúszása

Az AKSW huzalok dilatométeres felbontású kúszásvizsgálatának az volt a legalapvetőbb eredménye, hogy vizsgálni lehetett vele a stacionárius kúszás kifejlődésének kinetikáját, és a terhelő feszültség csökkentésével meg lehetett állapítani a kúszás plasztikus és anelasztikus járulékát, valamint annak feszültség-, oxigén- és márkafüggését (Harmat, 1989). Saját hozzájárulásom ehhez a munkához az volt, hogy az anelasztikus hatásokat Harmat Péter és Füle György mérései alapján modelleztem (Gaal, Harmat, Füle, A1983). A kúszásmérő berendezés alkalmas volt arra is, hogy segítségével AKS volfrámon is elvégezhesse Harmat Péter a kúszási fáradás legelső vizsgálatait (Harmat és Gaal, B1989).

A kúszási témában a saját legfontosabb hozzájárulásom (Pink és Gaal, A1989) az a felismerés volt, hogy az átlapoló nagykristályos szerkezet önmagában még nem magyarázza a finom AKSW huzalok magas kúszási szilárdságát, mert az <110> húzási irányú volfrám egykristály stacionárius kúszási sebessége 2800 K-en 20 MPa húzófeszültség mellett hat nagyságrenddel nagyobb, mint a kitűnő minőségű AKSW huzaloké. Az AKSW huzalok kúszásának elemzésénél tehát nem lehet a rács-diszlokációk mozgását akadályozó hatások elemzésétől eltekinteni. Ez azt jelenti, hogy a kúszási minősítésnél nem lehet egyedül a nagykristályos szerkezet geometriájának paramétereire hagyatkozni, miként azt elég sokan teszik (vö. Pugh és Lasch [GE Lighting Cleveland], 1990).

3. Kísérleti módszerek

3.1. A hőkezelés módjai és eszközei

3.1.1. Szokásos hőkezelési módszerek

A volfrám huzalok hőkezelésére három eltérő módszert használnak.

1. A gondos laboratóriumi hőkezelésekben a mintát egy olyan szűk volfrámcsőbe helyezik, amelyet nagyfrekvenciás elektromos tér fűt jellegzetesen 1000 és 3200 K közötti hőmérsékletre. A hőkezelő atmoszféra jellegzetesen tisztított és száraz hidrogén. Az elérendő tisztaságot oxigénre, CO-ra, CO₂-re és N₂-re kell vizsgálni (Yamazaki [Toshiba Co], 1989b). A szellemi tulajdon védelmének okán azonban a hőkezelő atmoszféra paramétereit a cikkek rendszerint nem adják meg, sőt még a hidrogén védőgáz harmatpontját sem közlik (vö. Schade [Osram G.m.b.H.], 1998). A minta hőmérsékletét a fűtőcső termoelemmel vagy ellenállás-hőmérővel mért hőmérsékletével azonosítják.
2. A szokásos csőkályákban a hőkezelés maximális hőmérséklete 1873 K. A mintát befogadó alumínium-oxid csövet a rátekeresztet molibdén huzalon átfolyó áram fűti. A hőkezelő atmoszféra itt is áramló, tisztított, száraz hidrogén. A hidrogén harmatpontja azonban nem lehet túl alacsony, mert akkor kémiai transzportreakcióval Al₂O₃ szigetek rakódhatnak le a minta felszínére. (Nálunk 1873 K-en pl. epitaxiás zafír-egy kristály-szigetek nőttek a molibdén egy kristály felületén, ha 77 K-es harmatpontú H₂-t használtunk védőgáznak!)
3. Mind a hőkezelések, mind a mechanikai vizsgálatok során igen gyakran fűtik a volfrám huzalokat átmenő árammal. (A védőatmoszféra vagy tisztított és előírt harmatpontú hidrogén, vagy stabilizált háttérnyomású vákuum.) Az ipari gyakorlat a hőmérséklet jellemzésére rendszerint az $I(T)$ fűtő áram és az $I(T_{olv})$ átolvadási áram $F(T)$ hányadosát használja ($F(T) = I(T)/I(T_{olv})$). Az $I(T_{olv})$ átolvadási áramot vakpróbán abban a térben kell meghatározni, ahol az előírt hőkezeléseket végezzük. (Az $F(T)$ hőmérséklet-jellemző annyira elterjedt, hogy pl. a szobahőmérsékleti szakítószilárdságot még az összefoglaló cikkekben is a hőkezelési hőmérséklet helyett az $F(T)$ paraméter függvényében adják meg (Mullendore [GTE Products Co.], 1989).)

A fűtőáramot azért normáljuk az átolvadási áramra, mert az $F(T)$ függvény alapján a hőmérsékletet abból a Langmuir táblából olvashatjuk ki, amelyik figyelembe veszi a huzal hőtágulását.

Az $F(T)$ skála azon a feltevésen alapszik, hogy a huzal felületi durvasága és a felületen adszorbeált atomok mennyisége és minősége a mérés hőmérsékletén és az olvadás hőmérsékletén azonos, és a huzal sugara sem változik meg a hőkezelés során. Ezek a feltételezések az oxigénes szublimáció miatt nem teljesülhetnek akkor, amikor a volfrám és az oxigén-gáz kölcsönhatását vizsgáljuk különböző $P(O_2)$ háttérnyomású hőkezelések alatt. Mivel a huzal hőmérsékleti sugárzással leadott energiája markánsan függ a felület kémiaiájától, ennek hatását nem lehet a több hullámhosszon végzett pirometriás mérésekkel sem kiküszöbölni.

Átmenő áramú fűtést használ a 173 és 390 μm közötti átmérőjű huzalok minősítésénél kötelező kúszás-vizsgálat, a „hajtú-próba” is (Yamazaki [Toshiba Co.], 1989a,b). Tulajdonképpen meglepő, hogy a hajtú-vizsgálat csak azt írja elő, hogy a minta felülete fémes fényű legyen. A gyártónak ugyanis az is érdeke, hogy a minta felülete a spirál-izzításoknál előírt módon legyen tiszta, mert ha nem elegendő tiszta felület mellett vizsgálunk, akkor jó spirálok tételeit is selejtesnek minősíthetjük. Tudjuk ugyanis, hogy a huzalra felnőtt nanométeres vastagságú, mikron alatti W_2C és Al_2O_3 szigeteket a vizuális megtekintés nem veszi észre. A felület minőségének megítéléshez legalább a huzal nagyfeloldású pásztázó elektronmikroszkópos megfigyelése lenne szükséges pl. szekunder-emissziós üzemmódban. (Hasznosnak tartanám, ha belső szabályként elő volna írva, hogy a minta felületét a spirál-gyártásban szokásos módon két-lépéses hőkezeléssel kell megtisztítani.)

3.1.2. Direkt fűtésű hőkezelés vákuumban

A minőségbiztosításban az átmenő árammal történő izzítás két okból is elengedhetetlen.

1. Mivel a csőkályhás hőkezelés során a védőgáz és a volfrám hőmérséklete jó közelítéssel azonos, ezzel a hőkezelési móddal nem lehet megismerni azokat a viszonyokat, amelyek a lámpák üzemére és a lámpákban végrehajtott technológiai hőkezelések alapvető lépéseire jellemzőek (Ilyen hőkezelés a tóriumos volfrám-katódok aktiválása, és az izzólámpa spirálok nagyszemcsés szerkezetét beállító hőkezelés a lámpagyártásban). Ezeknél a hőkezeléseknél

ugyanis a volfrám és a bura hőmérséklete jellegzetesen 2000 K-nel tér el egymástól. Ez a hőmérséklet különbség olyan transzportreakciókat indít el, amelyeknek (vö. függelék F1) minőség-meghatározó szerepe van.

2. A direkt fűtésnek másik hasznos vonása az, hogy ebben a hőkezelési módban széles határok között lehet változtatni a felfűtés sebességét. Ez a lehetőség alapvető, mert a technológiai gyakorlatból régóta ismert, hogy az adalékos volfrám hőkezelésében markáns szerepe van a felfűtési sebességnek, bár ennek a hatásnak a vizsgálata csak újabban jelenik meg a nyílt irodalomban (vö. Tanaoue, Masaoka, Matsuda [Nippon Tungsten Co.], 1988; Denissen, Liebe, Van Rijswijk [Philips Lighting], 2005).

Az átmenő árammal történő szabatos hőkezelésnek azonban alapvető problémája a hőkezelési hőmérséklet mérése, mivel adott fűtőtéljesítményhez még nagyvákuumban is jelentősen eltérő izzási hőmérséklet tartozhat.

A probléma megoldására osztályomon az izzítási hőmérséklet szabatos mérésére olyan megoldást vezettem be, ahol a hőmérséklet mérést lényegében a huzal meleg-ellenállásának mérésére vezetjük vissza, azaz magát a mintát használjuk ellenállás-hőmérőnek.

Ez a módszer technikailag azt jelentette, hogy a mérendő huzalra a huzalvégektől alkalmas távolságra vékony volfrám huzalokat csomóztunk és azokat vagy ponthegeztéssel illesztettük, vagy pedig az első hőkezelésnél a huzalra szintereltük. Mérésünknel a huzal befogásai adták az áram bevezetőket, a potenciál-vezetékek pedig a vékony huzalok voltak. A potenciál-vezetékek között mért feszültségesés és az átfolyó áram hányadosa azért adta meg a huzal meleg-ellenállását a hőkezelés hőmérsékletének homogén szakaszán, mivel a befogók és a potenciál-vezeték távolságát a Langmuir táblázat alapján úgy választottuk meg, hogy a két potenciál-vezeték között a hőmérséklet állandó legyen.

A hőkezelés T hőmérsékletét a huzal homogén hőmérsékletű szakaszának $R_M(T)$ ellenállásából és ugyanezen szakasz 295 K-en mért „szobahőmérsékleti” $R_M(295K)$ ellenállásából a következő összefüggés alapján határoztuk meg.

$$\frac{R_M(T)}{R_M(295K)} \cong \frac{\rho_M(T)}{\rho_M(295K)} . \quad (3.1)$$

Ebben az összefüggésben azt használtuk ki, hogy a minta aktuális geometriai méretei mindaddig kiesnek az ellenállás-hányadosból, amíg a minta hőtágulása a mérési pontosságon belül független a minta mikroszerkezetétől. (Ennek egyetlen feltétele, hogy a második fázisok térfogathányada 0.5% alatt legyen.) Mintáink $\rho_M(T)$ és $\rho_M(295K)$ fajlagos ellenállásának (3.1)-ben szereplő hányadosa tehát igen jó közelítéssel az a fajlagos ellenállás hányados, amelyhez a Langmuir táblázat a „Langmuir-hőmérsékletet” rendeli, ha ρ_M -et a mért maradék-ellenállással korrigáljuk. (Langmuir a táblázatot azért konstruálta, hogy a (3.1) szerinti mérésnél ne kelljen a volfrám intrinszik hőtágulásával törődni.)

Ezt a hőmérséklet-mérési módszert Hermann Schultz (Max Planck Institut für Metallphysik, Stuttgart) diffúziós mérésekben használta. Itt természetesen a mért aktiválási energia függ a használt hőmérsékleti skálától is. Szerencsére megmutatható (Rasch és Schultz, 1978), hogy 1000 és 3000 K között a Langmuir-skála és az abszolút hőmérsékleti skála közti maximális eltérés nem több $\pm 1\%$ -nál. (Megjegyzem, hogy ennél pontosabban a többszínű fotometriás mérés sem közelíti meg az abszolút hőmérsékleti skálát.)

Mivel a huzal mérete a volfrám szublimációja és a felületi kémiai reakciók hatására is változik, az izzító áramot úgy szabályoztuk, hogy a hőkezelés alatt nem az áramot, hanem az U^3I szorzatot tartottuk állandónak, és így a minta átmérőjének a volfrám illásából eredő változása nem befolyásolta a minta hőmérsékletét. (Ez a szabályozás a Langmuir táblázat skálatörvényeinek közvetlen következménye.)

A következő problémát a hőkezelő atmoszféra beállítása jelentette. Az atmoszféra hatások vizsgálatához egy nagy szívássebességű Balzers vákuumpárolgató kamrát használtunk folyékony nitrogénes kifagyasztással. A vákuumkamra burájának hőmérsékletét vízhűtéssel stabilizáltuk. Eszközünk végvákuumának háttérnyomása 10^{-8} mbar volt, ha a burát előzőleg kifűtöttük. Mi ezt a háttérnyomást tudatosan azáltal rontottuk le, hogy túszeleppel levegőt engedtünk be a vákuumkamrába. A vákuumtér háttérnyomását 10^{-7} és 10^{-4} mbar között tudtuk stabil értékre beállítani. (Ez a háttérnyomás nominálisan 0.2 rész $P(O_2)$ és 0.8 rész $P(N_2)$ parciális nyomásnak felel meg. A $P(N_2)$ parciális nyomás olyan alacsony, hogy virtuálisan zérus a volfrám nitrogén-felvétele [4].)

A fent vázolt úton az effektív oxigén parciális nyomásnak egy viszonylag széles tartományban vizsgálhattuk a volfrám huzalok oxigén felvételét és oxigén leadását.

3.1.3. Hőkezelés kályhában

Természetesen az átmenő áramú hőkezelést csak 1400 K feletti hőmérsékleteknél használtunk, mert a homogén hőmérsékletű huzalszakasz eléréséhez szükséges ki nem értékelhető szakaszok hossza (az ún. levágási hossz) az izzítási hőmérséklet csökkenésével növekszik (A levágási hosszat a huzalátmérő és az elérendő homogén hőmérséklet függvényében ugyancsak a Langmuir táblázatok adják meg.)

Az 1400 K alatti vákuum-izzításokra Uray László olyan kisméretű kályhát épített, amelyet a Balzers vákuum-párológató kamrába lehetett elhelyezni.

A hidrogén gázban végzendő hőkezelésekhez 1873 K-ig működő hidrogén-öblítésű kályhánk volt.

3.1.4. Direkt fűtésű hőkezelés áramló hidrogénben

Kele András izzító keretet épített, amelyre négy alumíniumoxid lappal szigetelt sín volt helyezve. A négy sín közül kettőn volt a huzal két befogója, a másik kettőhöz pedig egy-egy potenciálvezeték volt kötve. Nemcsak az áramot lehetett a keretbe annak azonos végen be és kicsatolni, hanem a potenciálvezetéseket is ugyanerre az oldalra lehetett kivezetni. Ezen az úton egyetlen tömítő alaplapon lehetett az elektromos vezetékeztést megoldani. A hidrogén egy szélesebb kvarccsőön folyt át. Ebben elért az izzító keret. Ebben az esetben is a minta volt saját ellenállás-hőmérője.

3.2. Szerkezetvizsgálati módszerek

3.2.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia

Az AKS volfrám szubmikronos szemcseszerkezetének és buborék-populációjának eredményes vizsgálatára az adta meg a lehetőséget, hogy a Szerkezetkutató Főosztálynak nemzetközi élvonalba tartozó transzmissziós elektronmikroszkópos technikája volt, és a Főosztály kiemelkedő hozzáértésű munkatársai nem tekintették az elvégzendő vizsgálatokat rutin-munkának. Elmélyülten elemezték a felvételek kontrasztviszonyait, és a lokális elektron-diffrakcióval tárták fel a szomszédos diszlokáció-szegény tartományok közti orientáció-eltérést. Munkatársaim a vizsgálatra érdekes mintákat készítettek, nekem a közös munkából az a feladat jutott, hogy

kiválasszam a vizsgálatra érdekes mintákat. Az anyagtudományi érdekességű cikkeket közösen írtuk.

Az alkalmazott TEM módszerek hatékonyságát két ipari megbízás is bizonyítja.

1. Először egy 1991-re szóló közös megbízást kaptunk a GENERAL ELECTRIC Co R&D Centertől a 63 μm -es huzalokból készült újrakristályosított AKSW spirálok mikroszerkezeti heterogenitásának jellemzésére. A munka a Barna Árpád által kidolgozott és nemzetközileg új mintavékonyítási módszerre épült. A Szerkezetkutatási Főosztály munkatársainak felvételei alapján a jelentést Barna Árpáddal közösen írtunk meg. Az én munkám az eredmények anyagtudományi interpretációja volt.
2. Hosszabb közös munkát jelentett a Philips Lighting B.V.-nek a szinterelt AKS rudak és a belőlük készült huzalok és spirálok minősítésére adott megbízása.
 - a. Az első feladat az volt, hogy a szinterelt rudak szerkezeti heterogenitásain keresztül ismerkedjünk meg a direkt szinterelés hőmérsékleti gradienseinek a mikroszerkezetre kifejtett hatásával. (A kémiai heterogenitást Auger elektron spektroszkópiával Menyhárd Miklós osztálya vizsgálta.)
 - b. A második feladatot annak tisztázása jelentette, hogy a spirálok üregesedésének morfológiája miért függ a spirál készítésére használt huzal márkájától (I. F2). A HG spirálok üregesedése hagyományos: a szemcsehatárok meredek görbületeinél (azaz a szemcseszerkezet erősen önzáró tartományain) a szokásos, mikronos méretű kúszási üregeket találjuk. Ezzel szemben a V minőségű huzalokból készült spirálok egyes keresztmetszeteiben a spiráltengelyre merőleges határok és a huzalpalást érintkezési pontján enyhe szemcsehatár árkot találunk, míg egészen ritkán az ugyanilyen típusú határ annyira befűződött, hogy a spirál befűződött keresztmetszete a tartós égetés során az eredeti keresztmetszet kis töredéke lett. A két folyamat között kémiai különbség nem volt AES-sel kimutatható. A hatás valószínűleg abból ered, hogy a belső feszültség a szemcsehatár hullámosságától függ (I. F2 függelék).

A Philips témának 1995 és 1997 között én voltam a témavezetője, 1997 és 2001 között ezt a feladatot Menyhárd Miklós vette át. A rövid jelentéseket az egyes mérések felelősei írták. Az én munkám a mérési eredmények összefoglaló elemzése volt. Az

elemzéseknél felhasznált termokémiai adatbankról és az elemzés eredményeiről 2001-ben összefoglaló zárójelentést írtam. Ennek megállapításairól Eindhovenben 3 napos megbeszélést tartottak. Erre vendégként Bartha Lászlót és engemet is meghívtak, sőt a megnyitó előadás megtartására is felkértek. Sajnos még a zárójelentés egyes részeinek a publikálására sem kaptam engedélyt.

Többszörösen idézett anyagtudományi eredmény született Barna Árpádnak egy kísérlet-technikai eredményéből. Barna Árpád alapvetően új minta-vékonyítási eljárása tette lehetővé, hogy jó minőségű, és a huzal tengelyére merőleges vékonyrétegekben is fel tudjuk tárni az erősen alakított (ϵ (von Mises) >6) és hőkezeléssel lágyított 178 μm AKS huzalok mikroszerkezetét. A munka eredményeiről cikket írtunk (Barna, Gaal, Geszti-Herckner, Radnóczy, Uray B1978), és ezeket az eredményeket a 4. fejezetben is felhasználtam.

Az AKSW huzalok keresztirányú metszeteinek elkészítésénél komoly nehézségekkel kellett megküzdeni. Ezt az is érzékelteti, hogy erősen alakított AKSW huzalok mikroszerkezetének keresztirányú vizsgálatáról eddig csak egy másik cikkre (Meieran és Thomas, 1965) láttam hivatkozást. Meieran és Thomas vizsgálatai 700 μm -es átmérőjű huzalokon történtek, a szemcsehatárok dezorientációs viszonyait nem mérték. Alapvető megállapításuk az volt, hogy a szemcséknek a huzal tengelyére merőleges metszete kristálytanilag nem izotróp, mert a keresztmetszet rövid átlója a huzal $\langle 110 \rangle$ tengelyéhez képest $\langle 1-10 \rangle$ irányba mutat, míg a keresztmetszet hosszabb átlója erre az irányra közel merőleges. Ezt a megállapítást a Hosford textura bemutatásakor a 4. fejezetben elemezzük.

3.2.2. Auger elektron spektroszkópia

Az Auger elektronspektroszkópia nélkülözhetetlen volt a Philips szinterrudak minősítésében. Menyhárd Miklós ebben az esetben egy olyan felismerését használta fel, amelyet ma már az AKS volfrám minden AES vizsgálata követ. A szemcsehatárok vizsgálatnál azért nem lehet az Auger kamrában szobahőmérsékleti törést alkalmazni, mert szobahőmérsékleten a kálium buborékok káliuma végigfut a szabad felületen, és elfed minden egyéb szegregált elemet. Ha a huzalt a szemcsehatárok mentén az AES kamrában a folyékony nitrogén hőmérsékletén törjük, akkor már nem fut szét a kálium a töreten és a szegregált komponensek AES spektrumát mérhetjük (Menyhárd, 1981).

3.2.3. Pásztázó elektronmikroszkópia

Az AKS volfrám minőségbiztosításának talán az egyik leggyakrabban használt eszköze a pásztázó elektronmikroszkóp. Ugyanis a fraktográfiás vizsgálatok adják az egyik legszemléletesebb felvilágosítást a törésről, a kúszási kavitációról, valamint a nagykristályos szemcseszerkezetnek a spirálok huzaljainak palástján felismerhető sajátságairól. A pásztázó elektronmikroszkópos fraktográfokon a felületek térbeli viszonyát a pásztázó elektronmikroszkóp többféle detektorából származó jel összehangolásával lehet beállítani.

Az AKS volfrámról készült fraktográfiás SEM felvételek közül a folyékony nitrogénben készült töretek adják a legjobb felvilágosítást. Ezeken ugyanis egyaránt vannak szemcséken áthaladó hasadások és szemcsehatár-töretek. Lényeges előny az is, hogy az ilyen felvételeknél másodrangú a szemcsehatár dezorientációs szöge, mert egyértelmű, hogy ridegtörésre hajlamos szemcsehatárt tártunk fel.

A **nagyfeloldású pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat** (LEO 1540 XB-Gemini FEG) az utóbbi években alapvető szerepet kapott a különböző AKSW termékek és minták minősítésében is, mert annak felvételein még a 20 nm-es zárványokat (kálium buborékokat) is fel lehet ismerni.

A fraktográfok alapvető szerepet játszanak a töretfelület háromdimenziós jellemzőinek két dimenzióban történő valósághű érzékeltetésében. Ebben a munkában markáns szerepet játszott az a kitartás, amellyel Tóth Atilla megtalálta a legjobb felvételi szöget és a különböző detektálási módok optimális szintézisét (vö. F2).

3.3. Mechanikai jellemzők vizsgálata

3.3.1. Szakítóvizsgálat

A **szakítóvizsgálatokat** Instron szakítógépen végeztük és a szokásos kiértékelési eljárásokat alkalmaztuk. Az osztályomon készült próbatestek szakítóvizsgálatát Lipták László végezte. Ezek a mérések elsősorban azt a célt szolgálták, hogy az 1%-os képlékeny alakváltozáshoz tartozó folyáshatár és a fajlagos elektromos többlet-ellenállás közötti közel lineáris összefüggést az egyenletes szemcsedurvulás tartományában meghatározzuk (Lipták, 1979; Szőkefalvi-Nagy, Radnóci, Lipták, Major, Gaal, B1981; Szőkefalvi-Nagy, Radnóci, Gaal, B1987). (Az egyenletes szemcsedurvulás

a 173 és 390 μm -es AKSW huzaloknál 15 perc és 1 óra közötti hőkezelési időkre 1200 K és 2000 K között valósul meg.)

3.3.2. A szabadvégű torziós alakváltozás vizsgálata

3.3.2.1. Előzmények

Az AKS huzalok minősítésére 1962 és 1964 között Neugebauer Jenő a TUNGSRAM Rt. volfrám-laboratóriumának akkori vezetője vezette be a torziós vizsgálatot a 173 μm -es huzalok minőségének rendszeres ellenőrzésére. A vizsgálatokhoz Amsler gyártmányú, szabadvégű csavaró gépet használt. Ez a berendezés csak szobahőmérsékleti vizsgálatra alkalmas, és a csavarási szög függvényében méri az állandó sebességű csavaráshoz szükséges forgató nyomatékot, valamint a huzal torziós alakítását kísérő hosszváltozást.

A torziós minősítés bevezetését két tapasztalat indokolta.

- A szobahőmérsékleti torziós folyáshatár jól jelzi azt a hőmérséklet-intervallumot, amelyben a lágyított huzal mikronos léptékű elnyúlt rostszerkezetből anomális szemcsedurvulással megy át az (un. „szekunder-rekristallizált”) nagykristályos szemcseszerkezetbe.
- A torziós alakítási diagramon mért torziós modulus és az anelasztikus és inelasztikus járulékokat nem tartalmazó valódi rugalmas torziós modulus eltérése jól indikálja a huzal hajlamát a szemcsehatárok menti felrepedésre.

Neugebauer Jenő vizsgálatainak két figyelemre méltó megállapítása volt:

- A hidegen alakított 173 μm -es volfrám huzalok a csavarás során zsugorodtak, míg 1273 K feletti hőkezelés után az azonos tekercsből vett minták nyúltak.
- A huzalok folyásgörbéjén alsó-felső folyáshatár bontakozott ki a mikroképlékeny tartományban ($\Gamma(\text{von Mises}) \approx 2 \cdot 10^{-3}$).

Neugebauer eredményeivel kapcsolatban megvizsgáltam a hidegen alakított molibdén huzalok torziós viselkedését is, mert a 173 μm -es méretben az erősen alakított volfrám és a molibdén huzalok textúrája és mikroszerkezete nagyon hasonló. Figyelemre méltó volt, hogy a torziós vizsgálat során a molibdén huzalok nyúltak, és a folyásgörbén nem volt alsó-felső folyáshatár. (A különbség várhatóan abból ered, hogy a csavar-diszlokációk szobahőmérsékleten molibdénben mozgékonyabbak, mint volfrámban.)

Ennek megfelelően érdemesnek tűnt alaposabban is megvizsgálni azokat a folyamatokat, amelyek a Neugebauer Jenő által alkalmazott 1400 K feletti hőkezelésre jellemzőek (Szőkefalvi-Nagy, Radnóci, Gaal, B1987).

3.3.2.2. A csavarási alakváltozás eloszlása a csavart huzal hossza mentén

Neugebauer Jenő kísérletei azért keltették fel az érdeklődésemet, mert azt tapasztalta, hogy a spirálok „feszültségtelenítésére” szolgáló szokásos izzítás paraméterei abba a hőkezelési paraméter tartományba estek, ahol a huzal a szobahőmérsékleti csavarás során zsugorodásból nyúlásba váltott át. Ezért szabadvégű csavarásra alkalmas eszközt terveztem, és azt a műhellyel megépítettem.

Az 1600 K-en 30 percig hőkezelt huzalok húzási barázdáit sztereo-mikroszkópban megnézve azt tapasztaltam, hogy a huzal csavarása közben a torziós alakváltozás diffúz Lüders-sávokba koncentrálódik, és a Lüders-sávokban spirálalakú repedések vannak. A torziós vizsgálat tehát tulajdonképpen egy olyan „repedékenységi” vizsgálat, amelyet potenciálisan a huzalmárkák eltérő repedési hajlamának felismerésére lehet majd alkalmazni. Ezen felbuzdulva a torziós huzalminősítés kísérleti vizsgálatát Ph.D. témaként Szőkefalvi-Nagy Ágnesre bízam. Ő a repedéseket metallográfiás csiszolatokon is bemutatta, a volfrám Lüders-sávok alakváltozásáról ennek kapcsán cikket is írt (Szőkefalvi-Nagy, 1982).

A csavarással járó rövidülésnek és a csavarással járó nyúlásra történő váltása várhatóan a belső feszültség 800 és 1200 K között lezajló relaxációjának az eredménye, ezért találtam indokoltnak, hogy ezt a hőkezelési lépcsőt mélyebben is megvizsgáljuk (Szőkefalvi-Nagy, Radnóci G, Gaal, B1987).

Mivel a csavarási vizsgálatot gyakran használják a huzalok alakíthatóságának vizsgálatára, érdemesnek találtam a 173 és 390 μm közti huzalok alakíthatóságát abban a tartományban is megvizsgálni, ahol a csavar-diszlokációk alacsony mozgékonyasága már nem lehet oka a szemcsehatár-dekohézióknak. Kérésemre Kele András olyan **szabadvégű csavaró gépet tervezett, amelyben a huzal-mintát nagyvákuumban lehetett átmenő árammal izzítani, és így nagyvákuumban tudtuk a huzalt emelt hőmérsékleten alakítani.** (Ennél a vizsgálatnál előnynek tartottam azt is, hogy a torziós vizsgálat elkerüli azokat az igen összetett hatásokat, amelyek a kenőréteg sajátságaiból adódnak a dróthúzás során.)

Kele András berendezésén Szőkefalvi-Nagy Ágnes kiterjedten vizsgálta a meleg torziós alakítás hosszmenti homogenitását, valamint a csavarás hatását a huzal hőkezelése során lezajló folyamatokra. Ezek a vizsgálatok alkalmat adtak arra, hogy az emelt hőmérsékleteken is mérjük a szemcsehatár-repedések megjelenéséhez szükséges torziós alakítást (Szőkefalvi-Nagy és mtsai, B1980; B1981a; B1981b). A szóban forgó vizsgálatokban a mikroszerkezeti változásokat Radnóczy György követte TEM vizsgálatokkal. Ezek a vizsgálatok megmutatták, hogy a szemcsehatárokat övező mélyen fekete kontraszt egy olyan sűrű diszlokáció-hálózattól ered, amelyik elfedi a kálium buborékok kontrasztját (Szőkefalvi-Nagy, Radnóczy, Gaal, B1987).

A HA, HV, Vm és V minőségű, 173 és 390 μm közti huzaloknak a GE TUNGSRAM-ban megindult gyártása megnövelte az érdeklődést a torziós Lüders-sávokban megjelenő repedések iránt, és az MFKI kölcsönbe kapta az ottani Amsler csavarógépet.

Az új huzalmárkák vezettek arra a felismerésre (Uray, 1989; Uray és Gaal, A1994; Uray, 2001), hogy megfelelő hőkezelés után ezeken az új márkájú huzalokon nem képződnek se Lüders-sávok, se hosszú, spirálalakú szemcsehatár-repedések, ha $\Gamma < 1$.

Ekkor mutatkozott meg az is, hogy érdemes a huzalt két lépésben hőkezelti. Először $5 \cdot 10^{-5}$ mbar háttérnyomású vákuumban pl. 1700 K-en elbontjuk azokat a huzal felületére tapadt W_2C szigeteket, amelyek a felület kémiai tisztítása után visszamaradtak (vö. Gaal és Uray, A2002). Ezután a második lépcsőben a minta „rostszerkezetének” (vö. 2. fejezet) minimális durvulása mellett a belső feszültségek csökkentése céljából 1900 K-en 15 percig nagyvákuumban hőkezelünk. Ezt a hőkezelést a továbbiakban kettős hőkezelésnek nevezzük. (Hasonló célú hőkezelést a technológiai gyakorlat is rendszeresen alkalmaz.)

Uray László gondos mérései (Uray 1997; 2001) azt is megmutatták, hogy kettős hőkezelés után számos HA, HV, Vm és V minőségű huzalon a Lüders-sávok hiánya nem jelenti azt, hogy a húzási barázdák ideálisan azonos menetemelkedésű spirálok lennének. A húzási barázdák érintővektorának a huzal hossza menti ingadozása azt engedte gyanítani, hogy ebben a tartományban a képlékeny alakváltozás a huzal hossza mentén ingadozik. Ezek az eredmények indítottak arra, hogy a repedések nukleációját torziós vizsgálatokkal próbáljam meg követni. (vö. 4. fejezet).

3.3.2.3. A ciklikus csavarás vizsgálata

A fárasztó vizsgálatok bevezetésére az adta meg a lökést, hogy a halogén autólámpák spiráljának a szobahőmérsékleti rázással szemben is stabilnak kell lennie. Ezért Kele Andrászt arra kértem, hogy tervezzen fárasztás céljára szabadvégű csavaró berendezést.

Ezzel a berendezéssel Szőkefalvi-Nagy Ágnes HGK típusú 173 μm átmérőjű huzalokon a törésig elviselt ciklus-számot az alkalmazott ciklikus plasztikus csavarás amplitudójának függvényében mérte meg. Azt tapasztalta, hogy a huzalon már a szakadási szakasz előtt is bonyolult repedéshálózat alakul ki. (Ezekre az eredményekre a megfelelő ábrákkal a 4. fejezet fog hivatkozni.) Ki kell még emelni, hogy a jelentős repedéshálózat ellenére is lényeges volt a diszlokációs mozgás a ciklikus alakítás alatt. Ugyanis Szőkefalvi-Nagy Ágnes (1984) a fajlagos többletellenállás mérésével és alkalmas hőkezeléssel kb. akkora vakancia-koncentrációt mért a ciklikusan alakított volfrám huzalokban, mint amekkora vakancia-koncentrációt hasonló plasztikus amplitúdók mellett a duktil réz huzalokon találtak (Polák, 1969; 1970).

Itt jegyzem meg, hogy Szőkefalvi-Nagy Ágnes a felsorolt eredményekből értekezést írt és 1984-ben egyetemi doktori fokozatot szerzett.

3.3.3. Nagy-pontosságú kúszás vizsgálat

A hagyományos kúszásmérés hosszfelbontása nem volt elégséges ahhoz, hogy az AKSW huzalokon velük mérni lehessen a diffúziós kúszásnak azokat a sajátságait, amelyek az 1 $\mu\text{m}/\text{m}$ -es alakváltozási skálán jelentkeznek. Mivel a buborékok termikus dilatációja és a diffúziós áramok által keltett belső feszültségekhez tartozó relatív hosszváltozások várhatóan erre a hosszváltozás skálára esnek, szükségesnek tartottam egy 1 $\mu\text{m}/\text{m}$ felbontású kúszás-vizsgáló berendezés építését az MFKI-ban. Mivel Major János kitűnő tapasztalatokat szerzett a nagy felbontású kapacitív dilatométerek építésében, azért örömmel vettem, hogy osztályom tagja lett. Megkértem, hogy Harmat Péter közreműködésével építsen nagy hosszfelbontású dilatométert kúszás-vizsgálatok céljára.

A dilatométerben a huzalt stabilizált átmenő áram fűtötte, és a hőkezelő atmoszféra oxigén parciális nyomása is stabilizált volt. A huzal homogén hőmérsékletű szakaszának két végén potenciál vezeték volt ponthegeztve a mintára és a homogén szakasz hőmérsékletét az $R_M(T)/R_M(295\text{ K})$ hányados adta meg. A minta hosszváltozását

mindig gondosan beállított szobahőmérséklet körüli értéken kellett mérni. A lehűtés és felfűtés okozta perturbáció nem volt markáns, ha a mérési pontokat nem túl sűrűn vették fel a kúszás-diagramokon.

1979-re megépült egy digitális adatgyűjtéssel felszerelt vákuum dilatométer, és erről cikk is született (Harmat és Major, 1979). A dilatométer teljesítő képességére Schob (1989) az AKS volfrám minőségbiztosításról írt összefoglaló cikkében is felhívta a figyelmet. Ezzel a dilatométerrel többféle minősítési paramétert is meg lehetett határozni. (i) Primer kúszásuk mértéke alapján különbséget lehetett tenni a különböző márkájú 173, ill. 390 μm -es AKSW huzalok között. (ii) Meg lehetett mérni a stacionárius kúszási sebességet is 30 MPa és 70 MPa között. Ebben a terhelés-intervallumban a stacionárius kúszássebesség a terhelő feszültség 1.4 hatványa szerint változott (Harmat, 1989), azaz a folyamatot a Nabarro-Herring-Coble kúszás és a szemcsehatár-csúszás összjátéka vezényelhette (Pink, Gaal, A1989).

Harmat Péter kúszás-vizsgálataival kandidátusi fokozatot szerzett (1989).

3.4. Az elektromos fajlagos többletellenállás mérése

A rácshibáktól mentes, ultra-tiszta, fémes elem egykristályának fajlagos elektromos ellenállása csak a hőmérséklettől függ, ezért ötvözeinek fajlagos többletellenállását ehhez a standardhoz viszonyítjuk. A volfrám fajlagos többletellenállását a következő egyenlet definiálja.

$$\Delta\rho(T, c_i, n_D, S_V) = \rho(T, c_i, n_D, S_V) - \rho_W(T)$$

ahol ρ a minta fajlagos ellenállása, ρ_W a volfrám-standard fajlagos ellenállása, c_i az i -edik oldott atom koncentrációja, n_D a globálisan izotrópnak tekintett diszlokáció-hálózat egységnyi térfogatában lévő diszlokációk összhossza és S_V az ugyancsak izotrópnak tekintett szemcseszerkezet egységnyi térfogatra eső felülete. Ha a zárványok mérete sokkal nagyobb, mint a vezetési elektronok szabadúthossza, akkor a zárványoknak nincs hatása a próbatest két hőmérsékleten mért ellenállásának hányadosára (vö. Gaal, Neugebauer J.M., Uray, 1974). Az is megmutatható, hogy az ultrafinom zárványok sem befolyásolják észrevehetően a 77 K és 300 K között mért ellenállások hányadosát (Uray és Vicsek, 1978), ha a zárványok térfogathányada nem haladja meg a 0.5%-ot.

Ha az átmenő árammal izzított volfrám huzalokat vákuumban, vagy védőgázban a szokásos sebességgel hűtjük le, akkor a volfrámban oldott H, C, O és N több száz volfrám atomot tartalmazó fűrtként válik ki. A szokásos oxigén és szén koncentrációk mellett (x_o és $x_c < 300 \mu\text{g/g}$) a fűrtök fajlagos többletellenállás-járuléka elhanyagolható. Ennek az alapvető oka az, hogy a magasolvadáspontú fémek (W, Mo, Ta, Nb) térfogati intersticiális oldékonysága 1500 K alatt igen alacsony, ezért fém folyadékba, vagy He folyadékba történő hirtelen hűtés tudja csak a fűrtök képződését megakadályozni.

A $\Delta\rho$ fajlagos többletellenállás meghatározására a minta két hőmérsékleten mért ellenállásának hányadosát szokás használni. Fontos körülmény, hogy a két hőmérséklet közötti hőtágulás a mérési pontosságon belül nem befolyásolja a mért ellenálláshányadost, mert a volfrám hőtágulási együtthatója szobahőmérséklet alatt kisebb, mint $10^{-6}/\text{K}$ (azaz $R(T_1)/R(T_2) = \rho(T_1)/\rho(T_2)$).

A két hőmérsékleten mért ellenállás-hányadosokból a következő empirikus jellemző számítható ki.

$$\delta(T, 295\text{K}) = \frac{\Delta\rho(295\text{K}, T)}{\rho_w(295\text{K})} = \frac{r_M(T)/r_M(295\text{K}) - r_w(T)/r_w(295\text{K})}{1 - r_M(T)/r_M(295\text{K})} \quad (3.2)$$

(3.2)-ben az M és a W index a mintára, illetve a volfrám-standardra utal. Ha $\Delta\rho$ fajlagos többletellenállás egy hőmérséklet intervallumban független a hőmérséklettől, akkor a δ empirikus jellemző $\Delta\rho$ hőmérséklet-független értékét méri. (A 300 és 77 K-en mért ellenállásokra ez a feltétel sokszor teljesül, az AKS volfrámra jellemző kivételeket illetően Uray László cikkére utalok (Uray, 2002a,b). Ezekben az esetekben a He kriosztát fűthető betétjében lehet azt a hőmérséklet intervallumot megkeresni, ahol a fajlagos többletellenállás közelítőleg hőmérséklet független.)

Az általunk használt volfrám-standard egy olyan 3000 K-en hőkezelt $173 \mu\text{m}$ vastag AKS huzal volt, amelynek $R_w(4.2 \text{ K})/R_w(295 \text{ K})$ hányadosa $1.9 \cdot 10^{-3}$ volt. Ez a hányados közel egyenlő a zónaolvasztott volfrám-egykristályok $R_w(4.2 \text{ K})/R_w(295 \text{ K})$ hányadosának felső határával. Ezen standard esetén tehát a volfrám $\rho_w(295 \text{ K})$ fajlagos ellenállására a zónaolvasztott volfrám $\rho(295 \text{ K}) = 5.33 \mu\Omega\text{cm}$ -es értékét vehetjük irányadónak. Ennek megfelelően hőmérséklet-független δ esetén $\Delta\rho$ értékét a szokásos $\mu\Omega\text{cm}$ -es skálán is meg tudjuk adni.

Mivel a nagykristályos szerkezetű AKS volfrámban a diszlokációk és a szemcsehatárok ellenállás-járuléka elhanyagolható (vö. Uray 2002a,b), a huzal fajlagos többletellenállása lényegesen csökken, ha az Al és a Si oxidként válik ki a volfrám mátrixból. Ha huzalunk Fe, Ni, Co tartalma jelentős, akkor ennek a szennyező csoportnak az illásáról termofeszültség mérésével kaphatunk további felvilágosítást. (Uray, 2002a,b).

Ha belső redukciós és belső oxidációs ciklusokat váltunk egymással AKS volfrámban, akkor a fajlagos többletellenállás növekedése, ill. csökkenése az oldott alumínium és szilícium koncentrációjának növekedését, ill. csökkenését jelzi, ami alumínium és szilícium tartalmú oxid elbomlásából, ill. kiválásából ered (vö. 5.3. alfejezet). Ez más szóval azt jelenti, hogy az ellenállásmérés a két folyamat alatt az oxigén-leadás és oxigén-felvétel „titrálásra emlékeztető” meghatározásának tekinthető. (Ha kételyeink vannak a Fe, Ni, Co hatását illetően, akkor ezeket a termofeszültség mérésével tisztázhatjuk.) A vázolt „titrálásra emlékeztető módszer” egyezésben volt a több méteres huzalokon végzett neutronaktivációs oxigén analízis eredményeivel.

A titrálós módszer előnye egyszerűsége és rövid huzalszakaszokra való alkalmazhatósága. Lipták László ezzel a módszerrel (redukáló és oxidáló hőkezelést alkalmazva) többféle 200 m hosszú volfrám huzal homogenitását jellemezte a huzal méteres szakaszaiból kivágott 15-15 cm-es szakaszokat vizsgálva.

A fajlagos többletellenállás mérését felhasználtam a szinterelt rudak egyes szemcséi közti ultravékony oxidrétegek által okozott átmeneti ellenállás mérésére is (Gaal, Tóth A.L., Uray, 2011).

Befejezésül érdemes megjegyezni, hogy a fajlagos többletellenállás mérésénél a következőket kell betartani. A mintán átfolyó áramot stabilizált egyenáramú forrásból kell venni, a méréseket polaritás-váltással kell végezni és ezek átlagértéke a végeredmény. (Az átlagolás a termofeszültség és a kontaktpotenciál hatását ejti ki). Az áram értékét normal-ellenálláson eső feszültség alapján kell meghatározni. A normál-ellenálláson, a mintán és az etalonon eső feszültséget potenciál vezetékes módszerrel digitális nanovoltmérővel kell mérni. (Mi Keithlye nanovoltmérőt használtunk.) A mérést metilalkoholban, ill. folyékony nitrogénben célszerű végezni, és olyan alacsony áramot kell használni, hogy a mintán átfolyó áram a mintát ne fűtse olyan mértékben, hogy az a fajlagos ellenállást a fajlagos többletellenállás léptékén befolyásolja.

4. Torziós repedés nukleáció szobahőmérsékleten

4.1. Bevezetés

A volfrám-alapú ötvözetek alkalmazását erősen korlátozza, hogy szemcsehatáraik egyes szakaszai már csekély szobahőmérsékleti képlékeny alakváltozás után is elvesztik kohéziós kötésüket. Ennek ellenére kevés közlemény szól a repedések nukleációjának megfigyeléséről. Ismereteim szerint az AKS-volfrám szemcsehatár-repedéseinek nukleációját leíró első két közleménynek én voltam az első szerzője (Gaal és mtsai, A2006b; Gaal és Bartha, A2008). Úgy tudom, hogy eddig más volfrám-alapú ötvözeteken sem vizsgálták még meg a csavarás során fellépő repedések nukleációját.

Vizsgálataim hazai hátterét a 3. fejezet mutatta be. Ki kell emelnem, hogy Uray László vette észre (1997, 2001), hogy a szabadvégű torziós alakítás a V minőségű AKSW huzalokon nem vezet Lüders-sávok képződésre, ill. más makroszkópos kiterjedésű repedések megjelenésére. Megfigyelhető azonban, hogy elég erős torziós alakváltozás után a V minőségű huzal hossza mentén a lokális torziós alakváltozás már enyhén ingadozik. A 4. fejezet azt mutatja be, hogy a deformáció ingadozásának a hátterében repedések nukleációja áll (Gaal és mtsai, A2006b; Gaal és Bartha, A2008).

Torziós alakítás esetén a repedés csirák első megjelenését a huzal palástján várjuk, mivel ott a legmagasabb a lokális deformáció. Természetesen ez a körülmény a torziós repedés csirák megjelenésének direkt megfigyelését is megkönnyíti.

Ma már jelentős erőt szentelnek arra, hogy a hajlítós fárasztás alatt is detektálják a repedések nukleációját. A hengerelt lemezek ilyen vizsgálatára a Plansee AG fejlesztett ki olyan berendezést, amelyik a repedések nukleációja által keltett hanghullámokat detektálja (Traxler, Arnold, Resch, Knabl, Leichtfried, 2001).

Az AKSW huzalok hajlítása során képződő repedés csirákat az MFA-ban is vizsgáltuk (Gaal, Tóth A.L., Bartha, A2005a). A repedés csirák elhelyezkedése a húzófeszültséges oldalon hasonló volt ahhoz, mint ami a torziós alakításban megjelent.

4.2. Háttérismeretek

4.2.1. Bevezetés

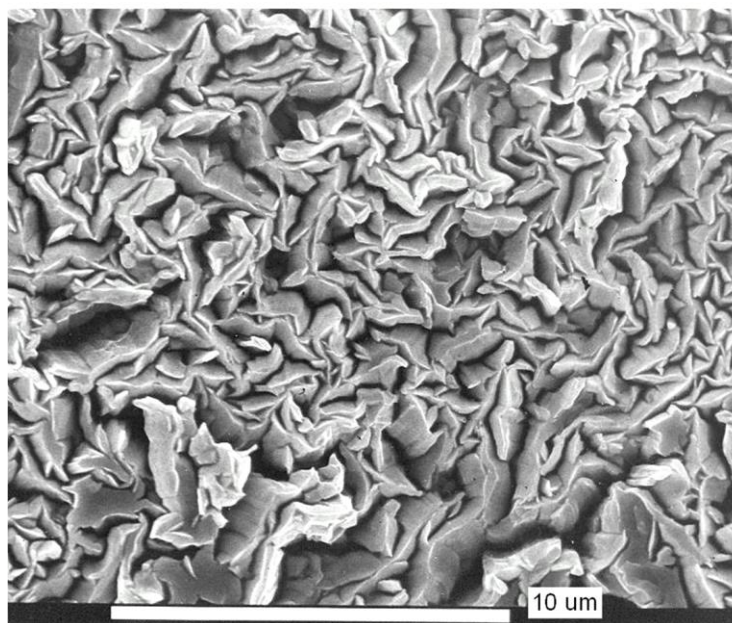
Eredményeim ismertetése előtt érdemes egy általánosabb keretben is áttekinteni a szemcsehatár-repedések nukleációjának kérdését. Tudjuk, hogy napjainkban ezen a területen igen intenzív kutatás folyik, mivel a repedékenységi különösen akkor válik igen éles kérdéssé, amikor a jövő fúziós nukleáris reaktorai számára akarunk volfrám-

ill. molibdén-alapú ötvözeteket kifejleszteni, vagy a jelenlegi Fe-alapú reaktorteknikai szerkezeti anyagok minőségét kívánjuk javítani (vö. Simonovski és Cizelj, 2011).

Szerencsére a problémakör alapkutatásának eddigi eredményei jó betekintést adnak a volfrám és volfrám-alapú híg ötvözetek szemcsehatár-repedékenységeinek mikroszerkezeti hátterébe. Természetesen ebben az esetben is két eltérő természetű alapvető kérdésre keresünk mennyiségi választ.

- (i) Hagyományos szívóssági próbákkal jellemezzük a bemetszés és a már meglévő hasadások és szemcsehatár-repedések terjedésének feltételeit.
- (ii) Fel kívánjuk tárni a repedések nukleációját irányító paramétereket és folyamatokat.

4.2.2. Repedések megjelenése szakítóvizsgálatban



4.1. ábra. A szakítóvizsgálat befűződéses töretének homlokfelületén azt látjuk, hogy amikor a szemcsehatárok felrepedése lamelláris tartományokká szakítja fel a mintát, akkor ezek a lamellák a további alakítás során késéllé vékonyodva szakadnak, azaz úgy viselkednek, mint a tiszta volfrám-egykristályok. Vegyük észre, hogy a késélek irányának eloszlása véletlenszerű.

Jól ismert, hogy az egykristályos és a polikristályos, ultratiszta volfrám szoba-hőmérsékleti szakítópróbájában a befűződés lefolyása eltérő. Amikor az $\langle 110 \rangle$ orientációjú, ultratiszta egykristály-hasáb eléri az egytengelyű húzás befűződési instabilitásának határát, akkor a próbatest elkezd befűződni, és végül késéllé vékonyodva szakad el. Ezzel szemben a polikristályos, $\langle 110 \rangle$ textúrájú, ultratiszta volfrám huzalok a szakító-próba során már a befűződési instabilitás határa körül (azaz

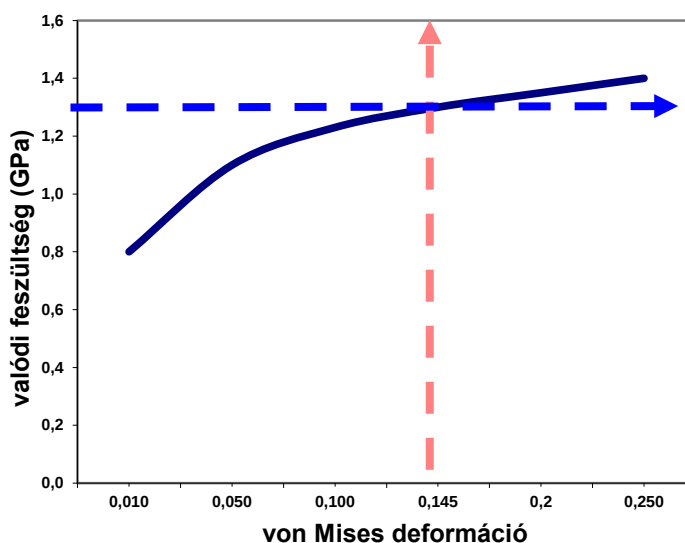
3%-os vagy az alatti képlékeny alakváltozás után) egyes szemcsehatár-szakaszokon felrepednek, és ez a folyamat addig halad előre, amíg minden egyes kristallit késéllé vékonyodva el nem szakad (4.1 ábra). (Ez utóbbi folyamat akár a fél-rideg viselkedés iskolapéldája is lehetne.) A 4.1 ábra akár azt is sugallhatná, hogy a felrepedés a volfrám kristallitokat összekötő szemcsehatárok alacsony kohéziós energiájával magyarázható, hiszen a szabadfelületű kristallit-lamellák az egykristályokra jellemző befűződést mutatják.

4.2.3. Repedések megjelenése egytengelyű nyomóvizsgálatban

Dümmer és mtsai (1998) mintáikat kereskedelmi forgalomban kapható (Sylvania GTE Products Co.), technikai tisztaságú ($O < 10\mu\text{g/g}$, $C = 29\mu\text{g/g}$), porkohászati úton gyártott és utóalakítással tömörített volfrám-rudakból alakították ki. Az $1750\text{ }^\circ\text{C}$ -on újrakristályosított rudak átlagos szemcseátlója (mean linear intercept) a három főirányban 45.8, 43.1 és $60.4\mu\text{m}$ volt. (A 2000 és $2200\text{ }^\circ\text{C}$ -on végzett hőkezelés közel ekvixiális szemcseszerkezetre vezetett.)

A háromfajta minta folyásgörbéje hasonló volt. A jellemző vonásokat a 4.2. ábra mutatja. Az ábra függőleges szaggatott vonala azt hangsúlyozza, hogy a folyásgörbe folytonosan halad át azon a kritikus alakításon, amelyen áthaladva a metallográfia már feltárja az első (véletlen orientációjú) szemcsehatár-repedéseket. Az első repedések (a sík csiszolaton) két szomszédos hármasonalnak megfelelő két hármaspont közötti szemcsehatár-szakaszon jelentek meg. A repedés nukleáció $e_z = 0.145$ értékű, kritikus von Mises deformációnál indult meg. (Ez az alakváltozás, a szokásosabb léptéken, durván 15%-os alakváltozást jelent.) Ennél a kritikus deformációnál az aktuális keresztmetszetre vonatkoztatott nyomófeszültség durván 1.3 GPa volt. (A próbatest nominális folyáshatára, $\sigma_{0,01}$, 0.8 GPa volt!)

Az egytengelyű nyomás folyásgörbéi azt mutatták (4.2 ábra), hogy a szemcsehatár-repedések megjelenését a parabolikus folyásgörbén nem jelzi semmiféle jelzésértékű változást: a repedéseket kizárólag a szemcseszerkezet közvetlen vizsgálatával lehet kimutatni. Csak ilyen úton lehet tehát meghatározni azt a legkisebb alakváltozást (ill. külső terhelő feszültséget), amelynél a minta még repedésmentes marad.



4.2 ábra. Technikai tisztaságú, rekristallizált volfrám próbatest feszültség-deformáció-diagramja szobahőmérsékleten 10^{-3} s^{-1} alakítási sebesség mellett. A szaggatott függőleges vonal a repedéscsírák megjelenéséhez tartozó kritikus (ϵ_z) alakítás mértékét jelzi. Az ehhez tartozó terhelő nyomás kisebb a töréshez szükséges nyomásnál!

Mivel ebben a vizsgálatban a külső terhelés nyomófeszültséget kelt minden olyan szemcsehatáron, amelyiknek síkja nem párhuzamos az igénybevétel tengelyével, a külső feszültség önmagában véve még nem lehet oka a szemcsehatár-dekohézióknak (azaz a szemcsehatár felrepedésének). A dekohézióhoz szükséges tépőfeszültség kialakulásában szükségszerűen a képlékeny alakváltozás által keltett belső feszültségek játsszák a döntő szerepet. (Tehát a szakítóvizsgálatok elemzésénél is figyelembe kell venni a képlékeny alakváltozás és a zárványok által keltett belső feszültségeket!)

Mitől erednek a szóban forgó belső feszültségek? Ennek szobahőmérsékleten két oka lehet (Kobayashi, Tsurekawa, Watanabe, 2005).

- A két szomszédos szemcsében mozgó diszlokációk felhalmozódnak a majdan felrepedő (síkszerű) szemcsehatár mentén, mert a diszlokációk mozgása a két eltérő orientációjú szemcsében eltérő.
- Három szemcse közös hármasonvonalának környezetében ez a felhalmozódás erőteljesebb.

Dümmer és mtsai (1998) nagy deformációs sebességgel (10^3 s^{-1}) is végeztek nyomóvizsgálatot. Azt találták, hogy ebben az esetben a repedés nukleációhoz tartozó plasztikus deformáció sokkal kisebb ugyan, de a dekohéziós folyamathoz tartozó külső nyomófeszültség ugyancsak 1.3 GPa. Ez arra mutat, hogy az azonos makroképlékeny

alakváltozáshoz tartozó belső feszültség azért függ erősen az alakítási sebességtől, mert a belső feszültségek relaxációja szobahőmérsékleten is jelentős. (Ennek megfelelően a diszlokációk mozgékonyságának emelkedésével az azonos előrement alakításhoz egyre alacsonyabb belső feszültségtér tartozik.)

A felrepedt szemcsehatár feszültség-gyűjtő hatása jól ismert. Ez azt jelenti, hogy a felrepedt szemcsehatár-szakasz által keltett belső feszültség más szemcsehatárokon is tépőfeszültséget generálhat. Ez a hatás természetesen érinti a hármasonalakhoz csatlakozó és a nyomástengellyel párhuzamos szemcsehatárokat is. Az ilyen határon viszont a repedés viszonylag könnyen terjed, mivel ezen a határon nem hat olyan külső nyomófeszültség, amelyik a repedés terjedését gátolná. Ezzel magyarázatot nyert az a megfigyelés is, hogy esetünkben a makrorepedések a test nyomásiránnyal párhuzamos síkjaiban terjednek.

A vázolt kép arra mutat, hogy mind a szemcsehatárok síkja mentén, mind a szemcsehatárok hármasonalát övező tartományban jelentős belső feszültségek ébrednek. Ezek kiterjedését durva szemcsés molibdénben keménységméréssel vizsgálva azt találták (Kobayashi, Tsurekawa, Watanabe, 2005), hogy a szemcsehatárokhoz és a hármasonalakhoz közeli szemcsetartományokban a mikrokeménység valóban nagyobb is, mint a szemcsék belsejében.

A teljesség kedvéért azt is érdemes megemlíteni, hogy a szemcsehatár dekoheziós energiáját jellemző tépőfeszültség erősen függ a szemcsehatár dezorientációs szögétől (Tsuekawa, Tanaka, Yochinaga, 1994). Sőt a dekohéziós energiát jellemző tépőfeszültség értéke alacsony lehet az 5 foknál nagyobb dezorientációjú szubszemcsehatárokon is. Tehát a próbatest ridegtörésével készített fraktográf elsősorban a szemcsehatárok hármasonalának átlagos távolságát méri, és nem tesz különbséget a 15 foknál kisebb dezorientációjú **kisszögű** és a 15 foknál nagyobb dezorientációjú **nagyszögű** szemcsehatárok között.

Befejezésül érdemes visszatérni a szakítóvizsgálatokhoz. Az adalékos volfrám huzalokon végzett szakítóvizsgálatok döntő mértékben olyan szemcseszerkezeteket érintenek, amelyekben a szemcsék a huzaltengely irányában elnyúltak. Ezért a befűződés során az éppen felrepedő szemcsehatárokon a külső terhelés csak csekély tépőfeszültséget ébreszt. Meg kell tehát néznünk, hogy honnan ered az a belső feszültség, amelyik a 4.1 ábra felrepedéseit létrehozza. Könnyű észrevenni, hogy a

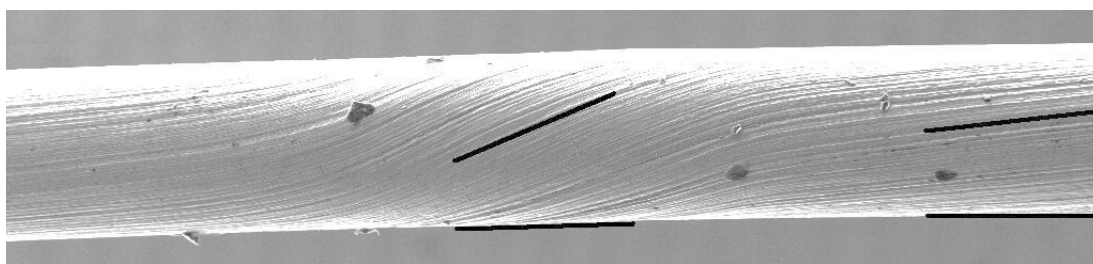
hármason generálta belső feszültségek tépfeszültséget keltenek azokon a szemcsehatárokon is, amelyeken a terhelő feszültség nem keltett feszültséget. A 4.1 ábrán bemutatott töret arra mutat, hogy ez a hatás várhatóan a domináns hatás lehet.

4.3. A lokális torziós deformáció mérése

4.3.1. A méréshez használt markerjel

A kenőrétegtől megtisztított volfrám huzalok palástját a huzal-tengellyel párhuzamos húzási barázdák borítják. (Ezek morfológiáját erősen eltérő nagyításban a 4.3, 4.4 és 4.5 ábra mutatja be.) A huzal palástján fellépő lokális torziós deformáció mérésénél a következőkben a húzási barázdákat fogjuk természetes markerjelnek használni.

A huzalok és hengeres rudak torziós alakváltozása során a húzási barázdák a huzal palástján csavarvonallá formálódnának. Abból indulunk ki, hogy a hengeres testek torziós alakváltozása akkor ideális, ha a markerjelek bármely pontjában a csavarvonal érintője és a minta tengelye azonos Ω szöget zár be.



4.3 ábra. Volfrám huzal szobahőmérsékleti csavarása során keletkezett diffúz Lüders-sáv. A Lüders-sáv magjába és a huzal homogén csavarodású tartományba behúztuk azt a két-két egyenes szakaszt, amelyek közötti χ hajlásszöggel a lokális torziós alakváltozást mérjük.

A volfrám huzalok torziós alakváltozása ettől az ideális határesetétől gyakran jelentős mértékben eltér. A torziós alakváltozás döntő része ugyanis sokszor egy szűk huzalsávra korlátozódik (4.3 ábra). Ezt a szűk sávot nevezzük Lüders-sávnak. A Lüders-sáv magjában az Ω szög közel azonos. A magot a két szélén két nagy deformáció gradiensű tartomány köti össze a huzal palástjának homogén csavarodású tartományaival. A Lüders-sáv magját és két átmeneti tartományának együttesét diffúz Lüders-sávnak nevezzük (4.3. ábra).

Vegyük észre, hogy a χ hajlásszög mérésénél az egyik mérőegyenest az elektronmikroszkópban a huzal tetőpontjának vetületében - azaz a kép középvonalán - vettük fel. Ezzel szemben a másik mérőegyenest a palást vetületének arra a

vonálára tettük, amelyik párhuzamos a huzal tengelyével. Ezáltal a vetületen mért χ szög egyenlő lesz a deformációt jellemző Ω szöggel.

A Lüders-sáv fenomenológikus jellemzésére nyilván elég lenne megmérni a 4.3 ábrán bejelölt két egyenes szakasz χ hajlásszögét, ami egyenlő a Ω szöggel. Mi azonban a lokális képlékeny alakváltozás Γ von-Mises deformációját is ki akarjuk számítani, mert ez a Γ a torziós deformáció szokásos jellemzője.

4.3.2. A lokális torziós deformáció mérése a huzalok palástján

A viszonyok elemzésére vegyük fel a következő koordináta rendszert. A Z tengely menjen át a huzal tengelyén és a ZX sík legyen párhuzamos a SEM-leképezés síkjával. Az Y tengelyt vegyük fel úgy, hogy az átmenjen a palást tetővonalának egy kiválasztott $(0,R,0)$ pontján, és az $X Y Z$ koordinátarendszer és a csavarás legyen jobbsodrású. A következőkben elég a palást vetületét az XZ síkban vizsgálni, mivel az azonos a képsíkra vonatkozó vetülettel.

Abból indulunk ki, hogy a huzal palástján homogén torziós deformáció a szokásosan mért paraméterekből a következő összefüggéssel számítható ki:

$$\Gamma = \Theta (R/L), \quad (4.1)$$

ahol R a huzal sugara, és az egymástól L távolságra lévő huzal-keresztmetszetek egymáshoz képest Θ szöggel fordulnak el. (Θ szöget radiánban mérjük.) A 4.1 összefüggés természetesen felteszi, hogy a hosszegységre eső csavarási szög,

$$\alpha = \Theta(L)/L, \quad (4.2)$$

nem függ az L bázishossz megválasztásától. Ebben az esetben egy húzási barázda csavarvonalának egyenlete így írható:

$$X(Z) = R \sin(\alpha Z), \quad Y(Z) = R \cos(\alpha Z) \quad Z=Z \quad (4.3)$$

A csavarvonal érintő egységvektora a $Z=0$ és $X=0$ paraméterű pontban (azaz a $(0,R,0)$ koordinátájú pontban) pontosan megfelel annak a pontnak, ahova az érintő egyenes vetületét behúztuk. (4.3) alapján az érintő-egységvektor koordinátaira a következő formulát kapjuk: $(R\alpha/H, 0, 1/H)$, ahol $H^2 = 1+(\alpha R)^2$. Ennek megfelelően az érintő és a Z tengely által bezárt hegyesszög tangense a következő összefüggésnek tesz eleget:

$$\operatorname{tg}(\Omega) = \frac{R\alpha/H}{1/H} = R \frac{\theta}{L} = \Gamma \quad (4.4)$$

(4.4) levezetésénél $\cos(\Omega)$ -át az érintő egységvektor és Z irányú egységvektor skalárszorzatából, $\sin(\Omega)$ -át pedig ugyanezen két vektor vektorszorzatából számítottuk ki.

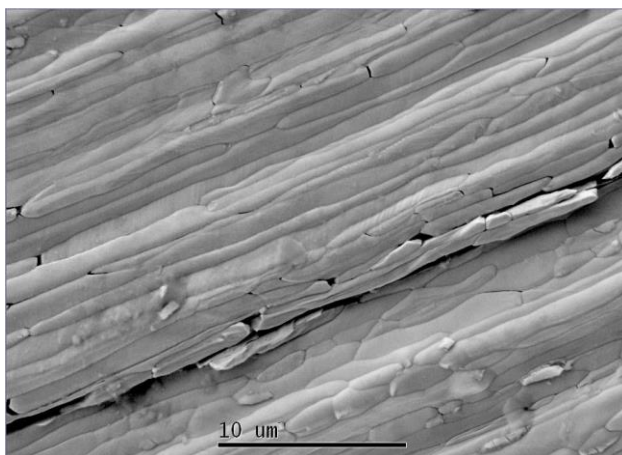
4.3.3. Az egyirányú csavarás paraméterei

A Γ - τ folyásgörbéket Amsler márkájú huzal-csavaró berendezésen mértük. Ezen a berendezésen az ε_z csavarási hosszváltozást külön indikátor méri. A vizsgálatok jelentős részét azonban az MFKI-ban épített szabadvégű csavaró-berendezésen mértem. Ekkor a csavarási hosszváltozást μm -órával kellett mérni. A huzal-hossz és a huzal-átmérő viszonya 500 volt. A huzalt hosszirányban feszítő erőt 0.2 GPa-ra állítottam be. A nyíró alakítás sebessége a huzal palástján $2 \cdot 10^{-3}/\text{s}$ volt.

4.4. A csavarás során fellépő repedések morfológiája

4.4.1. Repedések a Lüders-sáv magjában

A Lüders-sáv magjának állandó eleme a 100 nm-es skálán nyitott, hosszú szemcsehatár-repedés (4.4 ábra). A repedés párhuzamos a rostos szemcseszerkezetű huzal elnyúlt szemcséinek hossztengetelyével.



4.4 ábra. A Lüders-sávok magjában egy olyan hosszú repedést találunk, amelynek nyomvonala a paláston spirál alakú, azaz a repedés a húzási barázdákkal párhuzamos nyomvonal mentén lép ki a huzal palástjára. A Lüders-sávban vannak azonban véletlenszerűen fellépő repedéscsírák is. A repedéscsírák az elnyúlt szemcséknek a húzási barázdákra közel merőleges szemcsehatárain lépnek fel és a szemcsehatárok hármasonaljaihoz csatlakoznak (vö. 4.5 ábra).

A minta első Lüders-sávjának megjelenését és kifejlődését a Γ - τ folyásgörbén felső-alsó folyáshatár jelzi. (Γ a huzal palástján mért torziós deformáció, míg τ a mért forgatónyomatékból az ideális képlékeny csavarás határesetére számított nyíró-feszültség.) A huzalátmérővel összemérhető hosszúságú, kifejlődött Lüders-sáv a

huzal hossza mentén állandó $\Gamma(\text{sáv})$ nyíródeformáció mellett az alsó folyáshatárnak megfelelő forgatónyomaték hatására terjed. A Lüders-sáv hosszára számított $\varepsilon_z(\text{sáv})$ relativ huzalhossz-változás ideális esetben arányos a Lüders-sáv magjára jellemző $\Gamma(\text{sáv})$ nyíródeformációval. $\varepsilon_z(\text{sáv})$ negatív, mert a makrorepedés megváltoztatja a Lüders-sávban a longitudinálisan homogén huzalokra jellemző feszültségviszonyokat. (ε_z a longitudinálisan homogén, repedésmentes $\langle 110 \rangle$ texturájú volfrám és molibdén huzalokon méréseink szerint pozitív.)

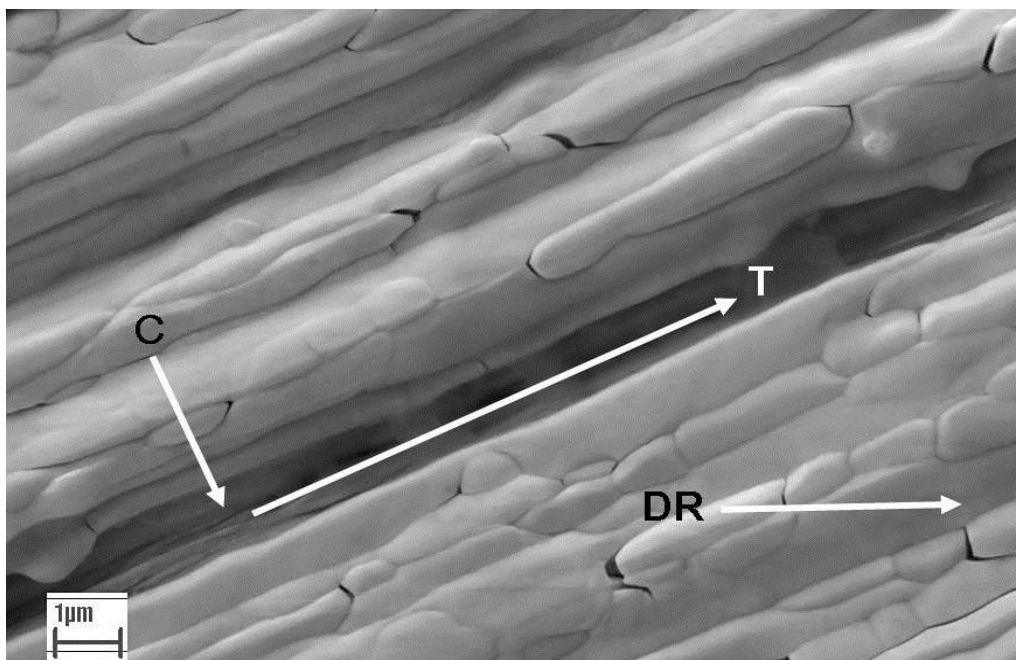
A fent vázolt ideális határeset ritkán valósul meg, mert hosszabb minták csavarása esetén (egymást követően) több Lüders-sáv is megjelenik a mintán újabb alsó-felső folyáshatár nélkül, és a teljes huzalhosszon mért átlagos ε_z a huzal átlagos Γ -jának függvényében akár markánsan is változat (Uray, 1989; Nagy G. [GE Tungsram] és Uray, 1993; Uray és Gaal, 1994; Uray, 1997, 2001). Ezek a mérések azt mutatják, hogy a szabadvégű csavarás jelzi a minta hosszmenti mechanikai inhomogenitását is, ami természetesen a minta hőkezelése során meg is változhat.

A szabadvégű csavarás mindig feltárja a huzalnak azokat a hosszanti repedéseit, amelyeket a Förster-szondával szokás kimutatni. Ebben az esetben ugyanis mindig fellép Lüders-sáv, és csavarás hatására a minta a hőkezelésétől függetlenül rövidül (Nagy G. és Uray, 1993).

A 4.4 ábrán bemutatott minta azonos a 4.3 ábrán bemutatott mintával (kódjele **B**). A minta átmérője 173 μm volt, és kettős hőkezelést kapott. Az első hőkezelés azokat a W_2C szigeteket távolította el, amelyek a dróthúzás kenőrétegéből esetleg felnőttek a palástra, de azokat a kenőréteg szokásos marása nem távolította el. A második lágyító és kigázosító hőkezelés 1 órát tartott, hőmérséklete 2073 K volt, míg a vákuum háttérnyomását 10^{-12} mbar-nak választottuk. A **B** mintában a kifejlődött Lüders-sáv magjában a paláston $\Gamma(\text{sáv})$ 0.43-ra rúgott, míg a longitudinálisan homogén szakaszon $\Gamma(\text{palást})$ 0.11 ill. 0.12 volt a Lüders-sáv két oldalán. A mintán $\Gamma < 0.9$ alatt nem képződött makrorepedés (4.2. táblázat).

4.4.2. Lüders-sávoktól független mikrorepedések

A 4.5 ábrán bemutatott HA kódjelű minta átmérője ugyancsak 173 μm volt, és ugyan azt a hőkezelést kapta, mint a **B** minta. A HA minta hossza mentén a torziós alakváltozás közel homogén volt és $\Gamma(\text{palást})$ átlagértéke **0.46**-ra rúgott. A Γ - τ folyásgörbe enyhén parabolikus volt, míg a minta teljes hosszára mért relativ hosszváltozás (egy rövid bevezető szakasz kivételével) arányos volt $\Gamma(\text{palást})$ értékével. $\Gamma(\text{palást}) < 0.3$ -nál még nem találtam repedéscsírákat (4.2 táblázat).



4.5 ábra. A felvétel a szemcsehatárok hármasonvonalaikhoz csatlakozó mikrorepedéseket tár fel egy olyan huzalon, amelyben még nincs Lüders-sáv. A **DR vektor** a huzal tengelyének irányát mutatja a balsodró csavarásnak megfelelő irányítással. A **T vektor** a huzal palástjában fekszik és párhuzamos az elnyúlt szemcsék hossz tengelyével. A **T vektor** merőleges az elnyúlt szemcséket metsző rövid szemcsehatárookra, és az azokra ható tépőfeszültség irányát jelzi. A **C vektor** ugyancsak a palást érintő síkjában fekszik és merőleges **T**-re. A **C vektor** a húzási barázdákkal párhuzamos szemcsehatárookra ható nyomófeszültség irányát mutatja (vö. 4.8 alfejezet).

A HA mintának az a jellegzetessége, hogy benne jelentős torziós deformáció sem vezet makrorepedések megjelenéséhez. A 4.5 ábrán csak olyan repedéscsírák vannak, amelyeknek **C** irányú szakasza szubmikronos. (A repedéscsira az elnyúlt szemcsék hosszirányra merőleges szemcsehatárán képződik.) Ilyen repedésszakaszok a minta azonos helyzetű szemcsehatárain véletlenszerűen jelennek meg. Ez várhatóan abból ered, hogy a szemcsehatárok viselkedése dezorientáció-függő. (Három szemcse találkozásának erős feszültséggyűjtő hatása van. A hatás erőssége a három szemcse kölcsönös orientációjától függ.)

4.5. A torziós teszt szerepe a minőségellenőrzésben

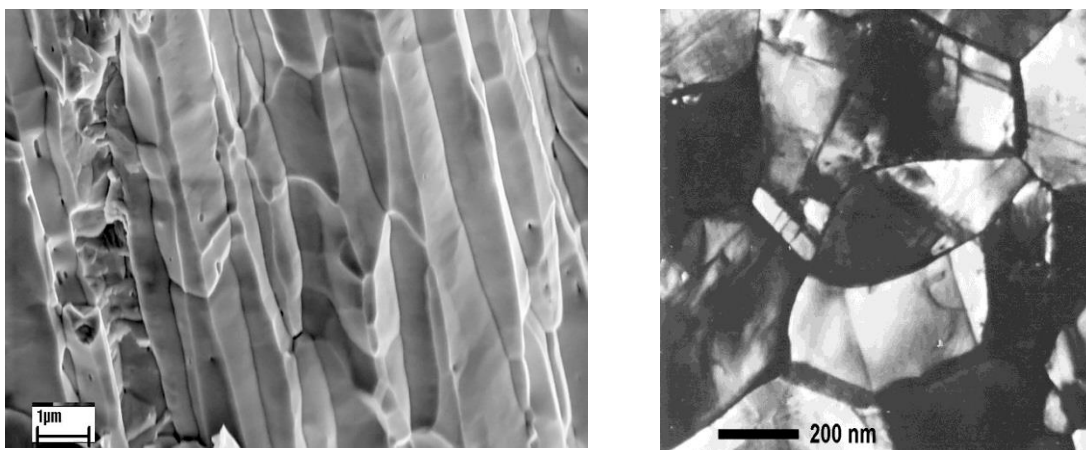
4.5.1. Bevezetés

A jellegzetes repedésmorfológiák bemutatása után térjünk át arra, hogy a szabadvégű csavarás mire használható a minőségellenőrzésben. Ehhez nemcsak azt kell tisztázni, hogy mennyire jellemző az egyes huzalmárkákra a repedés nukleáció megindulásához tartozó szobahőmérsékleti torziós deformáció, hanem azt is meg kell vizsgálni, hogy

milyen hatása van a huzalok előhőkezelésének és a felület-tisztításának a repedések nukleációjára.

Ha a minőséget a repedéscsírák nukleációjához kötjük, akkor nyilván kulcsszerepe van annak, hogy a mintát milyen módon lágyítottuk, a felületét hogyan tisztítottuk meg, és milyen kigázosítást alkalmaztunk. Ez az alfejezet ezekkel a kérdésekkel foglalkozik.

4.5.2. A próbatestek radiális szemcsemérete



4.6 ábra. A radiális szemcseméret mérésére használt SEM és TEM felvétel. (a) A rideg-szemcsehatárok hármasonalainak radiális átlagtávolságát a longitudinális ridegtöretek SEM felvételein mértem. (b) A rostos szemcseszerkezet szubhatárainak és szemcsehatárainak együttes átlagos szemcseátmérőjét egyes esetekben tranzverzális TEM felvételekkel határoztuk meg.

A minta rostszerkezetének radiális szemcseméretét a felhasadásra hajlamos szemcsék hármasonalainak átlagos távolságával jellemeztem (4.6a ábra). Ezt a mennyiséget (brittle radial linear intercept) a továbbiakban L_R -rel jelölöm. A mérést olyan ridegtöreten végeztem, amelynek síkja párhuzamos volt a huzal tengelyével. (A töretekot folyékony nitrogén fürdőben készítettem.)

Néhány minta mikroszerkezetének tranzverzális metszetét a huzal tranzverzálisan kimetszett vékony rétegén is megvizsgáltuk. Egy „as drawn” huzal ilyen felvételét mutatja a 4.6b ábra. (Ebben az esetben nem tettünk különbséget kis és nagyszögű határok között (Barna, Gaal, Geszti-Herckner, Radnóczy, B1978) Mivel az így mért szemcseméret (radial mean linear intercept, L_H) szoros korrelációban van a szobahőmérsékleten mért $\sigma_{0.01}$ folyáshatárral (Szőkefalvi-Nagy és mtsai, B1981a, b), a drága TEM mérés helyett a mikroszerkezetet a $\sigma_{0.01}$ folyáshatárral jellemeztem.

4.5.3. A próbatestek előkezelése és hőkezelése

A hőkezelések előtt a minták kenőrétegét H_2O_2 adalékokkal stabilizált forró vizes oldatával távolítottuk el. (Erre a célra Neugebauer Jenő, a műszaki tudományok doktora, több tízéves munkával számos vizes oldatot próbált ki.)

Háromfajta hőkezelést használtam:

1.) Hőkezelés hidrogén-öblítésű csőkályhában 1 órás kezelési idővel száraz hidrogénben (H_2 ; -60°C). A hőkezelés táblázati jele: $F(\text{H}_2)$ és a hőkezelés T hőmérséklete.

2.) Hőkezelés a Balzers vákuum-párolgató kamrában beállított háttérnyomás mellett, átmenő árammal történő izzítással és 15 perc hőkezelési idővel. A hőkezelés célja: a huzal lágyítása és oxigén-szintjének csökkentése. A hőkezelés jele: $V[P(\text{O}_2)]$ és a hőkezelés T hőmérséklete. (A hőkezelés egyes esetekben az AES ultranagyvákuum kamrájában történt.)

3.) Kettős hőkezelés. Az első hőkezelés célja a felületi W_2C elbontása (vö. Gaal és Uray, A2002). Ebből a célból 1473 K-en hőkezelt a mintákat a Balzers vákuumkamrában elhelyezett kis csőkályhában 10^{-4} mbar háttérnyomás mellett 10 percig. A második izzítás 2073 K-en készült átmenő árammal történő izzítással 10^{-10} vagy 10^{-12} mbar háttérnyomás mellett az AES kamrájában és 30 percig tartott. (A hőkezelés jele **VK**).

4.5.4. A kettős hőkezelés hatása

A helyes kettős hőkezelés fontosságára hívja fel a figyelmet a 4.4 alfejezetben bemutatott példa folytatása is. A HV és B mintát ellenőrzésképpen a kettős hőkezelés alsó hőmérsékleten (1573 K-en) 10^{-8} mbar-nál alacsonyabb háttérnyomású vákuumban végeztem, míg a 2073 K-es hőkezelés paramétereit megtartottam. Ekkor mind a két huzalban Lüders-sáv képződött a $\Gamma(\text{palást}) < 0.03$ torziós deformáció hatására, azaz a hőkezelés nem volt hatékonyabb, mintha a V hőkezelést 10^{-5} mbar háttérnyomáson végeztem volna (vö. 4.2 táblázat).

4.6. Néhány minta hagyományos minősítési paramétere

Néhány minta hagyományos minősítési paramétereit a 4.1. táblázat foglalja össze. Ezek a következők: a szakítóvizsgálat folyáshatára 1% képlékeny alakváltozás mellett (R_p), a

szakítóvizsgálatban a befűződésig mért relatív hosszváltozás (ε_f), a szakadásig mért von Mises torziós deformáció (Γ_f), valamint az L_H és L_R szemcseméret-jellemző.

4.1. táblázat. Néhány minta hagyományos minősítési paraméterei (HGK: nem kapott HF-os mosást, HV: HF-os mosású, V: vákuum hőkezelés, VK: kettős hőkezelés)

		R_p GPa	ε_f	Γ_f	L_H μm	L_R μm
HGK3 D:320 μm	as drawn	2.0	0.03	1.2	--	--
	V 2073 K 10 ⁻⁵ mbar	--	0.01	1.3	--	0.8
HGK2 D:173 μm	as drawn	2.5	0.03	1.0	0.13	--
	V 1800 K 10 ⁻⁵ mbar	1.9	0.03	1.5	--	--
	V 2073 K 10 ⁻⁵ mbar	1.85	0.01	1.7	0.75	0.7
HV D:205 μm	as drawn	2.7	0.03	1.2	0.15	0.7
	VK hőkezelés	1.4	0.04	1.5	1.0	

A 4.1 táblázat azt mutatja, hogy a jó-minőségű, hőkezelt és húzási repedésektől mentes huzalok egyikén sem igazán alkalmas a huzalminőség megállapítására a szakadásig bekövetkező Γ_f csavarási deformáció. (Ez természetesen csak azokra a huzalokra vonatkozik, amelyekben nem jelent meg $\Gamma < 0.3$ alatt Lüders-sáv (Uray, 1997, 2001).) A vizsgált csoportban Γ_f értéke lényegében 1.3 és 1.7 között helyezkedik el, míg ε_f értéke 0.01 és 0.04 között változik. A kétféle módon mért szemcseméret-jellemzőkben nem volt lényeges különbség, ha a hőkezelési hőmérséklet elég magas volt. Indokolt tehát a repedések morfológiai jellemzőiben fellépő eltéréseket részletesebben analizálni. Ez a felismerés azért volt lényeges, mert a 4.1 táblázat adatai teljes összhangban vannak a TUNGSRAM RT azon megállapításával, hogy a torziós vizsgálatok hagyományos jellegű jellemzői nem jelzik előre azokat a különbségeket, amelyeket a lámpákban végrehajtott rázásvizsgálatok tárnak fel.

4.7. Az egyirányú csavarással meghatározott határalakítás

Az eddigi tapasztalatok azt sugallják, hogy a szobahőmérsékleti, repedésmentes torziós alakításnak Γ_c kritikus határa van. Ennek eddig két megjelenési formáját láttuk:

- szűk alakítási intervallumban Lüders-sáv jelenik meg makrorepedésekkel, vagy
- szűk alakítási sávban véletlen elrendezésben mikrorepedéscsírák képződnek.

A „savasan-mosott” AKS technológiában érdemes először a 0.03 körüli Γ tartományban meggyőződni a Lüders-sávok hiányáról. Ha erre az alakításra nem kapunk se Lüders-sávot, se szubmikronos repedéscsírát, akkor Γ_c meghatározása céljából érdemes egytizedes Γ léptékben felfelé haladni addig, amíg a paláston nem észlelünk repedéscsírákat.

4.2 táblázat. A repedésmentes szobahőmérsékleti torziós alakítás Γ_c határa néhány huzal-márkára. (Az adatok három minta átlagai.)

	D (μm)	as drawn	hőkezelés		
			$F(\text{H}_2)$ 1773 K	2073 K 10^{-5} mbar	VK
V	205	0.05	--	--	0.4
HV	173	0.05	0.04	0.015-0.025	0.3
HA	173	0.02	0.02	0.02-0.03	0.1
HGK	340	0.01-0.02	0.02	0.02-0.03	<0.05

A 4.2 táblázatban az olyan huzalokon mért adatokat gyűjtöttem össze, amelyeket a gyártó lámpatesztben V, HV, és HA márkájúnak minősített, és amelynek minősítendő huzaltekercsét vizsgálatra adta át. A táblázat a mintákon mért Γ_c kritikus alakítási határt hasonlítja össze különböző hőkezelések mellett. (A HV tekercs azonos a 4.5 ábrán bemutatott mintával, és a HA tekercs azonos a 4.3 ábrán bemutatott **B** jelű mintával.) A táblázatban feltüntettem egy „savas-mosás” előtti technológiával készült HGK márkájú huzal adatait is (Gaal és Bartha, A2008).

A 4. 2 táblázat a következő három feltételezést erősíti meg.

- A W_2C eltávolítása érdekében bevezetett VK hőkezelés alapvető követelménye annak, hogy a Γ_c határfeszültség ne legyen alacsonyabb az általunk vizsgált mintára, mint amilyen határt a minta felületének jobb előkészítése biztosíthatna.
- Ha a VK hőkezelés lényegesen eltérő Γ_c határértékre vezet, mint besorolási osztályának a Γ_c határértéke, akkor a huzaltekercs több tételét is meg kell vizsgálnunk.

- A három párhuzamos minta közötti szórás a VK kettős hőkezelés csökkenti. Ez is arra utal, hogy a huzal palástjának kémiai összetételét és morfológiáját homogenizálni kell a reprodukálható repedés nukleáció érdekében.

4.8. Repedés nukleáció és terhelő feszültség

Nincs kétség afelől, hogy a repedések nukleációjában alapvető szerepe van azoknak a belső feszültségeknek, amelyeket a képlékeny alakváltozás során a kevésbé ön-árnyékoló diszlokáció hálózat kelt a szemcsehatárokon és a szemcsehatárok hármasonvonalain. Mégis érdemes megnézni, hogy milyen hatása van annak a τ „globális” nyírófeszültségnek, amelyik a deformáció hajtóerejét adja. A deformációs tér hengerszimmetriája miatt a henger palástjának bármely pontján a helyi nyírófeszültség vektora azonos. Ennek megfelelően a feszültség tenzor a palást $(0,R,0)$ pontjában a következő alakba írható, ha a koordináta rendszert alkalmasan választjuk meg:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -\tau \\ 0 & 0 & 0 \\ -\tau & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

A szóban forgó koordináta rendszerben a huzal tengelye a Z tengely. Az origót úgy választjuk meg, hogy az Y tengely az origóból a palást $(0,R,0)$ pontjába mutasson. Az X tengelyt úgy irányítjuk, hogy a koordináta rendszer jobbsodrású legyen.

Vegyük észre, hogy a 4.5. ábra C és T vektorát a fenti koordináta rendszerben a következő alakba írhatjuk:

$$\mathbf{T} = (-\sin(\Omega), 0, \cos(\Omega)) \text{ és } \mathbf{C} = (\cos(\Omega), 0, \sin(\Omega))$$

Ennek megfelelően a T vektorra merőleges szemcsehatárookra húzó-, a C vektorra merőleges szemcsehatárookra pedig nyomófeszültség hat, úgy ahogy azt a 4.5 ábra szemlélteti (vö. Gaal, Tóth, Uray, Harmat, A2006b)

$$\mathbf{T}_{nn} = \tau \sin(2\Omega)/2 \text{ és } \mathbf{C}_{nn} = -\tau \sin(2\Omega)/2 \quad (4.6)$$

Látjuk tehát, hogy a 4.5 ábra ezeket a viszonyokat azzal szemlélteti, hogy C és T irányát a szerint választottuk meg, hogy a terhelő feszültség nehezíti, avagy könnyíti azoknak a szemcsehatároknak a dekohézióját, amelyekre a nyíl rámutat.

Mivel Ω legnagyobb lehetséges értéke $\pi/2$, a T irányra merőleges szemcsehatárookra a képlékeny alakváltozást generáló külső feszültség mindig tépő hatást gyakorol, a C irányra merőleges határokon a külső feszültség pedig mindig

csökkenti a belső feszültségek tépő hatását. Mind a két hatás $\Omega=\pi/4$ -nél, azaz $\Gamma=1$ -nél, a legnagyobb (Ez egyben azt is jelenti, hogy mind a két hatás maximuma közelében van, amikor a csavarás során a huzal elszakad (vö. 4.1 táblázat).

A Lüders-sávok korai megjelenése arra utal, hogy a repedésben elsősorban a belső feszültségeknek van meghatározó szerepe, mert a C irányban ható nyomófeszültség ekkor viszonylag kis értékű, mert az Ω szög értéke kicsi. Ha a belső feszültségek hatása a csavarás előrehaladásával viszonylag lassan nő, akkor azért nem keletkeznek hosszú repedések (és Lüders-sávok), mert a C irányban ható nyomófeszültség már elég hatékony. Ez a körülmény azonban nem akadályozza annak, hogy a szemcsehatárok hármasonaljai mentén kevésbé terjedésképes repedés-sírok keletkezzenek. (Ezt szemlélteti a 4.5 ábra.)

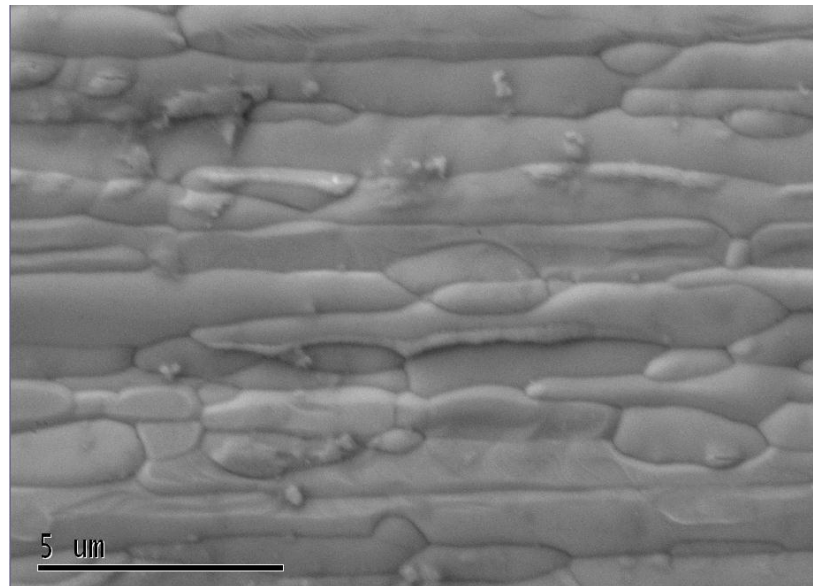
Befejezésül a külső feszültségek hatásának elemzése után újra hangsúlyoznunk kell a belső feszültségek szerepét a repedések nukleációjában. A belső feszültségek hatására legszemléletesebben az mutat rá, hogy közel azonos állású hármasonalak közül néhányon repedés-síra ül, míg más, de ugyanilyen állású hármasonalakon nincs repedés-síra. Ez pontosan megfelel a repedés-sírok véletlenszerű nukleációjának. Lényegében ugyanezt látták Dümmer és munkatársai (1998) egytengelyű nyomóvizsgálataikban (vö. 4.2.3). Az észlelt véletlenszerűségnek várhatóan az a háttere, hogy a szemcsehatárok mentén kialakuló belső feszültség erősen függ a szemcsehatár kristálytani paramétereitől és azok viszonyától a három-három szomszédos szemcsében.

4.9. A fárasztó vizsgálatok eredményei

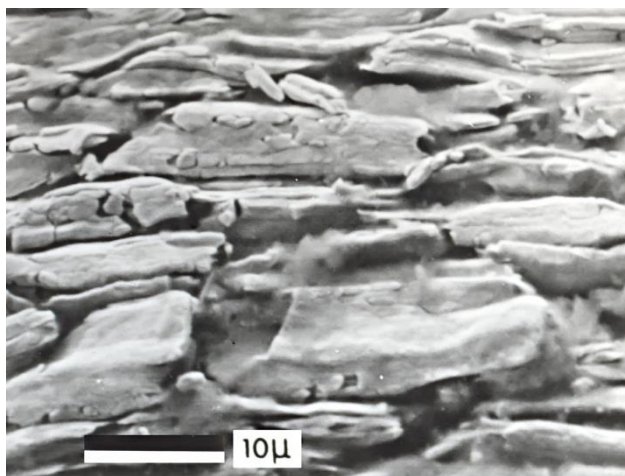
Alacsony ciklusszámú fárasztással kétfajta huzalt vizsgáltunk az MFA-ban, ill. az MFKI-ben. Az egyik a gyártó elvárása szerint V minőségű 205 μm -es huzal volt. A V huzalok a 4.2 táblázat szerinti VK hőkezelést kapták, és ebből a tételből három mintát vizsgáltam. A 340 μm -es HGK huzalból Szőkefalvi-Nagy Ágnes 5 mintát vizsgált. Ezek 10^{-6} mbar háttérnyomású vákuumban 1900 K-en kaptak 1 órás hőkezelést.

A két huzalfajta csavarásos fárasztó vizsgálatának paraméterei azonosak voltak. A huzal egy ciklusban egy 360 fokos elforgatást kapott az egyik irányba, majd ugyanennyi elforgatást a másik irányba. A fárasztási amplitúdót a huzal hosszának megválasztásával állítottuk be. A hengerpalástra vonatkoztatott teljes fárasztási amplitúdó

($r_t = r_e + r_p$) 0.01 volt. Ez a HGK mintákra természetesen csak addig volt igaz, amíg egy repedés-hálózat nem járta át a minta palástját (4.8 ábra).



4.7 ábra. A HV huzalon nincs mikrorepedés az 500 ciklusos 0.01 von Mises deformációs amplitúdójú fárasztás után (Gaal és mtsai, A2006b).



4.8 ábra (a) HGK huzal palástja az 500 ciklusos $r=0.01$ amplitúdójú fárasztás után. A palástot mély repedések barázdálják. (b) A fárasztási szakadás tartományában a huzal rostkötegekre bomlott (Szökefalvi-Nagy, 1984).

A V minták felületének morfológiája nem változott a véghőkezelt állapothoz képest. A minták palástján az 0.01 amplitúdójú fárasztás 500 ciklusa után sem lehetett repedéseket találni (4.7 ábra).

Ugyanez a fárasztási amplitúdó 500 ciklus után a HGK huzal felületén kétirányú mély barázdáltságot hozott létre, és a huzal rostkötegekre bomlott (4.8 ábra).

A bemutatott SEM felvételeken feltáruló markáns különbség alapján fel lehet tételezni, hogy a repedékenység fárasztási vizsgálata sokkal hatékonyabb minősítő eljárás, mint az egyirányú alakítást alkalmazó próbák. Mindenesetre ebbe az irányba mutat, hogy a Plansee AG is kipróbálta a molibdén lemezek hajlításos fárasztásának azt a változatát, ahol a repedések megjelenését a megfelelő akusztikus jel érzékelésével detektálják (Traxler, Arnold, Resch, Knabl, Leichtfried, 2001).

A fárasztott minták maradékellenállásának vizsgálata arra mutat, hogy volfrám-mintáink szobahőmérsékleti fárasztása során erős diszlokáció mozgás volt. Ennek indirekt bizonyítéka van. Szőkefalvi-Nagy Ágnes ugyanis azt tapasztalta, hogy a fárasztás után a HGK huzalok többlet-fajlagos-ellenállása magas, és ez az ellenállás-járulék abban a jellegzetes hőmérséklet-tartományban végzett hőkezelés hatására tűnik el, amelyben pl. a besugárzással keltett vakanciák semmisülnek meg. (Szőkefalvi-Nagy, 1977). A jelentősebb vakancia koncentráció azért utal markáns diszlokáció mozgásra, mert a képlékeny alakítás során a vakanciákat a diszlokáció-diszlokáció metszés kelti.

5. Oxid zárványok bomlása volfrám mátrixban

5.1. Bevezetés

A tóriumos volfrám elektródokban a tórium-oxid bomlásának vizsgálata közel 100 éves múltra tekint vissza. Ennek ellenére ma is sokféle kérdés tekinthető vitatottnak ebben a témában. Mivel ezek felett nem akartam átsiklani, a tórium-oxid bomlásának egy, a szokottnál mélyebb tárgyalását az F1. függelékben adtam meg. Mivel ez az elemzés érinti a szigetelő/fém határon történő anyagátadás mai szemléletét is, az F1. függelék az 5. fejezethez csatlakozó háttérismeretek mélyebb tárgyalásának tekinthető.

5.2. Diszperz HfO_2 fázis bomlása volfrámban

5.2.1 Bevezetés

A diszperz HfO_2 fázist híg W-Hf ötvözetben belső oxidációval hoztuk létre, majd a belső oxidációs lépések és az oxidbontási lépések többszörös váltásával kerestük azt a bontási lépést, amelynek végén a minta oxigén koncentrációja elhanyagolható és a minta teljes Hf tartalma a volfrám-rácsban oldva van.

A bontási vizsgálat azt a hőmérsékletet és oxigén parciális nyomást határozta meg, ahol a minta pereme alatti 100 μm -es sávban a HfO_2 diszperz fázis oldatba ment. A mintának ebben a sávjában értelemeszerűen nincs többé diszperziós keményítés. A belső oxidációs mérésekkel viszont arról a paraméter-tartományról kaptunk némi felvilágosítást, ahol a HfO_2 zárványok csak Ostwald éréssel, ill. egységes egészsként történő vándorlásával durvulhatnak (Geguzin és Krivoglaz, 1973).

A mért kinetikus görbék értelmezését Radnóczy György direkt módszerek alkalmazásával támasztotta alá. Megmutatta, hogy a belső oxidációs periódusok végén a TEM felvételeken mindig elliptikus zárványok jelennek meg. A zárványok átmérője 0.1 és 1 μm közé esik. HfC jelenlétét kizárták a diffrakciós képből számított rácsállandók. A diffrakciós képből számított rácsállandók alapján nem lehetett megállapítani, hogy a HfO_2 három módosulata közül (monoklin HfO_2 [ASTM 6-03181], tetragonális HfO_2 [ASTM 8-342] és ortorombos HfO_2 , [ASTM 21-904]) melyik van a mintában. Várható, hogy mintáinkban a tetragonális változat van jelen, mert 2136 K felett ez a fázis stabil. A bontási periódusok végén készített TEM felvételeken nem voltak zárványok.

5.2.2 Hőkezelés módja és $\Delta\rho$ mérése

A vizsgált mintát és egy etalon-huzalt potenciál-vezetékekkel együtt rögzítetünk egy merev izzító-kerethez. A mintákat Lipták László átmenő áramú fűtéssel hőkezelt vákuumban. A minta saját ellenállás-hőmérője volt (3. fejezet). A vákuum háttérnyomását túszeleppel beengedett levegő stabilizálta. Ennek megfelelően a vákuumtér szobahőmérsékleti $P(\text{O}_2)$ parciális nyomása a vákuum-mérőn leolvasott háttérnyomás 20%-a volt.

Az egymást követő hőkezelési lépcsők kinetikáját ugyanazon a mintán mértük. Az egyes lépcsők hőkezelési hőmérsékletét és háttérnyomását adott program szerint változtattuk. Az egyes lépcsőkben a minták hőkezelését a minta fajlagos többletellenállásának mérése miatt többször is megszakítottuk (3. fejezet). A hőkezelési görbékre bejelöltük a mérési pontokat.

A minta $\Delta\rho$ fajlagos többletellenállását az $R(77\text{ K})/R(295\text{ K})$ ellenálláshányadosból számítógépes program adta meg. Az izzítási hőmérsékletről a huzal 2 másodpercnél rövidebb idő alatt hűlt le szobahőmérsékletre. Ezért a lehűtés alatt a magas hőmérsékleten oldott Hf atomok oldott állapotban fagytak be a mintában. Ezzel szemben a lehűtés alatt a magas hőmérsékleten oldott oxigén olyan fűrtökbe koagulált, amelyek ellenállás-járuléka Hf mentes mintákban kisebb lett volna a mérés hibahatáránál. (Az oldott oxigén csak folyékony héliumban történő hűtéssel lett volna befagyasztható.)

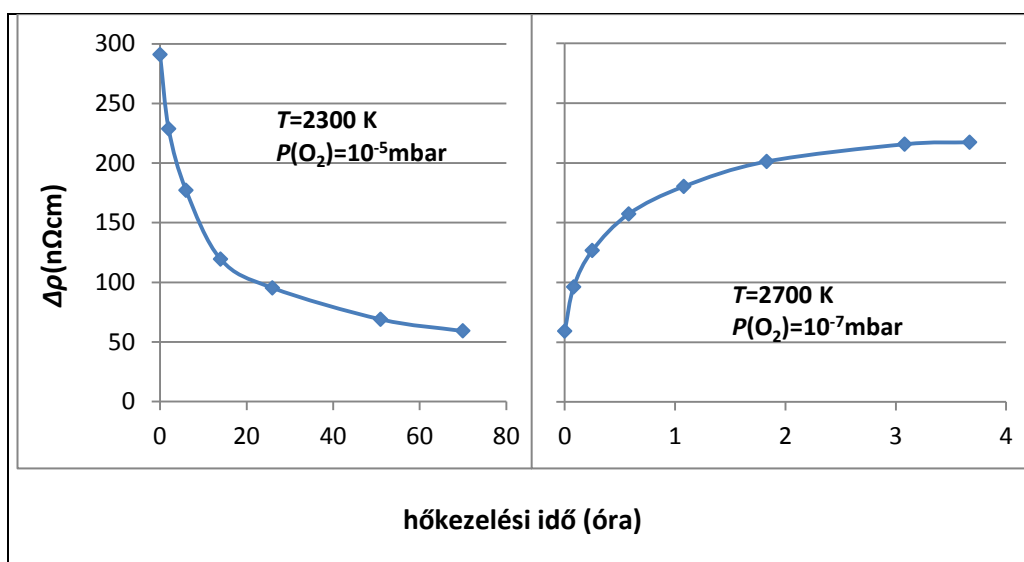
5.2.3 A HfO_2 adalékos minták elkészítése

Alapanyagunk 0.2, ill. 0.3 mm átmérőjű, szubmikronos HfC-dal adalékolt volfrám huzal volt. A huzalokat Makarov, Povarova és Zavarzina készítette a Baikov Intézet kievi részlegében. A minták globális Hf koncentrációja 0.087 ± 0.010 at% volt, míg Fe, ill. Ni koncentrációjuk 0.01, ill. 0.005 at%-ot tett ki. Az 1800 K-en hőkezelt huzalok szemcsemérete $0.6\text{ }\mu\text{m}$ volt. TEM felvételeken a karbid zárványokra gyakran tapadt diszlokáció (Makarov és mtsai, B1986).

A 0.2 és 0.3 mm-es kievi huzalokból a mintákat ugyanazzal a két lépcsős vákuum hőkezeléssel készítettük.

Az első lépésben a huzalok 10^{-5} mbar háttérnyomás mellett 3100 K-en 30 perc alatt rekristallizáltak, karbid-fázisuk elbomlott, és fajlagos többlet-ellenállásuk 280-

300 nΩcm -re rúgott. Ha a W-ban oldott Hf ellenállás-járulékát a W-ban oldott Ti-ra mért ellenállás-járulék alapján számítjuk, akkor 0.8 at% oldott Hf fajlagos többletellenállás-járulék 170 nΩcm-re becsülhető. (vö. Uray, 2002a,b). A mintakészítés első lépésének végén tehát az oldott Fe és Ni atomok, valamint a szemcsehatárok ellenállás-járulék is jelentős lesz az oldott Hf ellenállás-járulékához képest.



5.1 ábra. A bal ábra a $\Delta\rho$ fajlagos többletellenállás csökkenését mutatja az idő függvényében a mintakészítés második lépcsőjében (T 2300 K, $P(\text{O}_2)$ 10^{-5} mbar). Ebben a lépcsőben kerül először sor az oldott Hf belső oxidációjára. A jobb ábra a HfO_2 zárványok első bontása során fellépő $\Delta\rho$ növekedését mutatja az idő függvényében. Az első redukciós lépésben T 2700 K és $P(\text{O}_2)$ 10^{-7} mbar volt. (A minta átmérője 0.2 mm.)

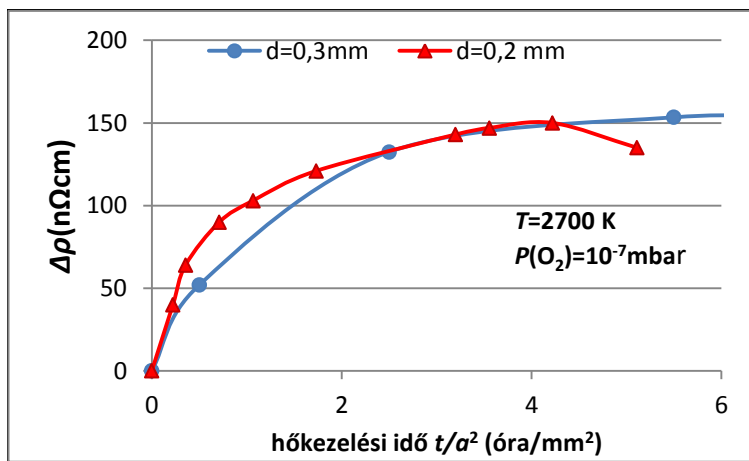
A minta-készítés második lépésében az oldott Hf belső oxidációjával diszperz HfO_2 fázist hoztunk létre. (Az 5.1 ábra baloldali ábrája az ennek megfelelő fajlagos többletellenállás időbeni változását mutatja 0.2 mm-es huzalokon.) Ebben a lépésben Radnóczy György mérései szerint belső oxidációval HfO_2 zárványok keletkeztek a 2300 K-en 10^{-5} mbar $P(\text{O}_2)$ háttérnyomás mellett végzett hőkezelésben. Az 50 nΩcm-re rúgó visszamaradó fajlagos többletellenállás ismét arra utal, hogy mintánkban az oldott Hf atomok mellett más szórócentrumok is voltak.

5.2.4 A mérési eredmények és azok értelmezése

A belső oxidációs és redukciós lépés-párok hatszori megismétlése után sikerült reprodukálható kinetikát elérni, ami a következőket jelenti:

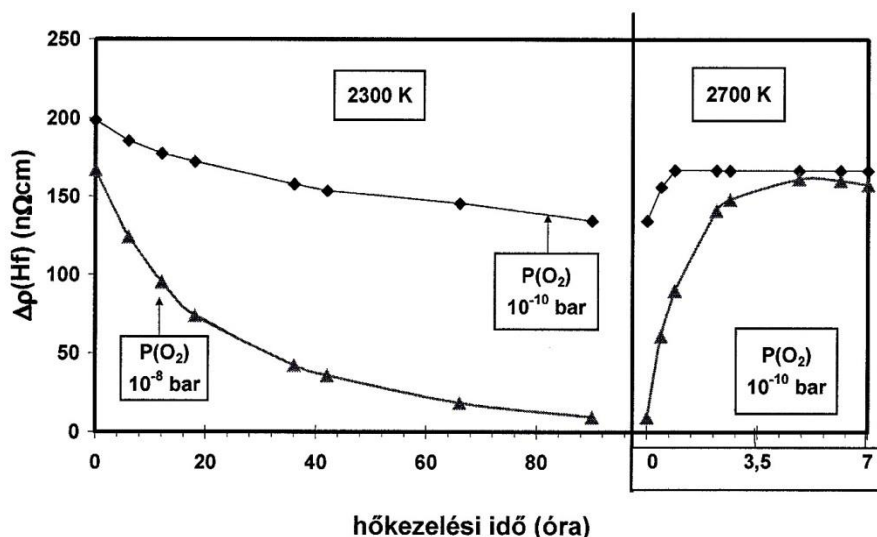
- Az utolsó két redukciós folyamatban a $\Delta\rho$ -t kinetikus függvények egybe estek az azonos sugarú huzalokon.

- Az utolsó redukciós periódusban a $\Delta\rho$ -t kinetikus függvények a 0.3 és 0.2 mm-es huzalokon egybe estek a t/a^2 időskálán, ahol a minta sugara a (5.2 ábra).
- Ezzel szemben az első belső oxidációs folyamat időigénye a kétféle mintán egyaránt 80 és 90 óra közé esett.



5.2 ábra. Alkalmassá előhőkezelés után a belső oxidációt követő redukció az előélettől függetlenül azonos oldott Hf szintet állít be $t/a^2=4$ óra/mm²-nél.

Az 5.3 ábra azt a várható hatást mutatja, hogy a belső redukcióban az oldott Hf koncentrációjának csökkenése lényegesen függ a vákuum stabilizált $P(O_2)$ parciális nyomásától.



5.3 ábra A belső oxidáció kinetikája és az elért $\Delta\rho$ változás lényegesen függ a vákuum stabilizált $P(O_2)$ parciális nyomásától és az oldatban lévő Hf koncentrációjától. Ezzel szemben a belső oxidációt követő redukció az előélettől függetlenül, azonos oldott Hf szintet állít be (minta-átmérő 0.2 mm)

A mérések részletes elemzésénél lényeges körülmény az is, hogy a szinterelt testek globális Hf koncentrációja keresztmetszetük radiális iránya mentén lényegesen változik, és ezt a profilt a termomechanikus alakítás nem befolyásolja (vö. Uray. 2002a és b). A radiális profil természetesen a belső oxidáció reakciófrontjának haladási

sebességére markáns hatással van. Lehetséges, hogy ez a hatás szünteti meg a belső oxidációs görbék átmérő szerinti t/a^2 skálázását.

5.2.5 Az eredmények összefoglalása és értelmezése

A TEM felvételek azt bizonyítják, hogy a 0,2 mm-es minta HfO_2 zárványai 4 órás hőkezelés során bomlanak el, ha a hőmérséklet 2700 K, és a stabilizált $P(\text{O}_2)$ parciális nyomás 10^{-7} -mbar. A fajlagos többlet-ellenállás mérése azt mutatta, hogy a zárványok Hf komponensének döntő hányada a volfrám-rácsban oldott atomként marad vissza.

Fenn maradt azonban három lényeges kérdés. Mi történik a zárvány oxigén komponensével? Milyen folyamatok mennek végbe a vákuum térben? Hogyan változik a W/vákuum határfelület összetétele?

Kérdéseink elemzésénél abból kell kiindulni, hogy szobahőmérsékleten a vákuum kamránkban az O ill. W atomok és az O_2 ill. N_2 molekulák szabadúthossza 500 cm, ha a vákuum háttérnyomása 10^{-5} mbar [4]. A vákuum-térben tehát nem lehetséges a gázatomok ütközéses termalizációja, az izzó minta nem képes a vákuum-tér maradék-gázát felmelegíteni.

A tömegspektrométeres vizsgálatok szerint 2700 K-en és 10^{-7} mbar $P(\text{O}_2)$ parciális nyomáson, a volfrám szublimációjának sebességét az oxigén jelenléte már nem növeli (vö. Jehn, 1978). A W intrinszik szublimációja a rácsállandó léptéken azonban jelentős, másodpercenként közel egy monorétegnyi volfrám távozik a W/vákuum határról a vákuum-térbe, és csapódik le a bura hideg falán (Rosner, 1972).

Ha a W/vákuum határ oxigént vesz fel a vákuumból, akkor a 2700 K-en izzó határfelületbe ütköző O_2 molekulák O atomra szétválva hagyják el a W/vákuum határfelületet és sebességeloszlásuk a szál hőmérsékletére jellemző (Rosner, 1972). Az O atomok a vákuum-téren ütközés nélkül haladnak át és végül beépülnek a bura WO_x rétegébe.

A 2700 K-en izzó W/vákuum határon az O atomok deszorpciós-valószínűsége igen jelentős, ugyanis 10^{-7} mbar $P(\text{O}_2)$ parciális nyomáson a W/vákuum határ egyensúlyi O atom fedettsége kisebb, mint 0,01 monoréteg (Jehn, 1978). (Ez a becslés extrapolációval nyerhető olyan AES mérésekből, ahol a hőmérséklet 2700 K-nél alacsonyabb, a háttérnyomás pedig nagyobb, mint 10^{-7} mbar.)

Ha a W/vákuum határra a minta belsejéből is folyik diffúziós oxigén áram, akkor ennek a határnak az oxigén fedettsége addig nő, amíg a diffúziós áram és a deszorpciós

áram nem egyenlíti ki egymást. (Ez durván fél monorétegnyi oxigén fedettség mellett valósul meg (Jehn, 1978).)

Természetesen a W/vákuum felületről induló oxigén áram is a bura felületén kemisorbeálódik (vö. F1). (Többszörös oxidáló redukáló periódusok után a verődék a bura ablakán szabad szemmel is jól látható!)

5.2.6 Véggövetkeztetés

A vizsgált körülmények mellett a $\text{HfO}_2/\text{W} \leftrightarrow \text{Hf}(\text{in W}) + 2\text{O}(\text{in W})$ határfelületi reakciónak nincs sebesség-meghatározó szerepe a HfO_2 zárványok bomlásában, miként azt többen is felteszik (Leichtfried, 2002a). Lényeges szerepe van viszont annak, hogy az oxid bomlásakor felszabaduló oxigén WO_x réteggént válik ki a szobahőmérsékletű vákuum-burán.

5.3. Az AKSW huzalok oxigén felvétele és leadása

5.3.1 Bevezetés

A bemutatásra kerülő eredmények szorosan kapcsolódtak a halogénlámpa minőségű AKSW huzalok és spirálok fejlesztéséhez. Van azonban aktuális üzenetük is. Ez a munka vezetett ugyanis arra a felismerésre, hogy a nagynyomású kálium 2300 K alatt oxigént von ki a volfrám-rácsból. Ez a felismerés ma kétfajta ötvözet fejlesztésében is szerephez juthat.

(i) A diszperz kálium fázis adja a kúszás-állóságát a Plansee AG MVMWT márkajelű 20 mm vastag elektródjainak. (Hoffmann és Wesemann, 2011)

(ii) A diszperz La_2O_3 fázissal, ill. a diszperz La_2O_3 és kálium fázissal adalékolt volfrám ötvözetek mechanikai tulajdonságai 1300 és 2100 K között hasonlóak is lehetnek. (Wesemann, Spielmann, Heel, Hoffmann, 2010). Nyitott kérdésnek látszik, hogy a kettős adalékolás nem enyhítik-e az oxigén felvétel káros hatását.

5.3.2 Oxigén-hatások az izzószál minőségű AKS huzalokban

Az AKSW spirálok villantó izzítással végzett kigázosítása minőség-meghatározó folyamat volt az izzólámpák gyártásának (vö. Dennisen és mtsai. [Philips Lighting B.V.], 2006). A villantásos kigázosítás kinetikáját Dennisen és mtsai mikro-szerkezeti vizsgálatokkal és a Δp fajlagos többletellenállás mérésével követték. A villantás utolsó szakaszában Δp jelentősen növekedett. Ez arra utal, hogy ebben a szakaszban jelentős mennyiségű oxid zárványa ment oldatba. Hasonló villantásos kigázosítás volt akkor is

előírva, amikor a 390, ill. 173 μm -es huzalok alaktartását illet a szabványok szerint minősíteni (Yamazaki, 1989a). A huzal oxigén vesztesét itt is az teszi lehetővé, hogy a deszorbeált oxigén WO_x réteggént borítja a bura hideg falát.

A volfrám oxigén-felvételéből eredő nehézségekkel az 1974-es „Plansee Seminar”-on ismerkedtem meg. A központi probléma az volt, hogy a gyártmányt borító vékony WO_x rétegből a volfrám oxigént vesz fel. A felvett oxigén analitikai módszerekkel történő detektálása viszont jelentős tömegű mintát követel, mivel a károsodás csak egy viszonylag vékony réteget érint. Ezért gondoltam arra, hogy ez a hatás ellenállás-mérésekkel az 1mm-nél finomabb, 15 cm hosszú mintákon akkor lenne jól követhető, ha az oxigén felvétel belső oxidációval járna. Osztályomon ezért kezdeményeztem az AKSW huzalok belső oxidációjának vizsgálatát.

Kele Andrást kértem meg arra, hogy nagykristályos AKSW huzalokban vizsgálja meg a K-Al-Si tartalmú oxid zárványok keletkezésének és bomlásának folyamait. A terv az volt, hogy első lépésben oxigén felvétellel belső oxidációs folyamatokat indítunk el a 173 μm -es AKSW huzalokban, majd az oxidok elbomlását egy magasabb hőmérsékletű hőkezelés folyamán követjük. Az első eredményekről az 1977-es Plansee Seminar-on számoltam be (Kele, Menyhárd, Uray, Gaal, A1978)

A belső oxidációs és oxidbontási kísérletek eredményeinek mai üzenete a következő. A belső oxidációt és az oxidok bomlását fajlagos többletellenállás mérésével követve meg lehetett határozni azokat a paraméter tartományokat, ahol a volfrám-minták peremén belső oxidáció lép fel, és fel lehetett tárni azokat a paramétereket is, ahol az oxidok zárványai elbomlanak. A direkt analitikai módszerekkel szemben (neutron aktivációs analízis, vivő-gáz oxigén-analízis) ennek az ellenállásos módszernek két előnye van. Egyrészt a minta oxigén felvételét és a zárványok bomlásához tartozó kigázosodást rövid huzalszakaszokon lehet követni, másrészt nem kell korrekcióba venni a mérendő minta felületén mindig jelenlévő vékony oxidréteg hatását. Ez a hatás igen jelentős, ha az oxigén hatása 30 μm -nél vékonyabb peremréteget érint, ami gyakori az alakítási technológiában. Ekkor ugyanis a 10 nm-es külső oxidrétegre végzett korrekció azonos nagyságrendbe eshet a peremréteg mérendő oxigén tartalmával. Salamon András nem publikált neutron-aktivációs mérései szerint a szabad felületre végzett korrekció a 173 μm -es AKSW huzalok

esetében 5 µg/g térfogati oxigén-tartalmat is jelenthet. Ez azért lényeges, mert az AKSW huzalok kívánatos globális oxigén koncentrációja kisebb, mint 5µg/g.

5.3.3 Mérési módszer

A méréseket az 5.2. pontban leírt módon végeztük. Mintáink átmérője 173 µm volt. A kettős hőkezelés lágyító hőkezelése azonban 1873 K-en 10^{-7} mbar oxigénre stabilizált háttérnyomás mellett történt, majd a minta hőmérsékletét 3 perces lépcsőkben emeltük 1873 K-ről 2773 K-re, ahol 10 percig izzítottunk. A minta ebben az állapotban nagykristályos. A keresztmetszetet átlagosan két szemcse tölti ki, és a huzal tengelyére merőleges szemcsehatárok átlagos távolsága a huzalátmérő 15 - 20 szorosa. Ez azt jelenti, hogy mintáinkban a szemcsehatár-diffúzióknak alárendelt szerepe van (Gaal és Neugebauer J.M., A1985).

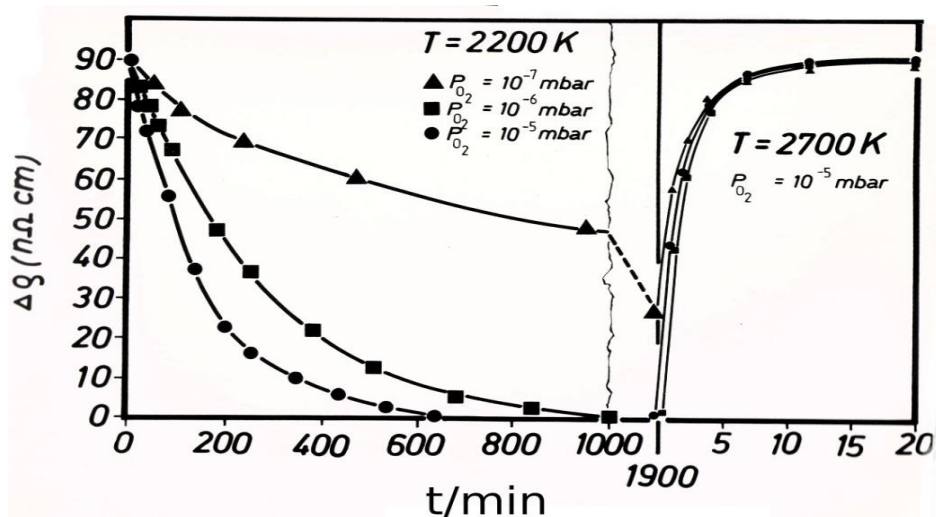
Az AKS mintákat olyan huzal-tételekből válogattuk, amelyekben Uray László $\Delta\rho$ és termofeszültség mérései szerint a Fe és Ni koncentráció sokkal alacsonyabb volt az alumínium koncentrációnál (vö. Uray, 2002a,b). A szilícium hatását régi kálium és szilícium adalékos huzalokon mértük. (Ezek alacsony Fe és Ni koncentrációját ugyancsak termofeszültség-méréssel ellenőrizte Uray László.)

5.3.4 Mérési eredmények

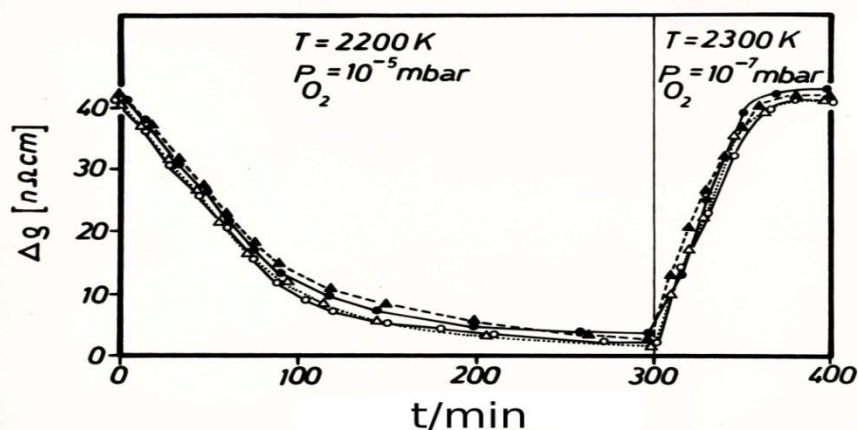
Az 5.3.2 pont szerint kiválasztott és hőkezelt AKS mintákban a belső oxidáció 2200 K-en jelentős fajlagos többletellenállás csökkenéssel járt, ha a stabilizált $P(O_2)$ háttérnyomás 10^{-5} mbar volt (5.4 ábra bal ábrája). Bár a belső oxidáció 10^{-6} és 10^{-7} mbar $P(O_2)$ háttérnyomás mellett lassabb volt, mégis jelentős mennyiségű oldott Al és Si atom kiválásával járt, ha a hőkezelési idő hosszabb volt néhány percnél. Az 5.4 ábra jobb oldali része azt mutatja, hogy az oxid zárványok bomlása a vizsgált paraméter-tartományban független az előélettől, és 2700 K-en még akkor is viszonylag gyorsan megy végbe, ha a $P(O_2)$ stabilizált háttérnyomás 10^{-5} mbar. (Ezeket az adatokat a hőkezelések beállításánál használtuk fel.)

Az 5.4 és 5.5 ábra eltérései arra utalnak, hogy az eltérő adalékolás hatással van a hőkezelés paramétereire is, azaz a belső oxidációban megjelenő oxid zárványok összetétele eltérő lehetett a kétfajta mintában. Radnóczi György megpróbálta a belső oxidációban keletkezett zárványok azonosítását is. A longitudinális TEM felvételeken megjelenő zárványok átmérője 100 nm alatt volt, de sok volt az 50 nm-es zárvány is

(vö. Gaal, A1989, 4. ábra). A zárványok között sok volt a sorokba rendezett zárvány, de a sorok nem voltak egymással párhuzamosak, és voltak magányos zárványok is. A hallei 1MeV-os elektronmikroszkópban végzett lokális diffrakciós vizsgálatok sem tárták fel megbízhatóan a zárványok kémiai természetét. Nem zárták ki azonban annak lehetőségét sem, hogy a belső oxidáció termékei a K-Al-Si-O rendszer oxidjai, sőt egyes zárványokban WO_x összetevő is lehetett. (Radnóczy, 1980, 1982).



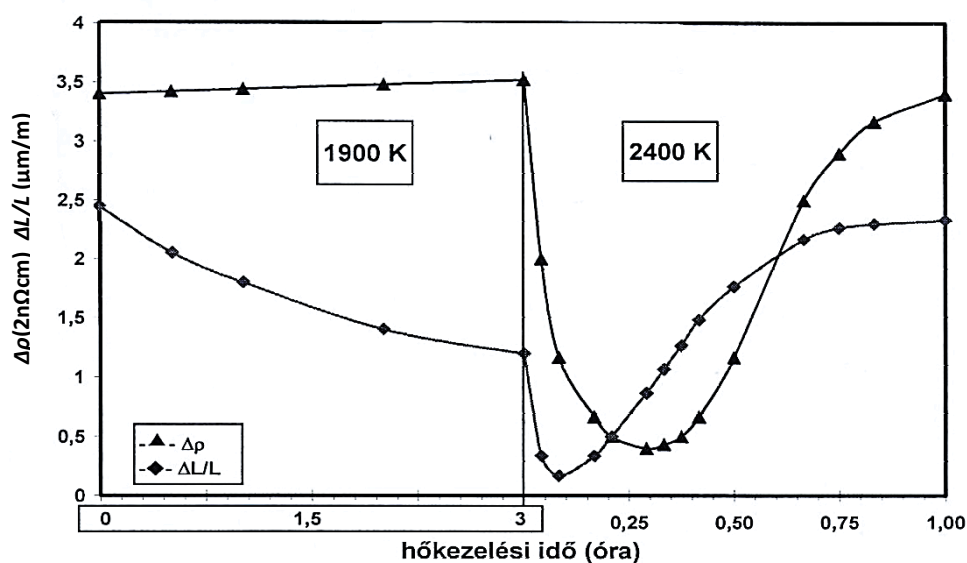
5.4 ábra. A fajlagos többletellenállás csökkenése az AKS minták belső oxidációja során, majd a keletkezett oxid zárványok bomlása (várhatóan) oldott alumínium és szilícium atomokra a 2700 K-en végzett izzítás során (Lipták László mérése)



5.5. ábra. A K és Si adalékos volfrám minták fajlagos többletellenállásának változása belső oxidáció során, és a keletkezett oxid zárványok elbomlása (várhatóan) oldott szilícium és oldott oxigén atomokra. (Lipták László mérése)

Kele András ismerte fel (Kele, 1980), hogy az AKSW huzalok oxigén felvételét a fajlagos többletellenállás mérésével olyan hőmérsékleteken is ki lehet mutatni, ahol az Al és Si atomok diffúziója túl lassú ahhoz, hogy az alumínium és a szilícium belső

oxidációval váljon ki. Kele András felismerésének bizonyítására a következő kísérletet végezte (Harmat, Lipták, Kele, Major Gaal, 1981B; 4. ábra). 173 μm -es, nagykristályos, alumíniumban és szilíciumban szegényebb AKSW huzalokból indult ki. Ezeket 2200 K-en 10^{-5} mbar háttérnyomású vákuumban belső oxidálta, majd az oxidokat 2400 K-en 10^{-5} mbar háttérnyomású vákuumban bontotta el. (Ekkor a minták fajlagos többletellenállása 6,8 $\text{n}\Omega\text{cm}$ volt.) Ezek után két párhuzamos kísérletet végzett azonos hőmérsékleti programmal, de két eltérő háttérnyomással ($P(\text{O}_2) = 10^{-5}$ mbar és $P(\text{O}_2) = 10^{-8}$ mbar). $\Delta\rho$ kinetikája olyan mértékben független volt a háttérnyomástól, hogy az 5.6 ábra csak a kisebb nyomáson mért értékeket tünteti fel. A két háttérnyomáson $\Delta\rho$ azonos minimum után azonos kinetikával kezdett el növekedni és érte el az 1900 K-es izzítás kiinduló értékét. Ez a kinetika csak azzal magyarázható, hogy a 2400 K-en fellépő átmeneti belső oxidáció az 1900 K-en felvett oxigéntől eredt, míg az oxid bomlása annak a következménye, hogy a minta a gáztérnek adott le oxigént.



5.6 ábra. Az 1900 K-en, $P(\text{O}_2) = 10^{-5}$ mbar háttérnyomású vákuumban végre hajtott, 3 órás izzítás alig okoz változást a minta fajlagos többletellenállásában. Ezzel szemben a minta hossza a $\mu\text{m}/\text{m}$ -es skálán jelentős befagyasztható rövidülést szenvedett. Az 1900 K-es hőkezelés során azonban jelentős oxigén felvételnek kellett lennie, mert 2400 K-en jelentős fajlagos többletellenállás változás lép fel. A $\Delta L/L$ -t és $\Delta\rho/\rho$ -t kinetikus görbék menete 2400 K-en hasonló volt.

Harmat Péter azonnal észrevette, hogy a Kele András által leírt folyamat a minta hosszát is megváltoztathatja. Ezért dilatométeres méréssel ismételte meg Kele András méréseit. (A párhuzamos ellenállás-mérésekre Harmat Péter Lipták Lászlót kérte meg. Ezeket az adatokat mutatja az 5.6 ábra (Harmat, Lipták, Kele, Major Gaal, 1981B).) A

minta az 5.6 ábrán bemutatott rövidülését aligha lehetne megmagyarázni, ha a minta az 1900 K-en felvett oxigént interszticiós atomok formájában tárolná.

Ez volt az oka annak, hogy Harmat Péter a következőből indult ki (Harmat, Major, Gaal, B1983; Harmat, 1989): egy kálium zárvány oxigén felvétele változatlan (vagy csökkenő) zárvány térfogat mellett azért lehetséges, mert a kálium oxidációja sűrűség-növekedéssel jár. (Erre Harmat Péter a következő példát hozta. Ha 30 C°-on a kálium folyadék szilárd K₂O oxiddá oxidálódik, akkor a táblázati adatok szerint a K folyadék moltérfogata (90.7 cm³/mol) erősen csökken, mert a K₂O moltérfogata 40.6 cm³/mol). Természetesen ez a példa is jó útbaigazítást ad a jelenség természetéről, mert kétségtelen, hogy a kálium atomtörzs és az oxigén atomtörzs mérete erősen függ a kötésállapottól.

Fontosnak tartottam azonban, hogy Harmat Péter meglátását Fromm és Gebhardt adatbázisa alapján [4] egy másik oldalról is megvilágítsam. A cézium folyadék jól oldja az oxigént. Például 373 K-en a szilárd Cs₃O fázissal egyensúlyban álló cézium folyadék oxigén koncentrációja 20 at%. 373 K-en a tiszta Cs folyadék sűrűsége 1.8 g/cm³, míg a 0.8 Cs + 0.2 O atomi összetételű oldat sűrűsége 2.4 g/cm³. Így, ha 1 mol 0.8 Cs + 0.2 O oldat egy **45.6 cm³** üreget tölt ki, akkor annak cézium tartalma egy **59.1 cm³**-es üreget töltene ki. Az oxigén oldása tehát lényegesen lecsökkenti azt a térfogatot, amit előzőleg tiszta Cs töltött ki. Ezt a példát azért tartom érdekesnek, mert a tiszta Cs fajlagos ellenállása 373 K-en 40 μΩcm, míg a 20 at% oldaté 150 μΩcm. Az oxigén oldása tehát a fémes kötés-típus megváltozása nélkül is lényegesen csökkenti egy adott Cs mennyiség térfogat-igényét. Ez a számítás egyben azt is jelenti, 1 gr volfrámba zárt **240 atppm**-nyi Cs a zárvány térfogatának a megnövekedése nélkül 373 K-en még **60 atppm**-nyi (≈6 súlyppm-nyi) oxigént is meg tudna kötni.

Ezt a felismerést azért tartom lényegesnek, mert rámutat arra, hogy a kálium zárványoknak oxigén oldása is csökkenti a zárvány egyensúlyi térfogatát, azaz megnövelheti a zárvány termodinamikai stabilitását (vö. 6. fejezet). Ez a gondolat a W-1súly% La₂O₃ huzalok kálium zárványokkal megnövelt előnyös tulajdonságait magyarázhatná, sőt az WVMW plazmahatároló lemezek sajátságai miatt is lényeges lehetne.

6. A kálium zárványok stabilitása

6.1. Bevezetés

Napjainkban többféle volfrám és molibdén ötvözetben a diszperz kálium fázis vagy önmagában, vagy diszperz La_2O_3 (ill. Y_2O_3 fázissal) karöltve javítja a termék műszaki jellemzőit (szobahőmérsékleti folyáshatár, szakítószilárdság és duktilitás, 1800 K feletti kúszási paraméterek).

A W-K rendszer kristályrácsában a diszperz kálium fázis stabil az Ostwald éréssel szemben. Teljes egyetértés van ugyanis abban, hogy a kálium atomok a nagy-tisztaságú volfrám kristályokban gyakorlatilag nem oldódnak (Bartha, Lassner, Schubert, Lux, 1995; de Boer és mtsai, 1988). Kérdésebb viszont, hogy a kálium atomok milyen mértékben oldódnak a szemcsehatárokon. Többféle tapasztalat szól amellett, hogy sok olyan esetben nincs szükség a kálium szemcsehatár diffúziójával számolni, ahol a korai magyarázatok erre a mechanizmusra épültek (Gaal, A1989; Grüger, Vaßen és Mertens [Philips B.V.], 1998) Érdekes viszont, hogy Gedgovd és mtsai (1980) autóradiográfiás mérései azt mutatták, hogy a cézium atomok ugyan nem oldódnak a volfrám rácsában, viszont erőteljesen diffundálnak a volfrám szemcsehatárai mentén. Ha nem hiszünk abban, hogy a Cs atomok a nagytisztaságú volfrám szemcsehatáraiban is oldódnak, akkor az idézett eredményt az is okozhatja, hogy a cézium csak az oxigénben gazdag szemcsehatárok mentén képes diffundálni (Gaal és mtsai, A2006a). (Az oxigén aktivált Cs diffúzió mechanizmusa a DIGM diffúzióhoz hasonlíthatna (vö. 7. fejezet).) Ennek kísérleti alátámasztását (Schade, 1998) az értekezés nem tárgyalja.

A kálium zárványok stabilitásának és méret-változásainak kérdéseit azzal a feltevessel szokás tárgyalni, hogy a kálium zárványokat ideális gáz tölt ki. Az összefoglaló cikkek is csak ennek a modellnek az eredményeit ismertetik (vö. Horacsek, 1989a, b; Briant, 1993a,b; Bewlay és Briant, 1995; Schade, 2002), bár Horacsek Ottó megjegyzi, hogy az ideális gáz feltevés a buborékok „káliumsűrűségére” a kritikus sűrűség feletti értékeket is adhat, minként azt Stüwe (1986) is megállapította. Más megközelítések elemzésével tudomásom szerint eddig csak öt közlemény foglalkozott (Gaal, A1989; Harmat, 1989; Nagy Atilla, 1996 és 1998; Gaal és mtsai, A2006a). A két-paraméterű van der Waals egyenlet alkalmazásának (Nagy Atilla, 1996, 1998) konkrét hiányosságai abból erednek, hogy ez a két-paraméteres állapotegyenlet nem

illeszthető szimultán módon a gáz kritikus pontjának mindhárom paraméterére. A Nagy Atilla által használt T_c , p_c illesztés erősen alulbecsüli a kritikus sűrűséget ($\rho_c(K, \text{mért}) = 0.17 \text{ g/cm}^3$, $\rho_c(K, \text{illesztett}) = 0.086 \text{ g/cm}^3$). Ugyanez a helyzet a folyékony kálium $\rho(\text{max})$ határsűrűségével is. A van der Waals egyenlet szerint $\rho(\text{max}) = 0.258 \text{ g/cm}^3$, míg a folyékony kálium sűrűsége 373 K-en és 0.1 MPa nyomáson 0.819 g/cm^3 , továbbá 2150 K-en és 97 MPa nyomáson a folyékony kálium sűrűsége 0.49 g/cm^3 . Ez azt jelenti, hogy Nagy Atillának (1998) a termomechanikus alakítás optimalizására végzett számításai nem adnak reális tájékoztatást a kálium zárványok várható folyadék és gáz tartalmáról.

A 6. fejezet arra kívánja felhívni a figyelmet, hogy a nagy-nyomású kálium fémes kötése markáns hatással van zárványainak stabilitására. Ezért elengedhetetlen, hogy a stabilitás kérdéseit az alkáli fémekre jellemző és kísérletileg ellenőrzött állapot-függvények alapján elemezzük.

6.2. Az erősen alakított AKSW huzalok kálium zárványai

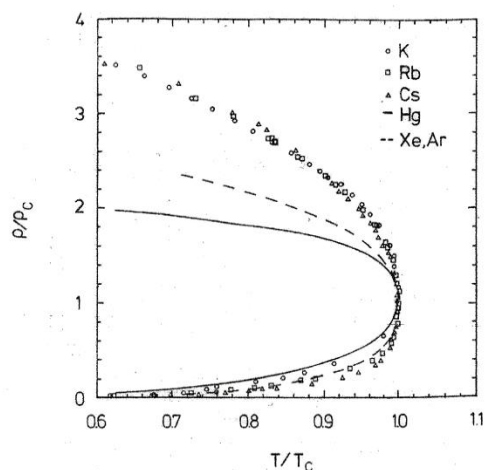
A szokásos technológiával gyártott, 173 és 390 μm közötti átmérőjű, jó minőségű AKSW huzalok kálium zárványai az 1800 K feletti hőkezelés után szubmikronos méretűek, és alakjuk a TEM felvételeken gömbszerű. Ezeket a zárványokat azért szokás kálium buborékoknak nevezni, mert az izzólámpák üzemi hőmérsékletén a kálium gáz-állapotban van ($T_c(K) = 2178 \text{ K}$).

Először Briant és Walter ([GE Co. Central Research Department], 1988) mutatott rá empirikus úton arra, hogy az AKSW huzalokból akkor lehet jó halogénlámpa spirálokat gyártani, ha a kálium buborékok mérete 80 nm-nél kisebb, azaz a hatékony zárványokban uralkodó nyomás legalább 50 MPa. A 80 nm-es buborékok nyomására ezt a határértéket akkor kapjuk, ha a Laplace nyomásban 1 Jm^{-2} -nek vesszük a K/W határfelület fajlagos szabadenergiájának (γ -nak) alsó határát. Ez a γ érték abból adódik, hogy $\gamma < 1 \text{ Jm}^{-2}$ esetén a szemcsehatárok kálium zárványai markánsan lencse-alakúak (Gaal, A1989).

Jól ismert, hogy a kálium zárványok mérete markánsan függ a hőkezelő atmoszféra oxigén aktivitásától. Ezzel kapcsolatban Zilberstein ([Osram Sylvania Products Inc.], 1998) hidegfalú burában, 178 μm -es, csúcsminőségű AKSW huzalon átmenő árammal végzett izzításának két eredményét érdemes kiemelni. Ha az izzítás

2900 K-en 20 percig tartott, és $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar volt a vákuum háttérnyomása, akkor a buborékok négyzetes átlagátmérőjének négyzetgyöke **34.4** nm volt, és a 80 nm-nél nagyobb buborékok csak a vizsgált szemcsehatár-felület **2.2%**-át fedték le. Ezzel szemben, ha a mérőcellát szobahőmérsékleten olyan normál nyomású argon töltötte ki, amelyben az O_2 parciális nyomás $4 \cdot 10^{-4}$ mbar volt, és az izzítás 2900 K-en 10 percig tartott, akkor a buborékok szóban forgó átmérője **44.3** nm-re nőtt, és a 80 nm-nél nagyobb buborékok által lefedett terület a vizsgált szemcsehatár-felületnek a **24 %**-ára rúgott. (Ebben az esetben a legnagyobb buborék-átmérő 120 nm volt.) Az első hőkezelés a kívánt stacionárius kúszási sebességet eredményezte, míg a második esetben ennek paraméterei lényegesen rosszabbak voltak. Zilberstein adatai jól szemléltetik a 80 nm-es határ jelentőségét akkor, amikor a huzal a gáztérből oxigént vehet fel.

6.3. A kálium állapotegyenletének skála-törvénye



6.1. ábra. Hensel és mtsai (1991) megmutatták, hogy a $T/T_C - \rho/\rho_C$ koordinátákban ábrázolt folyadék-gáz egyensúlyi görbe káliumra, rubídiumra és céziumra a mérési pontosságon belül egybe esik.

Ezzel szemben a fémes kötési higanyra a $T/T_C - \rho/\rho_C$ görbe eléggé szűk.

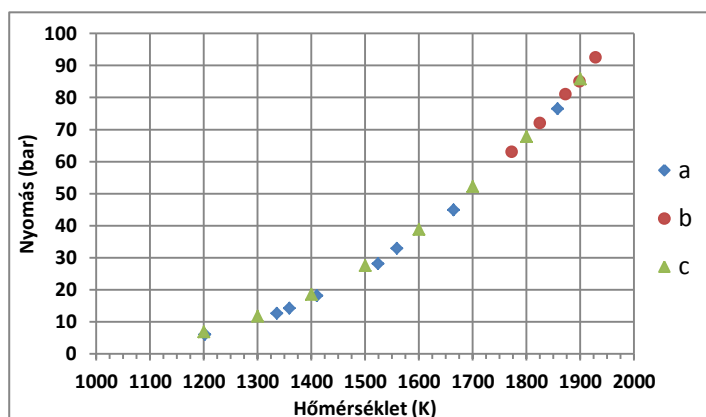
Az Ar és Xe folyadék-gáz egyensúlyi görbéje közbülső helyet foglal el.

A kálium $p_K(T,V/M)$ állapotfüggvényét a rubídium és cézium mért állapot-függvényeiből (Pfeifer és mstai, 1979; Jüngst, Knuth, Hensel, 1985; Hensel és Uchtmann, 1989) a következő skálatörvénnyel határoztam meg:

$$\frac{\rho_K}{\rho_K^C} = \frac{\rho_{Rb}}{\rho_{Rb}^C} = \frac{\rho_{Cs}}{\rho_{Cs}^C}, \quad \frac{p_K}{p_K^C} = \frac{p_{Rb}}{p_{Rb}^C} = \frac{p_{Cs}}{p_{Cs}^C}, \quad \frac{T_K}{T_K^C} = \frac{T_{Rb}}{T_{Rb}^C} = \frac{T_{Cs}}{T_{Cs}^C} \quad (6.1)$$

((6.1.)-ben a C felső index a kritikus pontra utal.) A (6.1) skálatörvényt Hensel és mtsai (1991) a folyadék-gáz egyensúlyi görbéjére igazolták (vö. 6.1. ábra). A 6.2 ábra azt szemlélteti, hogy ez a skálatörvény a folyadék-gáz egyensúlyi görbéjére a $p_{Cs} - T_{Cs}$ koordinátákban akkor is jól teljesül, ha a cézium adatokat Kozhevnikov (1990) cikkéből

vesszük, és Freyland és Hensel (1972) kálium adatait a (6.1) szerint transzformáljuk „cézium adatokká”.



6.2 ábra a skála törvényt a T - p folyadék-gáz egyensúlyi görbéjére mutatja be. Ebben az esetben a kálium T - p görbáját transzformáltam a (6.1) skálátörvénnyel a cézium p és T állapotjelzőibe (**b** és **c** pontok: Freyland és Hensel, 1972), és ezt a transzformált görbét hasonlítottam össze a céziumra mért adatokkal (**a** pontok: Kozhevnikov 1990).

A K, Rb és Cs markáns sajátága, hogy a fajlagos elektromos ellenállása a hőmérséklet emelkedésével állandó nyomáson nő, ha $p > 1.1p_c$ és $p > 2p_c$. A szabad elektron modell elektron vezetésére jellemző viszonyok $p > 3.5p_c$ esetén állnak fenn. (Hensel és mtsai, 1991; Redmer és mtsai, 1992). Eddig az első elvekre épített $p=p(T,p)$ állapot-egyenletek kálium rubídium és cézium esetében nem adtak mennyiségi egyezést a kísérleti adatokkal (Likalter, 2002).

6.4. A magányos kálium zárvány gömb-modellje

A kálium zárványok stabilitásának modellezésére a legegyszerűbb modellt kerestem. Ez a modell egy olyan gömb alakú (rugalmasan izotrópnak feltételezett) egykristály, amelynek centrumában egy gömb alakú üreg van káliummal töltve, és a kristály pereme (a W/gáz határfelület) hidrosztatikus terhelés alatt áll. (Ez a modell elvileg kísérletileg is megvalósítható modellje a hidrosztatikus nyomó vizsgálatnak, és ebbe természetesen beleértendő a zérus külső nyomás határeset is.) A modell bemutatása során azt is felteszem, hogy a W/gáz határfelület görbülete elég kicsi ahhoz, hogy azon a Laplace nyomás elhanyagolható legyen.

Az egykristály bura külső felületét azért választottam gömbnek, mert a henger vagy hasáb alakú W/gáz határfelület esetén a kristályrácsban ébredő feszültség tenzor

kiszámítása már eléggé komplikált kifejezésekre vezet, ha figyelembe akarjuk venni a diffúziós feszültség-relaxációt is.

Az anizotróp rugalmasság tárgyalásának matematikája eléggé bonyolult (Larché és Cahn, 1985). Mivel egyetlen célom az volt, hogy az ideális gáz és a valós kálium gáz viselkedését egy könnyen követhető, azonos természetű modell keretében vessem össze, a Larché-Cahn formalizmus alkalmazásától a jelenlegi modellben eltekintettem. (A továbbiakban a zárvány anyafázisát gyakran nevezem majd egyszerűen volfrám-buroknak.)

6.5. A termodinamikai egyensúly feltételei a gömb-modellben

6.5.1. A termodinamikai egyensúly feltételei a volfrám burookban

Termodinamikai egyensúlyban a kristályrácsban nem folyhat öndiffúziós áram (ill. ennek megfelelő vakancia áram). Ezért a vakanciák kémiai potenciáljának a rács minden pontjában a vakancia források kémiai potenciáljának megfelelő értéket kell felvennie. Ennek megfelelően termodinamikai egyensúlyban a volfrám K/W és W/gáz határfelületének minden pontjában a $\sigma_{nn} = \sigma_{ij}n_i n_j$ normális irányú feszültségnek azonos értéket kell felvennie.

Formális megfogalmazásban a következőkről van szó. A gömb-modell vakancia forrása a K/W és a W/gáz határfelület. Jól ismert (vö. Geguzin és Krivogla, 1973 (5.8) egyenlet), hogy a vakanciák kémiai potenciálja a határfelületre ható σ_{nn} normális irányú feszültségtől a következő módon függ.

$$\mu_v(T, K/W) = \mu_v^o(T) + \sigma_{nn}(K/W)\Omega. \quad (6.2a.)$$

$$\mu_v(T, W/gáz) = \mu_v^o(T) + \sigma_{nn}(W/gáz)\Omega \quad (6.2 b)$$

((6.1)-ben Ω a volfrám moláris térfogata. A fázishatár megnevezése (6.2)-ben azt emeli ki, hogy a σ_{nn} -t két különböző határon kell számításba venni.)

A (6.2a) és (6.2b) egyenlet szerint termodinamikai egyensúlyban a K/W és a W/gáz határon ható normális irányú feszültség egyenlő. Ez a feltétel rugalmas egyensúlyban akkor és csak akkor teljesül, ha a gömb középpontjába helyezett derékszögű koordináta rendszerben $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma = \sigma_{nn}$, míg a tenzor vegyes indexű komponensei eltűnnek.

A burok termodinamikai egyensúlyának van azonban egy második feltétele is: nevezetesen a határfelületben sem folyhat öndiffúziós áram. Ennek az a feltétele (vö.

Geguzin és Krivoglaz, 1973, (5.12) egyenlet), hogy a két határfelületben az öndiffúzió kémiai potenciálja,

$$\mu_S = \mu_S^o - \Omega(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3, \quad (6.3)$$

állandó legyen. (6.3) esetünkben automatikusan teljesül.

6.5.2. A K/W határfelület felületi szabadenergiája

A gömb-modell szimmetriája megköveteli, hogy a W/K határfelület „egységnyi felületre” vonatkoztatott fajlagos felületi szabadenergiája izotróp legyen. Érdemes megjegyezni, hogy ebben a tárgyalásban az egységnyi felület a torzítatlan kristályrácsban értendő, a K/W határ aktuális szerkezete a volfrám-rács rugalmas torzulásával jön létre, ha $\sigma/E \ll 1$. Az így definiált fajlagos határfelületi szabadenergiát Cahn (1980) σ -val jelölte. Mi a továbbiakban erre a mennyiségre továbbra is a γ jelet használjuk, mert a W rács feszültség-tenzorát jelöltük σ_{ij} -vel.

Mivel a modellben a W/K határfelület bármely pontjában mind a három főfeszültség értéke σ , a Laplace nyomásban szereplő γ fajlagos felületi szabadenergia csak a T és a σ paraméter függvénye, azaz $\gamma = \gamma(T, \sigma)$.

A fajlagos felületi szabadenergia feszültségfüggésének értelmezése a következő. A gömbszimmetria miatt elég a határfelület érintősíkjában fellépő feszültségeket csak a (0,0,R) pontban kiszámítani, ha a derékszögű koordináta rendszer origója a gömb középpontja. Azonnal látható hogy az R sugarú gömb felületén ható normális irányú feszültség-vektor $\sigma_{zz} = \sigma$, míg a $\sigma_{xx} = \sigma$ és a $\sigma_{yy} = \sigma$ feszültség a felület főgörbületi vonala mentén rugalmasan torzítja a határ szerkezetét, ha σ/E elég kicsi. (Ha σ/E értéke nagy, akkor a határ rekonstrukciós átalakulást szenved!)

A szegregációs viszonyok változékonysága és a belső feszültségek hatása miatt nincsenek megbízható adatok a $\gamma(T, \sigma)$ függvényről (Kumikov és Khokonov, 1983). Ezért két határeset tárgyalására szorítkozom. A $\gamma = 2 \text{ Jm}^{-2}$ értéket akkor használom, amikor csak a kálium szegregációs hatását veszem figyelembe. Amikor a $\gamma = 1 \text{ Jm}^{-2}$ értéket használom, akkor olyan mértékű oxigén szegregációra gondolok, amelyik még nem torzítja el markánsan a gömbalakot (Gaal, A1989). (Az AKSW irodalom gyakran használja γ -ra a folyékony volfrám fajlagos felületi szabadenergiájának a normál olvadásponton vett értékét ($\gamma = 2.3 \text{ J/m}^2$ [6])).

6.5.3. A kálium egyensúlyi állapota terheletlen volfrám burokbán

Ha a W/gáz határfelületén nincs terhelés, akkor ott σ_{nn} zérus, és termodinamikai egyensúlyban a (6.2) egyenletek szerint σ_{nn} a K/W határon is zérus, azaz a rugalmas buroknak nincs szabadenergia járuléka. Ennek megfelelően a zárvány termodinamikai egyensúlyát a kálium fázis $F(K)$ szabadenergiájának az üreg R sugara szerinti minimuma adja meg. Természetesen $F(K)$ a töltőgáz és a K/W határ szabadenergiájának összege:

$$F(K) = N\mu_K(T, V(R)/N) + \gamma(T)[4\pi R^2] \quad (6.4)$$

((6.4)-ban N az üreg K atomjainak molszáma, és μ_K a kálium kémiai potenciálja.)

Mivel termodinamikai egyensúlyban állandó N és T mellett az $F(K)$ függvénynek minimuma van, az $F(K)$ függvény R szerinti parciális deriváltját képezve a termodinamikai egyensúly első feltétele a következő lesz:

$$-p(T, V(R)/N) + 2\gamma(T)/R = 0 \quad (6.5a)$$

(6.5a)-ban a kálium ρ sűrűsége is lehet a második állapotváltozó. Ekkor:

$$-p(T, M/V(R)) + 2\gamma/R = 0 \quad (6.5b)$$

Az egyensúly akkor stabil, ha $F(K)$ R szerinti második deriváltja pozitív. Ezt a deriváltat (6.5b)-ből célszerű kiszámítani. Így az $F(K)$ szabadenergiának akkor lesz minimuma a (6.5b) által megadott egyensúlyi helyen, ha

$$\left(3\frac{\rho}{p}\frac{\partial p}{\partial \rho} - 1\right)\left(\frac{1}{R}\right) > 0 \quad (6.6)$$

(6.6)-ban figyelembe vettük, hogy egyensúlyban $p=2\gamma/R$, és természetesen, hogy a deriváltat is az egyensúlynak megfelelő p és ρ érték mellett kell venni. A (6.5) egyensúlyi feltétel tehát akkor ad stabil egyensúlyi állapotot, ha a (6.6) stabilitási feltétel is teljesül.

Ideális gázokra (6.6) a stabilitási feltétel mindig teljesül, tehát külső terhelés hiányában az ideális gáznak csak stabil egyensúlyi állapotai vannak. (A szokásos tárgyalásnak tehát nem kellett metastabil állapotokkal foglalkoznia.) A reális gázok oldalról nézve viszont a kritikus pontban p -nek ρ szerinti parciális deriváltja zérus, és ennek megfelelően a kritikus pontot a kálium zárványok instabil állapotai veszik körül (Gaal, A1989)

6.5.4. Egyensúly külső hidrosztatikus terhelés mellett

Külső terhelés esetén a K/W határfelületen még össze kell kapcsolni a két fázis egyensúlyának paramétereit. Ha a W-K rendszerre szorítkozunk és feltesszük, hogy

nemcsak a kálium nem oldódik a szilárd volfrámban, hanem a szilárd volfrám sem oldódik a folyékony káliumban, akkor a K/W határon csak a mechanikai egyensúly feltételének kell teljesülnie.

$$-p + 2\gamma/R = \sigma_{nn}(R) \quad (6.7)$$

(6.7) szerint, hogyha a zárványban túlnyomás van ($p > 2\gamma/R$), akkor mechanikai egyensúlyban a W/gáz határfelületen normális irányban nyomófeszültségnek kell hatnia ($\sigma_{nn}(W/gáz) < 0$). Ha $p < 2\gamma/R$ akkor $\sigma_{nn}(W/gáz) > 0$, azaz egyensúlyban a peremen ható feszültség a normális irányba mutató húzófeszültség lesz.

6.5.5. Az egyensúly stabilitása a peremén tehermentes gömb-modellben

Ha a gömb-modell peremén $\sigma_{nn}(W/gáz)$ zérus, és a zárványban túlnyomás van ($p > 2\gamma/R$), akkor

$$\sigma_{nn}(K/W) = -p + 2\gamma/R < 0, \quad (6.8a)$$

tehát a K/W határfelületre normális irányban rugalmas nyomófeszültség hat, azaz $\sigma_{nn}(K/W) < 0$. Ekkor a (6.2 a és b) feltételek miatt, a K/W felületen kisebb a vakanciák kémiai potenciálja, mint a W/gáz felületen, ahol $\sigma_{nn}(K/W) = 0$, és így vakancia áram folyik a K/gáz felületről a K/W felületre, és ennek hatására a zárvány R sugara mindaddig nő, amíg zárvány méret-növekedésének hajtóereje,

$$PH = -2\gamma/R + p = -\sigma_{nn}(K/W), \quad (6.8b)$$

pozitív. A PH hajtóerő mindaddig csökken, amíg $\sigma_{nn}(K/W)$ zérussá nem válik, azaz a feszültségmentes burában nem jön létre termodinamikai egyensúly.

Ha $2\gamma/R > p$, akkor a K/W határfelületre normális irányban húzófeszültség hat, tehát a vakancia áram iránya megfordul és a (6.8b) hajtóerő hatására a zárvány sugara mindaddig csökken, amíg a zárvány mérete a feszültségmentes egyensúlyra jellemző értéket nem veszi fel.

A (6.8b) kinetikai megfontolásokból levezetett stabilitási feltétel teljes mértékben megfelel a (6.6) stabilitási feltételnek. Ez azt jelenti, hogy egy gázzal vagy folyadékkal töltött zárvány egyensúlya akkor stabil, hogyha a zárvány valamilyen perturbáló hajtóerő hatására állandó N és T mellett kimozdul a p_0 , ρ_0 egyensúlyi állapotból, akkor a perturbáció elmúltával, a zárvány visszatér eredeti egyensúlyi állapotába. Ezt a megállapítást a $p(T, \rho)$ állapotfüggvény ρ szerinti sorfejtésével bizonyíthatjuk. Ha a zárvány R perturbált sugarát új változónak vezetjük be, és

felhasználjuk a $\rho = \rho_0(R_0/R)^3$ és a $p_0 = 2\gamma/R_0$ azonosságokat (l. (6.10) egyenlet), akkor a hajtóerő (6.8b) kifejezését R szerinti egytagú Taylor sorba fejtvé, a hajtóerőre a következő kifejezést kapjuk:

$$PH(K/W) = - \left(3\rho_0 \frac{\partial p}{\partial \rho} - p_0 \right) \left(\frac{R - R_0}{R_0} \right) \quad (6.8c)$$

- i. Mivel (6.8c)-ben az első zárjelben álló kifejezés a p_0 és ρ_0 helyen mindig pozitív, a hajtóerő akkor lesz pozitív, ha $R < R_0$. Tehát az egyensúlyi méretnél kisebb zárvány a volfrám-bura vakancia-árama miatt addig nő, amíg az egyensúly be nem áll.
- ii. (6.8c)-ben a hajtóerő akkor negatív, ha $R > R_0$. Ekkor a fordított irányú vakancia áram miatt az R sugár addig csökken, amíg az egyensúly be nem áll.

6.5.6. A magányos kálium zárvány gömb-modelljének korlátai

Természetesen a (6.8) feltétel módosul, ha a valóságnak megfelelően figyelembe vesszük (vö. 5. fejt.), hogy a W-K-O rendszerben alacsony globális oxigén koncentráció mellett sem tekinthetünk el attól, hogy az oxigén mind a káliumban, mind a volfrámban oldódik. Sőt a káliumban oldott oxigén még meg is növelheti a volfrám atomok oldhatóságát káliumban (Sajnos a hiányzó adatok miatt ennek a fontos hatásnak a tárgyalása kívül esik az értekezés körén.)

A fenti megjegyzések esetünkben másodrendűek, mivel a hagyományos tárgyalás is a (6.7) mechanikai egyensúly feltételéből indul ki, és jelenlegi célunk elsősorban a kálium állapotegyenletéből származó hatások vizsgálata.

Természetesen a gömb-modell nem adhat számot arról, hogy egy zárvány-populáció térfogatváltozását milyen paraméterek irányítják, és ehhez a térfogatváltozáshoz a minta milyen alakváltozása tartozik. Burton (1986) egy szemcsehatármenti diffúzió alapuló egyszerű kinetikus modell keretében mutatott rá arra, hogy a magányos üreg modelljében szereplő egyensúlyi egyenletekből nem lehet mennyiségi következtetést levonni arra nézve, hogy egy sok gömb-alakú üreget magába záró test milyen alakváltozást szenved a test peremén ható feszültségek hatására. Burton modelljében a szemcsék hasáb alakúak voltak, és periodikus rendben helyezkedtek el, és az üregek a hasáb középpontjában voltak. A minta is hasáb-alakú volt, és két zárólapján homogén σ_{xx} nyújtófeszültség hatott. (Ezt a modellt Burton az által egyszerűsítette, hogy a hasáb alakú szemcséket hengeres szemcsékkel helyettesítette, és azokra rótt ki periodikus határfeltételeket.) A modell megmutatta, hogy a rúd globális viselkedését a mikroszerkezet paraméterei (L a szemcsehasábok hossza, A a szemcse radiális mérete és R az üregek sugara) a következő módon befolyásolják.

- (i) Az üregek eredő térfogati tágulását a következő egyensúlyi egyenlet szabja meg:

$$K(L/A, L/R, A/R)\sigma_{xx} - 2\gamma/R = 0 \quad (6.9)$$

- (ii) Továbbá a mikroszerkezeti paraméterektől függ az is, hogy a buborékok térfogati tágulása hogyan oszlik meg a rúd hosszváltozása és keresztmetszet változása között.

- (iii) Szélső esetként, ha $L \ll A$, akkor a rúd csak nyúlik és keresztmetszete változatlan, ha viszont $L \gg A$, akkor a rúdnek a radiális mérete nő, míg hossza változatlan marad.

Ma már vannak arra is numerikus eredmények, hogy az üregek durvulását hogyan befolyásolja, ha egy mintában az üregek mérete különböző, és eloszlásuk nem periodikus. Többek között az is kiderült, akár egyetlen buborék óriássá növekedése is lehetséges, úgy ahogyan azt a nagyon jó minőségű halogén adalékos izzólámpákban az MFKI-ban is tapasztaltuk (Tvergaard, 1996).

6.6. A gömb-modell néhány alkalmazása

6.6.1. Az ideális gázra vonatkozó összefüggések

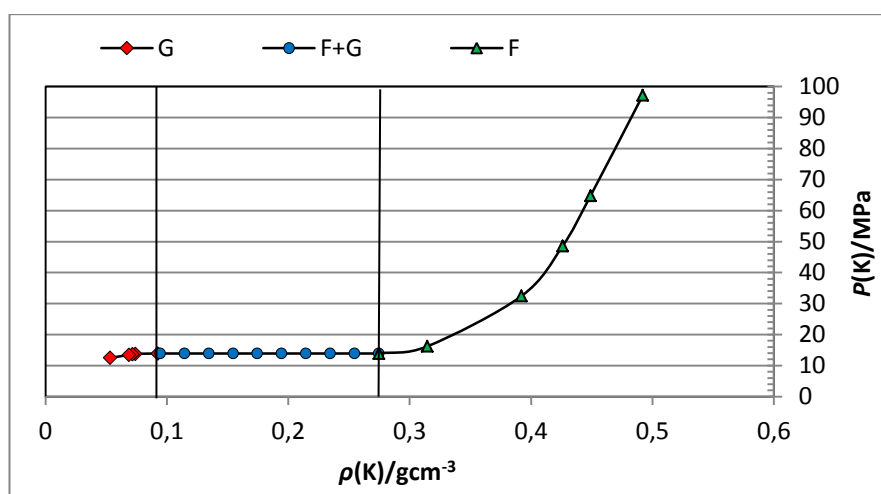
Összehasonlításként idézem az ideális gázzal töltött buborékre vonatkozó jól ismert eredményeket. Ha $\sigma_{nn}(K/W) = \sigma_{nn}(W/gáz) = 0$, akkor az egyensúlyi buborék két összefüggése játszik lényeges szerepet

$$R(T, N, \gamma) = (3NR_B T / (8\pi\gamma))^{1/2} \text{ és } R(T, N, \gamma) / R(T_0, N, \gamma) = (T/T_0)^{1/2}$$

Az első egyenlet a külső terheléstől mentes rendszer egyensúlyi buborék-méretet adja meg, a második egyenlet a buborék hőtágulását jellemzi ugyanebben az esetben. Ha a peremen σ nagyságú, gömb-szimmetrikus húzófeszültség hat (tehát egyensúlyban $\sigma = \sigma_{nn}(K/W) = \sigma_{nn}(W/gáz) > 0$), akkor a tehermentes esetben p_0 nyomású (T, N, γ) paraméterű buborék csak akkor nem növekszik korlátlanul, (azaz a (6.7) egyensúlyi egyenletnek csak akkor van megoldása), ha $\sigma < 0.38p_0$.

6.6.2. Példák a folyékony káliummal töltött zárványok stabilitására

Az AKS adalékolt volfrám (pl. a WVMW ötvözet) mai alkalmazásainak hőmérséklete gyakran esik az 1600 és 2400 K közötti hőmérséklet tartományba. Ezért vizsgáltam meg a kálium zárványok stabilitási viszonyait 2150 K-en.



6.3 ábra. A kálium skála transzformációval számított p - ρ izotermája 2150 K-en (G a gázfázis, F a folyadékfázis és F+G a kétfázisú tartomány)

A nagy-tisztaságú kálium 2150 K-es ($0.99T_C$) p - p izotermáját a 6.3 ábra mutatja. A kálium izotermáját a (6.1) skála-transzformációval a Cs-ra 1900 K-en mért adatokból nyertem (Kozhevnikov, 1990; Vargaftik és mstai, 1990).

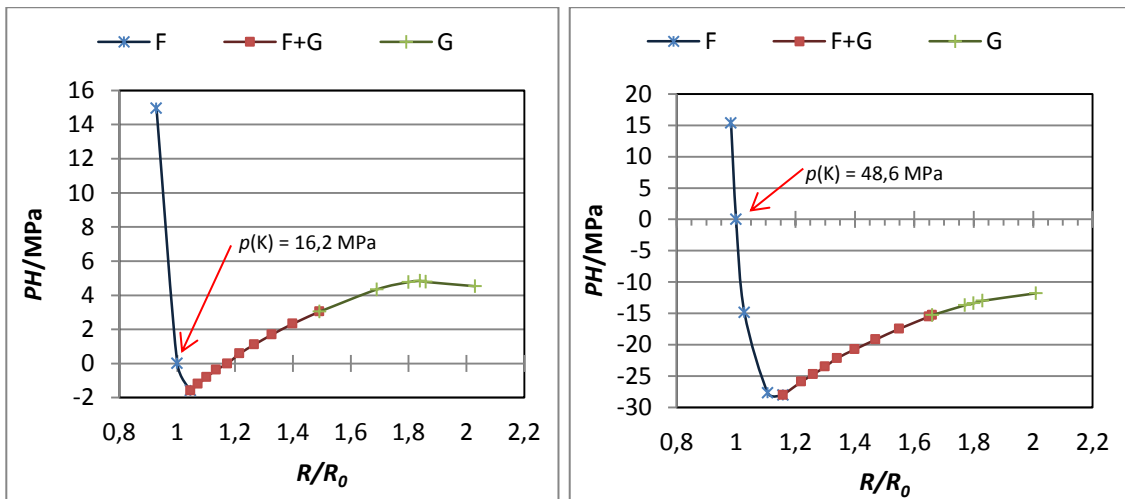
A gömb-modellben két egyensúlyi állapotot vizsgáltam a $\sigma_{nn}(W/\text{gáz}) = 0$ határfeltétel mellett (1. táblázat). A zárvány R sugarának növekedését generáló PH hajtóerőt a következő egyenletből számítottam ki:

$$PH(R/R_0) = p[T, \rho_0(R/R_0)^3] - \frac{2\gamma}{R_0} \left(\frac{R_0}{R} \right) \quad (6.10)$$

((6.10)-ben felhasználtam, hogy a zárványt kitöltő kálium tömege a zárvány méret-változása során nem változik, tehát $\rho R^3 = \rho_0 R_0^3$).

6.1. Táblázat A stabilitási jelleggörbék nevezetes adatai
($\gamma = 2 \text{ Jm}^{-2}$ ideális gázra $PH = 0.38 p_0$)

	egyensúlyi ρ_0 g/cm ³	egyensúlyi p_0 MPa	- PH maximuma MPa	$2R_0$ egyensúlyi átmérő (nm)	R_B/R_0
A	0.3145	16.2	-1.58 = -0.1 p_0 /MPa	0.49	1,173
B	0.426	48.4	-28 = -0.57 p_0 /MPa	0.165	nincs R_B



6.4. ábra a 6.1 táblázatban A-val és B-vel jelölt egyensúlyi állapothoz tartozó PH - R/R_0 jelleggörbét mutatja az ábra bal, ill. jobb oldalán.

Ha $R/R_0 < 1$ és $PH > 0$, akkor az R sugar addig nő, amíg az $R/R_0 = 1$ egyensúly beáll. Ha $R/R_0 > 1$ és $PH < 0$ akkor a negatív hajtóerő hatására R/R_0 addig csökken, amíg a $R/R_0 = 1$ egyensúly megvalósul. Ha $PH = 0$ az $R_B > R_0$ zárvány-sugárnál, akkor a jelleggörbének bifurkációs pontja van. Ekkor az $R < R_B$ sugarú, nem-egyensúlyi zárvány

sugara addig csökken, amíg a rendszer el nem éri az $R/R_0 = 1$ egyensúlyi állapotot. Ezzel szemben, ha a folyadékfázisban vagy a folyadék+gáz két-fázisú rendszerben $R > R_B$, akkor ebben az állapotban a kálium nyomása a zárvány korlátlan növekedéséhez vezet, hacsak a zárvány növekedése során nem kerül egy stabil, gázfázisú állapotba.

Az A és B egyensúlyi állapot stabilitási jelleggörbéje markánsan eltér. A kisebb sűrűségű A egyensúlyi állapot stabilitása alacsony. A bifurkációs sugár viszonylag közel van az egyensúlyi mérethez. A zárvány már 1.58 MPa alatti húzófeszültség hatására korlátlan növekedésre képes, és az 1.58 MPa az egyensúlyi 16.2 MPa nyomásnak sokkal kisebb töredéke, mint amit az ideális gáz modell alapján elvárhatnánk. A B egyensúlyi állapot stabilitása meglepően jó. A rendszer az eredeti sugárral jellemzett állapotba leterhelés után még a $2R_0$ perturbációs sugár után is visszatér, és az eredeti állapotba visszatérítő hajtóerő nagyobb, mint az ideális gáz modellben.

Az eltérő viselkedés hátterében az áll, hogy az A esetben a sűrűség $1.8 \rho_C$, míg a B esetben $2.5 \rho_C$, és a stabilitás annál jobb, minél távolabb vagyunk a kálium kritikus pontjától.

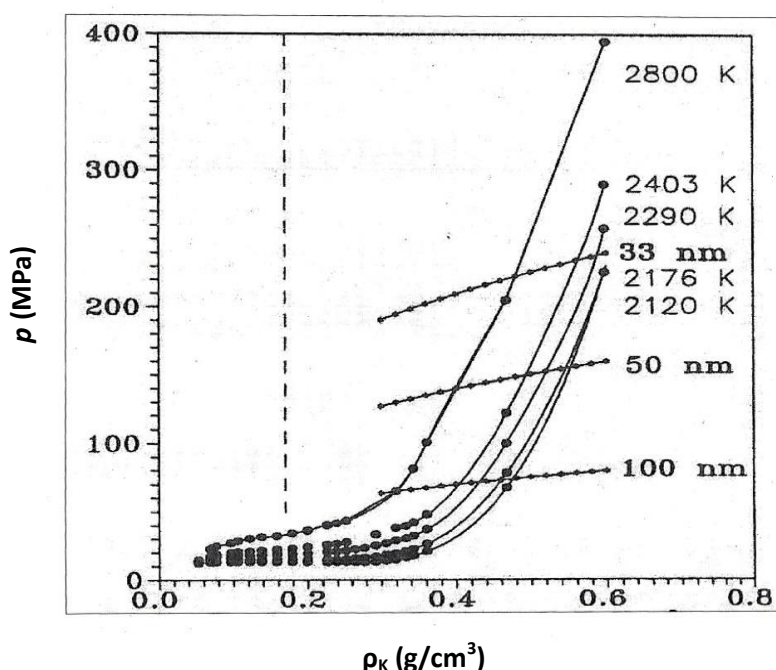
A második példa egy szélesebb hőmérséklet- és sűrűség-tartományt ölel át. A főcél a buborékok hőtágulásának meghatározása volt terhelésmentes mintában. A példa izotermáit a (6.1) transzformációval számítottam ki a rubídiumra (Pfeifer és mstai, 1979) és s céziumra (Hensel és Uchtmann, 1989) mért adatokból, és ehhez a lineáris izochorok adatainak extrapolációját is felhasználtam. Ennek az extrapolációnak 60 MPa alatt van szigorú jogosultsága, mert az izochorok addig egyenesek a p - ρ állapot-síkon, amíg C_V független a sűrűségtől, és erre 60 MPa-ig vannak mérési adatok (Kozhevnikov, 1990).

A hőtágulást természetesen azonos kálium tömegű buborékokra kell kiszámítani. Mivel a buborék kálium tömege kevésbé szemléletes, a 6.5 ábrán a tömeg helyett a vizsgált zárványra egy referencia „káliumsűrűséget” ($\rho_s = 0.6 \text{ g/cm}^3$) és egy referencia zárványátmérőt adtam meg. A 6.5 ábrán három referencia-átmérőt választottam (D_{s1} : 33, 50 és 100 nm). Mivel a számítást 2 Jm^{-2} fajlagos felületi szabadenergiára végeztem, ezekkel az adatokkal egyben a buborékra ható Laplace nyomást is megadtam. A (6.11) egyenlet a Laplace nyomást az l zárvány ρ kálium-sűrűségének a függvényében adja meg:

$$P_L(l, \rho, \gamma) = (4\gamma/D_{s1})[\rho/\rho_s]^{1/3}, \quad (6.11)$$

(6.11)-ben felhasználtam, hogy a zárvány állandó kálium tömege miatt $D_{Si}^3 \rho_s = D(i)^3 \rho$. A P_L - ρ függvényt a 6.5 ábrán sűrű pontozott vonal ábrázolja, és D_{Si} értékét az ábra átmérőparaméterei mutatják.)

A terheletlen állapotot jellemző $2\gamma/R - p(T, \rho) = 0$ egyensúlyi egyenletet numerikusan oldottam meg, a $p(T, \rho)$ izoterma és a $P_L(l, \rho, \gamma)$ Laplace nyomás metszéspontja alapján. A három D_{Si} paraméterre az egyensúlyi buborékméretet 2405 és 2800 K-re számítottam ki, majd a három kiinduló értékre meghatároztam azt a $D(l, 2800 \text{ K})/D(l, 2400 \text{ K})$ hányadost is, amellyel a hőtágulást jellemezni szokták. A 33, 50 és 100 nm-es induló átmérőkre a hőtágulást jellemző hányados értéke rendre 1.05, 1.06 és 1.08 volt, ami közel esik az ideális gázra várt 1.08-as értékhez, és Schade (1976) mérési eredményeihez ((1.1 ± 0.03)).



6.5 ábra egy koordináta rendszerben ábrázolja a p_K - ρ_K izotermákat és az állandó kálium tartalmú zárványokra ható Laplace nyomás függését a ρ_K sűrűségtől.

A 6.5 ábrán megjelenített adatok alapján azt is kiszámítottam, hogy az 50 MPa ($3.3\rho_c$) és a 0.32 g/cm^3 ($1.88\rho_c$) alatti paraméter-tartományban a (6.6) stabilitási feltétel szerint a kálium zárványok instabilak.

6.7. Záró megjegyzések.

6.7.1. Mikor gömbszerű a kálium zárvány?

A magas hőmérsékleten hőkezelt AKSW huzalokban egyaránt találunk gömbszerű és polihedrikus zárványokat (vö. Schade, 2002). Ez azzal magyarázható, hogy a

polihedrikus zárványok a jelentős belső feszültségek hatására erősen lépcsőzöttek lesznek, mert a sík kristálytani határ a kishullámhosszú feszültségzavarokkal szemben instabil (Grihle, 1993). Az ebből az instabilitásból eredő finom lépcsőzöttséget viszont a szokásos TEM felvételek már nem oldják fel, és ezért látunk ebben az esetben gömbszerű zárványokat a TEM felvételeken.

6.7.2. Technológiai következtetések.

A 6.5 alfejezet példái azt mutatják, hogy a kálium zárványok akkor stabilak, ha kisméretűek és bennük a kálium sűrűsége többszöröse a kálium kritikus sűrűségének. Ezt a célt vastagabb termékeken (pl. 6 mm-nél vastagabb WVMW lemezek) melegalakítás helyett izosztatikus nyomással segített szintereléssel lehet elérni. Ennek az az oka, hogy a kálium tartalmú zárványok térfogatát az izosztatikus préselés hatásosabban csökkenti, mint az emelt hőmérsékletű hengerlés. A szokásos alakítási műveletek rosszabb hatékonyságának az az oka, hogy az előmelegítés alatt a lemezre csak húzófeszültség hat, és emiatt a kálium zárványok durvulhatnak.

7. A fémes felületi bevonatok káros hatásai

7.1. Bevezetés

Az 1960-as évek óta ismert, hogy ha egy rostos volfrám huzalt olvadt nikkelréteg borít, akkor a volfrám és nikkel kölcsönös diffúziójának megindulása után a huzalban jelentős szemcsenövekedés lép fel, és ezzel párhuzamosan a volfrám szemcsékben oldott nikkel jelenik meg. (Hasonló jelenség számos binér szilárd/folyadék rendszerben ismert.) A folyadékfázis többségi komponensét aktivátornak szokás nevezni, és a jelenséget aktivált szemcsenövekedésnek (rövidítve DIGM) hívhatjuk [7]. Az aktivált szemcsenövekedés az olvadékkal bevont szilárd fázis lágyulásához vezet.

A fenti káros hatások diszperziósan keményített volfrám huzalokon is fellépnek. Pl. a Fe és Ni aktivált szemcsenövekedés a 2 súly% diszperz ThO₂ fázissal adalékolt, rekrisztallizált volfrámban is fellép, és lerontja a tóriumos volfrám mechanikai tulajdonságait (Fischmeister és Kannapan, 1974).

Az 1980-as évek óta a volfrám ötvözetek technológiai gyakorlatában is alkalmazott ismeret a következő. 1200 K feletti üzemi hőmérséklet esetén a diszperziósan keményített rostos volfrám huzalok csak akkor alkalmazhatók szálerősítő anyagként a jelentős oldott vasat vagy nikkelt tartalmazó kompozitokban, ha a mátrixot és a volfrám huzalt egymástól vékony oxid-, karbid- vagy borid-réteg választja el. Erre azért van szükség, mert ezek a rétegek meggátolják azokat a belső feszültségekre vezető diffúziós folyamatokat, amelyeket a kompozit mátrixában az oldott vas (ill. nikkel) és a volfrám diffúziós kölcsönhatása okoz (Warren, [Chalmers University of Technology], 1989).

A volfrám alapú ötvözetek esetében a szubsztitúciósan oldódó aktivátorokat két csoportba sorolhatjuk (Jansen [Philips B.V], 1985). Az M1 csoportba azok a fémek tartoznak, amelyek önmagukban is hatásosak (Pd, Ni, Pt, Co, Fe, Rh). Az M2 csoportba tartozó fémeknél viszont az aktiváló hatás csak akkor jelentkezik, ha a rendszer oxigén aktivitása meghalad egy küszöb-értéket (Cu, Ag, Au, Mn, Zn, Ir, Cr, Ru, Os, Re). Ez a felsorolás arra indított, hogy a szilícium aktivátor hatását is vizsgálati célnak tekintsem.

Az egyszerűbb fogalmazás kedvért a kölcsönös diffúzió aktiváló hatásának mikroszerkezeti elemzését egy W-M rendszer példáján mutatom be. Mivel az aktivátor olvadáka nedvesíti a volfrámot, a rostos vagy rekrisztallizált volfrám szemcsehatárai

mentén rövid idő alatt jelentős mélységű szemcsehatár-árkok alakulnak ki a W/M fázishatár mentén. Az árok és a szemcsehatár metszés-vonala mentén a szemcsehatárban egy fázisátalakulás-szerű folyamat kezdődik. Ez abban áll, hogy a volfrám egy-egy szemcsehatárának helyén egy volfrámból és aktivátor komponensből álló, 2 és 4 nm közötti vastagságú, folyadékszerű réteg alakul ki. A réteg csírái a szemcsehatár-árkok hármass-vonalán alakulnak ki, majd a nanoréteg a folyadékszerű diffúzió által kontrollált mozgással halad előre a szemcsehatár mentén. Ha a nanoréteg a szemcsehatárban egy szemcsehatár hármass-vonalhoz ér, akkor további szemcsehatárok mentén terjedhet tovább. Ezt a modell-szerű képet a szerkezet-vizsgálati módszerek is megerősítették (vö. Shewmon, 1990). A W-Fe, ill. a W-Fe-Ni rendszeren ezt a vizsgálatot Kozma, Henig és Warren (1985), ill. Shewmon és Anderson (1998) végezték el.

Mi az aktivált szemcsenövekedés hajtóereje? A nanoréteg diffúziós kapcsolatban áll mind az aktivátor makroszkopikus folyadékfázisával, mind a vele szomszédos két volfrám szemcsével. A nanoréteg és a szemcsék kölcsönös diffúziója a volfrámrács torzulásával jár, azaz belső feszültséget kelt a két szomszédos volfrám szemcsében. A belső feszültségből eredő szabadenergia-sűrűség azonban eltérő lesz a két szomszédos szemcsében, mert azok kristálytani orientációja a nanoréteghez rögzített koordináta rendszerben eltérő. Ez a szabadenergia eltérés adja a hajtóerejét annak, hogy a szemcsehatár az egyik szemcse irányába mozduljon el. Ezt a jelenséget egyetlen sík szemcsehatár-szakaszra vonatkoztatva diffúzió indukált szemcsehatár-vándorlásnak (DIGM) szokás nevezni (vö. Shewmon, 1990).

Ha ugyanezt a jelenséget egy három-dimenziós szemcsehatár-hálózatban nézzük, akkor a nano-rétegek terjedésük során a volfrám mátrixában szemcseszerű tartományokat fognak körülhatárolni. Ezeket a „szemcséket” az jellemzi, hogy határuk nem szemcsehatár, hanem a folyamatra jellemző nano-réteg (vö. Liu, Miller, Aust, 1990). A határ természetének ez a váltása a diffúziós áramok indukálta rekrisztallizáció (DIR) kiinduló lépése (vö. Liu, Miller, Aust 1990). (Az újabb és újabb „szemcserétegek” megjelenése ugyanis lokálisan egy rekrisztallizált morfológiához hasonló szerkezetet hoz létre.) A különbség (a kinetikán túlmenően) abban van, hogy ebben az esetben a „szemcse” határa nem kristálytani értelemben vett szemcsehatár, hanem egy

nanoréteg és annak terjedését az aktivátor diffúziós utánpótlása adja. Ezzel befejeztük a diffúzió indukált rekristallizáció (DIR) mechanizmusának elvi leírását.



7.1. ábra. „Lokális” szövetszerkezeti hiba egy beégetett spirálban. A hibás szakasz szabad felületén és tranzverzális töretfelületén 5-6 μm -átmérőjű, közel ekvixiális szemcsék vannak.

Befejezésül villantsunk fel ezek után egy olyan üzemi spirálkárosodást, amelynek hátterében a DIR állhat (7.1 ábra). A vizsgált selejtes dupla spirál 63 μm -es átmérőjű huzalból készült. A teljes spirál átvizsgálása után abban egyetlen, kb. 300 μm hosszú hibás szakaszt találtam. A többi huzalszakaszon az elvárt átlapoló, nagyszemcsés szerkezetet láttam. A 7.1 ábra a spirálnak azt a szakaszát jeleníti meg, ahol a hibás szakasz és hibátlan szakasz is megfelelő nagyításban látszik.

A hiba kémiai okát idegen-anyag tartalma mutatja meg, amit például mikroszondás eljárással állapíthatunk meg. (A régi típusú AKS volfrámban az aktivátor sokszor Fe vagy Ni zárvány volt.)

Az AKS volfrámban a DIR és DIGM vizsgálatát eddig a szokásos technológiával gyártott 600 μm -es AKSW huzalokon végezték, és a mintát az aktivátor réteggel „as-received” állapotban vonták be szobahőmérsékleten. Ez azt jelenti, hogy a minták az első vizsgálati hőkezelést mindig bevonatolásuk után kapták. Természetesen érdeklődésre számít az is, hogy hogyan módosul az aktivált szemcsenövekedés, ha eltérő módon lágyított mintákat vonunk be nikkellel, vagy szilíciummal. (Ez a szempont

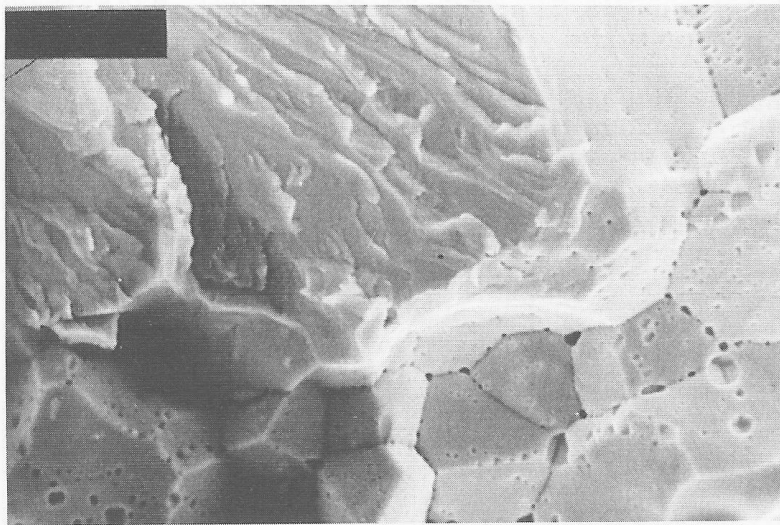
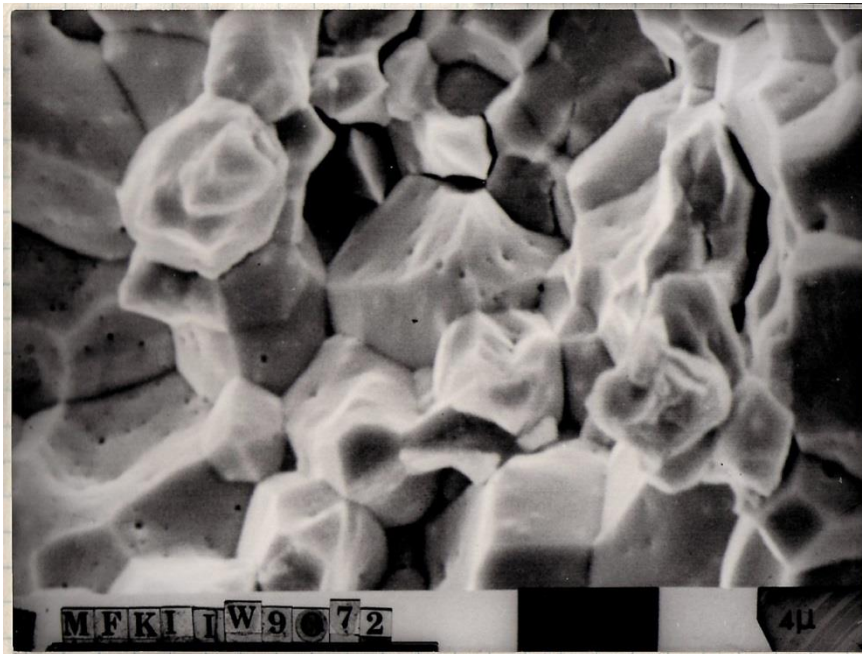
azért fontos, mert a huzalok felületi szennyeződése a technológiában és a lámpákban különböző mikro-szerkezetű huzalokat, ill. spirálokat érinthet.)

7.2. Modellkísérletek

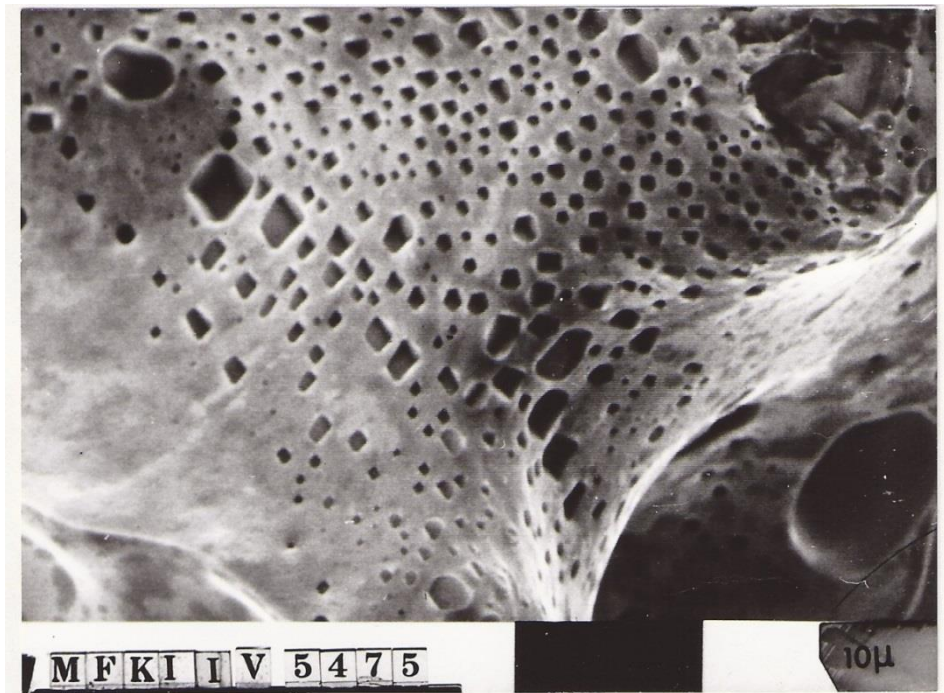
A modellkísérletek célja annak megállapítása volt, hogy az AKSW huzalok aktivátoros hőkezelésének eredményét mennyiben befolyásolja az a mikroszerkezet, amelyre az aktivátor először hatott (Gaal, A1989; Lipták, Gaal, A1990; Gaal, Uray, A1993). Ebben a munkában a minták preparálását Lipták László végezte. Tőlem a hőkezelési terv, a fraktográfiás SEM vizsgálatokban elemzendő morfológiai elemek megválasztása és az eredmények elemzése származott.

A mintákat átmenő árammal hőkezeltük, a hőkezelés hőmérsékletét a 2. fejezetben leírt ellenállás-hányadosos módszerrel mértük. A vákuum izzítás háttérnyomása 10^{-7} mbar volt. Egy esetben hidrogénben hőkezeltünk. A rekrisztallizált nikkeles minták hőkezelés utáni oldott nikkel koncentrációját Lipták László becsülte meg a minták $R(77)/R(295)$ hányadosából. Uray László esetenként termofeszültség-méréssel azt is megnézte, hogy a nagy termofeszültség értékek mikor mutatnak arra, hogy a fajlagos ellenállás növekedésének jelentős része oldott nikkeltől származik.

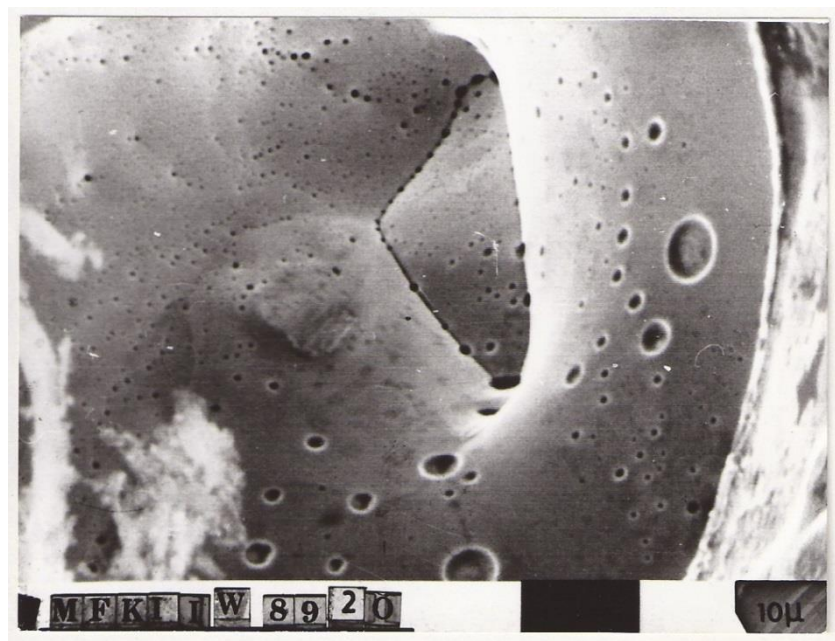
Az aktivációs folyamatok vizsgálatának első kísérletében a 173 μm -es átmérőjű, hőkezeletlen, rostos-szerkezetű (vö. 4.6 ábra) AKSW huzalokra készített Lipták László 15 μm vastag, galvanikus nikkel bevonatot, majd a mintákat 1500 K-en két órán át hőkezelt. A minták szövetszerkezetét a 7.2 ábra töretképe mutatja be. Az indukált szemcsenövekedést markáns üregesedés kíséri, ami ebben az esetben a kálium zárványok extrém durvulását jelenti, mégpedig elsősorban a szemcsehatárokon és a szemcsehatárok hármas-vonalain. A 7.2 ábra felbontásában látható üregek ($d > 200$ nm) lényegesen nagyobbak a diszperziós keményítésre alkalmas kálium zárványok ($d < 80$ nm) méreténél. A 7.2 ábra alsó felvételén jól látszik, hogy a DIR által érintett és nem-érintett területek határa viszonylag éles. Figyelemre méltó, hogy a 7.2 ábra felső és alsó fraktográfja azt bizonyítja, hogy DIR területen a szemcsék és az üregek jellemző paraméterei az egy huzalból vett két mintán is eltérőek. (Az aktivátor által nem érintett szerkezet és a DIR szerkezet közötti határt csak az alsó fraktográfon vettük be a felvételi területbe.)



7.2 ábra. A DIR megjelenése rostos mikro-szerkezetű, 173 μm -es átmérőjű, nikkellel bevont, AKSW huzalban. (A SEM fraktográf markerjele a felső, ill. az alsó ábrán 4 ill. 10 μm). A DIR-t markáns üregesedés kíséri, és a DIR frontszerűen halad előre a huzal tengelye felé.



7.3. ábra 2700 K-en rekristallizált, majd Ni-lel bevont AKSW huzal szemcse-határain nikkal diffúzió hatására üregek képződnek az 1500 K-en száraz H₂-ben végzett izzítás alatt. (A SEM fraktográf markerjele 10 μm)



7.4 ábra. A szilícium bevonatú erősen alakított huzalt 1800 K-en izzítottuk, majd peremét szobahőmérsékleten lemartuk és utána a huzalt 3100 K-en izzítottuk. Az ábra az így rekristallizált huzal szemcsehatár-töretének SEM felvétele (markerjel 10 μm).

A második kísérletünk a nikkal aktivátor hatását vizsgálta „nagykristályos” 173 μm-es AKSW huzalokon. A huzalok a szokásos felület-tisztító izzítás után 1873 K-en kaptak 10 perces vákuum-izzítást. Ezt követte egy gyors felfűtéssel végrehajtott 2700

K-es 15 perces rekrisztallizáló izzítás. Így alakult ki a huzalban az AKSW kúszás-álló „nagykristályos” szemcseszerkezete. A rekrisztallizált huzalokat ezután nikkell bevonattal láttuk el. A 7.3 ábra ezeken a huzalokon mutatja be a nikkell aktivátor hatását 1500 K-en átmenő árammal, áramló száraz hidrogénben történő négy órás izzítás után. Az 1500 K-es izzítás során az előzetesen „nagykristályos” huzalokban nem volt jelentős a szemcsehatárok elmozdulása, a szemcsehatárokon mégis számos mikrométernél nagyobb üreg képződött. Az üregek létrejöttében szerintem szerepe volt a kálium buborékoknak is, mert a nikkell szegregáció a K/W határ felületi szabad-energiáját lecsökkentette, és a nikkell a K/W határ öndiffúzióját megnövelte (Gaal, A1989). Az utóbbi a buborékoknak a belső feszültségtérben való mozgását, ütközését és koagulációját segítette elő (vö. Geguzin és Krivoglaz, 1973).

A 7.4 ábrán bemutatott üregesedés a következő hőkezelésből eredt. A szilíciummal bevont, erősen alakított, 173 μm -es AKSW huzalt 1800 K-en 2 órás lágyító izzításnak vetettük alá. Ezek után a huzalt 3100 K-en hőkezeltük 10 percig. A 7.4 ábra azt mutatja, hogy a 3100 K-es hőkezelés után a huzal keresztmetszetét két vagy három szemcse töltötte ki. A szemcsehatárokon több, mikronos méretű üreg volt, míg a hármas-vonalakon kisebb üregek sora jelent meg.

7.3. Az aktivátor hatásának kivédése

DIR megjelenésével a selejtes spirálok vizsgálata során nem találkoztunk. A többi modell-kísérletben megjelenő mikroszerkezet rendszeresen megjelent a selejtes spirálok minőségellenőrzése során. Ez a következőkre utal. A halogénlámpa korszak előtti spirálhibákban szerepe lehetett még annak, hogy a huzal mikronos vas vagy nikkell zárványokat tartalmazott és ezek diffúziós oldódása okozta a diffúziós üregesedést, amit joggal nevezhetünk Kirkendall üregesedésnek is. Mivel a halogénlámpákban a halogénes transzport az izzó volfrámra hordhatja a szerkezeti elemek összetevőit is, nyilván célszerű az a gyakorlat, hogy a halogén adalékos lámpákban csak volfrám és molibdén szerkezeti elemeket használunk. A DIGM vizsgálatok kétségtelenül megokolják azt a tapasztalatot, hogy a dróthúzásnál, a spiralizálásnál és a spirálok mozgatásánál el kell kerülni a fémes szennyeződést, úgy ahogy azt az ipari tapasztalat is bizonyítja.

8. A 30 wattos deutériumlámpa oxidkatódjának technológiája

8.1. A téma kerete és célkitűzései

A Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutató Intézet 2001 és 2003 között közreműködő volt az

„Improved chemical analysis by means of improved deuterium lamps”

című és GRD1-2000-25471 számú EU GROWTH projektben. (A projekt rövid neve Deuterium Lamp Standards.)

A projekt célja a gyógyszergyárak „on-line” termék-minősítésének fejlesztése volt. Ennek érdekében a projekt egy új kiértékelési módra tervezett, újszerű spektrométert hozott létre. Ehhez elengedhetetlen volt egy olyan **csúcsmínőségű deutérium-lámpa** is, amilyent akkor az EU államokban nem gyártottak.

Az MFA feladata az volt, hogy az angliai Cathodeon Ltd.-nek támogatást nyújtson ahhoz, hogy az általa gyártott deutérium-lámpa **driftje** és **intenzitás-ingadozása** jelentősen csökkenjen, és ez által a cég terméke versenyképes legyen a nemzetközi csúcsmínőséggel szemben.

8.2. Az MFA feladatának behatárolása

A deutérium lámpa egy olyan nagy-intenzitású és a milliméteres skálán pontszerű fényforrás, amelyben egy alacsony nyomású deutérium-gázban gerjesztett kislülés kelti az UV sugárzást. Az árverseny előírja, hogy a lámpa katódja kizárólag oxidkatód lehet. Az MFA elsődleges feladata az volt, hogy a katódgyártás beállításában nyújtson segítséget a Cathodeon Ltd.-nek.

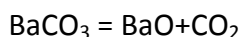
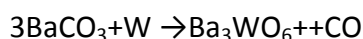
8.3. Az MFA technológiai javaslata

Különböző cégek deutérium lámpáinak (és egyéb oxidkatódos vákuum elektronikai eszközöknek) a beható vizsgálata azt mutatta, hogy mind az intenzitás-drift, mind a drift körüli intenzitás-fluktuáció várhatóan a katódtól ered. Az MFA-ban végrehajtott sokirányú (AES, SEM, EDS) vizsgálat szerint ugyanis Cathodeonban gyártott katód emitter-rétege a gyújtás és az üzemelés alatt elsősorban mechanikai károsodást szenved: a katódról oxid agglomerátumok szakadnak le és repülnek a fényt irányító molibdén tölcserre. Ez a folyamat megváltoztatja a kibocsátott fény reflexiós viszonyait

és vélhetően emiatt nő meg egyes lámpák fénymagjának átmérője és romlik le a kisugárzott fényáram irány-eloszlása. Természetesen a helyi emitter-károsodás egyben bolygó „elektron-emitter-foltot” is jelent, ami szintén fényfluktuációra vezet.

Technológiai javaslatom a következőkön alapult. A deutérium lámpák oxidkatódjában az emitter réteg hordozója egy AKS volfrámspirál. A Ba, Sr és Ca oxidjaiból álló és gázátjárható emitter réteget kémiai reakciók által aktivált szintereléssel magának a lámpagyártó cégnek kell elkészítenie az egyébként kész lámpában, mert a szinterelés végére az oxidrétegnek adott nem-sztöchiometrikus összetételt kell elérnie és nem hozható ki a szabad térbe. (Így az oxidkatód nem tartozhat a kereskedelmi termékek közé).

A reakció szinterelést a következő szilárd-gáz reakciók kísérik [2]



Ezek a reakciók csak akkor mehetnek hibátlanul végbe a katód-masszát gyártó cég (esetünkben Philips B.V.) által javasolt program szerint, ha a katódmasszát beégetése során adott gáz-permeabilitású és gyakorlatilag áramlás-mentes Langmuir réteg veszi körül. Ez a Langmuir-féle „zárási feltétel” csak egyféle neutrális gázatmoszférában valósulhat meg, még pedig egy adott fajta neutrális gáz-nyomás mellett. A katód massa „beégetése” csak a Langmuir-féle feltételek betartása mellett lehet sikeres.

A helyes szinterelés vezetésnek a következőket kell biztosítania.

Mivel a működés feltétele az, hogy az oxidbevonat gázátjárható legyen, arról kell gondoskodni, hogy egy porózus szinterest jelentős szilárdságú legyen, és jól tapadjon a volfrám felületéhez.

Az oxidbevonatnak azért kell jelentős szilárdságúnak lennie, mert az emitter-réteg mind a gyújtási, mind az üzemi periódusban a katód-burok töltése miatt jelentős elektromos télerősség hatása alatt áll, ami természetesen az emitter-rétegben jelentős mechanikai tépő-feszültségeket ébreszt.

Ezekon túlmenően a szinterelt bevonatnak úgy kell tapadnia Philips minőségű volfrám-spirálra, hogy volfrám és az oxidbevonat határfelülete a termikus feszültségek hatására ne repedezzen fel.

A feladat tehát hármas követelmény teljesítése

- Egyrészt biztosítani kell a felületi szennyezők gyors illását, mert így kerüljük el az emitter-rétegben a mikro-hasadásokat a szegregációs viszonyok miatt gyenge szilárdságú fázishatárok és a szemcsehatárok mentén.
- Másrészt gondoskodni kell arról is, hogy optimális legyen a Ba-Sr-Ca oxid stöchiometriától való eltérése, ez ugyanis a jó elektron-emisszió alapfeltétele.
- Az előírt sztöchiometria beállítása viszont a szinterlési gázleadás beállítását is igényli.

Úgy gondoltam, hogy ennek a feladatnak a megoldásához több, eltérő nyomású és kémiai összetételű atmoszférában végrehajtott és különböző lámpa-állású „katód-beégetésre” van szükség. Az **ötlet gyors megvalósítása érdekében hőkezelési terveket javasoltam. Az üzemi kísérletekben a Cathodeon Ltd. ezt figyelembe vette, és a kívánt minőségű katód gyártását üzemi szinten meg is valósította.**

8.4. Az eredmény

A Cathodeon új lámpáit Greifswaldban az Institut für Niedertemperatur-Plasmaphysik minősítette. **Megállapították, hogy a javasolt technológiával gyártott lámpák eleget tesznek a csúcs-minőség követelményeinek.**

8.5. Az eredmény hasznosulása

A projekt zárójelentése elismeri az MFA szerepét a technológia kidolgozásában. A projekt-szerződés szerint a megvalósított technológia a Cathodeon Ltd. szellemi tulajdona lett. Az eljárás nem volt szabadalmaztatható, mert a beégetés módja a kész lámpán nem állapítható meg. A Cathodeon Ltd. a terméket piacra vitte.

9. Összefoglalás és tézisek

9.1. 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 [6] 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, többkomponensű 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 Uytdenhouten, 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 ThO_2 , ill. diszperz La_2O_3 fázissal keményített volfrám ötvözeteknek (Leichtfried, [Plansee AG] 2002a, b; Wesemann és mtsai [Plansee AG], 2010).

9.2. A 30 Wattos deuterium lámpa fejlesztése

A kémiaiailag 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.)

9.3. Méréstechnikai háttér

Osztályomon a vákuum hőkezelésnek egy olyan innovatív módját vezetem be, amelyik a hőkezelés hőmérsékletének és a vákuum stacionárius $P(\text{O}_2)$ 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 $1\mu\text{m}/\text{m}$ felbontású kapacitív huzal dilatométer is (Harmat és Major, 1979), amelynek építését én javasoltam. Erre az eszközre Schob ([Philips Lighting], 1989) mint az AKSW huzalok hasznos minőségbiztosítási eszközére hivatkozik. (Ezt a dilatométert Harmat Péter (1989) fárasztásos vizsgálatok 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 interkrisztallin 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 volfrám-gyártástól. Hőkezelési módszereinket a Szerkezet Kutatási Főosztály AES, TEM és SEM vizsgálataival kombinálva tartós szerződéses megbízásokat kaptunk a Philips Lighting cégtől.

9.4. 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 μm -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 W_2C 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 márká 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 repedéscsírát olyan körülmények között, ahol a W218 márkájú huzalokat repedéshálózat fed 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 bomláskinetikája stabilizálódott. Ezek után a 2700 K-en és $P(\text{O}_2) = 10^{-7}$ mbar stabilizált $P(\text{O}_2)$ 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. tételben vizsgált körülmények mellett a 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. tétel körülményei között lényeges szerepe van annak, hogy a HfO_2 zárványok bomlásakor felszabaduló oxigén WO_x oxidként válik ki a szobahőmérsékletű vákuum-burán. Ha a hasonló vizsgálatot, hasonló paraméterek mellett, vákuumban, nagyfrekvencián fűtött, hosszú volfrámcsőben végezzük, akkor a 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. Tétel

Felismertem, hogy az AKSW huzalok oxigén felvétele során a volfrámban oldott Al és Si atomok oxid zárványként 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 Δp 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. Tétel

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 érdemleges 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 izosztikus préssel, mint körkóvácsolással, 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 volfrám huzalokra 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.)

Köszönetnyilvánítás

Az értekezés szorosan kapcsolódik ahhoz a magyar volfrámiskolához, amelynek magját Millner Tivadar akadémikus alapította meg a Műszaki Fizikai Kutató Intézetben. Ez az iskola nemcsak témát és remek diszkussziós lehetőségeket adott, hanem arra is felkészítette az MFKI volfrámmal foglalkozó munkatársait, hogy a halogén lámpák piaci térnyerésének időszakában magukévá tegyék a hazai és nemzetközi volfrámgyártás aktuális fejlesztési céljait.

Köszönöm Bartha Lászlónak, a műszaki tudományok doktorának, hogy főosztályvezetőként és később az MFKI igazgatójaként Millner akadémikus szellemében vezette tovább a magyar volfrámiskolát, és megértéssel adta meg a finansziális lehetőséget arra, hogy osztályom műszerparkját megújítsam. Köszönöm azt is, hogy a tudományos fokozatok megszerzésére bátorított.

Tájékozódási lehetőségeimnek széles teret nyitott Szigeti György akadémikus, az MFKI alapító igazgatója azzal, hogy a külföldi tanulmányutakat és konferencia részvételeket hathatósan támogatta. Ez nekem fiatal munkatársként is kitűnő tájékozódási lehetőségeket adott Kanadában és a stuttgarti Max Planck Intézetekben. Különösen fontosak voltak számomra a Metallwerk Plansee G.m.b.H. Plansee Szemináriumai, ahol a magasolvadásponitú fémekkel foglalkozó élvonalbeli amerikai, japán, orosz, holland és svéd kutatók munkáival ismerkedhettem meg. Gyümölcsöző kapcsolatam a Bajkov Intézettel is a Plansee Szemináriumon kezdődött.

Köszönettel tartozom az MFA igazgatóinak, Gyulai József akadémikusnak és Bársony István akadémiai levelező tagnak, hogy az MFA-ban is folytathattam fényforrás-orientált témáimat.

Pályám a volfrámiskolába Nagy Elemér akadémikus anyagtudományi iskoláján keresztül vezetett. Már diplomamunkám témájának kijelölése is erre az útra készített elő.

A Szerkezetkutatási főosztály élvonalbeli TEM, AES és SEM vizsgálatait és azok interpretációja nélkül értekezésem nem születhetett volna meg. Ezért ezen a helyen is köszönetet szeretnék mondani Barna Árpádnak, Radnóczy Györgynek, Menyhárd Miklósnak és Tóth Atillának.

Közvetlen munkatársaim részvételét az értekezés eredményeiben igyekeztem az értekezésben legjobb tudásom szerint vázolni. Ezen a helyen szeretném megköszönni a témák iránti elkötelezettségét Kele Andrásnak, Harmat Péternek, Lipták Lászlónak, Major Jánosnak, Szőkefalvi-Nagy Ágnesnek és Uray Lászlónak. Szívesen gondolok vissza Horacsek Ottóval folytatott termékeny vitáinkra is.

Befejezésül köszönöm feleségemnek a munkám iránti őszinte érdeklődését, és egész családomnak az értekezés írása közben tanúsított türelmét.

Irodalomjegyzék

Az értekezéshez tartozó saját publikációk a kandidátusi cím megszerzése után

1. Kele A., Menyhard M., Uray L. Gaal I. (A**1978**) 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. (A**1982**) Belső oxidáció volfrámban. V. ORSZÁGOS RITKAFÉM KONFERENCIA III. KÖTET 621-635 Budapest
3. Gaal I., Harmat P., Füle Gy. (A**1983**) Creep at Low Stresses in Bubble Strengthened Tungsten. PROC. 4TH RISO INT. SYMP. (Bilde-Sorensen és mtsai szerk.) Roskilde, pp 257-262
4. Gaal I., Neugebauer J.M. (A**1985**) Effect of Grain-Boundaries on the Out-Diffusion Rate of Volatile Solutes from Thin Wires. PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLIED RESEARCH **91**(2) pp. 573-581
5. Gaal I. (A**1989**) Thermochemistry of Bubbles [6]-ban pp. 141-175
6. Pink E., Gaal I. (A**1989**) Mechanical properties and deformation mechanisms of non-sag tungsten wires. [6]-ban pp. 209-233
7. Gaal I., Lipták L., Radnóczy G., Povarova K.B., Makarov P.V., Zavarzina E.K. (A**1990**) Internal oxidation in dilute W-Hf alloys. PROC. 12TH INT. PLANSEE SEMINAR '89 (Bildstein H, Ortner H M szerk.) Reutte pp. 65-73
8. Lipták L., Gaal I. (A**1990**) DIGM in Dispersion Strengthened Tungsten? DEFECT AND DIFFUSION FORUM **66-69**: pp. 925-930.
9. Gaal I., Uray L. (A**1993**) Chemically Induced Bubble Coarsening in Non-sag Tungsten. PROC. 13TH INT. PLANSEE SEMINAR '93 (Bildstein H., Eck R. szerk.) Reutte, pp. 57-69
10. Uray L., Gaal I. (A**1994**) Formation of microcracks in heavily drawn and annealed tungsten. HIGH TEMPERATURE MATERIALS AND PROCESSES **13**:(1) pp. 87-95.
11. Gaal I., Tóth C.L. (A**1998**) Microstructural evolution upon thermomechanical processing of non-sag tungsten. INT. JOURNAL OF REFRACTORY METALS & HARD MATERIALS **16**:(1) pp. 59-70
12. Gaal I., Uray L. (A**2002**) Carbide induced embrittlement on tungsten wires. INT. JOURNAL OF REFRACTORY METALS & HARD MATERIALS **20**:(4) pp. 327-333.
13. Gaal I., Tóth A.L., Uray L., Harmat P. (A**2005**) Distinctive test for tungsten wires with different splitting properties. PROC. 16TH INT. PLANSEE SEMINAR (Kneringer G. és mtsai szerk.) Reutte Vol. **1** 179-189
14. Gaal I., Tóth A.L., Bartha L. (A**2005a**) Nucleation of micro-cracks in fine grained tungsten at the ambient. POWDER METALLURGY PROGRESS – JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF PARTICLE MATERIALS **5**: (4) pp. 252-261

15. 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) pp. 311-320
16. 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) pp. 325-331
17. 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) pp. 230-240
18. Gaal I., Tóth A.L., Uray L. (A2011) Effect of Process Parameters on the Low Temperature Electrical Resistivity of PM Materials. POWDER METALLURGY PROGRESS – JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF PARTICLE MATERIALS **11**: (3-4) pp. 210-221

Az értekezéssel kapcsolatos egyéb publikációm a kandidátusi cím megszerzése után

1. Barna A., Gaal I., Geszti-Herckner O., Radnóczy Gy. Uray L. (B1978) The fibre structure of K-Al-Si doped tungsten wires. HIGH TEMPERATURES – HIGH PRESSURES **10**, 197-205
2. Szőkefalvi-Nagy A., Radnóczy G., Kele A., Gaal I. (B1980) The Structure of Torsion Deformed Tungsten Wires. PROC. 1ST RISO INT. SYMP. (Hansen N., Jones A.R., Leffers T. szerk.), Roskilde pp. 223-228
3. Harmat P., Lipták L., Kele A., Major J., Gaal I. (B1981) The Rate of Oxygen Uptake and Release in Tungsten. PROC. 10TH PLANSEE SEMINAR 1981 (Ortner H.M. szerk.) Vol **1**. Reutte, pp. 207-219
4. Szőkefalvi-Nagy A., Radnóczy G., Lipták I., Major J., Gaal I. (B1981a) Grain Boundaries and Flow Stress in Tungsten. PROC. 10TH PLANSEE SEMINAR 1981 (Ortner H.M. szerk.) Vol **1**. Reutte, pp. 193-206
5. Szőkefalvi-Nagy A., Nagy A.T., Lipták L., Radnóczy G., Gaal I. (B1981b) Deformation of Heavily Drawn Polycrystalline Tungsten. 2ND RISO INT. SYMPOSIUM ON METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE (Hansen H., Horsewell A., Leffers T., Liholt H. szerk.) Rossendorf, pp. 223-228
6. Harmat P., Major J., Gaal I. (B1983) Diffusional Stress Relaxation around Second Phase Particles: an Experimental Study. DIFFUSION IN METALS AND ALLOYS: PROC. OF THE INT. CONFERENCE DIMETA-82, (Kedves F.J., Beke D.L. szerk.) Tihany, Trans. Tech. Publications pp.576-579
7. Lipták I., Kele A., Major J., Uray L. Gaal I. (B1983) Internal Oxydation in Tungsten. DIFFUSION IN METALS AND ALLOYS: PROC. OF THE INT. CONFERENCE DIMETA-82 (Kedves F.J., Beke D.L. szerk.), Tihany, Trans. Tech. Publications pp.612-614
8. Lipták L., Kele A., Uray L., Gaal I. (B1983) Resistometric Method for Determination of Diffusion Coefficients of Volatile Solutes. DIFFUSION IN METALS AND ALLOYS:

PROC. OF THE INT. CONFERENCE DIMETA-82, (Kedves F.J., Beke D.L. szerk.) Tihany, Trans. Tech. Publications pp.512-515

9. Makarov P.V., Povarova K.B., Zavarzina E.K., Radnóczy Gy., Gaal I., Uray L., Nagy A. (B1986) Tonkaja struktura i svojsztva silnotjánutoj provoliki iz karbidouprocsnennüh szplavo volframa. FIZIKA HIMIJA OBRABOTKI MATERIALOV 6: pp. 119-124
10. Szőkefalvi-Nagy A., Radnóczy G., Gaal I. (B1987) Stage-IV Recovery in Deformed Tungsten. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING 93: pp. 39-43
11. Harmat P., Gaal I. (B1989) Cyclic Creep in Dispersion Strengthened Tungsten. PROC. 12TH INT. PLANSEE SEMINAR '89 (Bildstein H., Ortner H. M. szerk.) Reutte, Ausztria. pp. 861-868

Összefoglaló munkák

- [1]. Smithels C. J.: (1952), Tungsten: Its Metallurgy, Properties and Applications. Chapman & Hall Ltd. London.
- [2]. Rieck G.D.: (1967) Tungsten and Its Compounds. Pergamon Press, Oxford
- [3]. Agte C., Vacek J.: (1959) Wolfram und Molybdän. Akademie Verlag, Berlin
- [4]. Fromm E., Gebhardt E.: (1976) Gase und Kohlenstoff in Metallen. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- [5]. Benesovsky F.: (1979) Wolfram, Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie. Ergänzungsband A1, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York
- [6]. Pink E., Bartha L.: (1989) The Metallurgy of Doped/Non-sag Tungsten. Elsevier Applied Science, London és New York.
- [7]. Pink E., Eck R.: (1993) Refractory Metals and their Alloys; Vol.8 Structure and Properties of Non-Ferrous Alloys. (Szerk: Matucha K.H) Materials Science and Technology (A Comprehensive Treatment) (Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J.) VCH Verlag Weinheim, Germany.
- [8]. Bartha L., Lassner E., Schubert W-D., Lux B.: (1995) The Chemistry of Non-Sag Tungsten. Elsevier Appl. Science, Oxford
- [9]. Lassner E., Schubert W-D.: (1999) Tungsten (Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds) Plenum Press New York, Boston, London, Moscow
- [10]. Lassner E., Schubert W-D.: (2012) Tungsten. International Tungsten Industry Association.

Adatgyűjtemények

- [11]. Barin I., Knake O. (1973) Thermochemical properties of inorganic substances. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New-York; Verlag- Stahleisen G.m.b. H. Düsseldorf
- [12]. Brewer L. (1980) Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Int. Atomic Energy Agency, Vienna

- [13]. de Boer, Boom R., Mattens W.C.M. Miedama A.R. Niessen A.K. (1988) Cohesion in Metals (Transition Metal Alloys) North-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo
- [14]. Kaur I., Gust W., Kozma L.(1989) Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion. Ziegler Press, Stuttgart
- [15]. Leichtfried G. (2002) Refractory Metals. (Landolt-Börnstein: Powder Metallurgy) Data Vol.2A, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York

Hivatkozott irodalom

- Backhaus-Ricoult, M. (2000) Acta Materialia **48**, 4365-4367
- Bartha L., Lassner E., Schubert W-D., Lux B. (1995) Int. J. of Refractory and Hard Materials **13**, 161-164
- Bewlay B.P., Briant C.L. (1995) The Formation and the Role of Potassium Bubbles in NS-Doped Tungsten. [8]-ban pp 137-159
- Böröcki Á. (2006) Plazma és elektróda folyamatok, degradációs jelenségek nagynyomású kisülő lámpákban, Ph.D. értekezés, BMGE, Atomfizika Tanszék Budapest
- Briant C.L., Walter J.L. (1988) Acta Metall. **36** (9), 2503-2514
- Briant C.L. (1990) Tungsten, Proc. 5th Int. Tungsten Symp. MPR Publ. Shrewsbury 1991 pp. 169-182
- Briant C.L., Zaverl F., Hall E.L. (1991) Mater. Sci. & Technol. **7**, 923-936
- Briant C.L. (1993a) Metall. Trans. **24A**, 1073-1084
- Briant C.L. (1993b) Proc. 13th Int. Plansee Seminar (szerk. Bildstein H. és Eck R.) Reutte Vol. **1** pp 321-335
- Briant C.L., Horacsek O., Horacsek K. (1993) Met. Trans. **24A**, 843-849
- Browning P.F., Briant C.L., Knudsen B.A. (1993) Proc. 13th Int. Plansee Seminar (szerk. Bildstein H. és Eck R.) Reutte Vol. **1** pp 336-351
- Bucki M, Novák,V. Savitsky Ye.M., Burkhanov G.S. Kirillova V.M. (1979) 5th Int Conf. on Strength of Metals and Alloys (P. Haasen és mtsai szerk.) Aachen **Vol 1** pp 145-150
- Budianszky B., Hutchinson S., Slutky K.(1982) Mechanics of Solids (Gurtin M.E. szerk.) Pergamon Press, Oxford pp. 13-45
- Burgers W.G., van Liempt J.A.M. (1930) Z. anorg. allg. Chemie **193**, 144-160
- Burton B (1986) Phil. Mag. **A 54**, 5, 717
- Cahn J.W. (1980) Acta Metallurgica **28**, 1333-1338
- Clausing M. (1927) Physica **7**, 193
- de Boer F.R., Boom R., Mattens W.C. M., Miedema A.R., Niessen A.K. (1988) Cohesion in Metals, North Holland-Oxford-New York-Tokyo

- Dennisen C.J.M., Liebe J., van Rijswijk M. (2006) *Int. J. Refractory & Hard Materials* **24**, 321-324
- Dümmer T., Lasalvia J.C., Ravichandran G., Meyers M.A (1998) *Acta mater.* **46** (17), 6267-6290
- Fischmeister H., Kannapan, A. (1974) *High Temperatures – High Pressures* **6**, 185-191
- Freyland W.F., Hensel F. (1972) *Berichte der Bunsen Ges.* **76** (1), 16-19.
- Gaal I., Neugebauer J.M., Uray L. (1974) *Acta Techn. Acad. Scie. Hung.* **78** (3-4), 371-392
- Gedgovd K.N., Krasovskiy A.I., Novikov S.M. (1980) *Phys. Met. Metallogr* **50** (2), 185
- Geguzin Ya. E., Krivoglaz M.A. (1973) *Migration of Macroscopic Inclusions of Solids.* Consultants Bureau New York-London
- Geiss W., van Liempt J.A.M. (1927) *Z. anorg. u. allg. Chemie*, **168**, 107-112
- Grilhe, J. : (1993) *Acta metall. mater.* **41** (3), 909-913
- Grüger A., Vaßen R., Mertens F. (1998). *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials* **16** (1), 37-44
- 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
- Harmat P., Bartha L., Grósz T. (2002) *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials* **20**, 295-299
- Hensel F., Jüngst S, Knuth B., Uchtman H., Yao M. (1986) *Physica* **139-140B**, 90-95
- Hensel F., Uchtman H. (1989) *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, 61-83
- Hensel F., Stolz M., Hohl G., Winter R., Götzlaff W. (1991) *J. de Phys. C5 suppl* **1**, 191-205
- Hoffmann A., Wesemann I. (2011) *Int. J. Powder Metallurgy* **Vol.47** (5), 1-10
- Horacsek O., Bartha L. (1981) *High Temperatures –High Pressures* **13**, 495-502
- Horacsek O. (1989a) *Features and Formation of Bubbles [6]-ban* pp 175-188
- Horacsek O. (1989b) *High-temperature fracture of non-sag wires [6]-ban* pp 251-266
- Horacsek O., Tóth Cs.L., Nagy A. (1998) *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials* **16** (1), 37-44
- Iorio L.E., Bewlay P.B., Larsen M. (2005) *Proc.16th Int Plansee Seminar, Reutte, Vol 1* pp. 45-54
- Jansen H.H.R. (1985) *Proc. 11th Plansee Seminar (H. Bildstein, H.M. Ortner szerk.) Reutte, Vol. 1* pp 133-142
- Jehn H. (1978) *Gmelin Hdb Anorg. Chemie. Wolfram. Ergänzungsband B1 Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York*, pp 43-170
- Jüngst S., Knuth B. Hensel F. (1985) *Phys. Rev Letters* **55** (20), 2160-2163

- Kele A. (1980) MFKI YEARBOOK 80 Budapest pp 76-78
- Kobayashi Sh., Tsurekawa S., Watanabe R. (2005) Acta Mater. **53**, 1051-1057
- Kozhevnikov (1990) Sov. Phys. JETP **70** (2), 298-310
- Kozma L., Henig E.Th., Warren R. (1985) Sintering:85 (Kuczinsky G.C. és mtsai szerk.) Plenum Press, New York, pp 155-161
- Kumikov V.K., Khokonov Kh. B. (1983) J. Appl. Phys. **54** (3), 1346-1350
- Kurishita H., Kobayasi S., Nakai K., Ogawa T., Hasegawa A., Abe K., Arakawa H., Matsuo S., Takida T., Takabe K., Kawai M., Yoshida N. (2008a) J. Nuclear Materials **377**, 34-40
- Kurishita H., Matsuo S., Arakawa H., Kobayashi S., Nakai K., Takida T., Takabe K., Kawai M. (2008b) Mater. Scie & Eng. **A477**, 162-167
- Langmuir I. (1915) J. Amer. Chem. Soc. **37**, 1139
- Langmuir I. (1923) Phys. Rev. **22**, 357
- Larché F.C., Cahn J.W. (1985) Acta Metall. **33** (3), 331-357
- Leichtfried G. (2002a) P/M Processed Refractory Metals for Lamp Components. Habilitationsschrift, University Leoben
- Leichtfried G. (2002b) Proc.of the 1st European Meeting on the Science and Technology of Light Sources (ed. Zissis G. Toulouse)
- Likalter A.A. (2002) Physica **A 311**, 137-149
- Liu, D., Miller W.A., Aust K.T. (1990) Defect and Diffusion Forum, **66-69**, 735-748
- Makarov P., Povarova K. (2002) Int. J. Refractory & Hard Mat. **20**, 277-285
- Meieran E.S., Thomas D.A. (1965) Trans. AIME **233**, 937
- Menyhárd M. (1981) Proc. 10th Plansee Seminar (H.M. Ortner szerk.) Vol.1 pp. 31-41
- Mészáros I. (1992) A fényforrás célú volfrám-kutatás és fejlesztés eredményei Magyarországon. Fejezetek a magyar fizika elmúlt 100 esztendejéből (Kovács László szerk.) Eötvös Loránd Fizikai Társulat pp 235-240
- Mészáros I., Csákó J., Nagy Gy., Ferenczi Gy. (1989) 12th Int Plansee Seminar (Bildstein H. és Ortner H.M. szerk.), Reutte, Vol 1 pp 539-546
- Moon D.M., Stickler R., Wolfe A.L. (1968) 6. Plansee Seminar (Benesovsky F. szerk.) Reutte Vol. 1 pp 67-85
- Moon D.M., Koo R.C. (1971) Metall. Trans. **2**, 2115-2122
- Mullendore J.A. (1989) The Technology of Doped-Tungsten Manufacturing Process. [6]-ban pp 61-83
- Nagy A. (1996) Metal Mater. Trans. **27B**, 897-992
- Nagy A. (1998) Int. J. Refractory & Hard Materials **16**, 45-49
- Nagy G., Uray L. (1993) Proc. 13th Int. Plansee Seminar (H. Bildstein és R. Eck szerk.) Vol. 1 pp 363-376

- Partender E., Riedel H., Dong-Zi Sun (2002) Int. J. of Refractory & Hard Materials **20**, 287-293
- Pfeifer H.P. Feyland, Hensel F. (1979) Berichte der Bunsen Ges.Phys. Chem.**803**, 204
- Pintsuk G., Uytendhouwen I (2010) Int. J. of Refractory & Hard Materials **28**, 661-668
- Polak J. (1969) Czech. J. Phys. **B19**, 315
- Polak J. (1970) phys. stat. sol. **40**, 677
- Radnóczy G. (1980) 7th Eu Cong. on Electron microscopy Hague, Holland, pp 196-197
- Radnóczy G. (1982) 10th Int. Cong. of Electron Microscopy, Hamburg, pp 351-352
- Rasch K.D., Schultz H. (1978) Philos. Mag. **A37**, 567-569
- Redmer R., Reinholz, H., Röpké G., Winter R., Noll F., Hensel F. (1992) J. Phys.: Condensd-Mater. **4**, 1659-1669
- Rosner D.E. (1972) Ann. Rev. Mater. Scie. **Vol. 2** pp 573-606
- Schade P. (1976) Planseeberichte für Pulvermetallurgie **24**, 243-253
- Schade P. (1998) Int. J. of Refractory and Hard Materials **16**, 77-88
- Schade P. (2002) Int. J. of Refractory and Hard Materials **20**, 301-309
- Schob O. (1989) General Quality Control and Mechanical Tests. [6]-ban, pp 83-113
- Schubert W.D., Lux B., Zeiler B. (1995) Int. J. Refractory Metals & Hard Materials **13**, 119-135
- Shewmon P. (1990) Defect and Diffusion Forum **66-69**, 227-734
- Shewmon P., Anderson P. (1998) Acta mater. **46** (14), 4861-4872
- Simonovski I., Cizelj L. (2011) J. Nuclear Materials **414**, 243-250
- Snow d.B. (1989) The recrystallization of non-sag tungsten wire [6]-ban pp 189-202
- Stüwe H.P. (1986) Metallurgical Transactions **17A**, 1455-1459
- Szőkefalvi-Nagy A. (1977) Scripta Met. **11**, 335
- Szőkefalvi-Nagy A. (1982) Scripta Met. **16**, 1009
- Szőkefalvi-Nagy A. (1984) Szemcsehatárok és ponthibák erősen alakított volfrámban
Ph.D. értekezés ELTE, TTK
- Tanoue K., Masaoka E., Matsuda H. (1988) Proc. Int. Conf. Metallurgy and Mater. Sci. W-Ti-Re-Sb 88 (Chongyue Fu szerk.) Int. Acad. Publ. Pergamon Press Vol. **2**, pp 730-735
- Traxler H., Arnold W., Resch J., Knabl W., Leichtfried G.:(2001) 15th Plansee Seminar (G Kneringer és mtsai szerk.) Vol 3. pp 387-399, Reutte
- Tsurekawa S., Tanaka T., Yoshinaga H. (1994) Mat. Sci. and Eng. **A176**, 341-348
- Tvergaard V. (1996) J. Mech. Phys. Solids **44** (8), 1237-1253
- Uray L. (1989) Mater. Sci. & Eng. **A112**, 89
- Uray L. (1997) High Temp. Mater. & Processes **16** (1), 1-14

- Uray L. (2001) Z. Metallkd. **92**, 386-390
- Uray L. (2002a) Int. J. Refractory Metals & Hard Materials **20**, 311-318
- Uray L. (2002b) Int. J. Refractory Metals & Hard Materials **20**, 319-326
- Uray L., Vicsek T. (1978) Philos. Mag. B **37**, 341-352
- Vargaftic B.B., Gelman E.B., Kozhevnikov V.F., Naursako S.P. (1990) Int. J. Thermophys. **11**, 467
- Warren R. (1989) Properties and Metallurgical Aspects of Tungsten Wire Reinforced Metals [6] ban pp 293-301
- Wesemann I., Spielmann W., Heel P., Hoffmann A. (2010) Int. J. Refractory Metals & Hard Materials **28**, 687-691
- Yamazaki Sh. (1989a) Controlling the Doping Effect in the Tungsten-Manufacturing Process. [6]-ban, pp 47-61
- Yamazaki Sh.: (1989b) The Measurement of Wire-Sag Characteristics. [6]-ban, pp 113-119
- Zilberstein G.: (1998) Int. J. Refractory Metals & Hard Mater **16**, 71-75

Függelék

F1. Tórium-oxid bomlása volfrámban

F1.1. Bevezetés

1995 után a halogénadalékos, gázkisüléses lámpák rohamos piaci térnyerése tette aktuálissá, hogy Y_2O_3 , La_2O_3 , ill. Ce_2O_3 diszperz oxid fázissal adalékolt volfrám ötvözetek váltsák fel az enyhén radioaktív tóriumos volfrám elektródokat. Ez a cél tette aktuálissá azoknak a hatásoknak a megismerését, amelyek a tóriumos volfrám jó elektron emisszivitását biztosítják.

A Cost 529 (Efficient Lighting for the 21th Century) program keretében írt összefoglaló tanulmányokból kiderült, hogy Langmuir klasszikus tóriumos volfrám modelljét nem mindenki értelmezi azonosan (Leichtfried [Plansee AG], 2002a). Ezért célszerűnek tűnt, hogy Langmuir (1915, 1923) klasszikus megállapításait a későbbi ismeretekkel vesseem össze. A Cost 529 program keretében erről a témáról több szemináriumon is beszámoltam, és végül egy összefoglaló zártkörű plenáris előadást is tartottam.

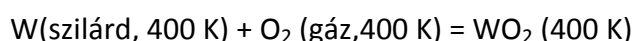
F1.2. Tórium-oxid bomlása volfrámban

A tóriumos volfrám kiemelkedő erősségű elektron-emissziójának legalapvetőbb vonásait Langmuir (1923) tárta fel. Langmuir abból indult ki, hogy a tóriumos volfrám kitűnő elektron-emissziója abból ered, hogy a volfrám elektród szabad felületét kemisorbeált tórium borítja, ami az elektron kilépési munkáját jelentősen lecsökkenti. Mivel a kemisorbeált tórium a ThO_2 zárvány bomlásából ered, szükség van egy olyan hőkezelésre, amelyik az oxid zárványt fém tórium zárvánnyá bontja. Ennek a folyamatnak a szilárd fázisban lezajló része azt követeli meg, hogy a volfrám szabad felületén az oxigén-aktivitás alacsony legyen. A tórium-oxid bomlásának teljes időtartama alatt ezt csak akkor tudjuk biztosítani, ha a volfrám szabad felületéről eltávozó oxigént valamilyen módon kivonjuk a volfrám elektródot körülvevő atmoszférából. Ezt a követelményt azonban a tóriumos volfrám alkalmazásánál az alkalmazás körülményeinek megfelelően kell teljesíteni.

A nagy-nyomású gázkisülő lámpákban a tórium-oxid bontása során az elektródból oxigén távozik a gáztérbe. Ezt az oxigént egy halogén-körfolyamattal visszük a bura „leghidegebb” (pl. 1300 K-es) tartományába, ahol akár alkalmas vegyületek formájában meg is köthetjük. Ennek a folyamatnak a hatékony beállítása széles termokémiai adatbankra támaszkodó tervezést és gondos kísérleti beállítást igényel (vö. Böröczki, 2006).

Langmuir 1923-ban természetesen a vákuum elektronikában használt tóriumos elektródra jellemző viszonyokat kívánta elemezni. Kísérleti példája olyan néhány cm vastag hengeres vákuum lámpa volt, amelynek centrumában egyenes szálú tóriumos volfrám volt az izzószál. Langmuir abból indult ki, hogy a 400 K-nél hidegebb burán a lámpa beégetése során vékony WO_x réteg keletkezik, és a lámpa különböző égetései során ez a réteg nő. Ennek oka egyszerű: az 1900 és 2600 K közötti izzítás során a volfrám szálból oxigén és volfrám atomok (valamint 2400 K alatt W_xO_y gázmolekulák) távoznak (Rosner, 1972). Mivel a lámpa gázterében az atomok és molekulák szabadúthossza 10 cm-nél nagyobb [4], a volfrám felületéről elilló jelentős sebességű W és O komponens a „hideg” burát ütközés nélkül éri el, ahol a „hideg” réteggel ütközve elveszti sebességét, termalizálódik és beépül a vékony WO_x rétegbe.

Mit jelent ez a transzport folyamat az irreverzibilis termokémia nyelvén. A lámpa vákuum tere egy olyan membrán, amelyben nincs hőáram, de van ütközés nélküli atom és molekula transzport. Ennek megfelelően az oxigén kémiai potenciálja a „hideg” WO_x rétegben egyenlő az oxigén kémiai potenciáljával a W/vákuum határon. Ezért mondta azt Langmuir, hogy a magashőmérsékletű tórium-oxid bomlását végső soron a „hideg”, szilárdfázisú WO_x réteg teszi lehetővé. (A félreértéseket valószínű az okozta, hogy egy térfogati ütközések nélküli stacionárius állapot felismerése Langmuir korában túlságosan úttörő volt.) Langmuir felismerése azért volt kulcsfontosságú, mert ebben a képben durva tájékozódást lehet kapni arról, hogy mekkora formális $P(O_2)$ parciális nyomásnak lenne megfelelő a stacionárius állapotot biztosító WO_x fázis oxigén kémiai potenciálja. Számítsuk ki [11] tehát a



egyensúly oxigén parciális nyomását. Erre a $P(O_2) = 10^{-65}$ bar értéket kapjuk. (Ez természetesen azt jelenti, hogy a valós viszonyok kinetikai értékelést igényelnek.)

A gáztérben és a „hideg” burán lezajló folyamatok után nézzük az elektródban lejátszódó folyamatokat (vö. Leichtfried 2002 a, b).

1.) Alacsony oxigén aktivitású atmoszférában 2600 K feletti hőmérsékleteken a volfrám mátrixba zárt tórium-dioxid fém-tóriummal redukálódik. A fém-tórium zárványok jelenlétét szobahőmérsékleten Burgers és van Liempt (1930) azonosította a tórium kristályrácsára jellemző diffrakciós kép alapján. Jól ismert, hogy ebben a hőkezelésben nincs mérhető mennyiségű kemisorbeált tórium a volfrám szabad felületén. A redukció közbenső fázisaiban a ThO_{2-x} fázist olvadt tórium kapcsolja össze a volfrám fázissal (Geiss és van Liempt, 1927). A redukációs folyamat során a redukált és nem-redukált zárványokat viszonylag éles határ választja el egymástól (Geiss és van Liempt, 1927).

2.) 1900 és 2400 K között a volfrám szabad felületéhez közeli fém-tórium zárványokból tórium-áram csak szemcsehatár-diffúzióval folyik a volfrám szabad felületére, mert a tórium a volfrám kristályrácsában 2900 K-en sem oldódik (Clausing 1927; Geiss és van Liempt, 1927). Ez a Th áram már elég erős lehet ahhoz, hogy a szabad felületen kialakítsa az elektron-emisszió szempontjából optimális (fél-monorétegnek megfelelő) stacionárius tórium-fedettséget. A stacionárius fedettség azt jelenti, hogy a volfrámban folyó diffúziós tórium áram és a kemisorbeált tórium deszorpciós árama egymással egyenlőkké válnak. (A szabad felületet a kemisorbeált tórium atomok ThO gázmolekulák formájában is elhagyhatják.)

3.) Miután az ThO_{2-x} /volfrám fázishatárán a felszabaduló oxigén, mint interszticiós oxigén atom belépett a volfrámrácsba, az interszticiós oxigén rács-diffúzióval és szemcsehatár-diffúzióval a szabad felületre diffundál, ahol kemisorbeálódik.

4.) A W/oxid határban a Th és az O atomok felületi diffúzióval eljutnak egy olyan vonalhoz, ahol egy szemcsehatár metszi a volfrám/zárvány fázishatárt. A metszéspont mentén a Th és az O atomok belépnek a szemcsehatárba, és szemcsehatár-diffúzióval érik el a szabad felületet, ahol kemisorbeálódnak.

Nekem az a feltevés, hogy Langmuir vélhetően természetesnek vette, hogy a redukció elemi lépései egyes atomok diffúziós ugrásai. Ma ez a kép többeknek is túl merésznek tűnik. Azt gondolják ugyanis, hogy a határréteg egy repedésének lényeges szerepe lehet a redukációs folyamatban (Leichtfried, 2002a). Az aggály abból ered, hogy

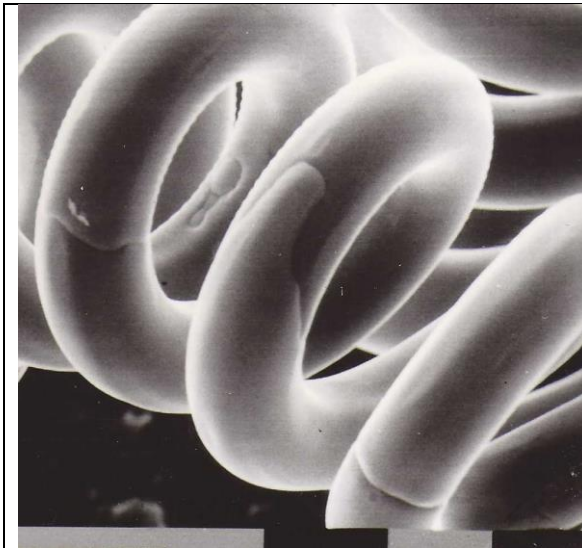
nehezen érthető, hogy egy szigetelő fázis oxigén komponense milyen folyamatokon keresztül válik egy fém-rács interszticiós komponensévé.

Úgy gondolom, hogy az oxidrács/volfrámrács határrétegről alkotott kép átfogalmazása könnyebbé tehetné Langmuir hipotézisének elfogadását. Mai ismereteink szerint nyilván azt kellene mondanunk, hogy a szóban forgó határréteget W, Th és O **atomtörzsek** és **elektronok** alkotják (Backhaus-Ricoult, 2000). Természetes ugyanis, hogy a határréteg atomtörzseinek bármely rögzített konfigurációjában a vegyérték elektronok kvantummechanikai tárgyalása elengedhetetlen, hiszen a tórium-oxid kötése kevert ionos és kovalens kötés, míg a volfrám kötése fémes. Bár ebben a képben az elektronok állapotait nem triviális leírni, mégis érezhető, hogy az oxigén atomtörzsek diffúziós ugrása ebben a képben egészen mást jelent, mint valamely hipotetikus „oxigénatomnak” a rácsállandó léptéken vett hipotetikus diffúziós ugrása a kevert kötésű tórium-oxidból és a fémes kötésű volfrámba. Az elektronállapotok bevonása a tárgyalásba azonban mindenképpen megadná a lehetőséget arra, hogy a szigetelőben kötött atomtörzs több diffúziós ugrás és az ahhoz tartozó elektron-állapot változás után váljon az ideális fémes rács interszticiós atomtörzsévé. Ebben a képben a töltésmegmaradás elve nyilván nem sérül, bár az atomtörzs konfiguráció és a hozzá tartozó elektron konfiguráció egy makroszkópos polarizációs elektromos teret is kelthet.

Ezek a megfontolások azonban egy szempontot világosan kiemelnek. Az oxidok bomlása nagy vákuumban gázmolekulák keletkezésével kvantum-mechanikai természetét tekintve egészen más folyamat, mint a szilárdfázisú oxidok bomlása fémes kristályrácsban egy inkoherens (sőt esetleg diffúz) fázishatár közvetítésével.

F2. A szemcsehatárcsúszás gátjai

Az F2.1 ábrán egy 63 μm -es huzalból készült duplaspirál szemcsehatárainak nyomvonalát látjuk a huzal palástján. A középső menet palástján a szemcsehatár nyomvonala iskolapéldája a szemcsehatárcsúszással szemben „önzáró” szemcemorfológiának. A másik két szemcsehatár közel merőleges a spirálmenet hossz tengelyére. A hagyományos felfogás szerint a spirálmenet két oldala ezen szemcsehatár mentén könnyen fordul el szemcsehatárcsúszással.



F2.1 ábra. 63 μm -es huzalból kialakított dupla-spirál. A primér meneten háromféle szemcsehatár nyomvonalát látjuk. A középső a hagyományosan önzárónak tartott szemcsehatár nyomvonala a paláston. A másik két szemcsehatár viszont közel merőleges a huzal tengelyére.

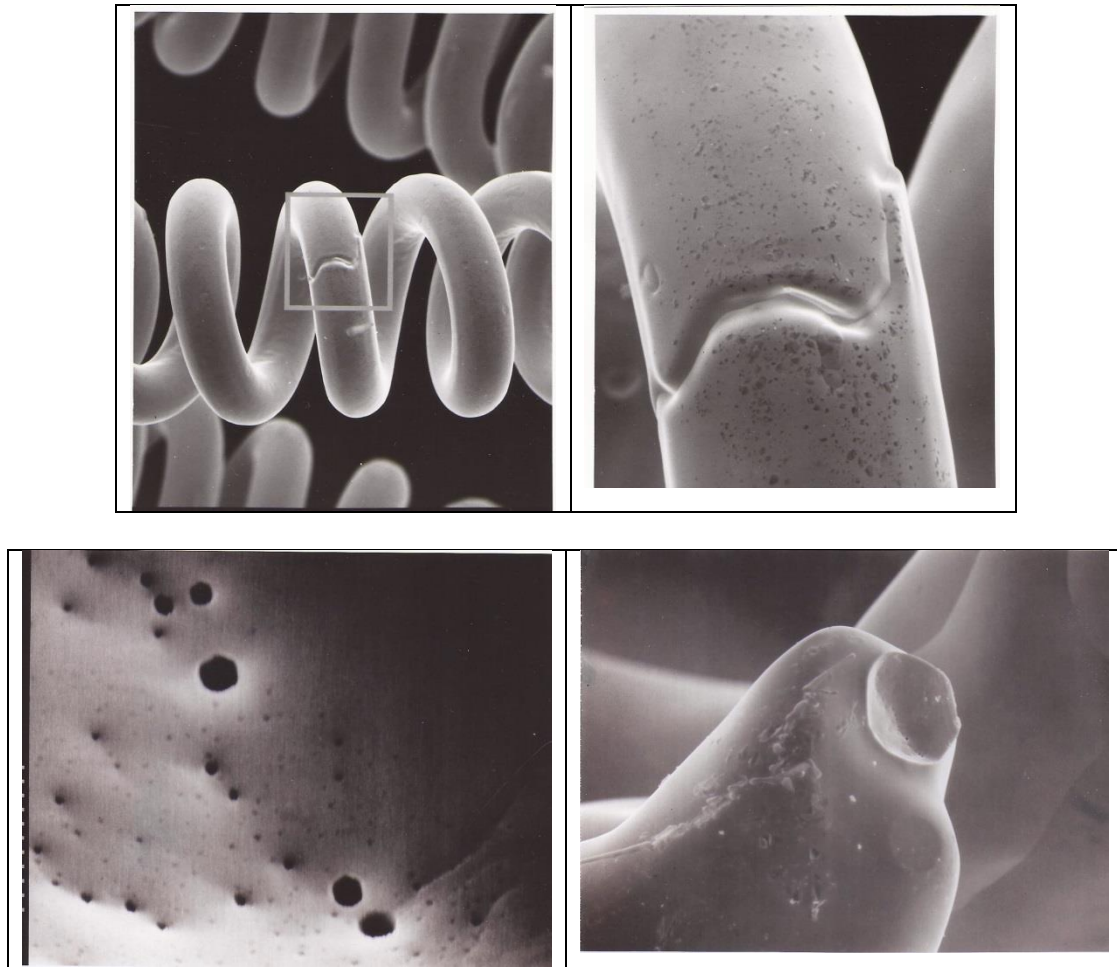


F2.2 ábra. Ez a felvétel azt mutatja, hogy az önzáró szemcsehatárokon a lámpa üzeme során 5 μm -es átmérőjű üregek képződnek. (A marker-jel 100 μm .)

Az F2.2 ábra az „önzáró” szemcsehatárok egy hátrányos vonására mutat rá. Ez abban áll, hogy ahol a szemcsehatárnak jelentős a görbületi sugara, ott a rugalmas

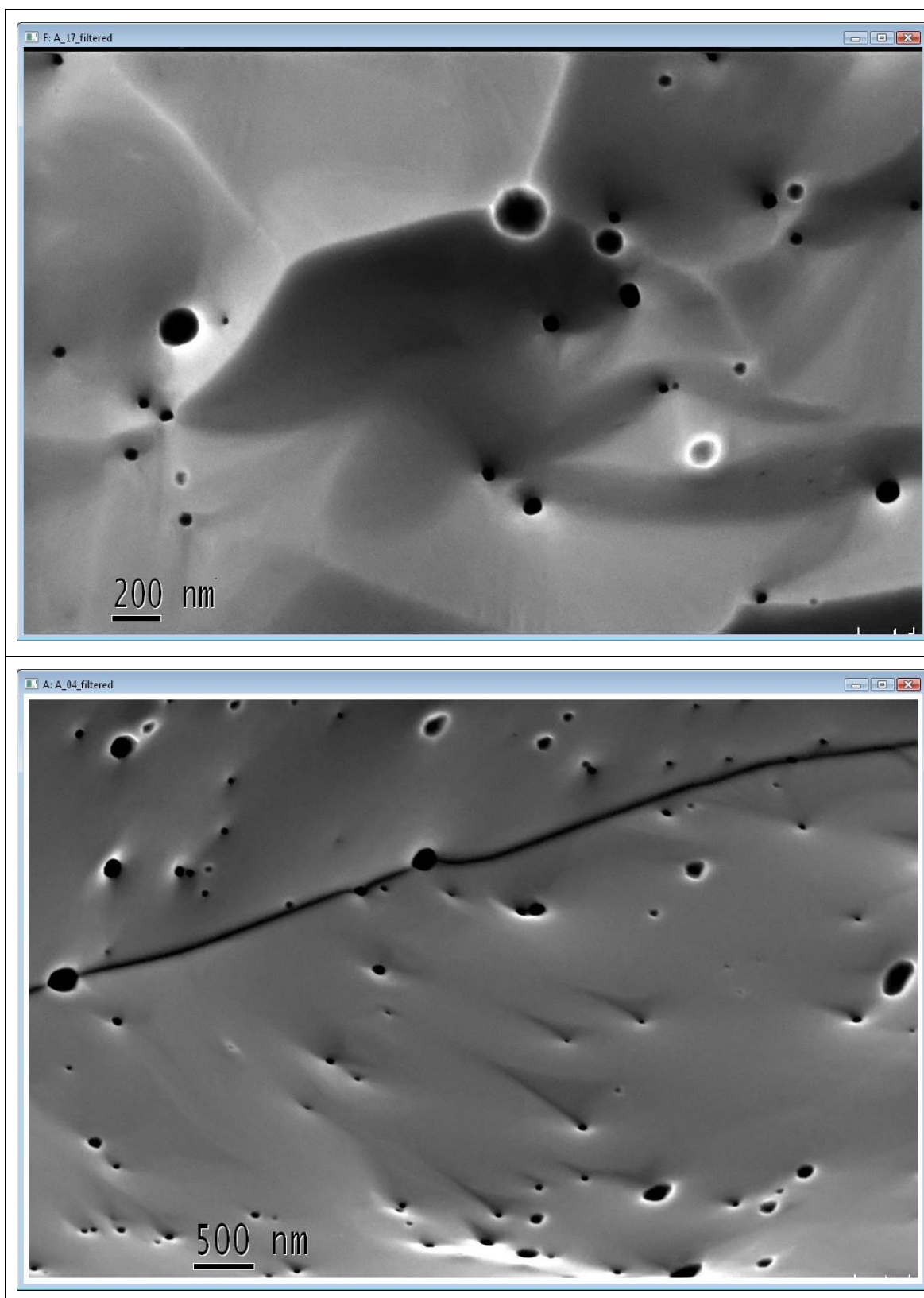
anizotrópia miatt jelentős „inkoherencia” feszültségek ébrednek, és ennek hatására a spirál üzeme során 1 μm -nél nagyobb üregek keletkeznek.

Az F2.3 ábra Gödör Lilla (Bródy Labor, Budapest) felvételei alapján azt mutatja be, hogy a spiráltengelyre közel merőleges, sík szemcsehatárok mentén a spirál két oldala nem felétlenül fordul el egymáshoz képest. A kiégett spirálon gyakran találunk mély befűződést ezeken a határokon. A folyékony nitrogénes interkrisztallin töreten K buborékok vannak.

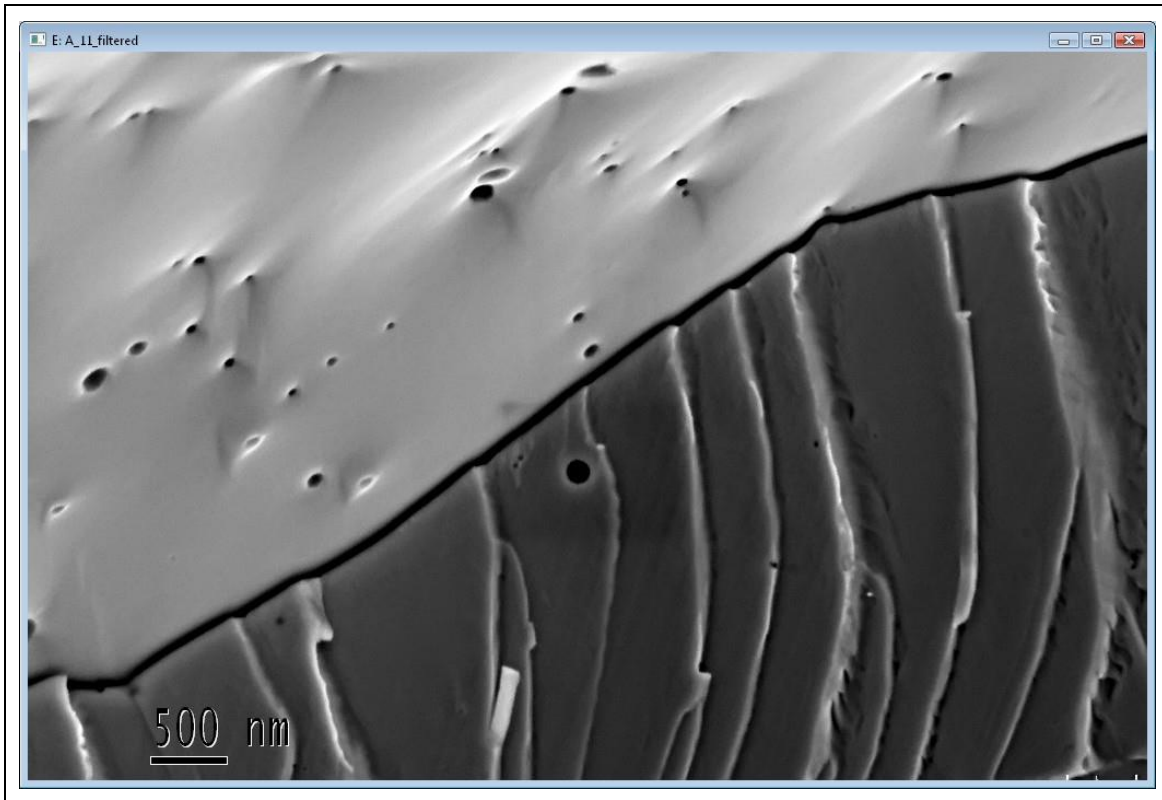


F2.3 ábra. A spirálmenetre közel merőleges szemcsehatár morfológiai fejlődése V márkájú spirálban a lámpa égetése során

A következőkben azokat a tapasztalatokat villantjuk fel, amelyek arra utalnak, hogy alacsony csúsztató feszültség mellett a sík, vagy enyhe görbületű szemcsehatárok mentén nincs szemcsehatárcsúszás, ha a szemcsehatáron elég közel vannak egymáshoz azok a zárványok, amelyek a szemcsehatár diszlokációk mozgását azért akadályozzák, mert a zárványok és a szemcsehatár-diszlokációk között erős a vonzó kölcsönhatás.



F2.4 ábra. A V márkájú kiégett spirál folyékony nitrogénben készített töretei azt mutatják, hogy a 200 nm-nél kisebb K buborékok egymáshoz elég közel vannak ahhoz, hogy a szemcsehatár-diszlokációk mozgását gátolják.

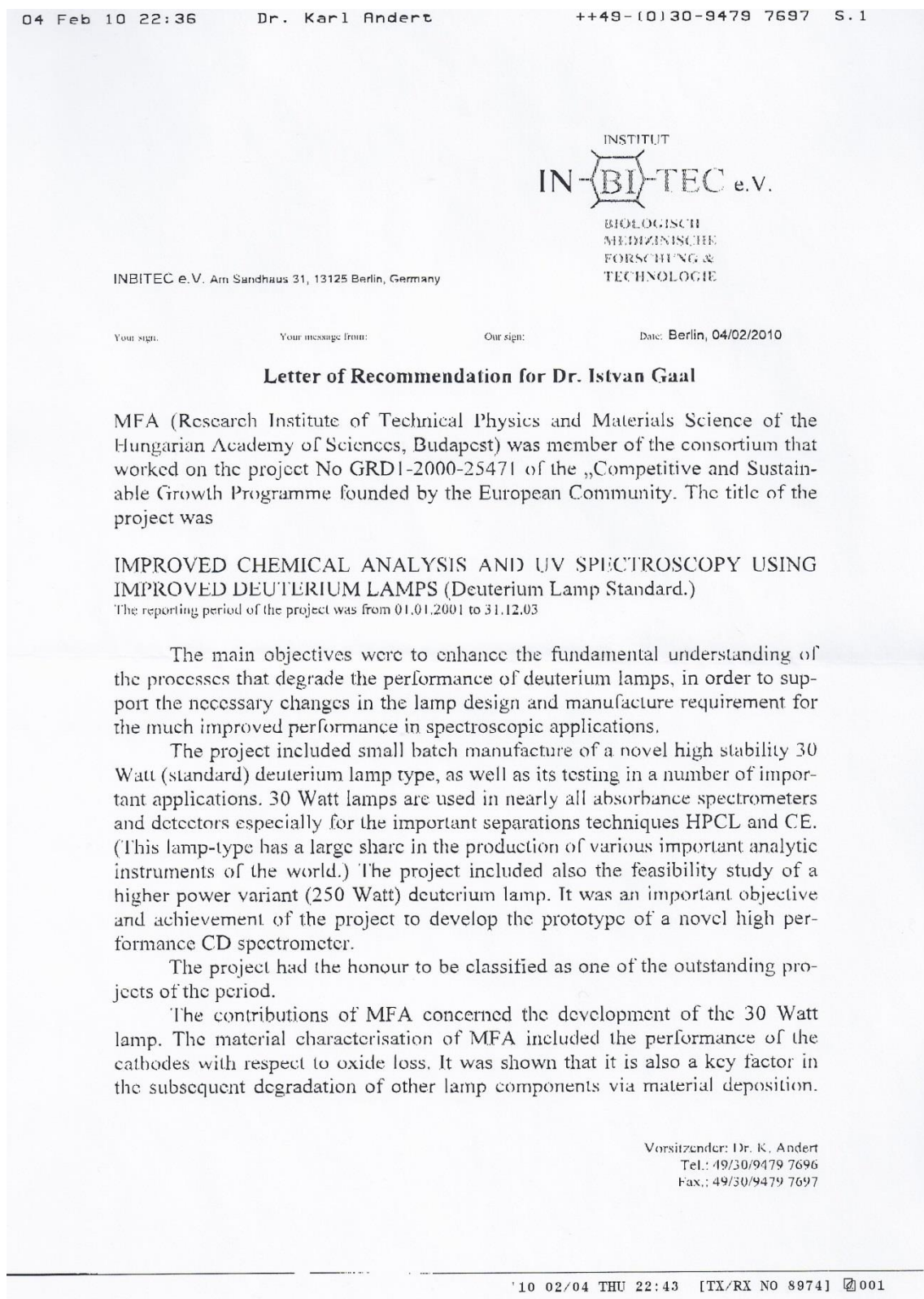


F2.5 ábra. Az F2.4 ábrán bemutatott spirál olyan törete, ahol a kevés buborékot átvágó transzkrisztallin töret viszonylag nagy szög alatt metszi az intrakrisztallin töretet. Az interkrisztallin töreten itt is 500 nm körüli a buborékok közötti átlagtávolság. A buborék-populáció egy olyan hullámos szemcsehatárt stabilizál, amelyen a szemcsehatár-diszlokációk mozgása erősen gátolt.

Az F2 függeléknek az volt a célja, hogy felvillantssa a metallográfiás hátterét a következő álláspontnak. A szemcsehatár-diszlokációk mozgása nélkül ugyanúgy nincs szemcsehatárcsúszás, mint ahogy a rács-diszlokációk mozgása nélkül nem létezik az egykristályok képlékeny alakváltozása.

A diszlokációk mozgását a buborékok mindkét esetben azért gátolják, mert a buborékok és a diszlokációk közti vonzó kölcsönhatás a diszlokációkat megköti, és a kötéstől való kitörés annál nagyobb feszültséget igényel, minél kisebb a buborékok átlagos távolsága.

F3. Dr. sc. nat. Karl Andert projekt koordinátor faxon elküldött levele



The discussions of these results between Dr Gaal and the experts of Cathodeon resulted in a vision of an improved cathode technology.

The TECHNOLOGICAL IMPLEMENTATION PLANE summarised the results of this topic under the title: CONSTRUCTION AND MANUFACTURING TECHNOLOGIES FOR A VARIANT OF HIGH STABILITY 30 W DEUTERIUM LAMP. (The contact persons of this topic were Andrew Page, development manager, Cathodeon Ltd, Cambridge, England, and Dr. Istvan Gaal, MFA, Budapest). The main achievements were as follows. (a) The designs for a new type of high stability 30 Watt deuterium lamp type. (b) The improved technology has been prepared for production. (c) This technology implemented the findings of the studies of construction materials and the processing route of the cathode. (d) Also new methods were applied for the evaluation of the lamp noise. The central point of the improvement concerned the cathode processing. To this end the cathode processing has been evaluated in different gas atmospheres, and the results were tested also in small batches on the production line.

The final reports of Cathodeon and MFA are confidential. The achievements are secret know how owned by Cathodeon Ltd. Cathodeon Ltd expects to commercialise the product in 24 month.


Dr. sc. nat. Karl Andert
project coordinator
1. Chairman of INBITEC

INBITEC e.V.
Institut für biologisch-medizinische
Forschung und Technologie
Am Sandhaus 31, 5. Etg., 13125 Berlin
Tel. 030 9479 7696, Fax 030-9479 7697

Vorsitzender: Dr. K. Andert
Tel.: 49/30/9479 7696
Fax.: 49/30/9479 7697