

Uray László: A W tulajdonságai, alkalmazásai és vizsgálati módszerei

Összefoglalás

Az izzólámpagyártáshoz a W rudakat az ún. pormetallurgia módszereivel készítik, ahol a megfelelő minőség eléréséhez speciális adalékanyagokra, így főleg K, Si és Al-ra van szükség. Az így készült W rudak és az abból készült huzalok, spirálok tulajdonságait jellegzetesen meghatározza az előállítás módja, és speciálisan befolyásolja az adalékok minősége és mennyisége. Bár az adalékanyagok

(legfeljebb 0,1-1%) nagyrésze kipárolog a W rúd kb. 3000°C-on történő szinterelése során, ezek a hatásukat nagyrészt már a kipárolgás előtt kifejtik, így a tulajdonságokat nemcsak a maradék mikroszennyezők (legfeljebb 100ppm), hanem főleg a megváltozott szerkezet révén határozzák meg. A tulajdonságok ellenőrzésére igen fontosak pl. a kémiai, mechanikai vagy anyagszerkezeti vizsgálati módszerek, és ezeket igen hasznosan kiegészíthetik pl. az ún. elektromos vizsgálati módszerek. A vizsgálatok nyomon követik a rúdban és a huzalokban a porozitás és a belső szennyezőeloszlás változásait, így deformáció hatására, valamint pl. oxidáció (Al) vagy pl. szegregáció útján (Fe, Co). Hasonlóan vizsgálat tárgya pl. a „mérethatás” a hosszanti szemcsehatárok mentén, vagy pl. a felrepedések hatása dróthúzásnál vagy csavarás deformációnál.

Összefoglalás.....	1
1. Bevezetés	4
A megfelelő vizsgálati anyagok beszerzése és/vagy előállítása	8
Az alkalmazott főbb vizsgálati módszerek.....	9
a/ Elektromos ellenállás.....	9
b/ A termofeszültség, ΔS	12
c/ Csavarásos vizsgálatok	13
2. W rudak vizsgálata.....	14
3. A W huzalok vizsgálata	24
4. A szennyezők és rácshibák fajlagos hatása	28
a/ Az oldott szennyezők fajlagos hatása	28
b/ A termofeszültség szerepe a mérések összehasonlításában.....	30
c/ Diffúzió W-ban.....	34
d/ Megújulás és újrakristályosodás („recovery and recrystallization”)	37
e/ Anomális újrakristályosodás.....	37
f/ A folyásfeszültség és az újrakristályosodás	38
g/ Megújulás („recovery”) deformált huzalokon	39
5. Kiválások W-ból (K, C, Al, és a lyukak)	40
a/ Felrepedések és üregek vizsgálata csavarással az $S=\rho_{\text{eff}}/\rho_{\text{bulk}}$ hányados méréseivel.....	41
b/ Második fázisok képződése W-ban.....	45
c/ Szupravezető réteg, W_2C , kiválása a felületen.	45
Az Al oxidációjának és redukciójának a vizsgálata.	46

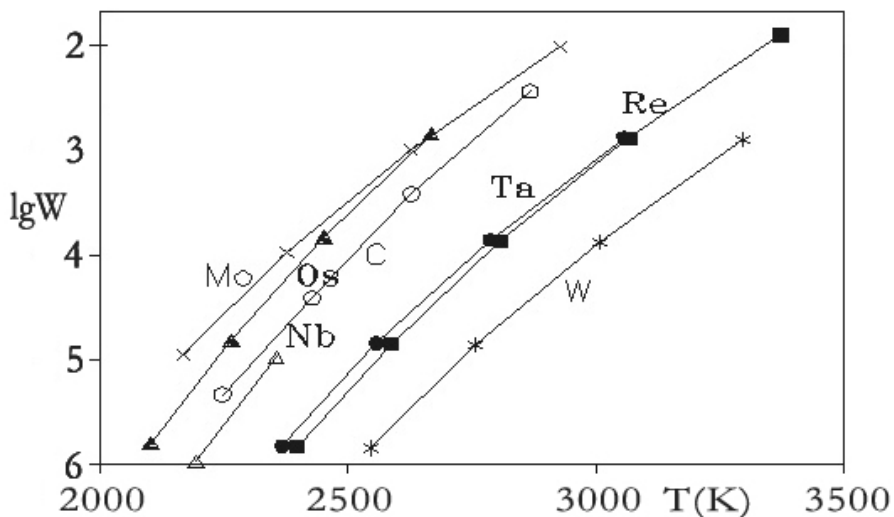
Belső oxidáció-redukció a W-Al rendszerben.....	47
6. Szegregáció W-ban (Fe és Co).....	49
a/ A Fe szegregációja W-ban.....	49
b/ A Co szegregációja W-ban.....	52
Kémiai analízisek	55
Az additív (cumulatív) és nem additív (non-cum) hőkezelések összehasonlítása ...	57
7. Size effect a W-ban	59
A W szálakra hasadása	59
A rostszerkezet szerepe	64
Következtetések.....	65
Köszönetnyilvánítás	65

1. Bevezetés

A munka célja áttekintést adni a W tulajdonságairól, így a rúdról, a huzalokról, ezek szennyezőiről, és főleg, hogy mit lehet mondani róluk egyszerű fizikai mérésekkel.

A W egyik fő alkalmazási területe az izzólámpákkal kapcsolatos, és mivel a jelen munka is főleg ezzel a tárgykörrel kapcsolatos, így a leírást először ezzel a területtel kezdem.

Az első gyakorlatban is használatos izzólámpák izzószála szénből készült (Edison Lodigin). Itt a fő akadályt főleg a szén viszonylag gyors párolgása jelentette, ami megakadályozta a kellően magas hőmérsékleten való izzítást, vagy pedig a búrát az elpárolgó szén idővel elfeketítette. Az áttérés csak fokozatosan történt a magas olvadáspontú fémszálas izzólámpákra. Az áttérés nehézségeit főleg e fémek használható minőségben történő előállítását jelentette. Ehhez nézzük meg először az 1. ábrán ezen átmeneti fémek párolgási sebességeit, $W(\text{g}/\text{cm}^2)/\text{sec}$ -t, a hőkezelés hőmérsékletének függvényében (Dushman S. 1962) [1] adatai alapján.



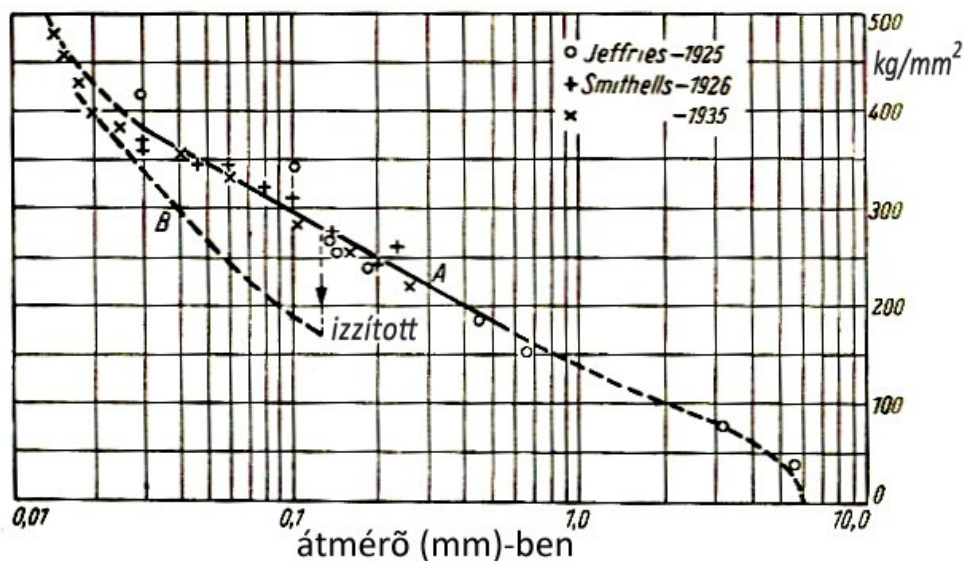
1. ábra. A párolgási sebességek, $W(\text{g}/\text{cm}^2)/\text{sec}$, logaritmus, $\lg W$, a hőmérséklet, $T(\text{K})$, függvényében [1].

Az olvadáspontok rangsorában a szén csak a szublimációs tulajdonsága miatt vívta ki az első helyet, de a legkevésbé párolgó fémek sorában az elsők a W, a Re és a

Ta kb. ezen adatok, és főleg az előállítás nehézségei miatt az izzólámpák először Os, illetve Ta-szálasak voltak.

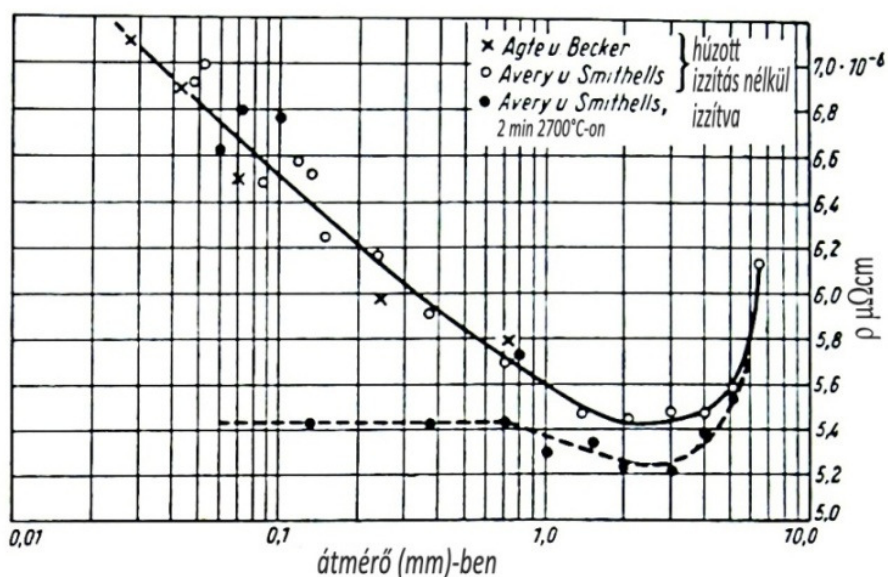
A W huzalok előállítása a pormetallurgiai úton készült szinterelt W rúdból mechanikai megmunkálással (Coolidge W. D. 1909, 1910) [2] nevéhez fűződik. Ezek a „képlékeny” W huzalok azonban törékennyé váltak magas hőmérsékleten való izzításnál, vagyis a lámpa használata során. Ezen kívül az úgynevezett kihajlás („sag”) az egyes kristály-határok mentén okozott gondot. Mindezekben eleinte kis- vagy nagykristályú W huzalok előállításával próbáltak segíteni, és sokáig a Th-tartalmú W vitte a fő szerepet. Az izzószál hatásfokának javításában lényeges előrelépést jelentett (Langmuir I. 1913) [3] által az egyenes szálak helyett a spirálok alkalmazása, amit később a duplaspirálok váltottak fel. Ez azonban újabb gondokat vetett fel a huzalok alaktartásában. Végül ebben segített az úgynevezett NS (non-sag) W megjelenése, (Pácz A. 1917)[4], amelyben a W savat K-Na-szilikáttal adalékolták (ez az USA-ban a W218-as nevet kapta). A mérsékelt NS tulajdonságot újabb lépésként a K-Si, Al-ötvözetek adalékolásával készült W-mal javították, ami az úgynevezett AKS W elnevezést kapta. Ezt az úgynevezett javított NS-hatást Magyarországon (Millner T. és Tury P. 1931) [5] szabadalma alapján úgynevezett GK-hatás néven alkalmazták. A fentiek mindenesetre szemléltetik, hogy a vékony W izzószálak, ill. spirálok előállításában nem egyedül ezek előállítása és lehúzása jelentette a fő gondot, hanem ezt nem is lehetett volna megvalósítani a megfelelő adalékanyagok és azok hatásmechanizmusainak a feltárása nélkül.

A W huzalban a fő változásokat a rúdtól a vékony huzalig történő lehúzás során tekintsük meg (Agte C. and Vacek J. 1959) [6] könyve alapján a következő két ábrán (2, 3. ábrák).



2. ábra. A W szakítószilárdsága a lehúzási átmérő függvényében (A), és ugyanaz a 0,13 mm-nél levő közbenső izzítás után (B).

Lehúzáskor a szakítószilárdság kb. 10 kg/mm^2 -ről 500 kg/mm^2 -re nő (A), ami közbenső hőkezelés után jelentősen kisebb (B).



3. ábra. A W fajlagos ellenállása a lehúzási átmérő függvényében, az alsó görbe pedig ugyanaz 2700°C-on 2 perc hőkezelés után.

A húzás közben a drót fajlagos ellenállása jelentősen nő, kb. $5 \mu\Omega\text{cm}$ -ről $7,5 \mu\Omega\text{cm}$ -re, ami a különböző rácshibák (ponthibák, díszlokációk, szemcsehatárok) megjelenésére utal. Az alsó görbe kisebb értékei azt bizonyítják, hogy a rácshibák a hőkezelésnél távoztak.

A W sűrűségének a változása dróthúzáskor [6] viszonylag kicsi a 2, 3. ábrákhoz képest. A szinterelt, lyukacsos W rúd sűrűsége 6 mm-átmérőnél még csak $\approx 17 \text{ g/cm}^3$,

de ez kovácsolás és dróthúzás után 0,1mm átmérő körül már eléri az $\approx 19,2 \text{ g/cm}^3$ -t, ami már közel van az ideális W sűrűségéhez, ($s_w=19,3\text{g/cm}^3$).

A W azáltal válik ki a többi fém közül, hogy magas hőmérsékleten a W-nak a legkisebb a párolgási sebessége (l. ábra).

A W-hoz legjobban hasonlító elemek a magas olvadáspontú átmeneti fémek, az úgynevezett "refractory metals" (általában ide sorolják a Nb, Mo, Ta, W és a Re-ot). Ez a fizikai tulajdonságokban jellegzetesen pl. a következő hasonlóságokhoz, vezet: A forráspontjuk is hasonlóan magas, a diffúziós állandók aktivációs energiái is a legmagasabbak között vannak. Ezen kívül jellegzetesek a nagy keménység, szakítószilárdság, a nagy rugalmas és nyírási modulus. (A nagy sűrűség inkább a nagy atomsúllyal, mint az olvadásponttal van kapcsolatban, így pl. az Au és W kb. azonos sűrűségűek.)

A különleges tulajdonságok miatt a W fémet és ötvözeteit általában nem közvetlenül kémiai úton, hanem – főleg ipari méretekben – általában pormetallurgiai úton állítják elő. Ennek sematikus leírása (Neugebauer J. 1989) [7] alapján a következő: A Wolfram ércből kémiai folyamatokkal wolframsavat állítanak elő, ehhez adalékolják a megfelelő oxidokat, majd redukálják, mossák. A kapott W fémport préselik, szinterelik, körkovácsolják („swage”), amit megfelelő hőkezelések és dróthúzás után spiralizálnak.

A [7] leírás szerint a szükséges adalékokat (tipikusan a K, Si és Al oxidjai) még a pormetallurgiai gyártás során adalékolják a W-savhoz (tipikusan kb. 0,1-1%), mennyiségben, de ezen adalékok nagy részét az úgynevezett "mosás" és "redukció" folyamataiban eltávolítják a rúdból. A maradék szennyezők is részben kipárologhatnak a W rúdból a rendkívül magas hőmérsékleten (kb. 3000°C-on) végzett ún. szinterelés közben. Mindezek után az előállított termék általában "nagy tisztaságú", hiszen szennyezőket legfeljebb 1-100 ppm mennyiségben tartalmaz. Mégis, főleg e szennyezők közvetett hatására lényegesen különböző tulajdonságok érhetők el, mivel a szennyezők hatásukat általában még a kipárolgás előtt érvényesítik, így ezek nélkül nem lehetséges a jó minőségű W huzalok vagy spirálok előállítása. Mindezek érthetővé teszik, hogy sokoldalú vizsgálatokra van szükség, amelyek jelentős részét, így főleg a mechanikai és a szerkezet-vizsgálatokat, már gyári ellenőrzésként a gyártás során végzik, de szükség van a szennyezők hatás-mechanizmusának feltárására is. Ezért az MFKI W-ra specializálódott főosztálya Millner Tivadar professzor úr

vezetésével is sokirányú kutatásokat folytatott, így főleg kémiai, mechanikai, röntgenes és elektronmikroszkópos vizsgálatokat. A jelen leírás főleg az idegen szennyezők hatásmechanizmusának tanulmányozásából indult, ami a jelen esetben, kezdetben elsősorban alacsony hőmérsékletű elektromos ellenállás mérésével indult, amit kiegészítettem termofeszültség mérésével, majd mechanikai, így főleg csavarásos vizsgálatokkal, valamint külső segítséggel végzett egyéb, így főleg SEM, TEM, AES vizsgálatokkal és kémiai analízisekkel.

Az izzószálak hőkezelése és mérése eleinte a saját lámpabúrájukban történt, majd megfelelő vákuumban, így később a VARIAN nevű vákuum-berendezésben, amely nagyobb hőáramoknál is nagyobb vákuumokra volt alkalmas (10^{-4} - 10^{-7} torr).

A vizsgálatokat a huzalokon megfelelő hőkezelések után végeztem, általában vákuumban, vagy a szennyező rétegek felvitelénél a megfelelő atmoszférában.

A huzalokon és a rúdszeleteken az elektromos méréseket, így az elektromos ellenállást és a termofeszültséget, általában 2K-300K között mértem megfelelő közegekben, így folyékony He-ban és/ vagy N_2 -ben, vagy ezek gázterében.

Az elektromos mérésekhez általában TEKELEC típusú nanovoltmérőt használtam. Magas hőmérsékletű mérések vákuumban történtek kb. 3000K-ig, vagy pl. lámpákban az izzószálak izzítása során.

Külön mechanikai deformációt általában csavarással vittem be a huzalokba (szabad végű, és/vagy úgynevezett "Amsler típusú" csavaró berendezéssel, megfelelő hőkezelések előtt vagy után.

A megfelelő vizsgálati anyagok beszerzése és/vagy előállítása

A vizsgálandó anyagokat általában az EIVRT-től, majd a GENERAL ELECTRIC-től kaptam, ebben külön köszönet illeti Dr Neugebauer Jenőt, aki a vizsgálatokhoz sokféle előkezelésű és tulajdonságú huzalt bocsátott rendelkezésünkre.

A vizsgálatokra kapott legtöbb huzal K, Al, Si adalékokkal készült, ami a magas hőmérsékleten alaktartó, úgynevezett non-sag tulajdonságok eléréséhez szükséges. Egyes huzalokban speciális adalékolás szolgált bizonyos tulajdonságok javítására. Így pl. a Fe és Co a magas hőmérsékletű mechanikai tulajdonságok javítására szolgált. A Th-os huzalt($0,5$ - 3% ThO_2) vibrációs vagy lökésszerű terhelésnek kitett huzalokhoz, a Re-os huzalt, (3 - 5% Re) pedig ott használják, ahol lényeges pl. a nagy szilárdság és

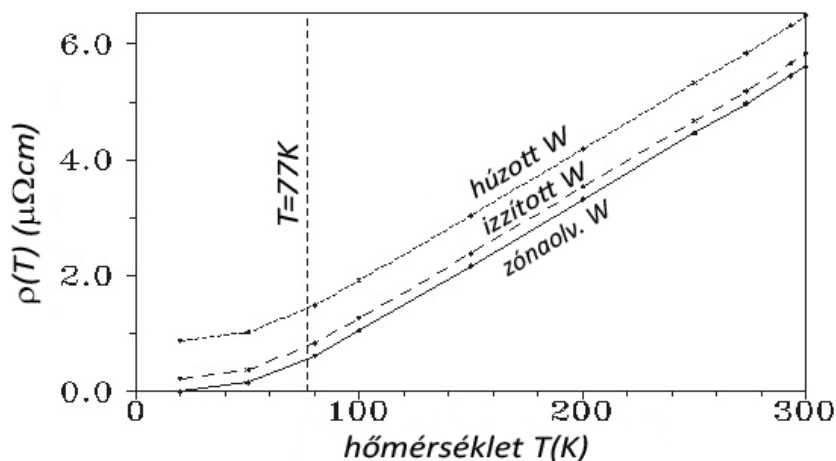
képlékenységek kombinációja, valamint magas hőmérsékletű termoelemekhez is. Kaptunk emellett úgynevezett "tisztá", vagyis szándékosan nem adalékolt huzalokat, ezek csak az újrakristályosodás tulajdonságokban mutattak lényegesebb eltérést, de ppm-re nem voltak valóban "tiszták". A vizsgált minták előállításához tartozik még pl. az oldott szennyezők diffúzióval való bejuttatása a huzal felületéről, így pl. a Fe, Ni, Pt, Al, C, Si és Ge esetén, valamint a további „homogenizáló” hőkezelés a huzalban [8], [9]. Ilyen vizsgálatokhoz tartozik a huzalok csavarással való deformálása is.

A He körüli tartományban a hőmérsékletet elsősorban a He nyomásával lehetett mérni, bár közvetett hőmérők is fontos szerepet játszottak, főleg a hitelesítésnél. Így pl. bizonyos diódák ellenállása, az Au/Fe termoelemek, vagy pl. ellenállás-hőmérőként a zónaolvasztott W etalon, vagy bizonyos ötvözetek, pl. a konstantán.

Az alkalmazott főbb vizsgálati módszerek

a/ Elektromos ellenállás

Fémekben a fajlagos elektromos ellenállás, $\rho(T)$, mérését gyakran az oldott szennyezők és a rácshibák vizsgálatára alkalmazzák. (Bass J. 1972) [10] közelítő leírása szerint az elektronokat a fémekben olyan részecskéknek tekintjük, amelyek szabadon mozognak, kivéve, ha szóródnak más szennyező atomokon, hibákon, elektronokon vagy rácshibákon (fotonokon). Ezen szórás természete szabja meg a fajlagos ellenállást, ρ -t. Ha az egyes szórásokat egymástól függetleneknek tekintjük, akkor az ellenállást közelítőleg ezek összege adja: $\rho = \sum \rho_i$ és ezt a közelítő összegzési szabályt nevezik Matthiessen szabálynak. Hogy ez tipikusan pl. W huzalokban mit jelent, arra illusztrációként a 4. ábra szolgál:



4. ábra. A W huzal fajlagos ellenállása, $\rho(T)$, „húzott” W dróton, a 2800K-en „izzított”, de szokásos szennyező-tartalmú W huzalon, és a „zónaolvasztott” W huzalon. A görbék párhuzamossága a Matthiessen szabály érvényességét jelzi, és ezek különbsége $\Delta\rho$, adja a különböző szórások miatt fellépő, ún. többletellenállást.

A 4. ábra azt szemlélteti, hogy anyagvizsgálati mérésekhez összehasonlításul, mint etalonra szükség van úgynevezett nagytisztaságú „zónaolvasztott” W-ra. Ennek fajlagos ellenállása a hőmérséklet függvényében $\rho_w(T)$. Ennek értéke folyékony He-ban, azaz $T=4,2\text{K}$ -en, közel zérus.

A W huzal tisztaságát gyakran az $r=\rho(T)/\rho(T_0)$ ellenálláshányadossal mérjük, ahol $T=4,2\text{K}$, és $T_0=300\text{K}$ (a szobahőmérséklet). A jó, zónaolvasztott” W-ra szokásos az $r\approx 10^{-6}$ ellenállás-hányados.

A zónaolvasztott W azonban általában „rúd”-alakú, amely más keresztmetszete miatt nehezen illeszthető a szokásos mérendő huzalok áramkörébe. Hogy megfelelő méretű etalon mintákat kapjunk, azért a zónázott W rudat erre a célra hosszában külön fel kellett szeletelni. Sajnos, az így kapott szeletek fajlagos ellenállása a szeletelési deformáció hatására nagyobb, amit csak külön hőkezeléssel vagy a deformált réteg lepolírozásával lehetett megszüntetni. Etalonnak azonban gyakran megfeleltek a megfelelően kiizzított és/vagy vékonyra lepolírozott ún. „tisztá” W huzalok is, ahol $r=10^{-4}$ körüli ellenállás-hányadost lehetett elérni.

Mint a 4. ábra mutatja, az ellenállásban a különbségek alacsony hőmérsékleten ($T=4\text{K}$ -en) közvetlenül mérhetőek, de a különbségek elég jelentősek még a kényelmesebben mérhető $T=77\text{K}$ -nél is. A W rúd általában pormetallurgiai úton készült, így az sok lyukat, repedést tartalmaz, és mint látni fogjuk, a benne levő oldott szennyezők belső eloszlása is eléggé specifikus. A jelen kutatások fő tárgyát azonban éppen e különlegességek képezik, így csak általában mondhatjuk, hogy az L hosszúságú és egyenletes Q keresztmetszetű W rúd vagy huzal elektromos ellenállása a következő:

$$R(T)=\rho_{\text{eff}}(T)\times L/Q, \quad (1)$$

ahol ρ_{eff} a külső geometriai méretek, L/Q , alapján mérhető úgynevezett „effektív” fajlagos ellenállás, ami a W rudat együtt méri a benne levő lyukakkal és repedésekkel. Megkülönböztetésül nézzük az ún. „bulk” fajlagos ellenállás-t, vagyis ρ_{bulk} -ot, ami elvileg csak a W anyagának a fajlagos ellenállása.

Formálisan felírhatjuk, hogy: $\rho_{\text{eff}}(T) = \rho_{\text{bulk}}(T) \times (1 + K \cdot c)$, ahol $1 + K \cdot c$ egy „belső” geometriai tényező, ahol c a lyukak, repedések, stb. térfogati koncentrációja, K pedig ezek alakfaktora.

Két hőmérsékleten, $T(K)$ -en, és $T_0 = 300K$ -en, mérve az ellenállások hányadosából kiesnek a geometriai tényezők, így csak a ρ_{bulk} ellenállások hányadosa marad:

$$r = R(T)/R(T_0) = \rho_{\text{eff}}(T)/\rho_{\text{eff}}(T_0) = \rho_{\text{bulk}}(T)/\rho_{\text{bulk}}(T_0), \quad (2)$$

A Matthiessen szabály szerint $\rho_{\text{bulk}}(T) = \rho_{\text{W}}(T) + \Delta\rho$, ahol $\Delta\rho$ az ún. „maradékellenállás”, ami „elvileg” hőmérséklettől független, és a W-ban oldott szennyezőket és/vagy rácshibákat méri.

Itt a $\delta = \Delta\rho/\rho_{\text{W}}(T_0)$ -jelöléssel bevezetjük a későbbiekben gyakran használt, ún. relativ többletellenállást, δ -t, ami (2) alapján így számítható:

$$\delta = \Delta\rho/\rho_{\text{W}}(T_0) = (r - r_0)/(1 - r) \quad (3)$$

$$\text{és } \rho_{\text{bulk}}(T) = \rho_{\text{W}}(T_0) \times (1 + \delta) \quad (4)$$

b/ A termofeszültség, ΔS

A fémek úgynevezett diffúziós termofeszültsége (Barnard R. D. 1975) [11] szerint:

$$S_D = (\pi^2 k^2 T / 3e) \times \left. \frac{\partial \ln \rho}{\partial E} \right|_{E=E_F}$$

Ahol k : Boltzmann-állandó, T : hőmérséklet, e : elektron töltés, ρ : fajlagos ellenállás, $E=E_F$: Fermi energia.

Itt figyeljünk fel arra, hogy a termofeszültség nem közvetlenül az ellenállástól, hanem annak energia szerinti differenciálhányadosától függ, ami alkalmassá teszi azt az energia-függő atomi szórások megkülönböztetésére.

Ha a fémekben többféle szórási mechanizmus van jelen, akkor azok kiértékelésére a termofeszültségben az ún. Nordheim - Gorter (NG szabály)-t használják, amely lényegében az ellenállásban ismert Matthiessen-szabálynak, $\rho = \sum \rho_i$ -nek az analógiája és a következő módon írható fel (MacDonald D.K.C. 1962) [12]:

$$S = \frac{\sum \rho_i S_i}{\sum \rho_i}, \quad (5)$$

ahol ρ_i és S_i az ellenállásban és a termofeszültségben fellépő i -edik szórási mechanizmusból származnak. A Matthiessen-szabály nem mindig érvényes szigorúan, az attól való kis eltéréseket gyakran vizsgálják főleg pl. Cu, Ag, Au, vagy hasonló egyszerűbb fémek esetében, ahol az eltéréseket főleg az elektronszerkezettel, vagy Fermi felülettől való eltérésekkel magyarázzák (Ugyanúgy természetesen a NG szabály sem érvényes szigorúan.). A W-nál azonban más okai is vannak az eltéréseknek, ilyenek pl. a szennyezők belső eloszlása a kipárolgás miatt, vagy a rostos ill. porózus szerkezet, és a jelen vizsgálatoknak főleg éppen ez volt a célja.

A jelen esetben az egyszerűbb alkalmazás érdekében csak kétféle szórást veszünk figyelembe, vagyis $i=1$, és $i=2$ -t, vagyis amikor $S = (\rho_1 \times S_1 + \rho_2 \times S_2) / (\rho_1 + \rho_2)$

Legyen $i=1$ a W atomokon való szórás esete, azaz ($\rho_1 = \rho_W$, $S_1 = S_W$, $i=2$ pedig az éppen vizsgált típusú szennyező atomok esete, azaz $\rho_2 = \Delta \rho$, vagy $\delta = \Delta \rho / \rho_W$, (relatív többletellenállás), S_2 pedig a W-ban oldott szennyező karakterisztikus termofeszültsége. Bevezetve még $S_x = S_2 - S_W$ -t, mint az oldott szennyező W-hoz viszonyított karakterisztikus termofeszültségét, behelyettesítés után a Nordheim-Gorter (NG szabály)-ra azt kapjuk, hogy:

$$\Delta S \times (1 + \delta) = S_x \times \delta \quad (6)$$

(minthogy a W jelenlegi kis szennyező-koncentrációjánál általában $\delta \ll 1$, így $\Delta S \approx S_x \times \delta$, vagyis S_x tulajdonképpen csak egy arányossági tényező a N-G diagramon.)

Tipikus jelenség kis mágneses szennyezők esetén az ún. Kondo effektus [13], ami a kritikus hőmérséklet, T_c körül növekedést okozhat olyan jelenségekben, mint a mágneses szuszceptibilitás, fajlagos ellenállás, fahő vagy termofeszültség (Daybell and Steyert, 1968) [14]. A termofeszültséget gyakran termopárokban alkalmazzák hőmérsékletmérésre. Kiindulási alapul azonban itt inkább (Nagy E. és Tóth J.) [15] rövid huzalokra és magasabb hőmérsékletekre szolgáló módszerét vettem.

A Kondo effektus miatt a nagy termofeszültségeket gyakran mágneses szennyezőknek tulajdonították, de [11] alapján lehetséges, hogy az csak a szórás nagy energiafüggését jelenti, ami átmeneti fémeknél gyakori lehet.

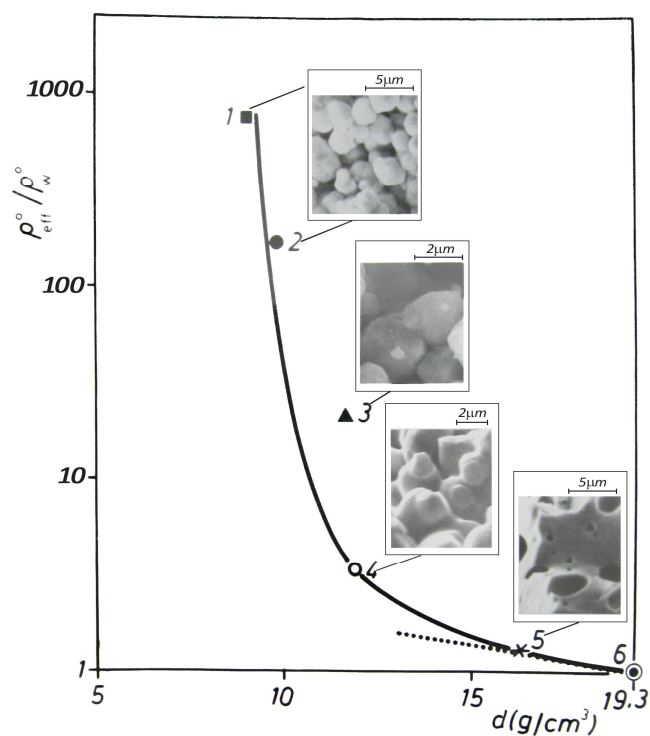
c/ Csavarásos vizsgálatok

Az üzemben végzett dróthúzás mellett a kutatásban főleg a csavarásos vizsgálatok adtak lehetőséget a mechanikai tulajdonságok változásainak vizsgálatára. Nemcsak elektromos mérésekhez volt azonban „etalonokra” szükség, hanem pl. mechanikai vizsgálatokhoz is. Így pl. csavaráshoz olyan „etalonok” kellettek, amelyek jól deformálhatóak, nem törékenyek, és repedésre sem hajlamosak. Ilyen huzalokra csak gondos előzetes vizsgálatokkal lehetett szert tenni, de nem okvetlenül az ún. „tiszta” huzalok közül. A csavarást úgynevezett szabad végű csavarással végeztük hengeres mintákon, ahol huzalokon a csavarásos deformáció γ a következő módon kapható: $\gamma = n \times \pi \times d / L$, ahol d a huzal átmérője, L a hossza, n pedig a csavarások száma. A csavarás azonban nemcsak a deformáció létrehozására szolgált, hanem a felületi feszültséget is mérni lehetett az úgynevezett „Amsler típusú” csavaró berendezéssel. Így pl. a „yield point” jelensége is vizsgálható volt, mint pl. (Hahn G.T. 1962) [16] méréseiben M_o huzalok esetén. Csavarásnál nő a huzalok fajlagos ellenállása, mégpedig nemcsak a keletkező rácshibák hatására az ún. „bulk” ellenállás, ρ_{bulk} , hanem az úgynevezett „effektív ellenállás”, ρ_{eff} , is, amit főleg az ún. Lüders sávok által keltett felrepedések és az ott keletkező lyukak okozhatnak. Ezek vizsgálhatók pl.

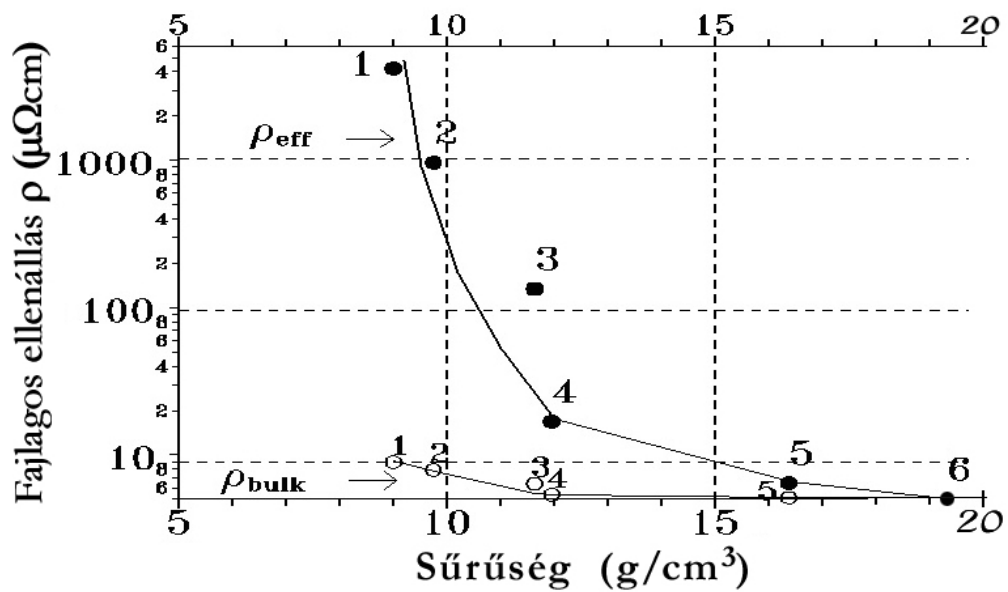
az effektív és a bulk ellenállások hányadosának mérésével is: $S = \rho_{\text{eff}} / \rho_{\text{bulk}}$, ami egyúttal összekapcsolja a csavarásos és az elektromos méréseket.

2. W rudak vizsgálata

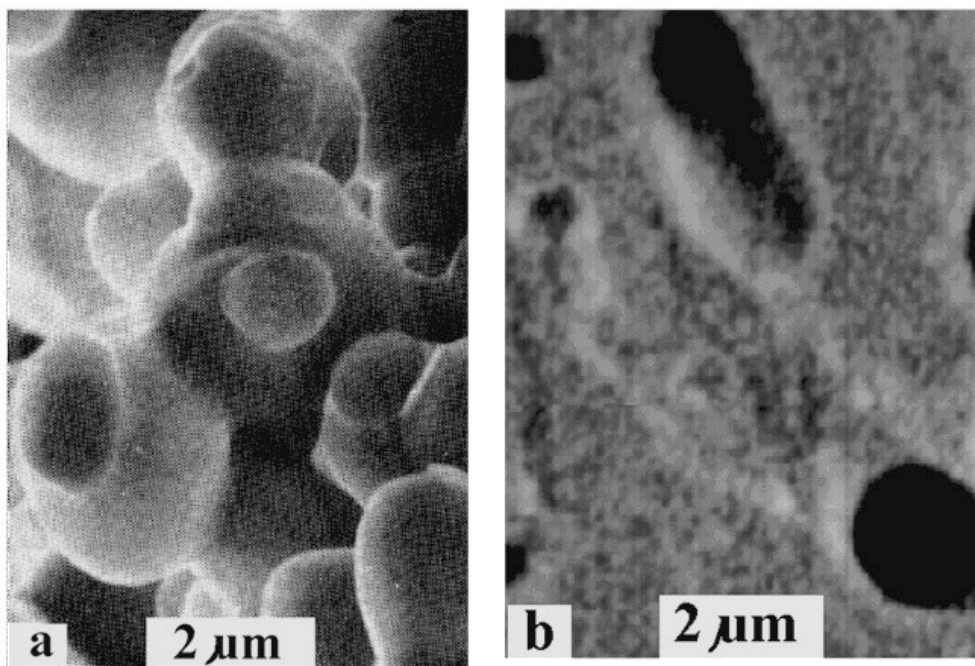
A továbbiakban egyre növekvő hőmérsékleteken sütött, előszinterelt, majd szinterelt W rudakat vizsgáltunk [17], és a rajtuk készített SEM képeket a többi mérési adattal, valamint egy- zónaolvasztott tiszta (W rúd (6.sz.) adataival hasonlítjuk össze.



5. ábra. A szinterelés előrehaladásának követése SEM képeken az 1-6. sz. rudakon ($\rho_{\text{eff}}^0 / \rho_w^0$ sűrűség (d) diagramon)



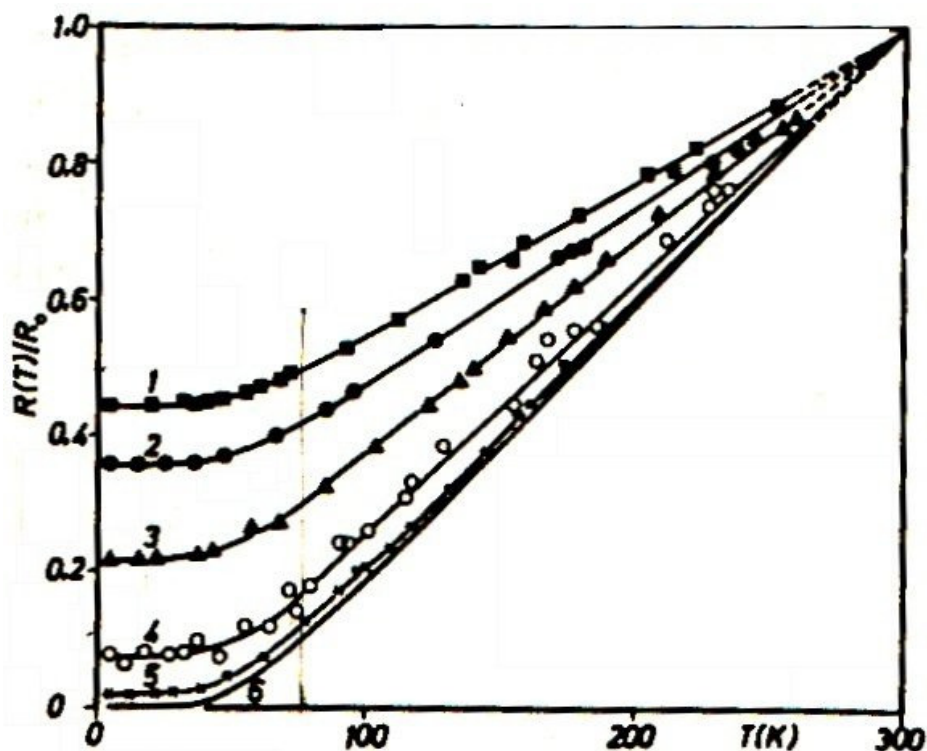
6. ábra. A fajlagos ellenállás, ρ_{eff} és ρ_{bulk} változása a szinterelés hatására az 1-6. sz. W rudakon a sűrűség (d) függvényében.



7. ábra. SEM képek összehasonlítása (a)/ a 4.sz. előszinterelt és (b)/ az 5. sz. szinterelt W rudakon (az 5.ábra alapján)

	rúd	sűrűség (g/cm ³)	ρ_{eff} ($\mu\Omega$ cm)	ρ_{bulk} ($\mu\Omega\text{cm}$)
1	préselt	9.0	4050	9.7
2	↓	9.8	880	8.4
3	↓↓	11.6	110	6.9
4	előszinterelt	11.8	17.6	5.8
5	szinterelt	16.2	7.0	5.5
6	zónaol- vasztott	19.3	5.4	5.4

1. Táblázat. Mérési adatok az 1. ábra 1-6. sz. rúd szeletein: a sűrűség, a ρ_{eff} és a ρ_{bulk} fajlagos ellenállások. (ρ_{bulk} adatait a 8. ábrából számítottam).



8. ábra. Az $r=R(T)/R_0(T)$ ellenállás-hányadosok az 1. ábra 1-6. sz. rúdjaiban mérve a $T(K)$ hőmérséklet függvényében. (A 2. tábl. ρ_{bulk} adatait r -ből kaptam a (3), (4) egyenletek alapján).

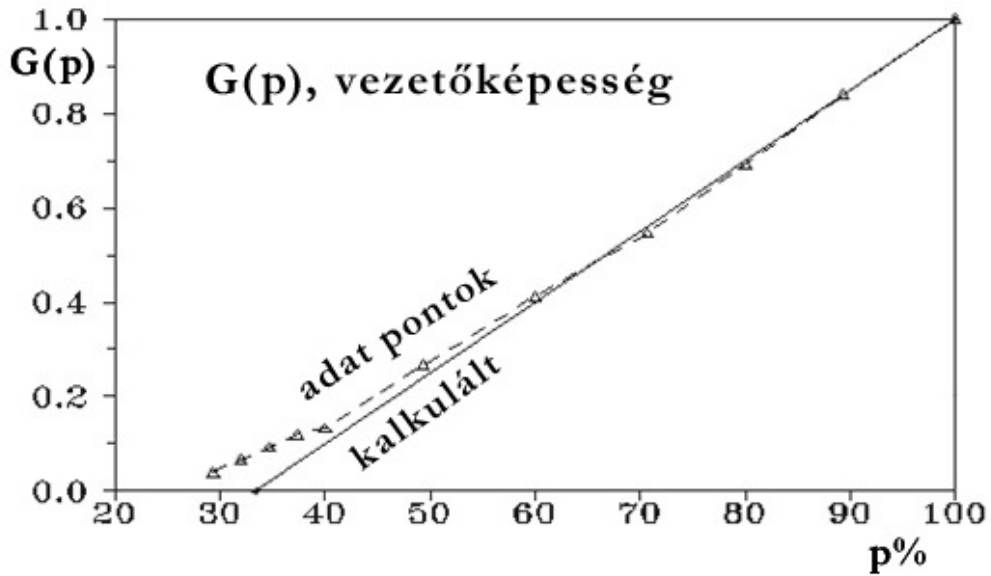
A perkolációs modell

Az 5. ábrán a pometallurgiai rudak ellenállása és T függése is igen különböző, ennek magyarázatára (Kirkpatrick S. 1978) [18] ún. perkolációs modelljét alkalmazzuk. Szemléltetésként nézzük meg a következő, 1 mm-es acélgolyók elhelyezkedéséről készült fényképet. A golyók helyenként érintkeznek, máshol sorba rendeződnek, de helyenként üregek is vannak köztük. Egy ilyen jellegű térbeli rácsban a minta eredő ellenállása várhatóan nagyon függhet a golyók elhelyezkedésétől és az érintkezéseiktől.



9. ábra. 1mm-es acélgolyók elhelyezkedése egy sima tálban.

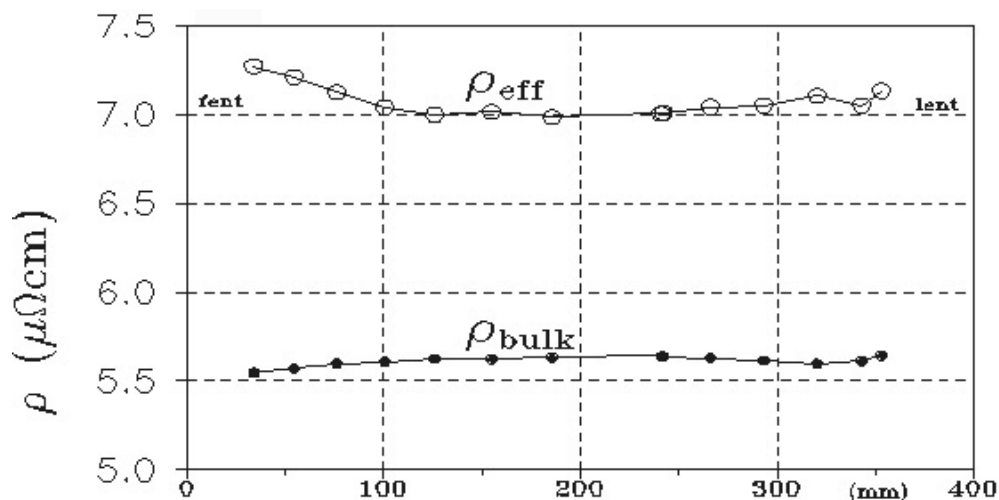
Feltételezve, hogy a pometallurgiai anyagban is a szemcsék térben szabályos golyókként helyezkednek el egymás mellett, erre Kirkpatrick [18] számítási és mérési modellt készített, amiből a 3D modell vezetőképességére a 10. ábrán látható eredményt kapta. Feltételezve, hogy az egymás melletti gömbök $p\%$ -a érintkezik elektromosan is egymással, az egész minta vezetőképessége $G(p)$ lesz, amit p függvényében a 10. ábra mutat. Az ábrán az extrapolált adatok szerint a vezetőképességben perkolációs átmenet lesz, ha a szemcsék kb. 30%-a érintkezik, és $p < 30\%$ esetén a minta vezetőképessége zérussá válik. Ez talán rávilágít az 1. táblázat adataira, ahol a préselt anyagok ρ_{eff} fajlagos ellenállása $d \approx 10 \text{g/cm}^3$ sűrűségnél $4000 \mu\Omega\text{cm}$ fölé megy. A minta nem vezet $d < 10$ -nél, mivel ez az eset bizonyára $p < 30\%$ -nak felel meg, vagy főleg, hogy ha itt részben oxidos az érintkezés.



10. ábra. A $G(p)$ vezetőképesség a $p\%$ -ban jelenlevő érintkezési pontok esetén.

A szinterelt W rúd vizsgálata

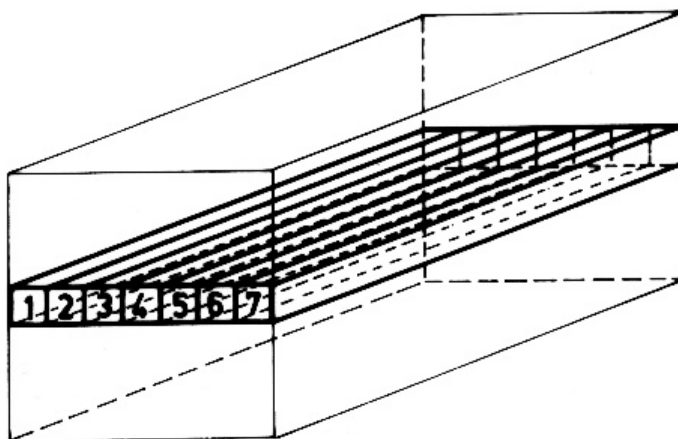
A fajlagos ellenállásokat vizsgáltuk egy szinterelt rúd hossza mentén. A rúd neve: PGK166-396, méretei: $0,8 \times 0,8 \times 38 \text{ cm}^3$, tömege: $m=393,46\text{g}$, térfogata: $V=24,33\text{cm}^3$, sűrűsége: $s=16,17\text{g/cm}^3$, a lyukak térfogata: $c \approx 0,2\%$). Ezen a rúdon a hossza mentén kb. 2cm-es szakaszonként mértem a ρ_{eff} és a ρ_{bulk} fajlagos ellenállásokat, és az eredmények a 11. ábra grafikonján láthatóak:



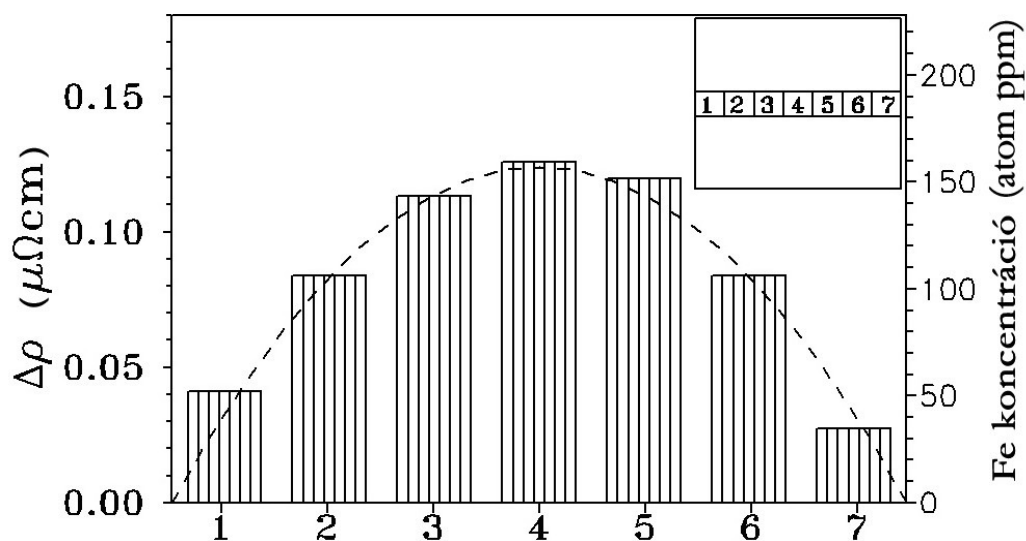
11. ábra. A ρ_{eff} és ρ_{bulk} fajlagos ellenállások a W rúd hossza mentén.

A rúd hossza mentén a bulk fajlagos ellenállás, $\rho_{\text{bulk}} \approx 5,6 - 5,7 \mu\Omega\text{cm}$, ami közelebb van a tiszta W-éhoz, míg az effektív fajlagos ellenállás, $\rho_{\text{eff}} \approx 7 - 7,4 \mu\Omega\text{cm}$ között változik. Itt a jóval nagyobb érték a rúd lyukacsosságának a mértékét mutatja.

A fenti 8×8 mm-es keresztmetszetű szinterelt W rúd kb. 2 cm-es középső darabjából további vizsgálatra a 12. ábrán látható módon 7 hosszirányú szeletet vágunk ki gyémántvágóval [9], az egyes pálcikákon mért $\Delta\rho$ értékeket pedig a 13. és 14. ábrákon láthatjuk.

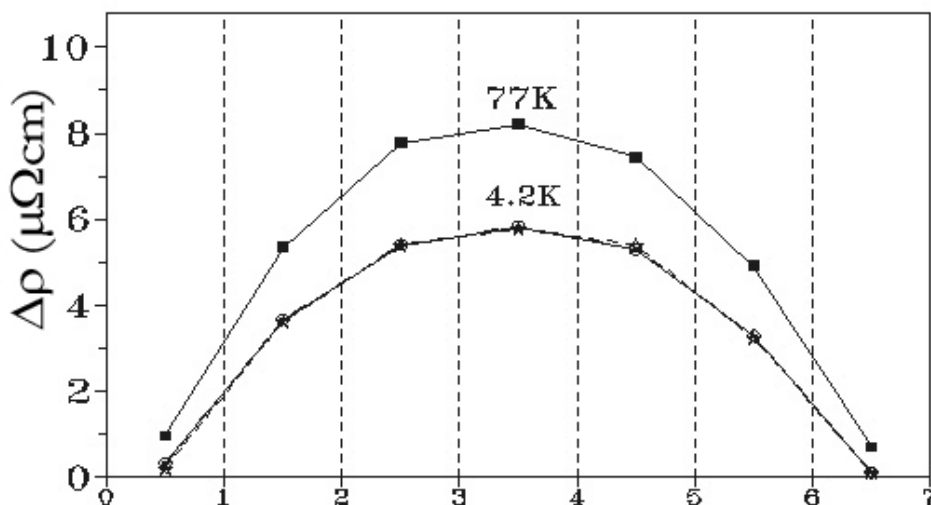


12. ábra. Minta-szeletek (pálcikák) kivágása a rúdból.



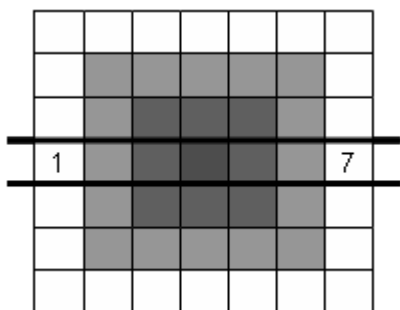
13. ábra. Az oldott szennyezők mérése $\Delta\rho$ -val a rúdból kivágott 1-7 pálcikákon. A mért $\Delta\rho$ értékek parabolikus profilt mutatnak, mutatva az oldott szennyezők

kipárolgási profilját. (A Fe koncentráció adatai (jobbra) a termofeszültséggel való hitelesítésből származnak.)



14. ábra. A pálcikákon $\Delta\rho$ -t 77K-en és 4,2K-en mérve, a különbség a Matthiessen szabálytól való nagy (kb. 40%-os) eltérést mutatja.

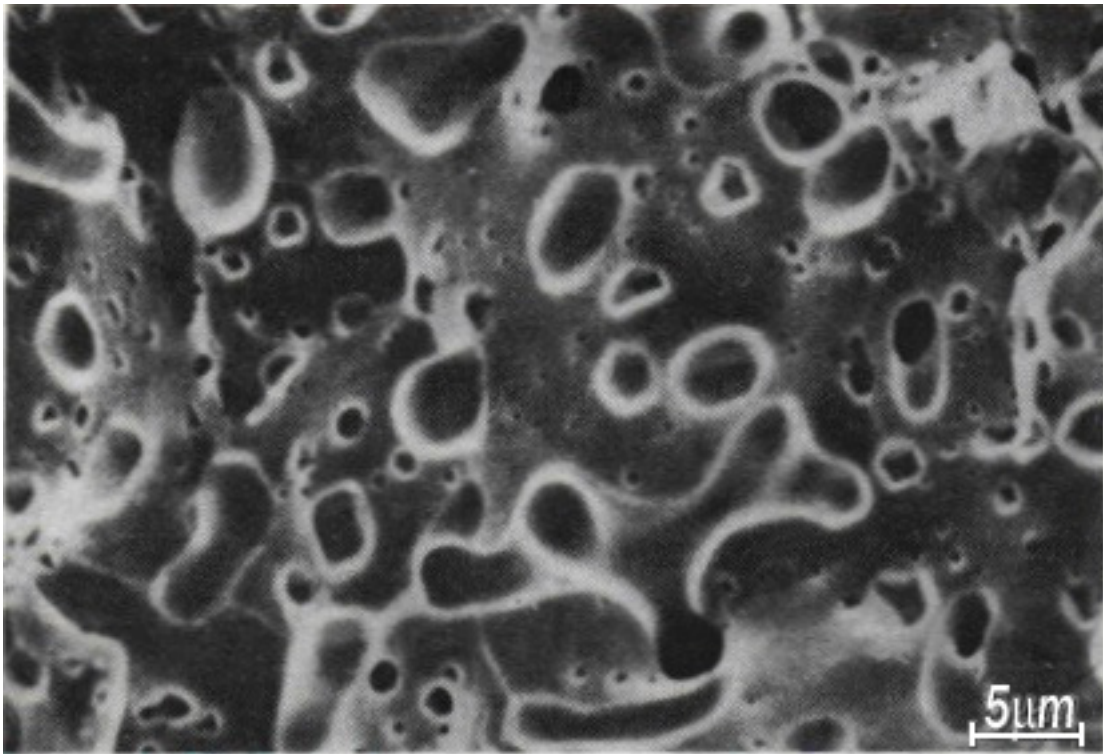
A szennyezőeloszlás a rúd belsejében színezéssel is látható a következő, 15.ábrán.



15. ábra. A rúdból kivágott pálcikák keresztben. A sötétebb színek a nagyobb szennyező-koncentrációkat mutatják (a 13. ábra alapján).

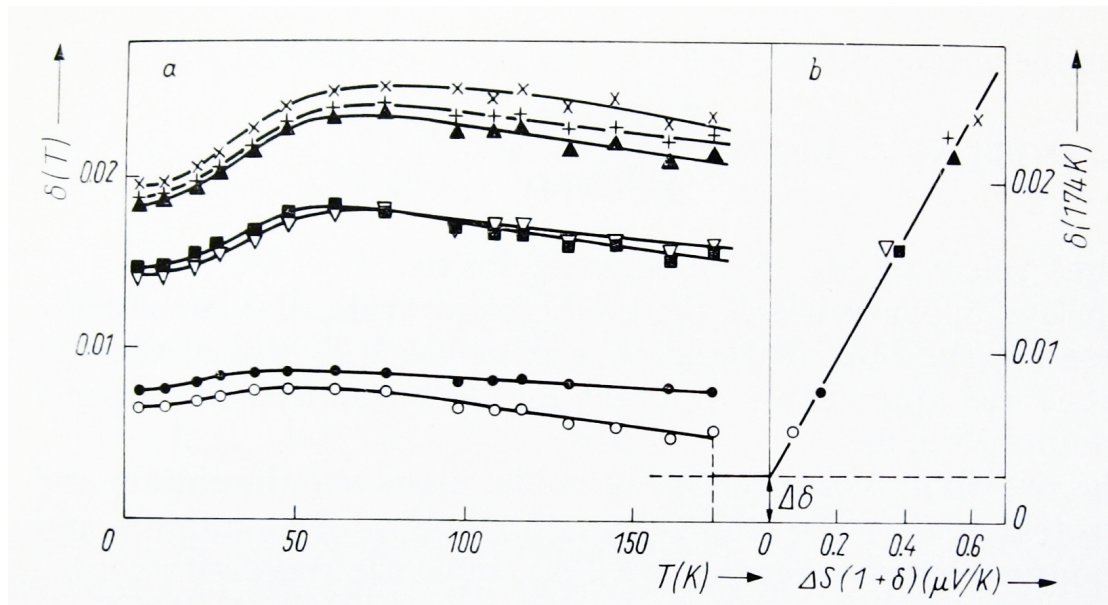
A külső fehér szegélyen (pl. az 1, 7 mintákon körben) $\Delta\rho$ kicsi, ami párhuzamos vezetésnél (Kirchoff-törvénynél) kicsi ellenállást jelent, ami $T \rightarrow 0\text{K}$ -en majdnem rövidre zárja a belső részeket (de ez még nem szupravezetés!).

A következő, 16. ábra a rúd törésfelületét mutatja.



16. ábra. SEM kép a szinterelt rúd törési felületén, mutatva a rúd lyukacsosságát [19].

A 12. ábra szerint kivágott pálcikákon mértem még az ellenállást, $\delta(T)$ -t, és a termofeszültséget, ΔS -et, amiket még külön bemutatok a 17. (a,b) ábrán.[19].

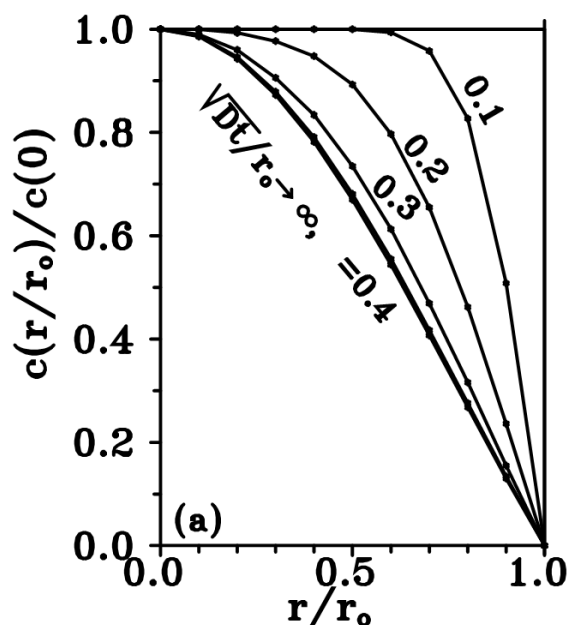


17.a. ábra. A Matthiessen szabálytól való eltérések az 1-7.sz pálcikákon, $\delta(T)$ -vel mérve, kb.0K és 170K között. A széles maximum ott van, ahol a szabad úthossz, $\lambda(T)$, kb. megegyezik az átlagos lyukmérettel.

17.b. ábra. A N-G. diagram az 1-7.sz. pálcikákon: A kb. 300K-re vonatkozó δ értékek $\Delta S(1+\delta)$ függvényében. Az egyenes meredeksége, $\Delta S(1+\delta)/\delta \approx 24 \mu\text{V/K}$ ami kb. az oldott Fe-ra vonatkozó S_x meredekség (l. a 2.táblázatot). (A lenti kis $\Delta\delta$ érték kb. a lyukak hatása δ -ra.)

A W rudból való kipárolgás profiljai

Feltételezve, hogy kezdetben az oldott szennyező a W rúdban homogén eloszlásban van jelen, a W rúd izzítása során a rudból való kipárolgási profilok változásait elméletileg (Crank J. 1956) [20] írta le. A 18-19. ábrákon a körkeresztmetszetű rúdból, illetve huzalból történő kipárolgás profiljait láthatjuk:

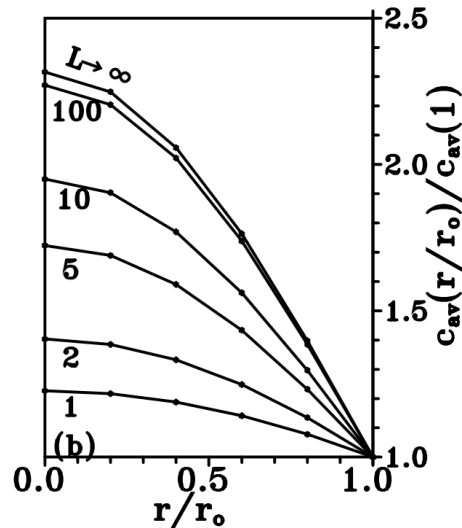


18. ábra. Az oldott szennyezők belső eloszlásának alakváltozása az izzítás során a rúd vagy huzal keresztmetszetében. ($L \rightarrow \infty$ illékonyágú szennyezőkre).

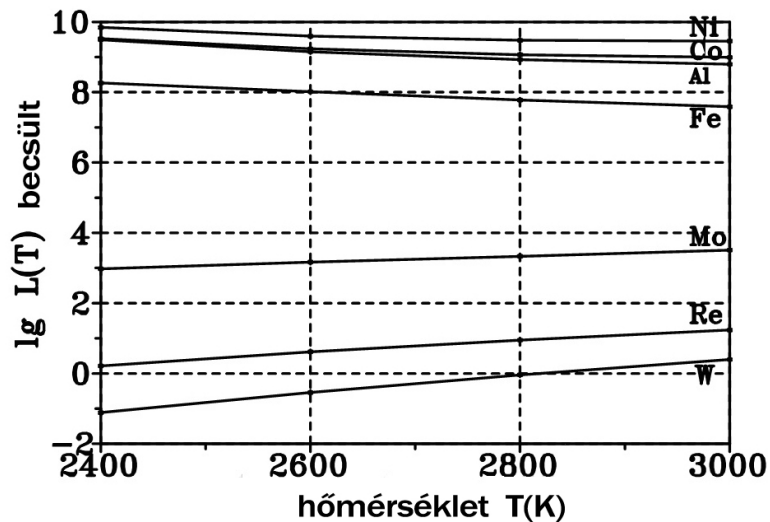
A belső szennyezőeloszlás alakjának időbeli változását mutatják $\sqrt{Dt}/r_0 = 0,1-0,4$ növekvő értékei. [9]. Az ábra szerint a belső szennyezőeloszlás alakja $\sqrt{Dt}/r_0 > 0,4$ idő után már nem változik, ami azt jelenti, hogy az oldott szennyező már felvette az ún. a „végső” kipárolgási profilt, és további izzításnál annak az alakja nem, csak a koncentrációja, $c(t)$, változik. Főleg vékony huzaloknál ez azt jelenti, hogy bizonyos izzítási idő elteltével a szennyezők koncentrációja a további kipárolgással exponenciálisan csökken:

$c(t)/c(0)=\exp[-\beta_1^2 \times D \cdot t/r_0^2]$, ahol $L \rightarrow \infty$ -nél $\beta_1 \approx 2,4$ és r_0 a huzal sugara.

A $c(t)$ koncentráció mérhető kémiai analízissel, vagy pl. akár, Δp -val, vagy ΔS -sel, amelyekből a diffúziós állandó, D kiszámítható, ugyanis az $\ln c(t)=A \cdot t+B$ egyenes meredekségéből kapjuk, hogy: $D = -A \cdot r_0^2 / \beta_1^2$



19. ábra. A kipárolgási profilok alakja $t \rightarrow \infty$ idő esetén a szennyező illékonyságától, L -től függően [9].



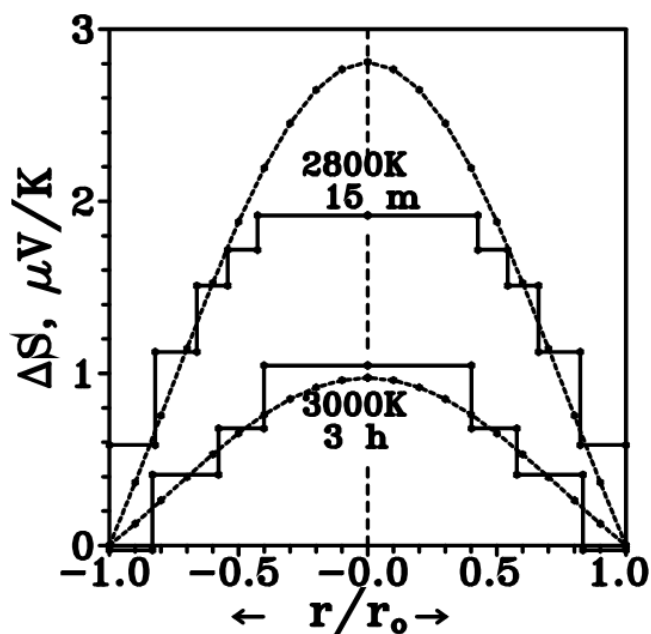
20. ábra. A relatív párolgási sebességekből becsült illékonyságok különböző szennyezőkre, $T(K)$ függvényében [21].

L nagy értékei miatt a 19. ábrán hasonló parabolikus kipárolgási profilokat várhatunk pl. Ni-re, Al-ra és Fe-ra is, de pl. Mo-ra és Re-ra már nem (l. későbbi méréseket is a huzaloknál).

3. A W huzalok vizsgálata

A szennyezők belső eloszlása.

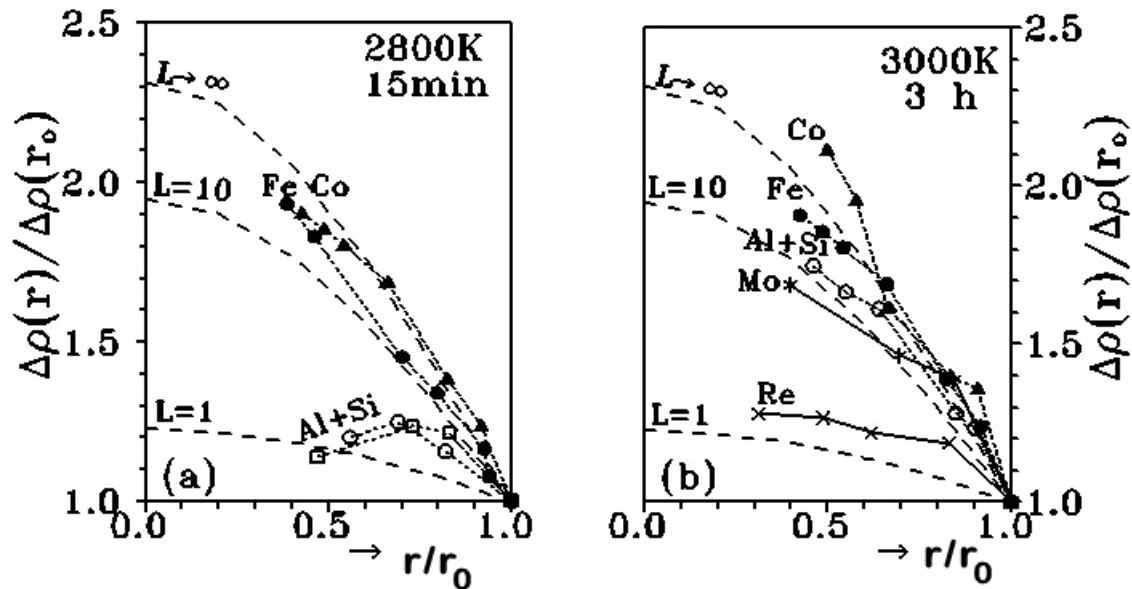
Ennek a vizsgálatához a huzalokat először hőkezelttem, hogy kialakuljon bennük a 18-19 ábrák szerint a kipárolásuknak megfelelő belső szennyezőeloszlás. Ekkor a huzalokon mértem egy szennyezőkre érzékeny mennyiséget, pl. a termofeszültséget, ΔS -et, vagy a többletellenállást $\Delta\rho$ -t, majd a huzalt polírozással fokozatosan vékonyítottam, a huzal tömegével mérve az eltávolított réteg vastagságát, és minden lépés után újra mérve ΔS -et vagy $\Delta\rho$ -t. A megfelelően hőkezelt és lepolírozott huzalokon az egyes rétegekben az adatokat a lepolírozásnál mért kis különbségekből számítottam, majd az eredményből az egyes rétegekben levő szennyezőtartalmat lehetett számítani. Bár a kis különbségekből számított kipárolgási profilok pontatlanok, ezeket többféle huzalnál és izzításnál is mértem, ezért az eredményeket a következő ábrákon (21. és 22.ábrák), mutatom be:



21. ábra. A WCo huzalokon a termofeszültséggel, ΔS -sel mért kipárolgási profilok összehasonlítása 2800K 15 perc, ill. 3000K 3 óra izzítási idők után [22].

Az ábrán a lépcsős görbék a mért, a pontozott vonalak pedig az átlaghoz húzott elméleti kipárolgási profilok ($L \rightarrow \infty$ esetén) [20]. A felső görbe mutatja a 2800K 15 perc alatt kialakult közel parabolikus kipárolgási profilokat, az alsó görbe pedig azt, hogy ennek nagysága 3000K 3 óra izzítás után kb. a felére csökkent.

A következő ábrán (22. ábra) többféle szennyező és hőkezelés esetén mértem a szennyezők hőkezelésnél kialakult belső eloszlását, ezúttal a relatív többletellenállás, $\Delta\rho(r)/\Delta\rho(r_0)$, mérésével. [28]:



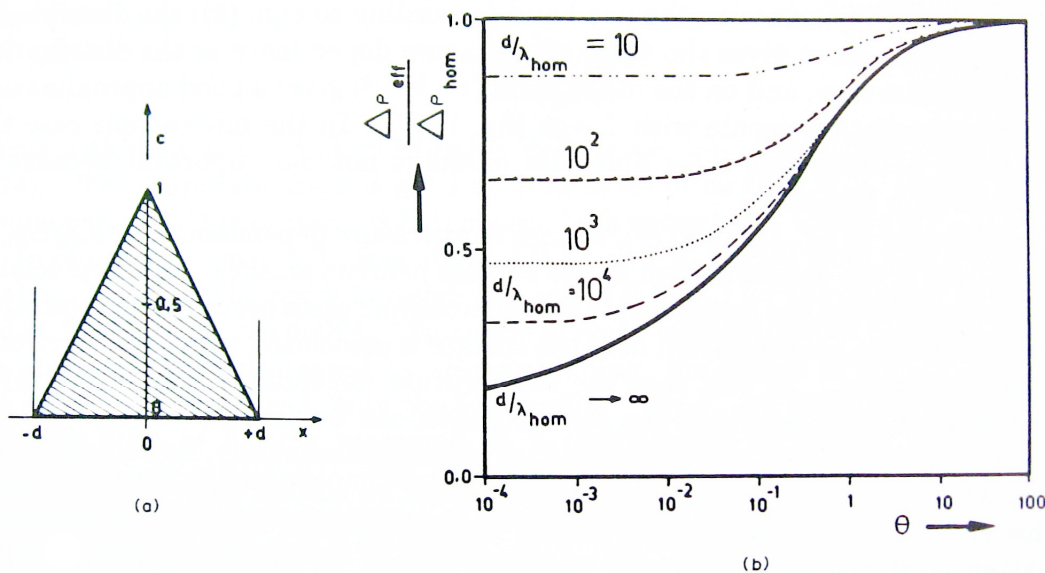
22. ábra. A $\Delta\rho(r)/\Delta\rho(r_0)$ -ral mért belső eloszlási profilok (a) 2800K 15 perc izzítás után, és (b) 3000K 3 óra izzítás után. A pontozott vonalak pedig az elméleti kipárolgási profilok különböző L értékekre [20].

2800K 15 perc izzítás után (a) a „Fe” és a „Co” szennyezők tűrhetően illeszkednek az elméleti profilhoz (pontozott vonal, $L \rightarrow \infty$ esetére), míg az „Al+Si” tartalmú ötvözet nem, ami ennél az alacsonyabb hőmérsékletű izzításnál jól látszik. (Ez jellemző az Al és a Si belső eloszlásaira.) További izzításnál (3000K 3 óra) a belső eloszlás alakja már az „Al+Si”-os huzaloknál is javul, hiszen ott is a kipárolgási profilt kapjuk (b). Az Al és Si belső eloszlásainak különlegességei 2800K-en azt mutatják, hogy a huzal belsejében ezen a hőmérsékleten és ideig ezek a szennyezők (főleg az Al) még nem redukálódnak, 3000K-en 3 óra alatt viszont (jobb oldalon) már igen, így ott is kialakul a parabolikus kipárolgási profil.

A Matthiessen szabály és az inhomogén belső eloszlás.

A rudak és az izzított huzalok belsejében is a szennyezők belső eloszlása inhomogén, közel van a parabolikushoz, (mint pl. a 21. ábrán). Várhatóan az ilyen inhomogén belső eloszlásoknál a mért fajlagos ellenállás is hőmérsékletfüggő lesz,

amit feltehetően a Kirchoff-törvényből meg lehet becsülni. Ez talán igaz a W rudak esetében, de a vékony W huzaloknál egyáltalán nem, ott ugyanis az elektronok szabad úthossza λ főleg alacsony mérési hőmérsékleteken összemérhető a huzal keresztmetszetével. Erre számításokat végeztünk a Boltzmann egyenlet felhasználásával a 23. ábrán látható modell-eloszlás esetében[23]:

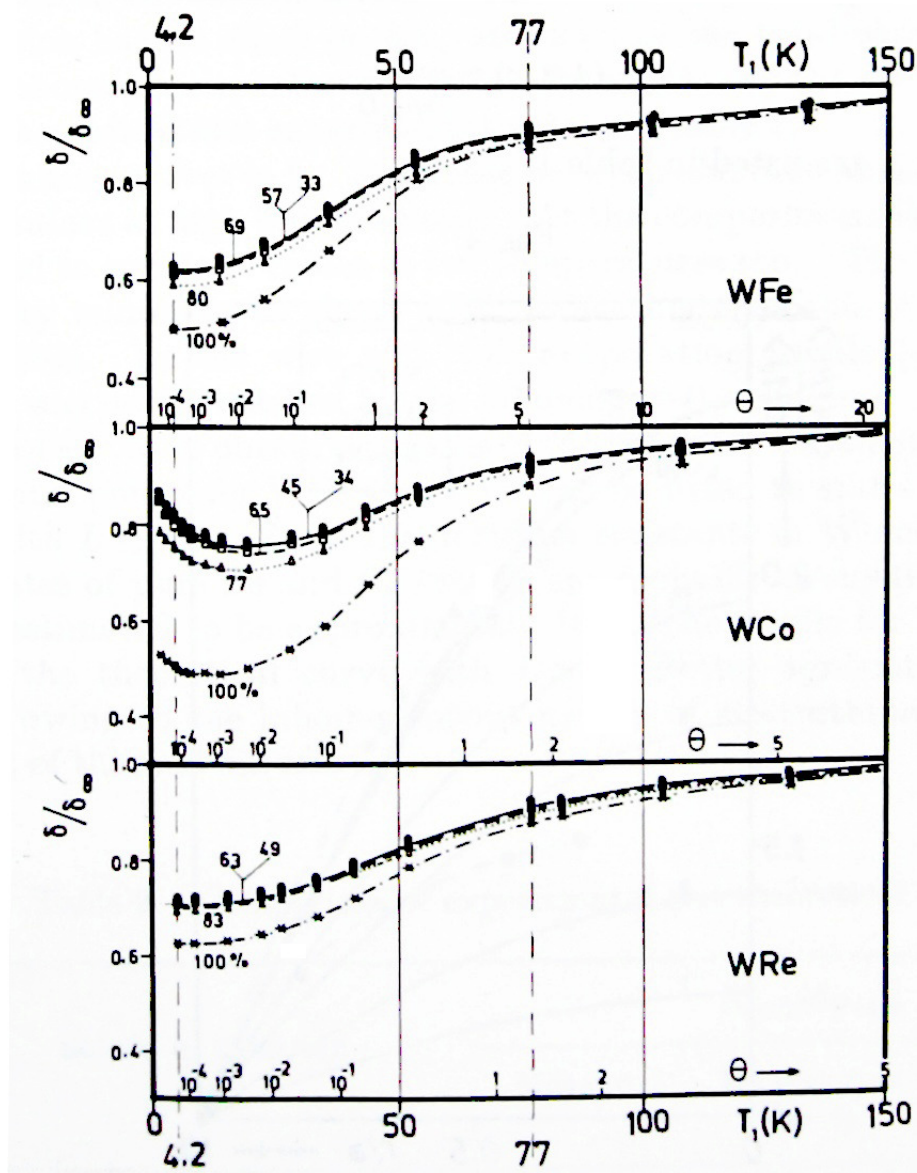


23. ábra. Az (a) szögletes szennyező-eloszlás esetére, (b) a Boltzmann egyenlet alapján számított Matthiessen-szabálytól való eltérések $\theta = \rho_p(T)/\Delta\rho_{hom}$ függvényében.

Itt θ lényegében egy relatív ellenállás-skála, ami T függésre is átszámítható.

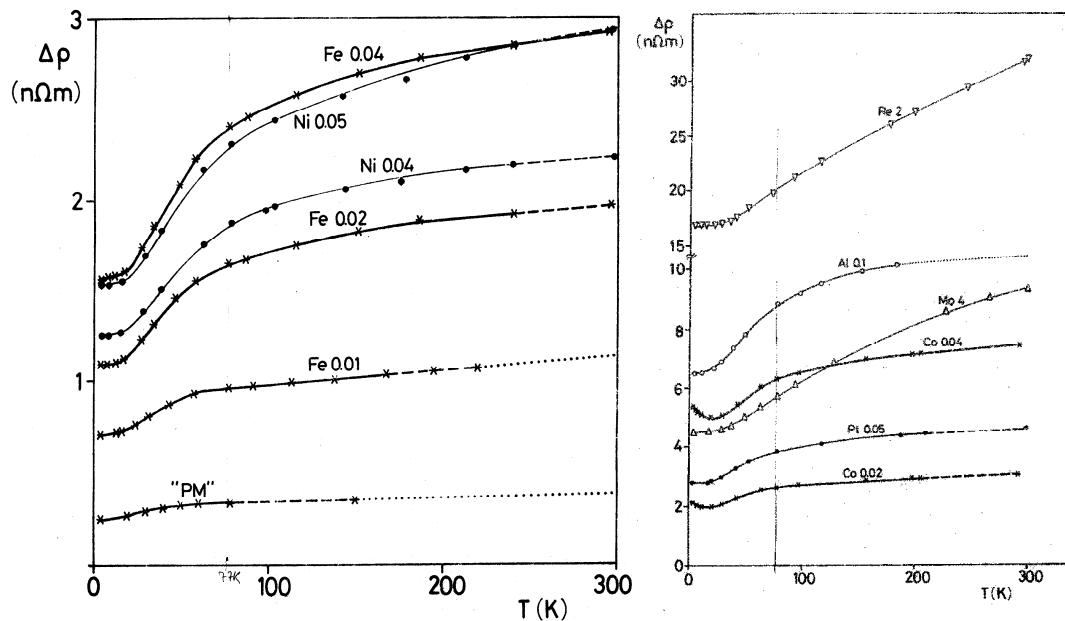
A Matthiessen-szabálytól való eltéréseket $2d$ átmérőnél számítottuk, és a homogén szennyező-eloszlás esetére vonatkozó λ_{hom} -t, vettük az elektronszórás szabad úthosszának. Az ábrán láthatóan a Matthiessen-szabálytól való eltérés d/λ_{hom} -tól függ, és mivel a makroszkópikus határeset a $d/\lambda_{hom} \rightarrow \infty$, ez rudakra a kb. 100-szoros átmérő miatt sokkal jobban teljesül, mint vékony huzalokra.

Ez azt jelenti, hogy képzeletben hosszában párhuzamos szeletekre vágva a rudat, annak fajlagos ellenállását makroszkópicusan lehet számítani (l. pl. a 15. ábrát), míg vékony, $100\mu\text{m}$ -es huzaloknál az eredő ellenállást az elektronok szabad úthossza erősen befolyásolja. Így tehát a Boltzmann egyenletre főleg alacsony hőmérsékleteken és vékony huzaloknál van szükség. Méréseket is végeztem W-ban a Matthiessen-szabálytól való eltérésekre $4,2\text{K}$ és 150K között néhány szennyezőre (WFe, WCo, WRe), amint az a 24. ábrán látható:



24. ábra. δ/δ_∞ mért értékei a hőmérséklet függvényében a felületi rétegek polírozással való eltávolítása után, úgy, hogy az ábrákon %-ban jelzett átmérő maradjon a parabolikus kipárolgási profilból. Határozott minimum lép fel 50K alatt a WCo ötvözeteknél. Ennek oka a $T_c \approx 10K$ -nél fellépő Kondo effektus, amit (Booth et al 1967) [24] vizsgált MoCo és WCo ötvözeteken mágneses szuszceptibilitás mérésekkel. Az erősebben lepolírozott huzaloknál már közelebb vagyunk a homogén szennyező-eloszláshoz. Alacsony hőmérsékleten viszont az inhomogén eloszlás hatása nagyobb, különösen 4K-en, de még 77K-en sem elhanyagolható.

(b) További méréseket is végeztem a Matthiesen-szabálytól való eltérésekre más szennyezőknél, atom %-ban megadott koncentrációknál (25. ábra). Itt a kipárolgási profil hatásának elhanyagolásához a huzalok átmérőjét kb. 60%-ra csökkentettem [25].

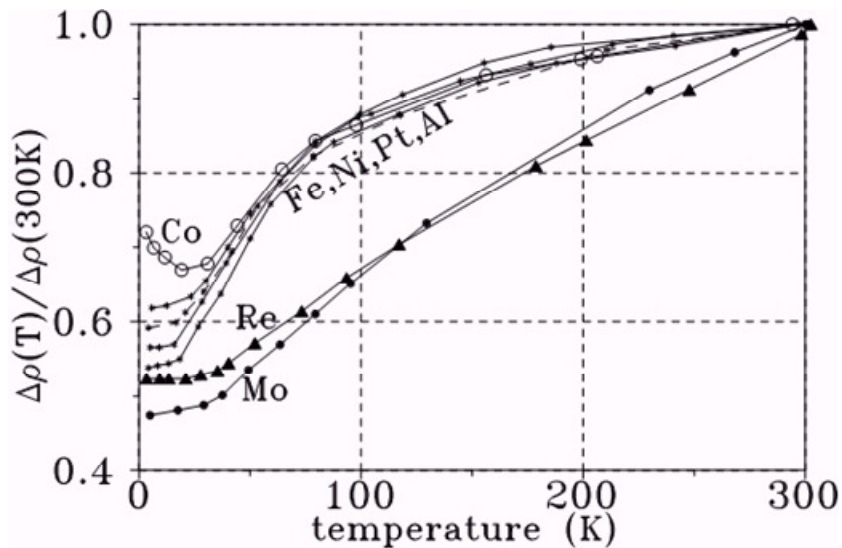


25. ábra. Matthiessen szabálytól való eltérések különböző koncentrációknál (a görbéken atom %-ban adott koncentrációknál).

4. A szennyezők és rácshibák fajlagos hatása

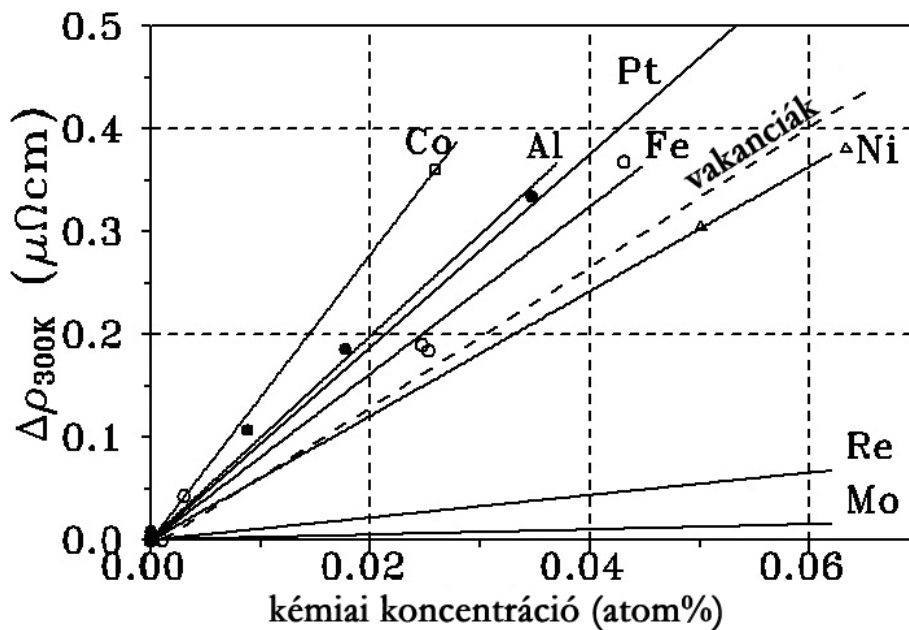
a/ Az oldott szennyezők fajlagos hatása

Mint már láttuk, az oldott szennyezők belső eloszlása erősen inhomogén, főleg a kipárolgási profil miatt., ezért a többletellenállások $\Delta\rho(T)$, Matthiessen-szabálytól való eltérései nagyok, főleg alacsony hőmérsékleteken. Így $\Delta\rho(T)$ nagyon függ a huzal lepolírozásától, míg magasabb hőmérsékleteken állandó érték felé tart. Ezért a 26. ábra itt már csak a $T \approx 300\text{K}$ -en 1-re normált $\Delta\rho(T)$ görbéket mutatja a különböző oldott szennyezők esetében.



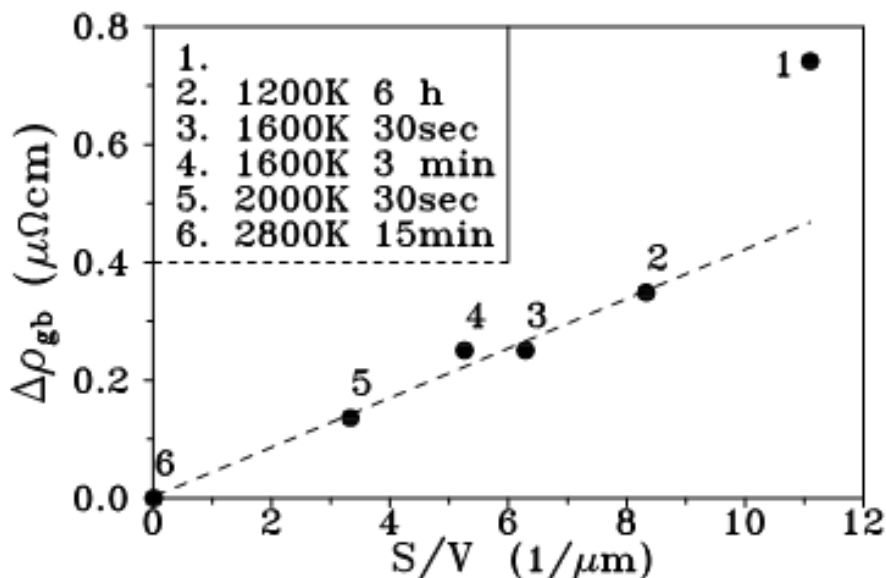
26. ábra. A 300K-en 1-re normált többletellenállások, $\Delta\rho(T)$, összehasonlítása a W különböző szennyezőire [28]. A szokásos szennyezőkre a $\Delta\rho(T)$ görbék jellegzetesen hasonlóak (kivéve a WCo esetén fellépő Kondo-minimumot). A Mo és Re átmeneti fémek esetén a görbék alakja jelentősen eltér a többtől, főleg a magasabb hőmérsékleti nagyobb lineáris járulék miatt [25].

A méréseket kémiai analízissel összehasonlítva a 27. ábrán $\Delta\rho_{\text{bulk}}$ -ot láthatjuk a koncentráció függvényében a különböző szennyezőkre és a vakanciákra [28]:



27. ábra. Az oldott szennyezők és a vakanciák hatása a W többletellenállására, $\Delta\rho(300\text{K})$ -re, az atom %-ban mért koncentrációk függvényében [28].

A szennyezők és vakanciák hatása $\Delta\rho(300\text{K})$ -re közel hasonló, a Mo és a Re hatása viszont igen kicsi. A szemcsehatárok hatását nehéz lenne közvetlenül összehasonlítani az atomosan oldott szennyezőkével, főleg az eltérő dimenzió miatt, ezért a megfelelően hőkezelt W huzalokon mértük a szemcsehatárok által okozott többletellenállást, $\Delta\rho_{\text{grb}}$ -t, és a TEM-mel vizsgált területen (66. ábra) meghatároztuk a szemcsehatár sűrűséget, S/V -t. $\Delta\rho_{\text{grb}}$ - értékeit S/V függvényében a 28. ábrán láthatjuk[29].



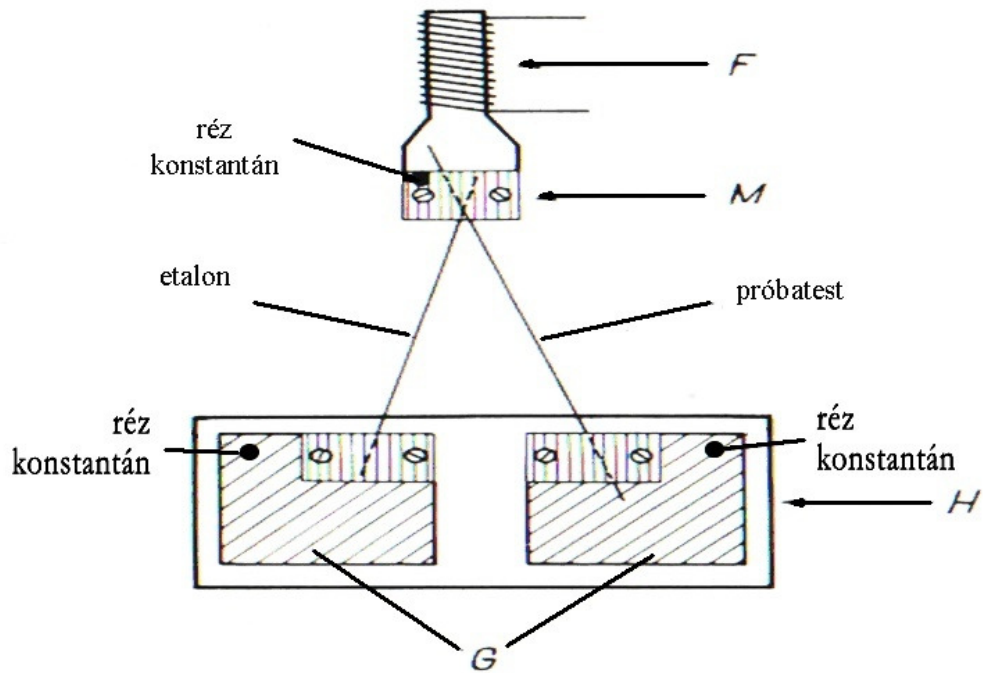
28. ábra. A szemcsehatár-többletellenállás, $\Delta\rho_{\text{gb}}$, a mért szemcsehatár-sűrűségek, S/V , függvényében a 2-6. sz. különböző módon hőkezelt mintákon. A 2-6. sz. minták adatai kb. egy egyenes mentén fekszenek (a ponthibákat is tartalmazó „csak húzott” 1.sz. huzalé viszont nem).

Az egyenes meredekségéből kapjuk:

$$\Delta\rho_{\text{gb}}/(S/V) \approx 4,10^{-6} \mu\Omega\text{cm}^2 \quad [29].$$

b/ A termofeszültség szerepe a mérések összehasonlításában

A termofeszültség mérése galvanométerrel (G) szobahőmérsékleten történt a 29. ábrán látható mérőfejjel, az F fűtésű M melegpont és a H hidegpont között ($\Delta T \approx 25\text{K}$ -nél) [9].

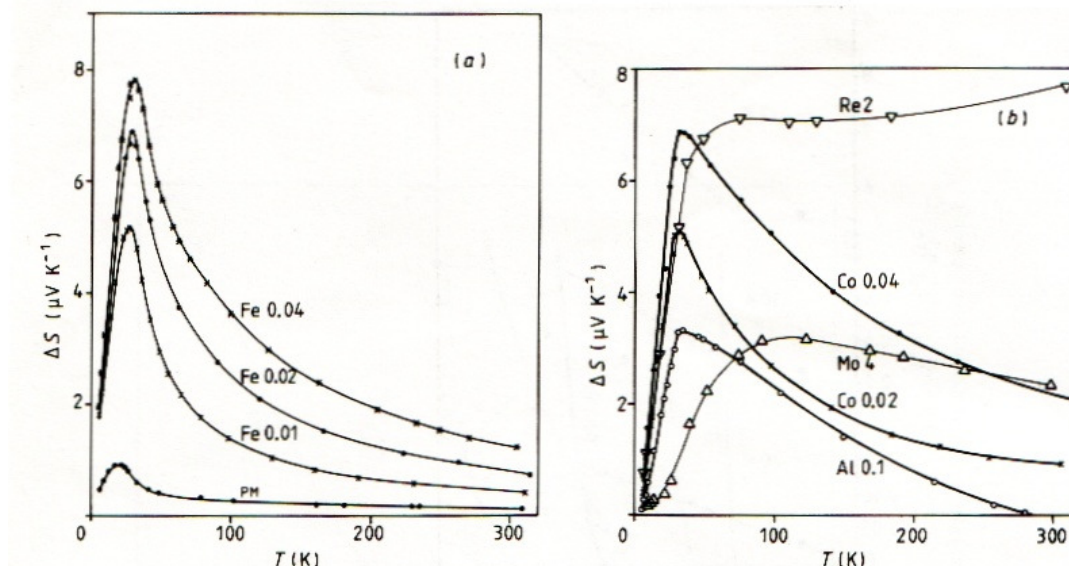


29. ábra. Mérőfej a próbatestek differenciális termofeszültségének meghatározására.

Alacsony hőmérsékleteken a 30. ábrán látható mérőfejet alkalmaztam.

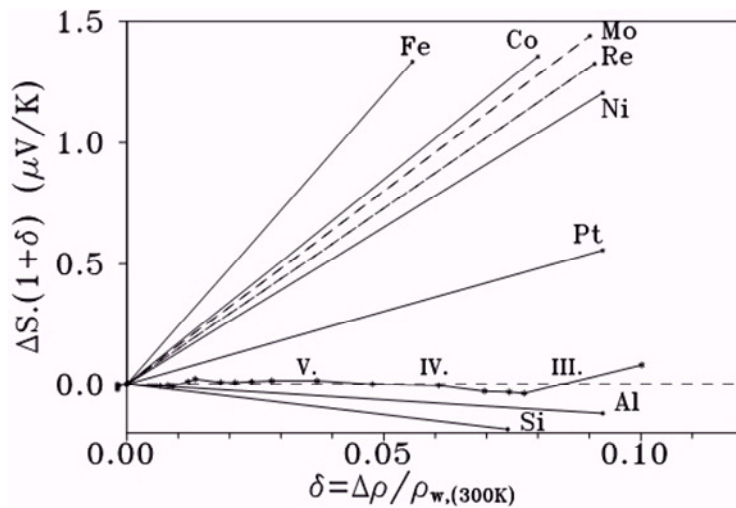


30. ábra. A termofeszültség mérése 0-300K között, a megfelelő hőmérsékletkülönbség beállításával és mérésével. Az egész mérőfej mozgatható módon megfelelő Cu tömbben volt elhelyezve a folyékony He-ot tartalmazó kriosztát gázterében, változtatható T hőmérsékleten, amit termoelemek mértek, ahogy ΔT -t is. (Az elektromos ellenállásokat hasonló befogóban mértem 10 párhuzamosan felforrasztott mintán.). A 30. ábrán látható befogóban mértem a termofeszültségek, $\Delta S(T)$, hőmérsékletfüggését, mint azok a 31. ábrán láthatók [25]:



31. ábra. A termofeszültségek hőmérsékletfüggése kb. 4K és 300K között [25]

$\Delta S(T)$ hőmérsékletfüggésére jellemző, hogy pl. a híg W-Fe ötvözeteknél a termofeszültségek $T \approx 0\text{K}$ -ról indulva közel lineárisan nőnek kb. 20K-ig [25], majd a maximum után újra csökkennek. Ezt WCo-nál kissé torzítja a kb. 10K után mért Kondo effektus. A görbék alakja más a nagyobb koncentrációjú (1-2%-os) Mo, ill. Re ötvözeteknél is. Kissé magasabb hőmérsékleteken, kb. 100-300K közt, $\Delta S(T)$ általában újra csökken, ami kapcsolatban van a NG szabállyal. A karakterisztikus termofeszültség, $(S_x(T))$ hőmérsékletfüggése a NG szabály alapján csak becsülhető, de szobahőmérséklet körül már közel stabilizálódik [26], ami indokolja a szobahőmérséklet körüli méréseket, aminek célja csak a W-ban levő különböző oldott szennyezők és rácshibák megkülönböztetése. A mérési eredményeket a W különböző szennyezőire tehát ($T \approx 300\text{K}$ -en) a 32. ábrán láthatjuk:



32. ábra. A N-G diagram, $\Delta S_x(1+\delta)=S_x \times \delta$, ($T \approx 300\text{K}$ -en mérve), ahol az egyenesek meredekségei, az ún. karakterisztikus termofeszültségek, S_x -ek [28], .
Látható, hogy az S_x meredekség főleg a Fe, Ni Mo,(Pt) szennyezőkre nagy. Ugyanakkor S_x közel zérus a Si és az Al szennyezőkre. A "rácshibák"-nál, így a IV. és V. lépcsőknél (rost-és szemcsehatárok) S_x szintén közel zérus, egyedül a III. lépcsőnél (ponthibák) kissé nagyobb ($\approx 6\mu\text{V/K}$). Talán kissé meglepő, hogy S_x nagy a Mo és a Re-ra, holott ezen szennyezők hatása az ellenállásra kicsi (27.ábra). Az S_x termofeszültség azonban csak „relatív” hatás, ami kiemeli az energiafüggő atomi szórásokat [11], ami átmeneti fémek között gyakori lehet. A többletellenállások (28. ábra) és a termofeszültségek (32. ábra) adatai együtt a következő táblázatban láthatók:

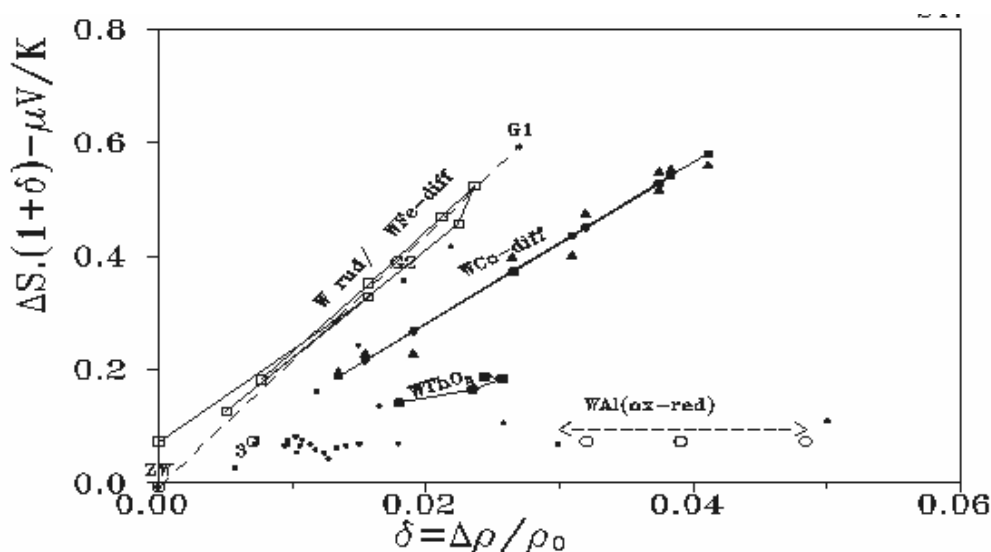
oldott szennyező	$\Delta\rho_{\text{bulk}}(300\text{K})/c$ ($\mu\Omega\text{cm/at.}\%$)	S_x (μVK)
Fe	8	24
Co	14	17
Ni	6	13
Pt	10	6
Al	9	-1.3
Mo	0.25-0.3	16
Re	1.3	15
Nb	0.5	
Ta	1-0.3	
Si	-	-2.5
vakanciák	6-7	+6
szemcsehatárok	-	0(± 1)

2. táblázat. A 300K-en mért relatív többletellenállások, azaz $\Delta\rho/c$, és a karakterisztikus termofeszültségek, S_x ($\mu\text{V/K}$) [28].

c/ Diffúzió W-ban

A W-ban a diffúziónak egyedi a szerepe más fémekhez viszonyítva. Itt ugyanis főleg vékony huzaloknál az oldott szennyező-tartalom izzításkor kipárolog a huzalból a felületen át. (18. ábra), tehát csak a bennmaradó koncentráció, $c(t)$, változását kell mérni. Fontos itt a szennyezők azonosítása, amiben a kémiai analízis mellett főleg vékony huzaloknál vagy spiráloknál segíthetnek az elektromos mérések.

A lehetőségek áttekintésére a 33. ábrán bemutatok egy N-G diagramot az újabban vizsgált izzított, vagy hőkezelt W huzalokon és huzal-típusokon:

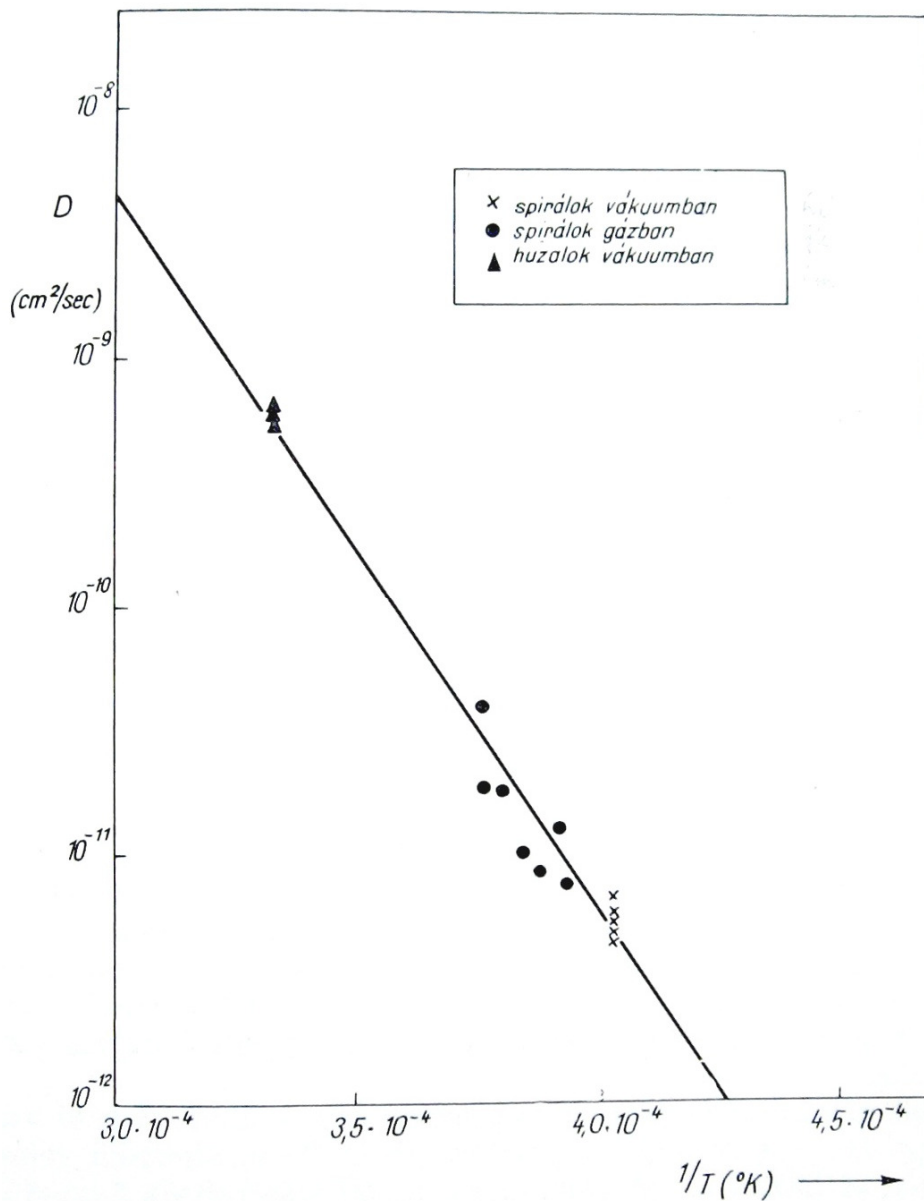


33. ábra. N-G diagram a vizsgált újabb W huzalokon és huzal-típusokon.

Láthatóak az összehasonlítások WFe huzalokon és rúd-szeleteken, WCo huzalon, WTh és WAl hőkezelésekor. Izzításkor az oldott szennyezők kipárologhatnak a huzalból, és a maradék szennyezők koncentrációja a kipárolgásnak megfelelően többnyire a „tiszta” zónaolvastott W („Z.W.”) irányában történik S_x meredekséggel. (2. táblázat). Itt lehetőség van több szennyező együttes kipárolgására (pl. Fe, Al, vagy Co, Al), vagy pl. oxidáció- redukcióra. (A diagram alján balra a sok zavaró pont a sokféle vizsgált W huzalt jelenti).

Crank J. [20] alapján a 18. ábrán láthattuk, hogy a W rúdnál és huzaloknál hosszú idejű izzításkor a szennyezők belső eloszlása egy ún. „végső” eloszláshoz tart, amelynek az alakja az idővel már nem változik, a koncentrációja viszont a kipárolgással exponenciálisan csökken. Így megfelelő kémiai és más ellenőrzések után

mértük $c(t)/c(0)$ időbeli változását $\Delta\rho$ -val különböző Fe tartalmú W huzalokon és spirálokon, és az így nyert D diffúziós állandókat $1/T$ függvényében ábrázolva az eredményeket a 34.ábrán láthatjuk:



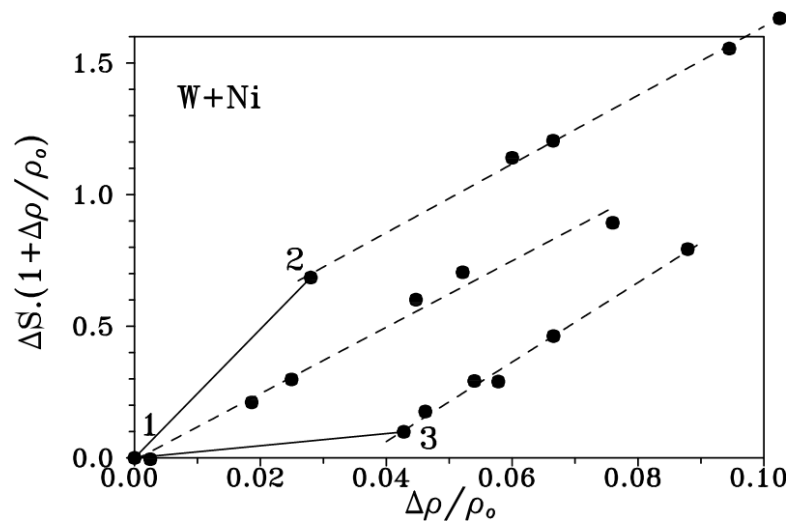
34. ábra. A WFe diffúziós állandója spirálokon(x,•)és huzalokon(▲) mérve, (2480-3000K között). [9], [21].

Az egyenes a következő diffúziós állandónak felel meg:

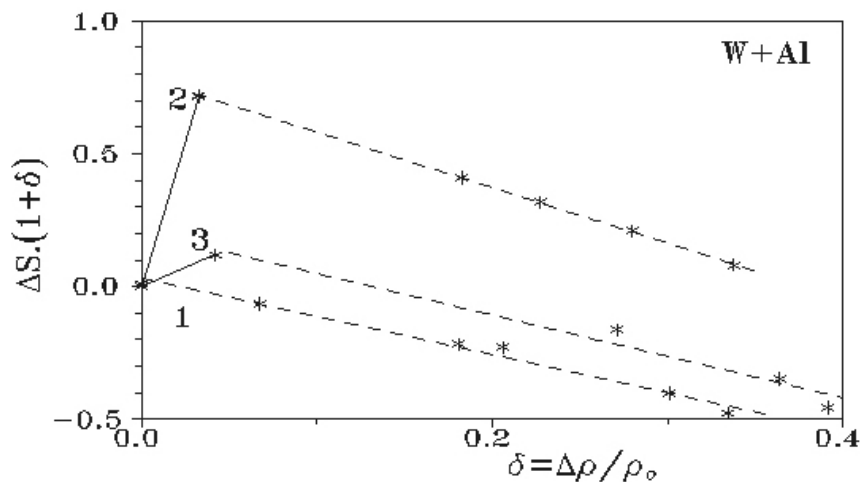
$$D=2,1 \times \exp[-132 \pm 5 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}/RT] \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Mint ahogy a vizsgálatoknál gyakori volt, hogy az oldott szennyezőt utólag juttattuk be a huzalba a felületről, a következő két ábrán (35a,b ábra) ennek a módszernek az eredményeit láthatjuk [30].

Az ábrákon az ott (1), (2) és (3) számmal jelzett huzalokba a felületről diffundáltattam be Ni-t, ill. Al-ot, majd 2800K-en 15 percig hőkezelttem őket. Az ábrák mutatják az oldott szennyezők hatásainak vektoriális összegzését, és egyúttal azt is, hogy a két szennyező által okozott változás a meredekségben ($+15\mu\text{V/K}$ (Ni), ill. $-2\mu\text{V/K}$ (Al)) mennyire különböztethető meg egymástól [30].



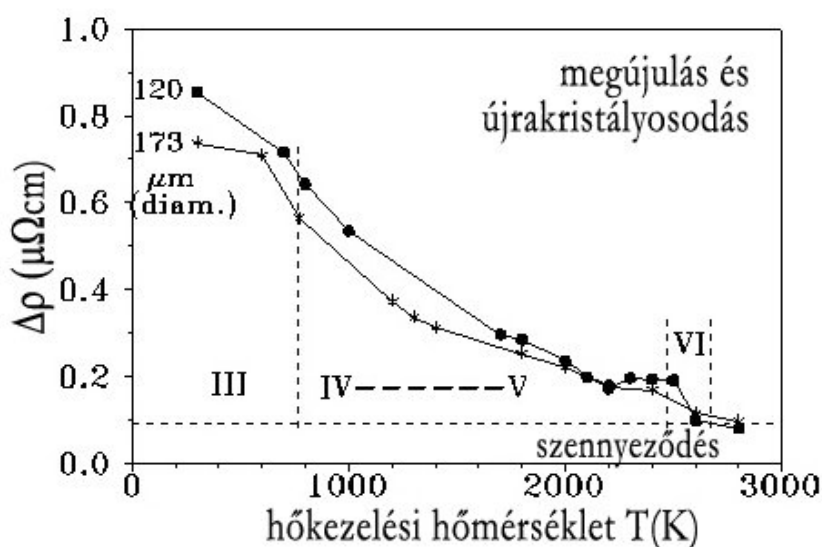
35.a ábra. A Ni bediffundáltatása a felületről az (1), (2) és (3) jelzésű huzalokba, és hatása a N-G diagramra [30]



35.b. ábra. Az Al bediffundáltatása a felületről az (1), (2) és (3) jelzésű huzalokba, és hatása a N-G diagramra [30].

d/ Megújulás és újrakristályosodás („recovery and recrystallization”)

Az úgynevezett non-sag (NS) tulajdonságú W huzalok megkülönböztetésében a legjellegzetesebb a újrakristályosodás tulajdonságokban fellépő különbség, amit közvetlen elektronmikroszkópos vizsgálatok mellett gyakran elektromos vagy mechanikai vizsgálatokkal végeznek (Schultz, 1964 [32], Kovács-Csetényi, E. 1964) [32], (Welsch, et al., 1979) [33]. A következő ábra (36. ábra) a 120 μm és a 173 μm -átmérőjű huzalok hőkezelési diagramját mutatja ($T(K)$ függvényében, és egyúttal bemutatja az egyes hőkezelési lépcsők (III-VI) helyzetét is [27].



36. ábra a húzott W hőkezelési diagramja, a III-VI lépcsők feltüntetésével.

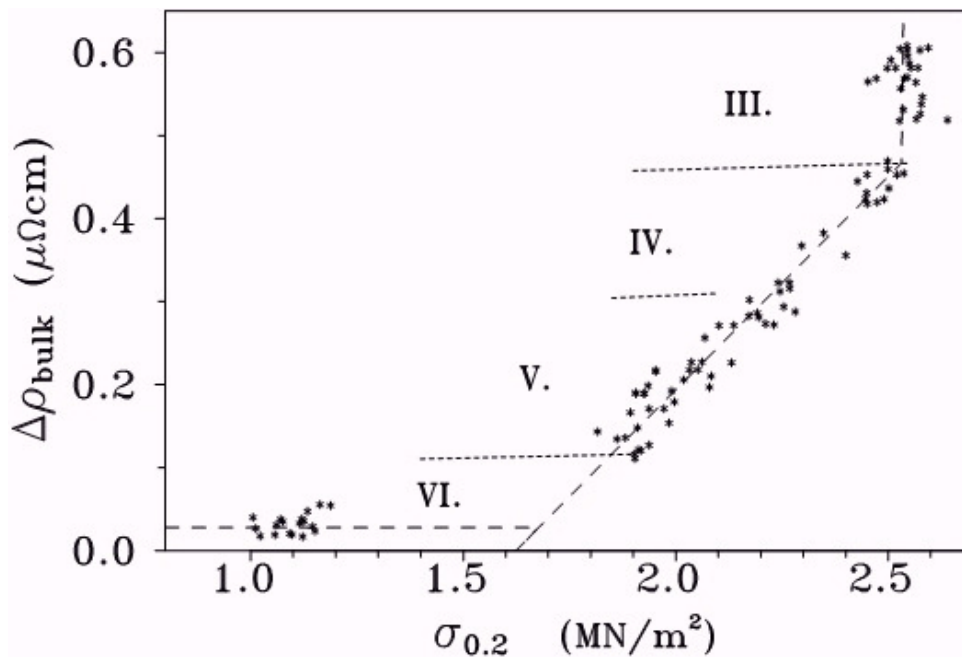
e/ Anomális újrakristályosodás

Vizsgáltuk még az újrakristályosodást egy speciális módon hőkezelt huzal-sorozaton („a,b,c,d” huzalok), (Nagy Gy., Uray L. 1994) [34]. Itt a 6 mm átmérőjű újrakristályosított rudat 0,39 mm-re húzva erősen nyúlt rostszerkezetet kaptunk. Ezt a huzalt tovább húzva 0,125 mm-ig a „c,d” huzalokon „közbenső hőkezelések” történtek 0,18 és 0,39 mm-nél, míg az „a, b” huzalokon ilyen nem volt.

A vizsgálatok azt mutatták, hogy a közbenső hőkezelésen résztvevő „c-vagy-d” huzalok már 2000-2200K-nél újrakristályosodtak, az „a, b” huzalok pedig csak 2600K körül. A jelenség azzal kapcsolatos, hogy 2000-2200K körül alakulnak ki a W-ban a K buboréksorok, amelyek befolyásolják az újrakristályosodást (Schade, 1976) [35]. Ez kb. azt mutatja, hogy hogyan lehet „elrontani” a huzalokat előzetes hőkezeléssel.

f/ A folyásfeszültség és az újrakristályosodás

Mivel a gyakorlatban a mechanikai vizsgálatok általánosabbak, ezért bemutatom még a következő diagramot is (Szőkefalvi-Nagy, Á., et al. (1981) [36], ahol a többletellenállás, $\Delta\rho_{\text{bulk}}$, változása látható a 0,2%-os deformációnál mért folyásfeszültség, $\sigma_{0,2}$, függvényében, amit sok mintán, különböző hőmérsékleten való hőkezelés után mértek (37. ábra).

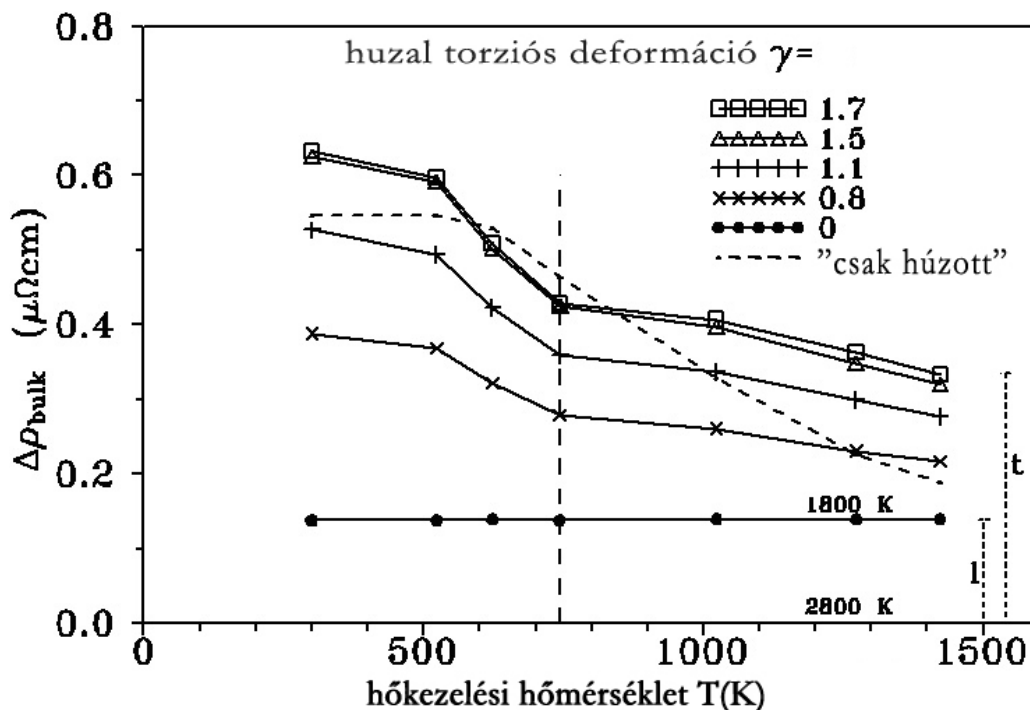


37. ábra. A többletellenállás, $\Delta\rho_{\text{bulk}}(\mu\Omega\text{cm})$, a folyásfeszültség, $\sigma_{0,2}$, függvényében.

A III.-VI lépcsők mutatják a újrakristályosodás előrehaladását. Láthatóan a ponthibáknak (III. lépcső) csak az ellenállásra van hatása, a rost- és szemcsenövekedés pedig a folyásfeszültséggel közel lineáris összefüggést mutat (IV és V. lépcsők). Általában a véletlen méretű és irányú szemcséktől várjuk el, hogy az ún. Hall-Petch relációt kövessék: $\sigma = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2}$, ahol σ_0 a súrlódási feszültség, k állandó és d az átlagos szemcseméret.

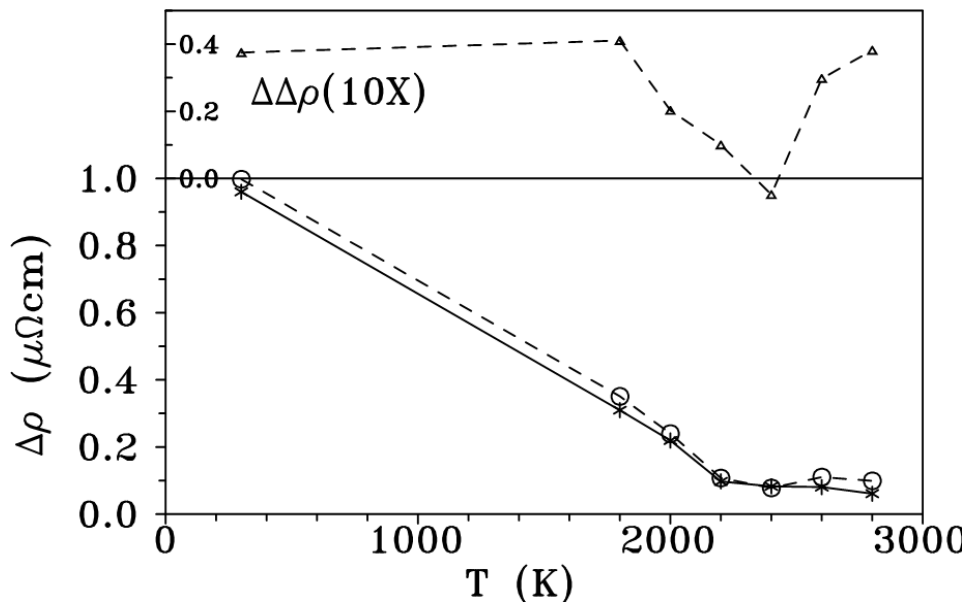
g/ Megújulás („recovery”) deformált huzalokon

A W huzalok csavarásos deformáció utáni megújulását először ΔS és δ -val mértem [9]. Hasonló megújulást láthatunk itt, a 38. ábrán, $\Delta\rho_{\text{bulk}}(T)$ mérésével [37].



38. ábra. 1800K 15 percig hőkezelt és $\gamma=0$ és 1,7 között csavarással deformált huzalok, és a "csak húzott" (pontozott vonal) hőkezelési diagramja (a III. lépcső végét pontozott vonal jelzi). $T \approx 1500\text{K}$ hőkezelés után a t és l vonalak jelzik, hogy ott $\Delta\rho_{\text{bulk}}$ -ot milyen arányban (t/l) növelte az előzetes csavarásos deformáció. A dróthúzás és a spiralizálás hatását a $\Delta\rho_{\text{bulk}}$ -ra Welsch, G. et al.[33] ismerteti.

Nagy A. [38] azt vizsgálta, hogy a változó irányban történő dróthúzás milyen hatással van a deformációra. Ehhez 0,3 mm-es W huzalon végzett dróthúzást úgy, hogy minden húzás után megfordította a dróthúzás irányát. Az így készült ún. „forgatott huzal”, és a csak egyirányban húzott huzal ellenállásainak összehasonlítását láthatjuk a mellékelt ábrán a hőkezelés hőmérsékletének függvényében. A változás kb. 2000K fölött jelentkezett, ami kb. megfelel az anomális újrakristályosodás hőmérséklet-tartományának [34], [35] (valószínűleg itt is a K buborék-sorok megváltozása miatt).

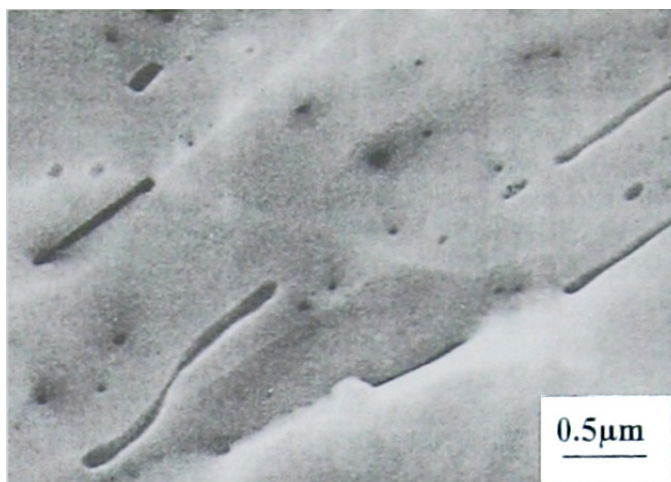


39. ábra. A húzási irány változtatásával kapott ún.”forgatott huzal (—)”, és az egyirányban húzott huzal (--) hőkezelési diagramja (fent ezek különbsége látható 10×-es skálán).

5. Kiválások W-ból (K, C, Al, és a lyukak)

A W-ban sok szennyező oldódik atomosan, és néhány szennyezőre a következő oldékonysági határokat találták: (Promisel, 1964) [39]: Fe (2,6 at%/o), Co (0,9 at%/o), Ni (0,9 at%/o), Al (14 at%), Hf (16 at%), Mo (100 at%/o). Ha a W-ban szinterelés után benmaradó 1-200 at. ppm szennyezőt vizsgáljuk, az a huzalokban közvetlen sűrűségméréssel nehezen mutatható ki (még az $s \approx 3 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű bromoformban mérve is). A kb 0.2mm-es huzalokon a szokásos mérések $s \approx 19,1\text{-}19,3 \text{ g/cm}^3$ körüli értékeket adtak (talán kissé eltérő értékeket a lyukacsos vagy „creep”-elt W esetén). Nagyobb eltéréseket inkább csak második fázisokat tartalmazó huzalokon lehetett mérni, így pl. a kb. 0.5 % ThO_2 -os W huzalok sűrűsége volt 18,5-18,7-között. A kb. 2 % Mo tartalmú W huzalokon viszont a mért sűrűség csak kb. $18,8 \text{ g/cm}^3$ volt (a Mo kisebb atomsúlya miatt). Vannak lényeges szennyezők, pl. a K (ez egyike a W fő adalékainak), amelyek más méretük miatt nem oldódnak a W-ban. A K buborék-sorok ismert vizsgálatok tárgyát képezik. Ennek szemléltetésére hadd álljon itt a következő SEM kép, ahol buborék-sorok is láthatók, vagy húzáskor elnyúlt K ellipszoidok, ahol az S-szerű alakzatok inhomogén huzal-deformációt jeleznek [40]. Minthogy a K

buborékok a méretüktől függően tömör K tartalmú golyók vagy lyukak, így ide tartozik a csavaráskor keletkező üregek vizsgálata is (40. ábra).

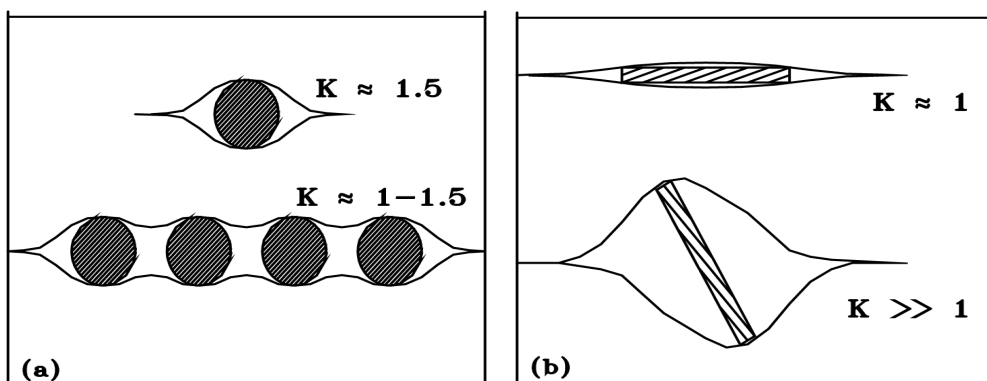


40. ábra. Elnyúlt K buborékok 0,39 mm-es W huzalban.

a/ Felrepedések és üregek vizsgálata csavarással az $S=\rho_{\text{eff}}/\rho_{\text{bulk}}$ hányados mérésével

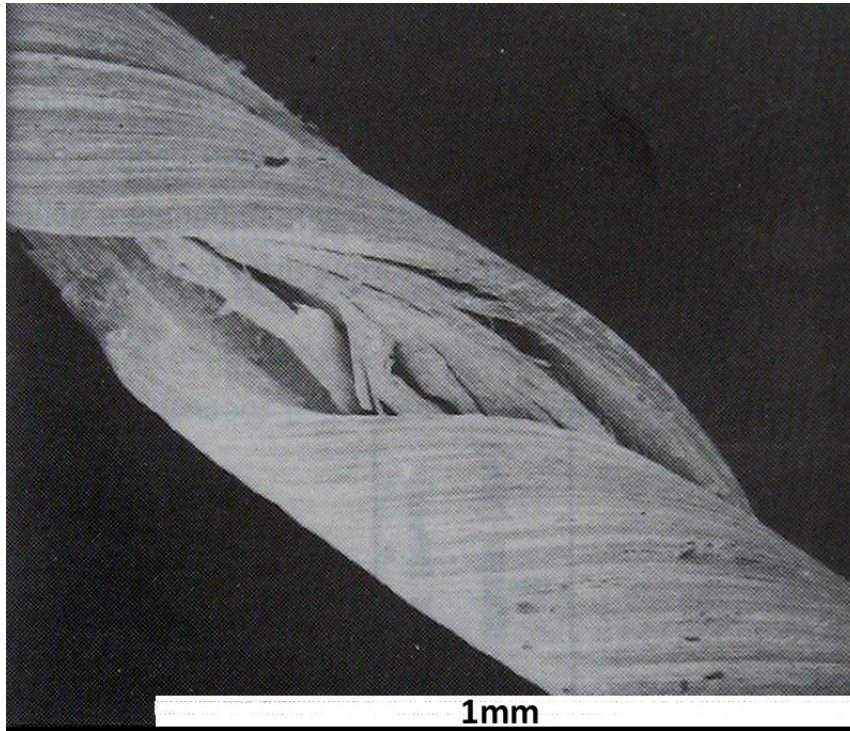
Az (1) egyenlet alapján: $R=\rho_{\text{eff}} \times L/Q$. Itt a felszerelt mintán ρ_{eff} -et közvetlenül mértem az R ellenállásból és a méretekből, ahol L a mintán a potenciálvezetékek közti távolság, Q pedig a tömeg és a hossz gondos méréséből kapott keresztmetszet. ρ_{bulk} -ot az ellenállás-hányadosból, r-ből kaptam a (3) és (4) egyenlet segítségével.

Az effektív és a bulk fajlagos ellenállás megkülönböztetésének különösen fontos szerepe van a W-ban levő lyukak és repedések vizsgálatánál. Mint már láttuk, ezeket a lyukaktól és repedésektől függő „belső” geometriai faktor $(1+K \times c)$ választja el egymástól., vagyis $\rho_{\text{eff}}/\rho_{\text{bulk}}=1+K \cdot c$, ahol c a lyukak koncentrációja, és K ezek alakfaktora. Ezt a 41. ábra (a, b) mutatja [27].



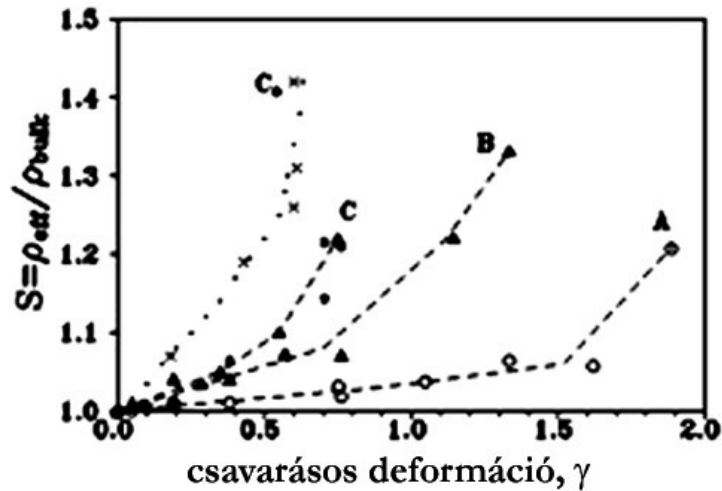
41. ábra. (a) lyukak és lyuksorok, (b) hosszanti repedés és csavarás hatására elfordult repedés.

A fentiek alapján lyuksoroknál és hosszanti repedéseknél $K \approx 1$, keresztbe csavart repedéseknél viszont $K \gg 1$, vagyis a $\rho_{\text{eff}}/\rho_{\text{bulk}} = 1 + K \times c$ belső geometriai faktor nagy lehet, amit a 42. ábra illusztrál.



42. ábra. A kép a 41. ábrán mutatott (b) eset szemléltetésére egy csavarásos felrepedésnél keletkező nagy üreget mutat [41]. A fentiek azt mutatják, hogy a huzalban a lyukak vagy lyuksorok, közvetlenül aligha mérhetők, ugyanúgy a hosszanti repedések sem, Deformációval azonban a repedések már nagy hatásúak lehetnek. Ennek vizsgálatára

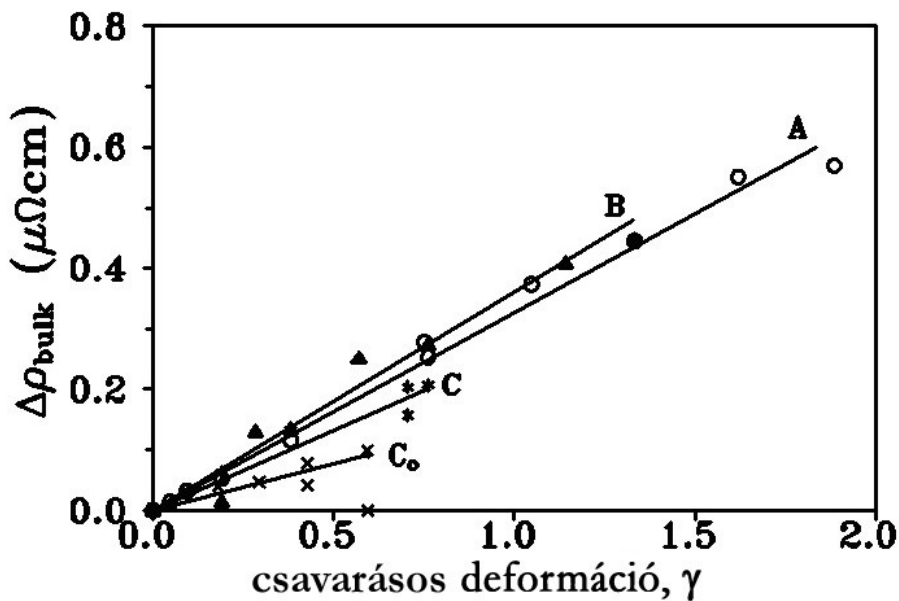
W-ban az A, B és a C huzal-típust vizsgáltam, általában 1800 K 15 perc hőkezelés után. Az A és B viszonylag jobb minőségű huzalok, a C huzalon viszont hosszában repedés figyelhető meg (C₀ ugyanez a „csak húzott” dróton) (43. ábra).



43. ábra. A felrepedésekre jellemző, $S = \rho_{\text{eff}} / \rho_{\text{bulk}} \approx 1 + K \cdot c$ hányados az 1800K-en hőkezelt és csavarással deformált A, B, C és C_0 huzalokon a csavarásos deformáció, γ függvényében [42].

Láthatóan az A huzal egyenletesen, jól csavarodik egészen $\gamma \approx 1,5$ -ig, csak kevés üregképződéssel. A B huzal kissé rosszabb, a C, C_0 pedig már $\gamma \approx 0,5$ körül felhasad, és az üregképződés miatt az S hányados már itt is 20-40%-ot nő.

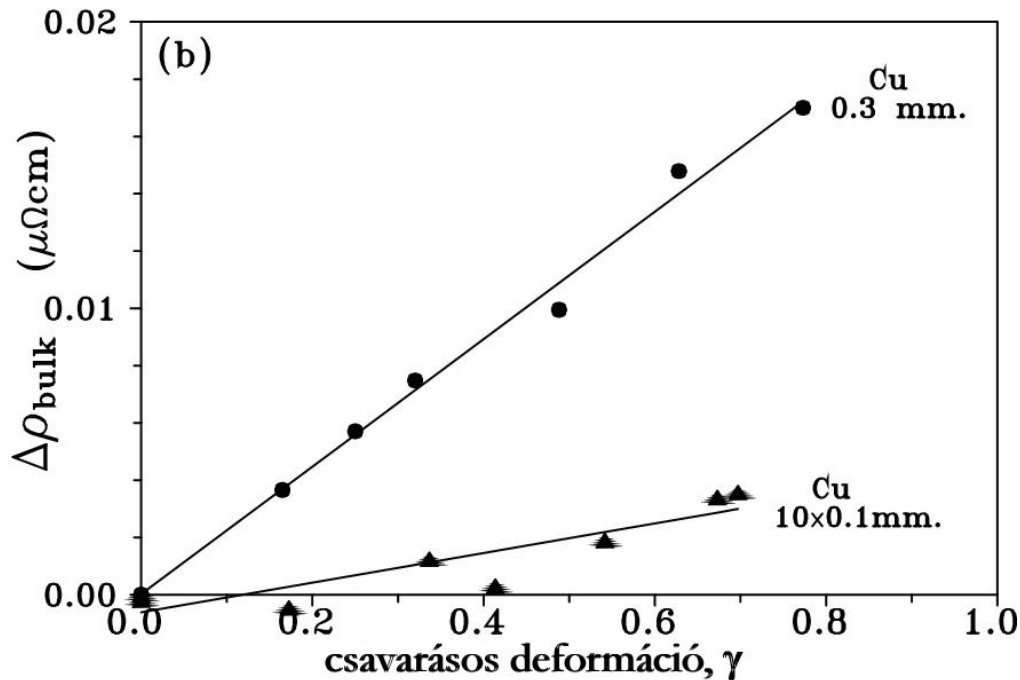
Hogy mi történik csavaráskor a huzalok belsejében, azt a 44. ábra mutatja ugyanezekben a huzalokon $\Delta\rho_{\text{bulk}}$ mérésével:



44. ábra. $\Delta\rho_{\text{bulk}}$ növekedése a csavarásos deformáció, γ függvényében az 1800K-en hőkezelt A, B, és C huzalokon, valamint a C_0 huzalon [42].

A $\Delta\rho_{\text{bulk}}$ többletellenállás a csavarásnál keletkező rácshibák, mennyiségét mutatja, ami az A és B huzaloknál kb. hasonló, a C és főleg a C₀ huzalnál pedig kisebb, ami azt jelenti, hogy csavarásnál a repedt huzal deformáció helyett inkább elcsúszik a repedési felület mentén, és így a huzal belsejében kevesebb rácshiba keletkezik.

A jelenség tágabb illusztrálására bemutatom még a Cu és „rostos” Cu huzalon végzett következő mérést is (45. ábra):



45. ábra. $\Delta\rho_{\text{bulk}}$ változása a csavarásos deformáció, γ függvényében 0,3 mm-es Cu, és 10x0,1mm-es „rostos” Cu huzalon.

Itt a 0,3 mm-es Cu huzalban $\Delta\rho_{\text{bulk}}$ jelenősen nő a γ deformáció hatására a keletkező rácshibák miatt, míg a 10x0,1mm-es „rostos” huzalban $\Delta\rho_{\text{bulk}}$ alig változik, mert csavarásnál a rostszálak inkább elcsúsznak egymáson, de az egyes rostszálakban alig keletkeznek rácshibák.

A repedések vizsgálatához ide tartozik (Neugebauer, J. 1965) [43] munkája is, aki a W huzalokon csavarásnál a hosszváltozást vizsgálta. A nem-hőkezelt huzalok csavarásnál zsugorodtak, mint egy repedt, vagy „rostos” huzal. Ennek az lehetett az oka, hogy a „csak húzott” drótok csavarásnál könnyen felrepednek a szemcsehatárok mentén, így jobban hasonlítanak a „rostos” huzalra. Kb 1000°C-os hőkezelés után viszont a

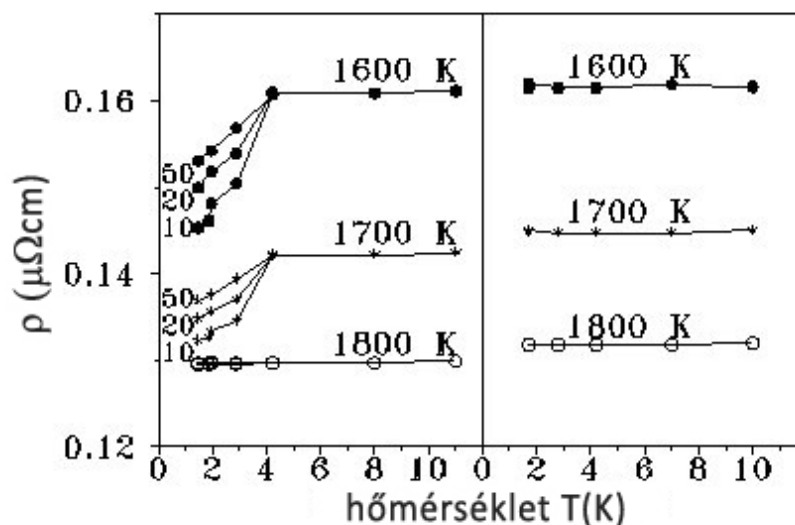
huzalok csavarásnál általában nyúltak, mint egy „jó huzal”. (Hasonló mérést végzett Sz. Nagy Á., 1977) [44].

b/ Második fázisok képződése W-ban

Ha nem oldódó vegyület képződik az illető atomokból, pl. C-ből a W_2C , az Al-ból az Al_2O_3 , akkor ezek a W-ból második fázisok formájában kiválhatnak. A második fázisok általában más méretűek, mint a szokásos oldott atomok, így általában nem is oldódnak a W-ban. Az ismert kis koncentrációk miatt azonban ezek második fázisok formájában is alig mérhetőek közvetlen sűrűség-méréssel. Kissé oldódó szennyezőknél gyakori az úgynevezett szegregáció jelensége, amikor a szennyező feldúsulhat pl. a szemcsehatárok mentén, megfelelő hőkezelések után. A WFe ill. a WCo-ban talált szegregációt részletesebben a következő fejezetben láthatjuk.

c/ Szupravezető réteg, W_2C , kiválása a felületen.

Az erősen húzott, feszültség-mentesített W huzalok csavarás vizsgálatoknál gyakran törékenyek, amikor a felület egy része W karbiddal fedett. Ez a fajta törékenység megszűnik, ha előtte 1700 K-en 15 percig 10^{-4} mbar szabályozott oxigén nyomásnál hőkezeljük, de nem szűnik meg 10^{-6} mbar-nál történő hőkezelésnél [45]. Megfelelő C tartalmú atmoszférában (pl. benzolban) való hőkezelés után a W huzal felületére W_2C réteg rakódik le, amely a huzal 2K és 4K közötti elektromos ellenállás-mérésével, mint szupravezető réteg vizsgálható. Egy ilyen vizsgálat látható a következő, 46. ábrán:



46. ábra. A fajlagos ellenállással, ρ -val, mért szupravezető W_2C réteg a W huzal felületén (10 - 50 mA-en).

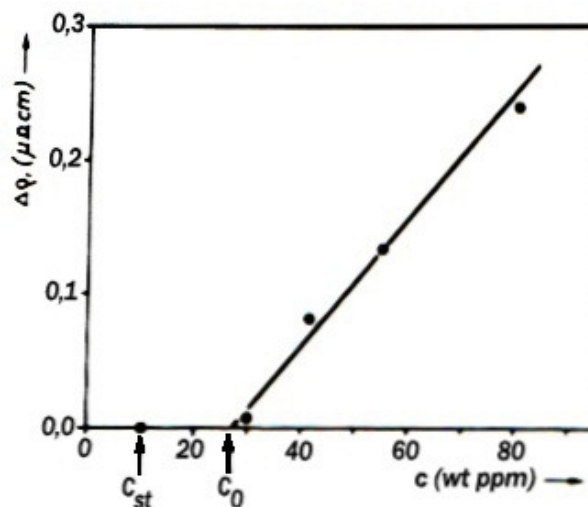
A mérési hőmérséklet változtatásával a mért $\rho(T)$ -ben a W_2C szupravezető kritikus hőmérsékleténél, vagyis $T_c \approx 2,8$ K-nél törés jelentkezik a görbén, ami élesen elválasztja a szupravezető és nem szupravezető rétegű W-ot. Az ábrán láthatóan a szupravezető réteg csak 1600-1700 K közötti hőkezelésnél keletkezik, 1800 K után már nem. A W_2C réteg a felületen rideg, törést okoz. A felületi réteg vékonyságát mutatja, hogy csak kis áramnál lép fel a szupravezetés (ábrán a mA-ben jelzett 10-50 mA között)

Az Al oxidációjának és redukciójának a vizsgálata.

A non-sag típusú W huzalok fő oldott szennyezői a K, Si és az Al, így ezen szennyezők hatásmechanizmusának a feltárása nálunk is fontos célkitűzést jelentett.

A hazai, főleg GK típusú W huzalokban a Fe volt a többségi oldott szennyező, bizonyos huzalok, így pl. a W218-as, viszont sok Al-ot tartalmaztak. Ezekben a szennyezők belső eloszlása a huzalban nem volt pl. a Fe, Co-hoz hasonlóan parabolikus, hanem belül kisebb volt, vagyis 2700 K-en a huzal belsejében még nem redukálódott (22.a ábra), ami csak 3000 K-en való izzításnál történt meg (22.b. ábra).

Kutatási szempontból előnyös volt az Al-nak a W huzal felületéről való bediffundáltatása, majd homogenizálása 2800K-en 15 percig. Az így bevitt Al kémiai analízissel való ellenőrzését mutatja. a 47. ábra.

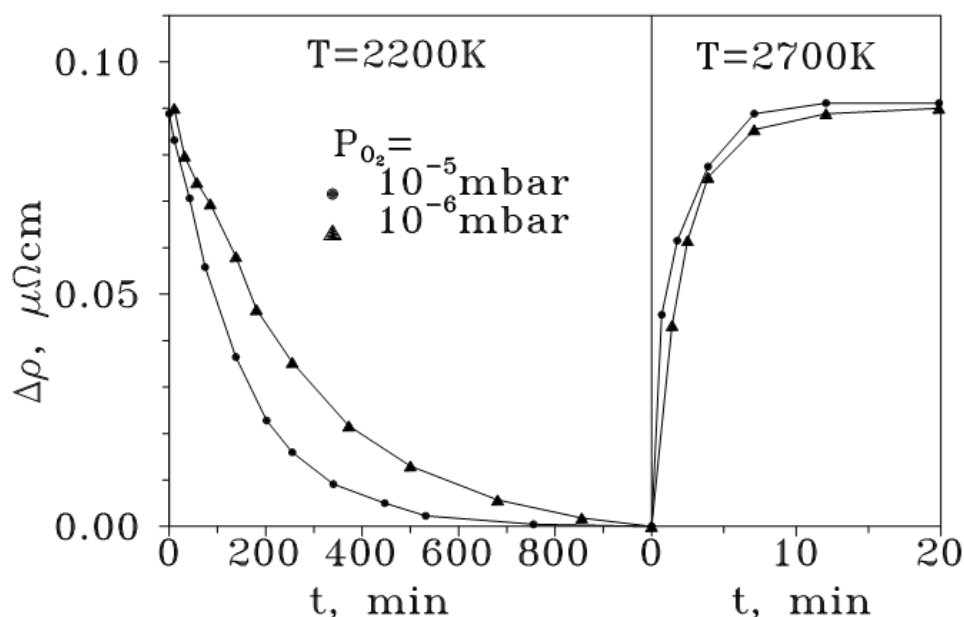


47. ábra. A felületről bediffundáltatott Al esetén a többletellenállás $\Delta\rho$ összehasonlítása a kémiai Al koncentrációval (súly ppm-ben), ahol c_{st} a kezdő anyag koncentrációja, c_o pedig az illesztett egyenes metszete a vízszintes tengellyel [46].

A kísérletben $c_{st} = 10$ s.ppm volt a kiindulási („starting”) anyag koncentrációja, $c_o=27$ s.ppm pedig a $\Delta\rho$ -c-hez illesztett egyenes x tengellyel való metszéspontja. Hogy $c_o \gg c_{st}$, az azt jelenti, hogy a bevitt Al először a második fázisokba megy, és csak a c_o -koncentráció-küszöb fölött megy oldatba, ahol $\Delta\rho$ -ra is kezd hatással lenni.

Belső oxidáció-redukció a W-Al rendszerben

Az ún. non-sag típusú W huzalok, így az AKS és a GK típusú W huzalok tulajdonságaiban is kiemelkedő fontossága van a K buboréksorok kialakulásának és az Al oxidációjának és redukciójának. Ezért alapvető fontosságú eredmény volt éppen az Al oxidációjának és redukciójának a vizsgálata és kimutatása (Gaál I., et al) [47], amelynek fő eredményét a többletellenállás $\Delta\rho$ vizsgálatával a 48. ábra mutatja.

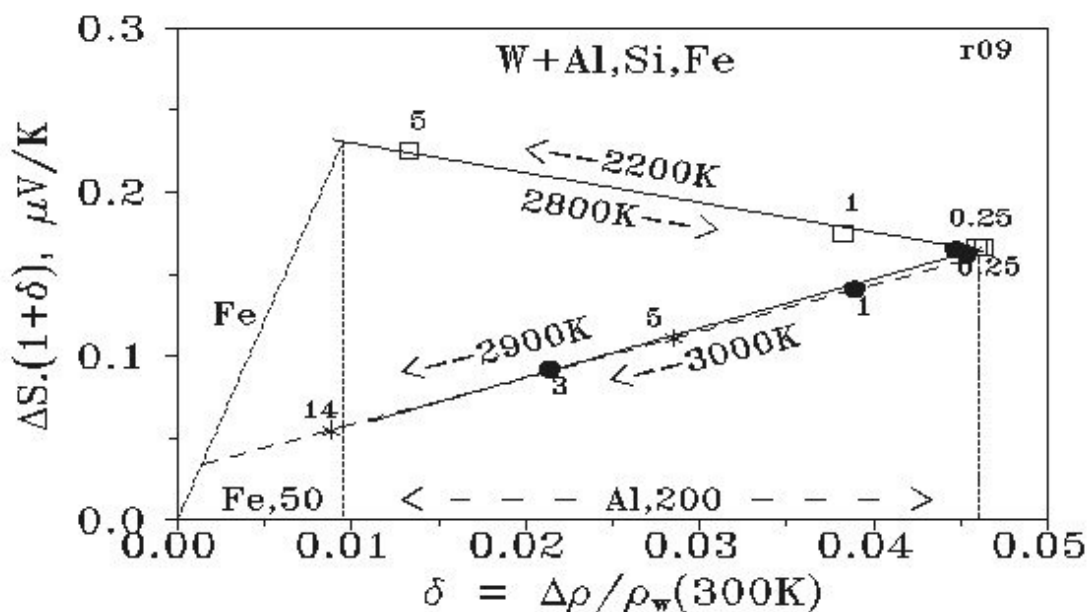


48. ábra. Az Al oxidációjának és redukciójának vizsgálata W-ban a többletellenállás, $\Delta\rho$, mérésével.

A W huzalon először 2700K 5 percig történt az újrakristályosodás. Ezután 2200K-en történő hőkezelésnél a többletellenállás, $\Delta\rho$, a hőkezelési idővel csökken (kb. 10 óra alatt a vákuumtól függően), amit az Al oxidációja okozott. Ezután a huzal

újra lett hőkezelve 2700K-en. Ekkor $\Delta\rho$ értéke 10-20 perc alatt visszaállt az eredeti értékére, vagyis a huzal újra redukálódott (oxidáció-redukció).

Az Al másik jellegzetessége még, hogy a W-hoz képest kis negatív termofeszültsége van, ami jól megkülönböztethetővé teszi a többi szennyezőtől (l. pl a 32. és a 35(a,b). ábrákon). Vizsgáltam ezért az Al belső oxidációját és redukcióját N-G diagramon is a következő, 49.a ábrán:



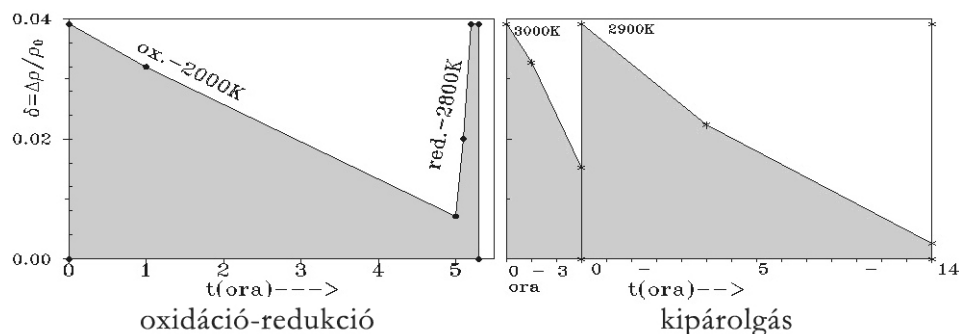
49.a ábra. Az Al oxidációjának és redukciójának vizsgálata N-G. diagramon [28].

Ehhez a méréshez a vizsgálatokat az ún. „5. sz.” huzalon végeztem, amely a kémiai analízis szerint kb. 300 at.ppm Al-ot és kb.100 at. ppm Fe-at tartalmaz. Az Al oxidációjának és redukciójának vizsgálata termofeszültség-ellenállás, vagyis N-G. diagramon történt. A grafikon alján jelzett Al és Fe koncentrációk mutatják azok becsült értékeit.

A felső egyenesen az oxidáció és a redukció oda-vissza mérhetően azonos meredekségű egyenesek mentén halad, vagyis $S_x \approx -1,5 \mu V/K$ meredekséggel, ahol 2200K-en, 10^{-4} mbar-nál (1, ill.5 órát tartott az oxidáció (<---), és 2800K-en 15 percig a redukció (--->).

Az alsó egyenes az Al és a Fe együttes kipárologatására vonatkozik, 3000K-en (0-3 óra), ill. 2900K-en (0-14 óra), „átlag” kb. $4 \mu V/K$ meredekségű egyenes mentén. (Itt a közös, „átlag”, meredekség azt jelenti, hogy a Fe és az Al diffúziós állandója kb. hasonló, a mérésen belül nem különböztethető meg.)

Az oxidáció-redukció (b) és a kipárolgatások (c) időfüggését mutatja a 49. b. és a 49.c. ábra:



49.b. ábra. $\delta(t)$ változása az oxidáció és a redukció során.

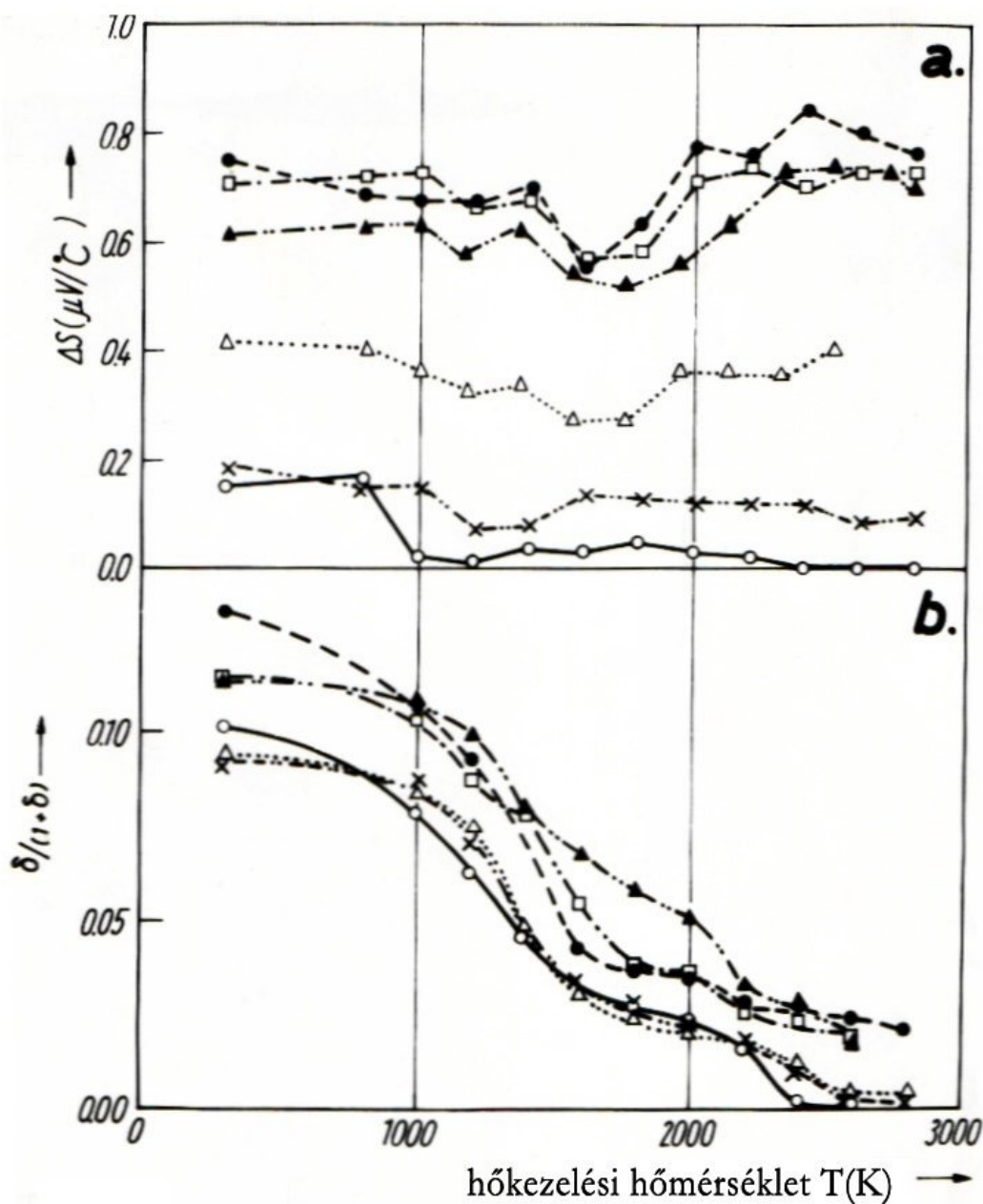
49.c. ábra. $\delta(t)$ csökkenése 0-3 órás, ill.0-14 órás hőkezelések során (ez becslést adhat az Al diffúziós állandójára).

6. Szegregáció W-ban (Fe és Co)

a/ A Fe szegregációja W-ban

Az EIVRT-től kapott 0,18mm átmérőjű GK típusú W huzalokon ΔS és $\delta = \Delta\rho/\rho_w(300K)$ mérésével az újrakristályosított huzalokon látható volt, hogy általában a Fe a többségi oldott szennyező, amit kémiai analízisek is igazoltak [8], [21].

A jelen vizsgálatokhoz ezekből a mintákból választottam egy sorozatot, amelyeket aztán $T=300K$ -tól 3000K-ig növekvő hőmérsékleteken 15 perces hőkezeléseknek vettem alá, és közben a mintákon mértem, $\Delta S(T)$ és $\delta(T)(\approx \delta/(1+\delta))$ értékeit (50.a,b ábrák):



50. ábra. (a) $\Delta S(T)$, és (b) $\delta(T) \approx \delta/(1+\delta)$ változása a hőkezelési hőmérséklet, T (K), függvényében.

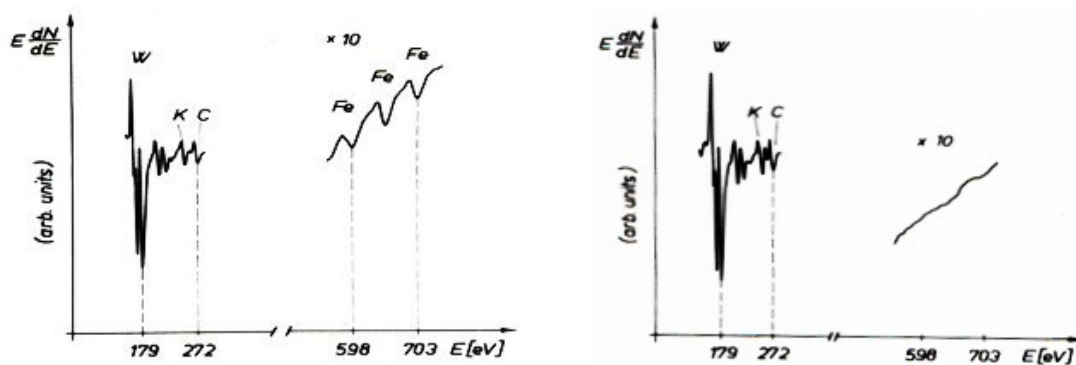
50.a. ábra. A főleg csak Fe-ra érzékeny termofeszültségben, $\Delta S(T)$ -ben, $T \approx 1500$ K-nél mély minimum lép fel, amelynek a mélysége $\Delta S(2800$ K)-nel, azaz kb. az oldott Fe tartalommal arányosan, változik.

50.b. ábra. A $\delta(T) \approx \delta/(1+\delta)$ görbék (különböző Fe tartalomnál) kb. a huzalok újrakristályosodási görbéi, mint pl. a 37. ábra.

Az 50.a. ábrán fellépő minimum magyarázatára adott lehetőséget az Auger spektroszkópia (AES) alkalmazása, ahol Menyhárd M.-nak [48] sikerült ultra-high

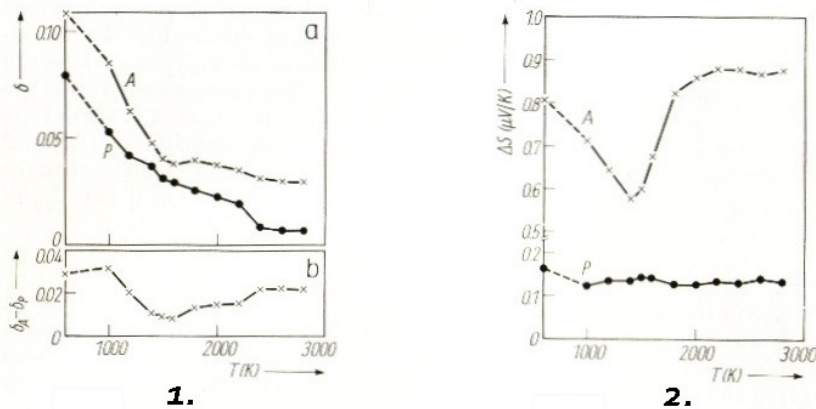
vákuumban felrepszteni a szemcsehatárokat, és a megfelelően „hőkezelt”, ill. „nem hőkezelt” huzalokon az 51. ábrán látható AES képeket kapta.

Ahol a Fe szegregált a felületen (segr), ott az AES képen a Fe spektrumának megfelelő maximumok láthatóak, ahol viszont nem (no segr), ott ez a spektrum még a 10-szeresen kinagyított képen sem látható. 1400K 15 min hőkezelés után a felrepszett felületeken az átlagos Fe-koncentráció $1.1 \pm 0.2\%$ volt, ami 2.2% szemcsehatár-fedettségnak felelt meg, míg a nem hőkezelt drótok törési felületein ez a 0.2% detektálási határ alatt volt [48].



51. ábra. Az AES-sel vizsgált szegregált huzalok AES képe, és a Fe szegregációja (a szegregációs csúcsokkal) (segr), vagy azok nélkül) (no segr).

Az AES-val vizsgált huzalon külön is mértem $\delta(T)$ -t és $\Delta S(T)$ -t a hőkezelés függvényében és az eredmények az 52. ábrán láthatóak, ahol: A(alloy) a WFe ötvözetre vonatkozik, ill. P (pure) a tiszta huzalra [49].

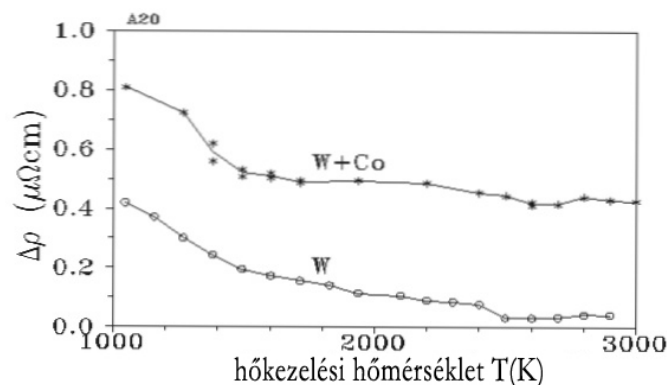


52. ábra. A W+Fe ötvözetben (A=alloy), és a tiszta W-on (P=pure) n $\delta(T)$, és $\Delta S(T)$ vizsgálata [49].

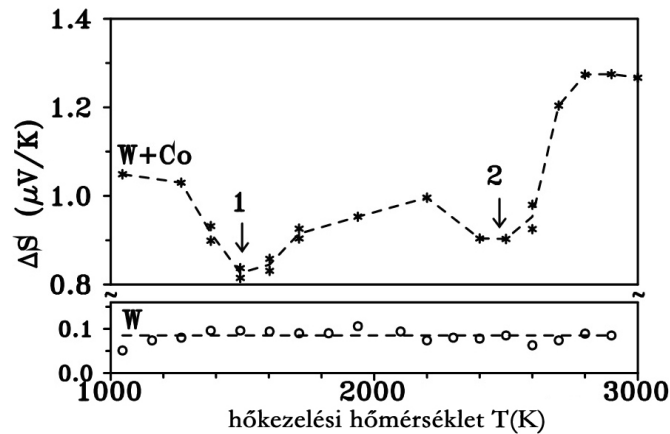
Láthatóan a $\delta(T)$ diagramon is fellép 1400K körül egy kis minimum az A görbén, tehát kissé $\delta(T)$ is méri a szegregációt (alatta a két görbe különbsége, $\delta_A - \delta_P$, látható). A $\Delta S(T)$ diagramon viszont a minimum $T=1400\text{K}$ körül az A görbén feltűnően mély, a rácshibákat viszont ΔS alig méri (P).

b/ A Co szegregációja W-ban

A vizsgálatokat itt a 91 s.ppm (283 atomi ppm) Co-ot tartalmazó Toshiba 7120 huzalon végeztük 1000K és 3000K közti hőkezeléssel, a többletellenállás, $\Delta\rho(T)$, ill. a termofeszültség $\Delta S(T)$, mérésével (53. ábra) [22].



53.a ábra. A többletellenállás, $\Delta\rho(T)$, a W+Co mintán és a Co nélküli „W” etalonon.

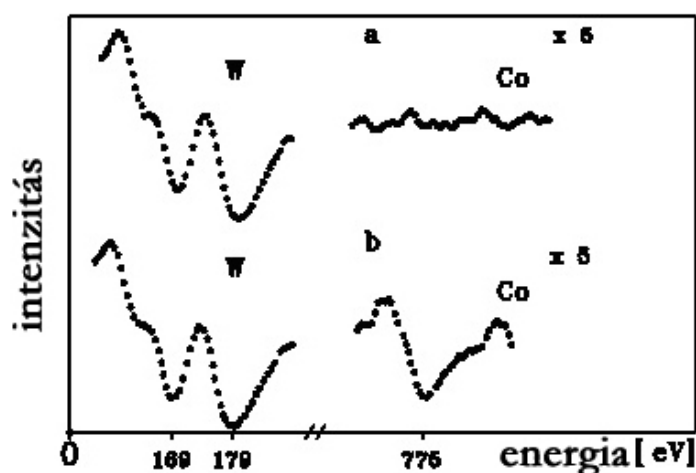


53.b ábra. A termofeszültség, $\Delta S(T)$ a „W+Co” mintán, és a Co nélküli „W” etalonon.

Itt a „W+Co” mintán két minimum lép fel, az 1.sz. kb 1500K-en, a 2.sz. pedig kb. 2400K-en. A Co nélküli „W” nevű etalonon viszont $\Delta S(T)$ hőkezeléssel alig változik.

A szegregációs minimum a WFe esetén kb. 1400K-en lépett el (50. és 52. ábrák), most pedig az 1.sz minimum kb $T=1500\text{K}$ -en látható. A kis különbség a WFe és a WCo rendszer között (1400K ill.1500K) indokolja, hogy WCo-nál is szegregációt keressünk.

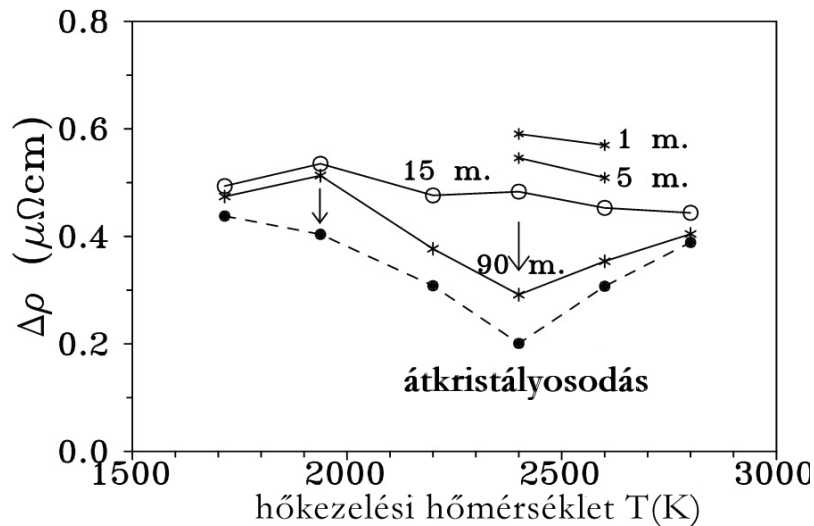
Hogy az 1500K-körül fellépő 1.sz. minimum valóban a Co szegregációja miatt jelentkezik, ahhoz az AES analízisek az 54. ábrán láthatóak (a és b):



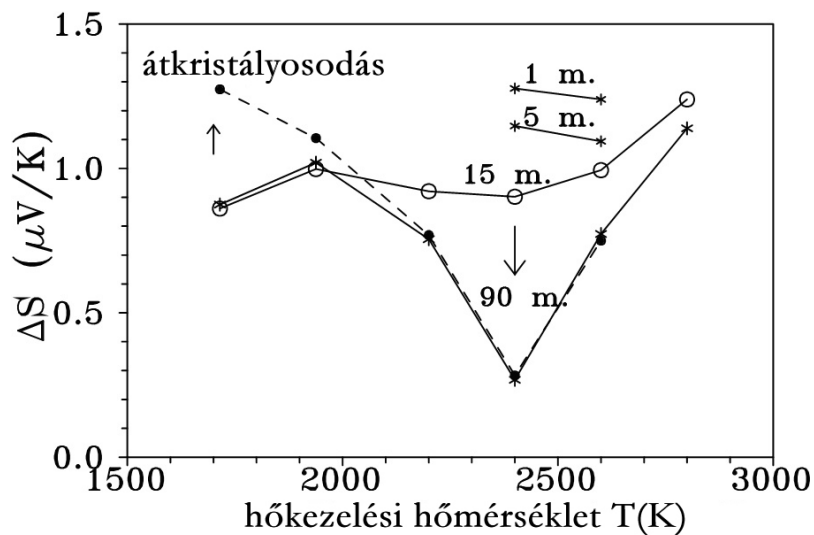
54. ábra. AES analízisek a W+Co mintán: (a)/ A nem hőkezelt huzalon a W mellett még $\times 5$ nagyításban sem jelenik meg a Co, (b) / A megfelelően hőkezelt (1500K) huzalon viszont ($\times 5$ nagyításban) a Co feltűnően megjelenik.

Az 55(a,b). ábrákon főleg a 2400K körül fellépő ún. 2. sz. minimum vizsgálatát láthatjuk (a), többletellenállással, $\Delta\rho(T)$, ill. (b), termofeszültséggel, $\Delta S(T)$.

A méréssorozat 1, 5, 15, 90p-es hőkezelésekkel történt, majd a végén 2800K 15 percig lett rekristallizálva (pontozott vonal).



55.a. ábra. $\Delta\rho(T)$ változása a hőkezelési idővel.(1-90perc. + recr.)



55.b. ábra. $\Delta S(T)$ változása a hőkezelési idővel. (1-90perc. + recr.)

Láthatóan a Co hatása $\Delta S(T)$ -re sokkal nagyobb, mint $\Delta\rho(T)$ -re, így nézzük most tovább $\Delta S(T)$ -t.

A $\Delta S(T)$ diagramon (b) a 2400K körül fellépő (2). sz. minimum az idővel (1p, 5p, 15p, 90p) egyre mélyebb (folytonos vonal), és a kémiai analízis bizonyítja, hogy

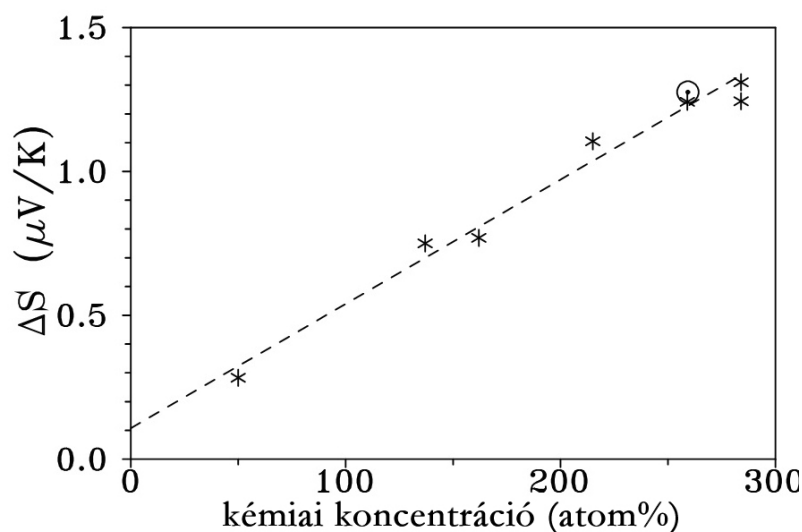
90 perc hőkezelés után a Co valóban erősen kipárolgott, (200-ról kb. 50 at. ppm-re), s ezen az újrakristályosodás sem változtatott. 1700K-es hőkezelésnél viszont $\Delta S(T)$ jelentősen nő a újrakristályosodással, tehát a szegregált Co itt újra oldatba megy.

Kémiai analízisek

A $\Delta S(T)$ mérések alapján azt várhatjuk, hogy a 2800K 15 perces újrakristályosodás után $\Delta S(T)$ az oldott Co tartalmat méri. Ennek ellenőrzésére kémiai analíziseket végeztünk, amelynek eredményei a 3. táblázatban láthatók. A ΔS és c összehasonlítását grafikonon az 56. ábrán mutatom be.

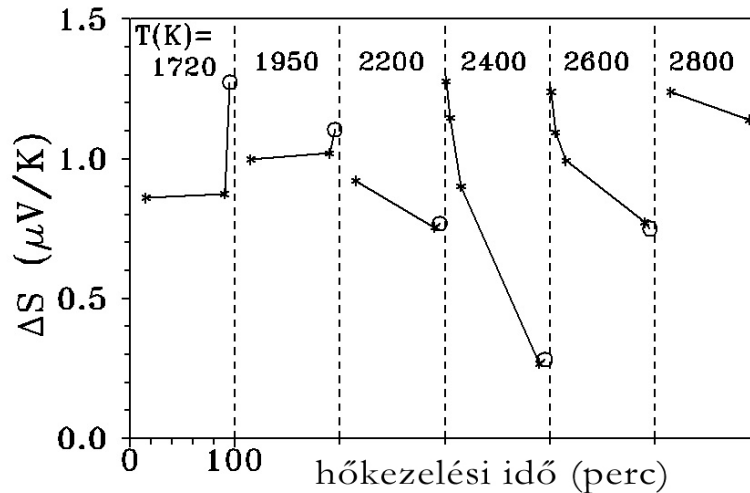
hőkezelés	$\Delta S, \mu V/K$	$c, \text{at. ppm.}$
1700K 90p+recr.	1.274	255
2000K 90p+recr.	1.105	215
2200K 90p+recr.	0.769	162
2400K 90p+recr.	0.283	50
2600K 90p+recr.	0.750	137
2800K 15p	1.239	283

3. táblázat. A mért kémiai koncentrációk, c , összehasonlítása a termofeszültséggel, ΔS -sel. A huzalokat az adott hőmérsékleteken 90 percig hőkezeltük, majd 2800K-en 15 percig újrakristályosítottuk.



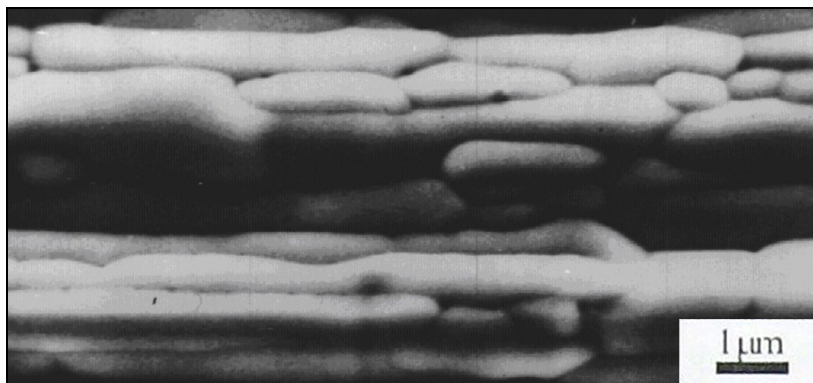
56. ábra A 3. táblázat ΔS mért értékei a kémiai koncentráció függvényében, ami kb egyenest ad.

Nézzük meg még a Co kipárolgását a következő féle ábrázolási módnál is, ahol az egyes WCo huzal-szakaszok hőkezelése kb. 100K-enként emelkedő hőmérsékleteken történt (0-100 p idők alatt) ΔS mérésével „non-cumulatív” nem additív-görbe (57. ábra).

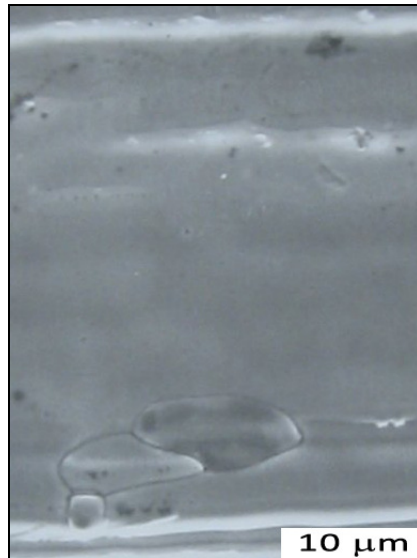


57. ábra. $\Delta S(T)$ változása a hőkezelési idővel (0-100perc) különböző $T(K)$ hőmérsékleteken. $\Delta S(T)$ 1700-1900K-nél alig változik ez várhatóan még a szegregáció tartománya. Utána viszont, 2200K-től 2800K-ig $\Delta S(T)$ csökken a 0-100 perc hőkezelési időekkel.

Különösen feltűnő a 2400K-en fellépő nagy, exponenciális jellegű csökkenés. Ennek magyarázatára nézzük meg a következő két ábrán látható SEM képeket a hőkezelt szemcsehatárok-szerkezetéről (58, 59. ábra):



58. ábra. 2500K-en 15 percig hőkezelt WCo minta. Itt nagy a szemcsehatár-sűrűség, az átlagos szemcseméret csak kb. $1\mu\text{m}$, így itt előnyös a szemcsehatár-diffúzió. Eszerint itt a Co a szemcsehatárok mentén könnyen kidiffundál a huzal felületére, ahonnan aztán már elpárologhat.

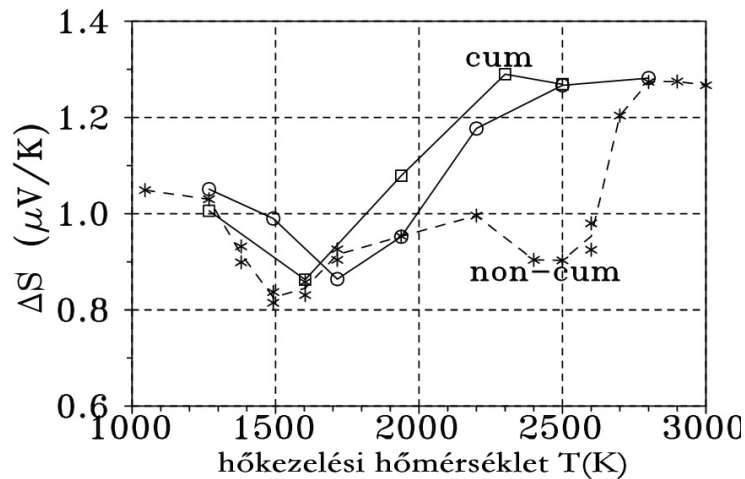


59. ábra. 2800K-en 15 percig hőkezelt minta. Ez már az újrakristályosított, ebben már csak a bulk diffúzió jelentkezik, ezért itt a Co kipárolgása már lassú.

Az additív (cumulatív) és nem additív (non-cum) hőkezelések összehasonlítása

Az előző ábrákon feltűnően látszott, hogy a hőkezelésnek nagy hatása van a Co kipárolgására és a szemcsehatár-szerkezetre.

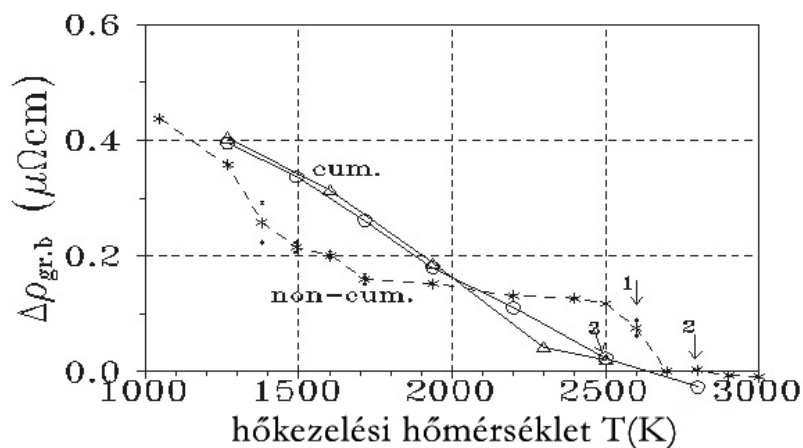
A fent leírt változások csak úgynevezett nem additív („non-cum”) hőkezeléseknél lépnek fel (vagyis ahol különböző huzal-darabokon végzünk hőkezeléseket növekvő hőmérsékleteken). Additív (cumulatív - „cum”) hőkezelésnél (ahol T-t kb. 200K-enként emelve a hőkezelések ugyanazon a huzal-darabon történnek, így hatásuk összegződik, és más a viselkedésük, ugyanis az újrakristályosodásnál keletkező nagyobb szemcsék nem segítik elő a kipárolgást. A kétféle hőkezelés közti különbséget a 60. ábra mutatja be $\Delta S(T)$ mérésével, ami főleg a Co koncentráció változásait mutatja, ahol a „non-cum” görbénél feltűnő a Co kipárolgása miatt fellépő nagy minimum 2400-2500K-nél.



60. ábra. Az additív (cum) és nem additív (non cum) hőkezelések hatásai közti különbség. $\Delta S(T)$ -vel mérve.

A kétféle hőkezelésnél a Co bennmaradása közti nagy különbségek azt mutatják, hogy ott verseny alakul ki a szemcsenövekedés és a szemcséket rögzítő buborék-sorok kialakulása között)[35], [36] (anomális újrakristályosodás).

Még azt lehetett megtenni, hogy a huzalok Co tartalmát (annak nagy termofeszültsége miatt (2.tábl.) kivonással korrekcióba lehetett venni, így meg lehetett kapni a szemcsehatárok (gr.b.) többletellenállását $\Delta\rho_{gr.b.}(T)$ -t, amit a hőkezelés függvényében a 61. ábrán láthatunk. Itt a „non cum”, (*---*) és a „cum” (O---Δ) felirat különbözteti meg a kétféle hőkezelést.



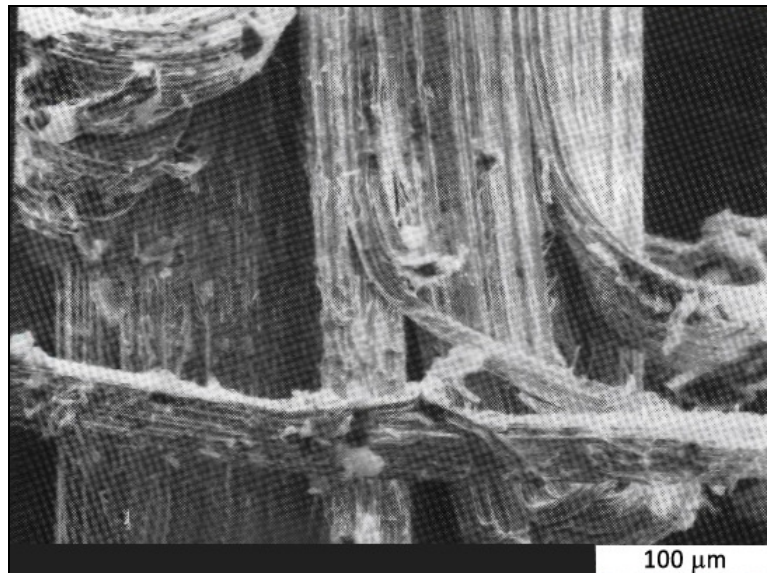
61. ábra. A $\Delta\rho_{gr.b.}$ -val mért szemcsehatár-sűrűség változása a hőkezeléssel. (Az ábrán a SEM mérések helyei is jelezve vannak.)

Láthatóan a szemcsehatársűrűség gyorsabban csökken a (cum) (O-- Δ) hőkezelésnél, tehát ott gyorsabb az újrakristályosodás, míg a non-cum hőkezelésnél (*--*) lassúbb, tovább marad apró-kristályos a huzal, ami szemcsehatár-diffúzióval segíti a kipárolgást.

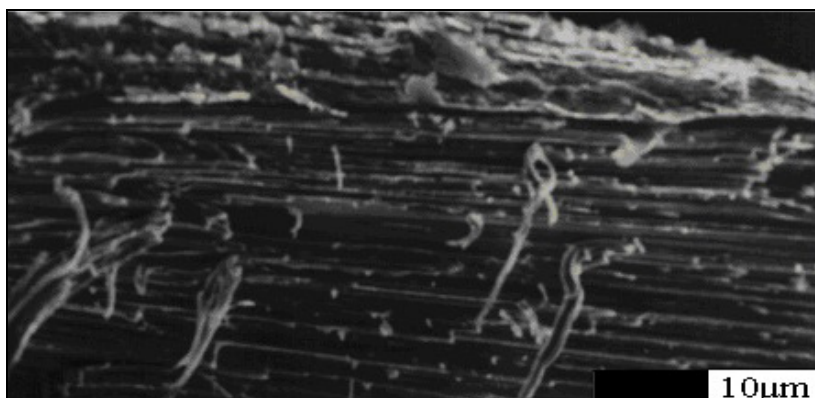
7. Size effect a W-ban

A W szálakra hasadása

Csavarás esetén a W-huzalok hajlamosak szálakra hasadni (62, 63. ábra).

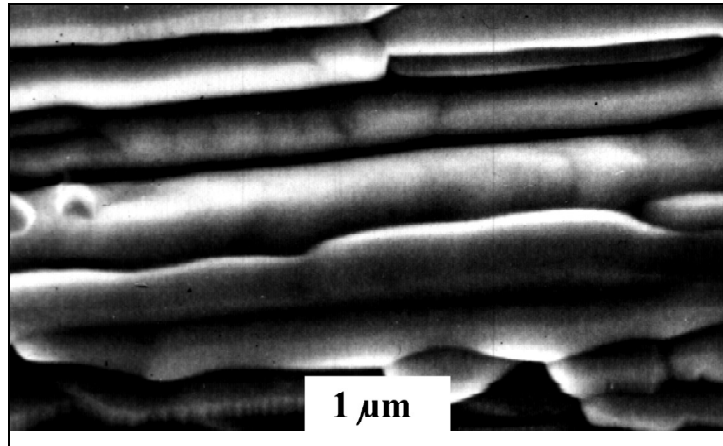


62. ábra. Csavarásnál a huzal hajlamos szálakra hasadni (0,38 mm-es húzott dróton) [41] (a fehér szakasz 100 μm-t jelez) (l. még a 42.ábrát is)



63. ábra. Szálakra hasadás jobban deformált huzal esetén. Ezen az ábrán az 1-2 μm -es szálak kipattanása látszik valószínűnek

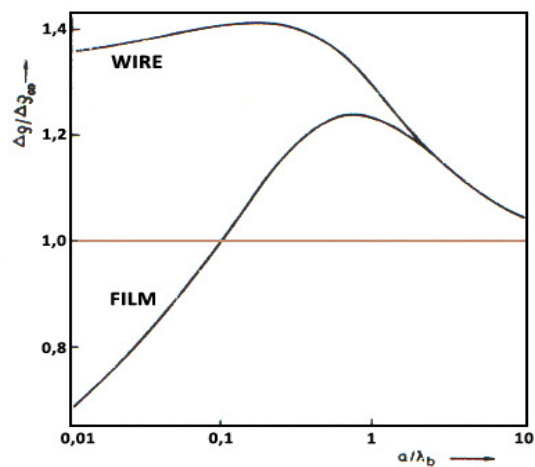
A húzott és hőkezelt W szálszerkezete a 64. ábrán látható.



64. ábra. Hosszirányú szemcsehatár-szerkezet 0.17 mm-es W huzalban 1800K 15 perces hőkezelés után [27]. A képek határozottan hosszanti párhuzamos szemcséket mutatnak kb. $1\mu\text{m}$ -es átmérővel. Ezek a szemcsék valószínűleg vékony párhuzamos huzalokat jelentenek, amelyek deformációnál kipattanhatnak, mint az előző ábrán.

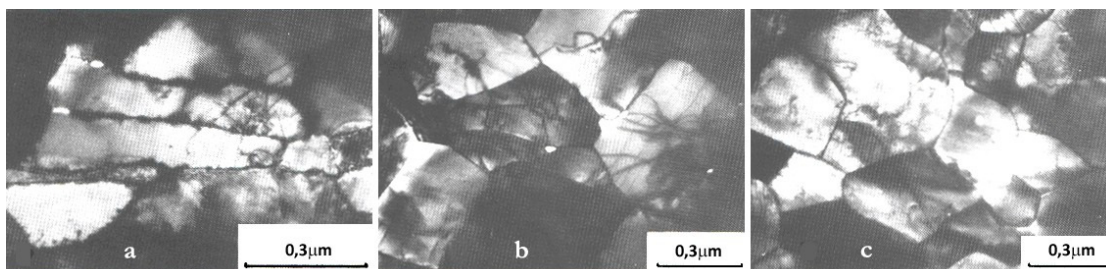
A „size effect” modellben (Sondheimer, 1952) [50] a többletellenállás, $\Delta\rho$, a hőmérséklettől, vagy inkább egy dimenziótlan paramétertől, a/λ_b -től függ, ahol „a” a film vastagsága, vagy a drót sugara, és λ_b az elektronok szabad úthossza a „bulk”-ban.

A Matthiessen szabálytól való eltérések igen különbözőek lemez és huzal esetére, amit a 65. ábra mutat [51]:



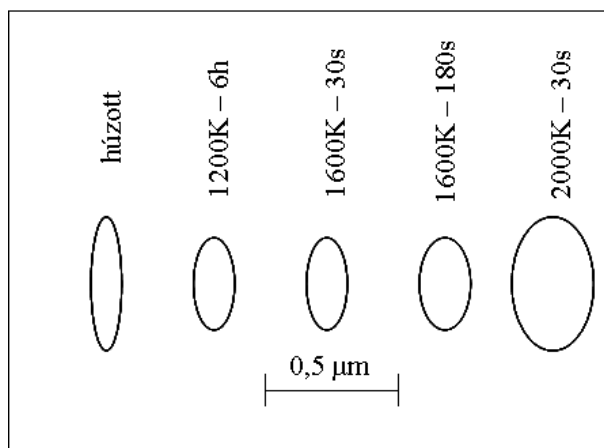
65. ábra. A Matthiessen-szabálytól való eltérések ($\Delta\rho/\Delta\rho_{\infty}$) huzal(„wire”) és lemez („film”) esetén.

A vizsgált W huzalok szemcsehatár-szerkezetének vizsgálatára keresztirányú TEM felvételek készültek, főleg a szemcsehatár-sűrűség ellenállásra gyakorolt fajlagos hatásának a vizsgálatára (28. ábra). A keresztirányú TEM felvételek a 66. ábrán láthatók:



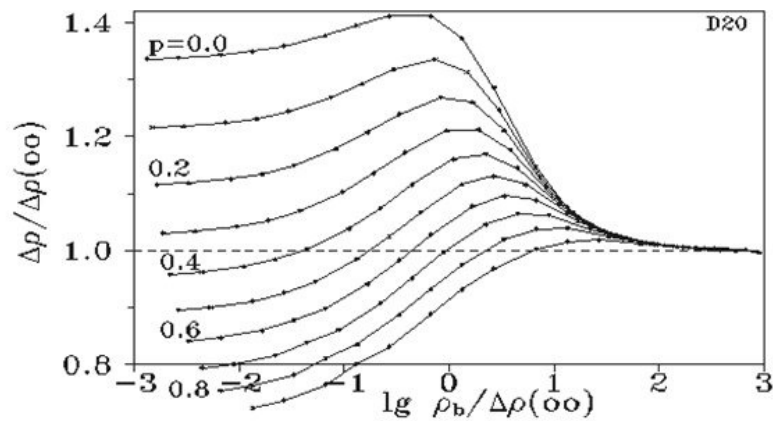
66. ábra. Keresztirányú TEM felvételek a „csak húzott” (a), és a hőkezelt drótokon (b, c) [30].

Láthatóan a húzott drótokban (a) a szemcsék kb. $0,1 \mu\text{m}$ átmérőjű lemez vagy „film” alakúak, majd 1600K(b) és 2000K 30 s-os (c) hőkezelések után fokozatosan kikerekednek (67. ábra), közelednek a huzal-, vagy „wire” alakhoz, ami indokolhatja a huzalra vonatkozó mérethatás alkalmazhatóságát.



67. ábra. A hőkezelt szemcsék közelítő ovális alakja hőkezelések után.

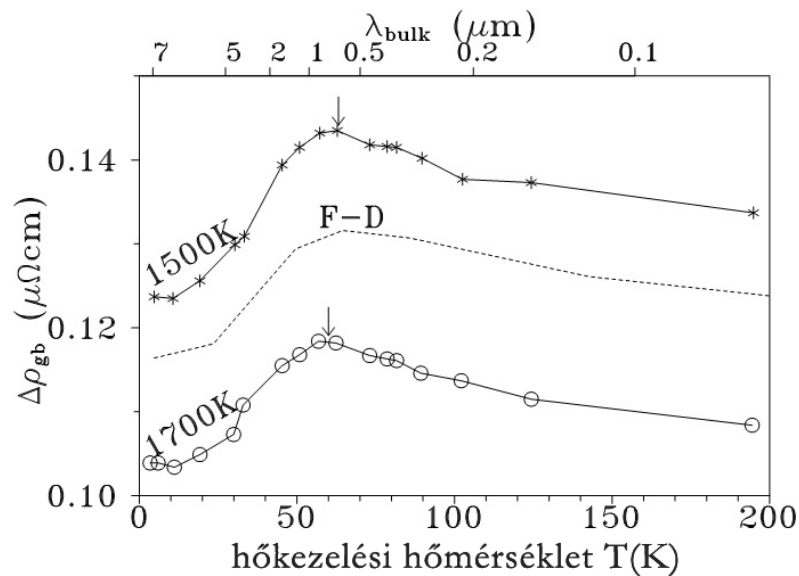
A 68. ábra az elméleti Matthiessen-szabálytól való eltéréseket, $\Delta\rho/\Delta\rho_{\infty}$ mutatja huzalokra, egy relatív hőmérsékleti skálán, ahol p a szomszéd huzalok közötti tükrözés valószínűsége [50].



68. ábra. Az elméleti Matthiessen-szabálytól való eltérések, $\Delta\rho/\Delta\rho_\infty$ huzalokra, egy relatív logaritmusos, $\lg \rho_b/\Delta\rho(\infty)$ hőmérsékleti skálán, ahol p a szomszéd huzalok közötti tükrözés valószínűsége [50].

0,173 μm -es átmérőjű W huzalokon az elméleti “size effect” görbékkel való összehasonlítás céljára kb. 300K és 2400K közötti hőkezeléseknél végeztem mérésorozatot, ezek egy része a következő ábrán látható:

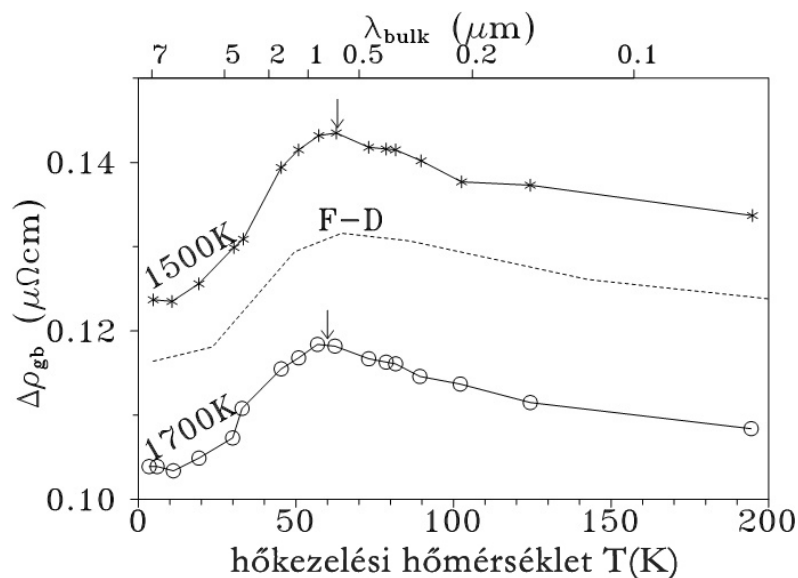
Size effect-tel való összehasonlításra 0,173 mm-es W huzalokon végeztem mérésorozatot, ennek egy része a 69.a. ábrán látható [51]:



69.a ábra. A 0,173 mm-es W huzalokon 1600-2200K közötti hőkezelések után mért relatív többletellenállások, $\delta(T \text{ 300K})$, a mérési hőmérséklet függvényében. Az ábrákon feltűnő a $T \approx 50\text{K}$ -nél fellépő maximum [51].

Kb. 300-1000K közti hőkezeléseknél $\delta(T \text{ 300K})$, értékei a nagyobb deformáció miatt nagyobbak, és maximum sem lép fel, amit indokolhat, hogy itt még nem alakultak ki a huzalnak megfelelő keresztmetszetű szemcsék, mint a 66, 67. ábrákon.

Pontosabb összehasonlításához 0,3 mm-es W huzalokon 1500K és 1700K hőkezelések után mértem a többletellenállás, $\Delta\rho(T)$, hőmérsékletfüggését $T \approx 4\text{K}$ és 200K között [28]. A görbéket összehasonlítottam a Fuchs [52], és Dingle [53] huzalokra vonatkozó mérethatás modelljével (F-D) (pontosított vonal), amelynek a paraméterei az átmérő=0,55 μm , és $p=0,6$. A maximumok kb. 60K-nél lépnek fel, ahol W-ban az elektronok szabad úthossza $\lambda_w \approx 0,7 \mu\text{m}$.



69.b ábra. A 0,3 mm-es 1500K-en és 1700K-en hőkezelt W huzalokon a többletellenállás, $\Delta\rho_{gr.b.}$, hőmérsékletfüggésének összehasonlítása Fuchs-Dingle [52], [53] huzalokra vonatkozó mérethatás modelljével (F-D) (pontosított vonal), és mint látható, a görbék között elég jó az egyezés. A maximumok helyét (kb. 60K-nél) nyilak jelzik, ami megegyezik az elektronok szabad úthosszával (fenti skála), ami a W-ban itt: $\lambda_w \approx 0,7 \mu\text{m}$. [27].

„Size effect”-et polikristályos filmekben is találhatunk (Mayadas and Shatzkes 1969) [54], ahol nagyon finom szemcseszerkezet van, és „tükrös visszaverődés” van a külső felületeken. Ott a $p=0$ értéket találták megfelelőnek. A felületek függhetnek pl. a marástól vagy polírozástól is (Schwarz et al 1969) [55].

A rostszerkezet szerepe

A W szálakra hasadása előnyös lehet sok alkalmazásnál. Egyrészt a rostos anyag kevésbé törékeny, hiszen a repedések egy-egy szál belsejére korlátozódnak, másrészt, a repedések általában a rostsálakkal párhuzamosan terjednek, ami kevésbé káros a törékenységszemponjtjából (Kelly, A., 1966), [56].

A W kiváltotta az érdeklődést a magas hőmérsékleti alkalmazásoknál, főleg az NS tulajdonság miatt a magas hőmérsékleti kisebb törékenységszemponjtjából. Ezenkívül a W-ot szálérősítő anyagként is előnyösen alkalmazzák (Warren,1989),[57]. Mindezt magyarázza azt is, hogy a W szálak vizsgálata „size effect”-ként miért érdekes, hiszen ennek alapja a szálakra hasadás, vagy az arra való hajlam.

A szemcsehatárok közötti felület nem mindig tükröző, pl. főleg csavaráskor felrepedhet vagy elfordulhat, vagy a törési energiától függően durva felület keletkezhet. Az ilyen effektusokat a lehetőség szerint külön kell vizsgálni.

A hosszanti szemcsék hatását elvileg érdemes összehasonlítani a tükristályéval. A tükristályok általában nagyszilárdságú egykristályokra vonatkoznak, amelyek törés nélkül húzhatók, majd szakadnak [56]. Nagyszilárdságú acél huzalokat gyakran dróthúzással állítanak elő [56], és a húzásnál keletkező rostos szerkezet is előnyös a szakítószilárdságszemponjtjából.

Következtetések

A pormetallurgiai úton előállított W rudakban, és az azokból készült W huzalokban vizsgáltam főleg elektromos mérésekkel az egyes szemcsék összenövését, perkolációs úton való tapadását, valamint a rúdból a szennyezők színterelésnél történő kipárolgását és belső eloszlását. A W huzalokból a szennyezők kipárolgotatását és bevitelét gyakran az úgynevezett elektromos maradék ellenállás mérésével vizsgálják. Ez azonban a W-ban alacsony hőmérsékleten, főleg 4 K-en, hamis eredményt ad az oldott szennyezők mennyiségére, különösen az erősen inhomogén szennyező-eloszlás miatt. Többféle szennyezőt többféle mérés együttes alkalmazásával lehetett sikerrel vizsgálni és szétválogatni, így az ellenállás mellett sikeresnek bizonyult a termofeszültség alkalmazása, amely igen érzékeny az oldott Fe és Co-ra, de nem érzékeny pl. az oldott Al-ra, és a rácshibákra is alig, így ezek jól szétválaszthatók egymástól. Bizonyos szennyezők második fázisok formájában kiválhatnak, így a C, Al, K, és hasonlóan viselkednek a keletkező üregek és repedések is. Más szennyezők, így a Fe és a Co hajlamosak a szemcsehatáron szegregálni, így ezek vizsgálatára az AES alkalmazására volt szükség. A W hajlamos rostokra hasadni, pl. dróthúzásnál vagy csavarásnál, a hosszanti szemcseszerkezet miatt pedig un. mérethatás jelentkezhet rajta.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Gaál Istvánnak és Dr. Bartha László professzornak a munkám során nyújtott sok segítségért, hogy a munkámat lehetővé tették, valamint Varga Viktornak a korrektúrázásban, mellékelt ábrák feldolgozásában.

Hivatkozások

- [1] Dushman S. Scientific Foundations of Vacuum Technique, John Wiley & Sons INC., N. Y., London (1962)
- [2] Coolidge W. D., J. Am. Inst. Elec. Eng. (1909) Vol. 29. p. 953.
- [3] Langmuir I.: AJEE Journ. Vol. 32. (1931)
- [4] Pácz A. US Pat. (1917) pp. 1410-499
- [5] Millner és Tury (1931), Hung.Pat.106.268,US.Pat.2013.825
- [6] Agte C. és Vacek J.: Wolfram und Molibdän Akademie Verlag, Berlin (1959)
- [7] Neugebauer J.: The Technology of Efficient Doping and Sintering, in: The Metallurgy of Doped/Non-Sag Tungsten Eds: Pink E. and Bartha L, Elsevier N. Y., London (1989)
- [8] Uray L.: Investigation of solute impurities in powder metallurgical tungsten wires. Phys. Stat. Sol.(a) (1970) Vol. 3. pp. 315-323.
- [9] Uray L.: A W nyomszennyezőinek és rácshibáinak vizsgálata, Magyar Fizikai Folyóirat, Akadémiai Kiadó MTA XXIV.2.f. pp. 128-172. Budapest (1976)
- [10] Bass J. Deviations from Matthiessen's Rule. Advances in Physics (G.B.) (1972) Vol. 21, pp. 431-604.
- [11] Barnard R. D. The TEP of alloys - A modified NG. relation J. Phys. F: Met. Phys. (1975) Vol. 5. pp. 99-109.
- [12] MacDonald D.K.C (1962) Thermoelectricity (New York:Wiley)
- [13] Kondo J. Prog. Theor. Phys. 32, 37. (1964)
- [14] Daybell M. D. and Steyert W.A.: Rev. Mod. Phys. (1968) Vol. 40. p. 380.
- [15] Nagy E, Tóth J.: J. Phys. Chem. Solids (1963) Vol. 24, p.1043
- [16] Hahn G. T. (1962) A model for yielding... Acta Met. (1962) Vol. 10. pp. 727-738
- [17] Uray L., Skopál I., Gaál I.: Resistometric Study of Sinternecks, Proc. 10th Plansee Seminar (Eds. Bildstein, H and Ortner, H.M. Metallwerk Plansee, Reutte (1981) Vol. 1. pp. 167-177
- [18] Kirkpatrick Scott: Percolation and conduction..., Rev. Mod. Phys. (1973) Vol. 45. 574-588.
- [19] Uray L.: The effect of void size on the resistivity of sintered tungsten., phys. stat. Sol. (1984) Vol. 82. pp. 545-552
- [20] Crank J.: The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford (1956)

- [21] Uray L., Neugebauer J. M., Gaál I.: Diffusion of iron in tungsten lattice, *Acta Tech. Hung.* (1974) Vol. 78 pp. 393-404.
- [22] Uray L., Sulyok A. and Tekula-Buxbaum P.: Factors Influencing the Recrystallization of Non-Sag Tungsten Wires Indicated by the Out-Diffusion of Cobalt.: *High Temp. Mater. and Processes*, (2005) Vol. 24 (No.5) pp. 289-300.
- [23] Uray L., Vicsek T.: On the temperature dependence of the excess resistivity in dilute volatile alloys.: *Phil. Mag.* (1978) B37. pp. 341-352
- [24] Booth et al. : Magnetic properties of group VIA transition metals containing dilute concentrations of cobalt. *Proc. Phys. Soc.* (1967), Vol. 92. pp. 1083-89.
- [25] Uray L.: Temperature dependence of the excess resistivity and thermopower in dilute alloys of tungsten. I. Experimental results, *J. Phys. F: Met. Phys.* (1987) Vol.17. pp. 1013-20.
- [26] Uray L.: Temperature dependence of the excess resistivity and thermopower in dilute alloys of tungsten. II. Two-band model , *J. Phys. F: Met. Phys.* (1987) Vol. 17. pp. 1021-28.
- [27] Uray L.: AKS doped tungsten - investigated by electrical resistivity. I. Manufacturing tungsten bar and wire. *International J. of Refractory Metals and Hard Materials*, (2002) Vol. 20 (4) pp. 311-318.
- [28] Uray L.: AKS doped tungsten - investigated by electrical measurements, II. Impurities in tungsten. *International J. of Refractory Metals and Hard Materials*, (2002) Vol. 20 (4) pp. 319-326.
- [29] Barna A., Gaál I., Geszti-Herkner O., Radnóczy Gy., Uray L.: Comments on the fibre structure of K-Si-Al doped tungsten wires, *Proc. 9th Plansee-Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte (Austria) Part 9* (1977) pp. 1-16.
- [30] Uray L.: Investigation of dilute tungsten alloys by electrical transport measurements *Phys. Stat. Sol(a)*, (1985) Vol. 91. pp. 729-35.
- [31] Schultz H. *Acta Met.* (1964) Vol. 12 p. 649.
- [32] Kovács-Csetényi E: *Acta. Phys. Hung.* (1964) 18, 11
- [33] Welsch G., Young B. J. and Hehemann R. F.: Recovery and Recryst. of doped Tungsten. *Fifth Int. Conf. on the Strength of Met. and Alloys (ICSMA5) Aachen*, Vol. 979. pp. 1693-98

-
- [34] Nagy G. and Uray L.: The effect of process annealing on the recryst. of lamp grade tungsten. High Temperature Materials and Processes, Vol.13.No.1.(1994), pp.17-25.
- [35] Schade, P. The effect of bubble parameters on the secondary recryst.temp. of doped tungsten. Planseeberichte f. Pulvermetallurgie, Bd. 24. (1976) pp.243-251)
- [36] Szőkefalvi-Nagy Á., Radnóczy G., Nagy A. T., Lipták L., Major J., Gaál I. in: Ortner H.M., editor Proc. 10th Int. Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte (1981) Vol. 1 RM 31. pp. 193-226.
- [37] Uray L. Internal distribution of lattice defects and splitting in lamp grade tungsten wires deformed by torsion, High Temp. Mater. and Processes, (1997) Vol. 16. (No. 2.) pp. 139-148.
- [38] Nagy A. - to be published.
- [39] Promisel N.E.: The Sci and Technology of W, Ta, Mo, Nb and their alloys (Pergamon Press Oxford 1964) p. 165.
- [40] O. Horacek and L. Uray Effect of torsional deformation on the recrystallization of bubble strengthened tungsten, Zeitschrift für Metallkunde (1999) Vol. 99 (No. 3 pp. 202-206.)
- [41] Uray L. and Gaál I. Formation of microcracks in heavily drawn and annealed tungsten, High temperature materials and processes, Vol. 13. No. 1. (1994), pp. 87-95.
- [42] Uray L.: Splitting and Lüders band formation during torsion in lamp grade tungsten. High Temperature Materials and Processes, Vol.16.(No.1.) (1997) pp.1-13.
- [43] Neugebauer J. in: Proc. of the 2nd International Symposium on „Reinstoffe in Wissenschaft und Technik” Eds. J. Kunze et al. p. 755 Akademie-Verlag, Berlin (1965)
- [44] Szőkefalvi-Nagy Á.: Plastic instability in torsion of tungsten wires, Scripta Metallurgica Vol.1 (1982) Vol.16.pp.1009-11.
- [45] Gaál I. and Uray L.: Carbide induced embrittlement on tungsten wires. International J. of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 20 (4) (2002) pp. 327-333.
- [46] Uray L. and Tekula-Buxbaum P.: Contribution of solute aluminium in tungsten to the electrical resistivity, J. Less-common Met. 90. (1983) pp. 89-94

- [47] Gaál I., Harmat P., Kele A., Lipták L., Major J., Uray L.: The rate of oxygen uptake and release in tungsten in: Ortner, H. M. editor Proc. of the 10th Internat Plansee Seminar, RM31 Vol.1. A.G. Reutte Plansee (1981) pp. 207-209.
- [48] Menyhárd M. and Uray, L.: Grain boundary segregation produced by grain boundary movement, Scripta Met. 17. (1983) pp. 1195-1198.
- [49] Uray L. and Menyhárd M.: The segregation of iron in tungsten, phys.stat.sol. (a) 84. (1984) pp. 65-72.
- [50] Sondheimer E.H.: Adv. Phys. 1.(1952) pp. 1-42.
- [51] Uray L.: Size effect model for longitudinal grain boundaries in tungsten wires, ATOMKI Report E/7 (1985) pp. 482-486
- [52] Fuchs K. Proc. Camb. Phil. Soc. Vol. 34 (1938) p. 100.
- [53] Dingle R. B. Proc. R Soc. A (1950) Vol. 201 pp. 545-560.
- [54] Mayadas A. F. and Shatzkes M. Phys. Rev. B (1970) pp. 1382-89.
- [55] Schwarz H. and Lück R.: Influence of sample surface and grain boundary on the electrical resistivity of metals Materials Sci. and Eng. Vol. 5. (1969) pp. 149-152.
- [56] Kelly A.: Strong Solids, Clarendon Press, Oxford, (1966)
- [57] Warren: (1989) Properties and metallurgical aspects of tungsten wire reinforced metals in The Metallurgy of Doped/Non-Sag Tungsten (Eds: Pink E. and Bartha L (1989), Elsevier N. Y. London pp. 293-301.