

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

WPŁYW ANTYMONU
NA ZJAWISKA POWIERZCHNIOWE
W PROCESIE WYTWARZANIA
KOMPOZYTU W – CuSb

1983

Zeszyt 10

<http://rcin.org.pl>

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

Jacek SENKARA

**WPŁYW ANTYMONU
NA ZJAWISKA POWIERZCHNIOWE
W PROCESIE WYTWARZANIA
KOMPOZYTU W-CuSb**

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

<http://rcin.org.pl>

Redaktor naczelny PRAC ITME: dr inż. MIECZYŚLEW FRĄCKI
Redaktor działowy: prof. dr hab. inż. WŁADYSŁAW K. WŁOSIŃSKI
Sekretarz redakcji: dr inż. ŁUKASZ KACZYŃSKI

Adres redakcji:

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa
telefon 43 74 61

Wszelkie prawa autorskie zastrzeżone
PL ISSN 0208-0066

Niniejsze opracowanie jest obszernym skrótem pracy doktorskiej pod tym samym tytułem, której obrona odbyła się w kwietniu 1983 r. w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. W stosunku do pracy źródłowej została pominięta część teoretyczna, w której autor omówił rolę zjawisk powierzchniowych w technologiach spiekania z udziałem fazy ciekłej i nasycania, a także współczesne poglądy na zjawisko zwilżania dla przypadku metali i stopów w aspekcie równowagowym i kinetycznym. Pominięcie tej części może utrudniać zrozumienie rozdziału „Dyskusja wyników”. Nie zamieszczono również, istotnego z punktu widzenia kompozycji całości, uzasadnienia wyboru metod badawczych oraz dyskusji nad błędami pomiarowymi na drodze statystycznej. Autor dziękuje tym wszystkim, którzy przyczynili się do powstania pracy w jej obecnym zakresie i formie, a w szczególności promotorowi prof. dr hab. W. Włosińskiemu i doc. dr L. Walisiowi z Instytutu Badań Jądrowych za umożliwienie przeprowadzenia badań izotopowych i przedyskutowanie ich wyników.

WEMA - Warszawa 1983 - Nakł. 200 egz. - Zam. 669/83/K

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie i cel pracy	5
1. Układ wolfram - ciekły stop CuSb, Stan zagadnienia według literatury	7
1.1. Układy fazowe składników kompozytu	7
1.2. Własności termodynamiczne ciekłego stopu CuSb	8
1.3. Zjawiska powierzchniowe w układzie W-CuSb	9
1.4. Sformułowanie tezy	10
2. Badania własne	11
2.1. Program badań	11
2.2. Budowa urządzenia do badania zjawisk powierzchniowych	12
2.3. Dobór atmosfery ochronnej	16
2.3.1. Możliwość zastosowania próżni	17
2.3.2. Możliwość zastosowania atmosfery wodorowej	21
2.4. Badania modelowe	23
2.4.1. Badania energii powierzchniowej ciekłych stopów CuSb	24
2.4.2. Badania zwilżalnościowe w stanie równowagi międzyfazowej	26
2.4.3. Badania kinetyki zwilżania	28
2.4.4. Badania strukturalne granicy międzyfazowej W-CuSb	32
2.4.5. Badania izotopowe	34
2.5. Badania technologiczne	38
2.5.1. Kinetyka spiekania z fazą ciekłą w układzie W-CuSb	38
2.5.2. Kinetyka nasycania porowatych szkieletów wolframowych stopami CuSb	40
3. Dyskusja wyników i wnioski końcowe	44
3.1. Badania modelowe	44
3.2. Badania technologiczne	55
3.3. Wnioski końcowe	58
Wykaz literatury	60

JACEK SENKARA: „Wpływ antymonu na zjawiska powierzchniowe w procesie wytwarzania kompozytu W - CuSb”

Rozprawa jest poświęcona dyskusji tezy o powierzchniowej aktywności antymonu w układzie wolfram - ciekły stop CuSb. Przeprowadzono kompleks badań modelowych i technologicznych. Na podstawie otrzymanych wyników i rozważań termodynamicznych wykazano, iż Sb jest aktywny powierzchniowo na wszystkich granicach międzyfazowych układu i oszacowano stopień tej aktywności według odpowiednich kryteriów.

JACEK SENKARA: „The influence of antimony on the surface phenomena in processing the composite material W - CuSb”

The paper treats of a discussion of thesis about surface activity of antimony in the system tungsten - liquid CuSb alloy. A complex of model and technological experiments has been carried out. It has been demonstrated on the basis of obtained results and thermodynamic calculations that Sb is surface-active on all interfaces of the system. A degree of this activity has been estimated according to appropriate criteria.

Я. СЭНКАРА: "Влияние сурьмы на поверхностные явления в процессе производства композита W-CuSb"
Содержание

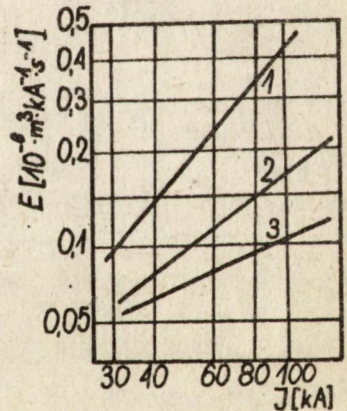
Работа посвящена дискуссии тезиса о поверхностной активности сурьмы в системе вольфрам - расплав CuSb. Осуществлено комплекс модельных и технологических экспериментов. На основе полученных результатов и термодинамических расчетов доказано, что Sb поверхностно активен на всех межфазных границах системы и оценено степень этой активности по соответствующим критериям.

Jednym z najważniejszych zastosowań kompozytów typu „metal-metal” jest dziedzina materiałów stykowych. Styki elektryczne przeznaczone do wyłączników i styczników średniej i dużej mocy pracują w trudnych warunkach pod działaniem łuku elektrycznego o wysokiej energii. Muszą one łączyć w sobie przede wszystkim dobrą odporność na erozję z wysokim przewodnictwem elektrycznym i cieplnym. Własności takie mają kompozyty, w których jedną z faz stanowi składnik wysokotopliwy (W, Mo, Re, Ta, WC itp.), drugą - dobry przewodnik (Ag, Cu i ich stopy) [1]. Na fotografii 1^x pokazano przykładowo typową strukturę takiego materiału - jest to kompozyt WCu30 produkcji firmy Doduco z RFN. Kompozyty „metal - metal” są otrzymywane niemal wyłącznie metodami metalurgii proszków, takimi jak:

- spiekanie składników w fazie stałej,
- spiekanie składników z fazą ciekłą,
- nasycanie porowatego trudno topliwego szkieletu.

Znaczenie technologiczne mają jedynie dwie ostatnie metody, gdyż materiały otrzymane przez spiekanie proszków w fazie stałej mają niskie własności stykowe. Zdecydowanie najlepiej w roli materiałów stykowych prezentują się kompozyty otrzymane przez nasycanie, nieco gorzej - spiekane z fazą ciekłą. Ilustracją tego jest rysunek 2, na którym pokazano ubytek erozyjny styków WCu20 w wyłączniku olejowym w funkcji wyłączonego prądu [2].

Rys. 2. Erozyja właściwa E styków WCu20 w wyłączniku olejowym w zależności od wyłączonego prądu i sposobu wytwarzania materiału stykowego: 1 - kompozyt spiekany w fazie stałej, 2 - spiekany z fazą ciekłą, 3 - otrzymany przez nasycanie [2]



Metoda nasycania jest najdroższą spośród wymienionych i dlatego do mniej ważnych zastosowań używa się często kompozytów otrzymanych przez spiekanie z fazą ciekłą. W ostatnich latach, dzięki zastosowaniu na nieco większą skalę nowych technologii w tej grupie metod (spiekanie pod ciśnieniem, prasowanie na gorąco, formowanie wybuchowe), własności materiałów są konkurencyjne w stosunku do kompozytów otrzymywanych metodą nasycania

^x Wszystkie fotografie zostały umieszczone na wklejce znajdującej się na końcu zeszytu

[3], jednak ze względu na ekonomiczny aspekt zagadnienia mają one niewielkie znaczenie przemysłowe.

W technologiach nasycania i spiekania z fazą ciekłą główną rolę odgrywają zjawiska powierzchniowe, związane z istnieniem cieczy i fazy stałej w układzie. Wywierają one decydujący wpływ na proces technologiczny i własności gotowych kompozytów. Także podczas pracy styku, kiedy pod działaniem łuku elektrycznego o temperaturze kilku tysięcy K składnik łatwotopliwy jest w fazie ciekłej, zjawiska te odgrywają ważną rolę. Na przykład w pracy [4] wykazano, iż materiał kompozytowy W-Cu, w którym Cu występuje wewnątrz kapilar o niewielkich średnicach, ma lepszą odporność na erozję od materiału o mniejszej dyspersji faz. Przyczyną poprawy własności jest obniżenie prężności par Cu na skutek zjawisk kapilarnych, powodujące mniejszy zgar materiału.

W ostatnich latach podjęto produkcję wyłączników i styczników próżniowych. Są one bardzo atrakcyjne ze względu na niezawodność pracy i niewielkie wymiary. Są stosowane zwłaszcza w warunkach zagrożenia wybuchowego lub pożarowego, np. w górnictwie, przemyśle chemicznym, na statkach. Zapotrzebowanie na łącniki próżniowe jest duże i ma tendencję zwyżkową, szczególnie w krajach o rozwiniętym przemyśle wydobywczym [5]. Materiały stykowe do pracy w środowisku próżni stanowią niemal odrębną klasę materiałów ze względu na stawiane im dodatkowe wysokie wymagania. Jednym z nich jest minimalna wartość tzw. prądu ucięcia.

W próżni, w której nie ma możliwości jonizacji cząsteczek atmosfery, łuk elektryczny płonie w parach metali. Pojawienie się łuku jest w pierwszej fazie rozchodzenia się styków zjawiskiem korzystnym, gdyż umożliwia łagodne sprowadzenie prądu do zera. Mała liczba nośników podtrzymujących łuk występuje w przypadku uprzednio omawianych kompozytów (typu W-Cu). W przypadku zastosowania takiego materiału stykowego w łącniku próżniowym następuje w momencie wyłączenia gwałtowne zerwanie (ucięcie) prądu, co jest przyczyną powstania przepięcia w obwodzie, czyli znacznego, często kilkunasto- i więcej krotnego skoku napięcia ponad wartość znamionową, zupełnie dyskwalifikującego materiał stykowy [6].

Ustalono doświadczalnie, iż wprowadzenie dodatków takich metali, jak Cd, Bi, Pb, a zwłaszcza Sb do fazy łatwotopliwej kompozytu wpływa korzystnie na czas palenia się łuku i zmniejsza wartość prądu ucięcia. Mechanizm działania tych dodatków nie został dokładnie zbadany. Przypuszcza się, iż powodują one wolniejsze chłodzenie stopy łuku, a wysoka prężność par sprzyja znacznemu wzrostowi liczby nośników ładunku w kanale łukowym [7]. Nie mogą one również pozostawać bez wpływu na proces wytwarzania kompozytu.

Ponieważ w procesach technologicznych związanych z równoczesnym występowaniem faz stałej i ciekłej podstawową rolę odgrywają zjawiska powierzchniowe, powstała koncepcja tematu badawczego mającego na celu wyjaśnienie

wpływu antymonu (pierwiastka najlepiej zmniejszającego prąd ucięcia materiału stykowego W-Cu) na procesy zachodzące na granicach faz podczas kontaktu ciekłego stopu CuSb z wolframem.

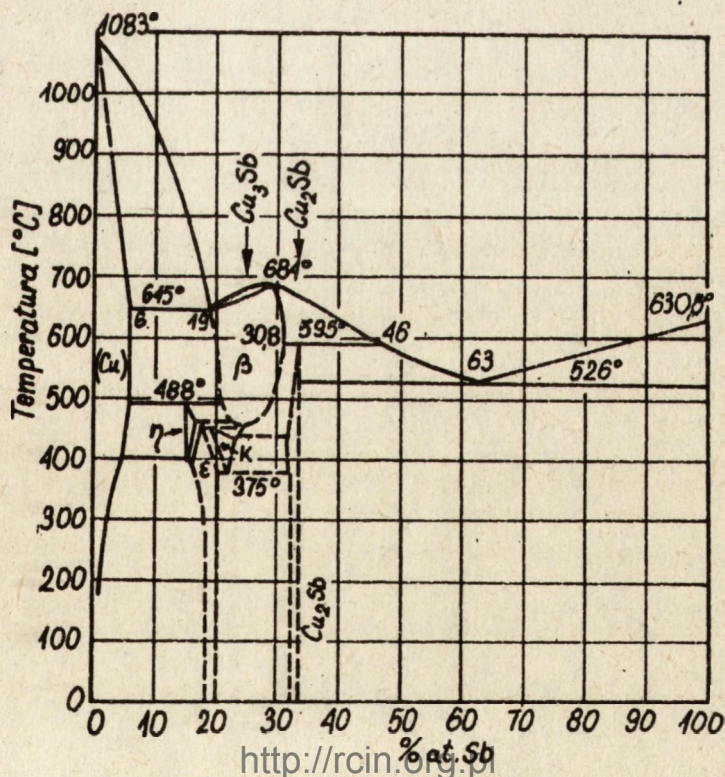
Badania tego rodzaju nie były dotąd publikowane w dostępnej literaturze, niewiele jest również innych pośrednich danych na ten temat (np. nieznan jest układ równowagi fazowej Sb-W). Obok aspektu poznawczego realizacja pracy miała znaczenie praktyczne, gdyż wyniki zostały wykorzystane w technologii kompozytu W-CuSb opracowanej przy współudziale autora w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych i wdrożonej do produkcji. Kompozyt ten jest przeznaczony do pracy w stycznikach próżniowych SV-5 i SV-7.

1. UKŁAD WOLFRAM - CIEKŁY STOP CuSb. STAN ZAGADNIENIA WEDŁUG LITERATURY

W dostępnej literaturze nie ma praktycznie żadnych danych na temat zjawisk powierzchniowych zachodzących w układzie W-CuSb. Są jednak pewne informacje dotyczące w sposób pośredni tego zagadnienia. Przedstawiono je w niniejszym rozdziale.

1.1. Układy fazowe składników kompozytu

Układ równowagi fazowej Cu-Sb przedstawiono na rysunku 3. Charaktery-



Rys. 3. Wykres równowagi fazowej w układzie Cu-Sb [8]

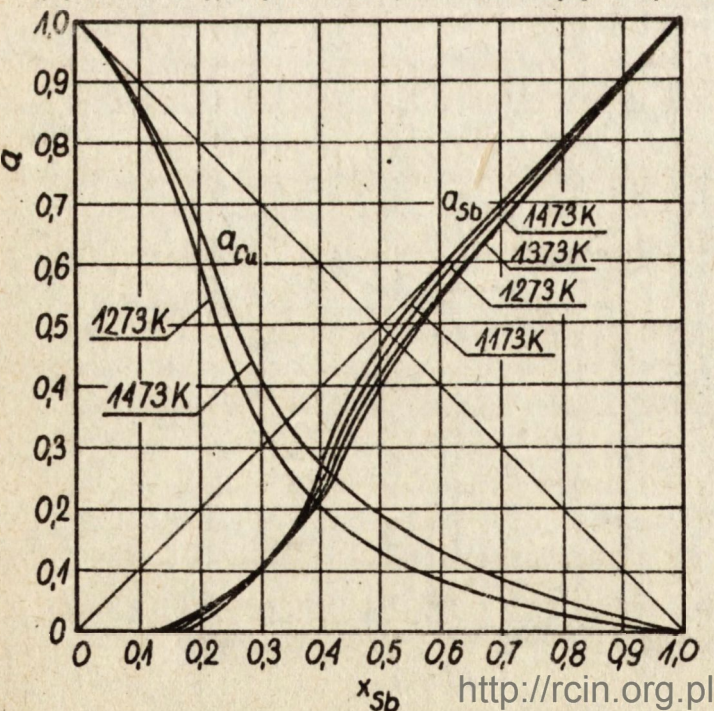
zuje się on istnieniem dwóch faz międzymetalicznych Cu_3Sb i Cu_2Sb , dwóch punktów eutektycznych oraz roztworu granicznego Sb w Cu. W stanie ciekłym metale tworzą roztwór w całym zakresie stężeń [8].

Cu i W wykazują natomiast zupełny brak rozpuszczalności zarówno w stanie stałym, jak i ciekłym [8].

Układ Sb-W nie został dotąd zbadany, ale są pewne fragmentaryczne informacje na ten temat. Autorzy pracy [9] przy opracowywaniu nowych materiałów na fotokatody zaobserwowali pewną zmianę struktury wolframu w pobliżu złącza z Sb i podali na ten temat drobną wzmiankę nie popartą żadnym materiałem dowodowym. Woł [10] wykorzystując pracę z 1946 r. stwierdził istnienie związku międzymetalicznego WSb (60, 17% wag. W). Jednak pewne wątpliwości musi budzić nie zacytowanie tej pracy w najpoważniejszej z tej dziedziny monografii Hansena i Anderki [8] oraz suplementie Elliotta [11]. Z kolei w następnym, suplementie Shunk stwierdził lakonicznie, iż Sb i W "słabo ze sobą oddziałują" [12].

1.2. Własności termodynamiczne ciekłego stopu CuSb

Nowakowski [13] zaliczył ciekły stop CuSb do roztworów semiregularnych i podał równania współczynników aktywności składników w formie tzw. równań Krupkowskiego dla zakresu temperatur do 1350 K i stężeń Cu od 0,6 do 1,0. Równania te zostały wyprowadzone na podstawie analizy danych literaturowych. W późniejszej pracy Azakami i Yazawa [14] przytoczyli przebieg aktywności Cu i Sb dla całego zakresu stężeń i temperatur do 1473 K (rys. 4) i przeprowadzili również krytyczną analizę wcześniejszych prac.



Rys. 4. Przebiegi aktywności miedzi a_{Cu} i antymonu a_{Sb} w ciekłym roztworze Cu-Sb w funkcji składu i temperatury [14]

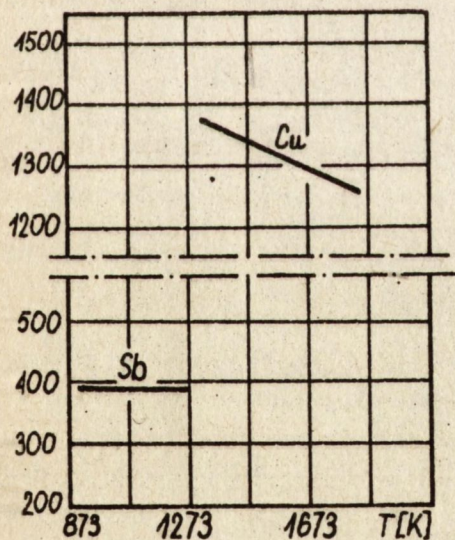
Wyniki autorów w dużej mierze korelują z danymi podanymi przez Nowakowskiego.

Przebieg wykresów aktywności wskazuje na ujemne odchylenie roztworu od prawa Raoult'a, a zatem na silniejsze oddziaływania typu Cu-Sb od oddziaływań Cu-Cu i Sb-Sb. W pracy [14] podano również wykresy ciepła mieszania roztworu, sugerujące istnienie pewnego uporządkowania w roztworze w zakresie $x_{Sb} = 0,2$ do $0,4$. Istnienie uporządkowanych kompleksów Cu-Sb stwierdzono również metodami dyfrakcji rentgenowskiej i neutronowej [15] oraz kalorymetrycznymi [16].

Inną ważną własnością z punktu widzenia interesującego nas tematu jest lepkość roztworu CuSb, która obniża się ze wzrostem zawartości Sb [17]. Na izotermach lepkości występują ekstrema świadczące o silnych oddziaływa- niach międzycząsteczkowych.

1.3. Zjawiska powierzchniowe w układzie W - CuSb

W dostępnej literaturze nie znaleziono żadnych danych dotyczących napięcia powierzchniowego ciekłego stopu CuSb. Znane są jedynie rezultaty pomiarów napięcia powierzchniowego obu czystych składników roztworu przy czym - z uwagi na różnicę temperatur topnienia i niską temperaturę wrzenia antymonu - w różnym zakresie temperatur [18]. Dane te są jednak ilustracją różnicy własności powierzchniowych obu metali (rys. 5).

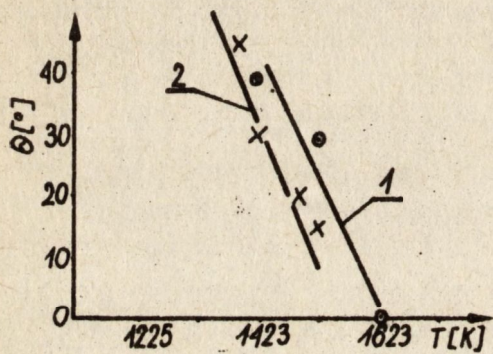


Rys. 5. Zależność napięcia powierzchniowego miedzi i antymonu od temperatury [18]

Stały wolfram ma bardzo wysoką energię powierzchniową: $2,80 \text{ J/m}^2$ dla 1973 K wg. [19]; $2,83 \text{ J/m}^2$ dla 1773 K wg. [20]. Z tego względu energetycznie korzystna jest na jego powierzchni adsorpcja par innych metali. Hodkin i współautorzy podali wartość energii powierzchniowej wolframu

w obecności par Cu jako równą $2,23 \text{ J/m}^2$ w temperaturze 1773 K [20]. Anizotropia energii powierzchniowej tego metalu jest natomiast niewielka [21].

Nie znaleziono żadnych danych na temat zwilżalności wolframu stopem CuSb. Jedynie zwilżalność jednym ze składników tego stopu - miedzią - była przedmiotem badań. Wyniki pomiarów równowagowego kąta zwilżania w układzie W-Cu przedstawiono na rysunku 6. Najdziej i współautorzy [22] uzyskali rezultaty w atmosferze wodorowej, w warunkach gwarantujących prawidłowość pomiaru. Korelują one częściowo z rezultatami Nicholasa i Poole'a [23], uzyskanymi dla beztlenowej, spektralnie czystej miedzi w wysokiej próżni.



Rys. 6. Równowagowy kąt zwilżania Θ wolframu miedzią w funkcji temperatury: 1 - atm. wodoru wg. [22], 2 - wysoka próżnia wg. [23]

Nie natrafiono natomiast na wiarygodne rezultaty badań zwilżania wolframu antymonem, być może ze względu na znikome znaczenie praktyczne układu. Równowagowy kąt zwilżania w tym układzie, podany w pracy [9] (57° w zakresie $1123 + 1143 \text{ K}$, atm. wodorowa), należy traktować jako orientacyjny, gdyż pomiar był dokonywany już po zakrzepnięciu kropli.

W dostępnej literaturze nie ma również żadnych danych o technologii kompozytu W-CuSb.

1.4. Sformułowanie tezy

Układ „wolfram - ciekła miedź” został dokładnie zbadany pod względem zachodzących zjawisk powierzchniowych. Stwierdzono dobrą zwilżalność i praktycznie brak oddziaływań związanych z przepływem masy przez granicę międzyfazową. Jest to więc układ równowagowy. Wprowadzenie do fazy ciekłej układu drugiego składnika - antymonu - było związane z szeregiem niejasności, nie ma bowiem na ten temat żadnych danych literaturowych. Nie wiadomo, jak zmieniają się własności powierzchniowe fazy ciekłej i jaka będzie zwilżalność wolframu roztworem Cu-Sb. Wobec nieznaności układu fazowego Sb-W nie można przewidzieć czy układ W-CuSb, podobnie jak W-Cu, będzie również układem równowagowym. Analiza przytoczonych wcześniej

informacji literaturowych pozwala jednak na przeprowadzenie poniższego rozumowania.

Stop Cu-Sb w stanie ciekłym tworzy roztwór w całym zakresie stężeń, zaliczany do roztworów semiregularnych o częściowym uporządkowaniu. Duża różnica energii powierzchniowych ciekłej miedzi i antymonu pozwala na przewidywanie aktywności powierzchniowej Sb na ciekłej Cu (adsorpcja składnika o niższej energii powierzchniowej prowadzi do obniżenia energii swobodnej układu). Przyjęcie tego założenia oraz możliwość istnienia słabego oddziaływania Sb-W sugerują wpływ na zwilżalność, adhezję międzyfazową i mechanizm oddziaływania międzyfazowego. Obniżenie lepkości roztworu Cu-Sb z dodatkiem Sb może mieć znaczenie podczas procesów dynamicznych związanych z ruchem fazy ciekłej.

W konsekwencji została wysunięta następująca teza: Sb jest powierzchniowo aktywny w układzie „wolfram - ciekły stop CuSb”, co przejawia się poprzez obniżenie energii powierzchniowej fazy ciekłej, wpływ na zwilżalność wolframu fazą ciekłą i zmianę mechanizmu oddziaływania międzyfazowego. Powierzchniowa aktywność Sb w układzie powinna również wywrzeć wpływ na proces wytwarzania kompozytu W-CuSb metodami metalurgii proszków związanymi z istnieniem w układzie fazy ciekłej.

2. BADANIA WŁASNE

2.1. Program badań

Cykl badań własnych składał się z dwóch zasadniczych części: modelowej i technologicznej. Celem badań modelowych było wyjaśnienie mechanizmów oddziaływania powierzchniowego w prostych układach w ściśle określonych i kontrolowanych warunkach. Etap drugi - badania technologiczne - miały za zadanie określenie podstawowych zależności technologicznych podczas wytwarzania materiału kompozytowego w obecności fazy ciekłej i ich interpretację w świetle rezultatów badań modelowych. Celem tym podporządkowano zarówno zestawienie programu badań, jak i dobór poszczególnych metod badawczych.

We wszystkich badaniach stężenie Sb w ciekłym stopie zmieniało się w przedziale od 0 do 35% atomowych. Zakres ten jest w pełni wystarczający z punktu widzenia zastosowania kompozytu W-CuSb, gdyż duże stężenia Sb w fazie niskotopliwej powodują znaczne pogorszenie własności stykowych materiału. Wszystkie badania były prowadzone w jednakowych warunkach: w przepływie czystego i suchego wodoru i w temperaturze 1373 K (dla niektórych badań rozszerzono zakres temperatury do 1573 K).

W części pierwszej przeprowadzono badania w układzie modelowym, zawierającym jedną płaską granicę międzyfazową W-CuSb. Badania modelowe

obejmowały:

- badanie energii powierzchniowej ciekłego stopu CuSb,
- badanie zwilżalności wolframu tym stopem w warunkach ustalonej równowagi międzyfazowej,
- badanie kinetyki zwilżania i rozptywania się CuSb na wolframie,
- badania wyjaśniające mechanizm oddziaływania międzyfazowego w układzie W-CuSb metodami izotopowymi i metodą mikroanalizy rentgenowskiej.

Część technologiczna obejmowała badania fenomenologiczne w rzeczywistych makroukładach z wieloma granicami międzyfazowymi o skomplikowanych kształtach. Na badania te składały się:

- badania kinetyki spiekania z fazą ciekłą kompozytu W-CuSb,
- badania kinetyki nasycania porowatych szkieletów wolframowych ciekłym stopem CuSb.

Realizacja tak sformułowanego programu badań umożliwiła wszechstronną analizę i charakterystykę zjawisk powierzchniowych w procesie wytwarzania kompozytu, a tym samym wyjaśnienie roli Sb i dyskusję nad tezą o jego powierzchniowej aktywności. W szczególności na podstawie badań modelowych można było określić wpływ Sb na energię powierzchniową fazy ciekłej, zwilżalność wolframu fazą ciekłą i mechanizm oddziaływania faza ciekła - faza stała. Badania technologiczne pozwoliły na interpretację zjawisk w złożonym układzie rzeczywistym na podstawie prawidłowości wykrytych w trakcie badań modelowych.

Wyboru poszczególnych metod badawczych dokonano opierając się na trzech głównych przesłankach:

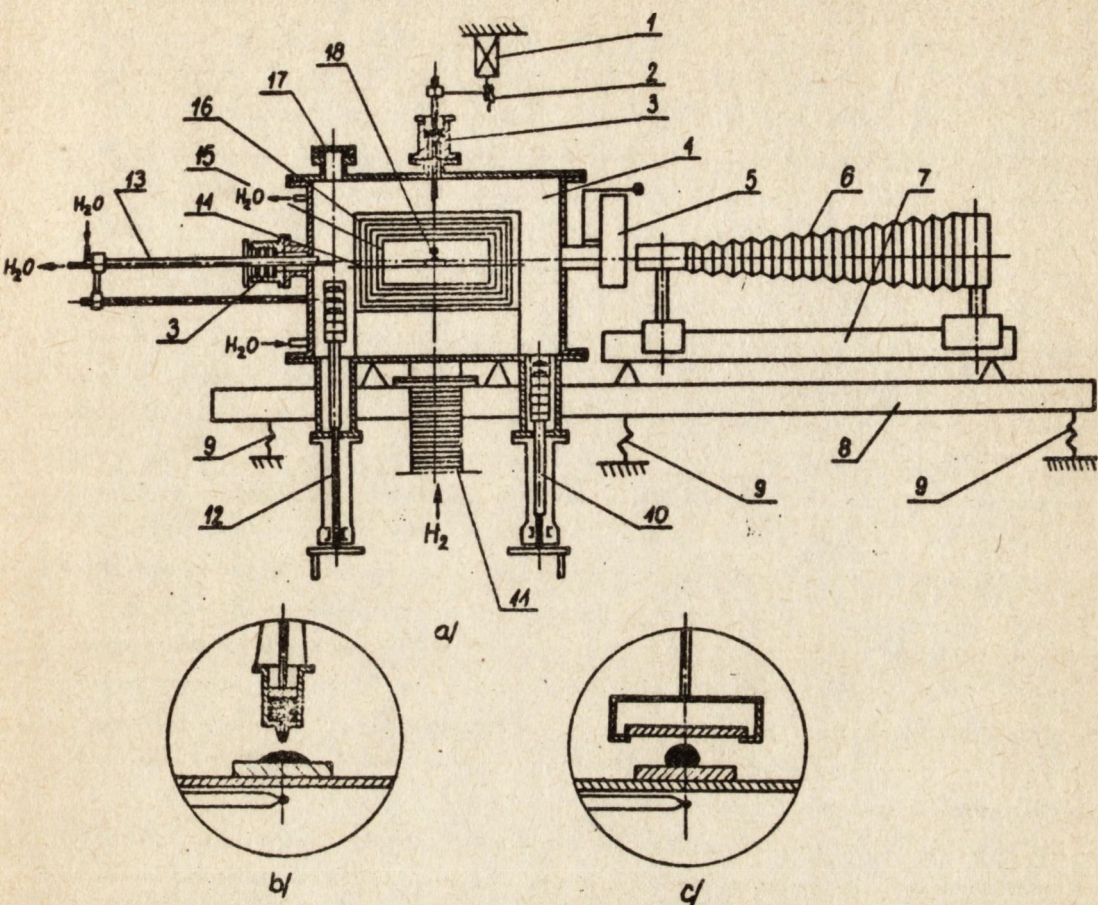
- stopniu realizacji celu podstawowego,
- przydatności dla układu metali o określonych własnościach fizykochemicznych,
- własnych możliwościach aparaturowych.

W ramach wybranych metod planowano przeprowadzenie doświadczeń w ten sposób, aby zwracać uwagę szczególnie na te etapy badanych procesów fizykochemicznych, które w głównej mierze zależą od oddziaływań powierzchniowych, np. początkowe stadia zwilżania i nasycania, kiedy transport cieczy do frontu zwilżania i związane z nim zaburzenia odgrywają rolę drugorzędą.

2.2. Budowa urządzenia do badania zjawisk powierzchniowych

W celu przeprowadzenia badań zwilżalnościowych: równowagowych i kinetycznych, badań napięcia powierzchniowego i kinetyki nasycania zostało skonstruowane i zbudowane specjalne urządzenie, którego konstrukcja została podporządkowana specyfice zjawisk powierzchniowych na granicach faz w metalach.

Schemat urządzenia przedstawiono na rysunku 7. Głównymi częściami są: chłodzona wodą komora pieca oraz układ optyczny, osadzone na wspólnej,



Rys. 7. Urządzenie do badań zjawisk powierzchniowych: a - schemat ogólny, b i c - warianty badań procesu zwilżania

- | | |
|-------------------------------------------|--------------------------|
| 1 - silniczek dozownika, | 10 - odbiornik próbek, |
| 2 - przekładnia, | 11 - przewód mieszkowy, |
| 3 - przepust próżniowy, | 12 - podajnik próbek, |
| 4 - komora, | 13 - popychacz, |
| 5 - wziernik "rewolwerowy", | 14 - stolik pomiarowy, |
| 6 - aparat fotograficzny
(lub kamera), | 15 - grzałka, |
| 7 - ława optyczna, | 16 - pakiet ekranów, |
| 8 - podstawa, | 17 - wziernik dodatkowy, |
| 9 - amortyzatory, | 18 - dozownik kropli |

sztynnej podstawie. Wewnątrz komory jest usytuowana grzałka molibdenowa osłonięta pakietem ekranów. Wewnątrz grzałki jest umieszczony stolik pomiarowy, przy czym jego płaszczyzna jest pozioma i równoległa do osi grzałki. W pokrywie dolnej komory pieca, po obu stronach stolika pomiarowego jest zamontowany podajnik i odbiornik próbek. Mają one identyczną konstrukcję złożoną z kilku półek zamocowanych na gwintowanych tulejach, mogących poruszać się w górę i w dół prostopadle do osi grzałki na osadzonych w przepustach próżniowych śrubach obracanych z zewnątrz odpowiednimi pokrętkami. W ścianie korpusu komory jest zamocowany popychacz próbek chłodzony wodą, poruszający się nad stolikiem pomiarowym w osi grzałki. Pręt popychacza może być wyposażony w różne końcówki manipulujące. Po przeciwnej stronie, również w osi grzałki, umieszczono wziernik typu „rewolwerowego” pozwalający na zmianę szkieł w trakcie procesu i umożliwiający jednocześnie ich oczyszczanie z parowanego metalu. W pokrywie górnej komory zainstalowano dozownik kropeł ciekłego stopu CuSb, sterowany silniczkiem ze specjalną przekładnią zamieniającą ruch obrotowy na wolny posuwisty. Konstrukcja dozownika ciekłego stopu zapewnia możliwość wprowadzania i wyjmowania go ze strefy grzewczej pieca oraz wolne wyciskanie kropeł z wysokości kilku mm, co zapobiega ich rozprysnięciu. Główną częścią dozownika jest grafitowy tygielek z otworkiem w dnie i umieszczonym wewnątrz grafitowym tłoczkiem. Możliwe jest również stosowanie innego wariantu, w którym w miejsce dozownika ciekłego stopu montuje się przystawkę umożliwiającą wolne dotknięcie z góry podkładką kropli ciekłego stopu, spoczywającej na niezwilżalnym podłożu na stoliku pomiarowym.

Zarówno w korpusie, jak i pokrywach komory znajduje się kilka przepustów umożliwiających instalację różnych przystawek, np. dodatkowego wziernika ułatwiającego wprowadzanie próbek z podajnika na stolik pomiarowy. Naprzeciw wziernika „rewolwerowego” jest zainstalowany na ławie optycznej aparat fotograficzny lub wymiennie kamera do szybkich zdjęć SKS-1M z płynną regulacją szybkości w zakresie do 4 tys. klatek/s. Układ „stolik pomiarowy-próbka-wziernik-aparat fotograficzny (kamera)” jest usytuowany na wspólnej osi optycznej.

Urządzenie może pracować w próżni lub atmosferach ochronnych: redukcyjnych lub obojętnych. Temperatura pracy urządzenia może osiągnąć do 2200 K zależnie od potrzeb. Pomiar temperatury jest dokonywany za pomocą termoelementu W-WRe26 oraz cyfrowego miliwoltomierza klasy 0,05. Błąd pomiaru temperatury oszacowano na ± 15 K.

Z urządzeniem współpracuje układ oczyszczania wodoru. Cząstkowe ciśnienie pary wodnej na wyjściu układu jest mniejsze od 0,26 Pa, natomiast tlenu około 0,1 Pa.

Zasadą określania stopnia zwilżalności w układzie, a także napięcia po-

wierzchniowego cieczy i szybkości nasycania jest pomiar odpowiednich parametrów kropli stopów CuSb na zdjęciach fotograficznych lub - w badaniach kinetycznych - na taśmie filmowej. Szczegółowe omówienie metodyki badań przedstawiono w kolejnych podrozdziałach. W tym miejscu należy jednak zaznaczyć, iż istotną zaletą urządzenia jest oddzielne nagrzewanie faz stałej i ciekłej i zetknięcie ich dopiero w określonym momencie w temperaturze doświadczenia. Umożliwia to przeprowadzenie przed aktem zwilżania procesu oczyszczenia powierzchni ciała stałego ze znajdujących się tam zawsze warstewek tlenkowych przez wytrzymywanie materiału w atmosferze wodorowej lub próżni w odpowiednio wysokich temperaturach mogących nawet przewyższać temperaturę doświadczenia. Podczas nagrzewania urządzenia próbki znajdują się poza strefą gorącą, co zapobiega reakcjom z tlenem i innymi zanieczyszczeniami desorbującymi ze ścianek aparatury.

Oprócz przytoczonych korzyści oddzielne nagrzewanie faz uniemożliwia ich wzajemne oddziaływanie przed osiągnięciem pożądaney temperatury, co ma miejsce np. w popularnym sposobie wprowadzania do pieca podkładki z umieszczonym na niej kawałkiem metalu, który po osiągnięciu temperatury topnienia zwilża ją. Podczas wspólnego nagrzewania mogą zachodzić procesy związane z różnymi rodzajami dyfuzji rzutującymi na końcowy rezultat. Zupełnie fałszywy wynik jest otrzymywany zwłaszcza wówczas, gdy topnienie materiału zwilżającego występuje przed zredukowaniem tlenków z powierzchni fazy stałej z powodu zbyt niskiej temperatury lub krótkiego czasu. Oddzielne nagrzewanie jest oczywiście również warunkiem koniecznym badania kinetyki zwilżania i nasycania porowatych szkieletów.

Opisane urządzenie jest wyposażone w układ wymiany próbek w trakcie procesu. Układ ten jest złożony z podajnika próbek, popychacza i odbiornika. Podajnik próbek jest podnoszony odpowiednią półeczką do poziomu stolika pomiarowego, a podkładka za pomocą popychacza jest przesuwana na środek stolika. Po akcie zwilżania próbka jest przesuwana na wolną półeczkę odbiornika i po zakończeniu badań może być poddana dodatkowym badaniom, np. strukturalnym.

Możliwe są dwa warianty przeprowadzania procesu zwilżania, schematycznie przedstawione na rysunku 7 b i c. W pierwszym z nich podkładka jest zwilżana ciekłą kroplą wyciskaną z dozownika, natomiast w drugim dotyka ona z góry leżącą, ciekłą kroplę. Wariant pierwszy zastosowano do badań zwilżania w stanie równowagi, drugi - do badań kinetycznych. Zaletą pierwszego wariantu jest możliwość przeprowadzenia w jednym cyklu kilku pomiarów, natomiast drugiego - precyzyjne określenie momentu zetknięcia się faz. Określenie tego momentu ma znaczenie przy filmowaniu z dużą szybkością, gdyż transport całej taśmy przez kamerę trwa tylko kilka sekund lub nawet mniej - i można nie uchwycić procesu zwilżania. Z metodycznego punktu widzenia

oba warianty są jednakowo poprawne.

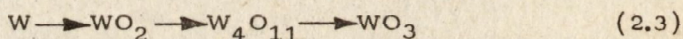
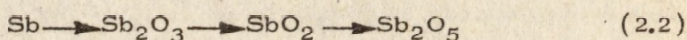
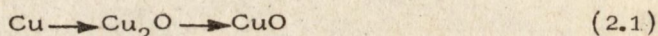
Na opisane urządzenie uzyskano świadectwo autorskie Urzędu Patentowego

2.3. Dobór atmosfery ochronnej

Atmosfera ochronna odgrywa ważną rolę w technologiach kompozytów z udziałem fazy ciekłej, gdyż procesy powierzchniowe są silnie zakłócone nawet przez minimalne warstewki tlenkowe na granicach faz. W celu określenia rodzaju i czystości atmosfery ochronnej przeprowadzono analizę termodynamiczną utleniania i redukcji tlenków poszczególnych składników kompozytu.

Wszystkie rozważania były prowadzone przy założeniu, iż aktywności substancji skondensowanych są równe 1 (metale i ich tlenki nie tworzą roztworów), a faza gazowa jest roztworem doskonałym.

Cu, Sb i W tworzą po kilka tlenków. Schemat ich powstawania jest następujący [24 + 26]:



Poddano analizie wszystkie przedstawione powyżej etapy utleniania.

W przypadku wolframu mechanizm utleniania jest bardziej złożony, gdyż metal ten tworzy jeszcze całe szeregi tlenków typu $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$ i $\text{W}_n\text{O}_{3n-2}$ [25]. Na rysunku 8 przedstawiono wykorzystując dane termodynamiczne wykresy zależności zmiany entalpii swobodnych ΔG_T° od temperatury dla wszystkich reakcji odpowiadających kolejnym stadiom utleniania. Ponadto na rysunku tym podano również wykres ΔG_T° dla reakcji rozkładu tlenku wodoru.

Współczynniki równań dobrano w ten sposób, aby można było bezpośrednio porównywać ΔG_T° dla poszczególnych reakcji (na 0,5 mola tlenu) i wnioskować stąd o powinowactwie danego pierwiastka do tlenu.

Obliczeń dokonano według poniższego schematu:

$$\Delta G_T^\circ = -\Delta\psi_T^\circ + \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.4)$$

gdzie:

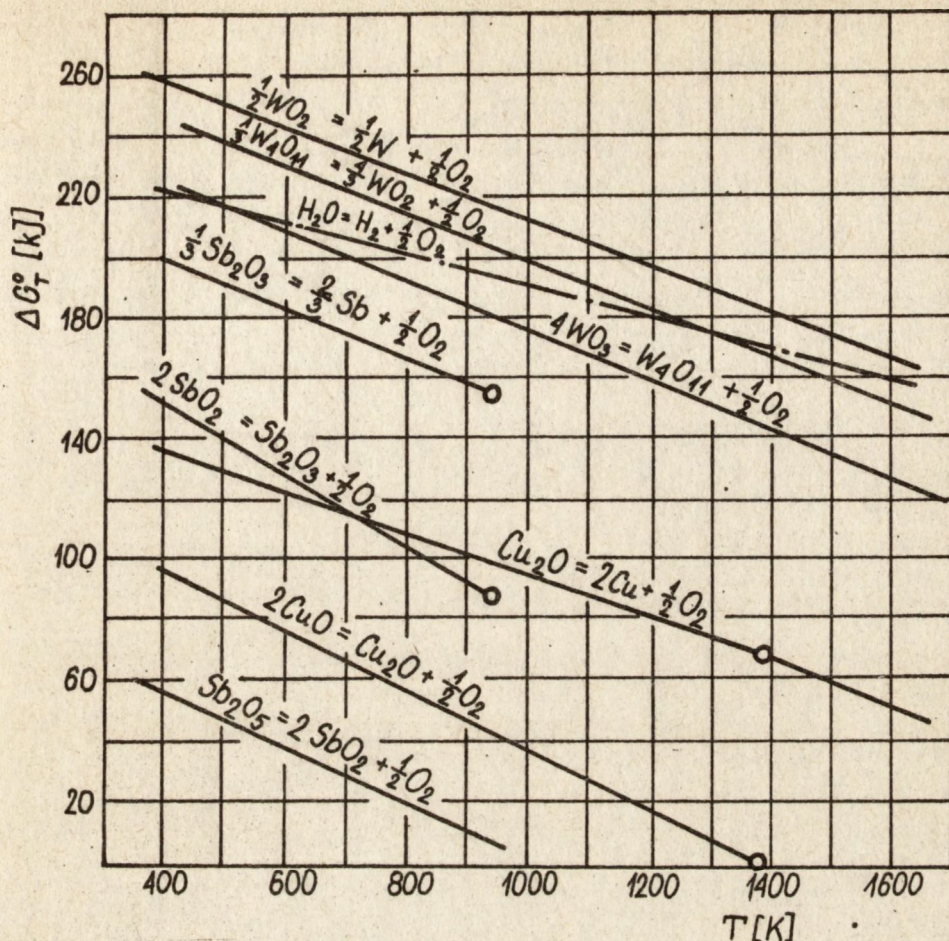
ΔH° , ΔS° - różnice entalpii i entropii produktów i substratów reakcji w warunkach standardowych,

$\Delta\psi_T^\circ$ - poprawka na zmianę H° i S° od 298 K do T:

$$\Delta\psi_T^\circ = \int_{T_0}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} d\ln T, \quad (2.5)$$

ΔC_p - różnica molowego ciepła właściwego produktów i substratów.

Analiza rysunku 8 wykazuje, iż w zakresie temperatur do 1700 K większość tlenków Cu, Sb i W jest termodynamicznie trwała, co potwierdza słuszność wstępnego założenia o konieczności zastosowania atmosfery redukcyjnej lub próżni. Największe powinowactwo do tlenu ma wolfram i jego tlenki



Rys. 8. Zmiana entalpii swobodnych ΔG_T^0 reakcji rozkładu tlenków Cu, Sb i W w funkcji temperatury, obliczona wg. (2.4). Symbolem O oznaczono punkt przemiany fazowej jednego ze składników lub substratów reakcji

będą redukować się najtrudniej. Mniejszą trwałością charakteryzują się tlenki antymonu, natomiast miedź jest najszlachetniejsza z całej trójki. Wyższe tlenki poszczególnych metali są mniej trwałe od niższych.

2.3.1. M o ż l i w o ś ć z a s t o s o w a n i a p r ó ż n i

Jedną z możliwości zabezpieczenia powierzchni metali przed utlenianiem w wysokich temperaturach jest zastosowanie próżni. W próżni istnieje także możliwość rozkładu termicznego lub odparowania tlenków istniejących już w momencie rozpoczęcia procesu. Wstępna analiza własności fizykochemicznych poszczególnych składników badanego układu narzuca konieczność prze-

przewodzenia w pierwszym etapie dyskusji o celowości prowadzenia badań w próżni ze względu na wysoką prężność par i niską temperaturę wrzenia antymonu. Metal ten jest składnikiem fazy ciekłej.

Obliczono prężności par nasyconych nad roztworem Cu-Sb w całym zakresie stężeń dla zakresu temperatur 1300-1600 K. Do obliczeń wykorzystano dane literaturowe dotyczące prężności par nasyconych p_i^o czystych składników roztworu [14, 27], a także dane na temat aktywności Sb i Cu w roztworze (patrz rozdział 1.2). Pary Sb, w odróżnieniu od par Cu, występują nie tylko w postaci atomowej, ale również cząsteczek dwu- i czteroatomowych. W związku z tym nad roztworem mogą przebiegać następujące reakcje w fazie gazowej:



których stałe równowagi wynoszą odpowiednio:

$$K_1 = \frac{p_{\text{Sb}_2}}{(p_{\text{Sb}})^2} \quad (2.9)$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{Sb}_4}}{(p_{\text{Sb}})^4} \quad (2.10)$$

$$K_3 = \frac{p_{\text{Sb}_4}}{(p_{\text{Sb}_2})^2} \quad (2.11)$$

Z (2.9) i (2.10) wynika, iż

$$p_{\text{Sb}} = \left(\frac{p_{\text{Sb}_2}}{K_1} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{p_{\text{Sb}_4}}{K_2} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.12)$$

Analogiczna zależność zachodzi również dla czystego antymonu:

$$p_{\text{Sb}}^o = \left(\frac{p_{\text{Sb}_2}^o}{K_1} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{p_{\text{Sb}_4}^o}{K_2} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.13)$$

Podstawiając (2.12) i (2.13) do definicyjnego równania aktywności otrzymuje się ostatecznie:

$$a_{\text{Sb}} = \frac{p_{\text{Sb}}}{p_{\text{Sb}}^o} = \frac{\left(\frac{p_{\text{Sb}_2}}{K_1} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{p_{\text{Sb}_2}^o}{K_1} \right)^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{p_{\text{Sb}_2}}{p_{\text{Sb}_2}^o} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

$$a_{\text{Sb}} = \frac{p_{\text{Sb}}}{p_{\text{Sb}}^{\circ}} = \frac{\left(\frac{p_{\text{Sb}_4}}{K_2}\right)^{\frac{1}{4}}}{\left(\frac{p_{\text{Sb}_4}^{\circ}}{K_2}\right)^{\frac{1}{4}}} = \left(\frac{p_{\text{Sb}_4}}{p_{\text{Sb}_4}^{\circ}}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.15)$$

Prężności cząstkowe par poszczególnych składników nad roztworem w danej temperaturze wynoszą:

$$p_{\text{Cu}} = a_{\text{Cu}} p_{\text{Cu}}^{\circ} \quad (2.16)$$

$$p_{\text{Sb}} = a_{\text{Sb}} p_{\text{Sb}}^{\circ} \quad (2.17)$$

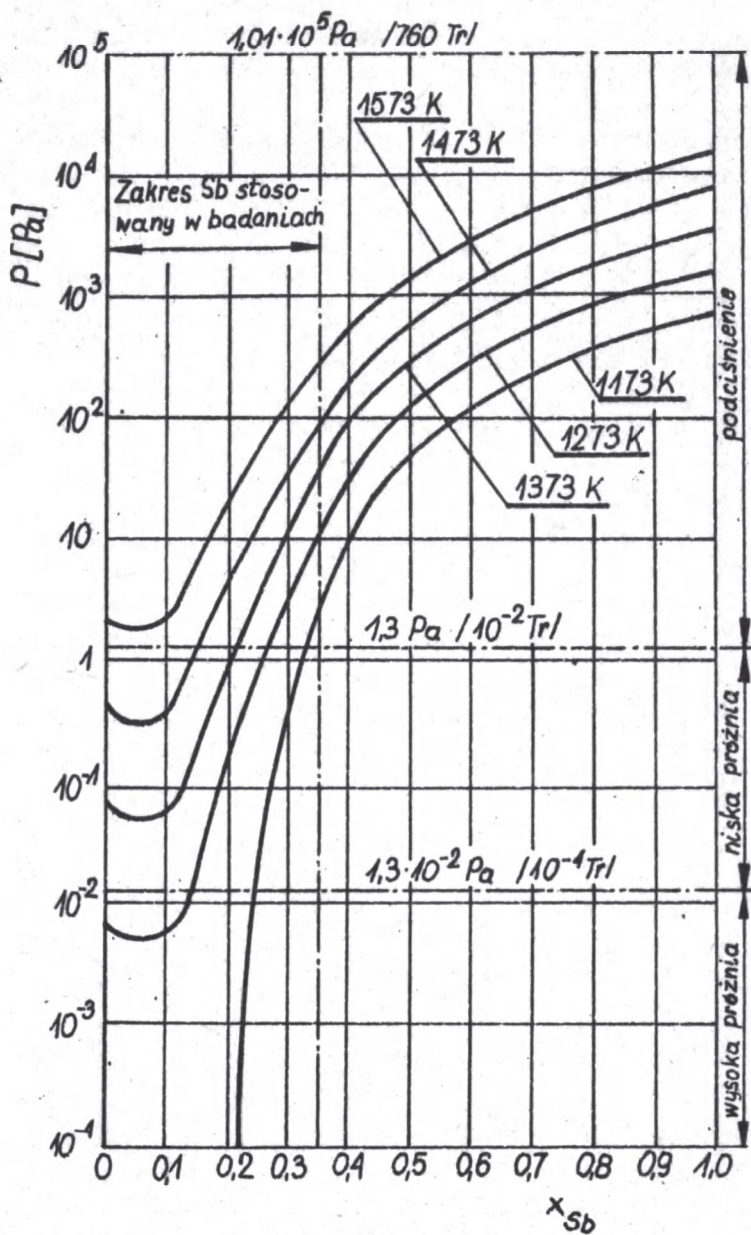
$$p_{\text{Sb}_2} = (a_{\text{Sb}})^2 p_{\text{Sb}_2}^{\circ} \quad (2.18)$$

$$p_{\text{Sb}_4} = (a_{\text{Sb}})^4 p_{\text{Sb}_4}^{\circ} \quad (2.19)$$

Stąd ciśnienie całkowite mieszaniny par nad roztworem jest równe:

$$P = p_{\text{Cu}}^{\circ} + a_{\text{Sb}} p_{\text{Sb}}^{\circ} + (a_{\text{Sb}})^2 p_{\text{Sb}_2}^{\circ} + (a_{\text{Sb}})^4 p_{\text{Sb}_4}^{\circ} \quad (2.20)$$

Na rysunku 9 przedstawiono wyniki obliczeń P według (2.20) dla zakresu temperatur 1173 + 1573 K. Z rysunku wynika, iż niewielki dodatek Sb do Cu (do ok. $x_{\text{Sb}} = 0,1$) powoduje nieznaczne obniżenie prężności par nad roztworem. Ten paradoksalny na pozór fakt (dodatek składnika bardziej lotnego do roztworu obniża całkowitą prężność par) można wyjaśnić znaczącym obniżeniem aktywności Cu w roztworze, wpływającym na prężność par, podczas gdy aktywność Sb w tym zakresie stężeń, a więc i cząstkowe prężności par Sb, Sb₂ i Sb₄ są praktycznie równe zero. Zwiększenie stężenia Sb w roztworze poza zakres $x_{\text{Sb}} = 0,1$ powoduje natomiast silny wzrost prężności par. Na rysunku 9 zaznaczono zakres stężeń antymonu stosowany w badaniach oraz wykreślono linie odpowiadające ciśnieniom wyznaczającym umowne zakresy podciśnienia, niskiej i wysokiej próżni. Podstawowym wnioskiem z analizy rysunku 9 jest stwierdzenie praktycznego braku możliwości zastosowania do badań układu W-CuSb wysokiej, a nawet niskiej próżni. W zakresie temperatur i stężeń stosowanym w pracy będzie występować bowiem intensywne parowanie lub wrzenie roztworu pod zmniejszonym ciśnieniem zewnętrznym. Proces ten powodowałby znaczne zakłócenia pomiarów poprzez ruchy powierzchni fazy ciekłej i zubażanie roztworu w składnik bardziej lotny. Stosowanie takich warunków w przemysłowym procesie wytwarzania kompozytów byłoby również niedopuszczalne.

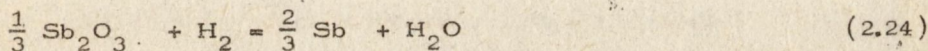
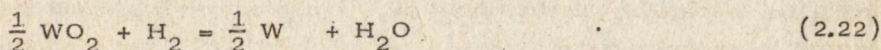
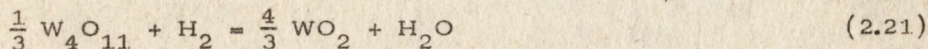


Rys. 9. Prężność par nasyconych nad roztworem CuSb w funkcji składu i temperatury, obliczona wg. (2.20).

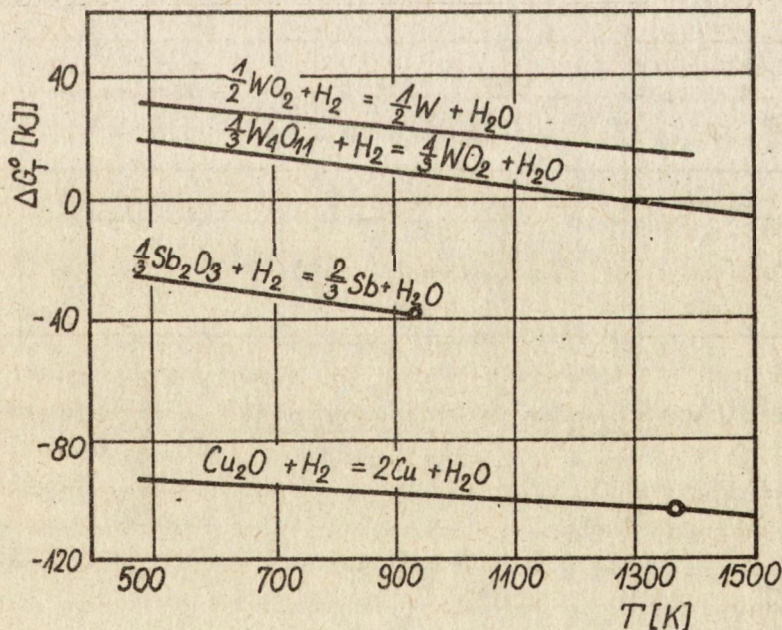
2.3.2. Możliwość zastosowania atmosfery wodorowej

Porównanie ΔG_T° reakcji rozkładu H_2O i pozostałych tlenków (rys. 8) wskazuje na możliwość redukcji wodorem wszystkich tlenków z wyjątkiem WO_2 w całym zakresie temperatur i W_4O_{11} w zakresie poniżej 1300 K. Nie wyklucza to jeszcze możliwości zastosowania atmosfery wodorowej, gdyż dla tych tlenków należy przeanalizować dodatkowo równowagowy skład gazów $H_2 + H_2O$ w reakcjach redukcji.

Obliczono zmianę G_T° dla reakcji redukcji tlenków W_4O_{11} i WO_2 oraz dla porównania najtrwalszych tlenków Cu i Sb:



Podobnie jak poprzednio współczynniki stechiometryczne reakcji dobrano w sposób umożliwiający bezpośrednie porównywanie wielkości ΔG_T° (na jeden mol H_2O). Obliczenia przeprowadzono sumując ΔG_T° reakcji prostych. Wyniki przedstawiono na rysunku 10. ΔG_T° reakcji (2.23) i (2.24)

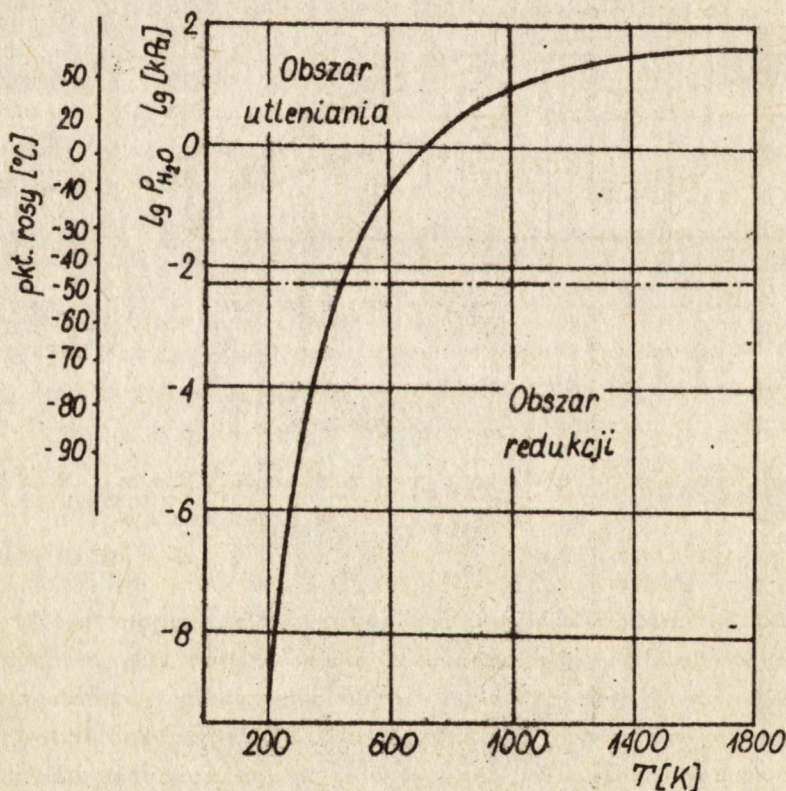


Rys. 10. Zmiana entalpii swobodnej ΔG_T° reakcji redukcji tlenków Cu, Sb i W wodorem w funkcji temperatury

w całym zakresie temperatur oraz reakcji (2.21) dla $T > 1300$ K jest ujemna, co wskazuje na samorzutność przebiegu procesu redukcji. Dla reakcji (2.22) obliczono równowagową cząstkową prężność pary wodnej p_{H_2O} korzystając z układu zależności (2.25):

$$\begin{cases} \Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \\ p_{H_2} + p_{H_2O} = 1 \end{cases} \quad (2.25)$$

Prężność tę w funkcji temperatury przedstawiono graficznie na rysunku 11. Krzywa równowagowa dzieli obszar temperatur i prężności H_2O na dwie części: obszar redukcji (poniżej krzywej) i utleniania. Na równoległej osi rzędnych podano często stosowany w praktyce i łatwo mierzalny parametr technologiczny - tzw. punkt rosy wodoru w stopniach Celsjusza. Rysunek 11 umożliwia właściwy dobór warunków prowadzenia badań i procesów technologicznych z udziałem wolframu.



Rys. 11. Równowagowa prężność par H_2O w reakcji redukcji WO_2 wodorem. Linia przerywaną zaznaczono całkowitą prężność H_2O w atmosferze wodorowej stosowanej we wszystkich badaniach

W dotychczasowych rozważaniach czynnikiem utleniającym była para wodna. Wodór zawiera jednak zazwyczaj jeszcze domieszkę tlenu. W temperaturach powyżej 1200 K wejdzie on całkowicie w reakcję z wodorem. Z jednej objętości tlenu powstaną wówczas dwie objętości pary wodnej, a więc dodatkowe, wynikające stąd ciśnienie cząstkowe H_2O będzie dwukrotnie większe od cząstkowego wyjściowego ciśnienia tlenu w wodorze.

Na podstawie przeprowadzonej analizy zdecydowano się na zastosowanie w badaniach modelowych i technologicznych atmosfery oczyszczonego wodoru. Wykorzystany w pracy układ oczyszczający pozwalał na uzyskanie w oczyszczonym gazie cząstkowego ciśnienia H_2O poniżej 0,26 Pa (punkt rosy poniżej $-70^{\circ}C$) i tlenu poniżej 0,1 Pa (ok. 1 ppm obj.). Sumaryczna prężność par czynnika utleniającego była równa 0,46 Pa H_2O , zgodnie z przyjętym założeniem, że cały tlen połączył się z wodorem. Wartość tę zaznaczono na rysunku 11 linią przerywaną. Leży ona w obszarze redukcji WO_2 dla temperatur od 500 K wzwyż. Dla zakresu temperatur stosowanego w doświadczeniach musi więc nastąpić całkowite odtlenienie powierzchni wolframu.

Wszystkie powyższe rozważania były dokonywane z punktu widzenia równowagi procesów utleniania-redukcji, a zatem określały kierunek i stan końcowy, do którego dążyć będzie układ. W praktyce decydująca jest jednak kinetyka procesu. W związku z tym, mimo że badania prowadzone były w obszarze redukcji daleko od warunków równowagi, postanowiono przeprowadzić przed zetknięciem się faz powierzchniową rafinację wolframu - wytrzymywanie w wysokiej temperaturze w atmosferze przepływającego wodoru. Powinno to gwarantować brak tlenków na powierzchniach fazowych w chwili ich kontaktu.

2.4. Badania modelowe

We wszystkich badaniach stosowano czystą atmosferę wodorową; przepływ gazu o maksymalnych cząstkowych prężnościach H_2O - 0,26 Pa i tlenu 0,1 Pa. Używano możliwie najczystszych dostępnych materiałów: Cu 5N i Sb 6N produkcji Zakładu Metali Czystych ITME oraz austriackiej blachy wolframowej 4N.

Stopy CuSb wykonywano poprzez stapianie składników w grafitowych tygielkach w laboratoryjnym próżniowym piecu indukcyjnym VSG-02 produkcji firmy Balzers. Każdy stop był poddany analizie chemicznej na zawartość Sb (błąd bezwzględny oznaczenia wynosił 0,1% cięż. Sb). Wlewki cięto na kawałki odpowiednich rozmiarów i myto w alkoholu etylowym.

Podłoże wolframowe do badań zwilżalnościowych, strukturalnych i izotopowych przygotowano poprzez obróbkę kawałków blachy na szlifierko-polerce metalograficznej do momentu uzyskania lustrzanego połysku powierzchni w celu wyeliminowania wpływu nierówności powierzchni na wyniki pomiarów. Średnia wysokość nierówności tak przygotowanych próbek, zmierzona pro-

filografem Talysurf 4, mieściła się poniżej granicy $0,1 \mu\text{m}$.

Urządzenie pomiarowe nagrzewano przed każdym cyklem badań do temperatury 1673 K i wytrzymywano 1 godz. w celu oczyszczenia powierzchni ekranów i innych detali z zaadsorbowanych cząsteczek tlenu. W tym czasie zarówno próbki wolframowe, jak i stopy CuSb znajdowały się w chłodnej strefie pieca. Następnie dokonywano powierzchniowej rafinacji wolframu, wytrzymując próbkę metalu w ciągu 30 min. w tej samej temperaturze (stopy CuSb znajdowały się nadal poza strefą gorącą). Po tych operacjach temperaturę obniżano i wykonywano odpowiedni pomiar. Desorpcja gazów była przeprowadzana jednorazowo dla serii pomiarów po każdym otwarciu urządzenia, natomiast rafinacja powierzchniowa dla każdej próbki wolframowej.

2.4.1. Badanie energii powierzchniowej ciekłych stopów CuSb

Pomiary energii powierzchniowej ciekłych stopów CuSb przeprowadzono tzw. metodą wielkiej kropli (patrz np. [28]). Tygielki pomiarowe wykonano ze spektralnie czystego grafitu, zwracając uwagę na wykończenie ostrych krawędzi formujących kroplę. Średnica tygielków wynosiła 19 mm , a głębokość 2 mm .

Masa stopu dobrana była każdorazowo w ten sposób, aby po stopieniu ciecz wystawała poza zarys tygielka pomiarowego (fotografia 12 a). Badania prowadzono w uprzednio opisanym urządzeniu, wprowadzając tygielkę pomiarową z naważką stopu na stolik pomiarowy na środek strefy grzewczej. Po ustabilizowaniu się temperatury próbkę wytrzymywano 30 min. , po czym sfotografowano aparatem Exacta RTL 1000 z obiektywem o ogniskowej 200 mm i układem pierścieni pośrednich na matoobrazkowej błonie fotograficznej o czułości 21 DIN . Na fotografii 12 a przedstawiono przykładowo kroplę jednego ze stopów w temperaturze 1373 K . Po sfotografowaniu kropli przesuwano tygielkę na odpowiednią półkę odbiornika, po czym wprowadzano kolejną próbkę na stolik pomiarowy. Po zakończeniu badań próbki ważono i obliczano bilans materiałowy, zakładając iż ubytek masy spowodowany był parowaniem Sb . Ubytki masy były tak niewielkie, że końcowy skład chemiczny stopów, obliczony przy ich uwzględnieniu, niewiele odbiegał od początkowego i mieścił się w granicach błędu analizy chemicznej.

Obraz na błonie był około 2 razy mniejszy od oryginału. Negatyw powiększono 20-krotnie na powiększalniku fotograficznym i mierzono zaznaczone na rysunku 12 b parametry kropli. Znajomość wielkości średnicy tygielka umożliwiła dokładne obliczenie powiększenia, przy czym uwzględniono rozszerzalność cieplną grafitu. Płaszczyzny równikowe kropli wyznaczano metodą środków cięciw [28]. Stosunek $\frac{d}{2h}$, dzięki dużej średnicy tygielków, był dla wszystkich pomiarów większy od $2,0$, co sprzyjało minimalizacji błędów pomiarowych [14].

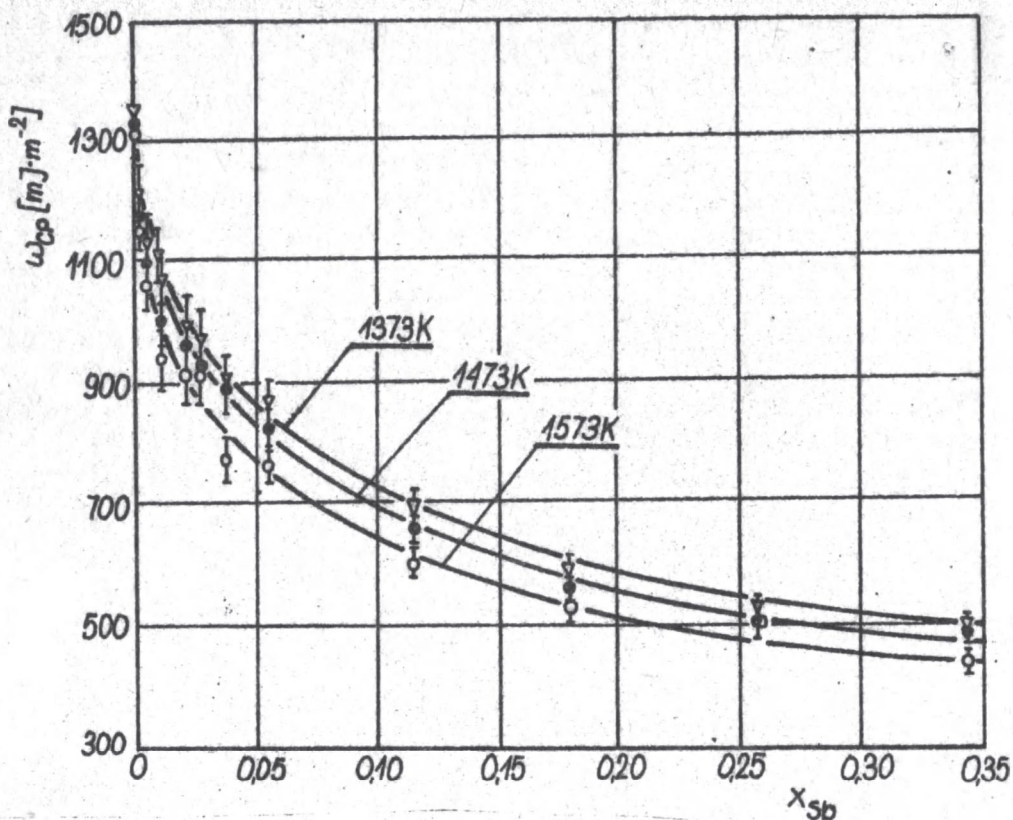
Obliczenia wykonano udoskonaloną metodą Portera według schematu podanego w [28]. Gęstość ciekłego stopu obliczono dzieląc masę kropli przez objętość, będącą sumą objętości tygielka i objętości kropli nad jego krawędzią. Tę ostatnią wielkość obliczono metodą opracowaną przez Chantadze [29], aproksymując objętość kropli objętością elipsoidy obrotowej.

Wyniki obliczeń energii powierzchniowych poszczególnych stopów na podstawie zmierzonych parametrów kropli i ich mas podano w tabeli 1 i na rysunku 13. Całkowity błąd wyznaczenia energii powierzchniowej, uwzględniający precyzję zastosowanych narzędzi pomiarowych i błąd wynikający z przyjętych metod obliczeniowych Portera i Chantadze, oszacowano na 3,6%.

Tabela 1. Wyniki badania energii powierzchniowej ciekłych stopów CuSb

Skład stopu % at.	Energia powierzchniowa w mJ/m^2		
	1373 K	1473 K	1573 K
Cu	1346	1328	1311
CuSb 0,3	1208	1175	1149
CuSb 0,5	1128	1094	1073
CuSb 1,1	1074	1003	935
CuSb 2,1	991	958	910
CuSb 2,7	966	929	910
CuSb 3,8	903	894	768
CuSb 5,5	866	820	760
CuSb 11,4	697	656	600
CuSb 18,3	589	560	527
CuSb 25,8	532	500	496
CuSb 34,3	496	489	442

Przebieg linii izoterm energii powierzchniowej ciekłych stopów CuSb wskazuje na znaczną powierzchniową aktywność Sb na Cu, co będzie przedmiotem dyskusji w dalszej części pracy. Nieznaczne, rzędu kilku procent atomowych, dodatki tego pierwiastka do miedzi obniżają jej energię powierzchniową o setki mJ/m^2 . Ze wzrostem zawartości Sb w roztworze wpływ tego pierwiastka na wielkość ω_{CG} jest coraz mniejszy. Wpływ temperatury na energie powierzchniowe badanych stopów jest natomiast niewielki w zakresie 1373 + 1573 K.



Rys. 13. Energia powierzchniowa ω_{CG} stopów CuSb w atmosferze wodorowej w zależności od stężenia Sb i temperatury

2.4.2. Badania zwilżalnościowe w stanie równowagi międzyfazowej

Pomiar skrajnego równowagowego kąta zwilżania przeprowadzano w opisanym uprzednio urządzeniu. Materiałem zwilżanym był wolfram w formie płaskich blaszek o wymiarach 20x20x0,8 mm. Kawałki stopu CuSb umieszczano w tygielku dozownika kropeł, a podkładki wolframowe na niewielkich molibdenowych łódeczkach na półkach podajnika. Po etapie rafinacji powierzchniowej wolframu obniżano temperaturę do temperatury doświadczenia i wprowadzano dozownik ciekłego stopu nad stolik pomiarowy. Po upływie 15 min. z dozownika wyciskano powoli krople stopu na podkładki. Równowaga ustalała się szybko, jednak próbki wytrzymywano jeszcze przez 15 min., po czym fotografowano je przy użyciu zestawu fotograficznego identycznego jak do badań energii powierzchniowej. Po sfotografowaniu przesuwano próbki na odpowiednie półki odbiornika, po czym na stolik pomiarowy wprowadzano następne podkładki, dozownik ze stopem CuSb wysuwano ze strefy grzewczej, podnosząc temperaturę powtarzając cały cykl od początku.

Obraz na negatywie był pomniejszony 2-krotnie. Za pomocą powiększalnika fotograficznego wykonano 20-krotne powiększenie negatywu, a następnie zmierzono precyzyjnym kątomierzem skrajne kąty zwilżania po obu stronach konturę kropli. Różnice pomiarów „lewego” i „prawego” kąta zwilżania nie przekroczyły 4° . Z obu wyników wyciągnięto średnią arytmetyczną, uzyskując dość wiarygodną wartość równowagowego kąta zwilżania dla pojedynczego pomiaru. Taki sposób postępowania eliminował błędy wynikające z nachylenia zwilżanej podkładki do poziomu.

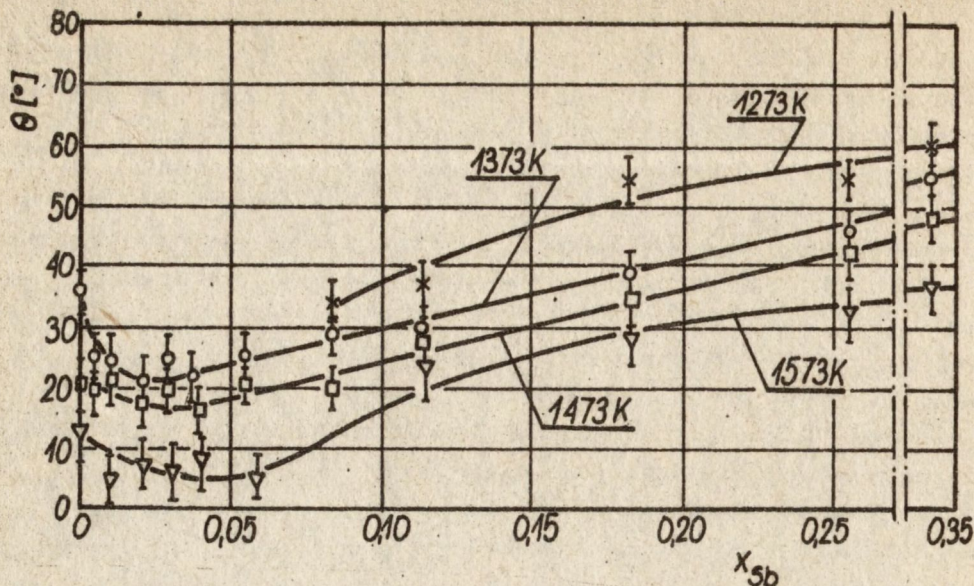
Każdym stopem CuSb zwilżano po 3 podkładki wolframowe. Z otrzymanych wyników wyciągano średnią arytmetyczną, uzyskując poszukiwaną wartość kąta zwilżania. Fotografia 14 przedstawia przykładowo kroplę stopu CuSb 25,8, zwilżającą powierzchnię wolframu w temperaturze 1373 K.

Wyniki pomiarów skrajnego równowagowego kąta zwilżania dla zakresu temperatur 1273 + 1573 K podano w tabeli 2 i na rysunku 15. Przedział ufności wyników pomiarów dla poziomu istotności 0,05 oszacowano na drodze statystycznej na $\bar{\theta} \pm 3,5^{\circ}$.

Tabela 2. Skrajne równowagowe kąty zwilżania wolframu stopami CuSb. Wyniki pomiarów zaokrąglono do $0^{\circ}10'$

Skład stopu % at.	$\theta [^{\circ}]$			
	1273 K	1373 K	1473 K	1573 K
Cu	-	$35^{\circ}30'$	$20^{\circ}20'$	$12^{\circ}10'$
CuSb 0,5	-	$24^{\circ}50'$	$19^{\circ}10'$	-
CuSb 1,1	-	$23^{\circ}50'$	$20^{\circ}50'$	$5^{\circ}00'$
CuSb 2,1	-	$20^{\circ}20'$	$17^{\circ}30'$	$7^{\circ}30'$
CuSb 2,7	-	$24^{\circ}30'$	$19^{\circ}50'$	$6^{\circ}20'$
CuSb 3,8	-	$21^{\circ}30'$	$16^{\circ}10'$	$7^{\circ}30'$
CuSb 5,5	-	$21^{\circ}50'$	$20^{\circ}30'$	$5^{\circ}40'$
CuSb 8,4	$33^{\circ}30'$	$29^{\circ}00'$	$19^{\circ}50'$	-
CuSb 11,4	$36^{\circ}30'$	$29^{\circ}30'$	$27^{\circ}30'$	$23^{\circ}00'$
CuSb 18,3	$53^{\circ}50'$	$38^{\circ}50'$	$34^{\circ}30'$	$28^{\circ}30'$
CuSb 25,8	$54^{\circ}10'$	$46^{\circ}00'$	$42^{\circ}30'$	$32^{\circ}30'$
CuSb 34,3	$60^{\circ}20'$	$55^{\circ}30'$	$47^{\circ}40'$	$38^{\circ}10'$

Skrajne kąty zwilżania wolframu miedzią uzyskane w niniejszej pracy odpowiadają danym literaturowym (patrz rozdz. 1.3). Dodatek Sb do Cu obniża wartość θ w początkowym zakresie stężeń, dalszy wzrost zawartości Sb w fazie ciekłej powoduje jednak stopniowe pogarszanie się zwilżalności. Dla temperatury 1373 K minimum na krzywej zależności funkcyjnej θ od x_{Sb} wystę-



Rys. 15. Skrajny równowagowy kąt zwilżania θ wolframu stopami CuSb w funkcji składu zwilżającego roztworu i temperatury

puje w zakresie 0,02 + 0,04 i wynosi ok. 21°, natomiast dla temperatur 1473, i 1573 K przebieg krzywych w tym zakresie stężeń Sb jest łagodniejszy. Porównanie wartości kątów θ dla czystej miedzi, dla roztworów CuSb o stężeniu $x_{Sb} > 0,3$ oraz dla tych składów, dla których występują ekstrema, wskazuje na znaczący wpływ Sb na stopień zwilżania w badanym układzie.

2.4.3. Badania kinetyki z wilżania

W badaniach kinetyki zwilżania zastosowano to samo urządzenie, co w badaniach zwilżalnościowych w stanie równowagi. Przebieg eksperymentu był natomiast nieco inny. Zastosowano wariant z nieruchomą ciekłą kroplą na stoliku pomiarowym i umieszczoną nad nią ruchomą powierzchnią zwilżaną (rys. 7c). Przebieg pomiarów był następujący. Po nagraniu urządzenia do temperatury 1673 K w atmosferze wodorowej do strefy gorącej nad stolik pomiarowy wprowadzano zamocowaną poziomo w specjalnym uchwycie blaszkę wolframową i wytrzymywano ją 30 min. Następnie uchwyt podnoszono nieco do góry, obniżano temperaturę do 1373 K i na środek stolika pomiarowego przesuwano płytki tygielek grafitowy z kawałkiem stopu CuSb. Po upływie 15 min. od momentu roztopienia stopu (objętość ciekłych kropelek dla wszystkich składów wynosiła $2 \times 10^{-7} \text{ m}^3$) blaszkę wolframową opuszczano wolno za pomocą silniczka z przekładnią do momentu zetknięcia się jej z powierzchnią cieczy. Tuż przed tym włączano znajdującą się na ławie optycznej urządzenia kamerę do szybkich zdjęć. Zastosowano szybkość filmowania

2000 kl/s. Wobec niewielkiej szybkości pionowej opuszczanego wolframu moment włączenia kamery można było ustalić z dostateczną precyzją, tak aby akt zwilżania mógł być uchwycony na taśmie filmowej po pełnym "rozpędzeniu się" kamery. Było to bardzo ważne, gdyż 'czas ekspozycji całej taśmy wynosił ok. 1 sekundy. Taśmy filmowe wywoływano, a następnie za pomocą powiększalnika fotograficznego powiększono negatywy 20-krotnie. Obraz na taśmie był zmniejszony 6-krotnie w stosunku do oryginału. Powiększenie negatywu na powiększalniku określono na podstawie znanej średnicy tygielka pomiarowego, w którym znajdował się stop.

Zmierzone średnicę obwodu zwilżania rozptylającej się kropli i skrajne dynamiczne kąty zwilżania po obu stronach. Pomiar średnicy wykonany był za pomocą linijki z podziałką co 0,5 mm, a kąta zwilżania - precyzyjnym kątomierzem. Szybkość filmowania określono na podstawie długości naświetlonych odcinków na marginesie taśmy filmowej przez neonówkę zainstalowaną wewnątrz kamery i błyskającą z częstotliwością sieci. Licząc klatki naświetlone w ciągu 0,01 s (okres pomiędzy dwoma początkami kolejnych rozbłysków neonówki) określono precyzyjnie szybkość ekspozycji. Na tej podstawie każdej klatce filmu można było przyporządkować odcinek czasu, który upłynął od momentu zetknięcia się faz.

Dla każdego składu stopu CuSb wykonano 2 lub 3 pomiary szybkości zwilżania. W wyniku dyskusji błąd pomiarowy metody oszacowano na $\pm 0,15$ mm dla pomiaru średnicy zwilżania, $\pm 15^\circ$ dla dynamicznego kąta zwilżania i $\pm 5 \times 10^{-4}$ s dla pomiaru czasu. Należy podkreślić w tym miejscu, iż zaobserwowano znaczne - dochodzące do 30° - różnice pomiędzy "prawym" i "lewym" kątem zwilżania, a także przypadki niesymetrycznego kształtu kropli oraz jej tętnienia. Było to zapewne związane z dużymi szybkościami przebiegających procesów, wynikającymi ze znacznego oddalenia układu od stanu równowagi. Dla ilustracji powyższego obliczono na podstawie znanego kryterium Reynoldsa (oszacowując niektóre nieznane parametry dla stopów CuSb) wartości Re , uzyskując wyniki rzędu 15000 dla przepływu cieczy z tygielka na podkładkę wolframową. Świadczy to bez wątpienia o jego turbulentnym charakterze (wartość krytyczna wynosi $2 \cdot 10^4 (Re < 3 \cdot 10^4)$), co nie pozostaje zapewne bez wpływu na wyniki pomiarów.

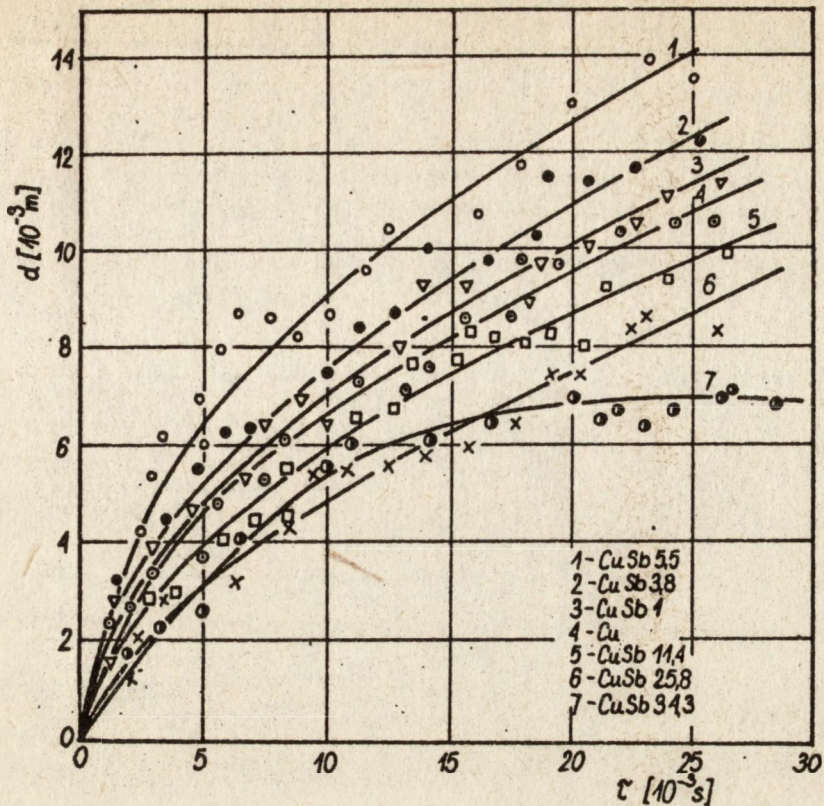
Na fotografii 16 przedstawiono przykładowo fragment taśmy z zarejestrowanym momentem zwilżania podkładki wolframowej przez stop CuSb 5,5. Widoczne są charakterystyczne kształty ciekłej kropli, która pod wpływem sił oddziaływania międzyfazowego przemieszcza się z płaskiego, niezwilżalnego tygielka na podkładkę wolframową. Na dalszych klatkach można zaobserwować falowanie powierzchni cieczy - oscylację wokół położenia równowagowego (efekt szybkiego ruchu).

Rezultaty pomiarów przedstawiono graficznie na kilku kolejnych rysunkach

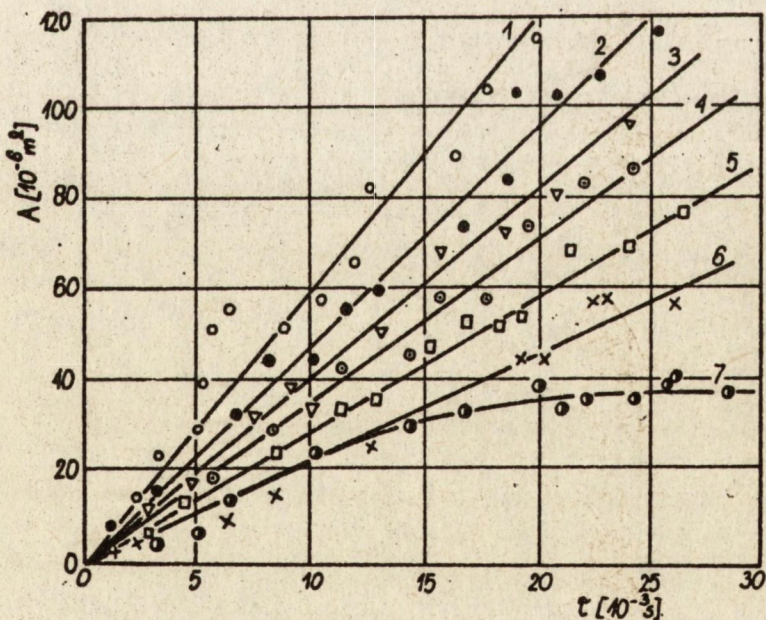
w formie zależności mierzonych parametrów od czasu zwilżania liczonego od momentu zetknięcia się faz. Na pierwszym z nich (rys. 17) przedstawiono wykresy średnicy obwodu zwilżania, a na drugim (rys. 18) - pola zwilżonej powierzchni dla różnych składów stopu. Dla lepszej czytelności wykresów zaznaczono jedynie co trzeci punkt pomiarowy.

Pole powierzchni zwilżonej obliczono przy założeniu idealnego przypadku kołowego obwodu zwilżania. Z wykresów wynika, iż badane stopy można uszeregować według wzrastającej szybkości zwilżania wolframu: CuSb 34,3; CuSb 25,8; CuSb 11,4; Cu; CuSb 1; CuSb 3,8; CuSb 5,5. Mimo stosunkowo niewielkich różnic dla sąsiednich stopów dla skrajnych składów jest ona bardzo wyraźna. Zależność zwilżonej powierzchni od czasu ma charakter zbliżony do liniowego ($A \propto \tau$). Odmienne kształt ma natomiast wykres dla składu CuSb 34,3. Wynika to z mniejszej, w porównaniu z innymi stopami, rozptywności po powierzchni wolframu. Wykresy obejmują zakres do ok. 10^{-2} s, w tym czasie rozpywanie kropli CuSb 34,3 ulega już zahamowaniu (wszystkie krople stopów miały jednakową objętość). Na pozostałych wykresach obserwujemy tylko pierwsze stadium rozpywania odbywające się ze stałą szybkością. Stadium to występuje również dla CuSb 34,3, wykres ma początkowo przebieg prostoliniowy (stała szybkość rozpywania), zakrzywiający się (hamowanie rozpywania) i przechodzący w prostą równoległą do osi czasu po ok. 14×10^{-3} s (brak rozpywania).

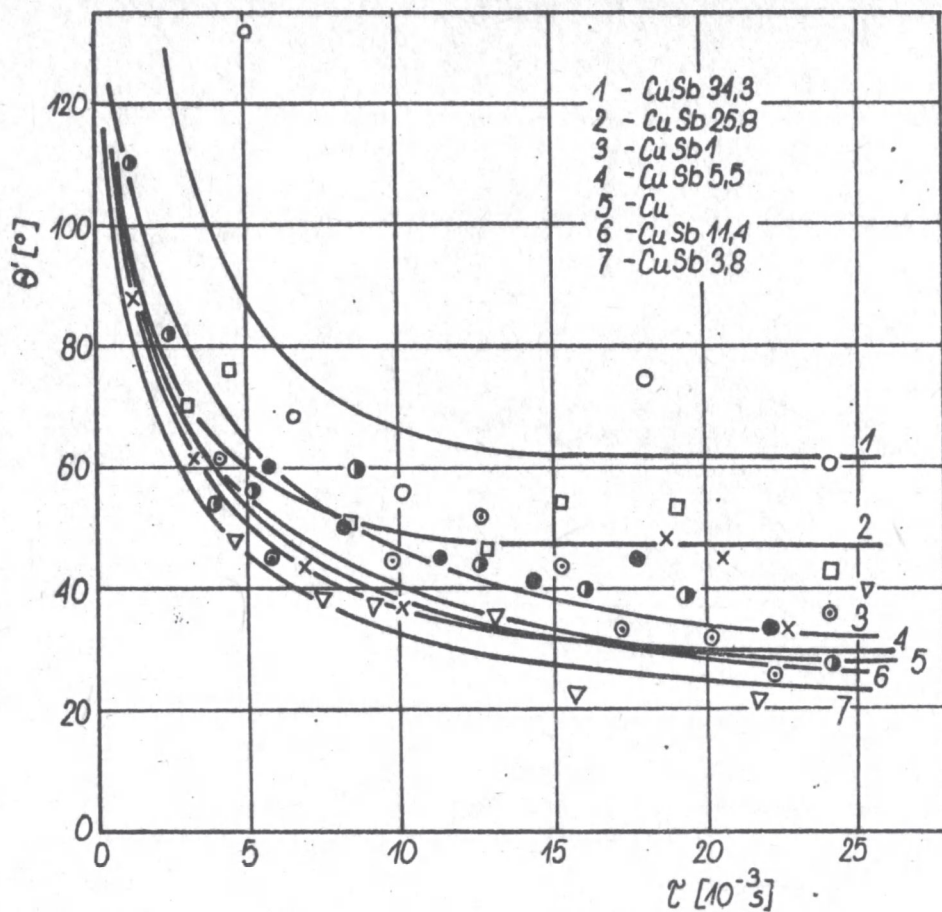
Rysunek 19 przedstawia zależność skrajnego dynamicznego kąta zwilżania θ' wolframu stopami CuSb od czasu zwilżania. Poszczególne wartości kątów są średnimi arytmetycznymi wyników pomiarów "lewego" i "prawego" kąta nachylenia powierzchni kropli w miejscu styku trzech faz. Charakterystyczne są duże rozrzuty punktów pomiarowych i dlatego przebieg wykreślonych zależności należy traktować jako orientacyjny. Rozrzut punktów pomiarowych tłumaczyć można z jednej strony szybkością nierównowagowych procesów, o czym wspomniano na początku niniejszego rozdziału, z drugiej - trudnościami w precyzyjnym pomiarze kątów dla kropli zajmujących zaledwie część powierzchni klatki taśmy 16 mm. Tym niemniej, 2, 3-krotne przeprowadzenie wszystkich doświadczeń pozwoliło na stwierdzenie powtarzalności rezultatów w granicach oszacowanego błędu. Mimo przytoczonych zastrzeżeń analiza rysunku 19 pozwala na stwierdzenie, iż zmiana składu stopów CuSb w zakresie od 0 do 11,4% at. Sb nie wpływa znacząco na szybkość zwilżania, której miarą jest zmiana kąta θ' w czasie. Różnice w położeniu krzywych kinetycznych wynikają z wartości skrajnych równowagowych kątów θ . Nachylenia początkowych odcinków krzywych są do siebie zbliżone. Jedynie dla składu CuSb 34,3 obserwuje się wyraźnie mniejszą szybkość. Przebieg wszystkich krzywych $\theta = f(\tau)$ jest bardzo podobny. Po upływie ok. 5×10^{-3} s szybkość zwilżania zmniejsza się dla wszystkich składów, a po ok. $1,5 \times 10^{-2}$ s



Rys. 17. Zależność średnicy obwodu zwilżenia powierzchni wolframu przez Cu i kilka stopów CuSb w temperaturze 1373 K od czasu



Rys. 18. Pole powierzchni wolframu zwilżonej przez Cu i stopy CuSb w funkcji czasu zwilżenia w temperaturze 1373 K. Oznaczenia jak na rysunku 17



Rys. 19. Zależność skrajnego dynamicznego kąta zwilżania θ' wolframu od czasu zwilżania i składu cieczy w temperaturze 1373 K

ustala się już kąt zbliżony do równowagowego. Porównanie rysunków 17 i 18 z rysunkiem 19 wykazuje, iż pomimo ustalenia się równowagowego kąta zwilżania rozptywanie cieczy zachodzi dalej z niezmienną szybkością. Tylko dla składu 34,3 zahamowanie rozptywania w przybliżeniu odpowiada czasowi uformowania się kąta θ .

2.4.4. Badania strukturalne granicy międzyfazowej W-CuSb

Badania przeprowadzono metodą mikroanalizy rentgenowskiej, wykorzystując urządzenie Jeol JXA-50A. Analizowano obszar w pobliżu granicy międzyfazowej wolfram - stop CuSb 5,5. Skład stopu dobrano na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań zwilżalnościowych; dla stężenia Sb zbliżonego do 5% at. równowagowy kąt zwilżania i szybkość rozptywania w układzie

W-CuSb były bliskie wartościom ekstremalnym - można tu było spodziewać się najsilniejszego oddziaływania międzyfazowego.

Do przygotowania próbek wykorzystano urządzenie do badań powierzchniowych. Kawatek stopu CuSb 5,5 umieszczono na jednej z półek podajnika. Pakiet cienkich blaszek wolframowych, których powierzchnie uprzednio wypolerowano, przymocowano do pręcika mogącego poruszać się w przepuście dozownika. Po nagraniu urządzenia do 1673 K w atmosferze wodoru, pakiet wprowadzono do strefy gorącej i wytrzymało 30 min. w celu rafinacji powierzchniowej. Następnie temperaturę obniżono do 1573 K i wprowadzono na stolik pomiarowy tygielek ze stopem CuSb 5,5, zanurzając w nim blaszki wolframowe. Całość wytrzymało w tej temperaturze przez 6 godz., po czym przesunięto tygielek do chłodnej części pieca. Zapewniło to szybkie ochłodzenie stopu. Wykonano również drugi wariant dla temperatury 1373 K. Długi czas kontaktu faz stałej i ciekłej sprzyjał wytworzeniu się przypuszczalnej warstwy pośredniej o odpowiedniej grubości. Próbkę inkludowano w żywicy, po czym wykonano szlify metalograficzne. Czas polerowania był bardzo krótki, aby uniknąć "wybrania" stopu CuSb blisko granicy międzyfazowej, co mogłoby zniekształcić rezultaty badań (obie fazy różnią się znacznie twardością). Z tego samego względu zastosowano pakiet blach wolframowych, a nie pojedynczą płytę.

Wykonano analizę stężeń pierwiastków wzdłuż linii prostopadłej do płaszczyzny rozdziału faz. Ze względu na wysoki masowy współczynnik absorpcji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego antymonu w wolframie wykresy zdejmowano przy różnych położeniach spektrometru względem próbki. Wyniki rejestrowano na zdjęciach z ekranu monitora i na taśmie rejestratora piszącego.

Fotografia 20 przedstawia typowy rozkład liniowy W i Sb po obu stronach płytki wolframowej pogrążonej w roztworze CuSb. Dla wszystkich miejsc pomiarowych uzyskano zbliżone wyniki, niezależnie od ustawienia spektrometru i kierunku analizy. Nie zauważono żadnych różnic dla próbek przygotowanych w temperaturach 1373 i 1573 K.

Na wykresach zaobserwowano wyraźny wzrost stężenia Sb w pobliżu granicy z wolframem od strony roztworu CuSb. Stężenie to było wyraźnie wyższe niż w jakimkolwiek miejscu we wnętrzu roztworu.

Nie udało się natomiast stwierdzić penetracji Sb w głąb wolframu drogą dyfuzji ani tworzenia się warstwy nowej fazy w rejonie złącza, ani rozpuszczalności wolframu w stopie CuSb. Szczegółowa analiza zdjęć, a zwłaszcza znacznie dokładniejszych wykresów z rejestratora (nie zamieszczonych w pracy), pozwoliła wprawdzie dopatrzeć się w niektórych przypadkach pewnych znamion słabej dyfuzji Sb do W (nieznaczne zatamianie krzywej stężeniowej), ale było to zjawisko niepowtarzalne. Być może zaważył na tym wysoki współczynnik absorpcji promieniowania Sb w wolframie. W każdym razie metoda mi-

kros sondy elektronowej okazała się zbyt mała czuła dla tego typu badań.

2.4.5. B a d a n i a i z o t o p o w e^x

W badaniach stosowano stop CuSb 5,5 znakowany izotopem antymonu ^{124}Sb . Skład stopu został dobrany na podstawie wcześniejszych badań zwilżalnościowych.

Izotopy Cu i Sb różnią się znacznie trwałością (okresy półrozpadu wynoszą odpowiednio 20 godz. i 63 dni). Fakt ten pozwolił na wyeliminowanie kłopotliwego wytopu stopu z udziałem promieniotwórczego izotopu Sb. Stop ten wykonano z czystych, nieaktywnych składników, a następnie napromieniowano w reaktorze. Warunki aktywacji dobrano w ten sposób, aby otrzymać izotop ^{124}Sb emitujący przenikliwe promieniowanie γ o dwóch maksimach energetycznych: 0,603 i 1,690 MeV. Stop do badań zastosowano po upływie 1 miesiąca od momentu aktywacji, co gwarantowało całkowity rozpad izotopów Cu, przy niezmienionej praktycznie aktywności izotopu ^{124}Sb .

Metoda autoradiografii

Przygotowane zostały dwie płytki wolframowe o grubości 3 mm i powierzchni kilkunastu cm^2 każda metodą szlifowania i polerowania, aż do uzyskania lustrzanego połysku powierzchni, po czym poddano je wyżarzaniu w atmosferze wodorowej w temperaturze 1673 K w ciągu 1 godz. w celu usunięcia powierzchniowej warstewki tlenków. Na tak przygotowane podłoże наносzono krople stopu CuSb 5,5 z aktywowanym Sb. Próbkę wytrzymywano w ciągu 2 godzin w temperaturach odpowiednio 1373 i 1573 K, również w atmosferze czystego i suchego wodoru. Po upływie tego czasu próbki ochłodzono do temperatury pokojowej.

Przy użyciu specjalnego uchwytu wykonano następnie szlify skośne obu próbek przez obszar złącza w celu powiększenia ewentualnej warstwy przejściowej. Podczas wykonywania szlifów zaobserwowano odrywanie się kawałków stopu od podłoża wolframowego i mimo dużej ostrożności nie udało się tego uniknąć. Mogło to świadczyć o powstaniu kruchej warstewki fazy W-Sb na granicy międzyfazowej.

Następnie wykonano autoradiogramy z powierzchni obu próbek przedstawione na fotografii 21. Czas ekspozycji w obu przypadkach wynosił 8 dni.

Na podstawie otrzymanych autoradiogramów trudno jest stwierdzić istnienie dyfuzji Sb w objętości wolframu lub utworzenie się warstwy fazy międzymetalicznej, mimo iż można dopatrzeć się niewielkiej gradacji zaczerwienienia na obszarze "źródło dyfuzji-płytkę wolframowa". Usunięcie warstwy przygranicznej materiału podczas przygotowywania szlifów wypaczyło efekt doświadczenia.

^x Badania te wykonano w Zakładzie XX IBS w Warszawie.

Na zdjęciach jest widoczna natomiast bardzo silna penetracja znacznika po granicach ziarn wolframu. Ponieważ stop CuSb - źródło dyfuzji - w warunkach doświadczenia był w fazie ciekłej, nie można stwierdzić jednoznacznie, czy penetracja była wynikiem dyfuzji atomów Sb w głąb, czy też migracji fazy ciekłej wzdłuż granic ziarn wolframu. Prawdopodobnie wystąpiły oba mechanizmy, gdyż nie zaobserwowano zależności intensywności zaczernienia od odległości od źródła dyfuzji i głębokości wnikania w materiał (szlif jest skośny). Rozmycie i różne szerokości zaczernienia poszczególnych granic ziarn były spowodowane emisją promieniowania atomów znacznika z głębszych warstw - jak już uprzednio wspomniano izotop ^{124}Sb charakteryzuje się przenikliwym, "twardym" promieniowaniem. Zaczernienia ("aureole") na zewnątrz próbek są efektem silnego naświetlenia emulsji w miejscach, w których granice ziarn przecinały się z bocznymi płaszczyznami płytek wolframowych.

Ponieważ na podstawie przeprowadzonego badania nie można wnosić o istnieniu fazy W-Sb, podjęto próbę strawienia źródła dyfuzji z powierzchni wolframu, aby ujawnić pod nim ewentualną warstewkę nowej fazy. Zastosowano odczynnik do głębokiego trawienia stopów miedzi, który jest obojętny w stosunku do wolframu (5 g FeCl_3 , 30 cm^3 HCl , woda destylowana do obj. 100 cm^3 [30]). Po całkowitym rozpuszczeniu stopu CuSb wykonano kolejny autoradiogram stosując dłuższy czas naświetlania emulsji - 12 dni.

Porównując autoradiogramy przed i po trawieniu stwierdzono identyczny rysunek granic ziarn, aczkolwiek niektóre były mniej intensywnie zaczernione, pomimo dłuższego czasu ekspozycji. Również granice ziarn wolframu uprzednio znajdujące się pod kroplą stopu CuSb były wyraźnie widoczne. Potwierdza to wniosek o podwójnym mechanizmie penetracji znacznika: poprzez migrację powierzchniową wraz z fazą ciekłą wzdłuż granic ziarn i dyfuzję atomów w głąb granic. Nie stwierdzono natomiast wystąpienia warstwy nowej fazy, choć na powierzchni wolframu, pod strawionym źródłem dyfuzji, zaobserwowano ciemniejsze obszary świadczące o istnieniu pewnej ilości nierozpuszczonego Sb.

Wobec trudności w wyjaśnieniu mechanizmu oddziaływania międzyfazowego na podstawie metody autoradiograficznej podjęto próbę przeprowadzenia badań metodą zdejmowania warstw.

Metoda zdejmowania warstw

Metoda ta jest uważana za najbardziej precyzyjną metodę badania warstw pośrednich, a zwłaszcza dyfuzyjnych. Jako materiału podłoża użyto wałeczków wolframowych o średnicy 12 mm i identycznej wysokości. Wałeczki przygotowano ze spiekane go, młotkowanego pręta wolframowego (99,95% W, porowatość całkowita ok. 10%). Powierzchnię wałeczków przygotowano szlifując i polerując w ten sposób, aby uzyskać lustrzaną gładkość i płaskorównoległość obu podstaw oraz ich prostopadłość do osi wałka.

Na górnych podstawach walców, po uprzednim ich wyżarzeniu w atmosferze wodorowej, umieszczono kawałki stopu CuSb 5,5. Próbkę wykonano w identycznych warunkach jak dla badań autoradiograficznych, przedłużając jednak czas oddziaływania do 8 godzin, co miało na celu uzyskanie warstwy pośredniej o większej grubości.

Warstwy zdejmowano na szlifierce Minosupan na papierze ściernym nr 800, po zamocowaniu próbek w specjalnych uchwytach zapewniających płaskorównoległość zdejmowanych warstw. Grubość zdejmowanych warstw określono dwiema równoległymi metodami: przez pomiar wysokości czujnikiem mikrometrycznym w pięciu punktach powierzchni oraz przez ważenie na wadze analitycznej. Obie metody dały zbliżone rezultaty: grubość zdejmowanych warstw wynosiła $1,3 \mu\text{m}$.

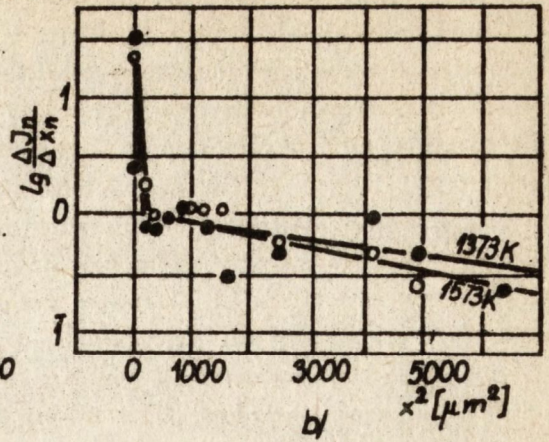
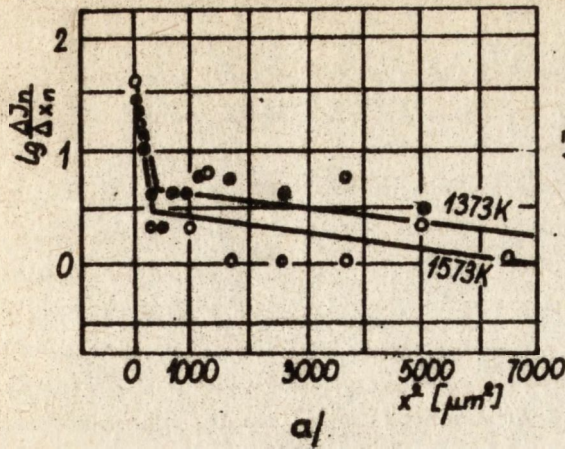
Po zdjęciu każdej warstwy był wykonywany pomiar aktywności czoła próbki za pomocą spektrometru z detektorem promieniowania γ NaJ (Tl). Aktywność mierzono w czasie 300 s w dwóch przedziałach energetycznych: $0,490 + 0,705 \text{ MeV}$ i $1,51 + 1,91 \text{ MeV}$, odpowiadających pikom widma promieniowania izotopu ^{124}Sb . Pomiaru tła dokonywano na początku badania i po pięciu kolejnych pomiarach. Położenie granicy międzycząsowej określano na podstawie gwałtownego spadku aktywności o kilka rzędów dla dwóch kolejnych warstw. Warstwy zdejmowano do momentu spadku aktywności do poziomu tła.

W wyniku pomiarów otrzymano zależność aktywności Sb od odległości od granicy międzycząsowej W-CuSb. W celu interpretacji wyników i obliczenia współczynników dyfuzji zastosowano metodę Gruzina podaną przez Lutze-Birka [31]. Zastosowanie tej procedury obliczeniowej wynikało z faktu emisji przez izotop ^{124}Sb twardego promieniowania γ , praktycznie nie absorbowanego przez wolfram. Każdy pomiar aktywności czoła próbki po zdjęciu kolejnej warstwy był więc pomiarem sumarycznym aktywności znacznika w całej objętości wolframu. W obliczeniach przyjęto powszechnie stosowane założenie proporcjonalności aktywności promieniotwórczej do stężenia pierwiastka.

Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 22 w formie wykresów w wygodnym dla obliczeń współczynników aktywności układzie współrzędnych dla obu zakresów energetycznych izotopu ^{124}Sb . Mierzone aktywności odnoszono do środków grubości zdjętych warstw.

Na wykresach wyróżnić można dwa odcinki: pierwszy o stromym przebiegu i drugi - łagodniejszym. Taki kształt zależności wskazuje na istnienie dwóch rodzajów dyfuzji. Na pierwszym odcinku nakładają się na siebie zapewne dyfuzja śródziarnowa (objętościowa) oraz po granicach ziarn i defektach. Na drugim odcinku istnieje już jeden dominujący mechanizm - dyfuzja po granicach ziarn. Taka interpretacja wynika również z uprzednich badań autoradiograficznych.

Pierwszy odcinek jest obarczony prawdopodobnie dużym błędem wynikającym z możliwości penetracji fazy ciekłej w mikrokapilary i dyfuzji po makro-



Rys. 22. Zależność $\lg \frac{A^n}{\Delta x^n}$ izotopu ^{124}Sb od kwadratu odległości od granicy międzyfazowej $^n\text{W-CuSb}$ 5,5 po 8 godz. wytrzymywania w temperaturze 1373 K i 1573 K:

- a - pomiar aktywności w zakresie 0,490 + 0,705 MeV,
 b - pomiar aktywności w zakresie 1,51 + 1,91 MeV

defektach (materiał ma porowatość szczątkową). Z tych względów współczynniki dyfuzji obliczono tylko dla drugiej części wykresów i podano w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki obliczeń współczynników dyfuzji D wg [31] dla odcinków wykresów z rysunku 22 o łagodnym przebiegu

Numer próbki	Temperatura wyżarzania T [K]	Zakres pomiaru I [MeV]	Współczynnik dyfuzji D [$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$]
1	1373	0,603	$4,3 \cdot 10^{-14}$
1	1373	1,69	$4,8 \cdot 10^{-14}$
2	1573	0,603	$5,0 \cdot 10^{-14}$
2	1573	1,69	$2,6 \cdot 10^{-14}$

Dla obu temperatur występuje, jak wynika z rysunku 22 i tabeli 3, jednaki profil i zasięg dyfuzji. Współczynniki dyfuzji są niewielkie i praktycznie jednakowe.

W metodzie zdejmowania warstw źródłem błędów pomiarowych może być sama technika zdejmowania, pomiar aktywności i procedura obliczeniowa. Wydaje się, że pomiar aktywności za pomocą spektrometru i metoda obliczeń wnoszą błąd pomijalnie mały. Głównym źródłem błędów były przede wszystkim odchylenia od płaskorównoległości szlifowanych płaszczyzn próbki i ocena grubości zdjętej warstwy. Innym poważnym źródłem błędów mógł być stopień zdefekto-

wania materiału, wywierający wpływ zwłaszcza na początkowy odcinek dyfuzji. Brak danych nie pozwolił na przeprowadzenie ścisłej dyskusji błędu pomiarowego, ale na podstawie analogicznych badań prowadzonych na tej samej aparaturze w Zakładzie XX IBJ, błąd wyznaczenia współczynnika dyfuzji został oszacowany na ok. 100%.

2.5. Badania technologiczne

Etap badań technologicznych obejmował dwie klasyczne metody wytwarzania materiałów kompozytowych z udziałem fazy ciekłej: spiekanie i nasycanie porowatego szkieletu. Część tę potraktowano mniej obszernie ograniczając się do "zdjęcia" podstawowych charakterystyk technologicznych procesów i rezygnując z możliwości wykonania wielu dodatkowych badań i analiz, np. strukturalnych. Badania technologiczne w założeniu pracy miały stanowić tylko praktyczną ilustrację prawidłowości określonych w etapie poprzednim.

Zastosowano identyczną atmosferę ochronną jak w badaniach modelowych tzn. przepływ oczyszczonego wodoru. W odróżnieniu od badań w poprzednim etapie zastosowano materiały czyste na skalę techniczną.

2.5.1. K i n e t y k a s p i e k a n i a z f a z ą c i e k ł ą w u k ł a d z i e W-CuSb

Próbki do badań były wypraskami z mieszaniny proszków stanowiących składniki badanego układu. Aby uniknąć ewentualnej niejednorodności składu chemicznego fazy ciekłej, zastosowano proszki gotowych stopów CuSb zamiast łatwiejszego wariantu mieszania proszków czystych metali: Cu i Sb z proszkiem wolframu w odpowiednich proporcjach. Stopy CuSb o zawartości 2,0 i 25,8% at. Sb wykonano w indukcyjnym piecu próżniowym do topienia i odlewania z czystych składników: miedzi w gat. MOOB i antymonu 3N. Przygotowane stopy oraz czystą Cu rozpylono na proszek w laboratoryjnym urządzeniu do rozpylania spoiw wysokotopliwych Pracowni Metalurgii ITME. Rozpylone proszki miały korzystny z punktu widzenia mieszania kształt oraz wymiary zbliżone do proszku wolframowego. Krótką charakterystykę stosowanych proszków podano w tabeli 4.

Proszki Cu oraz stopów CuSb mieszano z proszkiem wolframu w odpowiednich proporcjach w mieszalniku laboratoryjnym w czasie 10 godz., po czym prasowano w matrycy na prasie o precyzyjnie regulowanym nacisku. Masę zasypywanej mieszanki i nacisk prasy dobierano doświadczalnie dla każdego składu, aby uzyskać jednakowe wymiary i gęstość względną wyprasek (średnica 15 mm, wysokość 7 mm, gęstość względna 60%). Stosunek Cu lub CuSb do W dobrano w ten sposób, aby w temperaturze spiekania udział fazy ciekłej wynosił 10% obj. W obliczeniach uwzględniono gęstości stopów CuSb w stanie ciekłym otrzymane uprzed-

Tabela 4. Podstawowa charakterystyka zastosowanych proszków

Proszek	Metoda wytwarzania	Kształt ziarna	Srednica ziarna [μm]	Udział głównego składnika [% wag.]
Cu	rozpylanie	kulisty	2,9	min. 99,97
CuSb 2,0	rozpylanie	kulisty	6,3	min. 99,97
CuSb 25,8	rozpylanie	kulisty	6,8	min. 99,97
W	redukcja	strzępiasty	2,1	min. 99,95

nio w wyniku badań energii powierzchniowej.

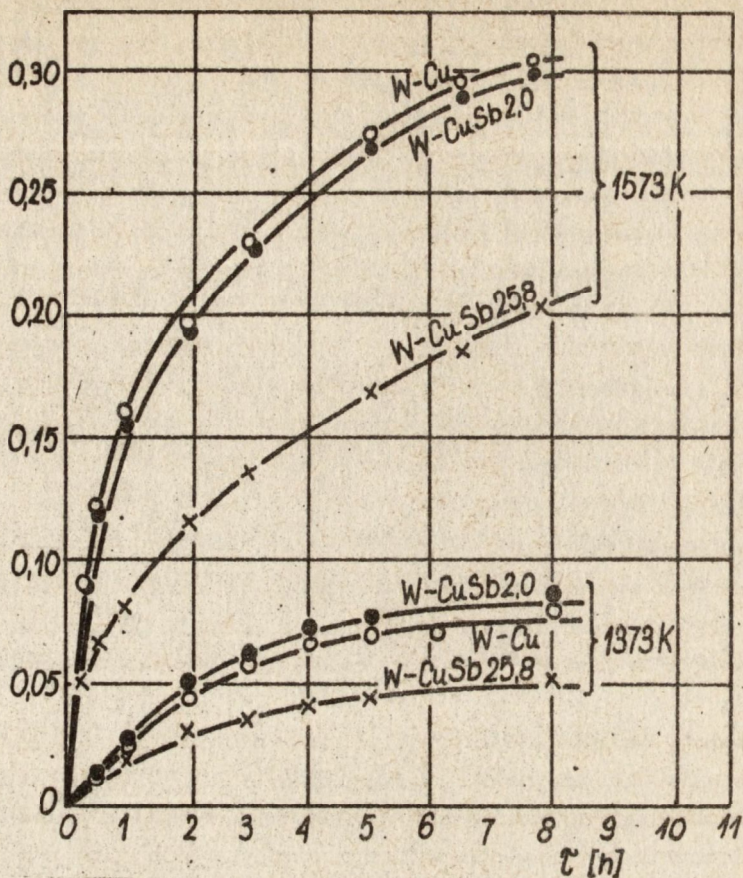
Wypraski były spiekane w temperaturach 1373 i 1573 K w laboratoryjnym oporowym piecu wodorowym. W piecu typu rurowego można wyjmować próbki podczas trwania procesu. Spiekano razem po trzy wypraski z każdego składu. Podczas spiekania, w równych interwałach czasowych, próbki po ochłodzeniu w chłodnicy pieca wyjmowano za zewnątrz, ważono na wadze analitycznej, mierzono mikromierzem i znów umieszczano w strefie grzewczej pieca. Na podstawie zmierzonych parametrów obliczono skurcz i gęstość próbek, a także współczynnik spiekania. Mimo długich czasów spiekania, zaobserwowano niezauważalne, praktycznie pomijalne, ubytki wagowe nawet dla temperatury 1573 K. Zauważalne ubytki masy miały miejsce tylko dla składu W-CuSb 25,8 po 6 godz. spiekania. Brak ubytków wagowych świadczył o minimalnym parowaniu fazy ciekłej (patrz rozdz. 2.3.1), tworzącej szereg menisków wklęsłych w drobnych kapilarach pomiędzy ziarnami wolframu.

Wyniki badań przedstawiono na rysunku 23 w układzie współrzędnych: czas - współczynnik spiekania ξ . Każdy punkt pomiarowy reprezentuje średnią arytmetyczną trzech badanych próbek. Współczynnik ξ obliczany według (2.26) koryguje drobne różnice gęstości próbek wyjściowych po prasowaniu,

$$\xi = \frac{\gamma - \gamma_w}{\gamma_t - \gamma_w} \quad (2.26)$$

gdzie γ , γ_w i γ_t oznaczają odpowiednio: gęstość spiekanej próbki, gęstość wypraski i gęstość teoretyczną odpowiadającą materiałowi bezporowatemu. Bezwzględny błąd pomiarowy współczynnika ξ obliczony na podstawie prawa przenoszenia się błędów wynosił 0,0025.

Jak wynika z rysunku 23 próbki o składach W-Cu i W-CuSb 2,0 spiekały się w jednakowym stopniu. Praktycznie nie stwierdzono różnicy ich gęstości w całym zakresie czasów spiekania. Próbka W-CuSb 25,8 zagęszczała się natomiast znacznie słabiej. Prawidłowość ta wystąpiła dla obu temperatur. Temperatura spiekania znacznie wpływała na kinetykę procesu i końcowy stopień zagęszczania.



Rys. 23. Krzywe kinetyczne zagęszczania kompozytów W-Cu i W-CuSb podczas spiekania z udziałem 10% objętości fazy ciekłej

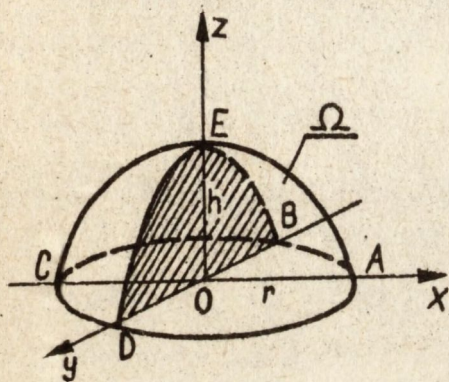
2.5.2. Kinetyka nasycania porowatych szkieletów wolframowych stopami CuSb

W tym etapie badań szczególną uwagę zwrócono na początkowy moment nasycania, gdy najważniejszą rolę odgrywają oddziaływania międzyfazowe ciała stałego i cieczy, mniejszą - zjawiska związane z transportem cieczy do frontu nasycania. Za miarę szybkości nasycania przyjęto ubytek objętości kropli umieszczonej na powierzchni porowatego wolframu i wnikającej pod wpływem działania sił kapilarnych w materiał podłoża.

W związku z powyższym wyłonił się problem obliczenia objętości brył obrotowych na podstawie znajomości parametrów ich przekrojów (konturów kropli na taśmie filmowej). Na fotografii 24 przedstawiono przykładowo fragment taśmy filmowej z ujęciem charakterystycznych kształtów kropli cieczy

w różnych fazach nasycania. W trakcie procesu zmieniały się zarówno objętość, jak i forma kropli.

Brak podobieństwa geometrycznego kształtów kropli w różnych stadiach nasycania powoduje komplikacje i wymaga opracowania specjalnej metody obliczeń. Ponadto ze względu na dużą liczbę pomiarów pożądane było, aby parametry przekrojów do obliczeń objętości były łatwo mierzalne.



Rys. 25. Parametry bryły obrotowej Ω w przestrzennym układzie współrzędnych

Objętość V bryły obrotowej Ω (patrz rys. 25) można obliczyć, wykorzystując jeden ze znanych wzorów analizy matematycznej:

$$V = \pi \int_0^h [x/z]^2 dz \quad (2.27)$$

gdzie z jest połową śladu przecięcia płaszczyzną x - z powierzchni bryły Ω (łuk EA),

$$V = \iint_Q z/xy' dx dy \quad (2.28)$$

gdzie obszarem całkowania Q jest koło o promieniu r i środku O ,

$$V = \iiint_{\Omega} dx dy dz \quad (2.29)$$

gdzie obszarem całkowania Ω jest bryła $ABCDE$, lub znany z mechaniki wzór Guldina

$$V = 2\pi S l \quad (2.30)$$

gdzie S jest połową pola maksymalnego przekroju bryły Ω (obszar DOE), a l - odległością środka ciężkości obszaru S od osi obrotu z .

Wykorzystanie wzorów (2.27), (2.29), (2.30) jest w praktyce kłopotliwe, gdyż wymaga znajomości funkcji $x(z)$, $\Omega(xyz)$ lub wyznaczenia współrzędnej i środka ciężkości połowy przekroju. Natomiast przez zamianę całki podwójnej we wzorze (2.28) na iterowaną można sprowadzić go do postaci:

$$V = \iint_Q z/xy/dx dy = \int_{-r}^r dx \int_{-\sqrt{r^2-x^2}}^{\sqrt{r^2-x^2}} z/xy/ dy \quad (2.31)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{A(x)}$

gdzie całka po dy jest funkcją przekroju A bryły, prostopadłego do osi x, od argumentu x. Zagadnienie sprowadza się więc do rozwiązania następującej całki:

$$V = \int_{-r}^r A/x/ dx \quad (2.32)$$

Do jej rozwiązania można wykorzystać metodę Simpsona numerycznego całkowania dla przedziału podzielonego na dwie równe części:

$$V = \int_{-r}^r A(x) dx = \frac{1}{3} r (A_{-r} + 4A_0 + A_r) \quad (2.33)$$

gdzie A_{-r} , A_0 i A_r są przekrojami bryły Ω dla wartości x odpowiednio $-r$, 0 i r . W naszym przypadku zachodzi:

$$A_{-r} = A_r = 0$$

a więc wzór (2.33) upraszcza się do postaci:

$$V = \frac{4}{3} r A_0 \quad (2.34)$$

A_0 jest polem maksymalnego przekroju bryły.

Rachunek numeryczny znacznie powiększa błędy wynikające z zaokrągleń lub niedokładności pomiarowych. Dla oszacowania błędu, wynikającego z przyjęcia przybliżonej metody obliczeniowej, porównano rzeczywiste objętości kilku brył obrotowych z otrzymanymi z wzoru (2.34). Wybrano takie kształty powierzchni tworzących bryłę poprzez obrót wokół osi z, aby stanowiły geometryczne uproszczenie kształtów przyjmowanych przez krople w procesie nasycania.

Równoległe do oceny metody obliczeniowej wykorzystano taśmy filmowe z zarejestrowanymi procesami rozptylania się kropli na powierzchni wolframu. Ponieważ zwilżane podłoże było bezporowate, kropla cieczy miała stałą objętość, zmieniała się tylko jej forma geometryczna (patrz rys. 16).

W wyniku analizy statystycznej powyższych danych, maksymalny błąd względny samej metody obliczeniowej oszacowany został na 30%, natomiast całkowity błąd wyznaczenia objętości kropli (uwzględniający dodatkowo niedokładności planimetrowania) na 35%.

Ponieważ całkowita porowatość próbek, a także kształt i wielkość poszczególnych porów mają znaczący wpływ na proces nasycania, materiał porowaty wykonano w jednym cyklu produkcyjnym wg. technologii opartej na wykorzysta-

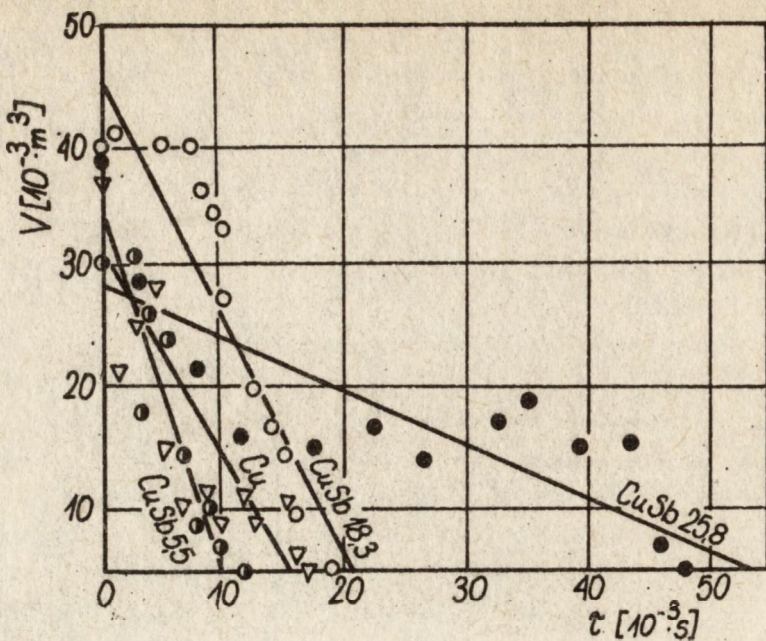
taniu kontrolowanej redukcji WO_3 [12]. Proszki W i WO_3 w stosunku wagowym 2 : 1 mieszano w mieszalniku i prasowano w matrycy, a wypraski poddano trójstopniowej redukcji i spiekaniu w atmosferze czystego wodoru. Próbki po spiekaniu miały kształt pastylek o średnicy 15 mm i wysokości 6 mm. Zbliżony kształt i rozmiar porów gwarantowało zastosowanie identycznych materiałów wyjściowych. Przeprowadzone badania porowatości i metalograficzne potwierdziły powtarzalność poszczególnych próbek: porowatość otwarta wahała się w granicach 43+45%, zamknięta - do 2%; pory miały zbliżony kształt i rozmiary.

Do badań wykorzystano urządzenie opisane w rozdziale 2.2. Zastosowano wariant przedstawiony na rysunku 7b - nasycający stop znajdował się w grafitowym tygielku opuszczanym na wysokość 2+3 mm nad próbkę porowatego wolframu leżącą na stoliku pomiarowym po uprzednim jej powierzchniowym przerafinowaniu. Po upływie 15 min, od wprowadzenia dozownika do strefy gorącej (1373 K), kroplę stopu wyciskano na powierzchnię próbki z równoczesnym włączeniem kamery filmowej z szybkością 2000 kl./s. Tłoczek tygielka sterowany silniczkem z przekładnią poruszał się wolno w sposób umożliwiający synchronizację włączenia kamery z momentem oderwania się kropli.

Taśmę filmową wywołano, a następnie powiększono 20-krotnie każdą klatkę i zmierzono średnicę obwodu zwilżania oraz pole powierzchni za pomocą planimetru biegunowego PL1 produkcji PZO (dokładność planimetrowania wg. producenta przyrządu wynosi 2%). Szybkość filmowania określono podobnie jak w badaniach zwilżalnościowych.

Rezultaty pomiarów przedstawiono na rysunku 26 w układzie współrzędnych: objętość cieczy na powierzchni próbki - czas nasycania od momentu zetknięcia się faz. Wartości pomiarowe zostały aproksymowane metodą najmniejszych kwadratów. Nie udało się uzyskać jednakowych wyjściowych objętości kropli odrywających się od tygielka na skutek różnicy napięć powierzchniowych poszczególnych stopów i drobnych różnic szybkości tłoczka. Wynikający stąd dodatkowy błąd poszczególnych pomiarów na skutek efektu grawitacyjnego, jest prawdopodobnie zanieďbywalny wobec błędu metody obliczeniowej. W analizie wyników należy wziąć również pod uwagę efekty wynikające z turbulencyjnego charakteru przepływu cieczy, podobnie jak podczas badań kinetyki zwilżania.

Z wykresów wynika, iż proces nasycania dla poszczególnych składów stopu CuSb odbywał się z różną szybkością. Najwolniejszy przebieg miał miejsce dla CuSb 25,8, najszybszy dla CuSb 5,5. Proste na rysunku mają nachylenia niewiele różniące się pomiędzy sobą, ale wyraźnie odbiega od pozostałych nachylenie prostej dla przypadku CuSb 25,8.



Rys. 26. Szybkość nasycenia porowatego wolframu stopami CuSb w temperaturze 1373 K w układzie współrzędnych: objętość kropli na powierzchni próbki - czas nasycania

3. Dyskusja wyników i wnioski końcowe

Dyskusję nad rezultatami badań przeprowadzono pod kątem weryfikacji przyjętej hipotezy o powierzchniowej aktywności Sb w układzie W-CuSb.

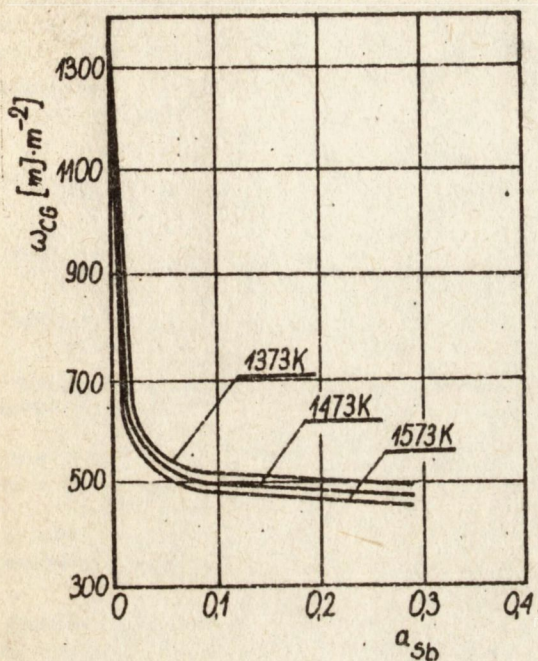
3.1. Badania modelowe

W wyniku przeprowadzonych pomiarów energii powierzchniowej ciekłych stopów CuSb (rozdz. 2.4.1) ustalono jej dużą zależność od składu chemicznego, świadcząca o powierzchniowej aktywności antymonu na ciekłej miedzi. Oszacowano tę aktywność obliczając nadmiar powierzchniowy Sb na powierzchni stopu. W tym celu wykorzystano fundamentalny wzór Gibbsa dla układu dwuskładnikowego:

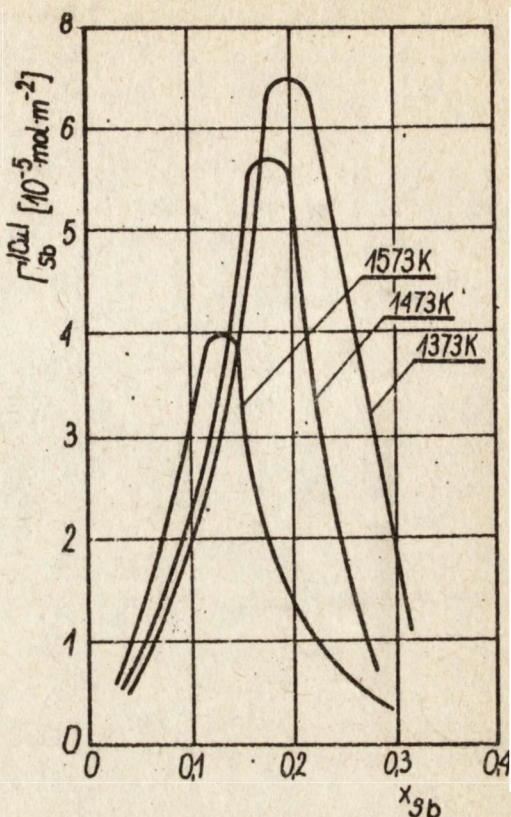
$$\Gamma_{\text{Sb}}^{(\text{Cu})} = -\frac{a_{\text{Sb}}}{RT} \left(\frac{d\omega_{\text{CG}}}{da_{\text{Sb}}} \right)_T \quad (3.1)$$

gdzie $\Gamma_{\text{Sb}}^{(\text{Cu})}$ jest nadmiarem powierzchniowym Sb przy zerowaniu się nadmiaru powierzchniowego Cu (konwencja płaszczyzny rozdziálu Gibbsa).

Na rysunku 27 przedstawiono wykresy zależności energii powierzchniowej stopów CuSb w funkcji aktywności Sb w roztworze dla zakresu temperatur



Rys. 27. Zależność energii powierzchniowej ω_{CG} ciekłych roztworów CuSb od aktywności Sb i temperatury



Rys. 28. Adsorpcja antymonu $\Gamma_{Sb}^{(Cu)}$ na ciekłym stopie CuSb w funkcji składu roztworu i temperatury wg. (3.1)

1373 + 1573 K. Wykresy skonstruowano wykorzystując dane eksperymentalne ω_{CG} i zależność a_{Sb} od x_{Sb} [14]. Wykresy te posłużyły do graficznego wyznaczenia pochodnych $\frac{d\omega}{da_{Sb}}$, które wykorzystano do obliczenia $\Gamma_{Sb}^{(Cu)}$ wg. (3.1). Wyniki obliczeń adsorpcji Sb podano na rysunku 28.

Otrzymane wyniki świadczą o istnieniu wąskiego zakresu stężeń, w którym pojawia się skok adsorpcji, przy czym dla wyższych temperatur przesuwają się one nieznacznie w kierunku niższych stężeń Sb. Wysokość "pików" nadmiaru powierzchniowego zależy od temperatury. Być może jest to związane z tworzeniem się uporządkowanej struktury roztworów CuSb.

Podjęto próbę oszacowania składu warstwy powierzchniowej wzbogaconej w Sb. Obliczenia wykonano opierając się na definicji nadmiaru powierzchniowego

wego substancji rozpuszczonej dla takiego położenia powierzchni rozdziału Gibbsa, aby nadmiar rozpuszczalnika był równy zeru. Zgodnie z tą definicją nadmiar składnika rozpuszczonego przypadający na jednostkę przekroju poprzecznego obszaru powierzchniowego odnosi się wówczas do liczby moli, która przypadałaby we wnętrzu fazy na tę samą liczbę moli rozpuszczalnika, która jest na danym przekroju powierzchniowym. Schemat obliczeń przedstawiono poniżej.

- Obliczono pole powierzchni przypadające na 1 atom Cu i Sb w stanie ciekłym. Założono przy tym, iż atomy mają kształt kul. Na podstawie danych literaturowych gęstości metali w stanie ciekłym [35] (dane dla Sb ekstrapolowano poza zakres 1273 K) obliczono objętości atomowe, następnie ich promienie, na końcu pola powierzchni przekrojów. Obliczenia przeprowadzono dla temperatur 1373, 1473 i 1573 K.
- Ułożono układ równań (3.2), którego rozwiązanie pozwoliło na obliczenie liczby atomów pierwiastków na 1 m² powierzchni roztworu, gdyby nie było wzbogacenia jej w antymon:

$$\begin{cases} \frac{N_{Sb}}{N_{Sb} + N_{Cu}} = x_{Sb}^E \\ N_{Sb}^A A_{Sb} + N_{Cu}^A A_{Cu} = 1 \end{cases} \quad (3.2)$$

gdzie:

- N_{Sb}^w, N_{Cu}^w - liczba atomów pierwiastków przypadających na 1 m² powierzchni,
- x_{Sb}^E - ułamek molowy antymonu w roztworze, dla którego występuje ekstremum adsorpcji,
- A_{Sb}^w, A_{Cu}^w - pola powierzchni przypadające na 1 atom Sb i Cu.
- Obliczono liczbę atomów N_{Sb}^w przypadającą na 1 m² przekroju obszaru powierzchniowego roztworu z uwzględnieniem nadmiaru antymonu:

$$N_{Sb}^w = N_{Sb} + N_o \Gamma_{Sb}^{(Cu)} \quad (3.3)$$

gdzie N_o jest liczbą Avogadry.

- Obliczono stosunek atomów Sb do atomów Cu w warstwie powierzchniowej $\frac{N_{Sb}^w}{N_{Cu}^w}$ i stężenie x_{Sb} w tej warstwie.

Wyniki obliczeń podano w tabeli 5. Jak wynika z powyższych rozważań, antymon jest powierzchniowo aktywny na miedzi, obniżając znacznie energię powierzchniową roztworów CuSb w zakresie temperatur 1373 + 1573 K i stężeń do $x_{Sb}^w = 0,35$. Miarą tej aktywności jest maksymalny nadmiar powierzchniowy $\Gamma_{Sb}^{(Cu)}$ rzędu $5 + 7 \times 10^{-5}$ mol/m² i odpowiadające mu stężenie Sb w warstwie

Tabela 5. Wyniki obliczeń składu warstwy powierzchniowej w ciekłych stopach Cu-Sb

Wielkość	Symbol	Jednostka	1373 K	1473 K	1573 K
Koncentracja Sb, dla której występuje maksimum adsorpcji	$\frac{Sb}{x}$	-	0,2	0,18	0,14
Nadmiar powierzchniowy	$\Gamma_{Sb}^{(Cu)}$	$10^{-5} \frac{mol}{m^2}$	6,5	5,7	4,0
Nadmiar powierzchniowy	$\Gamma_{Sb}^{(Cu)} \cdot N_o$	$10^{19} \frac{at.}{m^2}$	3,91	3,43	2,41
Objętość atomowa Cu	V_{Cu}	$10^{-6} \frac{m^3}{mol}$	8,01	8,10	8,19
Objętość atomowa Sb	V_{Sb}	$10^{-6} \frac{m^3}{mol}$	19,61	19,76	19,96
Pole powierzchni przypadające na 1 atom Cu	A_{Cu}	$10^{-20} m^2$	6,79	6,84	6,89
Pole powierzchni przypadające na 1 atom Sb	A_{Sb}	$10^{-20} m^2$	12,32	12,38	12,47
Liczba atomów Cu na 1 m ² powierzchni roztworu	N_{Cu}	$10^{19} \frac{at.}{m^2}$	1,01	1,01	1,0
Liczba atomów Sb na 1 m ² powierzchni roztworu (bez $\Gamma^{(Cu)}$)	N_{Sb}	$10^{18} \frac{at.}{m^2}$	2,53	2,52	2,50
Liczba atomów Sb na 1 m ² powierzchni roztworu (z adsorpcją)	N_{Sb}^w	$10^{19} \frac{at.}{m^2}$	4,16	3,68	2,66
Stosunek atomów Sb do Cu w warstwie powierzchniowej ($N_{Cu}^w = N_{Cu}$)	$\frac{N_{Sb}^w}{N_{Cu}^w}$	-	4,12	3,64	2,66
Stężenie Sb w warstwie powierzchniowej	x_{Sb}^w	-	0,80	0,78	0,73

powierzchniowej, którego wielkość oszacowano na około 4-krotnie większą od stężenia tego pierwiastka w objętości roztworu.

Wstępna analiza wykresów zależności skrajnego równowagowego kąta zwilżania wolframu stopami CuSb od zawartości Sb (rozdział 2.4.2) nie pozwalała na wysnucie jednoznacznych wniosków co do zachowania się antymonu na granicy międzyfazowej. Wprawdzie początkowo obserwuje się zmniejszanie się kąta θ ze wzrostem x_{Sb} (szczególnie dla temperatury 1373 K), jednak dla wyższych stężeń Sb zwilżalność znacznie się pogarsza. Tendencja ta ma charakter stopniowy. Interpretacji wykresów na rysunku 15 dokonano

opierając się na następującym rozumowaniu:

1) Ze wzoru Younga (3,4)

$$\cos \theta = \frac{\omega_{SG} - \omega_{SC}}{\omega_{CG}} \quad (3,4)$$

wynika, iż θ rośnie ($\cos \theta \searrow$), gdy energia międzyfazowa ω_{SC} lub powierzchniowa cieczy ω_{CG} zwiększa się, względnie gdy obniżeniu ulega energia powierzchniowa ciała stałego ω_{SG} . W naszym przypadku ω_{CG} ma właśnie tendencję odwrotną, a zatem pogarszanie się zwilżalności musi następować wskutek dużej obniżki ω_{SG} lub podwyższenia ω_{SC} .

Obie zmiany mogą zachodzić wskutek adsorpcji atomów jednego ze składników cieczy na powierzchni ciała stałego lub tworzenia się nowej, gorzej zwilżalnej fazy na granicy wolfram-roztwór CuSb.

2) Zwiększanie się wartości ω_{SC} jest nieprawdopodobne, w przeciwnym przypadku niezrozumiałym stałby się fakt polepszania się zwilżalności dla zakresu niewielkich ($x_{Sb} < 0,06$) stężeń Sb w roztworze. Dla poparcia tego wniosku oszacowano energie międzyfazowe dla układów W-Cu i W-Sb w temperaturze 1373 K na podstawie modelu Miedemy i Broedera [36], uzyskując wyniki:

$$\omega_{SC}^{W-Cu} = 961 \text{ mJ/m}^2$$

$$\omega_{SC}^{W-Sb} = 751 \text{ mJ/m}^2$$

Obliczona w ten sposób energia międzyfazowa dla układu W-Cu pozostaje w dobrej zgodności z wyznaczoną eksperymentalnie wartością tej energii (980 mJ/m^2 w 1773 K. [37]).

Z otrzymanych wartości wynika, iż $\omega_{W-Cu} > \omega_{W-Sb}$ a różnica wynosi ponad 200 mJ/m^2 . Biorąc pod uwagę nawet niedokładności w odwzorowaniu rzeczywistości przez model, jest nieprawdopodobne, aby wprowadzenie Sb do ciekłej Cu zwiększało energię międzyfazową ω_{SC} i to w dodatku tak znacznie, aby obniżanie ω_{CG} spowodowało zwiększenie kąta θ .

3) Pogorszenie się zwilżalności w układzie W-CuSb wykazuje wyraźną zbieżność ze wzrostem prężności par Sb nad roztworem, o czym świadczy porównanie rysunków 9 i 15.

4) Konsekwencją powyższego jest przyjęcie wniosku o dużym obniżeniu ω_{SG} na skutek adsorpcji atomów Sb na powierzchni wolframu z fazy gazowej. Adsorpcja mogła zajść jeszcze przed kontaktem obu faz lub w trakcie przyjmowania przez kroplę cieczy kształtu równowagowego na powierzchni wolframu. Oczywiście, pewne obniżenie energii powierzchniowej metali na skutek adsorpcji par innych pierwiastków w podwyższonych temperaturach występuje praktycznie zawsze, tutaj jednak w sposób szczególnie silny

wpływa na stopień zwilżania.

Dla poparcia wysuniętej hipotezy oszacowano wartości $\omega_{W\text{-pary Cu}}$ i $\omega_{W\text{-pary Sb}}$ oraz przytoczono niektóre dostępne dane, które zestawiono w tabeli 6. Obliczeń ω_{SG} dokonano wykorzystując wzór (3,4), podstawiając za ω_{SC} wartości obliczone w pkt. 2, a za ω_{CG} dla Sb wartość 350 mJ/m^2 [38]. Pozostałe dane są wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi w niniejszej pracy (dodatkowo wykonano pomiar kąta θ w układzie W-Sb w temperaturze 1373 K i uzyskano wynik 62°).

Tabela 6. Zestawienie danych dotyczących adsorpcji par Cu i Sb na wolframie w temperaturze 1373 K

Układ A - B	AB CG	ΔH° adsorpcji B-A	$-\Delta H^\circ$ parowania B
W - pary Cu	2050 mJ/m^2 ^x	315 kJ/mol [39]	336 kJ/mol [39]
W - pary Sb	918 mJ/m^2	440 kJ/mol [39]	264 kJ/mol [39]

^x W pracy [20] podano wartość 2230 mJ/m^2 dla temperatury 1373 K .

Jak wynika z oszacowania, wielkość energii powierzchniowej wolframu w obecności par Sb powinna stanowić zaledwie połowę wartości tej energii w układzie wolfram-pary miedzi. Wielkość $\omega_{W\text{-Sb}}$ jest zaś trzykrotnie mniejsza od wartości energii powierzchniowej wolframu w próżni ($2,830 \text{ J/m}^2$ w 1773 K [20]). Nie ulega więc wątpliwości, że z termodynamicznego punktu widzenia będzie zachodziła adsorpcja atomów Sb na wolframie, a różnica obu wartości energii jest tak duża, iż proces ten powinien przebiegać z dużą szybkością.

W tabeli 6 przedstawiono również wartości entalpii adsorpcji Cu i Sb na W, a także ciepła parowania tych metali. Ciepło adsorpcji może być z pewnym przybliżeniem potraktowane jako kryterium przebiegu procesu, analogicznie do reguły Berthelota w chemii (poprawnym kryterium jest oczywiście zmiana potencjałów termodynamicznych lub entropii). W przypadku adsorpcji Sb na W wartość ta jest duża i przewyższa o ponad 30% $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ Cu na W. Świadczy to o tendencji atomów Sb do adsorpcji w pierwszej kolejności. Molowe ciepło adsorpcji Sb jest znacznie większe od bezwzględnej wartości molowego ciepła parowania, natomiast dla Cu obie te wielkości są porównywalne. W pierwszym przypadku świadczy to niewątpliwie o stabilności zaadsorbowanej warstewki na powierzchni substratu ($\Delta H^\circ_{\text{ads}} = -\Delta H^\circ_{\text{des}}$).

Utworzenie się zaadsorbowanej z fazy gazowej warstwy atomów Sb na powierzchni W nie przeczy możliwości powstania nowej fazy W-Sb. Duża wartość $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ sugeruje powstanie silnego wiązania między atomami obu metali i wyklucza raczej adsorpcję typu fizycznego. Pojęcie fazy jest związane

jednak z pewną objętością materii i trudno mówić o niej w przypadku warstwek jedno- lub kilkuatomowych.

W świetle powyższych rozważań przejawem aktywności Sb w badanym układzie jest:

- zmniejszanie się skrajnego równowagowego kąta zwilżania wolframu stopem CuSb w zakresie stężeń Sb w roztworze, w którym prężność pary tego pierwiastka jest praktycznie zerowa (z uwagi na duże ujemne odchylenie od prawa Raoult'a zakres ten obejmuje przedział $0 + 0,06$),
- duże zmniejszanie się ω_{SG} wolframu prowadzące do znacznego pogorszenia zwilżalności w zakresie stężeń $x_{Sb} > 0,06$ w roztworze.

Kryterium aktywności powierzchniowej dla pierwszego zakresu może być wielkość adsorpcji Sb przy zerowym nadmiarze powierzchniowym Cu na granicy międzyfazowej wolfram-roztwór, wyliczona ze wzoru Gibbsa dla powierzchni międzyfazowej:

$$\Gamma_{Sb}^{(Cu)} = \frac{-a_{Sb}}{RT} \left(\frac{d\omega_{SC}}{d a_{Sb}} \right)_T \quad (3.5)$$

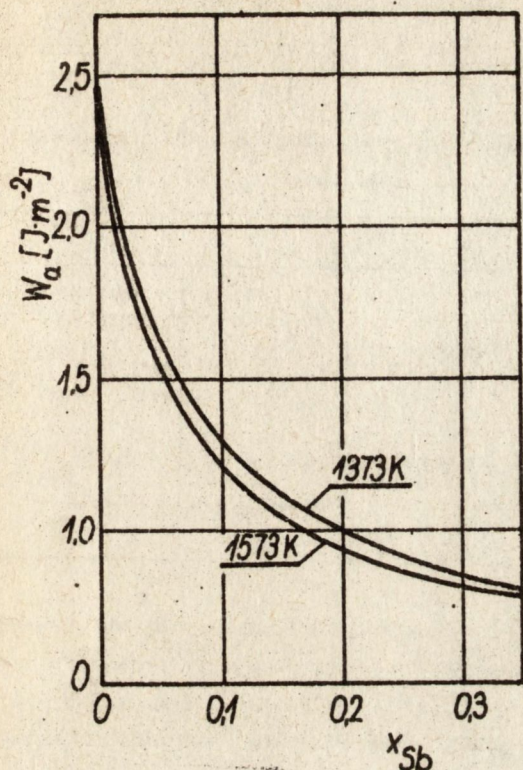
W naszym przypadku wartości tej nie da się wyznaczyć, gdyż nieznana jest zależność ω_{SC} od a_{Sb} . Wartości energii międzyfazowych oblicza się zwykle ze wzorów Younga lub Duprè, w skład których wchodzi ω_{SG} . W przypadku adsorpcji Sb jest konieczna znajomość zależności funkcyjnej energii powierzchniowej wolframu od prężności par Sb, czyli określenia tzw. izotermy adsorpcji. Wymagałoby to przeprowadzenia dodatkowych specjalnych badań o zasięgu trudnym do przewidzenia. Na podstawie posiadanych informacji można jednak sformułować wniosek natury jakościowej. Ponieważ $\omega_{W-Cu} > \omega_{W-Sb}$ (co wynika z uprzednio przeprowadzonych obliczeń), funkcja $\omega_{SC}(a_{Sb})$ ma charakter malejący. Pochodna we wzorze (3.5) ma wobec tego znak ujemny, a $\Gamma > 0$. Ponieważ różnica obliczonych energii przy przejściu od W-Cu do W-Sb nie jest zbyt duża (210 mJ/m^2) i stanowi obniżkę energii międzyfazowej o ok. 22%, mamy podstawę sądzić, iż nadmiar powierzchniowy Sb nie jest duży. Świadczy to o znaczącej, ale niezbyt wysokiej aktywności na granicy międzyfazowej, czego bezpośrednim potwierdzeniem są zmiany kąta zwilżania wraz ze wzrostem stężenia Sb w cieczy.

Pośrednim kryterium aktywności powierzchniowej w zakresie stężeń $x_{Sb} > 0,06$ może być zmiana energii powierzchniowej wolframu, co już uprzednio zostało omówione.

Innym ważnym parametrem układu "ciało stałe - ciecz" jest wielkość adhezji pomiędzy fazami, którą wyliczyć można wykorzystując równanie Duprè:

$$W_a = \omega_{CG} (1 + \cos\theta) \quad (3.6)$$

Na rysunku 29 przedstawiono zależność $W_a = f(x_{Sb})$, sporządzoną na podstawie danych doświadczalnych θ i ω_{CG} , uzyskanych w niniejszej pracy.



Rys. 29. Zależność energii adhezji W_a pomiędzy wolframem i ciekłym stopem CuSb od składu roztworu i temperatury

Funkcja ma charakter malejący, dodatek Sb powoduje znaczne obniżenie W_a . Z technologicznego punktu widzenia jest to fakt niekorzystny. Tym niemniej wartości energii adhezji w zakresie do $x_{Sb} = 0,1$ wydają się wystarczająco wysokie. Charakter zależności funkcyjnej W_a od składu roztworu wynika z jednoczesnego oddziaływania dwóch czynników: energii powierzchniowej cieczy i $\cos \theta$. Ponieważ w badanym układzie zarówno wartości ω_{CG} , jak i wielkości jej zmian są duże, czynnik ten ma znaczenie dominujące. Z tego względu, mimo poprawy zwilżalności w pierwszym zakresie stężeń Sb i wraz ze wzrostem temperatury, W_a wykazuje charakter malejący, zarówno w funkcji stężenia jak i temperatury.

Kinetyka rozptywania i zwilżania jest wypadkową działania dwóch przeciwnych czynników: siły motorycznej, wynikającej z dążenia układu do stanu równowagi termodynamicznej i różnego charakteru sił oporu.

W tabeli 7 podano wartości wypadkowej siły działającej w płaszczyźnie powierzchni wolframu na obwód zwilżania i wymuszającej jego przesuwanie. W tabeli przedstawiono zależność siły od czasu upływającego od momentu

kontaktu faz i stężenia Sb w ciekłym stopie, Wartość siły obliczono według wzoru:

$$F = w_{CG} (\cos \theta - \cos \theta') \quad (3.7)$$

Błąd względny obliczeń oszacowano na 12%.

Tabela 7. Wypadkowa siła F oddziaływująca na jednostkę obwodu zwilżania w funkcji składu fazy ciekłej i czasu zwilżania τ .

Skład stopu	$F \quad [N \cdot m^{-1}]$			
	$\tau = 0$	5 ms	15 ms	25 ms
Cu	2,44	0,47	0,04	0
CuSb 1	2,14	0,22	0,01	0
CuSb 3,8	1,74	0,25	0,05	0,03
CuSb 5,5	1,58	0,29	0,05	0,01
CuSb 11,4	1,24	0,26	0,13	0,12
CuSb 34,3	0,81	0,25	0,07	0,07

Maksymalne wartości siły występują w momencie zetknięcia się faz i wówczas zaznacza się największe zróżnicowanie dla poszczególnych stopów: od 2,44 N/m dla czystej miedzi do 0,8 N/m dla CuSb 34,3. Natomiast już po upływie 5 ms wartości sił są niewielkie i porównywalne dla wszystkich składów.

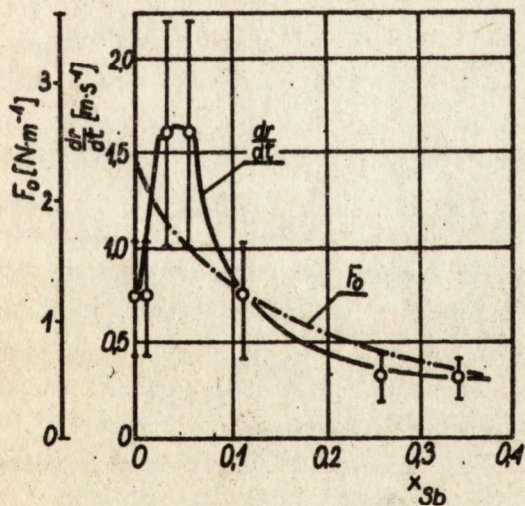
Analiza rysunków 17 i 19 wykazuje, iż do około 3 + 5 ms dla wszystkich składów stopu CuSb mamy do czynienia z etapem kinetycznym procesu. Charakterystyczna jest duża szybkość zwilżania (szybkie zmniejszanie się kąta θ') oraz w przybliżeniu stała szybkość przesuwania się obwodu zwilżania. Są to typowe cechy etapu, w którym siła motoryczna procesu ma wysoką wartość, odległość obwodu zwilżania od środka kropli jest niewielka, a decydują o całości opory kinetyczne związane z powstawaniem więzi międzyatomowych pomiędzy cieczą a ciałem stałym. Ilościową charakterystykę etapu podano w tabeli 8.

Etap kinetyczny procesu rozptywania przechodzi po upływie 3 + 5 ms, w związku z wydłużeniem się drogi transportu do obwodu zwilżania, w etap, w którym dominującą rolę odgrywa opór inercyjny. Świadczy o tym proporcjonalność kwadratu promienia zwilżania do czasu, co jest widoczne na wykresach z rysunku 18 i wysokie wartości liczby Reynoldsa. W etapie tym szybkość liniowa cieczy $\frac{dr}{dt}$ zmniejsza się (wykresy z rys. 17 zakrzywiają się), natomiast szybkość zwilżania powierzchni wolframu $\frac{dA}{dt}$ jest stała (rys. 18). W tabeli 8 są podane wartości $\frac{dA}{dt}$ obliczone na podstawie tego

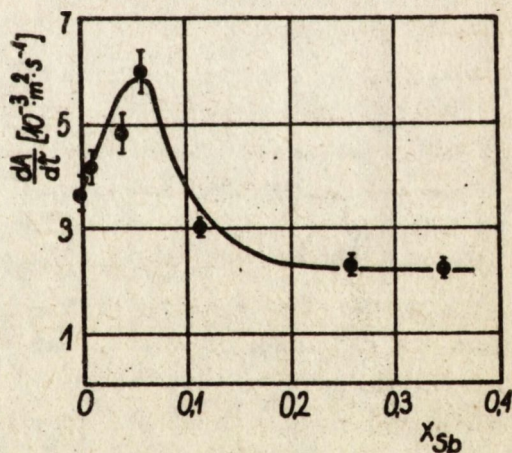
Tabela 8. Charakterystyczne parametry kinetyczne procesu zwilżania W stopami CuSb w temperaturze 1373 K

Skład stopu zwilżającego	Etap kinetyczny		Etap inercyjny
	$F_o \text{ [N}\cdot\text{m}^{-1}]$	$\frac{dr}{dt} \text{ [m}\cdot\text{s}^{-1}]$	$[\frac{dA}{dt} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$
Cu	2,44	0,75	3,5
CuSb 1	2,14	0,75	4,1
CuSb 3,8	1,74	1,60	4,8
CuSb 5,5	1,58	1,60	6,0
CuSb 11,4	1,24	0,75	3,0
CuSb 25,8	0,90	0,33	2,5
CuSb 34,3	0,81	0,33	2,4

rysunku. Zależności podane w tabeli 8 przedstawiono również w formie graficznej (rys. 30 i 31). Maksymalne błędy względne obliczeń $\frac{dr}{dt}$ i $\frac{dA}{dt}$ wynoszą odpowiednio 40 i 7%.



Rys. 30. Zależność siły motorycznej rozpylania F_o i szybkości liniowej cieczy $\frac{dr}{dt}$ od składu stopu CuSb w etapie kinetycznym



Rys. 31. Etap inercyjny. Zależność szybkości zwilżania powierzchni wolframu $\frac{dA}{dt}$ od składu stopu CuSb

W fazie kinetycznej szybkości liniowe cieczy są duże, wahają się w zależności od składu w granicach $0,33 + 1,6$ m/s. Szybkości rozptywania tego rzędu w połączeniu z dużymi szybkościami zwilżania (rys. 19), świadczą o nieodwracalności przebiegającego procesu i niemożności zastosowania do jego opisu klasycznych praw, a w szczególności równania Younga. Największą wartość szybkości obrotu zwilżania mają stopy o zawartości 3,8 i 5,5% Sb, pomimo iż wartość siły F_0 jest dla nich znacznie mniejsza niż dla czystej miedzi. Obliczenia $\frac{dr}{dt}$ dla etapu kinetycznego są obciążone jednak dość dużym błędem. W etapie kinetycznym szybkość rozptywania stanowi wprost kryterium powinowactwa faz, gdyż w tym stadium decydują o niej szybkości tworzenia więzi międzycząsteczkowych. Wzrost wartości $\frac{dr}{dt}$ ze wzrostem stężenia Sb w roztworze, pomimo malejącej siły F , wskazuje na wyraźną aktywność tego pierwiastka na granicy międzyfazowej i większe, w porównaniu do miedzi, powinowactwo do wolframu. Dalszy wzrost zawartości Sb w roztworze powoduje spadek szybkości rozptywania. Niewątpliwie jest to przejaw adsorpcji Sb na powierzchni wolframu, podobnie jak w wyniku badań równowagowych. Pojawienie się adsorpcji jednego ze składników cieczy na granicy SG w czasie badań kinetycznych potwierdza wniosek o jej następstwie z fazy gazowej, gdyż przy krótkich (rzędu ms) czasach od momentu zetknięcia się faz inne mechanizmy (np. dyfuzja powierzchniowa z cieczy) są mało prawdopodobne.

W etapie inercyjnym zależność szybkości zwilżania powierzchni od czasu ma zbliżony charakter. Ze wzrostem $x_{Sb} \frac{dA}{dt}$ wzrasta osiągając maksimum $6 \cdot 10^{-2}$ m²/s dla $x_{Sb} = 0,05$, po czym maleje do stałej wartości $2,3 \cdot 10^{-2}$ m²/s dla roztworów bogatych w antymon.

Wystąpienie ekstremów szybkości na rysunku 30 i 31 koreluje z rezultatami badań zwilżania w stanie równowagi.

Badania mające na celu analizę obszaru złącza W-CuSb dla bezpośredniego wyjaśnienia mechanizmu oddziaływania faz przeprowadzono metodą mikroanalizy rentgenowskiej i metodą wykorzystującą znakowany izotop Sb (rozdziały 2.4.4 i 2.4.5). Obie metody wzajemnie się uzupełniają. Mikrosonda elektronowa okazała się przydatna do analizy okolicy granicy międzyfazowej od strony roztworu CuSb, natomiast ze względu na małą czułość zupełnie nieprzydatna do badań dyfuzji w wolframie. Z kolei metody izotopowe, zastosowane do analizy rozkładu Sb w fazie wolframowej, nie nadawały się do badania złącza od strony ~~lewej~~ ciekłej ze względu na duże stężenie wskaźnika promieniotwórczego.

Metoda mikroanalizy rentgenowskiej ujawniła wyraźny wzrost stężenia Sb w okolicy granicy międzyfazowej od strony cieczy. Oczywiście taka analiza przeprowadzona już po zakrzepnięciu stopu CuSb (tego rodzaju badania in situ trudno sobie wyobrazić) tylko w sposób pośredni mówi o mechanizmie oddziaływania w układzie "ciało stałe-ciecz". Mimo iż oddziaływania mają miejsce w obszarach powierzchniowych, których grubość według różnych

autorów waha się od kilku do kilkudziesięciu średnic atomowych, wyraźny wzrost stężenia Sb we wnętrzu fazy bezpośrednio przyległym do hipotetycznego obszaru powierzchniowego świadczy o aktywności międzyfazowej tego pierwiastka.

Badania autoradiograficzne ujawniły znaczną penetrację atomów Sb po granicach ziarn wolframu. Analiza stopnia zaczernienia w zależności od odległości od źródła dyfuzji w połączeniu z zestawieniem autoradiogramów przed i po strawieniu stopu CuSb z powierzchni wolframu pozwoliła na stwierdzenie, iż penetracja ta odbywała się według dwóch mechanizmów: migracji fazy ciekłej wzdłuż granic ziarn i drogą dyfuzji atomów Sb z cieczy. Pierwszy z nich świadczy o tworzeniu się w kontakcie z cieczą "rowków" wzdłuż granic ziarn (drogą rozpuszczania się w cieczy lub samodyfuzji wolframu), którymi płynie ciekły stop CuSb tworząc określony kąt dwuścienny. Inna możliwa interpretacja zjawiska to tworzenie się mikroszczelin na skutek oddziaływania cieczy z materiałem granic ziarn mającym naprężenia wewnętrzne z następującą penetracją fazy ciekłej do tych kapilar. Posiadane informacje nie pozwalają na stwierdzenie, który z tych wariantów ma miejsce w naszym przypadku. Tym niemniej, w każdym z nich faza ciekła musi dobrze zwilżać podłoże, a pomiędzy fazami muszą występować oddziaływania typu chemicznego.

Badania strefy przygranicznej wolframu metodą zdejmowania warstw ujawniły nieznaczną dyfuzję Sb i brak zależności współczynnika dyfuzji od temperatury w zakresie 1373 + 1573 K. Nie jest to jednak niespodzianką, zważywszy różnicę wymiarów atomów Sb i W oraz niskie temperatury badań, znacznie poniżej temperatury rekrytalizacji wolframu, która może być traktowana jako poziom dużej ruchliwości defektów.

Wyniki badań nie wykluczają możliwości powstawania bardzo cienkiej warstewki nowej fazy W-Sb drogą bezpośredniego kontaktu na granicy międzyfazowej lub dyfuzji reakcyjnej. O możliwości powstawania takiego związku mogą świadczyć różnego rodzaju "poszlaki" omówione uprzednio.

3.2. Badania technologiczne

Układ W-CuSb w świetle badań modelowych jest układem ze słabym tylko - w najlepszym przypadku - oddziaływaniem typu chemicznego. W związku z tym w procesie spiekania z fazą ciekłą najważniejszą rolę powinien odgrywać etap przegrupowania cząstek. Po utworzeniu się ciekłych mostków pomiędzy ziarnami, spiekane ciało znajduje się pod ściskającym działaniem wynikającym z istnienia sił powierzchniowych. Siły te, według współczesnych poglądów (np. [40, 41]), zależą od wielkości napięcia powierzchniowego cieczy, zwilżalności fazy stałej i geometrii mostka związanej z kolei z ilością fazy ciekłej i odległością pomiędzy ziarnami.

Dla interpretacji wyników spiekania z fazą ciekłą należy wobec powyższe-

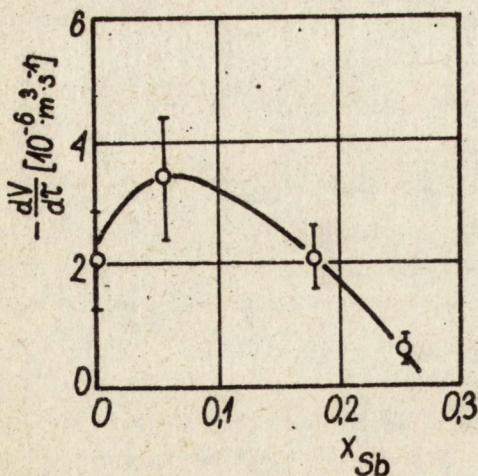
go przeprowadzić dyskusję wielkości siły F pomiędzy ziarnami połączonymi ciekłym mostkiem, uwzględniając wyniki badań modelowych. Dla wszystkich badanych próbek objętość fazy ciekłej oraz gęstość po prasowaniu (a zatem i średnia odległość między ziarnami) były jednakowe. Zmiennym parametrem była zawartość Sb w fazie ciekłej, powodująca zmianę napięcia powierzchniowego cieczy i kąta zwilżania wolframu. Siła F , uprzednio wspomniana, rośnie ze wzrostem napięcia powierzchniowego cieczy i zmniejszaniem się kąta zwilżania θ . Dla trzech badanych składów fazy ciekłej wielkości napięć powierzchniowych oraz skrajnych kątów zwilżania wolframu pozostają w relacjach:

$$|\bar{\sigma}_{Cu}| > |\bar{\sigma}_{CuSb\ 2,0}| > |\bar{\sigma}_{CuSb\ 25,8}|,$$

$$\theta_{CuSb\ 2,0} < \theta_{Cu} < \theta_{CuSb\ 25,8}$$

Z rysunku 23 wynika, iż spiekalność próbek $W-Cu$ i $W-CuSb\ 2,0$ była praktycznie jednakowa, natomiast próbki $W-CuSb\ 25,8$ spiekały się znacznie gorzej. Dla pierwszych dwóch składów wartości sił F były zapewne zbliżone na skutek kompensacji wpływu obu zmiennych parametrów: zmniejszenia się napięcia powierzchniowego i polepszenia zwilżalności z dodatkiem Sb do roztworu. Znaczny wzrost zawartości Sb w trzecim przypadku spowodował natomiast niekorzystną zmianę obu wielkości: spadek zwilżalności i napięcia powierzchniowego cieczy, co pociągnęło za sobą zmniejszenie elementarnej siły F i w konsekwencji wywarło wpływ na kinetykę spiekania.

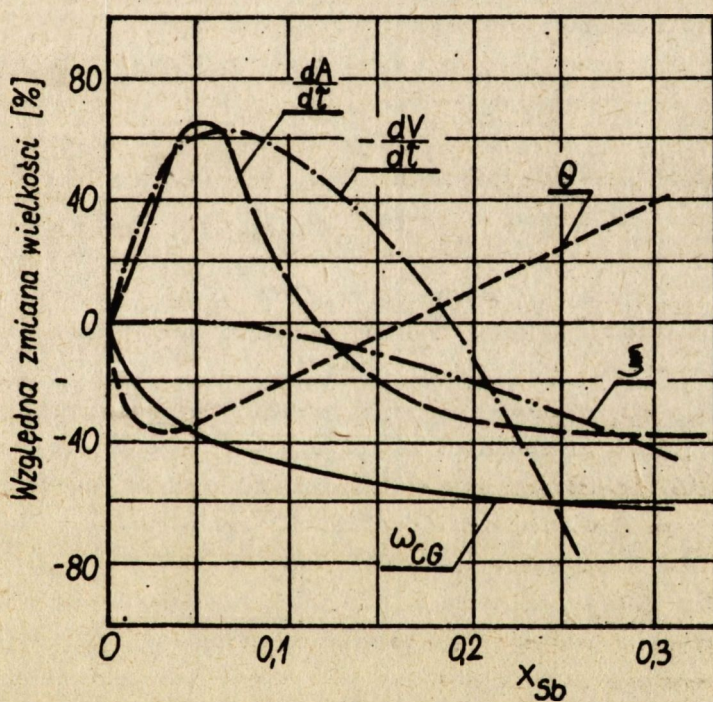
Kolejnym etapem badań technologicznych były doświadczenia związane z kinetyką nasycania porowatego wolframu stopami $CuSb$. Na podstawie przytoczonych wcześniej wyników (rys. 26) skonstruowano zależność szybkości nasycania od składu stopu nasycającego, którą przedstawiono na rysunku 32.



Rys. 32. Szybkość nasycania - $\frac{dV}{dt}$ porowatego wolframu w funkcji składu roztworu nasycającego $CuSb$ w temperaturze 1373 K

Pomimo zastrzeżeń, podanych w rozdziale 2,5,2 (duży błąd pomiarowy, niejednakowa objętość wyjściowa kropli, ruch turbulentny cieczy), na podstawie przytoczonych rezultatów można wnioskować, iż ze wzrostem S_b w roztworze nasycającym szybkość nasycania nieznacznie wzrasta (od ok. 2 dla czystej Cu do $3,5 \text{ m}^3/\text{s} \cdot 10^{-6}$ dla CuSb 5,5), po czym dla układów bogatych w Sb zdecydowanie maleje ($0,6 \cdot \text{m}^3/\text{s} \cdot 10^{-6}$ dla CuSb 25,8). Spadek szybkości nasycania niewątpliwie jest spowodowany znacznym zmniejszeniem się ω_{SG} w wyniku adsorpcji Sb na powierzchni wolframu. Spadku tego nie może skompensować przewidywane zmniejszenie się wartości ω_{SC} . Charakter krzywej z rysunku 32 jest bardzo podobny do analogicznej zależności otrzymanej w badaniach kinetyki zwilżania, co świadczy o jej dominującej roli w procesie nasycania i zarazem o prawidłowej koncepcji doświadczenia.

Podsumowaniem dyskusji może być rysunek 33, na którym przedstawiono wspólnie dla temperatury 1373 K rezultaty badań energii powierzchniowej,



Rys. 33. Zmiana wielkości charakterystycznych dla oddziaływań powierzchniowych w układzie W-CuSb w funkcji zawartości Sb w odniesieniu do czystej miedzi dla temperatury 1373 K

równowagowego kąta zwilżania, kinetyki zwilżania, a także kinetyki nasycania i spiekania z fazą ciekłą w jednym układzie współrzędnych. Za miarę spiekalności przyjęto wartość ξ po 5 godz. Na osi odciętych odłożono skład stopu

CuSb, natomiast na osi rzędnych - względną zmianę poszczególnych wielkości charakterystycznych dla danego badania w stosunku do czystej miedzi stanowiącej poziom odniesienia.

Rysunek przedstawia w syntetyczny sposób rolę Sb w układzie "W-ciekły CuSb". Wyróżnić na nim można obszar, dla którego dodatek Sb działa korzystnie z technologicznego punktu widzenia ($x_{Sb} = 0,02 + 0,08$), poprawiając wszystkie charakterystyki.

3.3. Wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonych badań i rozważań termodynamicznych można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Antymon jest powierzchniowo aktywny na wszystkich trzech granicach międzyfazowych w układzie "wolfram - ciekły stop CuSb - wodór" w zakresie temperatur 1373 + 1573 K i stężeń x_{Sb} do 0,35 wywierając znaczący wpływ na zjawiska powierzchniowe, a w szczególności:
 - a) na granicy CG: obniżając energię powierzchniową w wyniku adsorpcji (maksymalny nadmiar powierzchniowy $\Gamma_{Sb}^{(Cu)}$, obliczony na podstawie badań ω_{CG} , wynosi w temperaturze 1373 K $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$, a stężenie w warstwie powierzchniowej 4-krotnie przewyższa stężenie Sb wewnątrz roztworu),
 - b) na granicy SC: obniżając wartość energii międzyfazowej ω_{SC} , oraz dla $x_{Sb} < 0,06$ polepszając zwilżalność zarówno w aspekcie równowagowym, jak i kinetycznym (w stosunku do czystej miedzi ekstremalna wartość kąta θ w temperaturze 1373 K jest mniejsza o około 40%, a szybkość rozpywania $\frac{dA}{dt}$ większa o ok. 60%),
 - c) na granicy SG: w zakresie $x_{Sb} > 0,06$ obniżając znacznie energię powierzchniową wolframu (oszacowana wartość $\omega_{W\text{-pary Sb}}$ wynosi dla temperatury 1373 K $918 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ i jest 3-krotnie mniejsza od wartości $\omega_{W\text{-próżnia}}$) drogą adsorpcji z fazy gazowej, o czym świadczą rezultaty badań kinetyki rozpywania i korelacja z prężnością par Sb nad roztworem.
2. Udział antymonu w fazie ciekłej powoduje słabe oddziaływanie typu chemicznego pomiędzy fazami; prawdopodobne jest tworzenie się cienkiej warstwy związku międzymetalicznego antymon-wolfram lub słaba rozpuszczalność tego pierwiastka w fazie stałej. Zachodzi dyfuzja Sb po granicach ziarn wolframu.

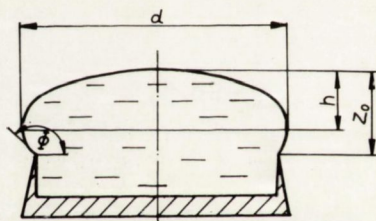
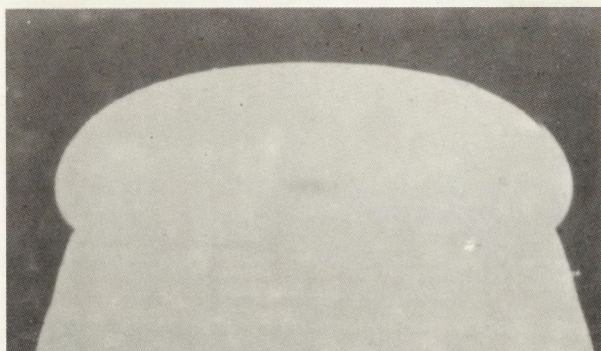
3. W konsekwencji aktywności powierzchniowej Sb w badanym układzie, znaczący wpływ tego pierwiastka zaznacza się również w procesach technologicznych kompozytu W-CuSb, zachodzących przy udziale fazy ciekłej. Antymon, dodawany do materiału kompozytowego ze względu na własności stykowe w próżni, okazał się również korzystnym technologicznie w pewnym zakresie stężeń. Dla optymalizacji technologii nakładek stykowych W-CuSb zawartość Sb powinna być rzędu 5-8% atomowych.
4. Dobór metod badawczych okazał się właściwy, gdyż w ich wyniku uzyskano szereg fragmentarycznych, wzajemnie się uzupełniających i weryfikujących informacji pozwalających w sumie na uzyskanie pełnego obrazu roli Sb w badanym układzie.

WYKAZ LITERATURY

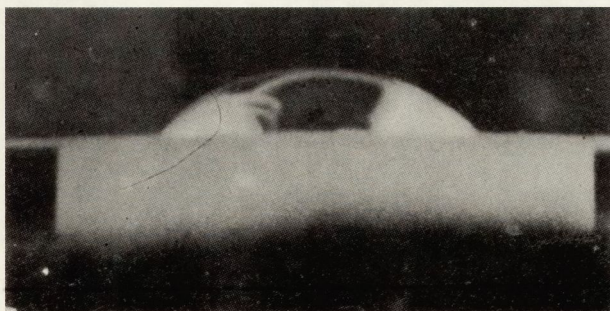
1. Stöckel D. : Z. Werkstofftechnik 10 (1979) 230
2. Meyer C.L. : Stempel G.: Industrie Elektrik u. Elektronik 20 (1973) 484
3. Bhalla A.K., Williams J.D.: Powd. Met. 19 (1976) 31
4. Gessinger G.H., Melton K.N.: Powd. Met. Int., 9 (1977) 67
5. Raport Międzyresortowego Zespołu ds. Przygotowania Typoszeregu Łączników Próżniowych, Katowice 1978
6. Selzer A.: IEEE Spectrum 8 (1971) 26
7. Slade P.G.: IEEE Trans. on Parts, Hybrids a. Packaging 10 (1974) 43
8. Hansen M., Anderko K.: Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill Book Co, 1958
9. Natapowa R.J. i in.: w zb. ref. Fizyceskaja chimija granic rozdziała kontaktirujuszczich faz, Kijew 1977, s. 112
10. Woł A.E.: Strojenije i swojstwa dwojrych metalliceskich sistem, Moskwa 1962, t. II, s. 458
11. Elliott R.P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, tłum. ros., Mir Moskwa 1970
12. Shunk F.A.: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, tłum. ros., Mir Moskwa 1973
13. Nowakowski J.: Zesz. Nauk. AGH, 434 (1974) 137
14. Azakami T., Yazawa A.: Can. Met. Quart. 15 (1976) 111
15. Knoll W., Steeb S.: Phys. Chem. Liquids 4 (1973) 39
16. Hayer E., Komarek K., Castanet R.: Z. Metallkde 68 (1977) 688
17. Arsentiew P.P., Koliedow L.A.: Metalličeskiye rasplawy i ich swojstwa, Metalurgia Moskwa 1976
18. Lang G. i in.: Z. Metallkde 68 (1977) 113
19. Miedema A.R.: Z. Metallkde 69 (1978) 287
20. Hodkin E.N., Nicholas M.G., Poole D.M.: J. Less-Common Metals, 20 (1970) 93
21. Ehrlich G.: Atomistics of Metal Surfaces, w zb. ref. Surface Phenomena of Metals, Rochester 1968
22. Najdicz J.W., Ławrinienko J.A., Jewdokimow W.A.: Porošk. Met. 4 (1977) 43
23. Nicholas M., Poole D.M.: J. Mat. Sci. 2 (1967) 269
24. Kubaschewski O., Alcock C.B.: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1979
25. Mrowec S.: Arch. Hutn. 23 (1978) 361
26. Smith J.D.: The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth, Pergamon Press 1975
27. Hultgren R. i in.: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, Wiley Inc, 1963
28. Miesol W.: Energia powierzchni rozdziału faz w metalach, Śląsk Katowice 1974
29. Chantadze D.W. i in.: Niekotoryje priłożenija teorii kapilarnosti pri fiziko-chimiczeskim issledowanii rasplawow, Tbilisi 1971
30. Beckert M., Klemm H.: Handbuch der metallographischen Atzverfahren, VEB Deutscher Verlag 1962
31. Lutze-Birk A.: Dyfuzja w metalach i stopach, Ośr. Inf. o Energii Atomowej, Warszawa 1972
32. Bziawa K., Senkara J.: Sci. Sint. 13 (1981) 7
33. Kinloch A.J.: J. Mat. Sci. 15 (1980) 2141
34. Nikolic Z., Huppmann W.J.: Acta Met. 28 (1980) 475
35. Elliott J.F., Gleiser M.: Thermochemistry for Steelmaking, Addison Wesl. Publ. 1960
36. Miedema A.R., den Broeder F.J.A.: Z. Metallkde 70 (1979) 14
37. Warren R.: J. Mat. Sci. 15 (1980) 2489
38. Chantadze D.W. i in.: Biul. Gruz. AN 93 (1979) 93
39. Miedema A.R., Dorleijn J.W.F.: Surf. Sci. 95 (1980) 447
40. Kingery W.D.: J. Appl. Phys. 30 (1959) 301
41. Petzow G., Huppmann W.J.: Z. Metallkde 67 (1976) 579



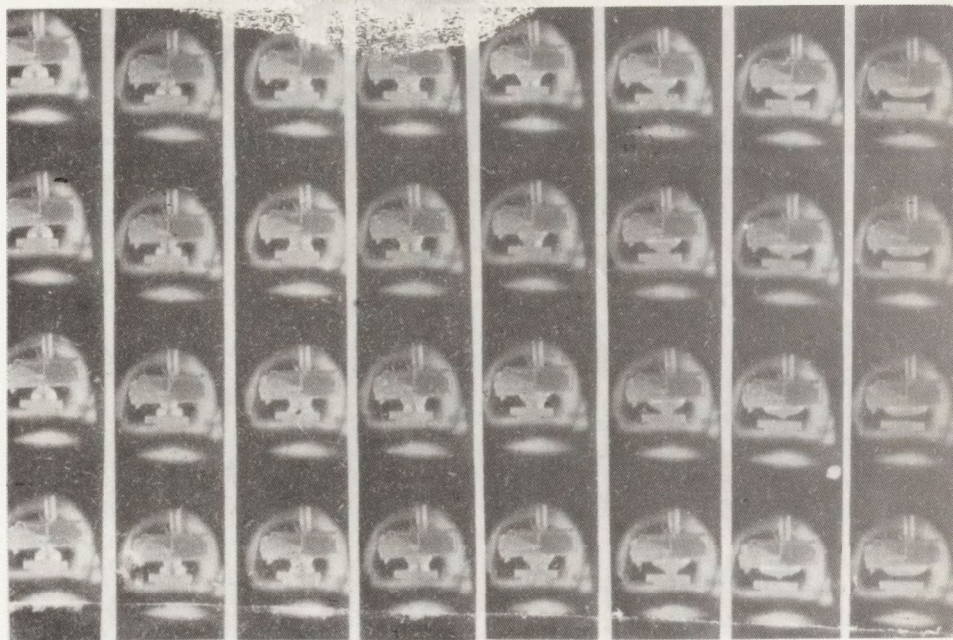
Fot. 1. Struktura kompozytu WCu30 produkcji firmy Doduco z RFN, stosowanego jako materiał stykowy. Faza jasna - wolfram, ciemna - miedź. Pow. 500x



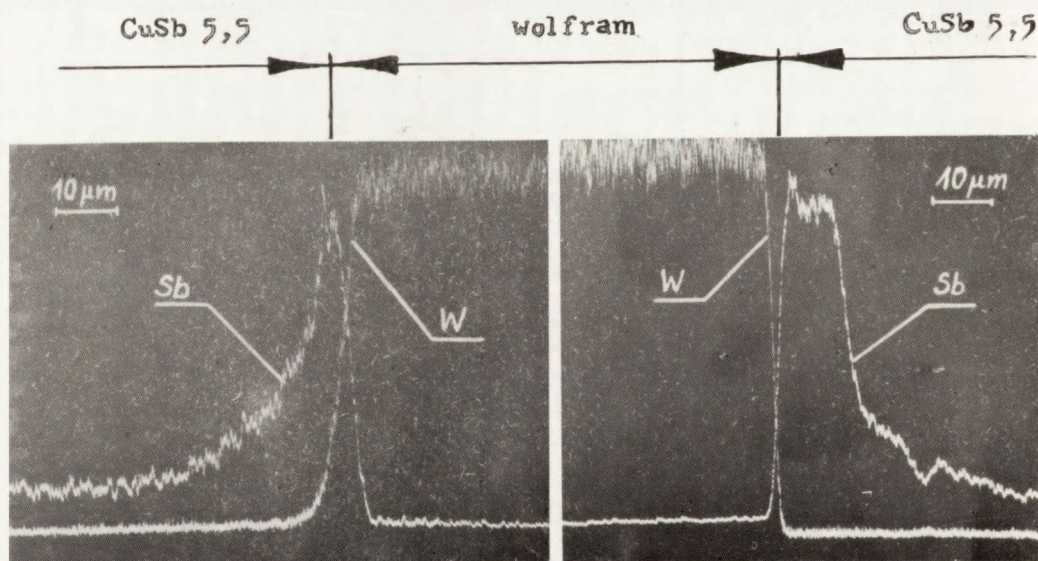
Fot. 12. a - ciekła kropla stopu CuSb 2,7 w temperaturze 1373 K,
b - mierzone parametry kropli



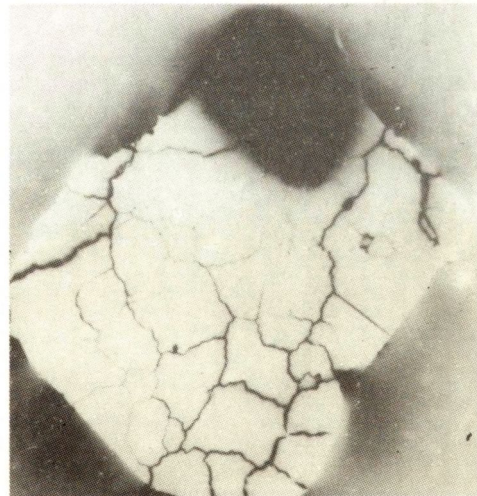
Fot. 14. Ciekła kropla stopu CuSb 25,8 na powierzchni wolframu w temperaturze 1373 K



Fot. 16. Fragment taśmy filmowej z zarejestrowanym momentem kontaktu kropli stopu CuSb 11,4 z powierzchnią wolframu. Szybkość ekspozycji 2000 klatek/s

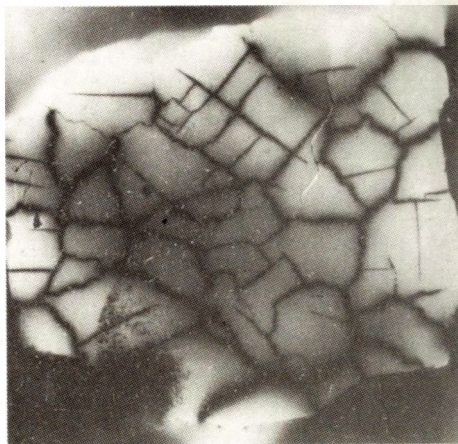


Fot. 20. Rozkład liniowy stężenia W i Sb prostopadłe do granic międzyfazowych płytki wolframowej, zanurzonej w roztworze CuSb 5,5, po 6 godz. kontaktu w temperaturze 1373 K



a/

Źródło
dyfuzji



b/

Fot. 21. Autoradiogramy z powierzchni szlifów skośnych złącza W-CuSb,
po 2 godz. kontaktu obu faz w temperaturach: a - 1373 K,
b - 1573 K. Pow. 2x



Fot. 24. Fragment taśmy filmowej z zarejestrowanym momentem nasycania porowatego podłoża wolframowego przez stop CuSb 5,5 w temperaturze 1373 K. Szybkość filmowania 2000 klatek/s



<http://rcin.org.pl>