



Modelowanie właściwości fizycznych ciekłych roztworów metali z właściwości termodynamicznych

Napięcie powierzchniowe

Władysław Gąsior*

Wprowadzenie

Modelowanie właściwości fizycznych roztworów metali takich jak napięcie powierzchniowe, lepkość czy objętość molowa z wykorzystaniem właściwości termodynamicznych ciekłych roztworów jest coraz powszechniej stosowane. Dąży się do maksymalnego wykorzystania jednych właściwości do wyznaczenia innych, przede wszystkim z czysto poznawczego powodu stymulującego nowe trendy rozważań teoretycznych ukierunkowane na tworzenie modeli pokazujących relacje wiążące ze sobą różne właściwości tych samych substancji. Nie bez znaczenia są, oczywiście, w pełni uzasadnione warunki ekonomiczne. Jest to szczególnie ważne, w takich przypadkach, kiedy pomiary niektórych wielkości są szczególnie trudne ze względu na konieczność prowadzenia ich bądź przez długi okres czasu, bądź w wysokiej temperaturze, gdyż każde ograniczenie liczby pomiarów to dodatkowe oszczędności czasu, energii, wydatków na materiały oraz zaangażowania człowieka. Byłoby niezwykle korzystne, zarówno ze względów ekonomicznych jak i poznawczych, gdyby można była skoncentrować się na dochodzeniu do perfekcyjnego prowadzenia jednej lub kilku absolutnie niezbędnych właściwości materiału a inne obliczać za pomocą sprawdzonych zależności przeliczających jedne wielkości na inne.

Ostatnich kilkadziesiąt lat, to intensywne poszukiwania nowych lutowi bezołowiowych, którym towarzyszy poważne zainteresowanie modelowaniem wielkości fizycznych takich jak: lepkość, gęstość, objętość molowa, napięcie powierzchniowe czy napięcie międzyfazowe, z wykorzystaniem właściwości termodynamicznych fazy ciekłej. Równoległe z nim, prowadzi się badania równowag fazowych oraz badania właściwości termodynamicznych stopów, które mogą być substytutami lutowi zawierających ołów. Badania te prowadzone są często nie tylko dla stopów o stężeniach zbliżonych do niskotopliwych eutektyk, które są potencjalnymi substytutami lutowi ołowiowych, ale często obejmują znacznie szersze zakresy stężeń stopów dwu- czy trójskładnikowych oraz temperatur, co z kolei pozwala na opracowanie odpowiednimi równaniami tych właściwości i wykorzystaniu ich do modelowania niektórych wielkości fizycz-

nych. W tym opracowaniu, autor skoncentruje się na modelowaniu dwóch ze wspomnianych wcześniej wielkości fizycznych: na modelowaniu napięcia powierzchniowego oraz lepkości, z wykorzystaniem właściwości termodynamicznych ciekłych roztworów oraz właściwości fizycznych składników.

Modelowanie napięcia powierzchniowego

Równania Butlera

W roku 1932 Butler [1932But], jako pierwszy przyjął założenie, że warstwa powierzchniowa jest odrębną fazą, a zatem posiada inne właściwości od fazy objętościowej, jest w stanie równowagi termodynamicznej z fazą objętościową, a w przypadku układu zamkniętego również z fazą gazową. Przeprowadzone przez niego rozważania termodynamiczne przy założeniu, że powierzchnia molowa monoatomowej fazy powierzchniowej posiada właściwości roztworu doskonałego, co oznacza, że cząstkowe powierzchnie molowe składników roztworu są równe powierzchniom molowym składników. Wyprowadzone przez Butlera zależności dla roztworów dwuskładnikowych są następującej postaci:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_1 + \frac{RT}{A_1^0} \ln\left(\frac{a_1^S}{a_1^B}\right) = \sigma_1 + \frac{RT}{A_1^0} \ln\left(\frac{X_1^S}{X_1^B}\right) + \frac{RT}{A_1^0} \ln\left(\frac{\gamma_1^S}{\gamma_1^B}\right) \\ &= \sigma_2 + \frac{RT}{A_2^0} \ln\left(\frac{a_2^S}{a_2^B}\right) = \sigma_2 + \frac{RT}{A_2^0} \ln\left(\frac{X_2^S}{X_2^B}\right) + \frac{RT}{A_2^0} \ln\left(\frac{\gamma_2^S}{\gamma_2^B}\right)\end{aligned}\quad (1)$$

gdzie: σ – napięcie powierzchniowe roztworu, $\sigma_{1(2)}$ – napięcie powierzchniowe składników 1 lub 2, $A_{1(2)}^0$ – powierzchnia molowa składnika 1 lub 2, $a_{1(2)}^B$, $a_{1(2)}^S$, $\gamma_{1(2)}^B$, $\gamma_{1(2)}^S$, $X_{1(2)}^B$, $X_{1(2)}^S$ – aktywności, współczynniki aktywności oraz stężenia składników 1 lub 2 w fazie powierzchniowej (indeks S) lub fazie objętościowej (indeks B), R – stałą gazową oraz T – temperaturę.

Wyznaczenie napięcia powierzchniowego z układu równań (1) jest możliwe, jeśli oprócz znajomości współczynnika aktywności w fazie objętościowej i powierzchniowej, będzie znana powierzchnia molowa składników 1 i 2. I chociaż Butler [1932But] w swojej pracy nie podaje, jak liczyć powierzchnię molową ciekłych składników, w późniejszych latach wykorzystano w tym



celu ich objętość molową oraz założenie o gęsto upakowanej strukturze atomów w warstwie powierzchniowej i obliczano ją korzystając z następującego równania:

$$A = LV^{2/3}N^{1/3} \quad (2)$$

W równaniu (2) V oznacza objętość molową składnika, N liczbę Avogadro a L parametr geometryczny struktury fazy powierzchniowej, który dla gęsto upakowania atomów wynosi 1,091.

Zależności Hoara-Melforda

W roku 1957 Hoar i Melford [1957Hoa] analizując zmianę energii swobodnej związanej z utworzeniem monoatomowej warstwy powierzchniowej roztworu dwuskładnikowego na dwóch drogach:

- 1) zmieszania w warunkach warstwy monoatomowej X_1^i oraz X_2^i moli czystych składników 1 i 2 a następnie umieszczeniu ich na roztworze (fazie objętościowej) oraz
- 2) pobrania X_1^i i X_2^i moli składników, wprowadzenia ich do roztworu, pozwalając samoistnie utworzyć się warstwie powierzchniowej.

Porównanie zmian energii swobodnej związanej z tymi procesami oraz przyjęciu jej minimalnej zmiany doprowadziło autorów do następującego układu równań:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_1 \frac{A_1^0}{A_1} + \frac{RT}{A_1} \ln\left(\frac{a_1^S}{a_1^B}\right) = \sigma_1 \frac{A_1^0}{A_1} + \frac{RT}{A_1} \ln\left(\frac{X_1^S}{X_1^B}\right) + \frac{RT}{A_1} \ln\left(\frac{\gamma_1^S}{\gamma_1^B}\right) \\ &= \sigma_2 \frac{A_2^0}{A_2} + \frac{RT}{A_2} \ln\left(\frac{a_2^S}{a_2^B}\right) = \sigma_2 \frac{A_2^0}{A_2} + \frac{RT}{A_2} \ln\left(\frac{X_2^S}{X_2^B}\right) + \frac{RT}{A_2} \ln\left(\frac{\gamma_2^S}{\gamma_2^B}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

Przyjmując, że zmiana powierzchni molowej roztworu fazy powierzchniowej jest równa zero $\Delta A=0$, cząstkowe powierzchnie molowe stają się równe powierzchniom molowym składników a układ równań (3) staje się identyczny, jak wyprowadzony przez Butlera (1) i jest najogólniejszą formą zależności pozwalającej na obliczanie napięcia powierzchniowego roztworów dwuskładnikowych z wykorzystaniem ich właściwości fizycznych i termodynamicznych fazy objętościowej (roztworu).

Analiza wpływu parametrów β oraz powierzchni molowej na modelowane napięcie powierzchniowe

Jak wspomniano wcześniej, w ostatnich latach najczęściej stosowanym równaniem do obliczania napięcia powierzchniowego jest zależności Butlera (1), ze względu na najprostszą postać wynikającą z poczynionych założeń, które dotyczą:

- cząstkowych powierzchni molowych, które przyjmuje się za równe czystym metalom i równe wartościom obliczonym z zależności (2) oraz
- parametru $\beta = 0,83$, wprowadzonego przez [1996Tan] i opisującego relację pomiędzy nadmiarową energią swobodną monoatomowej fazy powierzchniowej i fazą objętościową,

charakteryzującego różnicę pomiędzy liczbą koordynacyjną atomów w fazie powierzchniowej oraz objętościowej.

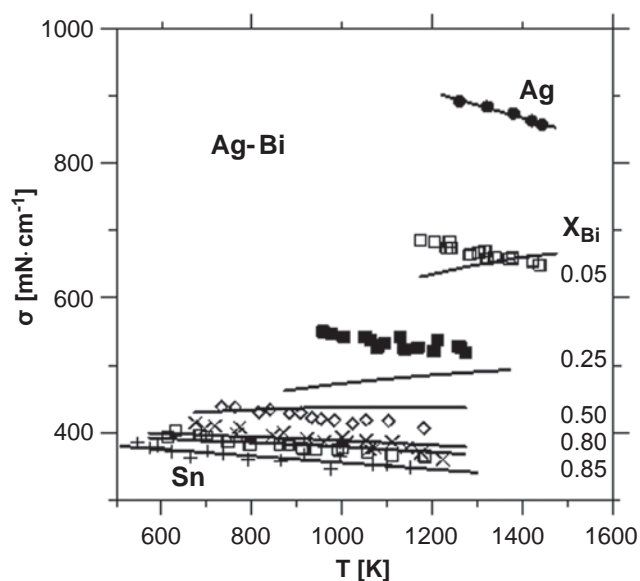
Yeum ze współautorami [1989Yeu] przyjęli $\beta = z^i/z = 0,75$, zakładając, że atomy w warstwie monoatomowej mają ściśle upakowanie oraz, że oddziaływania międzycząsteczkowe ograniczone są tylko do najbliższych sąsiadów z warstwy objętościowej. Parametr β wiąże nadmiarową energią swobodną składników w fazie objętościowej i powierzchniowej poniższą relacją;

$$G_{S,i}^{ex}(X_i^S, T) = \beta G_{B,i}^{ex}(X_i^B, T) \quad (4)$$

która jest wykorzystywana w modelowaniu napięcia powierzchniowego stopów metali z ich właściwości termodynamicznych, napięcia powierzchniowego i objętości molowej składników stopu z równań (1) i (3).

Zależność (4) oznacza, że energia swobodna składnika „i” w fazie powierzchniowej o stężeniu X^S jest równa energii swobodnej tego składnika w fazie objętościowej o takim samym stężeniu pomnożonej przez współczynnik β charakteryzujący różnicę energii wiązań w obu fazach.

Prezentowane w pracach [1996Tan], [1999Tan], [2000Tan] oraz innych izotermy napięcia powierzchniowego obliczone z właściwości termodynamicznych dla kilkunastu układów dwuskładnikowych oraz $L = 1,091$ i $\beta = 0,83$, zazwyczaj, w jednej temperaturze, pokazywały niezłą zgodność wartości eksperymentalnych z obliczonymi. Jednak, w ani jednej z nich nie zaprezentowane zostały zależności temperaturowe dla poszczególnych stężeń. Prowadzone przez autora i współpracownikami badania napięcia powierzchniowego metodą maksymalnego



Rys. 1. Temperaturowe zależności napięcia powierzchniowego dla stopów srebro-bismut obliczone z wykorzystaniem parametrów termodynamicznych [1993Kar]. Symbole to wartości eksperymentalne, a linie to wartości obliczone z zależności Butlera (1)

Tabela 1. Napięcie powierzchniowe obliczone z zależności Butlera (1) dla stopów Ag-Bi o stężeniu $X_{Ag} = 0,25$ i różnych wartościach β oraz $L=1,091$

β	$\sigma_{973\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1073\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1173\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1273\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1373\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]
0,75	470,87	478,47	484,68	489,56	493,15
0,83	470,59	478,1	484,23	489,03	493,56?
0,9	470,35	477,78	483,84	488,57	492,04

ciśnienia w pęcherzykach gazowych pozwoliły na dokładniejszą analizę porównawczą jego wartości obliczonych i eksperymentalnych w szerokim zakresie temperatur. Prezentacja graficzna obu zbiorów danych pokazana jest na rysunku 1 na przykładzie układu bizmut-srebro, dla którego najdobitniej ujawniły się dwie zasadnicze rozbieżności, jakie występują między danymi doświadczalnymi a obliczonymi. Pierwsza dotyczy krzywoliniowego charakteru zależności temperaturowej napięcia powierzchniowego dla stopów o większej zawartości srebra, druga dodatniej wartości współczynnika temperaturowego czyli wzrostu napięcia powierzchniowego ze wzrostem temperatury. I o ile pierwsza z nich jest do zaakceptowania to druga, w świetle wielu badań, jest nie do przyjęcia.

Trzeba podkreślić, że zmiana wartości parametru β nie jest w stanie zmienić współczynnika temperaturowego napięcia powierzchniowego na przeciwny. Może jedynie podnosić lub obniżać wartości napięcia powierzchniowego, przy zachowaniu identycznej tendencji zmian. Potwierdzeniem tego faktu są wyniki obliczeń, zamieszczone w tabelce 1, przeprowadzone dla stopów z układu Ag-Bi, w których przyjęto różne wartości β , stężenie $X_{Ag} = 0,25$, zoptymalizowane parametry termodynamiczne wzięto z prac [1993Kar] a dane napięcia powierzchniowego i objętości molowej z własnych pomiarów [2003Gas].

Kolejnym parametrem stosowanym w modelowaniu napięcia powierzchniowego jest cząstkowa molowa powierzchnia składników. W procedurze obliczeniowej zakłada się, że powierzchnia molowa roztworu zmienia się liniowo między powierzchniami molowymi czystych składników (4), co sprowadza się do założenia, że cząstkowe molowe powierzchnie składników równe są powierzchniom molowym składników. Analizując wpływ powierzchni molowych na wartość obliczanego napięcia powierzchniowego, przy stałych wartościach pozostałych parametrów, można zauważyć, że wielkość ta ma znaczny wpływ na wynik obliczeń. Wyniki takiej symulacji prezentowane są w tabelce 2, gdzie pokazane są rezultaty przy zmianie powierzchni molowych o $\pm 10\%$ od wartości wyliczanych z równania (2) dla stopu z układu Ag-Bi, o stężeniu $X_{Bi} = 0,25$. Z prezentowanych w tabelce 2 obliczeń wynika, iż zmiany powierzchni molowych, w podobnym zakresie tj. $\pm 10\%$, powodują znacznie większe zmiany w modelowanym napięciu powierzchniowym, niż obserwuje się w przypadku parametru β .

Tabela 2. Wpływ powierzchni molowej na napięcie powierzchniowe obliczone z zależności Butlera (1) dla stopu z układu Ag-Bi o stężeniu 0,25 ułamka molowego bizmutu

S	$\sigma_{973\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1073\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1173\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1273\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1373\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]
0,9*A	480,35	488,36	494,81	499,78	503,35
1,0*A	470,59	478,10	484,23	489,03	492,56
1,1*A	462,50	469,68	475,63	480,37	483,93

Tabela 3. Wyniki obliczeń napięcia powierzchniowego dla stopu z układu Ag-Sn o stężeniu $X_{Sn}=0,3$ z wykorzystaniem parametrów termodynamicznych nadmiarowej energii swobodnej fazy ciekłej pochodzących z prac [1996Xie] oraz [1988Che]

	$\sigma_{873\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{973\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1073\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1173\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1273\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]
[1996Xie]	582	596	589	590	591
[1988Che]	674	680	683	682	678

W związku z tym, nasuwa się wniosek, że w przypadku dużych rozbieżności pomiędzy obliczonymi i eksperymentalnymi wartościami napięcia powierzchniowego, należy szukać przyczyny w różnych wartościach powierzchni molowej składników od wynikających z równania (2). Można łatwo sprawdzić, że wpływ powierzchni molowej na modelowane napięcie powierzchniowe bardzo silnie ujawnia się w przypadku roztworów, kiedy różnica pomiędzy napięciem powierzchniowym składników jest duża (kilkaset mN/m) i w przypadku roztworów o dodatnich odstępstwach nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa od roztworów doskonałych.

Innym bardzo ważnym czynnikiem mającym wpływ na obliczane wartości napięcia powierzchniowego jest nadmiarowa energia swobodna ciekłych roztworów. Z reguły brane są do modelowania zoptymalizowane parametry termodynamiczne, stosowane dla obliczania linii równowagowych danego układu. Jednak, jak wiadomo z literatury, bardzo często zależą one od autorów opracowań i można śmiało powiedzieć, że są to parametry subiektywne, gdyż w trakcie obliczeń wykresów fazowych, różni autorzy przykładają różną wagę do tych samych wyników lub odrzucają niektóre dane doświadczalne właściwości termodynamicznych. Stąd też, bardzo podobne wyniki obliczeń wykresów fazowych prezentowane przez różne grupy badawcze, nie muszą świadczyć o podobnych wartościach opracowanych i proponowanych do wykorzystania właściwości termodynamicznych fazy ciekłej. Przykładem tego mogą być opracowania wykresów fazowych przeprowadzone przez [1996Xie] oraz [1988Che] ze współpracownikami, w których, dla układu Ag-Sn, uzyskano dobrą zgodność linii równowagowych z wynikami doświadczalnymi pochodzącymi z różnych metod badawczych przy dużej różnicy między nadmiarowymi energiami swobodnymi Gibbsa mola roztworu. Obliczone z ich wykorzystaniem napięcie powierzchniowe, w niektórych zakresach stężeń, pokazują różnice, które dochodzą do kilkudziesięciu mN/cm, co pokazują wyniki obliczeń przedstawione w tabelce 3.



W związku ze znacznymi rozbieżnościami danych eksperymentalnych właściwości termodynamicznych fazy ciekłej pochodzącymi z różnych metod pomiarowych oraz krytycznych opracowań, wydaje się, że zgodność w szerokim zakresie temperatur i stężeń modelowych wartości napięcia powierzchniowego może być z jednej strony niezłym kryterium oceny ich poprawności a z drugiej strony pomiary napięcia powierzchniowego mogą posłużyć do wyznaczenia właściwości termodynamicznych dostarczając dodatkowe zbiory danych do wykorzystania w termodynamice stopów.

Z przedstawionej analizy porównawczej wartości obliczonych i eksperymentalnych napięcia powierzchniowego wynika, że:

1. Stosowanie w modelowaniu napięcia powierzchniowego roztworów parametrów $\beta = 0,83$ i $L = 1,0901$ służących obliczaniu nadmiarowej energii swobodnej składników i ich cząstkowej powierzchni molowej nie zawsze daje wyniki napięcia powierzchniowego porównywalne z eksperymentalnymi.

2. Rozbieżności dotyczą nie tylko dużych różnic pomiędzy zmierzonym i obliczonym napięciem powierzchniowym, ale również dodatnich wartości temperaturowego współczynnika kierunkowego obliczonego napięcia powierzchniowego (wzrost napięcia powierzchniowego ze wzrostem temperatury), co jest sprzeczne z wieloma danymi eksperymentalnymi, gdzie obserwuje się tendencję odwrotną (spadek napięcia powierzchniowego ze wzrostem temperatury).

3. Zmiana wartości parametru $\beta (\pm 10 \%)$ nie wpływa na zmianę modelowego napięcia powierzchniowego na zbliżony do eksperymentalnego a jedynie podnosi lub obniża jego wartość o podobną wartość niezależnie od temperatury.

4. Obserwowana krzywoliniowa temperaturowa zależność obliczanego z układu równań (1) napięcia powierzchniowego ciekłych roztworów metali, często z maksimum, nie znajduje potwierdzenia w wynikach eksperymentalnych pochodzących z metod pomiarowych zapewniających mieszanie roztworu (metoda maksymalnego ciśnienia w pęcherzykach gazowych, metoda lewitacyjna).

Zaprezentowane rozbieżności, pomiędzy modelowymi i doświadczalnymi wartościami napięcia powierzchniowego skłoniły autora pracy do zaproponowania innej relacji pomiędzy nadmiarową energią swobodną Gibbsa fazy objętościowej i powierzchniowej oraz nowych zależności opisujących cząstkowe powierzchnie molowe składników roztworu [1996Gas1].

Nowe parametry dla modelowania napięcia powierzchniowego

Z przedstawionego materiału analizującego wpływ parametrów b oraz powierzchni molowej monoatomowej fazy powierzchniowej na wyniki obliczanego z równań (1) napięcia powierzchniowego pokazują, że nawet znaczne zmiany wartości b nie powodują takich zmian obliczonego napięcia powierzchniowego,

UNI-EXPORT Instruments Polska



Agilent Technologies



NanoMEGAS
Advanced Tools for electron diffraction

MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

- Skaningowe mikroskopy elektronowe: wyposażone w katodę wolframową, LaB6 lub emisję polową
- Systemy FIB, litografia elektronowa
- Systemy SEM/FIB z działem plazmowym
- Zintegrowane systemy analityczne SEM TOF-SIMS
- Stoliki specjalne
- Detektory EDS, WDS, EBSD, EBIC, CL, BSE/CL, TE
- Modernizacja starszych urządzeń SEM i EDS
- Systemy automatycznej analizy orientacji ziaren i tworzenia map fazowych metodą precesji w TEM

ANALIZA MATERIAŁÓW POROWATYCH PROSZKÓW I PIANEK

- Analizatory sorpcji gazów i par cieczy
- Pomiar powierzchni właściwej (BET) i porowatości
- Porozymetry rtęciowe do pomiaru dystrybucji wielkości porów
- Piknometry helowe do pomiaru gęstości rzeczywistej ciał stałych i proszków
- Pomiar zawartości komórek otwartych i zamkniętych w sztywnych piankach

TECHNIKA PRÓŻNIOWA

- Pompy próżniowe (rotacyjne, bezolejowe typu scroll, turbomolekularne, dyfuzyjne i jonowe)
- Detektory helowe i kompletne stanowiska do testowania szczelności
- Głowice próżniowe i próżniomierze
- Kontrolery i mierniki przepływu gazów - MFC
- Spektrometry masowe, analizatory gazów: RGA, FTIR, NDIR
- Zawory i armatura próżniowa
- Dedykowane systemy próżniowe
- Regeneracja pomp próżniowych

CHARAKTERYZOWANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH ZAWIESIN, EMULSJI I PIAN

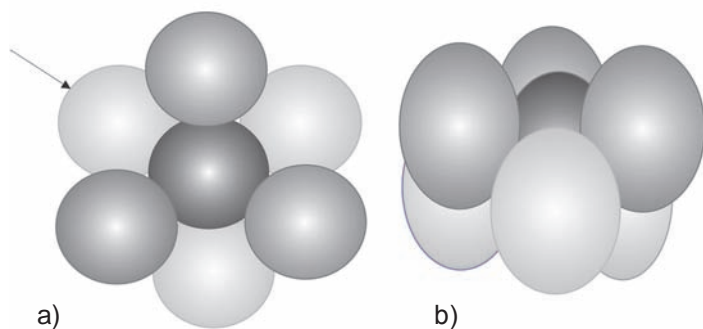
- Stabilność – wykrywanie i identyfikacja wszystkich rodzajów niestabilności: śmietankowanie, sedymentowanie, flokulacja, agregowanie, flotacja, demulgowanie
- Ocena właściwości lepko-sprężystych – płynięcie, smarowność, stabilność kształtu, żelowanie, czas relaksacji, stabilność

04-369 Warszawa, ul. Ludwika Kickiego 4A, lok. 50 www.uni-export.com.pl

które mogłyby tłumaczyć jego wzrost ze wzrostem temperatury, co jest obserwowane np. dla układu srebro-bismut. Inną cechą wyliczanego napięcia powierzchniowego jest czasami jego silny krzywoliniowy charakter zmian ze zmianą temperatury. Wobec niemożności skorygowania tych anomalii, lub chociaż znacznego ich osłabienia za pomocą uzmiennienia parametru b , nasuwa się oczywisty wniosek, iż jedyną wielkością, która może zdecydowanie zmienić tę tendencję, jest nowy model monoatomowej warstwy powierzchniowej, inny niż ta dotychczas stosowana (3), gdyż zgodnie z zależnościami wiążącymi napięcie powierzchniowe z właściwościami termodynamicznymi (1, 3, 4), powierzchnia molowa jest drugą zmienną, która ma znaczny wpływ na wartość obliczanego napięcia powierzchniowego.

Model fazy powierzchniowej

Założenia poczynione przed wyprowadzeniem zależności na powierzchnię molową monoatomowej warstwy powierzchniowej, wynikają z teorii elektronowej metali oraz z faktu, że atomy monoatomowej warstwy powierzchniowej są w odmiennym stanie energetycznym w stosunku do tych w fazie objętościowej, ze względu na brak atomów ponad warstwą powierzchniową. Powoduje to, z jednej strony, słabą polaryzację atomów fazy powierzchniowej a z drugiej, skrócenie odległości międzyatomowych (rys. 2), czemu sprzyja również bardzo duże ciśnienie panujące w fazie powierzchniowej [2006Gas1, 2009Gas]. Efekt zbliżenia najbardziej ujawnia się w temperaturach niższych od pewnej charakterystycznej temperatury T_C , odpowiadającej charakterystycznej wartości prężności par metalu nad roztworem, w której następuje wyrównanie odległości międzyatomowych z tymi, które można wyliczyć z równania (2). Powyżej temperatury T_C , następuje wzrost odległości międzyatomowych (ponad tą jaką wynika z (2)) na skutek intensywnego bombardowania (oddziaływania) atomów fazy powierzchniowej przez atomy znajdujące się w fazie gazowej (ponad warstwą powierzchniową) oraz te z fazy objętościowej. Oddziaływanie fazy gazowej z warstwą powierzchniową ma miejsce w każdej



Rys. 2. Ułożenie atomów w monoatomowej fazie powierzchniowej w wyniku zbliżenia, przesunięcia i polaryzacji będącego wynikiem braku atomów ponad fazą powierzchniową [2011Gas]

temperaturze powyżej temperatury topnienia, lecz dopiero powyżej temperatury T_C wywiera ono oddziaływanie na tyle silne, że powoduje dodatkowy wzrost powierzchni molowej warstwy powierzchniowej ponad obliczoną z zależności (2).

Korzystając z zależności (2) można wyprowadzić następujące równanie [2006Gas1] opisujące relację między powierzchniami molowymi dwóch metali A_1 i A_2 o promieniach atomowych odpowiednio R_1 i R_2 :

$$A_1 = \frac{R_1^2}{R_2^2} A_2 = k_r^2 A_2 \quad (5)$$

Parametr korekcyjny k_r oznacza stosunek kwadratów średnic lub promieni atomowych. Równanie (5) jest również słuszne, gdy metal można przeprowadzić ze stanu „S” do stanu „B” posiadającego taką samą strukturę jak w stanie S, lecz różne promienie atomowe. Gdy oznaczymy powierzchnię molową w stanie S przez S_S a w stanie B przez S_B wówczas zależność (5) przyjmie postać;

$$A_S = \frac{R_S^2}{R_B^2} A_B = k_r^2 A_B \quad (6)$$

Oznaczając przez A_S rzeczywistą powierzchnie molową fazy powierzchniowej a przez A_B powierzchnię molową fazy powierzchniowej wyliczoną z objętości molowej ciekłego metalu (2), wówczas znajomość promienia atomowego metalu w fazie powierzchniowej determinuje powierzchnię molową fazy powierzchniowej relacją (6). Parametr k_r metalu wylicza się znając promienie atomowe metalu w fazie objętościowej oraz zakładając, że:

1. Temperatura charakterystyczna T_C jest temperaturą, w której prężność pary nasyconej metalu jest równa jednej tysięcznej atmosfery ($p_n = 0,001 \text{ atm}$).
2. Promień atomów w warstwie powierzchniowej ciekłego metalu w stanie przechłodzonym do temperatury otoczenia jest równy promieniowi kryształów jonowych o liczbie koordynacyjnej 6 i wartościowości jonów równej liczbie elektronów obsadzających najdalszą podpowłokę. Dla zdecydowanej większości metali jest ona równa 1 lub 2, dla antymonu i bizmutu jest równa 3 a tylko dla jednego tzn. polonu 4 (podpowłoki s i p).
3. Parametr korekcyjny k_r jest liniową funkcją temperatury.

Znając wartość promienia atomowego w temperaturze otoczenia (promień kryształów jonowych o liczbie koordynacyjnej 6) oraz w temperaturze T_C , który oblicza się korzystając z równania (2), można wyznaczyć parametry równania liniowego $k_r = a + bT$ opisującego zależność parametru korekcyjnego od temperatury i zastosować w obliczeniach napięcia powierzchniowego w dowolnej temperaturze.

W obliczeniach przyjęto średnie promienie atomowe obliczone w oparciu o dane [1923Gol, 1967Tea, 1987Boj] i promienie jonowe podane przez Shanona [1976Sha] dla liczby koordynacyjnej 6 a temperatury T_C określono w oparciu o prężności par obliczone z danych termodynamicznych podanych przez Barrina i Knackego [1973Bar]. Wyznaczone zależności temperaturowe



Tabela 4. Zależności temperaturowe współczynników korekcyjnych k_r powierzchni molowej dla wybranych metali

Metal	$k_r = A + BT$	Metal	$k_r = A + BT$
Ag	= 0,81246 + 0,00011855T	Zn	= 0,26869 + 0,00097508T
Bi	= 0,46392 + 0,00046414T	Fe	= 0,42035 + 0,00025373T
In	= 0,80084 + 0,00013402T	Ni	= 0,51146 + 0,00021313T
Pb	= 0,61487 + 0,00031337T	Al	= 0,75656 + 0,00012557T
Sb	= 0,27835 + 0,00072165T	Ga	= 0,81184 + 0,00011727T
Sn	= 0,53284 + 0,00025143T	Li	= 0,35255 + 0,00070421T
Cu	= 0,55582 + 0,00023876T	Co	= 0,47491 + 0,00022403T

współczynnika korekcji powierzchni molowej dla kilku metali pokazane są w tabelce 4.

Jak wynika z proponowanego modelu, każdy metal, ze względu na różną wielkość promienia atomowego oraz jonowego, posiada ściśle określoną wartość parametru k_r .

W przypadku roztworów dwuskładnikowych, z uwagi na różne metale oraz różne wartości parametrów korekcyjnych, dla stopu o składzie X_1, X_2 ułamków molowych wartość parametru k_r powinna zawierać się pomiędzy wartościami czystych metali.

Dla roztworów dwuskładnikowych zaproponowana została przez autora [2006Gas1] najprostsza relacja wiążąca wartości k_{r1} i k_{r2} metali 1 i 2 z parametrem korekcyjnym k_{rs} roztworów w postaci zależności liniowej:

$$k_{rs} = k_{r1}^2 X_1 + k_{r2}^2 X_2 \quad (7)$$

Oznaczając objętość molową roztworów przez V_m oraz korzystając z równania (4), monoatomowa powierzchnia molowa, z uwzględnieniem zależności (7), jest obliczana zgodnie z zależnością:

$$A_m = 1,091 k_{rs} V_m^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}} = 1,091 (k_{r1}^2 X_1 + k_{r2}^2 X_2) V_m^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

Należy zwrócić uwagę, że ze względu na zmienność parametru korekcyjnego k_r ze stężeniem, nawet w przypadku liniowej zmiany objętości molowej roztworów dwuskładnikowych, ich powierzchnia molowa będzie miała charakter słabo krzywoliniowy, co w konsekwencji powoduje, iż cząstkowe powierzchnie molowe obliczane z (8) będą różne od powierzchni molowych składników roztworu.



AKREDYTOWANE LABORATORIUM WZORCUJĄCE

przez Polskie Centrum Akredytacji, sygnatariusza porozumień EA MLA i ILAC MRA dotyczących wzajemnego uznawania świadectw wzorcowania.



— O NAS

Nasze laboratorium oferuje materiały odniesienia oraz wzorcowanie (kalibrację) przyrządów w zakresie pomiarów konduktometrycznych, lepkości, gęstości, temperatury, pH i analizatorów wydechu. Posiadamy Certyfikat Akredytacji Laboratorium Wzorcującego nr AP 021 wg normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 wydanego przez Polskie Centrum Akredytacji.



— WZORCUJEMY

- konduktometry i czujniki konduktometryczne
- pehametry i elektrody pH
- termometry szklane
- termometry elektryczne (elektroniczne)
- analizatory wydechu (alkotesty)
- wiskozymetry
- piknometry

— WYTWARZAMY

- wzorce konduktometryczne
- wzorce pH
- wzorce lepkości (wiskozymetryczne)

— ROZSZERZYLIŚMY ZAKRES AKREDYTACJI O

- wzorcowanie komór termostatycznych i klimatycznych (-40÷160 °C)
- wzorcowanie termometrów do 440 °C



— DANE KONTAKTOWE

LabStand P.P.U.
ul. Grunwaldzka 114
60-308 Poznań

tel. +48 61 867 28 47
fax +48 61 662 02 61

www.labstand.com.pl
labstand@labstand.com.pl



Tabela 5. Zależności temperaturowe parametru β wiążącego nadmiarową energię swobodną fazy powierzchniowej i objętościowej

Metal	$\beta = a + bT$	Metal	$\beta = a + bT$
Ag	= 0,8789 - 0,0001477T	Zn	= 0,4110 - 0,0000574T
Bi	= 0,9671 - 0,0001176T	Fe	= 0,9282 - 0,0001451T
In	= 0,9430 - 0,0001563T	Ni	= 1,0008 - 0,0001487T
Pb	= 0,9933 - 0,0002243T	Al	= 0,9654 - 0,0001482T
Sb	= 0,9744 - 0,0001304T	Ga	= 0,9372 - 0,0001253T
Sn	= 1,0154 - 0,0001453T	Li	= 1,1130 - 0,0003377T
Cu	= 0,8868 - 0,0000855T	Co	= 0,9511 - 0,0001445T

Zależność parametru β od rodzaju metalu, temperatury oraz od stężenia składników roztworu

Jak wynika z pracy [1996Tan] oraz [2006Gas1] parametr β dla każdego metalu posiada swoją własną ściśle określoną wartość. Oczywiście można przyjmować w obliczeniach wartość średnią, jednak wcześniej należy zbadać czy zróżnicowanie wartości dla czystych metal, a także uzmiennienie go dla roztworów o różnym składzie np. poprzez zmienność liniową postaci:

$$\beta = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 \quad (9)$$

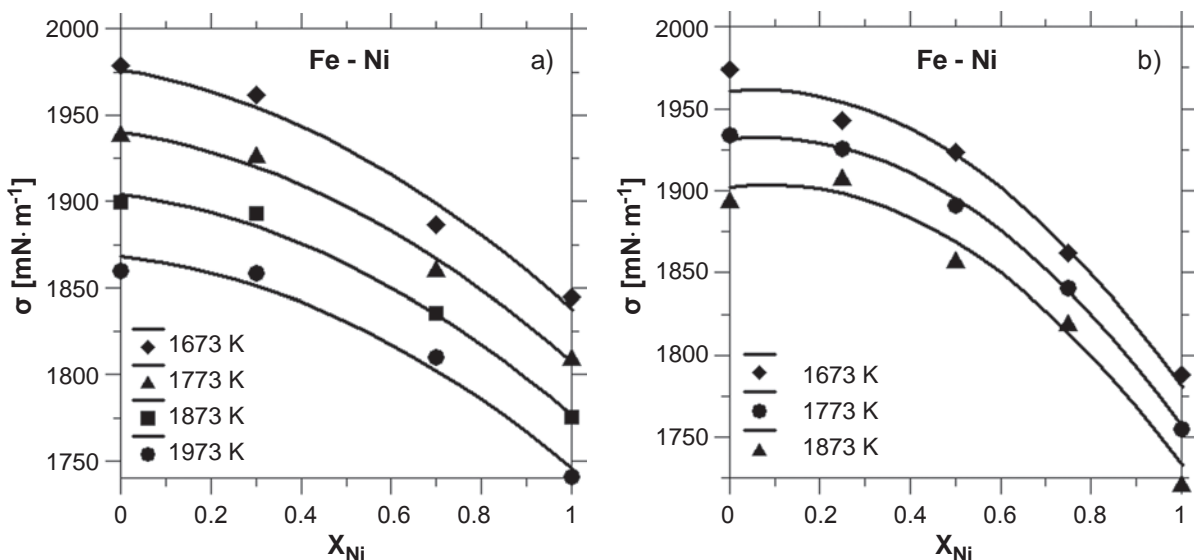
nie spowoduje różnic w obliczanym napięciu powierzchniowym. Stosowanie jednej średniej wartości powoduje również uproszczenie procedury obliczeniowej z powodu stosowania tej samej zależności do opisu nadmiarowej energii swobodnej od stężenia zarówno dla fazy objętościowej jak i powierzchniowej. Wprowadzenie zmienności β od stężenia roztworu pociąga za sobą inne zależności dla opisu właściwości termodynamicznych w jednej i drugiej z faz, gdyż nadmiarowa energia swobodna Gibbsa dla fazy objętościowej jest mnożona nie przez stałą, ale przez stężeniową funkcję liniową, w najprostszym przypadku, zmieniającą się od wartości β_1 pierwszego składnika do wartości β_2 drugiego z nich. Jak pokazały obliczenia, mała różnica pomiędzy β dla metali oraz pomiędzy napięciami

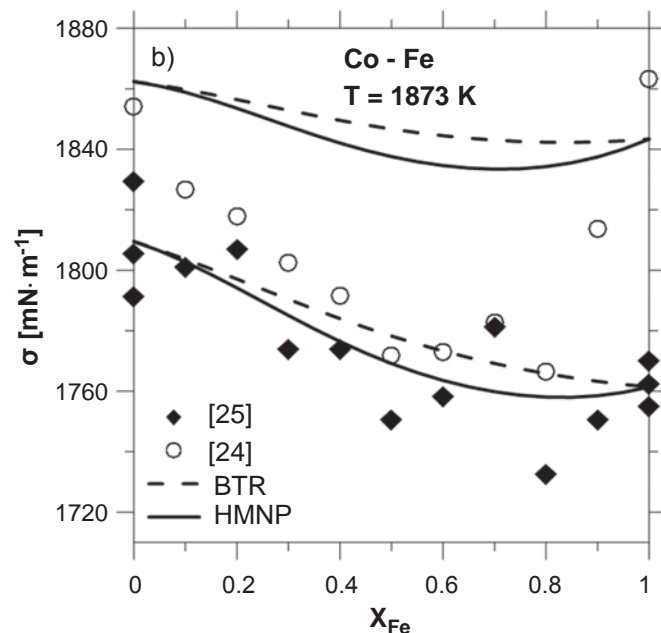
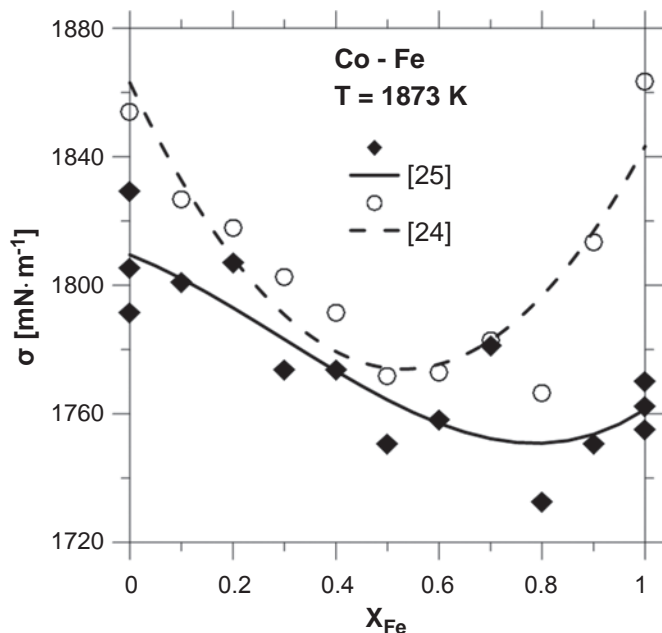
powierzchniowymi nie wpływa istotnie na wyliczane napięcie powierzchniowe roztworu. W przeciwnym przypadku te różnice stają się znaczne. Stąd, zdaniem autora, wynika konieczność uzmiennienia β dla roztworów o różnych stężeniach komponentów, zgodnie z proponowanym wcześniej równaniem (9). Wyprowadzając relację pomiędzy nadmiarową energią swobodną Gibbsa fazy powierzchniowej i objętościowej Tanaka i współpracownicy [1996Tan] założyli równość pracy izotermiczno-izobarycznej potrzebnej do utworzenia jednostki powierzchni z ciepłem parowania oraz energią wiązań w fazie powierzchniowej. Autor w pracy [2006Gas1] zaproponował aby przyjąć proporcjonalność pomiędzy energią potrzebną do utworzenia powierzchni mola atomów metalu w jego temperaturze topnienia a zmianą energii swobodnej parowania gazu jednoatomowego danego metalu w tej temperaturze. Relacja ta będzie miała wówczas postać:

$$\Delta\sigma = (1 - \beta)(G_g^{ex} - G_c^{ex}) \quad (10)$$

Kolejnym uproszczeniem, które należy skorygować jest wpływ temperatury. Wydaje się całkowicie realne, że parametr β powinien zależeć od temperatury, gdyż w miarę wzrostu temperatury wzrasta prężność par, wzrasta gęstość fazy gazowej oraz wzrasta liczba atomów fazy gazowej oddziałująca z fazą

Rys. 3. Napięcie powierzchniowe ciekłych roztworów Fe-Ni zmierzone metodą lewitacyjną (symbole) (1994Lee a), 2005Bri b) na tle wartości uśrednionych (10, 11) z wykorzystaniem cytowanych danych doświadczalnych (linie) [2011Gas]





Rys. 4. Napięcie powierzchniowe ciekłych roztworów Co-Fe zmierzone metodą lewitacyjną (symbole) [1999Eic] oraz leżącej kropli na tle wartości uśrednionych (12,13) z wykorzystaniem cytowanych danych doświadczalnych (linie ciągłe i przerywane) [2011Gas]

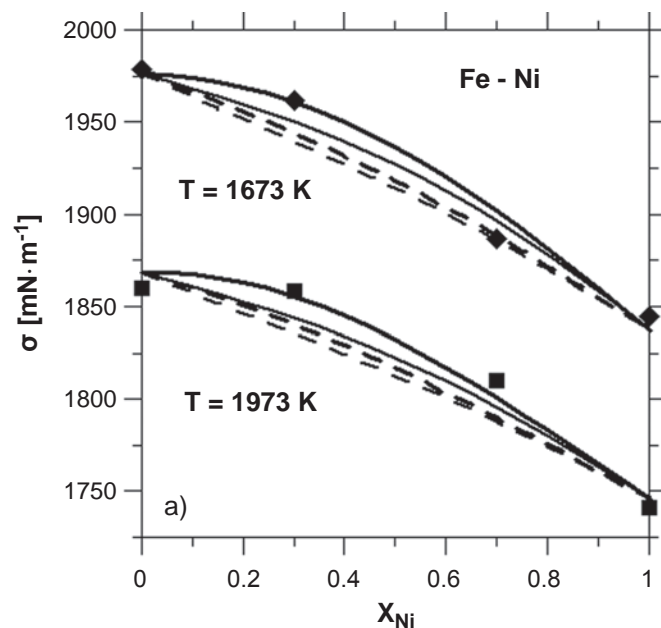
Rys. 5. Napięcie powierzchniowe ciekłych roztworów Co-Fe wyznaczone z zależności Butlera (BTR) i Hoara-Melforda (HMNP) (linie ciągłe i przerywane) na tle wartości eksperymentalnych (symbole) [2011Gas]

powierzchniową. W pracy [2006Gas1] zaproponowano aby przyjąć, iż w temperaturze krytycznej wartość $\beta = 0$, co pozwala wyznaczyć, w oparciu o jego wartość w temperaturze topnienia (10) oraz przy założeniu, że β zmienia się liniowo ze wzrostem temperatury, równanie postaci $\beta = a + bT$.

Wartości β dla kilku metali, obliczone zostały w oparciu o dane termodynamiczne zamieszczone w monografii Barrina i Knackego [1973Bar] oraz dane napięcia powierzchniowego i gęstości własne oraz z [2004Gal]. Równania opisujące zależności temperaturowe parametrów β przedstawione są w tabelce 5.

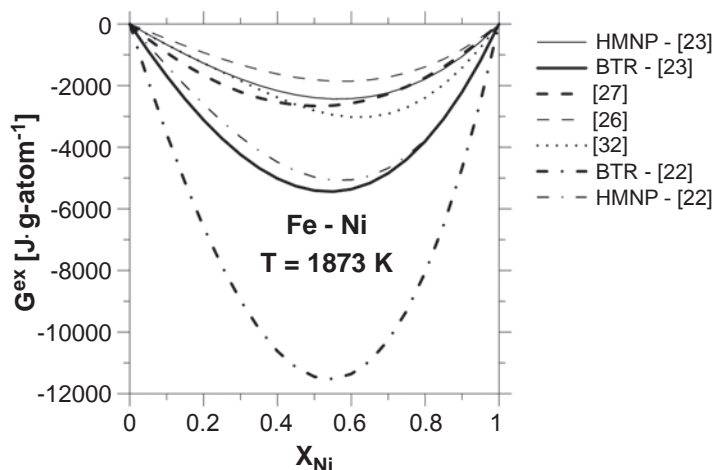
Wyniki modelowania napięcia powierzchniowego

Wprowadzony przez autora [2006Gas1] nowy parametr β opisujący relację pomiędzy nadmiarową energią swobodną Gibbsa fazy powierzchniowej i objętościowej oraz parametr k_r , który modyfikuje powierzchnię molową fazy powierzchniowej (8) obliczaną z objętości molowej fazy ciekłej (2), pozwalają nie tylko na uzyskanie lepszej zgodności obliczonego napięcia powierzchniowego z eksperymentalnym ale również na obliczenia właściwości termodynamicznych z pomiarów napięcia powierzchniowego przeprowadzonych w warunkach zapewniających bardzo niskie stężenie składników fazy gazowej, które mogą reagować z atomami metali fazy powierzchniowej (tłenu, wody, dwutlenku węgla) i znacząco zmieniać jego wartość. Obliczanie właściwości termodynamicznych powinno być możliwe w procedurze odwrotnej. Należy bardzo silnie podkreślić, że dowolny model pozwalający obliczać jakąś wielkość fizyczną, z wykorzystaniem pewnej termody-

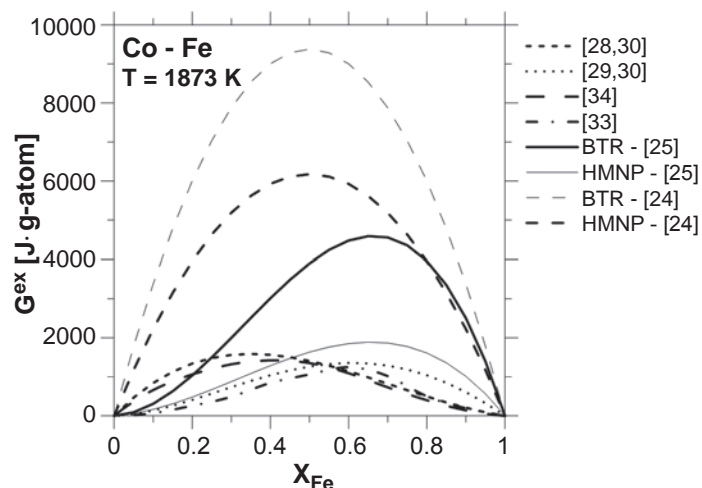


Rys. 6. Napięcie powierzchniowe ciekłych roztworów Fe-Ni wyznaczone z zależności Butlera (BTR) (linie przerywane) i Hoara-Melforda (HMNP) (linie ciągłe) na tle wartości eksperymentalnych (symbole) [1994Lee] [2011Gas]

namicznej, powinien również dobrze funkcjonować w stronę odwrotną czyli dawać możliwość obliczania wielkości termodynamicznej stosowanej w modelowaniu z pomiarów tej wielkości fizycznej. Jeśli taka relacja nie zachodzi to świadczy to o tym, że albo metodyka pomiarów którejś z wielkości jest obciążona bardzo dużym błędem i wówczas należy zmienić



Rys. 7. Nadmiarowa energia swobodna Gibbsa ciekłych roztworów Fe-Ni obliczona z napięcia powierzchniowego z użyciem nowych (HMNP) i tradycyjnych (BTR) parametrów (β i równanie powierzchni molowej fazy powierzchniowej A) oraz ze zoptymalizowanych parametrów termodynamicznych [1959Spe, 1993Lee, 1973Hul] [2011Gas]



Rys. 8. Nadmiarowa energia swobodna Gibbsa ciekłych roztworów Co-Fe obliczona z napięcia powierzchniowego z użyciem nowych (HMNP) i tradycyjnych (BTR) parametrów (β i równanie powierzchni molowej fazy powierzchniowej) na tle danych eksperymentalnych i obliczonych ze zoptymalizowanych parametrów termodynamicznych [2003Mor, 1986Tom] i opracowanych przez autora w oparciu od wyniki badań [1976Bel, 1970Pre, 1974Bat] [2011Gas]

metodę pomiaru lub gruntownie ją przeanalizować i zmodyfikować lub, że stosowany w obliczeniach model jest niewłaściwy lub stosowane w nim niektóre z parametrów funkcyjnych lub stałych są niewłaściwe.

Obliczenia zarówno napięcia powierzchniowego, jak i nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa z wykorzystaniem tradycyjnych zależności (BTR) (równania 1 i 2) jak i nowych parametrów k_r i β (HMNP) (równania 3, 8-10) są przedstawione na przykładzie układów Fe-Ni [2005Bri, 1994Lee] dla którego pomiary były wykonane metodą lewitacyjną oraz Co-Fe, dla którego badania były przeprowadzone metodą lewitacyjną [1999Eic] i leżącej kropli [1982Ogi].

W pierwszej kolejności opracowane zostały zależności temperaturowo-stężeniowe napięcia powierzchniowego (rys. 3 i 4) w oparciu o wyniki eksperymentalne dla metali oraz stopów, co pozwoliło na określenie uśrednionego napięcia powierzchniowego metali. Zależności te dla układu Fe-Ni to równanie (11) dla danych [1994Lee] oraz (12) dla danych [2005Bri] a w przypadku roztworów Co-Fe równanie (13) dla danych [1982Ogi] oraz (14) dla danych [1999Eic].

$$\sigma_{\text{FeNi}} = (2579 - 0,3601T)X_{\text{Fe}} + (2349 - 0,3055T)X_{\text{Ni}} + 94X_{\text{Fe}}X_{\text{Ni}} \quad (10)$$

$$\sigma_{\text{FeNi}} = (2450 - 0,2927T)X_{\text{Fe}} + (2180 - 0,2381T)X_{\text{Ni}} + 204X_{\text{Fe}}X_{\text{Ni}} \quad (11)$$

$$\sigma_{\text{CoFe}} = 1809,5X_{\text{Co}} + 1761,4X_{\text{Fe}} + X_{\text{Co}}X_{\text{Fe}}(-84,3975 + 69,2938(X_{\text{Co}} - X_{\text{Fe}})) \quad (12)$$

$$\sigma_{\text{CoFe}} = (2501,3 - 0,34659T)X_{\text{Co}} + (2597,8 - 0,39210T)X_{\text{Fe}} + X_{\text{Co}}X_{\text{Fe}}(-348,6 + 0,01837T) \quad (13)$$

Następnie z ich użyciem przeprowadzone zostały obliczenia napięcia powierzchniowego, które na tle danych eksperymentalnych pokazane są na rysunkach 5 i 6. W obliczeniach dla układu Fe-Ni skorzystano ze zoptymalizowanych parametrów termodynamicznych opracowanych przez [1993Lee] oraz [1959Spe] a w przypadku układu Co-Fe z parametrów termodynamicznych opracowanych przez autora w oparciu o prace [1967Bel, 1974Bat, 1970Pre], których współczynniki równania Redlicha-Kistera przedstawione zostały w [2010Gas] podobnie jak zależności temperaturowe gęstości [2004Gal]. Następnie korzystając z zależności temperaturowo-stężeniowych napięcia powierzchniowego (11-14) obliczone zostały nadmiarowe energie swobodne Gibbsa i porównane z wykorzystanymi do obliczenia równowag fazowych w układzie Fe-Ni (rys. 7) oraz Co-Fe (rys. 8).

Wnioski

Jak wynika z porównania zarówno napięcia powierzchniowego (rys. 5 i 6) jak i nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa (rys. 7 i 8) wyznaczonej z pomiarów napięcia powierzchniowego zdecydowanie lepszą zgodność wartości doświadczalnych i obliczonych obserwuje się w przypadku zastosowania w modelowaniu zaproponowanych przez autora [2006Gas1]: nowego parametru β opisującego relację między nadmiarową energią swobodną Gibbsa fazy objętościowej i powierzchniowej (tabelka 5) oraz nowego równania na powierzchnię molową monoatomowej fazy powierzchniowej (8).



Literatura

- [1923Gold]: V.M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elementen*, Oslo, 1923; *Kristallchemie in Hand Woerterbuch den Naturwissenschaften*, Jena, 1934; *Smithells Metals Reference Book*, sixth edition, London, Boston, Sngapur, Sydney, Wellington, Durban, Toronto, Butterworth and Co(Publishers)Ltd, 1923
- [1929Hil]: J.H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.* 51 (1929) 69-80
- [1932But]: J.A.V. Butler: *Proc. Roy. Soc. A* 85 (1932) 347-375
- [1945Gug]: E. A. Guggenheim, *Faraday Soc.* 41 (1945) 150-156
- [1948Red]: O. Redlich, A.T. Kister. *Ind.Eng. Chem.* 40 (1948) 345-348
- [1957Hoa]: T. P. Hoar, D.A. Melford: *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 315-326
- [1959Spe]: R. Speiser, A.J. Jacobs, J.W. Spretnak: *Trans. Metall. Soc. AIME* 215 (1959) 185-192
- [1962Teu]: E. Teatum, K. Gschneider, J. Waber, , La-2345 Los Alamos Scientific Laboratory, 1962, <http://www.iuamsc.indiana.edu/radii.html>.
- [1967Bel]: G.R. Belton, R.J. Fruehan, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 1403-1409
- [1970Pre]: B. Predel and R. Mohs, *Arch. Eisenhuttenwesen* 41 (1970) 143-149
- [1972Ran]: J.E.B. Randles, B. Behr, *J. Electroanal. Chem.* 35 (1972) 389-404
- [1973Hul]: R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelly, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, Metals Park, Ohio 44073, 1973
- [1973Bar]: I. Barin, O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, Heilderberg, new York, Verlag Stahleisen m.b.H Duesseldorf, 1973
- [1974Bat]: G.I. Batalin, N.N. Minenko, V. S. Sudavtsova, *Izv.VUZ.Metally* 5 (1974) 99-103
- [1976Sha]: R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (976) 751-767
- [1982Ogi]: K. Ogino, H. Taimatsu, F. Nakatani *J. Japan Inst. Metals* 46 (1982) 1049-1054
- [1986Tom]: J. Tomiska, A. Neckel: *Z. Metallkde*, 77 (1986) 649-653
- [1987Spe]: R. Speiser, D.R. Poirier, K. Yeum, *Scripta Metall.* 21 (1987) 348-375
- [1987Boj]: Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, *Krytalografia, Podręcznik Wspomagany Komputerowo*, PWN, Warszawa 2001, str. 257
- [1987Kar]: I. Karakaya, W.T. Thompson, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 8 (1987) 340-347
- [1988Che]: P.-Y. Chevalier, *Thermochimica Acta*, 136 (1988) 45-54
- [1989Yeu]: K.S. Yeum, R. Speiser, D.R. Poirier, *Metall. Trans.* 20B (1989) 693-703
- [1993Kar]: I. Karakaya, W.T. Thompson, *J. Phase Equilibria*, 14 (1993) 525-529
- [1993Lee]: B.J. Lee: *Calphad* 17 (1993) 251-268
- [1994Lee]: H.-K. Lee, M.G. Froberg, J.P. Hajra. *Steel Research* 64 (1994) 191-196
- [2001Gas]: W. Gąsior, Z. Moser, J. Pstruś, *Archs of Metallurgy*, 46, 1, (2001) 23-32
- [2003Mor]: A.G. Morachevskii, L.S. Cemekhman, L.B. Cymbulov, N.A. Fedorova: *Zhur. Priklad. Khimii*, 76 (2003) 1779-1784
- [2004Gal]: W. F. Gale, T.C. Totemeier, "Smithells Metals Reference Book" eight edition, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, 2004
- [2005Bri]: J. Brillo, I. Egrý: *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 213-2216
- [2006Gas1]: W. Gąsior: *Arch. Metall. Mater.* 51 (2006) 317-326
- [2006Gas2]: W. Gąsior: *Arch. Metall. Mater.* 51 (2006) 327-334
- [2011Gas]: W. Gąsior, P. Firma, Z. Moser, *Arch. Metall. Mater.* 56 (2011) 13-23

* Prof. Władysław Gąsior – Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, Kraków



Pomiary w laboratorium

Rozwiązania METTLER TOLEDO do laboratorium obejmują automatyczne pomiary analityczne, wydajne opracowywanie procesów chemicznych oraz automatyzację pomiarów laboratoryjnych i procesów produkcyjnych. Dodatkowe usługi gwarantują zgodność z oficjalnymi normami oraz spójne i dokładne dane pomiarowe.

Produkty i rozwiązania

Automatyzacja badań chemicznych
Wagi, ważenie laboratoryjne
Instrumenty analityczne
Pipety i końcówki
Kontrola procesów przemysłowych



www.mt.com

METTLER TOLEDO