

# Energia granicy międzyfazowej ciało stałe-ciecz w metalach

## 1. WPROWADZENIE

Wartość energii międzyfazowej  $\omega_{SL}$  pomiędzy cieczą i ciałem stałym ma znaczący, a często decydujący wpływ na przebieg procesów spajania materiałów, w szerokim znaczeniu tego terminu. Wspomnieć należy tutaj o technologiach lutowania i spawania, otrzymywania materiałów kompozytowych, a także zjawiskach zarodkowania i wzrostu kryształów ze stanu ciekłego. Energia międzyfazowa jest jedną z nielicznych **dających** się zmierzyć wielkości, które pozwalają na fenomenologiczny opis skomplikowanych zjawisk przebiegających na granicach międzyfazowych.

Pomiar wielkości  $\omega_{SL}$  wymaga pokonania wielu problemów eksperymentalnych, w związku z czym są podejmowane próby wyznaczenia tej energii na drodze pośredniej. W przypadku metali i stopów brak jest właściwie kompleksowej teorii granicy międzyfazowej "ciało stałe-ciecz" ze względu na trudności eksperymentalne z jednej i niedostatecznie rozwinięte teorie ciekłego stanu metalicznego i powierzchni metali.

Warto przypomnieć podstawowy związek zachodzący z definicji pomiędzy wielkością energii adhezji  $W_a$  pomiędzy fazami a energiami powierzchniowymi "ciecz-gaz  $\omega_{LV}$ " i "ciało stałe-gaz  $\omega_{SV}$ " [1]:

$$W_a = \omega_{SV} + \omega_{LV} - \omega_{SL} \quad /1/$$

z którego wynika, iż w danym układzie wzrost adhezji międzyfazowej jest uwarunkowany zmniejszeniem  $\omega_{SL}$ . Problem adhezji pomiędzy fazami jest podstawowym zagadnieniem technologii materiałów kompozytowych [2].

W niniejszej pracy przedstawiono stan wiedzy na temat oddziaływań "ciało stałe-ciecz" dla metali w aspekcie interesującym technologa, ilustrując to wybranymi wynikami z prac przeprowadzonych w ITME.



## 2. JEDNOSKŁADNIKOWY UKŁAD "METAL-CIECZ"

W układach tego rodzaju nie ma chemicznych oddziaływań międzyfazowych i intuicyjnie wydaje się, że nadmiar energii systemu /czyli  $\omega_{SL}$ / wynika z działania czynnika strukturalnego.

Większość metod eksperymentalnych stosowanych w tym przypadku wykorzystuje równanie Gibbsa-Thomsona, co nie jest wcale łatwe. Pojedynczy kryształ otoczony własną cieczą jest w stanie równowagi metastabilnej i drobne wahnięcia parametrów stanu układu lub zanieczyszczenia mogą prowadzić do całkowitego jego stopienia lub krystalizacji cieczy. Krytyczny przegląd tych metod, niekiedy bardzo pomysłowych, można znaleźć w obszernym artykule Jonesa [3].

Jeden z pierwszych opisów analitycznych  $\omega_{LV}$  podał Skapski [4], który postulował, iż jest ona po prostu różnicą energii powierzchniowej metalu stałego  $\omega_S$  i ciekłego  $\omega_L$  w próżni:

$$\omega_{SL} = \omega_S - \omega_L \quad /2/$$

Wspomniany już Jones zauważył jednak, iż możliwe są przypadki zarówno  $\omega_{SL} > \omega_S - \omega_L$ , jak i  $\omega_{SL} < \omega_S - \omega_L$  [3].

Interesująca koncepcja jest zawarta w teoretycznej pracy Ewinga [5], która zakłada wzrost entalpii atomów warstwy granicznej kryształu w kontakcie z cieczą o pewien ułamek entalpii topnienia. Atomy cieczy w płaszczyźnie styku z fazą stałą mają natomiast obniżoną entropię w stosunku do atomów w objętości cieczy, co stanowi ich wkład w energię międzyfazową. Ewing obliczył na tej podstawie  $\omega_{SL}$  dla kilku metali, uzyskując zbieżne wyniki z istniejącymi skąpyimi danymi doświadczalnymi.

Należy wspomnieć jeszcze o strukturalnym modelu opracowanym przez Spaepena i Meijera [6, 7]: powierzchnia międzyfazowa jest w nim zawarta pomiędzy gęstym, ale chaotycznym upakowaniem twardych kul /ciecz/ i upakowaną w sposób uporządkowany powierzchnią metalu stałego. Złożone obliczenia fizyczne pozwoliły na tej podstawie na oszacowanie wielkości  $\omega_{SL}$  na poziomie nie odbiegającym znacznie od wyników Ewinga.

Rozwój teorii granicy "ciało stałe-ciecz" w układzie jednoskładnikowym wpłynął w istotny sposób na ewolucję poglądów w systemach bardziej złożonych.

## 3. UKŁAD DWUSKŁADNIKOWY "CIAŁO STAŁE-CIECZ"

Jedyną praktycznie metodą eksperymentalną wyznaczania wielkości  $\omega_{SL}$  w odniesieniu do metali jest tzw. metoda równowag międzyfazowych, bazująca na pomiarach kątów w równowagowych konfiguracjach faz. Wymaga ona znajomości wartości energii powierzchniowej fazy ciekłej, skrajnego i dwuściennego kąta zwilżania oraz kąta rowkowania. Ponadto, jej precyzja jest szacowana na ok. 25% [8, 9]. Na podstawie pomiarów samych



dwuściennych kątów zwilżania w badanym układzie jest możliwe określenie kierunku zmian  $\omega_{SL}$  ze zmianą temperatury i składu faz, co wystarcza do wyznaczenia znaku adsorpcji składników na powierzchni międzyfazowej [10].

Nie nadaje się natomiast do bezpośredniego wykorzystania obiecujące na pozór równanie Younga, gdyż zwykle nie jest znana wielkość  $\omega_{SV}$ , która może zmieniać się bardzo znacznie wskutek adsorpcji par innych metali i gazów według równania [1]:

$$\omega_{SV} = \omega_S - RT \int_0^{P_a} \Gamma d \ln p \quad /3/$$

gdzie  $\Gamma$  oznacza adsorpcję powierzchniową z fazy gazowej,  $P_a$  - prężność par adsorbentu,  $R$  - stałą gazową i  $T$  - temperaturę w K.

W związku z powyższym dąży się do pomiarów innych wielkości, dających się łatwiej i precyzyjniej zmierzyć, które pozostają w ścisłym związku z energią granicy międzyfazowej. Na uwagę zasługuje badanie zwilżalności w warunkach równowagi termodynamicznej w połączeniu z badaniami kinetyki zwilżania i rozplywania. Ta ostatnia może stanowić /w etapie kinetycznym procesu/ kryterium powinowactwa faz, a także charakteryzować rodzaj oddziaływania międzyfazowego i przemieszczanie się atomów na powierzchniach.

Już dość dawno zwrócono uwagę na korelację pomiędzy powinowactwem metali do siebie i zwilżalnością. W klasycznym już dziś artykule Bailey i Watkins zestawili dostępne wówczas dane doświadczalne mające często charakter jakościowy, wiążąc stopień zwilżalności z rodzajem oddziaływania składników układu [24]. Na podstawie tego artykułu można dojść do konkluzji, że dobre zwilżanie /mała wartość  $\omega_{SL}$  i duża  $W_a$ / miało zachodzić wyłącznie dla metali tworzących fazy międzymetaliczne lub roztwory stałe. Pogląd ten z czasem uległ korekcji, ale jeszcze do niedawna spotkać można było w literaturze wpływy tej koncepcji /przekonanie o wysokiej wartości  $\omega_{SL}$  w układach Fe-Pb, Fe-Bi, Mo-Sn, Al-Cd/. Koncepcja Bailey i Watkinsa stanowić może przykład ryzyka związanego z budową teorii na podstawie uogólnienia danych doświadczalnych, z których część jest niedostatecznie wiarygodna. Na przykład Nicholas i Poole [11] wykazali, iż w próżni dla nierozpuszczalnych w sobie W i Cu ważną rolę z punktu widzenia zwilżalności odgrywa ilość tlenu rozpuszczona w ciekłej miedzi. Podczas kontaktu obu metali na granicy międzyfazowej tworzy się warstewka  $WO_3$  uniemożliwiająca zwilżanie. Dla miedzi beztlenowej zwilżalność jest natomiast bardzo dobra.

Błędy dawnych doświadczeń były spowodowane przede wszystkim wpływem warstewek tlenkowych lub adsorpcją gazów i par innych metali na powierzchni fazy stałej, a także stosowaniem materiałów o niedostatecznej czystości.



Układy "ciało stałe-ciecz" w przypadku metali można podzielić ogólnie na termodynamiczne równowagowe i nierównowagowe [12, 13]. W układach równowagowych parametry stanu i potencjały chemiczne wszystkich składników w obu fazach są równe. Dla tego przypadku ewentualna warstewka tlenku na powierzchni ciała stałego może spowodować zupełny zanik zwilżalności. W układach nierównowagowych parametry stanu są równe, natomiast potencjały chemiczne niektórych składników w obu fazach - różne. Zachodzą wówczas procesy związane z przepływem masy przez granicę międzyfazową /dyfuzja cieczy w głąb podłoża lub rozpuszczanie się fazy stałej w cieczy/, mogą tworzyć się fazy międzymetaliczne. Warstewka tlenku na powierzchni rozdziału nie powoduje w tym przypadku tak gwałtownego spadku zwilżalności jak dla układów równowagowych, gdyż na skutek różnicy potencjałów chemicznych składników w obu fazach zachodzi przenikanie cieczy do podłoża poprzez makrodefekty w warstwie tlenku.

Procesy przepływu masy przez granicę międzyfazową lub tworzenie się faz o odmiennym składzie i strukturze bardzo obniżają  $\omega_{SL}$  układu, która może być wówczas wyrażona równaniem [14]:

$$\omega_{SL} = \omega'_{SL} - \Delta\omega_{SL} \quad /4/$$

$\omega'_{SL}$  jest członem równowagowym energii międzyfazowej, zależnym od rodzaju i własności fizycznych obu faz, a  $\Delta\omega_{SL}$  - funkcją oddalenia układu od stanu równowagi termodynamicznej, wprost proporcjonalną do różnicy potencjałów chemicznych danego składnika w obu fazach:

$$\Delta\omega_{SL} \sim \left( \mu_i^L - \mu_i^S \right) \quad /5/$$

Jeśli w wyniku reakcji między fazami obniżka energii swobodnej jest dostatecznie duża, to kropla cieczy może zupełnie rozpuścić się na powierzchni ciała stałego. Teoretycznej dyskusji wielkości  $\omega_{SL}$  w układach równowagowych i nierównowagowych jest poświęcona praca [12], praktyczną weryfikację zaś przeprowadzono dla podwójnego układu Ag-Cu, dobierając odpowiednio skład chemiczny faz i warunki eksperymentu tak, aby stworzyć oba typy układów [15]. W pracy tej zwrócono uwagę także na dodatkowy wpływ na obniżkę wartości  $\omega_{SL}$ , jaki mają granice ziarn podlegające procesowi rowkowania w wyniku wykształcenia się równowagowych kątów dwusiecznych "ciało stałe-ciecz".

Dużą ilość badań zwilżalnościowych dla różnych typów układów metalicznych przeprowadził Najdicz [16]. Stosował specjalną metodykę badań, gwarantującą kontakt czystych powierzchni fazowych. W każdym przypadku stwierdził dobrą zwilżalność, co upoważniło go do uogólnienia tego rezultatu dla kombinacji wszystkich metali. Teza ta jest aktualna do dzisiaj.



#### 4. MODELE GRANICY MIĘDZYFAZOWEJ

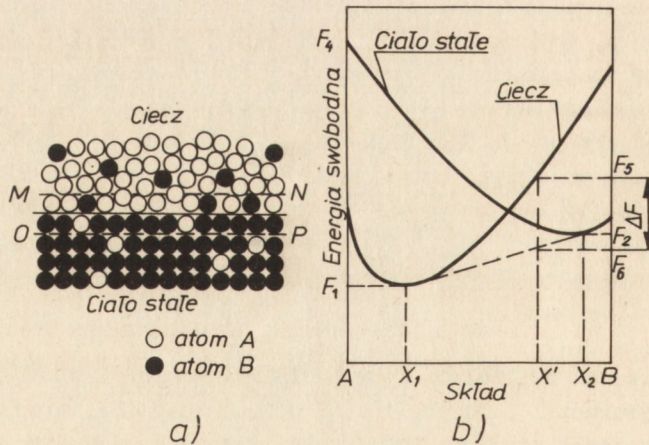
Trudności eksperymentalne w określeniu  $\omega_{SL}$  spowodowały zainteresowanie możliwościami estymacji jej wartości na drodze teoretycznej. Rozważania prowadzono na gruncie termodynamiki fenomenologicznej lub statystycznej w powiązaniu z prostymi modelami w skali atomowej powierzchni rozdziału "ciało stałe-ciecz". Modele takie zostały opracowane przez Eustathopoulo-  
sa i współpracowników [17, 18], Miedemę i Broedera [19] oraz Warrena [20].

W modelu Warrena, analogicznym do modelu Eustathopoulo-  
sa i in.,  $\omega_{SL}$  jest sumą wkładów oddziaływania fizycznego i chemicznego pomiędzy fazami. Autor zakłada, iż obszar zaburzenia związanego z granicą międzyfazową ma grubość 2 warstw atomowych /rys. 1a/, przy czym skład "fazy powierzchniowej" /zawartej pomiędzy płaszczyznami MN i OP/ jest pośredni pomiędzy składem cieczy i ciała stałego, natomiast struktura jest typowa dla fazy ciekłej. Stąd efekt chemiczny dla składu  $X'$ , odmiennego od równowagowych składów fazy ciekłej  $X_1$  i stałej  $X_2$ , równy jest  $\Delta F$  /rys. 1b/. Wkład strukturalny do energii granicy międzyfazowej wynika natomiast z istnienia płaszczyzny rozdziału pomiędzy ciekłą "fazą powierzchniową" o składzie fazy stałej i fazą stałą /płaszczyzna OP na rys. 1a/. Zakładając adytywność obu wkładów:

$$\omega_{SL} = \omega_{SL}^B + \omega_{SL/c} \quad /6/$$

gdzie:  $\omega_{SL}^B$  - energia powierzchni rozdziału "metal B - ciecz B",

$\omega_{SL/c}$  - wkład chemiczny do energii międzyfazowej.



Rys. 1. Model Warrena [20]

a - schemat granicy międzyfazowej "ciało stałe-ciecz",

b - energia swobodna faz układu w funkcji ich składu.

Symbolem  $\Delta F$  oznaczono wkład chemiczny do energii międzyfazowej  $\omega_{SL}$

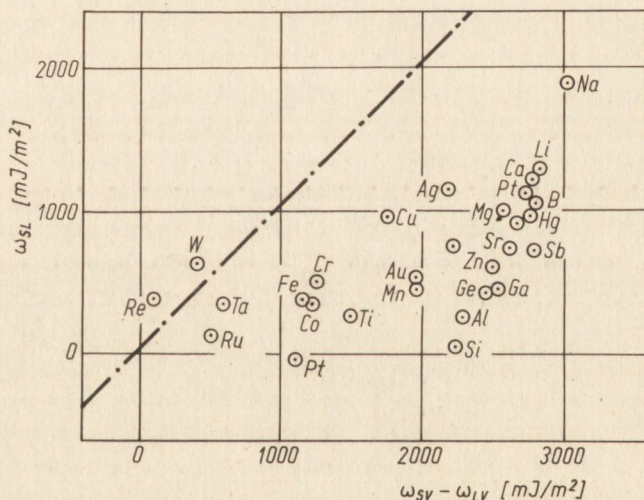


Równanie /6/ stanowi istotę koncepcji Warrena. Podaje on metody obliczeń poszczególnych członów wykorzystując dostępne dane termodynamiczne. Model sprawdzony został doświadczalnie dla kombinacji węglików metali przejściowych /Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, U/ z metalami grupy żelaza /Fe, Co, Ni/.

W modelu Miedemy i Broedera atomy są traktowane jako makroskopowe cząstki metalu, przy czym dominujący jest stopień kontaktu zależny od pola powierzchni molowej składników. Wykorzystując teoretyczną koncepcję Ewinga [5] dla kombinacji różnych metali, autorzy przedstawiają energię międzyfazową w układzie A-B jako sumę oddziaływań chemicznych  $\omega_{SL}'''$  i fizycznych, przy czym te ostatnie odzwierciedlają zmianę entalpii powierzchniowej warstwy atomów A  $\omega_{SL}^A$  i obniżenie entropii atomów powierzchniowych w ciekłym metalu B  $\omega_{SL}^B$ .

$$\omega_{SL} = \omega_{SL}^A + \omega_{SL}^B + \omega_{SL}''' \quad /7/$$

Zmiana entalpii pierwszej warstwy atomowej A nie jest zależna od rodzaju ciekłego metalu. Podobnie zmniejszenie entropii atomów powierzchniowych w cieczy B jest traktowane niezależnie od tego, czy fazą stałą jest A czy B. Wszystkie człony równania /7/ można obliczyć na podstawie danych publikowanych w tablicach termodynamicznych.



Rys. 2. Wartości energii międzyfazowej  $\omega_{SL}$  pomiędzy wolframem i innymi metalami w punkcie ich topnienia wg modelu Miedemy i Broedera [19].

Linia przerywano-kropkowa oznacza zwilżalność idealną:  $\omega_{SL} = \omega_{SV} - \omega_{LV}$ .

Na rysunku 2 przedstawiono przykładowo wyniki obliczeń  $\omega_{SL}$  dla kombinacji różnych ciekłych metali i stałego wolframu w układzie współrzędnych  $\omega_{SL}$  - różnica  $\omega_{SV}$  i  $\omega_{LV}$  dla temperatur topnienia fazy ciekłej.

Warto dodać, iż model M-B z niewielkimi korekcjami został zastosowany



z powodzeniem do rozwiązania problemu o podobnym charakterze: obliczeń entalpii adsorpcji na powierzchniach metali [21].

Z analizy fizycznych założeń i rezultatów obliczeń  $\omega_{SL}$  wg modelu M-B wynika, iż dla wszystkich kombinacji metali zachodzić powinno dobre zwilżanie /małe wartości energii międzyfazowych i duże - energii adhezji/. Potwierdza to przytoczoną wcześniej tezę Najdicza sformułowaną na drodze czysto empirycznej.

W konkluzji stwierdzić należy, iż postęp jaki dokonał się w dziedzinie zrozumienia istoty granicy międzyfazowej "ciało stałe-ciecz" w przypadku metali nie jest wystarczający. Wynika to przede wszystkim z braku dobrych metod badawczych interesującego obszaru. Nowoczesne techniki spektrometrii elektronowej, np. AES /Auger Electron Spectroscopy/, z powodzeniem zastosowane do granicy międzyfazowej "metal stały-próżnia" nie są tutaj przydatne. Należy oczekiwać opracowania modelu granicy międzyfazowej dla układu trójskładnikowego, który uwzględniałby zjawiska adsorpcji na granicach fazowych.

## 5. WYBRANE WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH

Uwzględniając specyfikę zjawisk powierzchniowych w metalach, w ITME zbudowano urządzenie badawcze umożliwiające badania  $\omega_{LV}$ , zwilżalności, kinetyki zwilżania i rozplływania. Obie fazy: stała i ciekła mogą być nagrzewane oddzielnie, a powierzchnia ciała stałego jest rafinowana podczas samego doświadczenia przed kontaktem z cieczą [22].

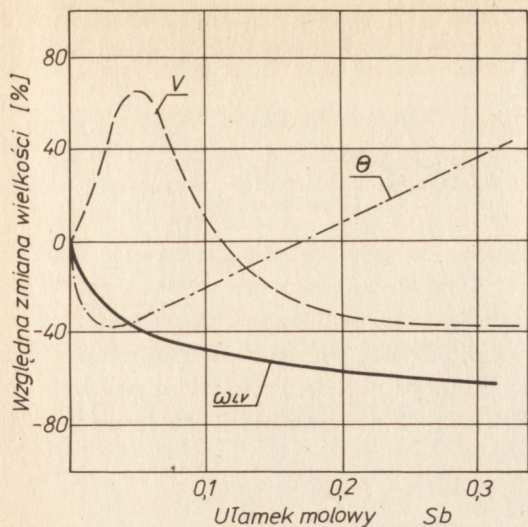
Przeprowadzono cykl badań zjawisk powierzchniowych dla ważnego z punktu widzenia zastosowania układu "wolfram - ciekły stop CuSb" [23]. Szczegółowy program i metodykę badań podano w pracy źródłowej.

Niektóre z rezultatów badań mogą być ilustracją uprzednich rozważań.

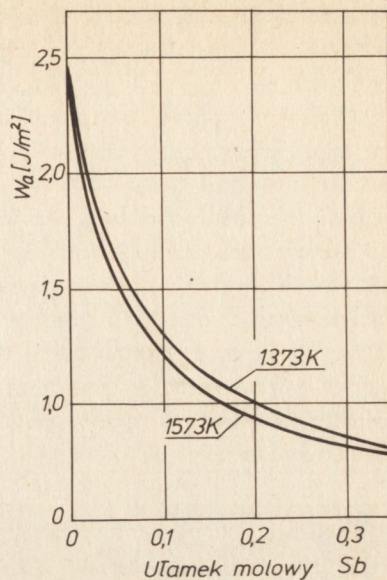
Na rysunku 3 przedstawiono zależność skrajnego równowagowego kąta zwilżania, kinetyki rozplływania się fazy ciekłej na wolframie, a także energii powierzchniowej  $\omega_{LV}$  od składu stopu CuSb. Wyniki podano w jednostkach względnych w stosunku do czystej miedzi przyjętej za zerowy poziom odniesienia. Wykres  $\omega_{LV}$  maleje monotonicznie wraz ze wzrostem stężenia Sb w roztworze, natomiast zależność szybkości rozplływania  $V$  i kąta zwilżania  $\Theta$  są bardziej złożone. W dyskusji wykazano, iż Sb jest powierzchniowo aktywny na wszystkich granicach międzyfazowych układu, a przebiegi  $V$  i  $\Theta$  wynikają ze zmniejszania się  $\omega_{SL}$  i dużej obniżki  $\omega_{SV}$  w wyniku adsorpcji Sb z fazy gazowej.

Nieznana zależność funkcyjna  $\omega_{SV}$  od aktywności termodynamicznej Sb w ciekłym roztworze nie pozwoliła na wyliczenie  $\omega_{SL}$ , a klasyczna metoda równowag wielofazowych nie mogła znaleźć zastosowania w tym przypadku ze względu na zbyt niski zakres temperatur badań, uniemożliwiający wykształcenie się mierzalnych kątów dwuciennych i kątów rowkowania na wolframie. Badania w wysokich temperaturach nie mogły natomiast wchodzić w grę z powodu obecności w układzie składnika o wysokiej prężności par.

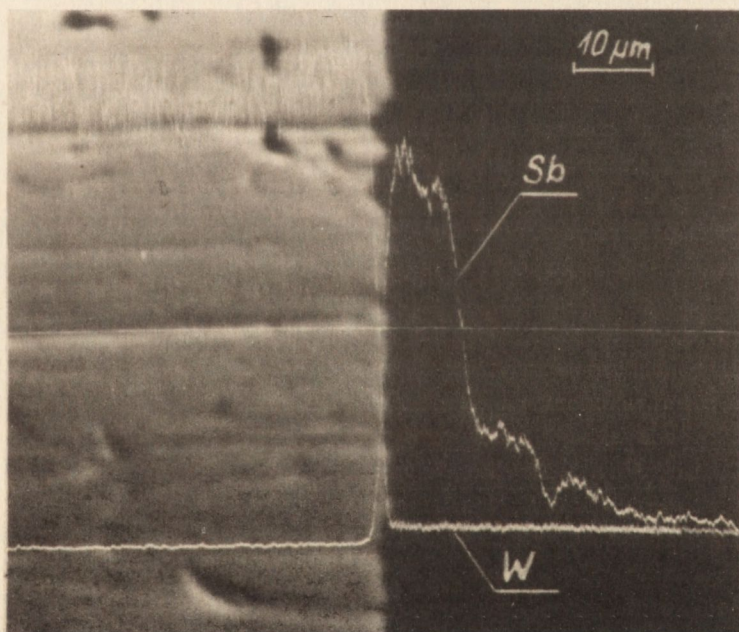




Rys. 3. Zależność szybkości rozplývania fazy ciekłej V, skrajnego równowagowego kąta zwilżenia  $\theta$  i energii powierzchniowej fazy ciekłej  $\omega_{LV}$  od ułamka molowego Sb w roztworze, w odniesieniu do czystej miedzi



Rys. 4. Energia adhezji W - ciekły stop CuSb w funkcji ułamka molowego Sb w roztworze



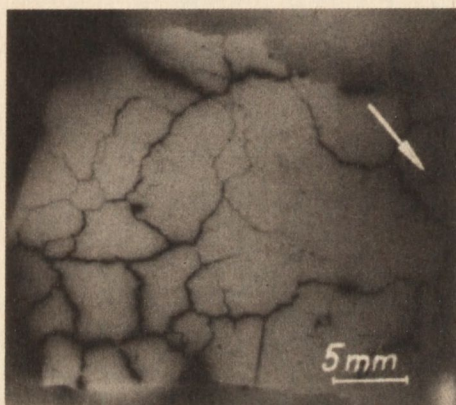
Rys. 5. Liniowy rozkład stężenia Sb i W prostopadle do granicy międzyfazowej. Mikroanalizator rentgenowski Jeol JXA - 50



Opisana sytuacja jest dość typowa, niemniej jednak w wyniku zgromadzenia pełnego zestawu danych z różnych badań można było oszacować stopień aktywności Sb na granicy z wolframem.

Rysunek 4 przedstawia zależność międzyfazowej energii adhezji od zawartości Sb w fazie ciekłej, skonstruowaną na podstawie danych doświadczalnych  $\Theta$  i  $\omega_{LV}$  na podstawie równania Dupré. Wielkość  $W_a$  wiąże się ściśle z wielkością  $\omega_{SL}$  /równość /1//.

Typowy rozkład stężenia Sb prostopadle do granicy międzyfazowej W-CuSb, otrzymany przy zastosowaniu mikroanalizatora rentgenowskiego, przedstawia rysunek 5. Pomimo iż analizę przeprowadzono dla próbek po krystalizacji stopu CuSb /zastosowano szybkie chłodzenie/, wyraźny wzrost stężenia Sb we wnętrzu fazy przyległym do hipotetycznego obszaru powierzchniowego w sposób pośredni świadczy o aktywności Sb na granicy "wolfram-ciecz".



Rys. 6. Przykład aktywności powierzchniowej: penetracja izotopu  $^{124}\text{Sb}$  wzdłuż granic ziarn wolframu. Autoradiogram ze szlifu skośnego próbki po wytrawieniu stopu CuSb. Strzałka pokazuje miejsce, w którym znajdowała się ciekła kropla

Ilustracją roli granic ziarn w procesie zwilżania może być rysunek 6, przedstawiający autoradiogram z powierzchni szlifu skośnego próbki wolframowej, której fragment znajdował się w ciągu 2 godzin w kontakcie z ciekłym stopem CuSb5,5% at. w temperaturze 1373 K i atmosferze czystego wodoru. Antymon w stopie występował w postaci izotopu  $^{124}\text{Sb}$ . Widoczna jest znaczna penetracja znacznika w wyniku migracji fazy ciekłej wzdłuż i dyfuzji atomów Sb w głąb granic ziarn wolframu.

## 6. PODSUMOWANIE

Przeprowadzono krytyczną analizę poglądów na temat energii międzyfazowej w metalicznych układach "ciało stałe - ciecz". Jej wartości powinny być relatywnie niskie dla wszystkich kombinacji metali, przy założeniu odpowiednich warunków temperaturowych i gwarancji czystości powierzchni. Zewnętrznym przejawem niskiej wartości  $\omega_{SL}$  powinna być dobra zwilżalność i adhezja międzyfazowa. Analizę zilustrowano wybranymi wynikami z badań układu W-CuSb.



LITERATURA

1. Adamson A.W.: Physical Chemistry of Surfaces, Interscience Publ., 1960, tłum. pol. PWN Warszawa, 1963
2. Interfaces in Metal Matrix Composites, Ed. A.G. Metcalfe, Academic Press 1974, tłum. ros. Mir Moskwa, 1978
3. Jones D.R.H.: J. Mat. Sci. 9 /1974/ 1
4. Skapski A.S.: Acta Met. 4 /1956/ 576
5. Ewing R.H.: Phil Mag. 25 /1972/ 772
6. Spaepen F.: Acta Met. 23 /1975/ 729
7. Spaepen F., Meijer R.B.: Scripta Met. 10 /1976/ 257
8. Robertson W.M.: w Physicochemical Measurements in Metal Research, Ed. R.A. Rapp, Interscience Publ. 1970
9. Hodkin E.N., Nicholas M.G., Poole D.M.: J. Less-Common Met. 20 /1970/ 93
10. Camel D., Eustathopoulos N., Desré P.: Acta Met. 28 /1980/ 239
11. Nicholas M., Poole D.M.: J. Mat. Sci. 2 /1967/ 269
12. Aksay I.A., Hoge C.E., Pask J.A.: J. Phys. Chem. 78 /1974/ 1178
13. Najdicz J.W.: Żurn. Fiz. Chim. 8 /1968/ 1946
14. Żuchowicki A.A., Grigorian W.A., Michalik E.: Dokł. AN SSSR 155 /1964/ 392
15. Sharps P.R., Tomsia A.P. Pask J.A.: Acta Met. 29 /1981/ 855
16. Najdicz J.W.: Kontaktnyje jawlenija w mietalłurgiceskich rasplawach, Naukowa Dumka Kijew, 1972
17. Eustathopoulos N., Joud J.C., Desré P.: J. Chim. Phys. 71 /1974/ 777
18. Coudurier L., Eustathopoulos N., Desré P., Passerone A.: Acta Met. 26 /1978/ 465
19. Miedema A.R., den Broeder F.J.A.: Z. Metallkde 70 /1979/ 14
20. Warren R.: J. Mat. Sci. 15 /1980/ 2489
21. Miedema A.R., Dorleijn J.W.F.: Surf. Sci. 95 /1980/ 447
22. Senkara J., Bziawa K., Zalewski W.: Urządzenie do badania procesów fizykochemicznych pomiędzy cieczą i ciałem stałym w podwyższonych temperaturach, Pat. PRL nr 115 102 z dn. 27.12.1982
23. Senkara J.: Praca doktorska, Politechnika Warszawska, 1983
24. Bailey G.L., Watkins M.C.: J. Inst. Met. 80 /1951/ 57