

**ZESZYTY NAUKOWE**

**WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERSKA  
W KOSZALINIE**



**PRACE  
INSTYTUTU  
INŻYNIERII  
MATERIAŁOWEJ  
NR 5**

[18a]



**KOSZALIN 1983**

WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERSKA  
W KOSZALINIE

P R A C E

INSTYTUTU INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

NR 5

KOSZALIN - 1983 rok

**ZESZYT NAUKOWY**

**INSTYTUTU INŻYNIERII MATERIALOWEJ**

**Redaktor: Jerzy Ignaciuk**

**Wydano za zgodą Rektora**

**Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie**

**Wydawnictwo Uczelniane Wyższej Szkoły Inżynierskiej  
w Koszalinie**

**Koszalin 75-620, ul. Racławicka 15 - 17**

---

**Wyd. 1, Nakład 100 + 75 egz., format B-5**

Józefa Karasińska-Kwiatkowska, Jolanta Tymiańska-Bałaj  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

Wpływ narażeń klimatycznych na wytrzymałość mechaniczną  
połączeń klejowych wykonanych klejami Osolan KL-B i POW.

Klejenie jest obecnie powszechnie stosowaną techniką łączenia części, szczególnie w konstrukcjach lekkich.

Stosowanie klejenia do łączenia części konstrukcyjnych aparatów elektronicznych narzuca konieczność doboru takiego rodzaju kleju, aby połączenia klejowe wytrzymywały specyficzne warunki pracy [1].

Często ostatecznym kryterium oceny jakości kleju jest wynik prób klimatycznych połączeń klejowych [2].

W warunkach różnych narażeń klimatycznych polimery używane jako materiały wiążące klejów mogą ulegać reakcjom fotolitycznym, hydrolitycznym, utlenianiu, sieciowaniu itp. Oddziaływanie narażeń klimatycznych w złączu klejowym najczęściej nie ogranicza się tylko do spoiny klejowej, warunki narażenia mogą oddziaływać również na warstwę graniczną materiał klejony - klej [3, 4]. Zmiany w warstwie granicznej są na ogół związane z adsorpcją i desorpcją wody w warstwie kleju, co powoduje cykliczne jej pęcznienie i kurczenie się. Powstające naprężenia w znacznym stopniu obniżają lub nawet likwidują siły adhezji na granicy styku powierzchni kleju i materiału klejonego, jak również siły kohezji w samej warstwie kleju [5, 6, 7].

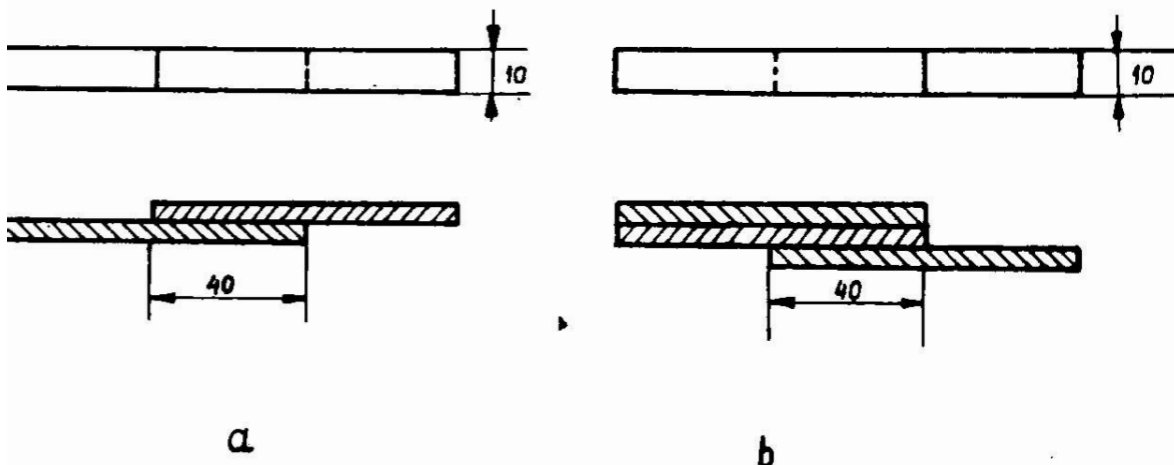
Stosowanie klejów produkcji krajowej w przemyśle elektronicznym wymaga oceny odporności tych klejów na różnorodne nara-



blacha aluminiowa - polistyren

połączenie 6.

Badania wytrzymałości połączeń klejowych na ścinanie przeprowadzono na próbkach przedstawionych na rysunku 1.



Rysunek 1. Kształt próbek do badania wytrzymałości na ścinanie  
The shape of the samples to test the shear strength

Próbka przedstawiona na rys. 1a składa się z dwóch sztywnych płytek sklejonych na zakładkę /połączenia 4, 5, 6/.

Próbka przedstawiona na rys. 1b składa się z płytki materiału sztywnego sklejonego na zakładkę z materiałem elastycznym, do którego na całej powierzchni została przyklejona płytka materiału sztywnego /połączenia 1, 2, 3/.

Połączenia klejowe do badań wykonano w następujący sposób:

na odtłuszczonej alkoholem metylowym powierzchni klejoną nanoszono klej przez rozsmarowanie bagietką szklaną i po częściowym odparowaniu rozpuszczalnika elementy złącza łączono, a następnie pod naciskiem sklejano przez około 24 godziny.

Wykonano 20 połączeń każdego rodzaju. 10 z nich poddano działaniu narażeń klimatycznych zgodnie z Polską Normą [ 8 ], a 10

przechowywano w temperaturze pokojowej do czasu zakończenia badań klimatycznych.

W badaniach odporności połączeń klejowych na narażenia klimatyczne przeprowadzono następujące próby:

- 1/ badanie odporności na zimno /temperatura  $-25^{\circ}\text{C}$ , czas 8 godzin/,
- 2/ badanie odporności na gorąco /temperatura  $+55^{\circ}\text{C}$ , czas 8 godzin/,
- 3/ badanie odporności na wilgotne gorąco cykliczne /wilgotność względna 96%, temperatura  $+40^{\circ}\text{C}$ , czas 6 dób/.

Po przeprowadzeniu prób klimatycznych próbki narażone i nienarażone klimatyzowano w temperaturze  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  przez 48 godzin, po czym poddano je badaniu wytrzymałości na ścinanie na maszynie wytrzymałościowej tensometr typ W firmy Monsanto. Badanie wykonano zgodnie z Polską Normą [9]. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2 Wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych przed i po narażeniu klimatycznym

The shear strength of the adhesive joints before and after wheathering

Numer połączenia	Wytrzymałość na ścinanie $[\text{N}/\text{m}^2] \times 10^4$	
	przed narażeniem klimatycznym	po narażeniu klimatycznym
1	50	50
2	20	19
3	17	19
4	53	81
5	116	119
6	60	117

Wpływ narażeń klimatycznych na wytrzymałość mechaniczną połączeń klejowych zbadano również na elementach odbiorników radiowych. W tym przypadku nie można było dokładnie określić wielkości pola powierzchni sklejonych i dlatego wyniki mają charakter porównawczy.

Wyniki badania przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3 Wytrzymałość połączeń klejowych przed i po narażeniu klimatycznym badana na elementach odbiorników radiowych

The shear strength of the adhesive joints before and after weathering examined on the radio parts

Elementy łączone	Klej	Wytrzymałość na odrywanie N	
		przed narażeniem klimatycznym	po narażeniu klimatycznym
płyta aluminiowa - polistyren	Osolan	118	196
	KL-B		
	POW	118	128
ABS - luran	Osolan		
	KL-B	686	736
	POW	653	638

Jak widać z przedstawionych wyników badań /tabele 2 i 3/, wytrzymałość mechaniczna połączeń klejowych wykonanych klejem POW /spoiwo: polioctan winylu/ przy łączeniu takich materiałów jak:

stal ocynkowana - preszpan, płyta PcFE - pianka poliuretanowa, stal ocynkowana - pianka poliuretanowa nie ulega zmianie po narażeniach klimatycznych. Niezmiennosc wytrzymałości połączeń wykonanych klejem POW należy przypisać silnemu wiązaniu rozpu-



szczalnika przez polioctan winylu oraz prawdopodobnie utworzeniu w warunkach podwyższonej temperatury i wilgotności wiązań międzycząsteczkowych między polimerem i rozpuszczalnikiem [4, 10] .

W przypadku połączeń klejowych wykonanych klejem Osolan KL-B obserwuje się znaczne zwiększenie wytrzymałości po narażeniach klimatycznych. Kopolimery kwasu metakrylowego i metakrylanu metylu mają zdolność do słabego sieciowania w podwyższonych temperaturach, przy czym obecność wilgoci może w znacznym stopniu katalizować ten proces [11, 12] .

Ponadto nie zmniejszającą się wytrzymałość połączeń klejowych podczas narażeń klimatycznych można uzasadnić tworzeniem się silnych warstw granicznych powierzchnia klejona - klej, których powstanie w znacznym stopniu wpływa na zwiększenie wytrzymałości mechanicznej połączeń klejowych [5, 6] .

Wyniki przeprowadzonych badań w pełni uzasadniają zastosowanie klejów Osolan KL-B i POW do klejenia części, które użytkowane są w różnych warunkach klimatycznych.

**Literatura:**

1. Harper Ch.A.: Handbook of Materials and Processes for Electronics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970, s. 2-100, 2-97.
2. Encyclopedia of Polymer Science Technology, Interscience Publishers John Wiley and Sons Inc., New York, 1972, vol. 14, str. 780-798, vol. 13 str. 492-495.
3. DeLollis N.J.: Handbook of Adhesives, Reinhold Publishing Corp., New York, 1962.
4. Dimbór J.: Kleje do tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa, 1971, str. 93-106, 169-175.
5. Walker P.: Paint Technology, 1967, vol.31, no8, str.22-30.
6. Walker P.: Paint Technology, 1967, vol.31, no9, str.15-21.
7. DeLollis N.: Theory of adhesion mechanism of bond failure and mechanism for bond improvement. Materials of Sandia Laboratories, Albuquerque, USA, 1968.
8. PN-73/T-04550 Elementy urządzeń elektronicznych. Metody badań odporności klimatycznej i mechanicznej.
9. PN-69/C-89300 Kleje do metali. Oznaczanie wytrzymałości na ścinanie.
10. Gardner R.J., Martin J.R., J. Appl. Polymer Sci., vol. 24 no 5, 1978, str. 1269-1280.
11. Fisher S., Kunin R., J.Phys.Chem., vol. 60, str. 1030, 1956.
12. Fisher S., J.Phys.Chem., vol 66, str. 2275, 1962.

Wpływ narażeń klimatycznych na wytrzymałość mechaniczną połączeń klejowych wykonanych klejami Osolan KL-B i POW

### Streszczenie

W pracy opisano badania wytrzymałości mechanicznej połączeń klejowych wykonanych klejami Osolan KL-B i POW.

Badania wytrzymałości przeprowadzono przed i po próbach narażenia klimatycznego. Stwierdzono, że wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych nie ulega zmniejszeniu po narażeniu klimatycznym, a w przypadku klejenia klejem Osolan KL-B wyraźnie wzrasta.

The effect of the weathering on the mechanics of adhesive joints made the Osolan KL-B and POW adhesives

### Summary

In this paper the mechanics examinations of the adhesive joints made the Osolan KL-B and POW adhesives were described. The investigations were made before and after weathering. The shear strength of these adhesive joints did not decrease after the weathering and in the case of the Osolan KL-B adhesive increased distinctly.

Влияние климатической обработки на механическую прочность клеевых соединений, осуществленных клеями OSOLAN KL-B, POW

### Резюме

В работе описаны исследования механической прочности клеевых соединений, осуществленных клеями OSOLAN KL-B, POW.

Исследования механической прочности производилось до и после климатической обработки. Установлено, что сопротивление сдвигу клеевых соединений не уменьшается после климатической обработки, а для соединений, осуществленных клеем OSOLAN KL-B заметно увеличивается.

Józefa Karasińska-Kwiatkowska, Jolanta Tymińska-Bałaj  
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie  
Instytut Inżynierii Materiałowej

Oddziaływanie warunków klimatu TH na wybrane  
parametry elektryczne kompozycji epoksydowych

Hermetyzacja za pomocą tworzyw sztucznych elementów elektrycznych i elektronicznych [1] zabezpiecza je przed działaniem czynników zewnętrznych zapobiegając zmianom ich właściwości zarówno odwracalnych jak i nieodwracalnych [2, 3] .

We współczesnej elektronice ważnym zadaniem hermetyzacji jest ochrona elementów pracujących w klimatach tropikalnych, a szczególnie w wilgotnym klimacie tropikalnym. Aby zabiegi hermetyzacyjne spełniły wymagania stawiane danemu elementowi, często istnieje konieczność indywidualnego doboru zarówno rodzaju i składu kompozycji [1, 2] , jak i technologii hermetyzacji. Do ochrony elementów elektronicznych pracujących w warunkach klimatów tropikalnych najczęściej znajdują zastosowanie kompozycje epoksydowe [4] . Szeroki asortyment żywic epoksydowych i utwardzaczy [5] oraz możliwość modyfikacji ich właściwości przez odpowiednie dodatki powoduje, że możliwy jest dobór kompozycji o właściwościach spełniających postawione wymagania.

w pracy zbadano siedem kompozycji epoksydowych /tabela 1/ na zmiany rezystywności skrosnej, przenikalności i stratności dielektrycznej po narażeniu ich na działanie warunków klimatu tropikalnego wilgotnego, przy czym ograniczono się do próby narażenia na wilgotne ciepło stałe jako podstawowej próby środowiskowej klimatu tropikalnego wilgotnego.

kompozycje przygotowywano przez mieszanie uprzednio odwa-

zonych w odpowiednich proporcjach składników /bez utwardzaczy/ w mieszalniku „Molindex” firmy Fritch do całkowitej ich homogenizacji.

Tabela 1 Składy badanych kompozycji epoksydowych

Nr kompozycji	Epi-dian 5 cz.w.	Z-1 cz.w.	PAC-100 cz.w.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cz.w.	Styren cz.w.	d g/cm <sup>3</sup>	n %
I	78	4,1	78	78	4	1.384	1,32
II	76	4,0	76	76	8	1.363	1,57
III	76	1,5	76	76	8	1.333	1,13
IV	76	-	76	76	8	1.353	1,00
V	76	13,4	-	76	8	1.707	0,32
VI	85	15,0	-	-	-	1.104	0,99
VII	50	-	50	-	-	1.122	1,06

Z-1 - trójetylenoczteroamina  
 PAC - poliamid C  
 d - ciężar właściwy  
 n - nasiąkliwość

Utwardzacze dodawano na 15 min. przed zakończeniem mieszania.

Przed wylanem do form kompozycje odgazowywano przez zastosowanie na przemian zwiększonego i zmniejszonego ciśnienia.

Próbki odlano do form o wymiarach gniazda 80 x 80 x 8 mm.

Utwardzanie próbek prowadzono w następującym reżimie:

- 24 godziny w temperaturze 293<sup>o</sup>K,
- 8 godzin w temperaturze 333<sup>o</sup>K,
- chłodzenie razem z piecem do temp. 293<sup>o</sup>K w czasie 24 godz.

Utwardzone próbki wyjmowano z form i sezonowano przed pomiarami przez 24 godz. w temp. ok. 293<sup>o</sup>K i wilgotności względnej 65 %,

ciśnieniu atmosferycznym 990 - 1020 hPa.

Oznaczono: rezystywność skrośną, przenikalność oraz stratność dielektryczną /tabela 2/.

Tabela 2 Parametry elektryczne kompozycji epoksydowych

Nr kompozycji	Przed narażeniem klimatycznym			Po narażeniu klimatycznym		
	$\text{tg } \delta \times 10^{-4}$	$\epsilon_r$	$\rho_{v20} \times 10^{12}$ [ $\Omega \text{m}$ ]	$\text{tg } \delta \times 10^{-4}$	$\epsilon_r$	$\rho_{v20} \times 10^{12}$ [ $\Omega \text{m}$ ]
I	3,08	3,48	4,63	13,83	3,89	4,30
II	6,08	3,46	4,86	21,83	4,10	2,15
III	7,72	3,61	5,17	16,93	3,98	2,76
IV	3,06	3,66	5,49	10,78	3,83	1,19
V	11,02	4,29	4,24	13,55	4,12	3,71
VI	26,17	4,45	4,57	49,25	4,68	3,83
VII	3,63	3,19	4,84	5,05	3,08	4,52

1/ Pomiarы wykonano przy częstotliwości  $f = 5 \text{ kHz}$

Rezystancję próbek mierzono za pomocą elektrometru cyfrowego typu 616 firmy Keithley Instruments, pojemność i współczynnik kąta stratności za pomocą zestawu mostkowego typu MS produkcji krajowej.

Próbki kompozycji poddano narażeniu na wilgotne ciepło stałe [6]. Przyjęto stopień obostrzenia C5 odpowiadający warunkom przestrzeni otwartej klimatu tropikalnego wilgotnego przy osłonie od słońca i deszczu. Warunki narażenia odpowiadały temperaturze  $313 \pm 2^\circ \text{K}$  i wilgotności względnej  $90 + 95 \%$ . Czas narażenia wynosił 21 dób.

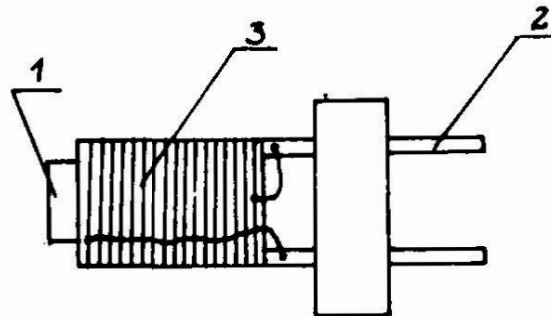
Badanie wykonano w komorze klimatycznej VK 1500. Po wyjęciu z

komory próbki poddano reklimatyzacji w warunkach:

- temperatura  $293 \pm 1^{\circ}\text{K}$
- wilgotność względna  $75 \pm 2 \%$
- ciśnienie atmosferyczne 992 hPa
- czas 2 godziny.

Oznaczono ponownie rezystywność skrośną, przenikalność oraz stratność dielektryczną /tabela 2/.

Przydatność czterech z siedmiu badanych kompozycji epoksydowych nr I, V, VI, VII do zabezpieczenia elementów elektronicznych przed działaniem klimatu tropikalnego wilgotnego badano w zastosowaniu do indukcyjnych cewek antenowych /rys. 1/.



Rys. 1. Cewka anteny ferrytowej fal długich

- 1 - korpus polietylenowy
- 2 - końcówka
- 3 - przewód nawojowy DNE

Dla losowo dobranej partii 32 sztuk cewek indukcyjnych mierzono parametry cewek: pojemność i dobroć za pomocą przyrządu Q-metr MQ - 160 B „Meguro” (produkcji Meguro Denpa Sokki K.K. - Japonia), następnie obliczano indukcyjność i pojemność, własną cewek ze wzorów:

$$L = \frac{1}{4\pi^2 (C + C_0) f^2}$$

$$C_0 = \frac{C_1 - 4 C_2}{3} \quad \text{przy} \quad f_2 = 2 f_1$$

- L - indukcyjność cewki w uH  
Co - pojemność własna w pF  
C, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> - pojemności mierzone w pF  
f, f<sub>1</sub>, f<sub>2</sub> - częstotliwości pomiarowe w MHz

Wydane parametry cewek określono przed impregnacją, po procesie impregnacji oraz po próbie narażenia na wilgotne ciepło stałe 5 stopnia obostrzenia C5.

Wyniki przedstawiono w postaci wykresów na rys. 2.

Z przeprowadzonych badań wynika, że kompozycje zarówno z napełniaczem jak i bez napełniacza utwardzane utwardzaczem poliamidowym PAC-100 wykazują niższą stałą dielektryczną i niższy współczynnik stratności oraz wyższą rezystywność skrośną niż kompozycje utwardzane utwardzaczem aminowym Z-1.

Wprowadzenie napełniacza Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do kompozycji podwyższa jej stałości dielektryczne (tabela 2).

Dodatek utwardzacza Z-1 jako przyspieszacza do kompozycji utwardzanych przez PAC-100 zwiększa nasiąkliwość i pogarsza właściwości dielektryczne (tabela 1, 2).

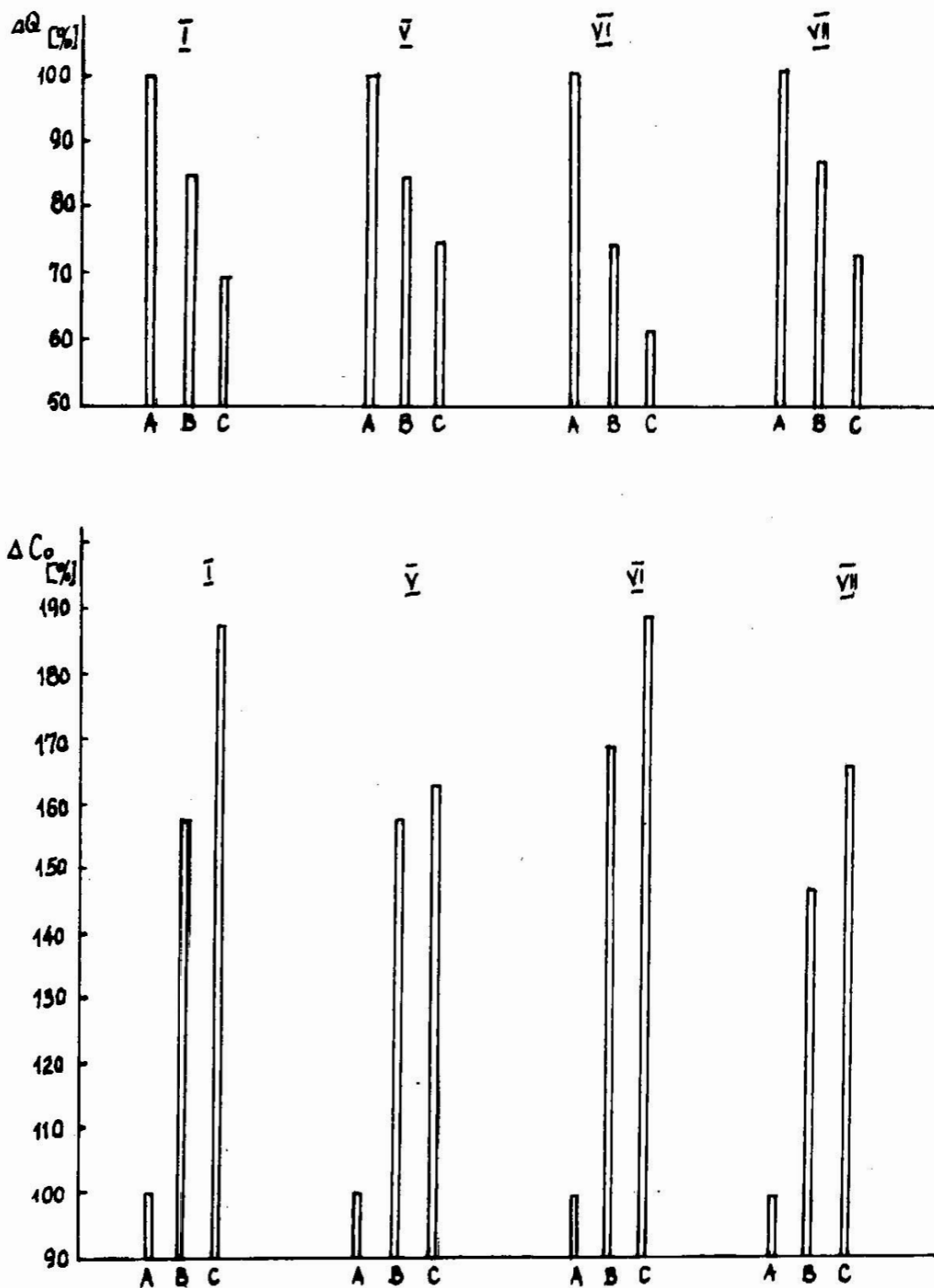
Badania wykazały, że po narażeniu na wilgotne ciepło stałe:

kompozycje utwardzane utwardzaczem PAC-100 bez napełniacza wykazują niewielką zmianę własności dielektrycznych,  
dodatek napełniacza Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do kompozycji utwardzanych PAC-100 powoduje zmniejszenie stabilności parametrów dielektrycznych,  
dodatek napełniacza Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do kompozycji utwardzanych Z-1 powoduje wzrost stabilności parametrów dielektrycznych.

Najmniejsze zmiany własności po narażeniu klimatycznym wykazały kompozycje: VII i V (składy w tabeli 1).

Najlepsze zabezpieczenie cewek przed działaniem wilgotnego ciepła stałego uzyskano przy impregnacji kompozycjami V i VII.





Rys. 2. Zmiany procentowe dobroci i pojemności własnej cewek antenowych impregnowanych kompozycjami epoksydowymi  
A - przed impregnacją  
B - po impregnacji  
C - po impregnacji i narażeniu klimatycznym

Jak wynika z danych przedstawionych na rys. 2 impregnacja cewek badanymi kompozycjami pogarsza dobrotę cewek srednio o 20%, zwiększa pojemność własną srednio o 55 %. Indukcyjność cewek pozostaje bez zmian.

Zaimpregnowane cewki po narażeniu klimatycznym wykazują zmniejszenie dobrotci i wzrost pojemności własnej o dalsze 15 %, przy czym indukcyjność pozostaje bez zmian.

#### Spis literatury:

1. Kozdział P.: Technologia hermetyzacji sprzętu elektronicznego WNT, Warszawa 1976.
2. Harper H.: Handbook of electronic packaging. Mc Graw-Hill, New York 1969.
3. Kubota Y., Uetake T., Saito T.: Properties of epoxy resins as an encapsulating material. Review of the electrical communication laboratories, 1026, 1971, s. 9-10.
4. Rychtera M., Bartakova B.: Tropikalizacja urządzeń elektrycznych, WNT, Warszawa, 1966.
5. Biuletyn informacyjny firmy CIBA - Gebrauchsanweisung für Araldit F Härter HY - 905 + Dy 061
6. PN-73/T-04550 - Metody badań odporności klimatycznej i mechanicznej.

Oddziaływanie warunków klimatu TH na wybrane  
parametry elektryczne kompozycji epoksydowych

Streszczenie

W pracy opisano zmiany przenikalności i stratności dielektrycznej oraz rezystywności skrośnej utwardzonych kompozycji epoksydowych po narażeniu na wilgotne ciepło stałe. Ustalono przydatność tych kompozycji do ochrony indukcyjnych cewek antenowych.

Badania wykazały zmniejszenie wartości parametrów elektrycznych cewek po procesie impregnacji i stosunkowo niewielki wpływ wilgotnego ciepła stałego na spadek wartości tych parametrów.

The influence of the TH climate conditions on the  
chosen electric parameters of the epoxy compositions

Summary

The changes of the permittivity, dielectric loss and resistivity of the cured epoxy resins put of test of the wet heat were examined. It was stated that the examined epoxy compositions were good to secure the induction coils against the tropical conditions.

It was observed the decreasing of the electric parameters of coils after the impregnation and the smaller influence of the wet heat.

**Влияние условий тропического влажного климата на некоторые электрические свойства эпоксидных смол**

**Резюме**

Описаны изменения диэлектрической проницаемости, коэффициента диэлектрических потерь и удельного сопротивления для отверженных композиций эпоксидных смол подвергнутых влиянию влажной постоянной теплоты. Определена пригодность этих композиций для защиты индуктивных антенных катушек. Исследования выявили уменьшение величины электрических свойств катушек после импрегнирования и относительно небольшое влияние влажной постоянной теплоты на уменьшение величины этих свойств.

Kazimierz Woźniak  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie

Wpływ wybranych parametrów syntezy odgromnikowego  
węglika krzemu na jego przewodność elektryczną

Wykorzystywanie od wielu lat węglika krzemu o odpowiednich własnościach elektrycznych zwanego odgromnikowym węglikiem krzemu do wytwarzania oporników nieliniowych powoduje duże zainteresowanie tym związkem chemicznym. Oporniki nieliniowe są podstawowymi elementami odgromników, służących do ochrony urządzeń energetycznych przed przepięciami [1].

Podstawową cechą oporników nieliniowych jest ich nieliniowa charakterystyka napięciowo-prądowa dająca się w pewnym przybliżeniu wyrazić wzorem:

$$U = k \cdot i^{\alpha}$$

gdzie:  $U$  - wartość napięcia na rezystancji nieliniowej,

$k$  - stała określająca napięcie w rezystancji nieliniowej przy prądzie 1 A lub 1 kA,  
 $i$  - prąd w oporniku,

$\alpha$  - współczynnik nieliniowości charakterystyki, który można traktować jako stały w dość szerokich granicach zmienności  $U$  oraz  $i$ .

Podstawowymi parametrami elektrycznymi stanowiącymi kryterium przydatności węglika krzemu do wytwarzania odgromników są:

- napięcie udarowe (obniżone)  $U_0$
- napięcie zastępcze  $U_n$
- udarowa wytrzymałość prądowa.

wymagania w tym zakresie w stosunku do odgromnikowego węglik krzemu podaje BN-76/3046-01 - Odgromnikowy węglik krzemu.

Struktura własności elektrycznych wytwarzanych w kraju odgromników jest taka, że istnieje zapotrzebowanie szczególnie na węglik krzemu o podwyższonej przewodowości elektrycznej.

Wzrost tych względów prowadzone od 10 lat badania autora [2, 3, 4] dotyczą określenia parametrów wytwarzania odgromnikowego węglik krzemu mających wpływ na jego przewodność elektryczną. Pewne elementy w tym zakresie zawierają wyniki badań innych autorów [5-9]. Analiza danych literaturowych i wyniki badań własnych pozwoliły na opracowanie technologii [10] na której opiera się krajowa produkcja odgromnikowego węglik krzemu. Technologia ta jest znamieną tym, że stosuje się wsad reakcyjny składający się z koksu naftowego i piasku kwarcowego oraz tlenku glinu, przy czym stosunek węgla do krzemionki wynosi od 0,64 do 0,67, z dodatkiem tlenku glinu w ilości 3,5 do 5% całego wsadu reakcyjnego.

Produkcja przemysłowa odgromnikowego węglik krzemu stwarza szereg problemów technologicznych, szczególnie na etapie syntezy w elektrycznym piecu oporowym Achesona. Istotnym problemem jest określenie jak na przewodnictwo elektryczne odgromnikowego węglik krzemu wpływa nadmiar węgla we wsadzie. Wahania zawartości węgla we wsadzie reakcyjnym pieca Achesona są przecież spotykane bardzo często w praktyce produkcyjnej. Z ekonomicznego punktu widzenia ważnym jest zagadnienie wydajności z syntezy węglik krzemu, na który znaczny wpływ wywiera sposób sortowania klinkieru będącego produktem etapu syntezy. Chodzi tutaj o stwierdzenie czy celowym jest usuwanie z bloku klinkieru zewnętrznych warstw drobnokrystalicznego węglik krzemu.

Ocena wpływu odległości węglika krzemu od powierzchni rdzenia grzewczego na jego przewodność elektryczną powinna dać odpowiedź na to pytanie. Artykuł jest próbą wyjaśnienia tych zagadnień.

#### Część doświadczalna

Syntezy doświadczalne przeprowadzono w przemysłowym elektrycznym piecu oporowym Achesona o mocy 2500 kVA.

Do przygotowania wsadu reakcyjnego stosowano:

- koks naftowy niskopopiołowy o składzie: 5,19%  $H_2O$ , 0,5% popiołu, 9,49% części lotnych, 1,73 % siarki,
- piasek kwarcowy o składzie: 99,22%  $SiO_2$ , 0,06%  $Fe_2O_3$ , 0,28%  $Al_2O_3$ , 0,05%  $CaO$ , 0,06%  $TiO_2$ , 0,07%  $MgO$ , 3,61%  $H_2O$ , 0,26% strata prażenia.

Jako modyfikator wsadu reakcyjnego używano tlenek glinu techniczny, o zawartości  $Al_2O_3$  99,7%, w ilości 3,7% w stosunku do całego wsadu reakcyjnego /suma piasku kwarcowego do koksu naftowego/. Ponadto do wsadu wprowadzano chlorek sodu w postaci technicznej soli kuchennej w ilości 1,5% w stosunku do wsadu reakcyjnego oraz amorf będący materiałem zwrotnym z poprzednich syntez /około 8 %/.

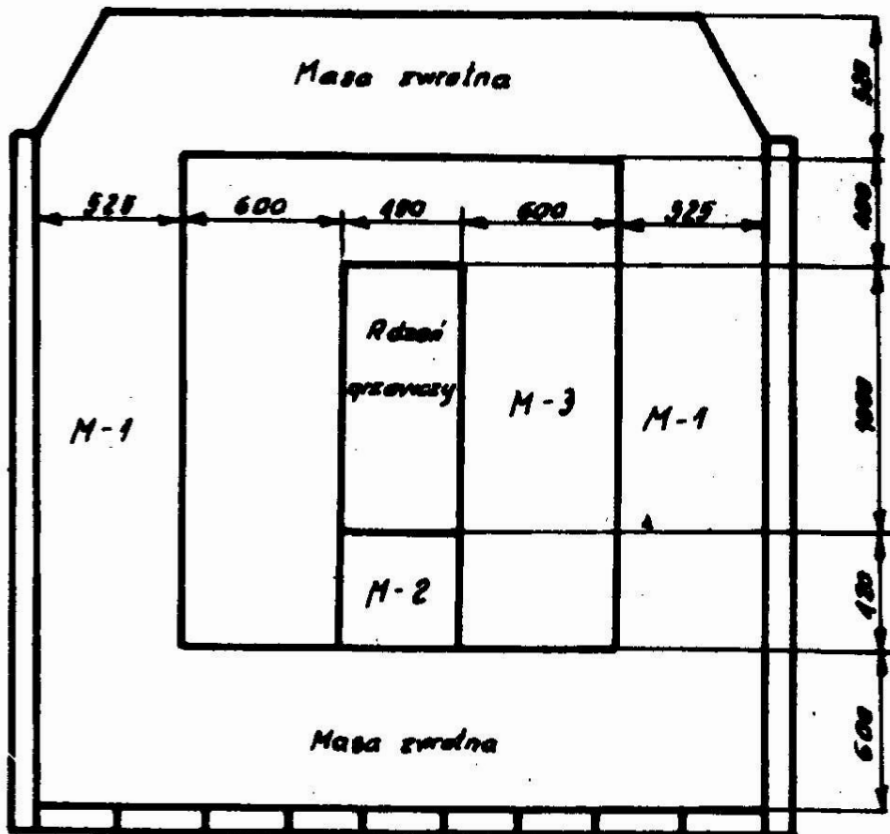
Amorf jest drobnokrystalicznym węglikiem krzemu odmiany regularnej i tworzy się na zewnętrznej powierzchni bloku klinkieru.

Koks naftowy poddano rozdrabnianiu celem uzyskania maksymalnej zawartości frakcji poniżej 1 mm. Stosowany w syntezach doświadczalnych koks naftowy posiadał następujące uziarnienie: poniżej 1 mm około 50%, od 1 do 3 mm około 47%, zaś powyżej 3 mm do około 3%.

Piasek kwarcowy poddawano tylko kontrolnemu przesiewowi mającemu na celu wyeliminowanie zbryleń i grubszych zanieczyszczeń.

podobnemu zabiegowi poddano sól kuchenną i techniczny tlenek  
linu. Amorf poddawano rozdrabnianiu do ziarn mniejszych od  
0 mm.

Surowce po naważeniu i dokładnym wymieszaniu ładowano do  
pieca Achesona zgodnie ze schematem pokazanym na rys. 1.



rys. 1. Przekrój poprzeczny pieca Achesona załadowanego wsadem:  
M-1 - masa izolacyjna, M-2, M-3 - wsad reakcyjny.

wsad reakcyjny otaczający rdzeń grzewczy z boku i od góry wykonywano z mieszanek zawierających nadmiar węgla w stosunku do ilości stechiometrycznej, zaś wsad pod rdzeniem z niedoborem węgla w ilości około 5% w stosunku do ilości stechiometrycznej. poszczególne warstwy wsadu piecowego podczas załadunku były od siebie oddzielone specjalnej konstrukcji szablonem.



Po załadowaniu pieca wsadem przeprowadzano syntezę, doprowadzając napięcie do elektrod grafitowych. W czasie syntezy doprowadzano do wsadu 80.000 kWh energii elektrycznej. Średni czas syntezy wynosił około 33 godziny. Po zakończeniu syntezy i po 6 godzinach naturalnego studzenia usunięto przy pomocy suwnicy boczne ścianki ogniotrwałe pieca i usunięto nieprzereagowany wsad. Produkt syntezy, którym jest blok klinkieru węgliku krzemu, przedstawiono na rys. 2.



rys. 2. Przemysłowy blok klinkieru odgromnikowego węgliku krzemu

Blok po około 70 godzinach naturalnego stygnięcia poddano operacji rozbiórki i sortowania usuwając odpady rdzeniowe i zgrafityzowany węglik krzemu, spieki oraz oddzielając zewnętrzną warstwę drobnokrystalicznego węgliku krzemu - amorf.

Klinkier odgromnikowego węgliku krzemu poddano rozdrabnianiu (kruszenie i mielenie), obróbce chemicznej w wodnym roztworze kwasu siarkowego i ługu sodowego oraz separacji magnetycznej w separatorach elektromagnetycznych celem usunięcia wtrąceń ferromagnetycznych. Ostatnią operacją technologiczną było wy-

iewanie odpowiednich granulacji ziarna odgromnikowego węglika krzemu zgodnie z wymaganiami PN-76/M-59115. Ze względu na to, że do wytwarzania elementów zmiennooporowych znajdują zastosowanie jedynie bardzo drobne ziarna od nr 100 do nr 180 urządzenia mielące musiały być ustawione na bardzo drobny przemiał.

Otrzymane w wyżej opisany sposób ziarna odgromnikowego węglika krzemu poddawano analizie chemicznej zgodnie z metodyką po-  
aną w PN-76/M-59113 oraz badaniom własności elektrycznych zgod-  
ie z normą branżową BN-76/3046-01. Badania własności elektrycz-  
ych wykonywano przy użyciu generatora udarów zespolonych GUZ-1.  
o próbki badanego ziarna odgromnikowego węglika krzemu ściśnię-  
ej w prasce generatora doprowadzano udary prądowe obserwując na  
kranie oscyloskopu pętlicę prądowo-napięciową oraz mierzono war-  
ość napięcia na zaciskach próbki przy odpowiednich wartościach  
szczytowych prądu udarowego. Dokonywano pomiaru wartości napię-  
cia obniżonego przy udarze prądowym normalnym 8/20  $\mu$ s i wartoś-  
ci prądu następczego przy udarze prądowym następczym o kształ-  
cie 2500/6000  $\mu$ s i o określonej wartości szczytowej. Ponadto  
sprawdzano obciążalność prądową próbki, doprowadzając do niej  
do udarów zespolonych, składających się z udaru prądowego i uda-  
ru prądowego następczego. Wytrzymałość energetyczna odgromniko-  
wego węglika krzemu jest jednym z podstawowych kryteriów oceny  
jego przydatności do wytwarzania elementów zmiennooporowych w  
odgromnikach.

#### Wyniki badań i ich omówienie

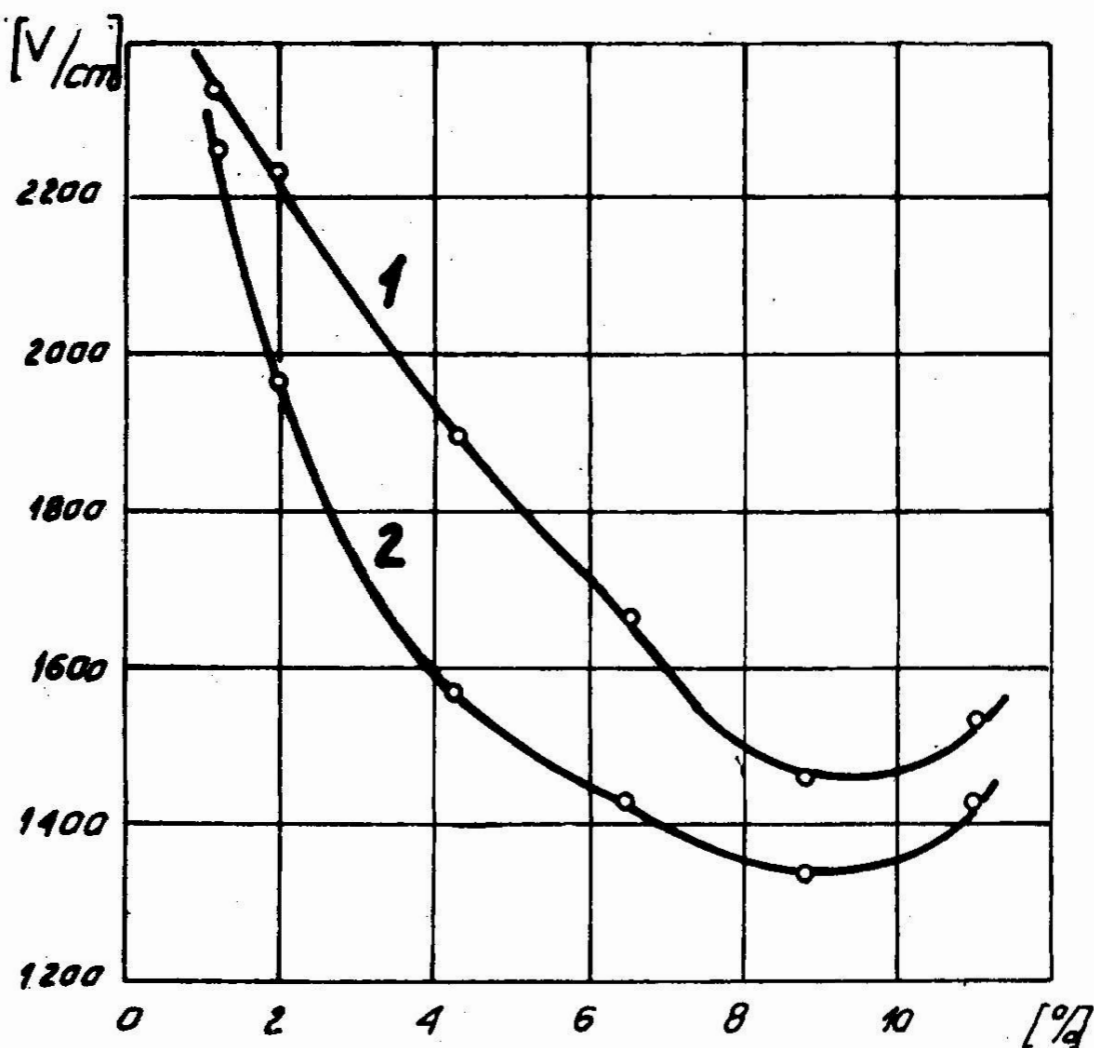
Jak wynika z sumarycznej reakcji, otrzymywania węglika  
krzemu:



po uwzględnieniu mas atomowych poszczególnych pierwiastków mie-

szanina o składzie stechiometrycznym powinna charakteryzować się stosunkiem węgla do krzemionki równym 0,6.

Celem stwierdzenia, jak na przewodnictwo elektryczne odgromnikowego węgla krzemu wpływa nadmiar węgla we wsadzie przygotowano 6 różnych zestawów wsadu o nadmiarze węgla w stosunku do składu stechiometrycznego od 1,2% do 11%. Wyniki badań napięcia obciążonego dwóch wielkości ziarna odgromnikowego węgla krzemu otrzymanego z takich wsadów w piecu Achesona przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Wpływ nadmiaru węgla w stosunku do ilości stechiometrycznej na wartość napięcia obciążonego ziarna nr 150 (1) i nr 100 (2) węgla krzemu

danych tych wynika, że nadmiar węgla we wsadzie wpływa korzystnie na wzrost przewodności elektrycznej otrzymanego z tego wsadu węgla krzemu.

Występujące w tym zakresie optimum znajduje się w punkcie odpowiadającym 9% nadwyżce węgla w stosunku do ilości stechiometrycznej. Wolny węgiel, występujący w gotowym ziarnie w postaci grafitu wbudowanego w ziarna odgromnikowego węgla krzemu obniża jego oporność elektryczną. Ilość ta jest na tyle mała, że wytrzymałość energetyczna ziarna w elementach ziemnooporowych jest na wymaganym poziomie. Otrzymane wyniki badań nie potwierdzają więc danych literaturowych [5], gdzie podano, że nadwyżka węgla we wsadzie reakcyjnym wpływa negatywnie na jakość otrzymanego produktu.

Technologie przemysłowe otrzymywania odgromnikowego węgla krzemu powinny przewidywać stosowanie wsadów o określonej i ściśle kontrolowanej nadwyżce węgla. Wahania w ilości węgla we wsadzie będą bowiem prowadziły do zróżnicowania pod względem własności elektrycznych otrzymanego produktu.

Wyniki badań odgromnikowego węgla krzemu otrzymanego w normalnych warunkach produkcyjnych przy stosowaniu wsadu, który w warunkach doświadczalnych zabezpieczał największą przewodność odgromnikowego węgla krzemu (tabl. 1 i tabl. 2) wskazują, że jego jakość niewiele odbiega od jakości ziarna otrzymanego w warunkach doświadczalnych.

Tablica 1 Skład chemiczny (w %) ziarna odgromnikowego węgla krzemu

Numer ziarna	SiC	Si+SiO <sub>2</sub>	C wolne	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pow.
1	2	3	4	5
100	98,55	1,08	0,24	0,13

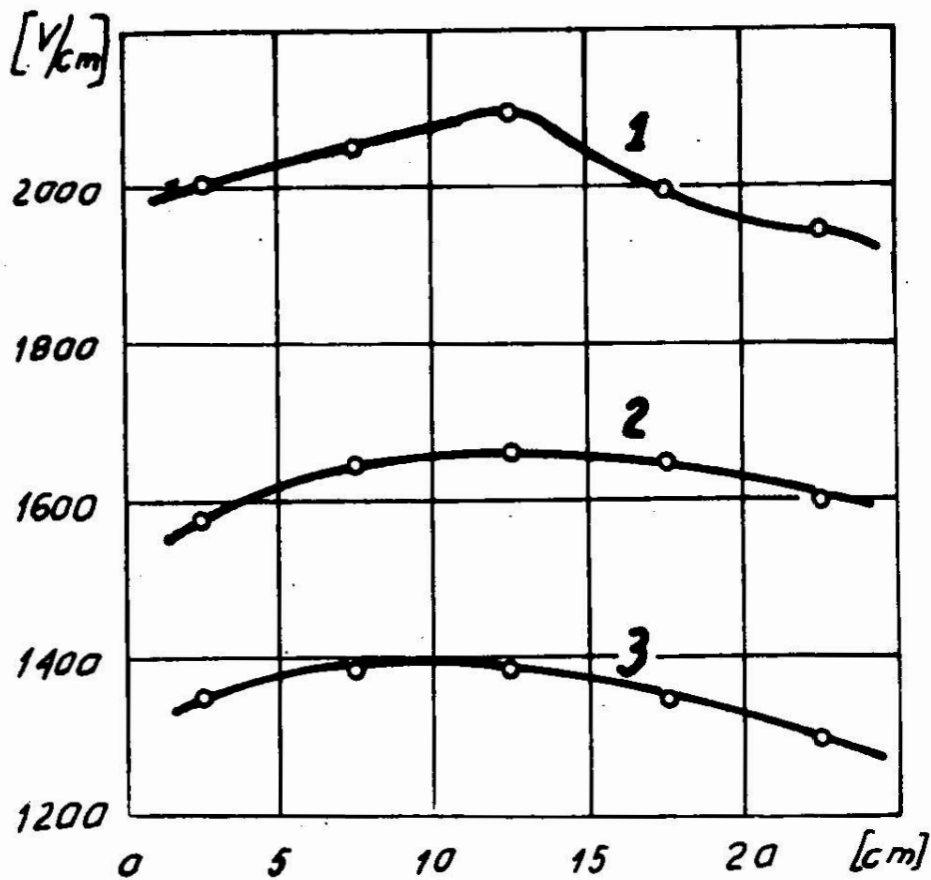
1	2	3	4	5
120	98,58	1,12	0,14	0,16
150	98,11	1,44	0,20	0,25
180	98,23	1,25	0,15	0,37

Ziarno to zabezpiecza ponadto wymagania stawiane przed nim przez BN-76/3046-01 i może być z powodzeniem wykorzystane do wytwarzania odgromników.

Tablica 2 Wyniki pomiarów parametrów elektrycznych ziarna odgromnikowego węgliku krzemu

Numer ziarna	Napięcie obniżone $U_o$ [V/cm]	Napięcie następcze $U_n$ [V/cm]
100	1180	740
120	1486	960
150	1800	1050
180	2050	1040

Podział brył klinkieru odgromnikowego węgliku krzemu na pięć warstw o różnej grubości i o zwiększającej się odległości od warstwy wewnętrznej przylegającej do rdzenia grzewczego i poddanie ich oddzielnemu rozdrabnianiu pozwolił na otrzymanie ziaren powstających w zróżnicowanych warunkach termicznych. Im dalej od rdzenia grzewczego, tym niższa temperatura panująca we wsadzie piecowym i tym samym mniejsza ilość domieszek, z powodu mniejszej ich rafinacji. Badania napięcia obniżonego trzech wybranych wielkości ziarna (rys. 4) wykazują, że otrzymany produkt nieznacznie różni się pod względem własności elektrycznych.



Rys. 4. Wpływ miejsca pobrania węgliku krzemu z bloku klinkieru na wartość napięcia obniżonego ziarna nr 180 (1), nr 120 (2) i nr 100 (3)

Najwyższą przewodnością elektryczną charakteryzują się ziarna otrzymane z warstwy klinkieru przylegającej do rdzenia grzewczego i warstwy zewnętrznej przylegającej do amorfu.

Z ekonomicznego punktu widzenia szczególnie interesujące są wyniki pomiarów napięcia obniżonego ziarna pochodzącego z warstwy zewnętrznej, najbardziej oddalonej od rdzenia grzewczego. Jakość tego ziarna nie jest niższa od jakości produktu powstającego w niższych temperaturach. Nie ma więc potrzeby, pod-

czas sortowania klinkieru, odcinać zbyt grubych warstw drobno-kryształicznego węgla krzemu razem z warstwą amorfu. Uwzględnienie tych wyników badań w praktyce produkcyjnej pozwoli podnieść wydajność klinkieru odgromnikowego węgla krzemu z syntezy o około 5 do 10%, co w tym samym stopniu obniża koszty jednostkowe wytwarzania gotowego ziarna.

#### Zakończenie

Zamieszczone w artykule dane wskazują, że przewodność elektryczna odgromnikowego węgla krzemu jest parametrem, który można w dość szerokich granicach zmieniać. Sterowanie ilością węgla we wsadzie jest w tym zakresie bardzo ważną metodą technologiczną. Wskazują one ponadto, że istnieje możliwość znacznej obniżki kosztów wytwarzania odgromnikowego węgla krzemu w wyniku nie odcinania od klinkieru przekazywanego do przeróbki na ziarno warstwy drobnokryształicznego produktu przylegającego do zewnętrznych warstw amorfu.

#### Literatura:

1. Auleytner K.: Odgromniki. Warszawa, WNT 1980.
2. Woźniak K., Orszulik Cz.: Badania nad otrzymywaniem odgromnikowego węgla krzemu w elektrycznym oporowym piecu Achesona. Przem.Chem., 1972, nr 6, s. 381 - 384.
3. Woźniak K.: Badania nad otrzymywaniem odgromnikowego węgla krzemu z surowca wysokorzemowego w piecu Achesona. Przem.Chem., 1974, nr 1, s. 47 - 49.
4. Woźniak K., Paziewska D.: Badania nad otrzymywaniem odgromnikowego węgla krzemu o podwyższonej przewodności

- elektrycznej. Przem.Chem., 1978, nr 8, s. 419-421.
5. Ivanov L.I., Pružinina-Gronovskaja V.I.: Vlijanie primesej na elektroprovodnost i nelinejnost karborundov. Žurnal Techničeskoj Fiziki. 1956, nr 1, s. 220-232.
  6. Zücker K.: Zur Wirkungsweise spannungsabhängiger Siliziumkarbidwiderstände. Zeitschrift für Ang. Physik., 1956, nr 1, s. 34-40.
  7. Coffaux R.M.: Proprietes du carbure de silicium en regime d'impulsions electriques. Rev. Gen. d'Electr., 1957, nr 9, s. 463 - 472.
  8. Teszner M.S.: Complexes des semi-conducteurs. Bases theoretiques et experimentales. Developpements recents. Bull. de la Soc. Franc. Electr., 1954, nr 40, s. 218 - - 232.
  9. Bogorodinskij N.P., Vorobiej Z.F.: K voprosu o nelinejnosti voltampernih charakteristik soprotivlenii iz karbida kremnia. Žurn. Techn. Fiz., 1954, z. 5, s. 810-817.
  10. Woźniak K. i in.: Sposób wytwarzania odgromnikowego węgla krzemu. Patent PRL nr 107 432 1976/81.



## Wpływ wybranych parametrów syntezy odgromnikowego węglika krzemu na jego przewodność elektryczną

### Streszczenie

Wyniki badań przeprowadzonych w warunkach przemysłowych wskazują, że ze wzrostem nadmiaru węgla we wsadzie reakcyjnym pieca Achesona rośnie przewodność elektryczna otrzymanego z takiego wsadu ziarna odgromnikowego węglika krzemu. Optymalnym nadmiarem węgla jest nadwyżka 8 - 10% w stosunku do ilości stechiometrycznej. Badania wykazały również, że dopuszczenie do przeróbki na ziarno warstwy drobnokrystalicznego węglika krzemu przylegającej do zewnętrznych warstw amorfu, nie powoduje podwyższenia oporności elektrycznej ziarna odgromnikowego węglika krzemu.

Effect of selected synthesis parameters of the lightning rod silicon carbide on its electrical conductivity

### Summary

The experimental results carried out at industrial conditions show that carbon excess increasing in the reactive Acheson furnace charge increases electrical conductivity of the grain obtained of that charge of the lightning-rod silicon carbide. An optimal carbon excess is of 8-10% surplus in relation to the stoichiometric quantity.

The investigation also showed that if the layer of the fine crystal silicon carbide adjacent to outside amorph layer was enabled for processing into grain, it did not cause an increase of electrical resistivity of the lightning-rod silicon carbide grain.

лияние некоторых параметров синтеза электротехнического карбида кремния на его электропроводность

езюме

результаты исследований в промышленных условиях показывают, что ростом количества углерода в шихте печи Ачесона увеличивается электропроводность получаемого зерна электротехнического карбида кремния. Оптимальный избыток углерода составляет 8-10% по отношению к стехиометрическому составу. В результате исследований доказано также, что переработка на зерно мелкокристаллического карбида кремния прилегающего к внешнему слою аморфа, не увеличивает электросопротивления зерна электротехнического карбида кремния.

Piotr Myśliński  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

Metoda kompleksowego badania  
przemian fazowych w stalach

1. Wstęp

Spośród metod stosowanych w metaloznawstwie, do badań kinetyki przemian fazowych w stalach stosuje się między innymi takie fizyczne metody pomiarowe jak: dylatometryczna, magnetyczna i termiczna.

W Instytucie Inżynierii Materiałowej WSInż. w Koszalinie od szeregu lat prowadzone są prace badawcze i konstrukcyjne mające na celu opracowanie urządzenia do kompleksowych badań przemian fazowych w stalach polegających na równoczesnym pomiarze zmian własności dylatometrycznych, magnetycznych i termicznych. [1, 2]

Ponieważ przebieg większości procesów termicznych zależy w znacznym stopniu od warunków zewnętrznych a zrealizowanie identycznych warunków doświadczalnych już choćby w dwóch różnych urządzeniach jest trudne, współcześnie obserwuje się tendencje do konstruowania stanowisk badawczych umożliwiających równoczesną obserwację zmian kilku własności fizycznych badanego materiału. Wynika stąd olbrzymie znaczenie urządzeń pozwalających na przeprowadzenie kilku jednoczesnych analiz na jednej próbce podczas jednego cyklu pomiarowego.

Jednym z rozwiązań konstrukcyjnych urządzeń tego typu jest termoanalizator dostosowany do kilku jednoczesnych analiz termicznych. Innym przykładem jest urządzenie wykonane przez Instytut

Spawalnictwa w Gliwicach umożliwiające zdejmowanie charakterystyk przemian strukturalnych i fazowych w czasie cykli spawalniczych w stali o podwyższonej wytrzymałości równocześnie metodą dylatometryczną, magnetyczną i termiczną [3].

W latach 1966-69 Jakowlew B., Lasota K., [4, 5] opatentowali urządzenie do kompleksowego badania przemian fazowych w stalach, stopach oraz materiałach ceramicznych, wykorzystujące jednocześnie metodę magnetyczną i dylatometryczną.

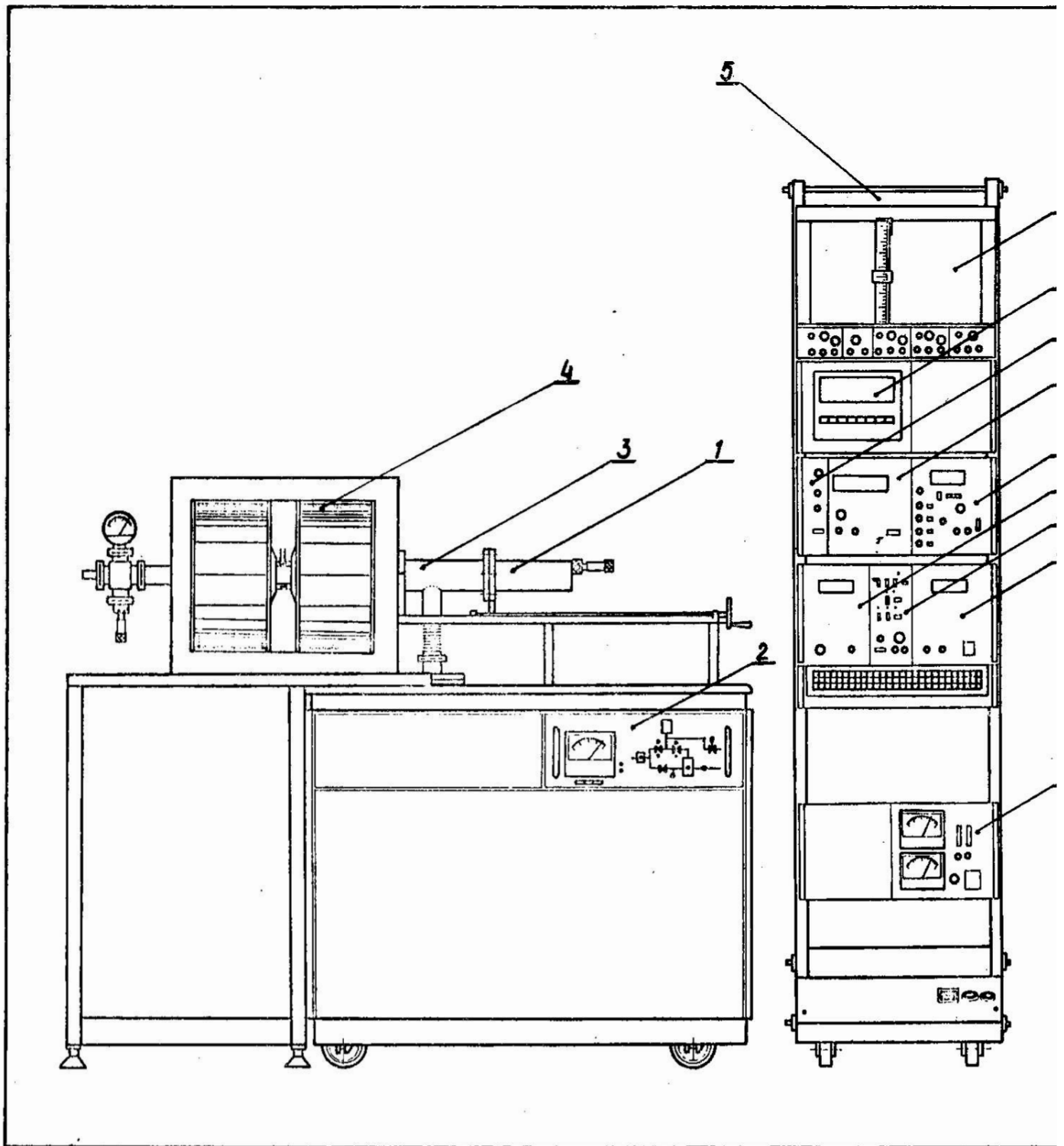
Urządzenie, które w chwili obecnej stwarza największe możliwości kombinacji różnych jednoczesnych analiz jest termoanalyzer szwajcarskiej firmy Mettler. Za pomocą tego urządzenia można przeprowadzić w zależności od aktualnych potrzeb następujące analizy: analizę termograwimetryczną TG i DTG, różnicową analizę dylatometryczną, rentgenowską oraz pomiary magnetyczne.

Urządzenie będące przedmiotem niniejszej publikacji zostało skonstruowane w Instytucie Inżynierii Materiałowej. Jest ono termoanalyzerem, który zawiera w sobie trzy samodzielne układy:

- dylatometryczny,
  - termicznej analizy różnicowej LTA,
  - pomiarów magnetycznych,
- oraz wspólny układ grzania próbek (rys.1).

Takie rozwiązanie termoanalyzera wynikło z własnych dotychczasowych doświadczeń w zakresie udoskonalania kompleksowych badań przemian fazowych w metalach i stopach.

Na szczególną uwagę w urządzeniu tym zasługuje sposób prowadzenia analizy magnetycznej, który różni się od dotychczas stosowanych w innych tego typu urządzeniach. Sposób ten umożliwia realizację fazowej analizy magnetycznej w trakcie przemian



Rys. 1. widok ogólny urządzenia do badań przemian fazowych w stalach:

- 1 - głowica pomiarowa
- 2 - stanowisko próżniowe
- 3 - komora głowicy pomiarowej
- 4 - elektromagnes
- 5 - stojak typu Camac z następującymi blokami:
  - a - programator temperatury, b - regulator prądu grzejnika próbek, c - programator natężenia pola magnetycznego, d - regulator prądu elektromagnesu, e - blok analizy magnetycznej, f - miernik natężenia pola magnetycznego, g - blok dylatometru różnicowego, h - zegar cyfrowy, i - rejestratory x-y.

fazowych zachodzących w materiale badanej próbki. Uzyskane zaś, równocześnie z badaniami magnetycznymi, wyniki badań dylatometrycznych i termicznych z tej samej próbki stali pozwalają na dokładniejszą i szybszą interpretację kinetyki przemian fazowych.

## 2. Opis urządzenia

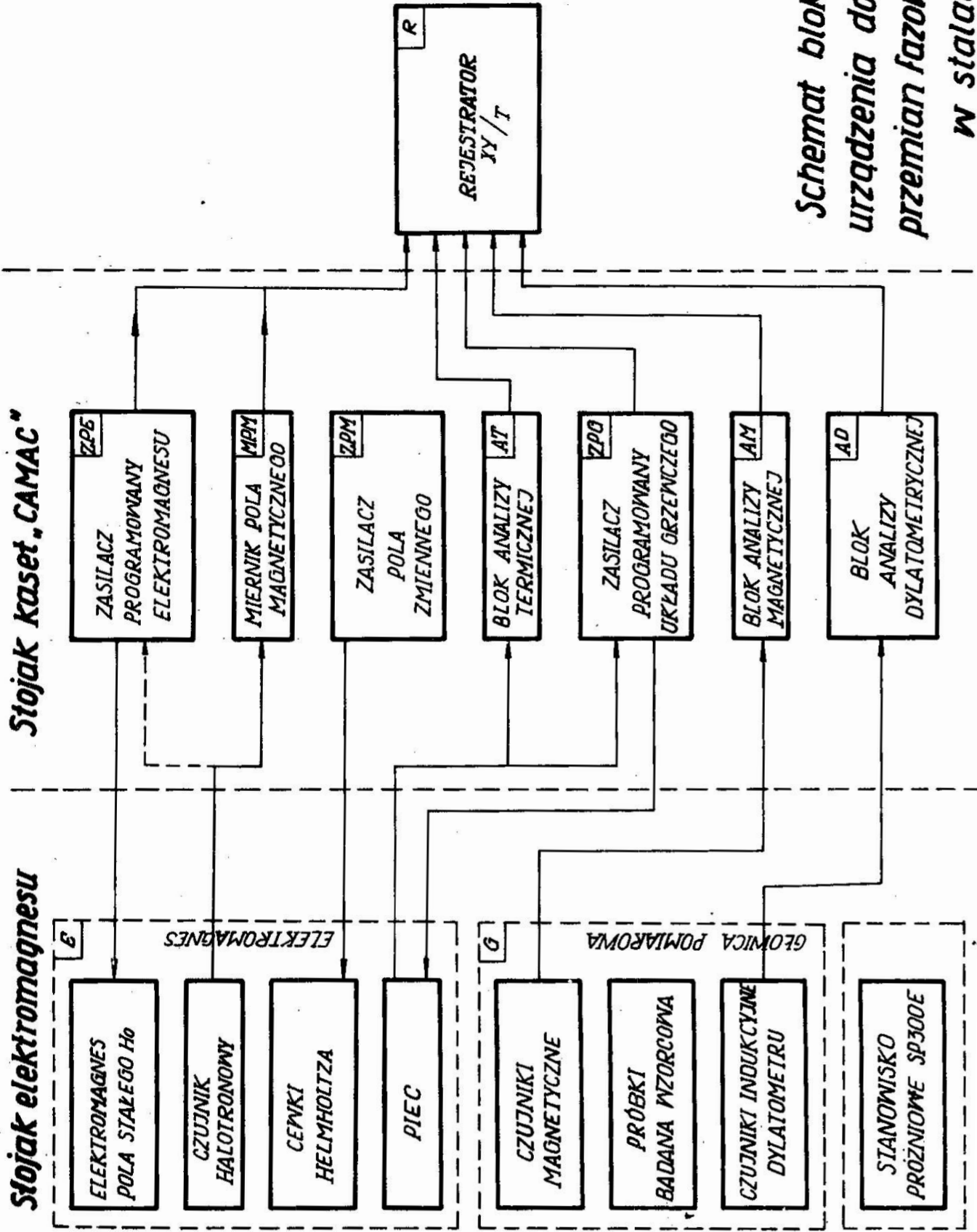
Schemat blokowy urządzenia przedstawiony jest na rysunku 2. Próbki badaną i wzorcową umieszcza się w głowicy pomiarowej. Część głowicy, która jest wykonana ze szkła kwarcowego /rys. 1/ wraz z elementami dylatometru znajduje się w komorze próżniowej. Próżnię uzyskuje się za pomocą fabrycznego układu próżniowego typu SP 300 E produkcji ZTP „UNITRA-UNIMA” w Koszalinie dzięki konstrukcyjnemu połączeniu tego układu z komorą głowicy. Chłodzenia próbek można dokonywać poprzez nadmuch do komory gazu obojętnego. Istnieje możliwość podłączenia do komory urządzeń analizujących skład produktów gazowych przemian fazowych zachodzących w materiale próbki.

Układ ogrzewania próbek skonstruowano w oparciu o umieszczony w komorze głowicy pomiarowej centryczny grzejnik radiacyjny. Podstawą konstrukcji grzejnika jest rura ze szkła kwarcowego. Na zewnętrznym obwodzie tej rury, w naciętych rowkach nawinięto bifilarnie uzwojenie grzejne z drutu wolframowego. Szklana część głowicy pomiarowej wsuwana jest do wnętrza grzejnika przy pomocy konstrukcji wsporczej umieszczonej na łożyskowanych prowadnicach.

Liniowe zmiany temperatury próbek są regulowane w zakresie od 20°C do 1100°C przy pomocy programowanego zasilacza prądu grzejnika, w którym zastosowany jest regulator typu PID. Czujnikiem termoelektrycznym sterującym programator jest termoelement typu chromel-alumel, którego nieliniowość korygowana jest

**Szójak elektromagnesu**

**Szójak kaset „CAMAC”**



**Schemat blokowy  
urządzenia do badań  
przemian fazowych  
w stalach**

lektronicznie. Dokładność stabilizacji przy wygrzewaniu izotermicznym wynosi  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Programator zasilacza umożliwia następujące warianty liniowych zmian temperatury próbek:

grzanie z szybkością od  $0,05^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  do  $20^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ,

chłodzenie z szybkościami jak przy grzaniu, lub

chłodzenie naturalne „z piecem”,

chłodzenie poprzez nadmuch gazu obojętnego.

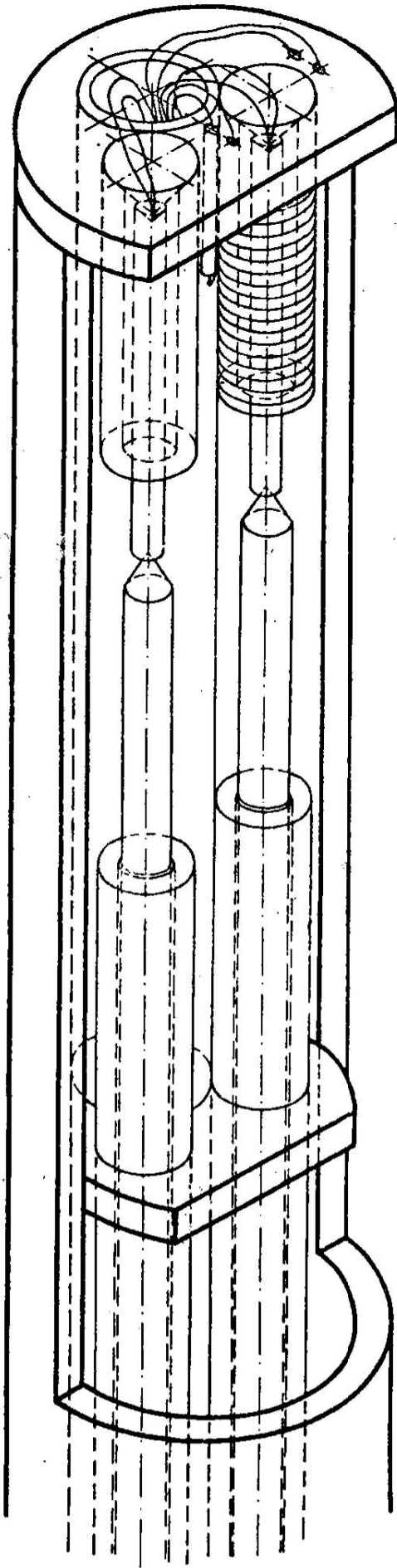
Przy chłodzeniu bez programu programator spełnia funkcję cyfrowego wskaźnika temperatury z możliwością automatycznej rejestracji na zegarze cyfrowych czasu przejścia między wybranymi punktami temperaturowymi.

Włoki elektroniczne urządzenia umieszczone są w standardowej budowie systemu typu Camac.

#### 1.1. Analiza dylatometryczna

W omawianym urządzeniu analizę dylatometryczną prowadzi się w oparciu o zasadę działania układu różnicowego z dwoma próbkami (wzorcową i badaną) (rys.3) . Jako czujniki przesunięcia zastosowano głowice pomiarowe typu MDKa produkcji Kombinat Przemysłu Narzędziowego „Vis” w Warszawie. Czujniki współpracują z próbkami umieszczonymi w piecu radiacyjnym poprzez odpowiednie pręty kwarcowe. Próbki posiadają nominalny wymiar  $\varnothing 2 \times 20 \text{ mm}$ . Skonstruowany układ elektroniczny dylatomtru pozwala na zarejestrowanie krzywej dylatometrycznej przy pomocy rejestratora X-Y, przy jednoczesnej możliwości odczytu wielkości wydłużenia na mierniku cyfrowym. Dylatometr posiada następujące zakresy pomiarowe: 10, 100, 1000  $\mu\text{m}$ . Dokładność zapisu dylatogramu zależna jest od czułości zastosowanego rejestratora i może wynosić 0,1  $\mu\text{m}$ .





Zastosowanie trójczujnikowego układu zerowania dylatometru umożliwiło również bezpośredni odczyt wielkości przesunięcia z podziałki zerującej śruby mikrometrycznej.

W powiązaniu z pozostałymi dwoma metodami zrealizowanymi w urządzeniu metodą dylatometryczną można określić punkty krytycznych temperatur w stalach, a zwłaszcza zastosować do wyznaczania wykresów kinetyki przemiany przechłodzonego austenitu przy chłodzeniu ciągłym (wykresy  $CTP_c$ ) i w warunkach izotermicznych (wykresy  $CTP_i$ ), oraz badań przemian zachodzących w czasie odpuszczania stali. Przy dostatecznie opanowanej przez badacza technice badań dylatometrycznych oraz interpretacji dylatogramów można również zrealizować ilościową analizę zachodzących zjawisk [6].

## 2.2. Analiza termiczna

Analizę termiczną w opracowanym urządzeniu oparto o znaną metodę różnicową DTA [7]. Konstrukcja radiacyjnego grzejnika oraz głowicy pomiarowej zapewnia warunki termiczne obu próbek (badanej i wzorcowej), jakie wynikają z zasady funkcjonowania tej metody. Czujniki temperatury w postaci dwóch termopar PtRh-Pt 10 są połączone w układ różnicowy i przylegają bezpośrednio do powierzchni próbek. Sygnał elektryczny pochodzący z czujników jest wzmacniany ( $\times 100$ ), a następnie przekształcany tak, aby możliwa była jego rejestracja w postaci krzywych

$$\Delta T = f(T), \quad \frac{d\Delta T}{dt} = f(t).$$

Otrzymane przy pomocy tej części urządzenia krzywe efektów DTA mogą być wykorzystane do interpretacji procesów wydzieleniowych podczas odpuszczania stali, kinetyki przemian fazowych, określania zakresów temperaturowych nowych faz jak również punktów

Curie faz magnetycznych [8]. Efekty te towarzyszą następującym przemianom fazowym w stanie stałym:

- powstaniu nowej fazy o składzie chemicznym identycznym z fazą macierzystą lecz odmiennej strukturze (przemiany martenzytyczne),
- powstaniu nowej fazy o odmiennej strukturze i składzie chemicznym, pozostającej w równowadze z fazą macierzystą (wydzielenie z przesyconego roztworu stałego) ,
- powstaniu dwóch faz o odmiennych strukturach i składach chemicznych (przemiany eutektoidalne)

Na rysunku 4 przedstawiono w celu porównania przykładowe przebiegi efektów DTA związane z przemianą magnetyczną w stali 45 uzyskane przy użyciu derywatografu f-my MOM Budapest 1500 oraz przy pomocy omawianego urządzenia.

### 2.3. Analiza magnetyczna

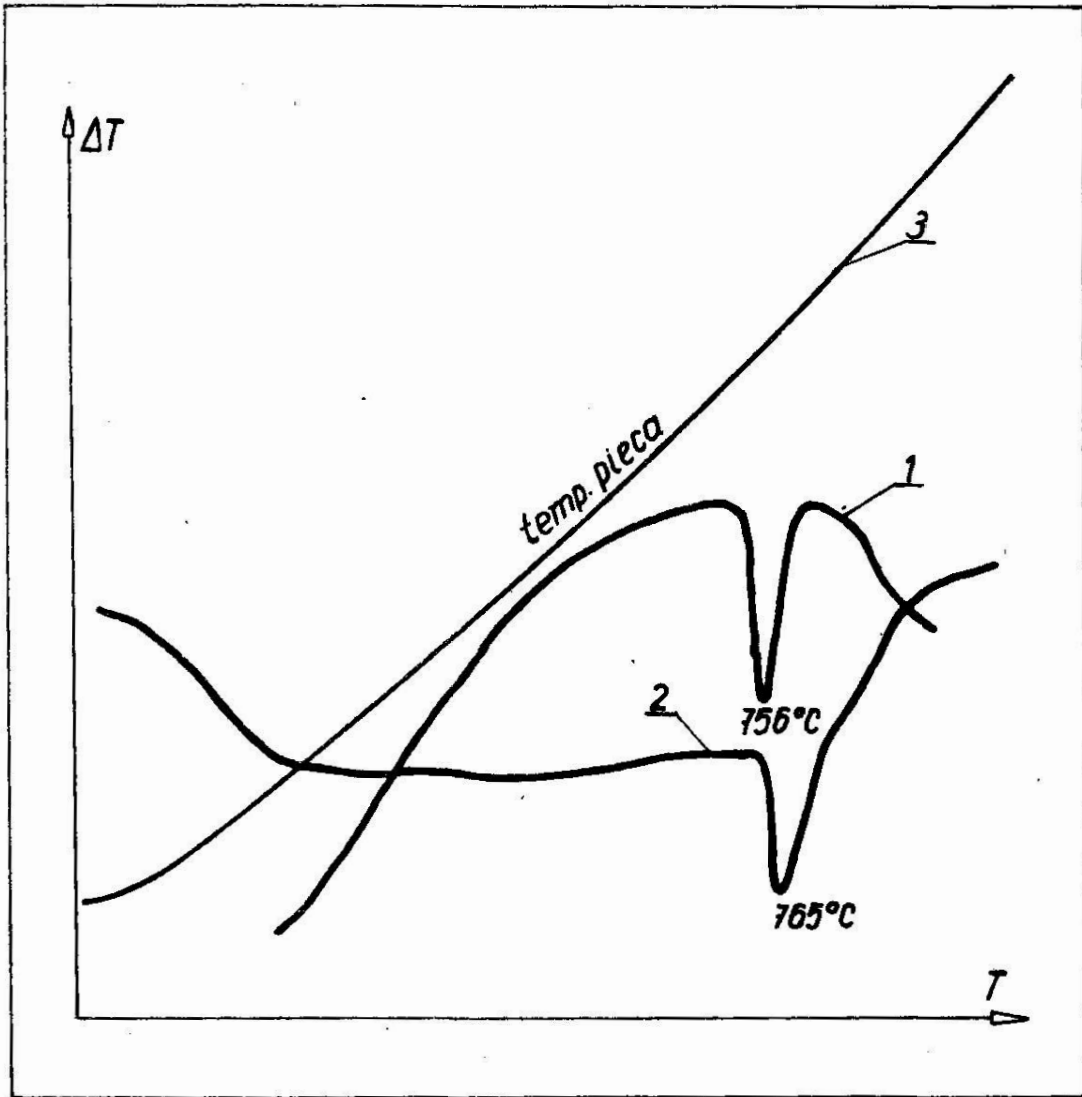
Układ analizy magnetycznej przedstawianego urządzenia umożliwia uzyskanie danych fizycznych nieodzownych przy fazowej analizie magnetycznej badanej próbki stali. Urządzenie posiada następujące układy:

- elektromagnes,
- programowany zasilacz prądowy elektromagnesu,
- magnetometr elektroniczny,
- miernik natężenia pola magnetycznego.

Analiza prowadzona jest w oparciu o prawo addytywności wartości namagnesowania nasycenia  $J_s$  układu wielofazowego.

Jeżeli przez  $M$  oznaczymy moment magnetyczny próbki, zaś przez  $V$  jej objętość, to jej namagnesowanie wyniesie:

$$J = \frac{M}{V} \quad (1)$$



tys. 4. Przebieg krzywych ukazujących efekty DTA związane z przemianą magnetyczną w stali 45  
1 - krzywa zarejestrowana w skonstruowanym urządzeniu,  
2 - krzywa zarejestrowana w derywatografie typu MOM Budapest 1500,  
szybkość grzania -  $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , wzorzec -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ,  
3 - krzywa temperatury pieca.

Dla układów wielofazowych prawo addytywności postuluje zależność:

$$M = \sum_{i=1}^N M_i \quad (2)$$

gdzie:  $M_i$  - moment magnetyczny  $i$  - tej fazy  
 $N$  - liczba faz

Stąd 
$$J_s = \sum_{i=1}^N \frac{(J_s)_i \cdot V_i}{V} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N (J_s)_i \cdot V_i \quad (3)$$

gdzie:  $V_i$  i  $J_{s_i}$  - odpowiednio objętość i namagnesowanie nasycenia  $i$ -tej fazy.

Zależność (3) można przedstawić również w praktycznej postaci:

$$J_s = \sum_{i=1}^N \frac{P_i}{100} (J_s)_i \quad (4)$$

gdzie:

$$P_i = \frac{V_i}{V} \quad i \quad \sum_{i=1}^N P_i = 100$$

Przy założeniu zaś, że prawo addytywności spełnione jest w dowolnej temperaturze próbki można napisać:

$$J_s(T) = \sum_{i=1}^N \frac{P_i(T)}{100} J_s(T)_i \quad (5)$$

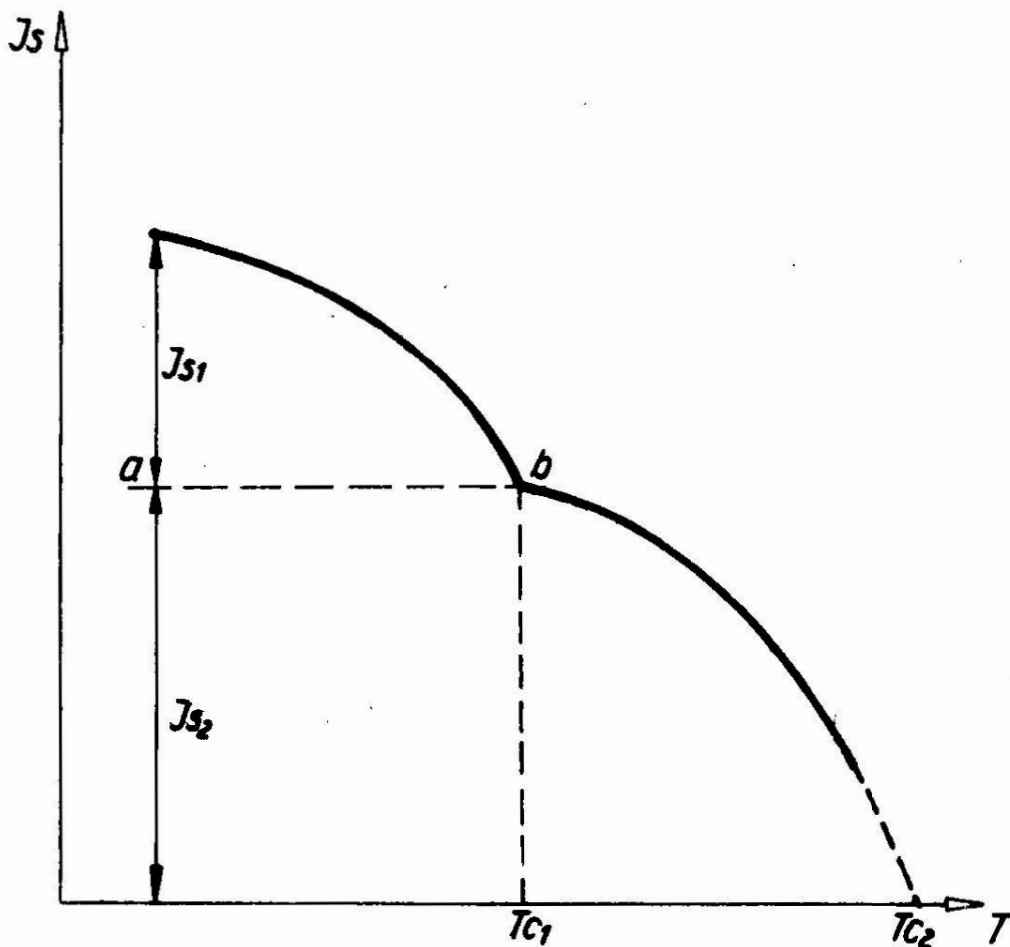
oraz

$$P_i(T) + P_j(T) = 100 \quad (6)$$

Pierwszy składnik zależności (6) opisuje udział procentowy faz ferromagnetycznych, zaś drugi procentowy udział faz paramagnetycznych, wydzielających się w czasie wygrzewania próbki.

Chociaż zastosowanie przytoczonych wyżej równań do omawianej analizy może wydawać się łatwe, to jednak istnieje kilka eksperymentalnych trudności w określeniu  $J_s$  stopu, gdyż przy stopniowym zbliżaniu się do namagnesowania nasycenia układu (przy wzrastającym zewnętrznym polu magnetycznym) jest trudno ocenić, czy dla danego materiału próbki w jego aktualnym składzie fazowym osiągnięto stan nasycenia. Stąd większą dokładność można osiągnąć w określeniu małej ilości ferromagnetyka w matrycy paramagnetycznej (np. martenzyt w stali nierdzewnej) niż w określeniu małej ilości paramagnetyka rozpuszczonego w fazie

ferromagnetycznej (np. austenitu szczątkowego w stali hartowanej). Praktycznie więc do celów analizy magnetycznej niezbędne jest posiadanie krzywej  $J_s = f(T)$  oraz znajomości objętości próbki. Hipotetyczna zależność tego typu przedstawiona jest na rysunku 5 wg R. Gansa [9].



rys. 5. Zależność namagnesowania nasycenia od temperatury dla ferromagnetyka, wykazującego przemianę fazową i o  $T_{c1}, T_{c2}$  - temperatury Curie faz  $J_{s1}, J_{s2}$  - namagnesowanie nasycenia faz

Rodzaj wydzielonej fazy identyfikuje się w tym przypadku z obserwowanych punktów Curie  $T_{c1}$  i  $T_{c2}$ , a ich względne ilości z wartości  $J_{s1}$  i  $J_{s2}$ . Dla określenia masy i objętości wydzielonej fazy konieczna jest ponadto znajomość zależności namagnesowania od temperatury wydzielenia się faz. W tym celu opracowano szereg sposobów uzyskania tych zależności na drodze eksperymentalnej [10].

I tak np. aby określić z krzywej magnetotermicznej  $J_s = f(T)$  ilość austenitu szczątkowego w stali hartowanej o dwufazowym składzie można posłużyć się jednym z niżej wymienionych wzorców:

- próbki, którą poddano obróbce cieplnej umożliwiającej uzyskanie wyłącznie struktury martenzytycznej z pełnym wydzieleniem się w niej węglików,
- próbki nisko odpuszczonej, w której nastąpił pełny rozpad austenitu szczątkowego (na izotermie odpuszczania  $J(t)$  nie zachodzi dalszy wzrost namagnesowania),
- próbki z żelaza armco.

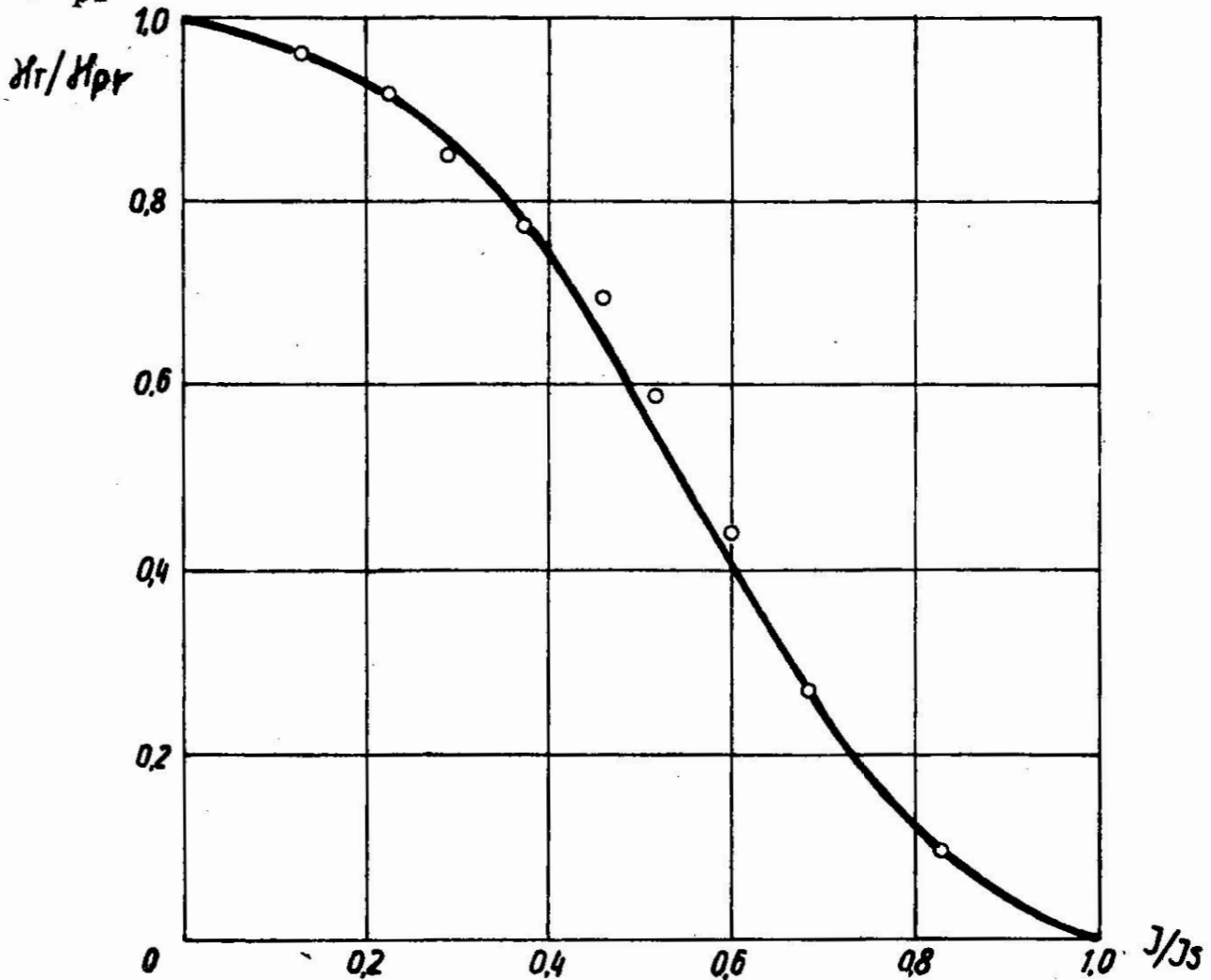
Wielkością fizyczną, która jest określona zdolnością do odwracalnych procesów przesunięć ścian Błocha w ferromagnetyku jest rewersyjna podatność magnetyczna  $\chi_r$ . Podatność ta jest definiowana jako granica, do której zmierza stosunek zmiany namagnesowania próbki  $J$  do zmiany pola magnetycznego  $H$  przy założeniu, że  $|\Delta H| \rightarrow 0$ . Jej wartość zależy od:

- strukturalnych własności materiału próbki,,
- stopnia namagnesowania poszczególnych faz wchodzących w skład próbki,
- orientacji namagnesowania faz względem wektora pola zewnętrznego  $H$ .

Ostatnia zależność prowadzi do anizotropii  $\chi_r$ , ponieważ decydu-

je ona o wartości czynnika zależnego od kąta pomiędzy wektorem pola zewnętrznego  $H$  a kierunkiem namagnesowania danej fazy. R.Gans [9] wykrył, że przebieg rewersyjnej podatności (przenikalności) w funkcji namagnesowania dla wielu materiałów może być dokładnie określony jedną ogólną krzywą przedstawiającą zależność  $\chi_r/\chi_{pr}$  (lub  $\mu_r/\mu_p$ ) od  $J/J_s$  i w wielu przypadkach jest uniwersalną krzywą namagnesowania danego materiału (rys.6).

( $\chi_{pr}$  - podatność początkowa)



Rys. 6. Teoretyczna zależność zredukowanej podatności rewersyjnej od namagnesowania wg R.Gansa [9]

W parametrycznej formie zależność ta posiada postać [8] :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\chi_r}{\chi_{pr}} &= \frac{1}{x^2} - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 x} \\ \frac{J}{J_s} &= \operatorname{cthx} - \frac{1}{x} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$



gdzie:  $x$  - parametr rachunkowy.

Wyrażenia matematyczne (7) wiążące wielkość  $J$  i  $\chi_r$  posłużyły konstruktorom przedstawionego urządzenia do wyznaczenia funkcji wymienionym wyżej elementom układu, aby umożliwiły one fazową analizę magnetyczną.

Sygnał elektryczny odwzorujący aktualną wartość podatności (przenikalności) magnetycznej początkowej lub rewersyjnej uzyskano dzięki zastosowaniu znanej w defektoskopii magnetycznej metody cewki przelotowej [11]. Czujnik indukcji magnetycznej w postaci dziesięciozwojowej cewki z drutu platynowego umieszczony jest w głowicy pomiarowej w bezpośrednim sąsiedztwie z próbką. Przy pomocy tej części urządzenia dokonuje się zapisu w dowolnie wybranych punktach temperaturowych (od  $20^{\circ}\text{C}$  do  $1100^{\circ}\text{C}$ ) krzywych zmian rewersyjnej przenikalności magnetycznej tzw. krzywej motylkowej lub przenikalności początkowej. Przebieg krzywej motylkowej jest jednoznaczny odwzorowaniem pętli histerezy magnetycznej materiału próbki [12, 13]. Amplituda krzywej motylkowej jest proporcjonalna do namagnesowania nasycenia tak, że po przeskalowaniu i zapisie tych krzywych przy dostatecznie dużej ilości punktów temperaturowych możliwe jest wykreślenie zależności  $J_s = f(T)$  dla badanej próbki. Ponadto omawiana konstrukcja układu umożliwia również ciągły zapis krzywej przenikalności początkowej lub przenikalności rewersyjnej od temperatury lub czasu. Przy zapisie przebiegu przenikalności rewersyjnej możliwy jest wybór pola podmagnesowującego np. w pobliżu takiej jego wartości, przy której spodziewany jest stan nasycenia próbki.

Uniwersalność tej części urządzenia uzyskano dzięki zastosowaniu podwójnej modulacji pola magnetycznego oddziaływującego na próbkę.

Modulacja ta pochodzi z:

- wolnozmiennego trójkątnego przemiatańcia pola magnetycznego w zakresie od  $-240$  do  $+240$  ( $10^3 \frac{A}{m}$ ),
- cyklicznej sinusoidalnej zmiany pola magnetycznego z częstotliwością  $124$  Hz o amplitudzie regulowanej od  $40$  do  $800$  ( $\frac{A}{m}$ ).

Wielu autorów wskazuje na możliwość praktycznego wykorzystania bardzo charakterystycznego przebiegu krzywej przedstawiającej zależność temperaturową początkowej przenikalności magnetycznej w pobliżu punktu Curie danej fazy. Efekt ten nazywany efektem Hopkinsona charakteryzuje się występowaniem ostrego maksimum i może posłużyć również do wyznaczenia z otrzymanych krzywych ilości faz i ich punktów Curie [9].

Reasumując, przy pomocy omawianego urządzenia można uzyskać dane do prowadzenia analizy magnetycznej, która obejmuje oznaczenie składu chemicznego, fazowego lub struktury przy pomocy pomiarów magnetycznych i zawierać może:

- pomiar podatności magnetycznej słabo magnetycznej substancji.

Jeżeli znana jest zależność pomiędzy składem chemicznym roztworu stałego, a jego podatnością magnetyczną (z danych literaturowych lub z pomiarów kalibrujących) to pomiary dają bezpośrednio dane o składzie chemicznym tej substancji. Wyznaczona krzywa  $M-H$  gdzie:

$M$  - moment magnetyczny substancji materiału próbki,

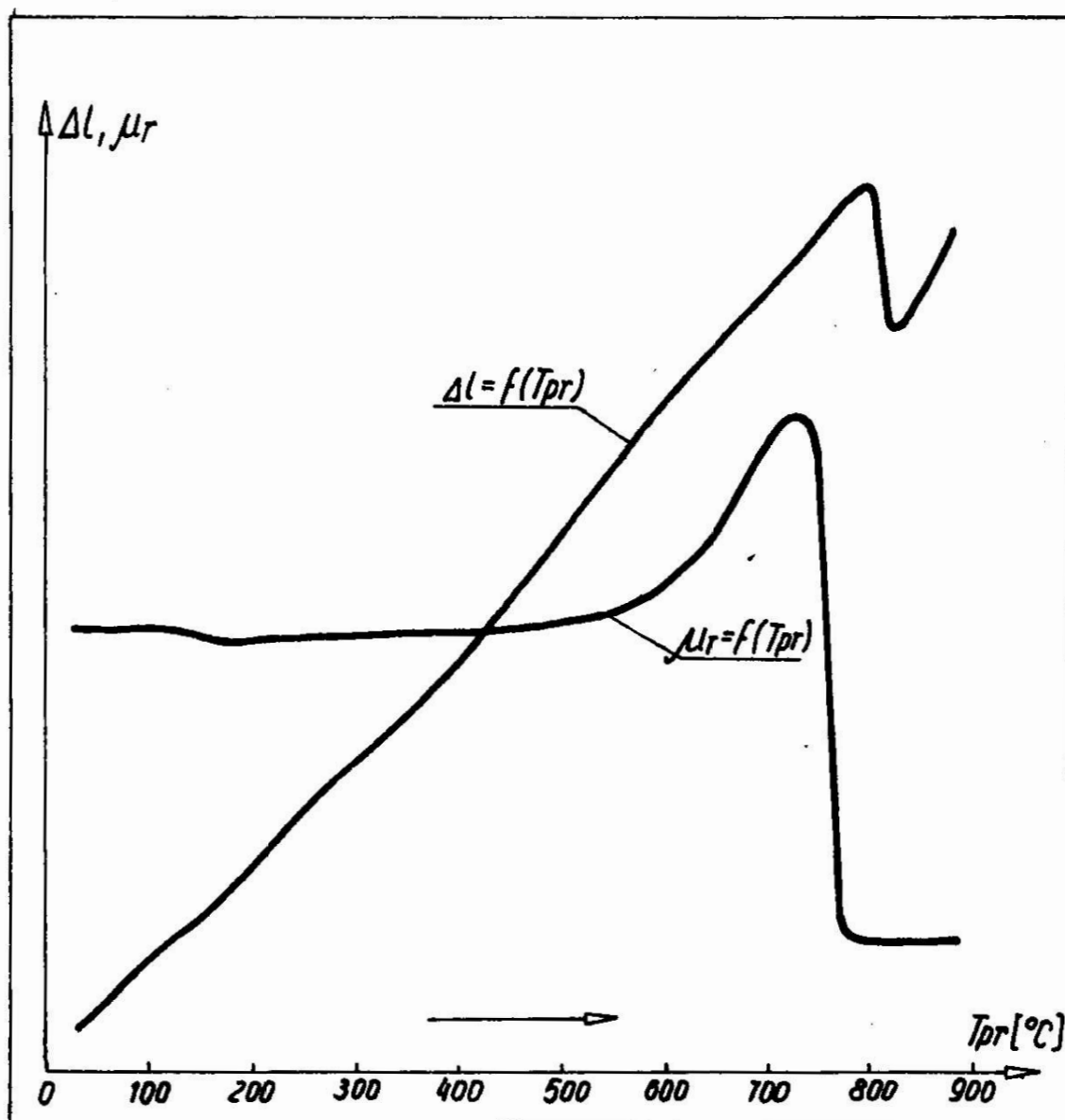
$H$  - pole magnetyczne zewnętrzne pozwala wykryć obecność niewielkiej ilości fazy ferromagnetycznej jako domieszki;

- pomiar parametrów czułych strukturalnie takich jak początkowa przenikalność magnetyczna lub natężenie pola koercji  $H_c$  ferromagnetyków i ferrimagnetyków. Interpretacja otrzymanych wyników pomiarów może dostarczyć informacji o strukturze materiału tj. uprzywi-

lejowanej orientacji krystalograficznej kryształów, naprężeń wewnętrznych i obecności obcych faz i innych defektów sieciowych;

- pomiary nieczułych strukturalnie własności ferro- i ferrimagnetyków, którymi są namagnesowanie nasycenia  $J_s$  i temperatura Curie  $T_c$ .

Należy zaznaczyć, że fazowa analiza magnetyczna może mieć duże znaczenie w badaniach niektórych stopów, lecz wymaga w niektórych przypadkach uzupełniających badań innymi metodami, np. mikroskopią elektronową lub dyfrakcją promieni X.



Rys. 7. Przebieg przenikalności rewersyjnej  $\mu_r$  oraz wydłużenia  $\Delta l$  próbki stali SW9 w funkcji temperatury (szybkość ogrzewania -  $18^\circ\text{C}/\text{min.}$ ) [1]

Na rysunku 7 przedstawiony jest przykładowy przebieg rewersyjnej przenikalności magnetycznej oraz zmian dylatometrycznych stali SW9 otrzymanych przy pomocy skonstruowanego urządzenia.

### 3. Uwagi końcowe

Wyniki dotychczasowych badań uzyskane przy pomocy skonstruowanego urządzenia, których przykłady zostały przytoczone w niniejszej pracy wskazują na to, że umożliwia ona szybkie i precyzyjne określenie kinetyki przemian fazowych w stalach. Efekt ten uzyskano dzięki konstrukcyjnemu skojarzeniu trzech metod badawczych. Ponadto może ono służyć do wyznaczania krzywych CTP przy znacznie mniejszym nakładzie czasu w porównaniu z metodami klasycznymi. Właściwe określenie tych krzywych jest bardzo istotne z punktu widzenia ich przydatności do uzyskiwania danych eksploatacyjnych o badanej stali.

Omówione urządzenie oraz szczegółowe rozwiązania zostały przedłożone do opatentowania.

Naukowo-Produkcyjne Centrum Materiałów Elektronicznych w Warszawie - zleceniodawca pracy naukowo-badawczej, której zakres obejmował opracowanie kompleksowej metody i urządzenia do badań przemian fazowych w stalach, zakwalifikowało urządzenie do wdrożenia produkcyjnego. Odbiorcami tych urządzeń mogłyby być ośrodki naukowo-badawcze i instytuty zajmujące się problemami metaloznawstwa i inżynierii materiałowej.

**Literatura:**

1. Sprawozdanie z II etapu pracy naukowo-badawczej na temat: „Opracowanie metody i urządzenia do kompleksowych badań przemian fazowych w metalach i stopach”. WSInż. Instytut Inżynierii Materiałowej, Koszalin, 1978
2. Sprawozdanie z III etapu pracy naukowo-badawczej na temat: „Opracowanie metody i urządzenia do kompleksowych badań przemian fazowych w metalach i stopach”. WSInż. Instytut Inżynierii Materiałowej, Koszalin, 1980
3. Brózda J., Zeman M. Sposób badania przemian strukturalnych stali podczas ciągłego chłodzenia. Materiały „IX Konferencji Metaloznawczej”, Kraków, 1977, s. 150-154
4. Lassota K., Jakowlew B. Opis patentowy PRL nr 51881 „Urządzenie do kompleksowego badania przemian fazowych”, 1966
5. Jakowlew B.: Opis patentowy PRL nr 57058 „Urządzenie do badania przemian fazowych w stalach”, 1969
6. Krawiarz J., Mazur A.: Ocena ilości produktów przemiany przechłodzonego materiału przy chłodzeniu ciągłym. Materiały „IX Konferencji Metaloznawczej”, Kraków, 1977, s.147-150
7. Schultze D.: Termiczna analiza różnicowa. PWN Warszawa, 1974
8. Bojarski Z., Kwarciak J., Kolny A.: „Zastosowanie termicznej analizy różnicowej do badania przemian fazowych w metalach”. Arch.Nauki o Materiałach, t.I, Z.4, 1980, s.177-190
9. Wonsowskij S.W.: Magnetyzm. izd. Inostrannoj Literatury, Moskwa, 1956

10. Apajew B.A.: Fazowyj magnitnyj analiz. spławow. izd. „Metallurgja”, Moskwa, 1976
11. Förster F., Stambke K.: Theoretische und experimentelle Grundlagen der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung mit Wirbelstromverfahren. Metallkunde 45, Z.4, 1954, s.166 -  
- 179
12. Reinboth H.: Technologia i zastosowanie materiałów magnetycznych. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1964
13. Bozort R.: Ferromagnetyzm. izd. Innostrannoj Literatury, Moskwa, 1956.

**Metoda kompleksowego badania przemian fazowych  
w stalach**

**Streszczenie**

W pracy przedstawiono metodę i urządzenie do badań przemian fazowych w stalach trzema metodami: dylatometryczną, termiczną i magnetyczną w sposób jednoczesny. Przytoczono zasadę zastosowanych metod badań oraz przykładowe wyniki badań uzyskane przy pomocy skonstruowanego urządzenia. Metoda i urządzenie mogą być wykorzystane również do badań przemian fazowych w metalach i stopach. Zakres temperatur badań wynosi  $20^{\circ}$  -  $1100^{\circ}$ C. Opracowana metoda pozwala na pełniejszą interpretację kinetyki przemian fazowych.

**A complexe method of the phase transitions investigations  
in steels**

**Summary**

The papers describes both the method and device for the phase transitions investigations in steels. The device was projected and constructed in Institute of Materials Engineering of Engineering College in Koszalin. This method permits to measure simultaneously saturation magnetization, expansion and temperature of sample during tempering treatment in the range  $20^{\circ}$ C -  $1100^{\circ}$ C. Than, the more complete interpretation of the phase transitions kinetic is possible. The device can be used also for others metals and alloys investigations.

метод одновременного наблюдения фазовых превращений в сталях

кратко

в статье описан метод и установка для наблюдений и определения одновременных характеристик намагниченности а также изменений объема и температуры в фазовых превращениях стального образца. Диапазон температур составляет 20 - 1100°С. Установка может также быть использована для анализа фазовых переходов в других ферромагнитных металлах и их сплавах. Метод одновременного наблюдения магнитных, термических и дилатометрических свойств позволяет полнее и более однозначно определить явления, происходящие при подогревании металлического образца до температуры Кюри.



Wiesława Ignaciuk  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

Oznaczenie ołowiu w powietrzu atmosferycznym  
metodą absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej  
z elektrotermiczną atomizacją.

### Wprowadzenie

Wzrost poziomu stężenia związków ołowiu w powietrzu atmosferycznym w obrębie miast i przy trasach komunikacyjnych uwarunkowany jest rozwojem transportu samochodowego i przemysłu.

Ze względu na wysoką toksyczność tego pierwiastka (dopuszczalna średniodobowa norma stężenia Pb w powietrzu została ustalona w Polsce na  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  od 1980 r. [1]) istnieje potrzeba stałego kontrolowania poziomu Pb w badaniach środowiska miejskiego metodami analitycznymi zadowalająco czułymi i dostatecznie szybkimi. Do takich należy absorpcyjna spektrofotometria atomowa (ASA) z elektrotermiczną atomizacją w piecu grafitowym, dzięki swym bezspornym zaletom, takim jak: wysoka czułość, niska granica wykrywalności dla ołowiu  $4 \times 10^{-12} \text{g}$  lub  $1,6 \times 10^{-4} \text{mg}/\text{dm}^3$  przy objętości nastrojku 25  $\mu\text{l}$ , szybkość i proste przygotowanie prób, a zatem małe ryzyko ich zanieczyszczenia.

ASA jest powszechnie stosowaną techniką do oznaczania metali, w tym również metalicznych zanieczyszczeń powietrza na poziomie śladowym.

Technikę tą stosowali do oznaczania ołowiu w powietrzu atmosferycznym Omang [2], Woodriff [3], Janssens i Dams [4] i inni [5, 6].

Związki ołowiu występują w aerozolu powietrza atmosferycznego w postaci cząstek stałych, stanowiąc składnik zanieczyszczeń pyłowych i są gromadzone na filtrach membranowych podczas poboru prób konwencjonalnym sposobem przepompowywania przez filtr mierzonych objętości powietrza. Natomiast pary związków ołowioalkilowych tym sposobem nie mogą być akumulowane.

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie efektywności oznaczania ołowiu przy różnych procedurach przeprowadzenia ołowiu do roztworu z filtra, na którym był gromadzony pył z powietrza atmosferycznego oraz ustalenie optymalnych parametrów pracy spektrofotometru absorpcji atomowej przy oznaczaniu ołowiu, a głównie programu temperaturowego, któremu podlegała próbka badanego roztworu w piecu grafitowym atomizera.

W pracy zastosowano: I/ rozpuszczanie pyłów przez ultradźwiękowe płukanie filtra, II/ rozpuszczanie pyłów na mokro w podwyższonej temperaturze, oraz III/ mineralizację filtra z pyłem w temperaturze 773 K. We wszystkich procedurach do rozpuszczania stosowano roztwór 0,1 M  $\text{HNO}_3$ .

## Część doświadczalna

### 1. Pobór prób

Próby powietrza atmosferycznego pobierane standardowym aparatem Staplex-Hi-Volume Air Sampler przechodziły przez celulozowy filtr kolisty  $\varnothing$  10 cm TFA 41 f-my Staplex. Objętość przefiltrowanego powietrza, obliczona na podstawie natężenia

-----  
\*

Próby pobierane były przez pracowników Pracowni Badań i Kontroli Powietrza Atmosferycznego OBKS w Koszalinie, przy głównych węzłach komunikacyjnych (skrzyżowaniach), na wysokości 1,5 m w pobliżu jezdni.

przepływu i czasu, była dla wszystkich prób jednakowa i wynosiła 8,5 m<sup>3</sup>.

Przyrost masy użytego filtra po pobraniu próby pozwalał określić masę pyłu w 1 m<sup>3</sup> powietrza atmosferycznego.

## 2. Przygotowanie roztworów do analizy

Każdy filtr z nagromadzonym pyłem został podzielony na cztery równe części. Do trzech fragmentów filtra stosowano różne sposoby roztwarzania związków ołowiu. Wypróbowano efektywność następujących procedur rozpuszczania pyłów:

### A. Rozpuszczanie pyłów pod działaniem ultradźwięków

Badaną próbkę 1/4 filtra wraz z 50 cm<sup>3</sup> 0,1 M HNO<sub>3</sub> i 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> umieszczano w kolbie pomiarowej 250 cm<sup>3</sup> i poddawano przez okres 20 minut działaniu ultradźwięków w płuczce ultradźwiękowej. Po okresie płukania, kolbę dopełniano do kreski roztworem 0,1 M HNO<sub>3</sub>. Tak przygotowany roztwór po przesączeniu przez czysty filtr był wkraplany do pieca grafitowego.

### B. Rozpuszczanie pyłów w roztworze kwasu, w podwyższonej temperaturze.

Na łaźni wodnej, w temperaturze 348 K ogrzewano w kolbie pomiarowej (250 cm<sup>3</sup>) 1/4 części filtra w roztworze 0,1 M HNO<sub>3</sub> + 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> przez okres 0,5 h. Po ostygnięciu kolbę dopełniano roztworem 0,1 M HNO<sub>3</sub>. Uzyskany roztwór przed analizą również sączono jak w punkcie A.

### C. Mineralizacja filtra z pyłem w temperaturze 773 K.

1/4 części filtra zwilżonego 1 cm<sup>3</sup> stężenia kwasu HNO<sub>3</sub> i 0,2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ogrzewano w kwarcowej parownicy, w rurowym piecu kwarcowym, w pierwszym etapie do około 573 K, utrzymując tę temperaturę przez 10 min., ce-

uniknięcia zbyt szybkiego oddestylowania kwasu. Następnie temperaturę podwyższano powoli do 773 K ( $\pm 20$  K). Proces spalania przerywano, gdy przestały wydzielać się białe dymy.

po ostygnięciu osad rozpuszczano w 0,1 M  $\text{HNO}_3$ , zlewając rozwór i kolejne porcje płuczące parownicę do kolby pomiarowej o  $\text{cm}^3$ , którą dopełniano tym samym roztworem kwasu.

każdej serii prób oznaczanych danym sposobem przygotowywano równoległe roztwory do wyznaczenia ślepej próby z tą różnicą, zamiast filtra z pyłem mineralizowano 1/4 część czystego litra.

Wybór stężenia kwasu azotowego 0,1 M w roztworach analitycznych oparty został na wynikach Janssens'a i Dams'a, którzy ustalili wpływ stężenia tego kwasu na oznaczenia ołowiu w powietrzu atmosferycznym, przygotowując roztwory przez ultradźwiękowe płukanie filtrów.

Wyniki uzyskane z tego sposobu przygotowania roztworów analitycznych, w samej rzeczy bardzo prostego i bezpiecznego pod względem możliwości zanieczyszczenia prób, zostały potwierdzone wynikami uzyskanymi ze spopielenia filtrów z pyłem w płazmie tlenowej, w niskiej temperaturze 423 K, gdy nie zachodzi obawa strat ołowiu. Również Głodowski i współautorzy [7] oznaczając ołów i inne metale w powietrzu atmosferycznym metodą chronowoltamperometrii wwersyjnej, stosowali w niektórych sposobach rozpuszczania pyłów 0,1 M roztwór kwasu azotowego. Silnie stężone kwasy powodują szybką degenerację pirolitycznej powłoki pieca grafitowego i nie są zalecane, gdy nie zachodzi konieczność.

• Odczynniki i naczynia laboratoryjne

Do przygotowania roztworów używano:

$\text{HNO}_3$   $d = 1,40$  sp.cz. (suprapur, Merck),

$H_2SO_4$        $d = 1,84$       cz.d.a.,

$H_2O_2$       30 %      cz.d.a.,

woda dejonizowana w aparacie Aquapur (NRD) .

Komplet naczyń szklanych nie używany do innych analiz, porównice kwarcowe i kubki polipropylenowe były starannie przygotowane przez umycie acetonem, kwasem solnym (1 : 1) i kwasem azotowym (1 : 5), w którym pozostawały kilkanaście godzin, a następnie płukane parokrotnie wodą dejonizowaną.

#### 4.      Roztwory wzorcowe

Z wzorca podstawowego  $1000 \text{ mg Pb/dm}^3$  (f-my Merck), w dniu oznaczenia, wykonano serię wzorców roboczych 10,0 5,0 2,5 0,0  $\mu\text{g Pb/dm}^3$  przez kolejne rozcieńczenia roztworem 0,1 M  $LiNO_3$ .

#### 5.      Aparatura

Oznaczenia ołowiu wykonano na spektrofotometrze absorpcji atomowej IL 257 f-my Instrumentation Laboratory wyposażonym w lampę ołowiową z katodą wnątkową (HCL) i lampę deuteriową ( $D_2$ ) do korekcji tła. Ze spektrofotometrem był połączony atomizer IL 555 CTF z piecem w postaci cylindrycznej rurki grafitowej PG-4437 z pirolityczną powłoką i kontrolowaną temperaturą. Jako gaz ochronny stosowano argon. Próby wkraplano do pieca grafitowego przy pomocy mikrostrzykawki (f-my Brand) z końcówkami jednorazowego użytku z tworzywa sztucznego.

Ustalenie optymalnych parametrów pracy atomizera dokonano w oparciu o zapisy przebiegów absorpcji specyficznej podczas pełnego cyklu przemian próbki w piecu atomizera na szybkim rejestratorze f-my Honeywell, połączonym ze spektrofotometrem.

Do ultradźwiękowego płukania filtrów wykorzystano płuczkę ultradźwiękową Radyne-Delaphena, wyposażoną w zbiornik UST 14/6 z przetwornikiem mocy 600 W, zapewniającym dysypację energii powyżej  $1 \text{ W/cm}^3$ .

1. Ustalane warunki pracy spektrofotometru

Rodzaj pracy: pomiar wysokości pików absorpcji z korekcją tła.

Natężenie prądu lampy HCL Pb	- 5 mA,
Natężenie prądu lampy D <sub>2</sub>	- 26 mA,
Szerokość szczeliny (pasmo spektralne)	- 320 μm (1 nm)
Długość fali linii analitycznej	283,3nm.

2. Ustalane optymalne warunki pracy atomizera

Rodzaj pracy: Auto, (czas integracji 1/16 s) ,

Natężenie przepływu Ar - 6 dm<sup>3</sup>/min.

Wielkość próby objętość nastrzyku - 25 μl

Program temperaturowy pieca:

Cykl suszenia - od temperatury otoczenia do 363 K : 5 s

od 363 K - 383 K : 40 s

Cykl spopielenia 383 K - 632 K : 15 s

632 K - 943 K : 20 s

Atomizacja (na rampie) 943 K - 2073 K : 0 s 1 s

Cykl oczyszczania 2073 K : 10 s

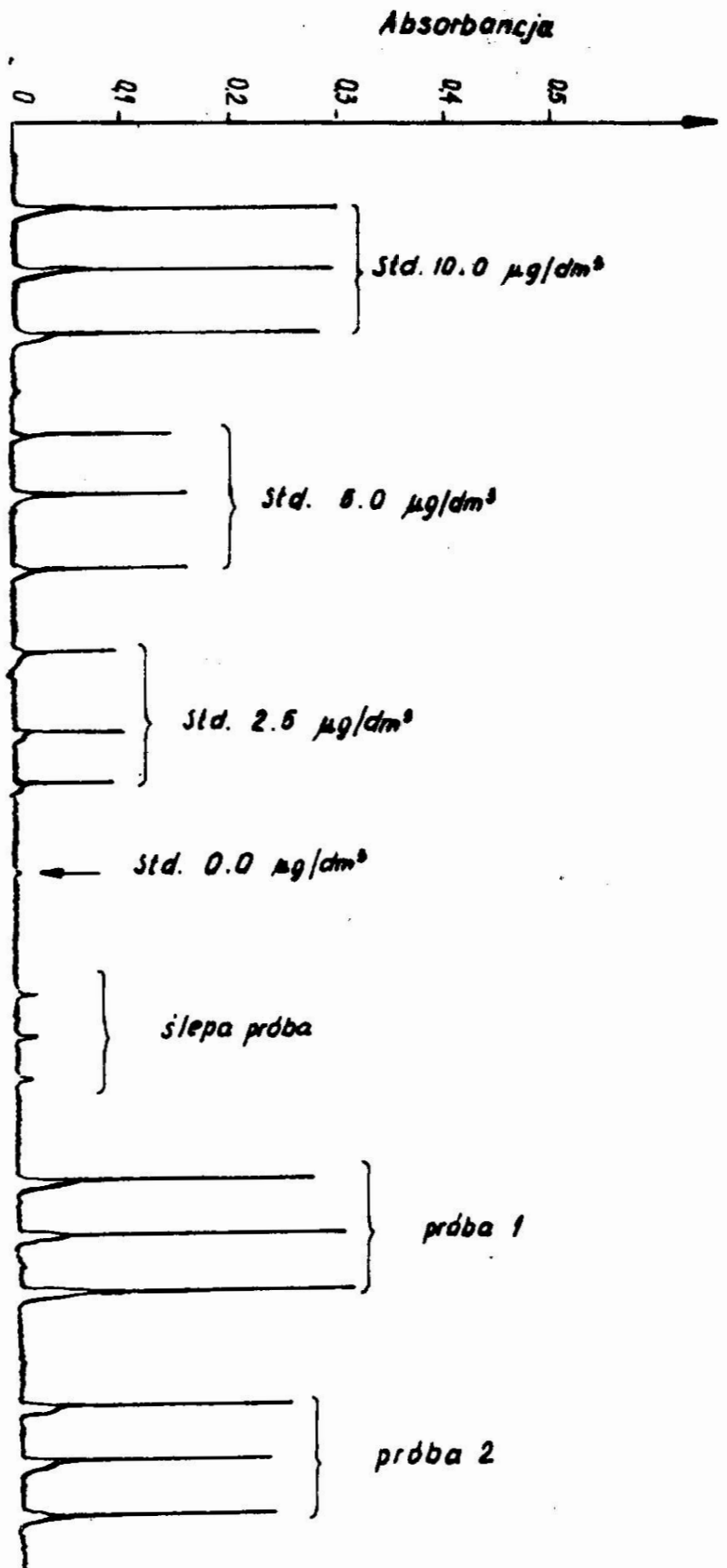
i powrót do temperatury otoczenia.

Linijowy zakres pracy w wyżej wymienionych warunkach rozciąga się do 15 μg Pb/dm<sup>3</sup>.

Wyniki

Rys. 1 przedstawia przykłady pików absorpcji atomowej zarejestrowane na taśmie rejestratora. Względne odchylenie standardowe trzech oznaczeń, przy ręcznym wkraplaniu prób do suwety piecowej, nie przekracza 10 %. Pomiarzy były rejestrowane i opracowane statystycznie przez wbudowany w aparacie komputer.

W tabeli 1 przedstawione są średnie wartości oznaczeń koncentracji Pb z trzech wkropleń tego samego roztworu oraz



Rys. 1. Przykłady pików absorpcji atomowej próbek roztworów standardowych i próbek roztworów badanych.

Tabela 1. Wyniki oznaczeń Pb w roztworach przygotowanych wg trzech procedur i odpowiadające im koncentracje ołowiu w powietrzu

Nr próbki	Stężenie ołowiu w roztworach oraz w powietrzu wykryte metoda:						Masa pyłu w powietrzu mg/m <sup>3</sup>
	2.A		2.B		2.C		
	μg/dm <sup>3</sup>	μg/m <sup>3</sup>	μg/dm <sup>3</sup>	μg/m <sup>3</sup>	μg/dm <sup>3</sup>	μg/m <sup>3</sup>	
1	9,6	1,07	10,3	1,10	7,45	0,76	0,995
2	8,7	0,96	8,5	0,89	5,25	0,48	0,906
3	6,6	0,72	6,7	0,68	4,25	0,36	1,218
4	5,9	0,63	4,2	0,39	3,75	0,30	0,630
5	5,1	0,54	4,9	0,47	2,9	0,20	0,583
6	4,8	0,51	4,9	0,47	2,4	0,14	0,441
ślepa próba	0,48	-	0,9	-	1,2	-	-

wyznaczone stężenia ołowiu w powietrzu.

Podjęto również próbę ustalenia błędu oznaczeń przy stosowaniu danej procedury i dodatkowego potwierdzenia występowania strat ołowiu, wyraźnie widocznych z porównania wyników oznaczeń dla procedury 2.C. w tym celu na fragmenty (1/4 część) czystych filtrów i filtrów z pyłem наносzono ołów w ilości 0,25 μg w postaci roztworu soli, przy pomocy mikropipety. Czwarty fragment filtra, bez dodatku ołowiu służył jako próba odniesienia. Dla tak przygotowanych czterech części filtra sporządzano roztwory według procedur opisanych w punkcie 2 części doświadczalnej. Uzyskane wyniki przedstawia tabela 2.



Tabela 2. Przyrost koncentracji ołowiu  $\Delta c$  w roztworach prób przygotowanych po dodaniu 0,25  $\mu\text{g}$  Pb na każdy fragment (1/4 część) tego samego filtru względem przyrostu oczekiwanego 1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

Filtr	Sposób przygotowania roztworu wg					
	2.A		2.B		2.C	
	$\Delta c\%$	$\bar{\Delta} c\%$	$\Delta c\%$	$\bar{\Delta} c\%$	$\Delta c\%$	$\bar{\Delta} c\%$
czysty	97,3	97,3	110	101,8	75,6	72,0
	93,5		92,5		75,1	
	101,0		103		65,3	
z pyłem	87,5	99,8	98,2	95,4	58,6	71,5
	106,4		93,3		81,0	
	105,5		94,8		75,0	

#### Dyskusja wyników

Analizując wyniki oznaczeń ołowiu w roztworach przygotowanych z 1/4 części filtru wg trzech różnych procedur, zamieszczone w tabeli 1, należy uwzględnić wpływ przypadkowego rozkładu pyłu na filtrze, który z różnych przyczyn może odbiegać od jednorodnego. Również podczas wykonywania poszczególnych operacji należy się liczyć z możliwością różnicowania się prób. Chcąc mieć ocenę wpływu tych czynników na wyniki oznaczeń, wykonano równolegle wg jednej procedury oznaczenia ołowiu dla czterech ówiatek tego samego filtru. Z czterech uzyskanych wyników, wynik najniższy różnił się od najwyższego o około 16% w procedurze 2.C i o mniej niż 10% w procedurze 2.A i 2.B. Zatem, porównując wyniki w tabeli 1, można uznać, że procedury 2.A i 2.B zapewniają prawie równorzędną wykrywalność ołowiu w pyłe zgromadzonym na filtrze. Przygotowanie roztworów analitycznych wg procedury 2.C daje znacznie niższe wartości Pb, przeciętnie około 30 %.

Niższą efektywność oznaczeń Pb przy rozpuszczaniu osadu na filtrze nitrocelulozowym sposobem bardzo zbliżonym do zastosowanego w procedurze 2.C nie odnotowują w swoim artykule Głodowski i współautorzy. Można przypuszczać, że zastosowane przez wyżej wymienionych autorów do mineralizacji filtru w piecu próbówki kwarcowe, działające w górnej części jak chłodnica zwrotna, zamiast parownic, zabezpieczały przed stratami ołowiu.

Odchylenia między ilością ołowiu dodatkowo wprowadzonego na filtr, a ilością ołowiu wykrytego na podstawie wzrostu koncentracji roztworu względem roztworu próby bez dodatku, przedstawione w tabelicy 2, są rzędu kilkunastu procent przy stosowaniu procedury 2.A i 2.B i znacznie większe przy mineralizacji w piecu. Potwierdzają zatem występowanie strat przy stosowaniu procedury 2.C, nie świadczą jednak o błędzie poszczególnych metod, ponieważ każdy fragment filtru jest niepowtarzalną próbą.

Należy zwrócić uwagę na korelację pomiędzy ilością wykrytego na filtrze ołowiu, a masą pyłów zatrzymanych na nim, podaną w ostatniej kolumnie tabelicy 1. Choć korelacja jest wyraźna, to przypadek próby 3 świadczy, iż nie jest ona jednoznaczna. Niewątpliwie wiąże się to z faktem, że zanieczyszczenia pyłowe zawierające ołów stanowią tylko jeden składnik pyłów znajdujących się w miejskim powietrzu atmosferycznym i są małym ułamkiem ogólnej masy pyłu zawartego w  $1 \text{ m}^3$  powietrza.

Zamierzone w niniejszej pracy ilości ołowiu w  $1 \text{ m}^3$  powietrza są bliskie wartościom podanym w literaturze. Na przykład autorzy [7] podają dla ołowiu wartości  $0,50 - 0,080 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , wyznaczone w Warszawie w 1973 r., ale nie bezpośrednio przy trasie komunikacyjnej.

Porównanie uzyskanych wyników pozwala sądzić, że najlep-

szą efektywność wykrycia ołowiu uzyskuje się przy zastosowaniu ultradźwięków do płukania filtru z pyłem w roztworze kwasu azotowego z dodatkiem  $H_2O_2$ , a nieznacznie niższe wyniki otrzymuje się przygotowując roztwór analityczny przez rozpuszczenie osadu na filtrze w gorącym roztworze kwasu jak wyżej. Natomiast duże straty ołowiu występują podczas mineralizacji sączka z pyłem w wysokiej temperaturze i wynik oznaczenia jest znacznie niżony.

Metoda ASA z elektrotermiczną atomizacją w piecu grafitowym pozwala wykonać w krótkim czasie (około 30 minut nie licząc czasu poboru próby) precyzyjne oznaczenie Pb w pyłowych zanieczyszczeniach powietrza atmosferycznego stosując na przykład rozpuszczanie pyłów pod działaniem ultradźwięków. Duża czułość metody pozwala zmniejszyć objętość próby powietrza do rzędu  $1\text{ m}^3$ , pod warunkiem stosowania filtrów i odczynników o odpowiedniej czystości. Można więc kontrolować zmiany koncentracji ołowiu w powietrzu miejskim w krótkich odstępach czasu, a przy niskim poziomie Pb wykorzystać bardziej czułą linię analityczną ołowiu 217,3 nm, mniej rozcieńczyć roztwór, lub powiększyć objętość nastrzyku.

#### Literatura:

- [1] Dziennik Ustaw PRL, No 24 z dnia 5 listopada 1980 r.
- [2] Omang S.H., Anal. Chim. Acta, 55, 1971, s. 439-441
- [3] Woodriff R., Anal. Chem., 44, 1972, s. 1313-1317
- [4] Jassens M., Dams R., Anal. Chim. Acta, 41A, 1973
- [5] Loftin H.P., Christian C.M., Robinson J.W., Spectr.Lett., 3, 1970, s. 161-163
- [6] Hwang J.Y., Canad. Spectroscopy, 16, 1970, s. 371-374
- [7] Ołodowski S., Strojek Z., Kublik Z., Chem.Analit. 19,

Oznaczanie ołowiu w powietrzu atmosferycznym  
metodą absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej  
z elektrotermiczną atomizacją

### Streszczenie

W pracy porównano efektywność wykrycia ołowiu w pyłowych zanieczyszczeniach powietrza atmosferycznego, zatrzymanych na celulozowym filtrze, przy stosowaniu trzech sposobów rozpuszczania pyłów. Oznaczenia wykonano na spektrofotometrze absorpcji atomowej IL 257 z atomizerem CTF 555, na linii spektralnej Pb 283,3nm. Równorzędną efektywność wykrycia ołowiu stwierdzono przy stosowaniu ultradźwiękowego płukania filtru z pyłem i mineralizacji filtru na mokro, w podwyższonej temperaturze, w roztworze 0,1 M  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ .

Determination of lead in atmospheric air by Flameless  
Atomic Absorption Spectrophotometry with a graphite tube

### Summary

The results of detection of lead in air particles collected on a membrane filter were compared. Some kinds of mineralization was checked. All measurements were done with IL 257 atomic absorption spectrophotometer and atomizer CTF 555 on spectral line of Pb 283,3 nm. A comparison of results obtained with the samples ultrasonic treatment and samples wet ashed at higher temperature in 0.1 M  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  give evidence equivalent efficiency of detection of lead.

Определение свинца в атмосферном воздухе методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии в графитовой печи

Резюме

В работе сравнивается эффективность определения свинца в пылевых загрязнениях атмосферного воздуха, задержанных на целлюлозном фильтре при использовании трех методов растворения пыли. Определение проводилось на атомно-абсорбционном спектрофотометре ИЛ 257 с атомизатором СТФ 555 ИЛ, на спектральной линии свинца 283,3 нм. Тожественную эффективность определения свинца подтвердило применение ультразвукового промывания фильтра с пылью и минерализации фильтра в растворе  $0,1 \text{ M HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ , в повышенной температуре.

Cezary Bieńkowski  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

Wyznaczanie parametrów Slatera i współczynników  
rozwinięcia funkcji falowych dla konfiguracji  
 $5p^26s$  antymonu

## 1. Wstęp

Wyznaczanie parametrów Slatera oraz parametru  $p$  Landego jest niezbędne w celu wyznaczenia współczynników rozwinięcia funkcji falowych opisujących rzeczywisty stan określonej konfiguracji elektronowej danego atomu /jonu/.

Wspomniane parametry wraz ze współczynnikami rozwinięcia funkcji falowych potrzebne są w przypadku, kiedy oblicza się teoretyczne wartości stałych sprzężenia /magnetycznego dipolowego  $A$  i elektrycznego kwadrupolowego  $B$ / struktury nadsubtelnej.

Całki Slatera i parametr Landego można wyznaczyć jako parametry dopasowujące wartości energii /opisanych za pomocą tych parametrów/ stanów struktury subtelnej, do wartości doświadczalnych. Celem tej pracy było przetestowanie opracowanego programu /w języku „Fortran”/ metody minimalizacyjnej służącej do wyznaczenia całek Slatera i parametru Landego oraz obliczenie współczynników rozwinięcia funkcji falowych.

## 2. Teoria

Energia oddziaływania jądra z powłoką elektronową atomu z uwagi na typ oddziaływania dzieli się najczęściej na:

a/ energię oddziaływania momentu magnetycznego dipolowego jądra z polem magnetycznym indukowanym w jądrze przez powłokę elektronową,

b/ energię oddziaływania momentu kwadrupolowego jądra z polem elektrycznym elektronów oraz

c/ energię oddziaływania momentu oktopolowego jądra z powłoką elektronową.

Przyczynki pochodzące od energii oddziaływania oktopolowego są małe i wywołane tym oddziaływaniem przesunięcia poziomów są niemierzalne metodami optycznymi. Z tej racji w pracy niniejszej będą pominięte.

Oddziaływania magnetyczne dipolowe i elektrostatyczne kwadrupolowe jądra z powłoką elektronową są szczegółowo omawiane między innymi w monografiach [1] i [2] .

Odpowiedni hamiltonian struktury nadsubtelnej /hfs/ można zapisać w postaci [1, 2]:

$$H_{hfs} = A \vec{I} \cdot \vec{J} + B \frac{3}{4} \frac{\vec{I} \cdot \vec{J} [2\vec{I}(\vec{I}+1) - \vec{I}(\vec{I}+1)] \cdot \vec{J}(\vec{J}+1)}{2I(2I-1) J(2J-1)}, \quad (1)$$

gdzie I i J są operatorami jądrowego i elektronowego momentu pędu, A i B są stałymi oddziaływań magnetycznych dipolowych i elektrostatycznych kwadrupolowych struktury nadsubtelnej.

Stosując hamiltonian /1/ otrzymuje się następujące wyrażenie dla rozszczepienia nadsubtelnego poziomów struktury subtelnej:

$$\Delta E_F = \frac{1}{2} AK + B \frac{3}{8} \frac{K(K+1) - I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (2)$$

gdzie  $K = F/F + 1/ - J/J + 1/ - I/I + 1/$ , a  $F = \vec{J} + \vec{I}$  jest liczbą kwantową całkowitego momentu pędu atomu.

Jeżeli hamiltonian /1/ i równanie /2/ odnoszą się do atomów z jednym elektronem na ostatniej powłoce, to stałe A i B są parametrami jednoelektronowymi.

W atomach wieloelektronowych, gdzie stałe A i B są sumą wartości stałych jednoelektronowych, elektronów ostatniej powłoki,

istnieje trudny problem rozłożenia stałych struktury nadsubtelnej A i B na przyczynki od poszczególnych elektronów. Problem ten komplikuje się dodatkowo, jeśli chce się uwzględnić sprzężenie rzeczywiste /pośrednie/ między elektronami. Wyliczenia stałych A i B atomów o jednym elektronie walencyjnym można w oparciu o teorię podaną przez Schwartza [3], a dla atomów wieloelektronowych korzystając z uogólnionej przez Sandersa i Becka [4] teorii Schwartza. Rozważając strukturę nadsubtelną stanów elektronowych możemy dla rzeczywistego stanu struktury subtelnej napisać funkcję falową w postaci:

$$|\tau\rangle = \sum \alpha_{L,S} |L,S,J\rangle, \quad (3)$$

gdzie oznacza rzeczywisty stan atomu w bazie sprzężenia LS. Zapisując energię poziomów struktury nadsubtelnej dla stanów jako wartość oczekiwaną hamiltonianu struktury nadsubtelnej:

$$\Delta E_F = \langle \tau | H_{hfs} | \tau \rangle, \quad (4)$$

albo biorąc pod uwagę zależność /3/ otrzymuje się:

$$\Delta E_F = \sum_{L,S} \alpha_{L,S}^* \alpha_{L',S'} \langle L,S,J | H_{hfs}(M1) + H_{hfs}(E2) | L',S',J \rangle \quad (5)$$

Porównując wyrażenie /5/ z równaniem /2/ mamy:

$$A(\tau) = \sum \alpha_{L,S}^* \alpha_{L',S'} \frac{2 \langle L,S,J | H_{hfs}(M1) | L',S',J \rangle}{K} \quad (6)$$

oraz

$$B(\tau) = \sum \alpha_{L,S}^* \alpha_{L',S'} \frac{8I(I+1) J(2J+1) \langle L,S,J | H_{hfs}(E2) | L',S',J \rangle}{3K(K+1) - I(I+1)J(J+1)} \quad (7)$$

Jak widać z równań /6/ i /7/, wartości teoretyczne stałych A( $\tau$ ) i B( $\tau$ ) można obliczyć w przypadku znajomości stałych rozwinięcia funkcji falowych /3/ i elementów macierzowych występujących w równaniach /6/ i /7/.



Wspomniane elementy macierzowe można wyliczyć stosując metodę podaną przez Childsa i Goodmana [5, 6].

Wartości współczynników  $\alpha_{L,S}$  wyznaczyć można w oparciu o analizę struktury subtelnej danej konfiguracji elektronowej.

Energję poziomu struktury subtelnej wynikającą z elektrostatycznego oddziaływania elektronów wyrazić można poprzez parametry Condon - Shortleya  $F_K, G_K$  [7].

W przypadku konfiguracji elektronowej  $np^2n's$  są to parametry  $F_0, F_2$  oraz  $G_1$ . Energję poszczególnych poziomów tej konfiguracji zapisać można równaniami:

$$\begin{aligned} E \left( {}^2S \right) &= F_0 + 10F_2 - G_1, \\ E \left( {}^2P \right) &= F_0 - 5F_2 + G_1, \\ E \left( {}^4P \right) &= F_0 - 5F_2 - 2G_1, \\ E \left( {}^2D \right) &= F_0 + F_2 - G_1 \end{aligned} \quad (8)$$

które są zarazem elementami diagonalnymi hamiltonianu.

Jeżeli dodatkowo uwzględnimy oddziaływanie spin - orbita to wartości energii stanów własnych struktury subtelnej konfiguracji  $np^2n's$  otrzymamy rozwiązując następujący układ równań wielokowych:

$$\text{Dla } J = \frac{1}{2}$$

$$\begin{vmatrix} F_0 - 5F_2 - 2G_1 - \frac{5}{6} \xi_P - E & -\frac{\sqrt{2}}{6} \xi_P & -\frac{2}{\sqrt{3}} \xi_P \\ -\frac{\sqrt{2}}{6} \xi_P & F_0 - 5F_2 + G_1 - \frac{2}{3} \xi_P - E & -\frac{\sqrt{6}}{3} \xi_P \\ -\frac{2}{\sqrt{3}} \xi_P & -\frac{\sqrt{6}}{3} \xi_P & F_0 + 10F_2 - G_1 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

Dla  $J = \frac{3}{2}$

$$\begin{array}{ccc|c} F_0 - 5F_2 - 2G_1 - \frac{1}{3}\zeta_P - E & -\frac{\sqrt{5}}{6}\zeta_P & \frac{\sqrt{3}}{6}\zeta_P & \\ -\frac{\sqrt{5}}{6}\zeta_P & F_0 - 5F_2 + G_1 + \frac{1}{3}\zeta_P - E & -\frac{\sqrt{15}}{6}\zeta_P & \\ \frac{\sqrt{3}}{6}\zeta_P & -\frac{\sqrt{15}}{6}\zeta_P & F_0 + F_2 - G_1 - E & \end{array} = 0 \quad (10)$$

Dla  $J = \frac{5}{2}$

$$\begin{array}{cc|c} F_0 - 5F_2 - \frac{1}{2}\zeta_P - E & \frac{1}{\sqrt{2}}\zeta_P & \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\zeta_P & F_0 + F_2 - G_1 - E & \end{array} = 0, \quad (11)$$

$\zeta_p$  - parametr Landego struktury subtelnej.

### 3. Metoda obliczeń

Korzystając z równań /9-11/ można wyznaczyć wartości własne energii  $E$ , jeżeli znane są parametry Condon - Shortleya oraz parametr Landego. Ponieważ w rozpatrywanym przypadku znane są eksperymentalne wartości  $E$ , odpowiednich stanów elektronowych omawianej konfiguracji, to wykorzystując równania /9 - 11/ obliczone zostały nieznane parametry  $F_0$ ,  $F_2$ ,  $G_1$  i  $\zeta_p$ .

Sposób w jaki to wykonano zostanie przedstawiony poniżej.

Dla konfiguracji  $5p^26s$  atomu antymonu znane są energie ośmiu stanów struktury subtelnej.

Korzystając z /8/ zebrano je w tabeli 1. Po podstawieniu do równań /9-11/ odpowiednich wartości energii z tabeli 1 otrzymuje się sześć równań trzeciego stopnia oraz dwa równania stopnia

drugiego w których niewiadomymi są interesujące nas parametry.

Tabela 1. Stany energetyczne konfiguracji  $5s^2 5p^2 6s$  atomu antymonu

The Energy States of  $5s^2 5p^2 6s$  SbI configuration

Lp.	Konfiguracja elektronowa	Stan	Wartość energii $E_n$ $\text{cm}^{-1}$ wg Moore [8]
1	$5s^2 5p^2 3P_0 6s$	$4P_{\frac{1}{2}}$	43249,4
2	$5p^2 2P_1 6s$	$2P_{\frac{1}{2}}$	46991,1
3	$5p^2 1S_0 6s$	$2S_{\frac{1}{2}}$	65653,2
4	$5p^2 3P_1 6s$	$4P_{\frac{3}{2}}$	45945,4
5	$5p^2 2P_2 6s$	$2P_{\frac{3}{2}}$	49391,1
6	$5p^2 2D_2 6s$	$2D_{\frac{3}{2}}$	55233,2
7	$5p^2 2P_2 6s$	$4P_{\frac{5}{2}}$	48332,5
8	$5p^2 1D_2 6s$	$2D_{\frac{5}{2}}$	55728,3

Aby równania te rozwiązać numerycznie ułożony został program /w języku „Fortran”/ na maszynę cyfrową „Odra 1325”, w którym żąda się aby:

$$\sum (E_n - w_n)^2 = \min, \quad (12)$$

gdzie:  $E_n$  - odpowiednie wartości z tabeli 1

$w_n$  - pierwiastki równań /9 - 11/

problem ten rozwiązano stosując bezgradientową metodę minimalizacyjną Powella [9].

Aby rozwiązać zagadnienie tą metodą niezbędnym jest przyjęcie odpowiednich wstępnych wartości parametrów  $F_0$ ,  $F_2$ ,  $G_1$ ,  $\xi_p$ .  
tab. 2/.

Tabela 2. Wartości wstępne parametrów  $F_0$ ,  $F_2$ ,  $G_1$  i  $\xi_p$  stosowane w poszczególnych wersjach minimalizacyjnych

The Preliminary values of  $F_0$ ,  $F_2$ ,  $G_1$   $\xi_p$  parameters used to adequate minimalisation procedures

Wersja	$F_0$ $\text{cm}^{-1}$	$F_2$ $\text{cm}^{-1}$	$G_1$ $\text{cm}^{-1}$	$\xi_p$ $\text{cm}^{-1}$
I	53407,6	1080,0	-33,4	2930,7
II	59417,1	1129,9	8756,3	3230,0
III	53913,9	1181,2	270,6	3538,0
IV	51315,5	1094,0	494,0	3538,0
V	54030,0	1090,0	490,0	3536,0

Wartości wstępne tych parametrów oszacowano stosując tzw. „regułę śladów” [7], mówiącą że suma diagonalnych elementów macierzy opisującej stan energetyczny jest równa sumie wartości własnych energii. Stosując tę metodę otrzymuje się układ trzech równań z czterema niewiadomymi:

$$3F_0 - 2G_1 - \frac{3}{2} \xi_p = E_1 + E_2 + E_3, \quad (13)$$

$$3F_0 - 9F_2 - 2G_1 = E_4 + E_5 + E_6, \quad (14)$$

$$2F_0 - 4F_2 - 3G_1 + \frac{1}{2} \xi_p = E_7 + E_8, \quad (15)$$

gdzie  $E_1$  do  $E_8$  są odpowiednimi wartościami zebranych w tabeli 1. Aby uzyskać jednoznaczne rozwiązanie tego układu konieczne jest niezależne wyznaczenie lub założenie jednej z czterech niewiadomych.

#### 4. Wyniki obliczeń

W niniejszej pracy układ równań /13-15/ jednoznacznie rozwiązano w pięciu wersjach, przyjmując dla poszczególnych wersji /za wyjątkiem czwartej i piątej/ jedną stałą wartość.

I tak: w wersji pierwszej  $F_0 = 1080 \text{ cm}^{-1}$ , a w drugiej  $\xi_p = 3230 \text{ cm}^{-1}$ , wartości te przyjęto za Sobelmanem [10] /są to wartości dla konfiguracji podstawowej  $5s^25p^3 \text{ SbI}/$ .

W wersji trzeciej przyjętą wartością było  $\xi_p = 3538 \text{ cm}^{-1}$ , a w wersji czwartej wszystkie parametry. W obu przypadkach wartości parametrów wzięto z pracy [11]. W ostatnim przypadku wszystkie cztery parametry są przyjęte dowolnie.

Wyznaczone w procesie minimalizacji z równania /12/ parametry Condon - Shortleya zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości parametrów  $F_0$ ,  $F_2$ ,  $G_1$ ,  $\xi_p$  otrzymane z poszczególnych wersji procesu minimalizacji równania /12/

The Values of  $F_0$ ,  $F_2$ ,  $G_1$ ,  $\xi_p$  parameters arrises from the adequate minimalisation procedures of /12/ equation

Wersja	$F_0$ $\text{cm}^{-1}$	$F_2$ $\text{cm}^{-1}$	$G_1$ $\text{cm}^{-1}$	$\xi_p$ $\text{cm}^{-1}$
1	2	3	4	5
I	54879,0	1205,5	1008,3	1986,8
II	54887,7	1209,7	1021,9	1985,9

1	2	3	4	5
III	54880,1	1205,3	1017,3	1986,6
IV	54874,9	1204,8	1014,6	1986,5
V	54882,4	1205,1	1016,0	1986,8
$\bar{x}$	5488,8	1206,1	1015,6	1986,5

$\bar{x}$  - wartość średnia z pięciu wersji.

Widać, że największa różnica między otrzymanymi parametrami wynosi  $12,80 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4,90 \text{ cm}^{-1}$ ,  $7,30 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,90 \text{ cm}^{-1}$  odpowiednio dla  $F_0$ ,  $F_2$ ,  $G_1$ , p. W stosunku do wartości średniej każdego z parametrów /średnia z wyników obliczeń dla pięciu wersji/ stanowi to 0,02%, 0,41%, 0,72% i 0,05%.

W tabeli 4 zebrano wartości energii stanów konfiguracji  $5p^2 6s$  antymonu /oznaczone przez  $W_n \text{ call}$ / obliczone na podstawie równań /9 - 11/ przy wykorzystaniu uprzednio wyznaczonych metodą minimalizacyjną parametrów Condon - Shortleya i parametru Landego. Tam też podane zostały różnice między wartościami doświadczalnymi  $/E_n \text{ exp}/$  energii w wartościami energii  $/W_n \text{ call}/$ , obliczonymi w tej pracy. Z zestawienia widać, że wartości obliczonej energii różnią się od wartości doświadczalnych w granicach od 0,70% dla stanu  $^2D \frac{5}{2}$  /wersja I i II/ do 3,62% dla stanu  $^4P \frac{1}{2}$  - wersja I.

Jeżeli chodzi o różnice między eksperymentalnymi a wyliczonymi wartościami energii dla stanów o określonym J, to przedstawiają się następująco:

a/ dla  $J = \frac{1}{2}$  występują największe różnice między stanami  $^4P \frac{1}{2}$  i  $^2P \frac{1}{2}$  w granicach od 3,24% do 3,62%. Wyraźniej lepsza zgodność istnieje dla  $^2S \frac{1}{2}$  i w poszczególnych wersjach waha się

Tabela 4.

p.	Stan	$E_n \exp$ $cm^{-1}$	I verzja $\frac{W_n \text{ call}}{cm^{-1}}$	$\frac{E_n - W_n}{E_n} \%$	II verzja $\frac{W_n \text{ call}}{cm^{-1}}$	$\frac{E_n - W_n}{E_n} \%$	III verzja $\frac{W_n \text{ call}}{cm^{-1}}$	$\frac{E_n - W_n}{E_n} \%$	IV verzja $\frac{W_n \text{ call}}{cm^{-1}}$	$\frac{E_n - W_n}{E_n} \%$	V verzja $\frac{W_n \text{ call}}{cm^{-1}}$	$\frac{E_n - W_n}{E_n} \%$
1	$4p \frac{1}{2}$	43249,4	44814,2	3,62	44778,1	3,53	44779,4	3,58	44801,8	3,59	44804,9	3,60
2	$2p \frac{1}{2}$	46991,1	48511,9	3,24	48512,6	3,24	48522,2	3,26	48517,1	3,25	48524,2	3,26
3	$2s \frac{1}{2}$	65653,2	66314,2	1,06	66349,8	1,00	66304,0	0,99	66296	0,98	66305,8	0,99
4	$4p \frac{3}{2}$	45945,4	44500,3	3,17	44490,1	3,15	44500,0	3,15	44497,8	3,15	44503,0	3,14
5	$2p \frac{3}{2}$	49391,1	49010,8	0,72	49033,4	0,77	49032,6	0,73	49023,7	0,74	49032,6	0,73
6	$2d \frac{3}{2}$	55233,2	54394,5	1,51	54401,3	1,52	54388,0	1,53	54384,1	1,54	54390,8	1,53
7	$4p \frac{5}{2}$	48332,5	47565,3	1,67	47527,0	1,59	47549,6	1,62	47552,1	1,61	47555,5	1,61
8	$2d \frac{5}{2}$	55728,3	55399,0	0,70	55336,8	0,70	55330,5	0,71	55327,8	0,72	55334,1	0,72

od 0,98% do 1,06 %,

b/ dla  $J = \frac{3}{2}$  w przypadku stanu  $^4P \frac{3}{2}$  różnice zawierają się w granicach od 3,14% do 3,17%, w przypadku stanu  $^2D \frac{3}{2}$  od 1,51% do 1,54%. Najlepsza zgodność zachodzi dla stanu  $^2P \frac{3}{2}$  i w poszczególnych wersjach wynosi od 0,72% do 0,77%,

c/ dla  $J = \frac{5}{2}$  zgodność jest najlepsza - w granicach od 0,70 % do 1,67%. We wszystkich wersjach lepsza zgodność jest w przypadku stanu  $^2D \frac{5}{2}$ .

Pierwiastki układu równań /9 - 11/ oraz parametry  $F_0, F_2, G_1, \xi_p$  pozwalają wyznaczyć współczynniki rozwinięcia odpowiednich funkcji własnych /3/ struktury subtelnej, konfiguracji elektrownowej  $5p^26s$  antymonu. W obliczeniach dodatkowo uwzględnić należy warunek, że funkcja opisująca dany stan musi być unormowana, a układ funkcji bazy - ortogonalny. Pociąga to za sobą konieczność spełnienia warunku:

$$\sum \alpha^2_{L,S} = 1 \quad (16)$$

Warunek /13/ wraz z wartościami  $F_0, F_2, G_1, \xi_p$ , a także pierwiastkami równań /9 - 11/ wystarcza do obliczenia współczynników rozwinięcia funkcji falowych. Współczynniki te zestawiono w tabelach 5 - 7. /Obliczenia przeprowadzono dla parametrów Condon - Shortleya i parametru Landego z wersji pierwszej/.

Tabela 5, 6, 7. Współczynniki rozwinięcia funkcji falowych sprzężenia pośredniego dla konfiguracji  $5p^26s$  SbI

The Coefficients of wave functions expansions of the intermediate coupling for  $5p^26s$  SbI configuration

Tabela 5.  $J = \frac{1}{2}$

	$^4P \frac{1}{2}$	$^2P \frac{1}{2}$	$^2S \frac{1}{2}$
1	2	3	4



	1	2	3	4
$4P_{\frac{1}{2}}$		0,97739	0,17593	0,11729
$2P_{\frac{1}{2}}$		-0,15485	0,98636	0,05574
$2S_{\frac{1}{2}}$		-0,10560	-0,08765	0,99054

Tabela 6.  $J = \frac{3}{2}$

	$4P_{\frac{3}{2}}$	$2P_{\frac{3}{2}}$	$2D_{\frac{3}{2}}$
$4P_{\frac{3}{2}}$	0,99322	0,10925	-0,03973
$2P_{\frac{3}{2}}$	-0,20423	0,95375	0,22057
$2D_{\frac{3}{2}}$	0,09518	-0,32932	0,93941

Tabela 7.  $J = \frac{5}{2}$

	$2D_{\frac{5}{2}}$	$4P_{\frac{5}{2}}$
$2D_{\frac{5}{2}}$	0,98295	0,18386
$4P_{\frac{5}{2}}$	-0,18386	0,98295

## 5. Wnioski

Ponieważ istnieją dość duże rozbieżności w dokładności wyznaczania energii dla poszczególnych stanów /od 0,70 % do 3,6%/ omawianej konfiguracji należy przeanalizować co jest tego przyczyną, a następnie dążyć aby dokładność wyznaczenia tych wartości była na tym samym poziomie. Po polepszeniu dokładności

obliczeń zostaną powtórnie wyznaczone parametry Condon - Shortleya oraz parametr Landego. Wyznaczone będą także współczynniki rozwinięcia funkcji falowych, a dalej obliczone stałe A i B struktury nadsubtelnej.

Literatura:

1. H.B.Casimir: „On the interaction between Atomic Nuclei and Electrons” W.H. Freeman, San Francisco /1963/
2. H. Kopferman: „Nuclei moments” - Acad. Press /1958/
3. C. Schwartz: Phys. Rev. 97, 380, /1955/  
Phys. Rev. 105, 173 /1957/
4. P.G.H. Sanders, J.Beck, Proc.Roy.Soc. A 289, 97 /1965/
5. W.J.Childs, L.S.Goodman, Phys.Rev. 170, 50 /1968/
6. W.J.Childs, Phys. Rev. 2, 316 /1970/
7. E.U. Condon, G.H. Shortley - „The Theory of atomic spectra”, London /1935/
8. Ch.E.Moore: „Atomic Energy Levels”, Nat.Bur.Stand.Circ.3 /1958/
9. M.J.D.Powell, The Computer Journal 2, 147 /1962/
10. I.I.Sobelman: „Vvedenie v teoriyu atomnykh spektrov” /1968/
11. B.Buchholz and all., Z.Physik A, 288 /1978/.

Wyznaczanie parametrów Slatera i współczynników  
rozwinęcia funkcji falowych dla konfiguracji  $5p^26s$   
antymonu

#### Streszczenie

W pracy podane są wyniki obliczeń parametrów Condon - Shortleya  $/F_0, F_2, G_1 /$  oraz parametru Landego  $\xi_p$  dla konfiguracji  $5p^26s$  SbI. Obliczenia parametrów wykonano przy pomocy maszyny cyfrowej „Odra 1325”. Program służący do obliczeń opracowany został w języku „Fortran”.

Wyznaczone parametry posłużyły do obliczenia współczynników rozwinęcia funkcji falowych wymienionej konfiguracji.

The calculation of the Slater's parameters and coefficients of wave functions expansions for  $5p^26s$  Sb configuration

#### Summary

The computation values of both the Condon - Shortley  $/F_0, F_2, G_1 /$  and Lande  $\xi_p$  parameters for  $5p^26s$  Sb I configuration are presented.

The computation of mentioned parameters was performed by computer „Odra 1325”, and Fortran language was used to execute the numerical calculus.

The appointed values of parameters was conform to coefficients of wave functions expansions for mentioned configurations.

Вычисление параметров Слатера и коэффициентов развития волновых функций для конфигурации  $5p^2 6sSbI$ .

#### Резюме

В работе приведены результаты расчета параметров Кондона-Шортли  $/F_0, F_2, G_1 /$  и параметра Ланде  $\zeta_p$  для конфигураций  $5p^2 6sSbI$ . Параметры были вычислены с помощью ЭВМ "Одра 1325" по программе на языке "ФОРТРАН". Установленные параметры послужили расчетам коэффициентов развития волновых функций названной конфигурации.

Bogdan Warcholiński, Jan Staśkiewicz  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

Elektronowy rezonans paramagnetyczny jonu  $Mn^{2+}$   
w samoaktywowanym ZnS

### Wstęp

Siarczek cynku, przedstawiciel grupy związków typu  $A^2B^6$ , jest nadal przedmiotem zainteresowań zmierzających do ustalenia jego własności, przede wszystkim luminescencyjnych.

Własności te uwarunkowane są istnieniem centrów utworzonych przez defekty lub aglomeracje defektów punktowych. Defekty te mogą posiadać własności paramagnetyczne, stąd też wybór metody pomiarowej - elektronowego rezonansu paramagnetycznego.

Badane próbki otrzymywano zmodyfikowaną metodą transportu chemicznego /metoda Nitschego/ przy użyciu jodu jako nośnika. Szczegółowo technologia ta jest opisana w pracach [1] i [2]. Reakcje prowadzono w ampułach kwarcowych o średnicy ok. 10 mm i długości ok. 100 mm. Ampuły odpompowywano do ciśnienia ok.  $10^{-5}$  Tr. Ilość użytego jodu odpowiadała koncentracji ok. 5 mg/cm<sup>3</sup> objętości ampuły. Ampuły umieszczono w poziomym dwustrefowym piecu, w którym gradient temperatury między strefą sublimacji, a strefą krystalizacji wynosił 300<sup>o</sup>K przy temperaturze stref odpowiednio 1323<sup>o</sup>K i 1023<sup>o</sup>K. Czas procesu wynosił ok. 27 godzin. W strefie sublimacyjnej ampuły umieszczano polikrystaliczny siarczek cynku /siarczek cynku lub luminoforów prod. POCH Gliwice - spektralnie czysty/ w ilości 1g i jod jako nośnik oraz siarkę /cz.d.a/ lub cynk /spektralnie czysty/ dla uzyskania związków z odchyleniem od składu stechiometrycznego. Prób-

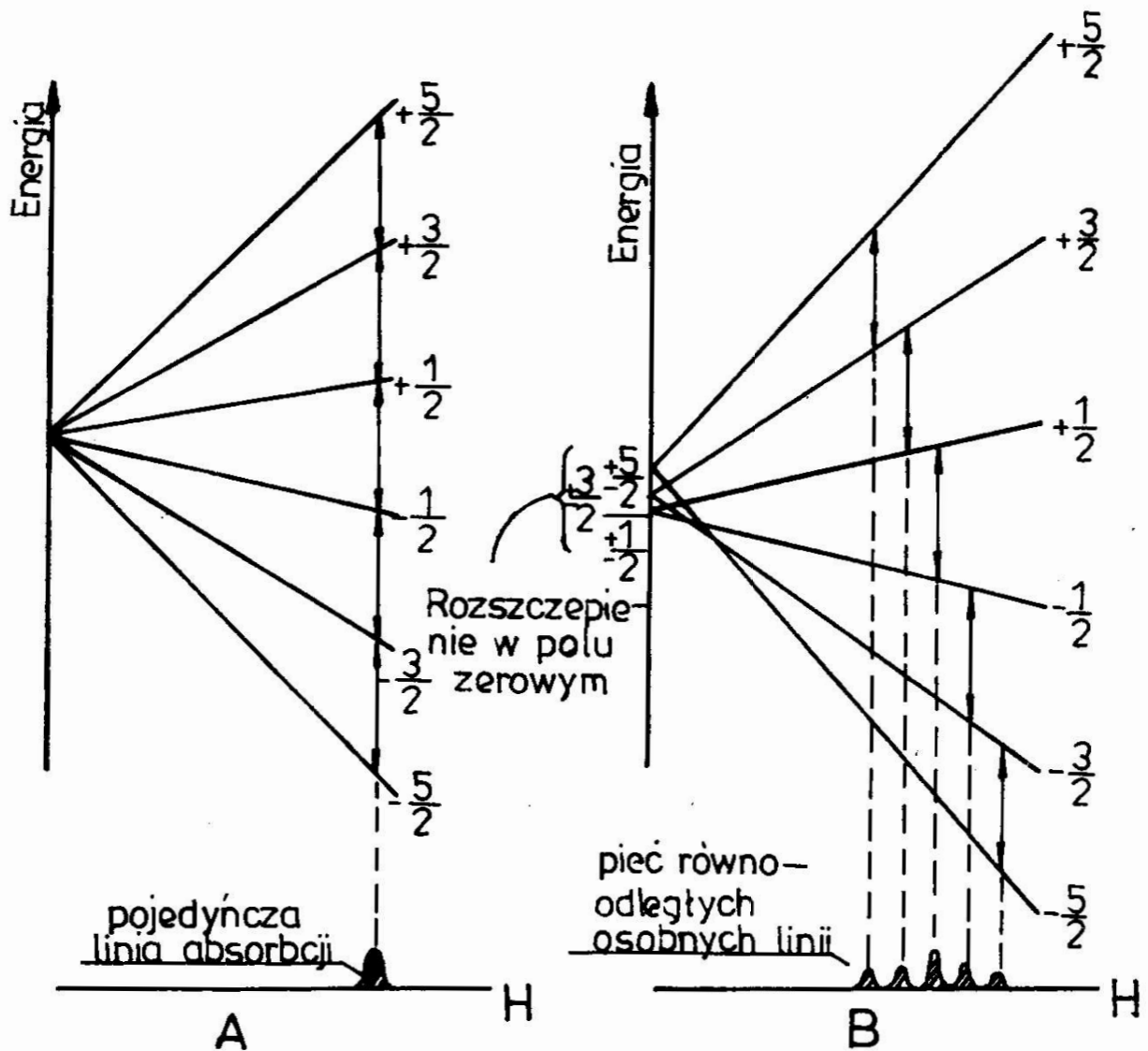
ki otrzymano w dwóch seriach technologicznych przy jednakowych parametrach procesu. W każdej serii pierwszą naważką był wyłącznie ZnS i jod, kolejne zaś hodowane były z nadmiarową ilością siarki /1 seria/ lub cynku /2 seria/. Badania rentgenowskie omawianych próbek wykazały, że próbki hodowane z nadmiarem siarki w substratach wyjściowych posiadają strukturę regularną sfalerytu 3C o stałej sieci  $a_0 = 5,409 \text{ \AA}$ , a próbki hodowane z nadmiarem cynku w substratach wyjściowych posiadały strukturę politypiczną lub heksagonalną w zależności od ilości nadmiarowego cynku o stałej sieciowej  $a_0 = 3,823 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 8,625 \text{ \AA}$ .

Dokładne wyniki badań rentgenowskich zostaną opublikowane oddzielnie.

Badania ERP wykazały m.in. istnienie w próbkach jonu manganu  $\text{Mn}^{2+}$ , posiadającego charakterystyczny sekstet linii widmowej. Poza tym widmem stwierdzono także istnienie światłoczułej linii ERP /patrz rys. 5 - LS/ w próbkach otrzymywanych z nadmiarem siarki lub czystych, której omówienie pozostaje poza ramami niniejszego artykułu. Mimo że widmo ERP jonu  $\text{Mn}^{2+}$  w ZnS jest szeroko zbadane to istnieją jednak rozbieżności w podawanych wartościach charakteryzujących je parametrów. Artykuł przedstawia rezultaty pomiarów ERP jonu  $\text{Mn}^{2+}$  w wyżej omawianych próbkach. Prezentacja ta poprzedzona jest krótką analizą struktury energetycznej jonu  $\text{Mn}^{2+}$ .

Struktura energetyczna jonu  $\text{Mn}^{2+}$

Jon  ${}^6_{23}\text{Mn}^{2+}$  jest scharakteryzowany w stanie podstawowym, termem  $S \frac{5}{2}$  posiada jądro moment spinowy  $I = \frac{5}{2}$  oraz kwadrupolowy moment jądro  $Q = + 0,5 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Poziom energetyczny swobodnego jonu  $\text{Mn}^{2+}$  rozszczepia się w zewnętrznym polu magnetycznym na 6 podpoziomów i daje pojedynczą linię ERP /rys. 1A/.



Rys.1 ROZSZCZEPIENIE ELEKTRONOWE  
W WIDMIE ERP JONU  $Mn^{+2}$

A – poziomy energetyczne w nieobecności wewnątrzkrystalicznych pól elektrycznych

B – położenie podpoziomów energetycznych powstałych w wyniku rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym pod wpływem działania wewnętrznych pól elektrycznych

Umieszczenie jonu  $Mn^{2+}$  w sieci krystalicznej powoduje powstanie tzw. rozszczepienia w polu zerowym, będącego rezultatem częściowego zdjęcia degeneracji poziomu energetycznego przez efekt Starka. Elektryczna oś kwantowania wytwarzana jest przez pole wewnątrzkrystaliczne. Widno ERP takiego jonu przedstawia rys. 1B. Składa się ono z pięciu symetrycznych względem centrum widma linii.

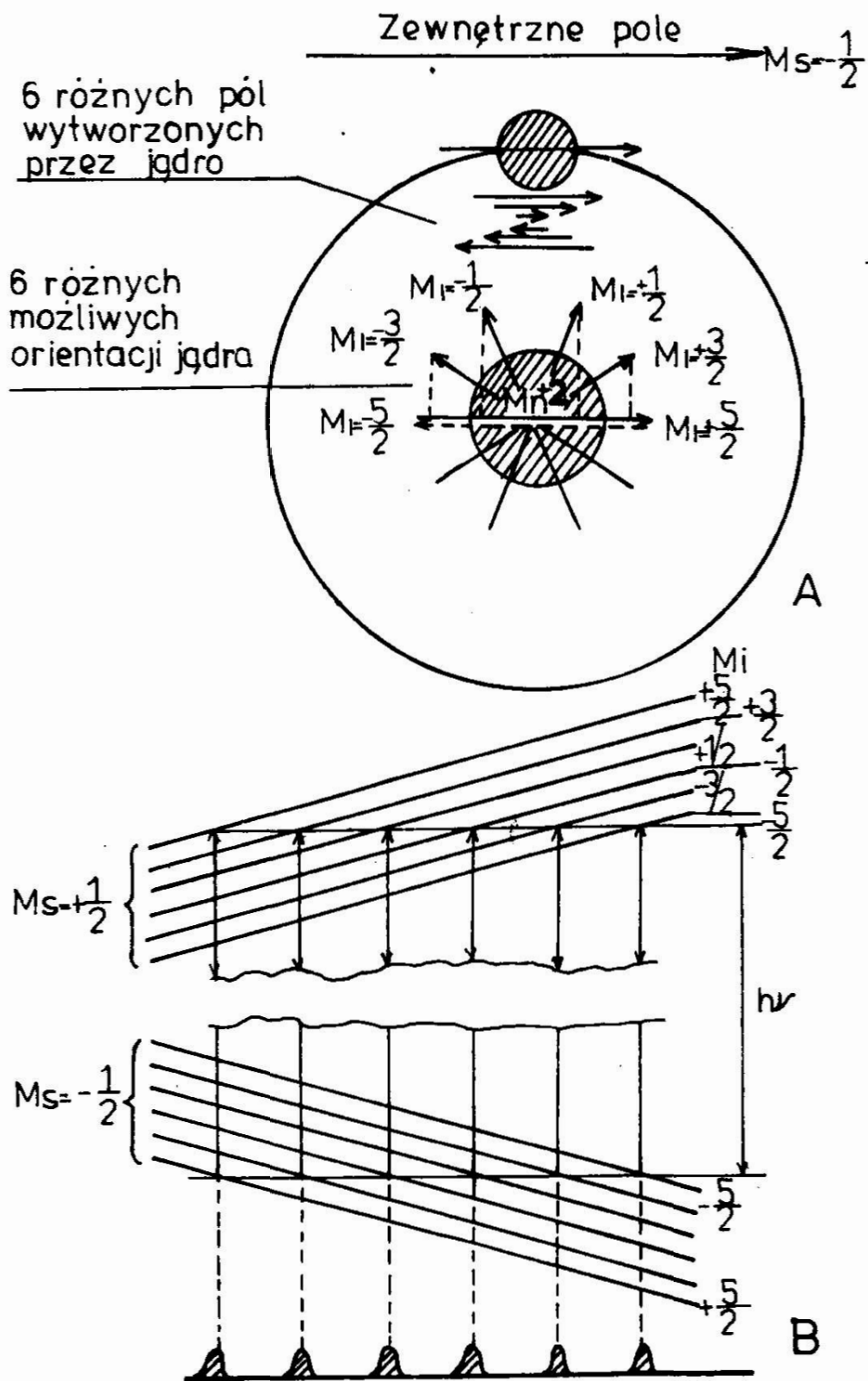
Mangan -  $^{55}_{25}Mn$  posiada jak już wspomniano jądrowy moment spinowy o liczbie kwantowej  $I = \frac{5}{2}$ . Obliczenia oparte na fizyce klasycznej wskazują na to, iż na elektron krążący wokół jądra z momentem magnetycznym równym jednemu magnetonowi jądrowemu, działa pole magnetyczne o natężeniu około 8000 A/m [3].

Pole to powoduje dalsze rozszczepienie poziomów energetycznych elektronu. Ilustruje to dla omawianego jonu  $Mn^{2+}$  rys. 2A i B. Powyższe schematy obrazują sytuację dla elektronu o magnetycznych liczbach kwantowych  $M_s = +\frac{1}{2}$  i  $M_s = -\frac{1}{2}$ . Na elektrony te działa, oprócz zewnętrznego pola magnetycznego, pole wytwarzane przez moment magnetyczny jądra. Każda z możliwych sześciu orientacji spinu jądrowego wytwarza w miejscu znajdowania się elektronu sześć różnych co do wartości i kierunku pól magnetycznych.

W rezultacie wypadkowe pole magnetyczne działające na elektron będzie miało jedno z sześciu możliwych wartości, zależnych od orientacji momentu magnetycznego jądra, wokół którego obraca się elektron.

Ponieważ energie odpowiadające tym sześciu orientacjom jądra różnią się bardzo nieznacznie to będą one reprezentowane przez tę samą ilość jąder. Wynika z tego, że liczby niesparowanych elektronów na które działa każde z sześciu możliwych pól

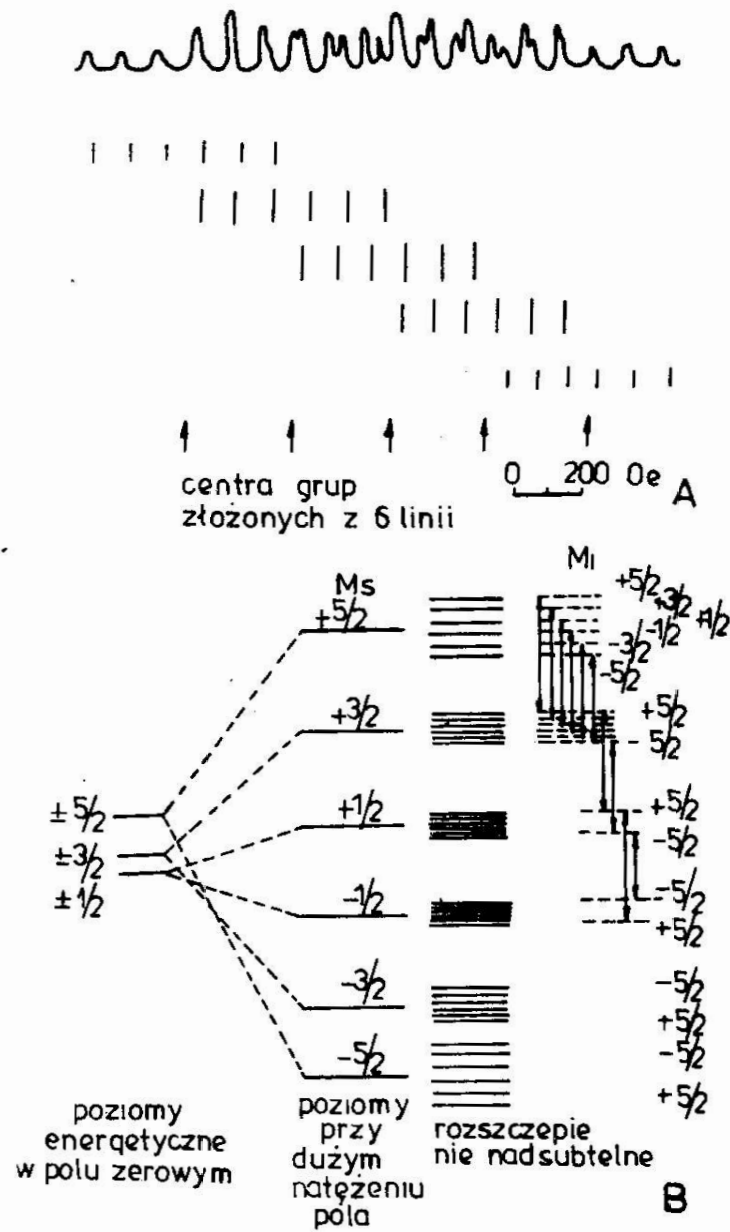




Rys.2 ODDZIAŁYWANIE NADSUBTELNE MIĘDZY NIESPAROWANYMI ELEKTRONAMI A JĄDREM  $Mn^{55}$

A – schemat przedstawiający oddziaływanie między jądrem manganu i składową całkowitego spinu elektronowego  $M_s = +\frac{1}{2}$  przy różnych orientacjach spinu jądrowego

B – nadsubtelne rozszczepienie 2 poziomów elektronowych  $M_s = +\frac{1}{2}$   $M_s = -\frac{1}{2}$



Rys 3 WIDMO ERP MANGANU

A – obserwowane widmo pięciu grup po 6 linii

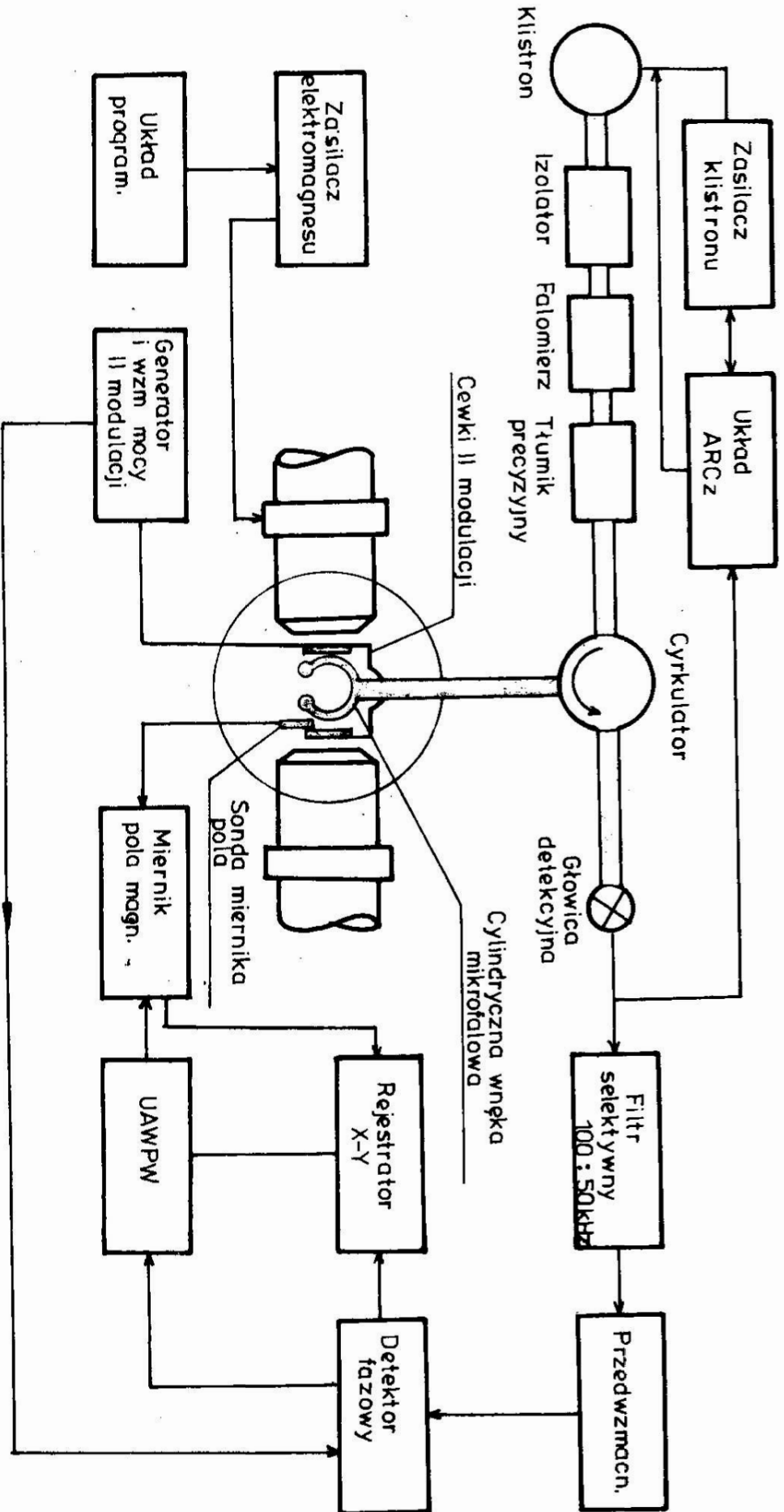
B – schemat poziomów energetycznych ilustrujący powstanie pięciu grup złożonych z 6 linii nadsubtelnych

będą równe. Powodują one rozszczepienie pierwotnych elektronowych poziomów energetycznych /rys. 3/. Jeżeli na próbkę pada fala elektromagnetyczna o stałej częstotliwości, to dla każdej z możliwych sześciu wartości pola powstanie linia absorpcyjna. Reguła wyboru dla wszystkich tych przejść ma postać  $M_I = 0$ . W ten sposób zamiast pojedynczej linii ERP powstaje sześć równoodległych linii, odpowiadających  $2I + 1$  różnym orientacjom spinu jądrowego manganu. Zatem linia ERP składa się z 30 linii składowych [4, 5], to jest z pięciu grup po 6 linii, jak to ilustruje rys. 3. Odległości między liniami struktury nadsubtelnej są miarą oddziaływania elektronu z jądrem, które z kolei uzależnione jest od natury wiązania chemicznego w danym związku i rozkładu funkcji falowej elektronu.

#### Metoda pomiarowa.

Pomiary wykonano przy pomocy spektrometru OX-2 produkcji Zakładów Doświadczalnych Instytutu Fizyki UAM - Poznań. Jest to spektrometr na pasmo X, refleksowy z podwójną modulacją, z układem mikrofalowym opartym na cyrkulatorze ferrytowym i cylindrycznej wnęce rezonansowej o modzie  $TE_{011}$ .

Temperaturę próbki zmieniano w granicach 120 - 293<sup>0</sup>K przy pomocy regulacji natężenia strumienia oziębionego gazowego azotu otrzymywanego przez odparowanie ciekłego azotu. Stabilność termiczna tego układu oraz odczyt siły termoelektrycznej z termopary miedź - konstantan umieszczonej w pobliżu próbki przy pomocy woltomierza cyfrowego, pozwalały na znajomość temperatury próbki z dokładnością lepszą niż 0,5<sup>0</sup>K. Układ pozwalał na utrzymanie żądanej temperatury przez okres kilku godzin. W czasie pomiarów w zakresie niskich temperatur wprowadzono do



Rys 4. SCHEMAT SPEKTROMETRU OX-2

wnęki gazowej azot o temperaturze pokojowej aby uniemożliwić kondensację pary wodnej we wnęce.

Wyniki pomiarów

W tabelach 1 - 4 przedstawiono wyniki pomiarów pola rezonansowego samoaktywowanych próbek ZnS ze śladową ilością jonów  $Mn^{2+}$  w różnych temperaturach oraz różnicę między polami rezonansowymi kolejnych linii sekstetu. Zestawione w tabeli wyniki są średnimi z kilkunastu serii pomiarowych.

Tabela 1. Zestawienie pozycji linii dwuwartościowego jonu  $Mn^{2+}$ .

$Br_{Mn^{2+}}$  - wartość pola rezonansowego jonu  $Mn^{2+}$ ,

$\Delta B$  - różnica kolejnych wartości  $Br_{Mn^{2+}}$  sekstetu.

Próbka	1gZnS + 30mg $J_2$ II seria technologiczna		1gZnS + 30mg $J_2$ I seria technologiczna	
	Temp. ratura	$Br_{Mn^{2+}}$ [T]	$\Delta B$ [T]	$Br_{Mn^{2+}}$ [T]
1	2	3	4	5
Temp. 293°K	0,31365	0,00685 0,00650 0,00690 0,00705 0,00705	0,31330	0,00660 0,00665 0,00680 0,00695 0,00710
	0,32050		0,31990	
	0,32700		0,32655	
	0,33390		0,33335	
	0,34095		0,34030	
	0,34800		0,34740	
Temp. 173°K			0,31380	0,00660 0,00670 0,00680 0,00700 0,00720
			0,32040	
			0,32710	
			0,33390	
			0,34090	
			0,34810	

1	2	3	4	5
Temp. 173 <sup>o</sup> K ponizej	0,31295	0,00685 0,00645 0,00690 0,00700 0,00725	0,31430	0,00670 0,00660 0,00690 0,00700 0,00720
	0,31980		0,32100	
	0,32625		0,32760	
	0,33315		0,33450	
	0,34015		0,34150	
	0,34730		0,34870	
	Temp.		143 <sup>o</sup> K	

Tabela 2. Zestawienie pozycji linii dwuwartościowego jonu Mn<sup>2+</sup>

Próbka Tempe- ratura	1gZnS + 30 mgJ <sub>2</sub> + 1%S		1gZnS + 30mgJ <sub>2</sub> + 5% S	
	Br <sub>Mn</sub> <sup>2+</sup> [T]	ΔB [T]	Br <sub>Mn</sub> <sup>2+</sup> [T]	ΔB [T]
1	2	3	4	5
Temp. 293 <sup>o</sup> K	0,31330	0,00655 0,00660 0,00690 0,00695 0,00710	0,31325	0,00650 0,00670 0,00680 0,00705 0,00710
	0,31985		0,31975	
	0,32645		0,32645	
	0,33335		0,33325	
	0,34030		0,34030	
	0,34740		0,34740	
	Temp.		221 <sup>o</sup> K	
Temp. 213 - 223 <sup>o</sup> K	0,31320	0,00660 0,00670 0,00680 0,00700 0,00710	0,31305	0,00650 0,00670 0,00685 0,00700 0,00710
	0,31980		0,31955	
	0,32650		0,32625	
	0,33330		0,33310	
	0,34030		0,34010	
	0,34745		0,34720	
	Temp.		221 <sup>o</sup> K	
	0,31330	0,00650		
	0,31980			

1	2	3	4	5
Temp. 173°K	0,32650	0,00670		
	0,33330	0,00680		
	0,34050	0,00720		
	0,34750	0,00700		

Tabela 3. Zestawienie pozycji linii dwuwartościowego jonu Mn<sup>2+</sup>

Próbka Tempe- ratura	1gZnS + 30mgJ <sub>2</sub> + 15%S		1gZnS + 30mgJ <sub>2</sub> + 1%Zn	
	Br <sub>Mn</sub> <sup>2+</sup> [T]	Δ B [T]	Br <sub>Mn</sub> <sup>2+</sup> [T]	Δ B [T]
1	2	3	4	5
Temp. 293°K	0,31945		0,31330	
	0,32600	0,00655	0,31985	0,00655
	0,33265	0,00665	0,32650	0,00665
	0,33940	0,00675	0,33330	0,00680
	0,34650	0,00710	0,34025	0,00695
	0,35370	0,00720	0,34730	0,00705
Temp. 213°K	0,31910			
	0,32570	0,00660		
	0,33230	0,00660		
	0,33920	0,00690		
	0,34620	0,00700		
	0,35330	0,00710		
Temp. 163°K			0,31360	0,00650
			0,32010	0,00665
			0,33675	0,00695
			0,33370	0,00700
			0,34070	0,00720
		0,34790		

1	2	3	4	5
Temp. 122 <sup>o</sup> K	0,31900			
	0,32560	0,00660		
	0,33240	0,00680		
	0,33920	0,00680		
	0,34610	0,00690		
	0,35330	0,00710		

Tabela 4. Zestawienie pozycji linii dwuwartościowego jonu Mn<sup>2+</sup>

Próbka Temperat.	1g ZnS + 30 mg J <sub>2</sub> + 5 % Zn	
	Br <sub>Mn<sup>2+</sup></sub> [T]	Δ B [T]
Temp. 293 <sup>o</sup> K	0,31250	
	0,31890	0,00640
	0,32585	0,00695
	0,33235	0,00650
	0,33925	0,00690
	0,34655	0,00730
Temp. 183 <sup>o</sup> K	0,31330	
	0,31985	0,00655
	0,32645	0,00660
	0,33335	0,00690
	0,34025	0,00690
	0,34745	0,00720

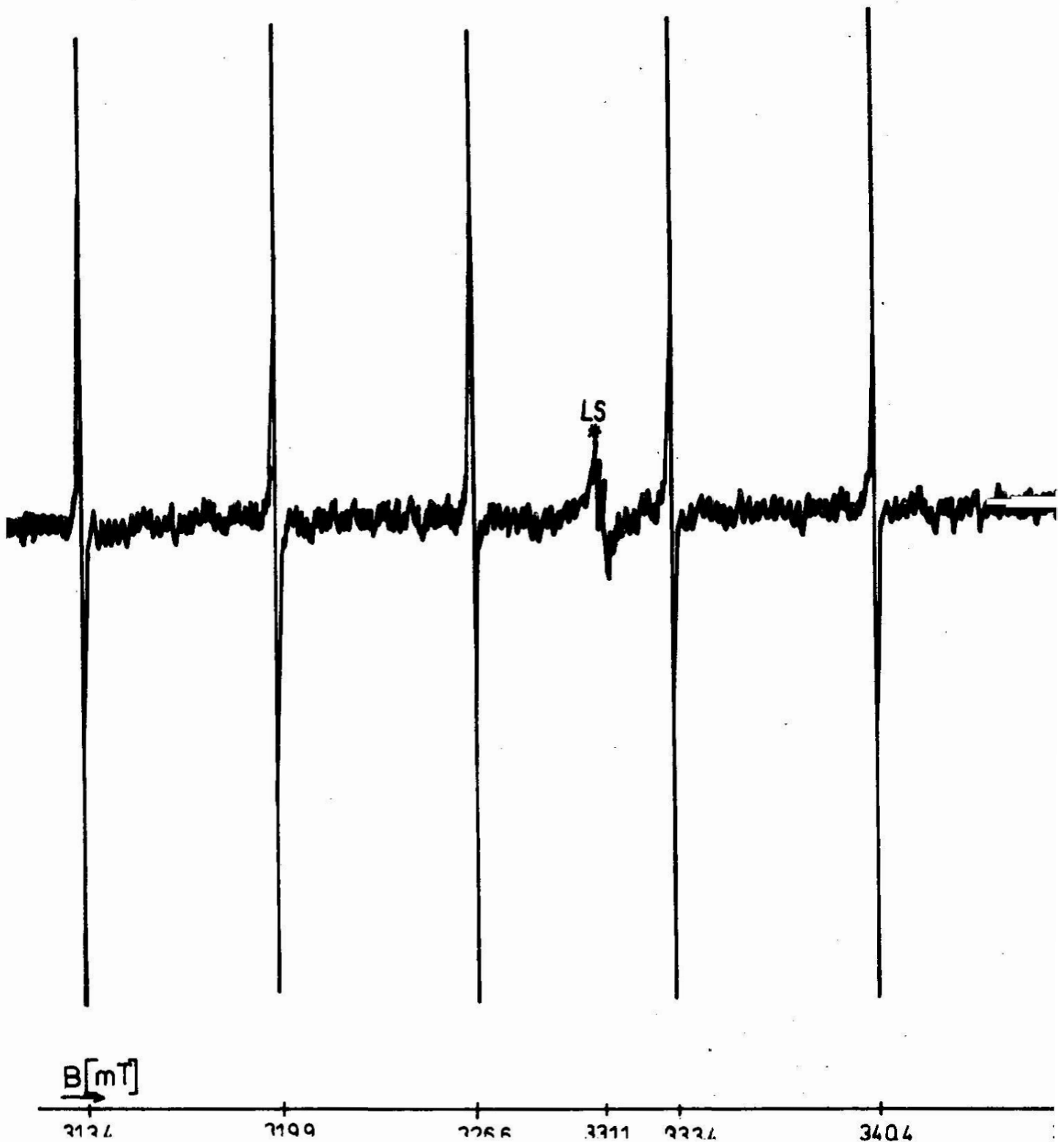
Rysunki 5 - 7 są przykładowymi wykresami wyników uzyskanych w trakcie badań wszystkich próbek. Wykres 5 przedstawia pierwszą pochodną sygnału ERP w temp. 293<sup>o</sup>K bez naświetlania próbki 1gZnS + 30mgJ<sub>2</sub>. Wykres 6 przedstawia pierwszą pochodną



sygnału ERP próbki  $1\text{gZnS} + 30\text{mgJ}_2 + 1\% \text{Zn}$  w temperaturze  $293^\circ\text{K}$  bez naświetlania, natomiast wykres 7 przedstawia powyższą próbkę w temperaturze  $163^\circ\text{K}$ .

Rys. 5

Próbka  $1\text{g ZnS} + 30\text{mg J}_2$   
Temp.  $293\text{K}$   
Bez naświetlania

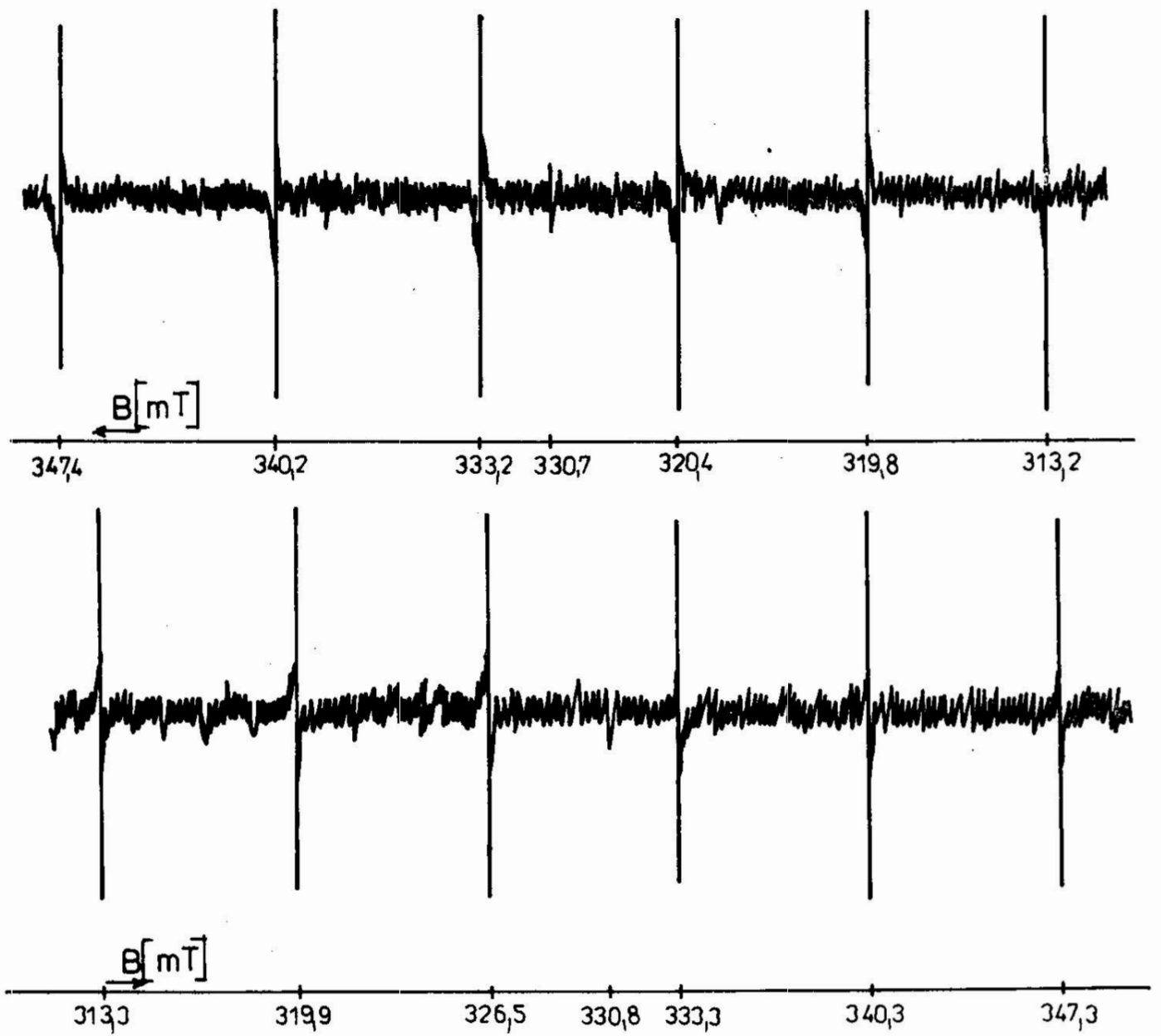


Rys.6

Próbka 1g ZnS + 30mg J<sub>2</sub> + 1% Zn

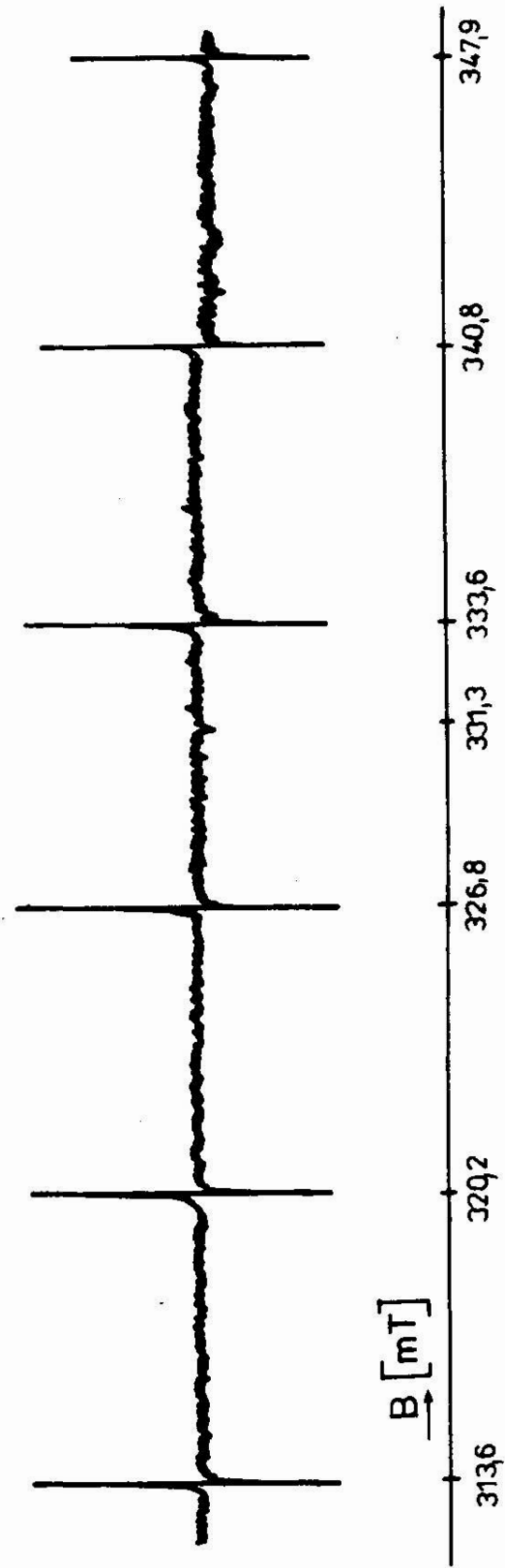
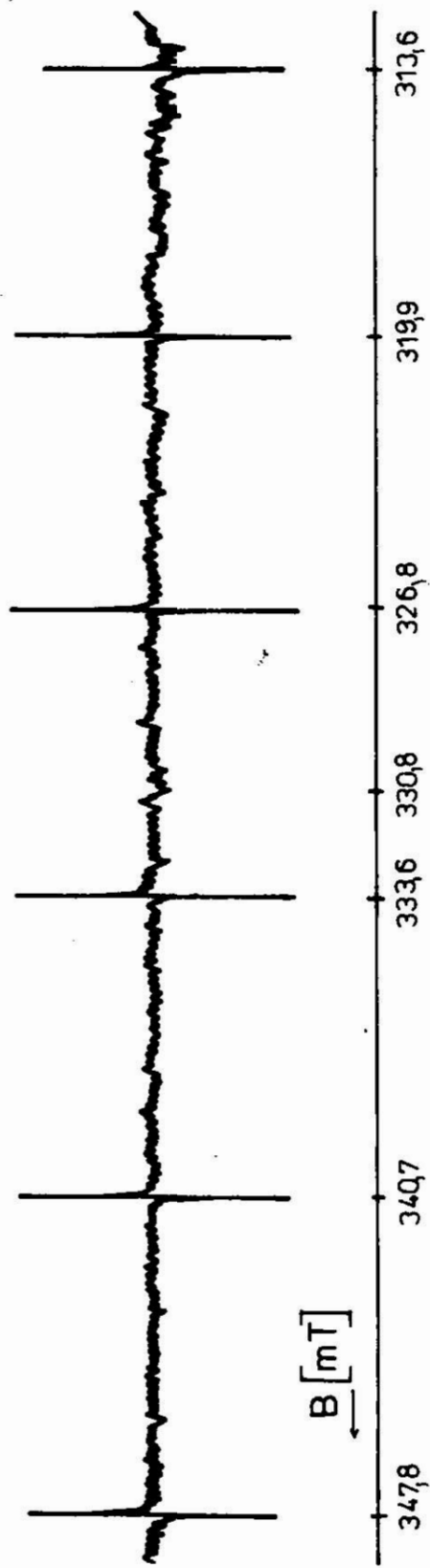
Temp. 293K

Bez naswietlania



Rys.7

Próbka 1g ZnS+30mg  $J_2$ +1% Zn  
Temp. 163K  
Bez naświetlania



Dyskusja wyników:

1. Jak wynika z przedstawionych rezultatów pomiarów, w badanych próbkach stwierdzono występowanie sześciu linii ERP jonu  $Mn^{2+}$ . Przy pomocy znajomości położenia linii rezonansowych sekstetu obliczono izotropową stałą struktury nadsubstelniej A. Była ona dla wszystkich próbek taka sama i wynosiła:

$$A = (64 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Rachunki przeprowadzono według wzoru: [12]

$$A = \frac{g\mu}{2m_I} \left| B_{+m_I} - B_{-m_I} \right| ;$$

gdzie: g - współczynnik rozszczepienia spektroskopowego, w obliczeniach przyjęto  $g = 2.0$ ,

$\mu$  - magneton Bohra,

$m_I$  - magnetyczna liczba kwantowa /jądra/,

$B_{+m_I}$ ,  $B_{-m_I}$  - pole rezonansowe odpowiadające liniom z  $+m_I$  i  $-m_I$ .

Wartość  $A = 64 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  jest charakterystyczna dla jonu  $Mn^{2+}$  w związkach  $A^{II}B^{VI}$  [3, 9, 10, 13]. Szerokość każdej linii sekstetu wynosiła ok. 0.00007 T. Wartość ta jest zgodna z danymi przedstawionymi np. w pracy [3], gdzie podano podobną szerokość połówkową linii  $Mn^{2+}$  w sieci MgO dla przejść typu  $\left| \frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2} \right\rangle$ . Tak wąskie linie świadczą o niezwykle małej koncentracji jonów  $Mn^{2+}$  w ZnS, dlatego że poszerzające linię ERP oddziaływanie wymienne jest małe wtedy, gdy wzajemne odległości są duże [14].

2. W celu określenia wartości współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g dla manganu  $Mn^{2+}$  zarejestrowano wybraną losowo próbkę ZnS z niewielką ilością substancji używanej

do znacznikowania pola, DFPH |  $\alpha, \alpha$ - dwufenylo  $\beta$ -pikrylo-  
hydrazyl | . Po określeniu tą metodą z warunku rezonansu:

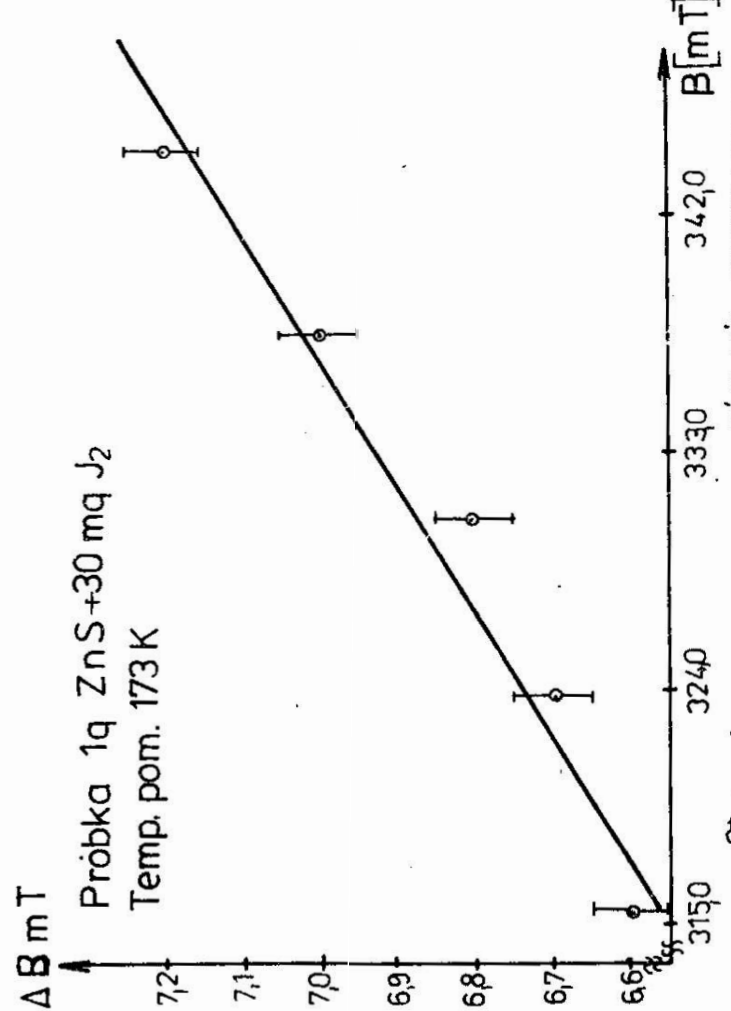
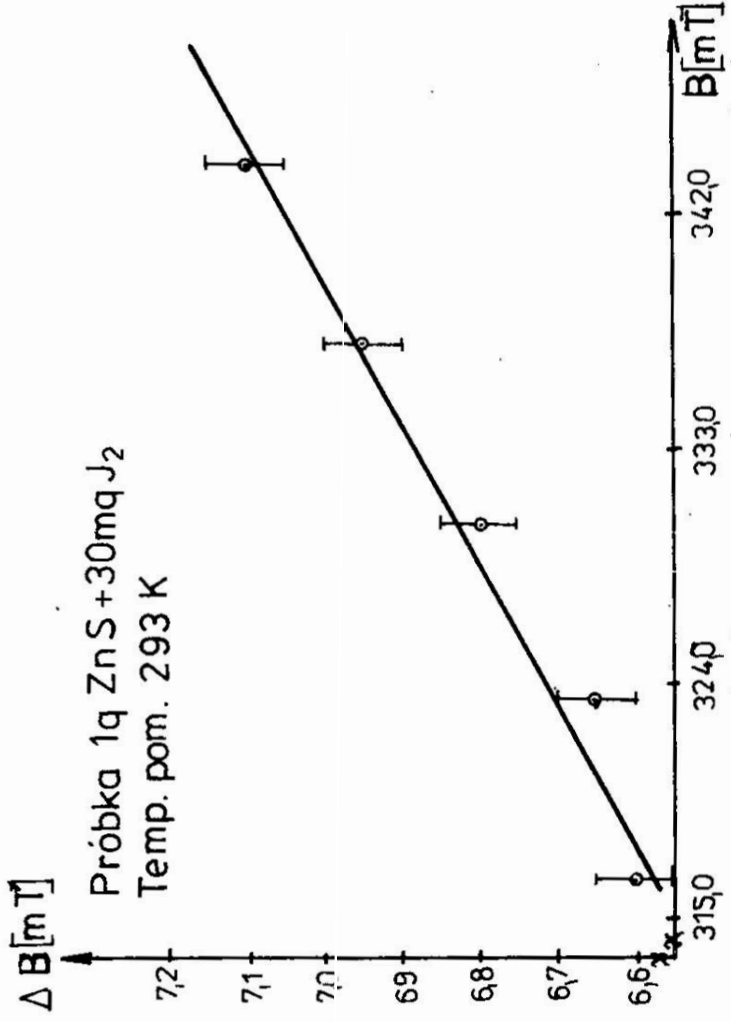
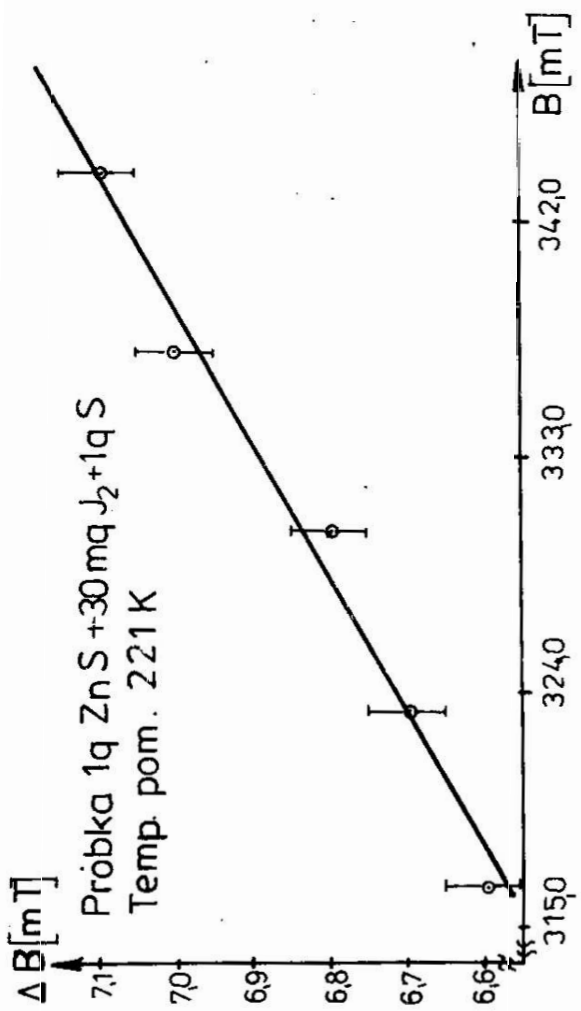
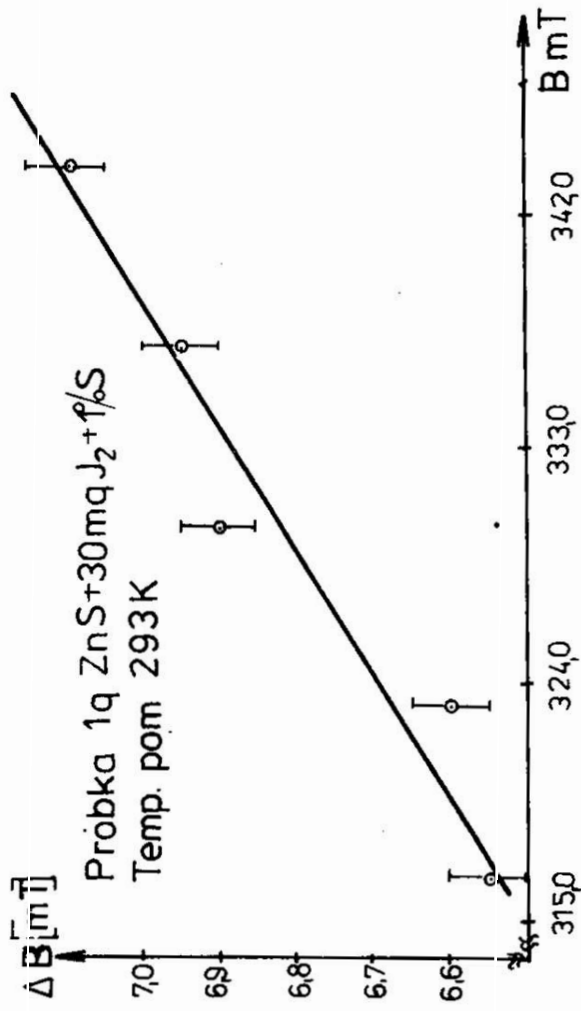
$$h\nu = g \mu_B B ,$$

częstotliwości rezonansowej  $\nu$  równej  $9.4228 \times 10^{-9}$  Hz,  
obliczono współczynnik rozszczepienia spektroskopowego  $g$ ,  
równy:

$$g = 2.005 \pm 0.002$$

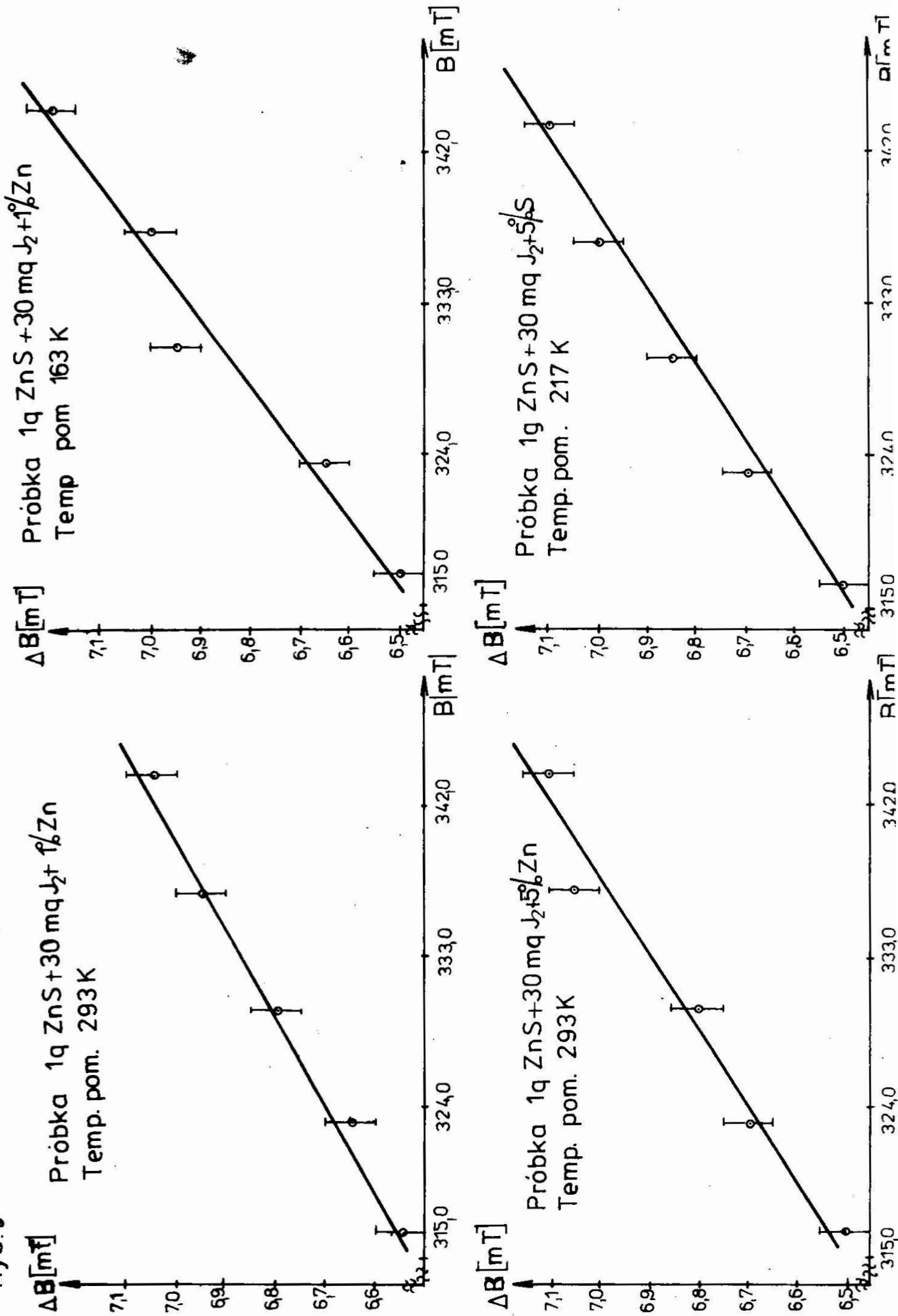
W kubicznej odmianie ZnS wartość współczynnika  $g$  dla  $Mn^{2+}$   
wynosi 2.0022 [13,19], 2.0024 [15], w heksagonalnej  
2.0018 [15], w  $ZnS_2$  wartość  $g$  wynosi  $2.009 \pm 0.004$  [16].  
Bardziej zbliżone wartości  $g$  stwierdzono w związkach CdTe  
2.0067 [13,17,18], ZnTe 2.0057 [13], 2.0105 [15, 18],  
ZnSe 2.0051 [13], CdSe 2.0041 [13,15]. Ta niewielka różni-  
ca między naszą wartością a danymi literaturowymi może wy-  
nikać z niedokładności aparaturowych. Wynika to również z  
oddziaływania kwadropolowego, ponieważ oddziaływania te  
przesuwają jednakowo wszystkie linie w stronę wyższych pól  
[12].

3. Z tabeli 1 wynika, że odległości pomiędzy omawianymi liniami  
zwiększają się w stronę wyższych pól. Fakt ten ilustruje  
wpływ na linię ERP m.in. efektów drugiego rzędu, tj. zmian  
parametrów linii ERP wynikających z uwzględnienia drugich  
przybliżeń w rachunku perturbacyjnym dla hamiltonianu spoi-  
nowego. Zmiana odległości między kolejnymi liniami w zależ-  
ności od pola magnetycznego przedstawiona jest dla badanych  
próbek na rys. 8 i 9.
4. Wszystkie próbki poddawano naswietlaniu światłem ultrafiole-  
towym 365 nm. Położenie linii sekstetu manganowego jak i je-  
go intensywność pozostawały niezmiennie.



WYKRES ZALEŻNOŚCI ODLEGŁOŚCI MIĘDZY LINIAMI (ΔB) SEKSTETU Mn<sup>2+</sup> OD ŚRODKOWYCH WARTOŚCI PÓL REZONANSOWYCH B

Rys. 9



5. Czulość spektrometru OX-2 wynosi  $10^{11}$  spinów/gauss. Celem pracy nie były badania ilościowe, ale można stwierdzić /w oparciu o czulość spektrometru/, że ilość rejestrowanych centrów paramagnetycznych  $/Mn^{2+}/$  leży znacznie poniżej 1 ppm. Jednakże w wyniku transportu masy w trakcie otrzymywania próbek, zawartość manganu w substratach i produktach może być różna.
6. Stwierdzono brak zależności intensywności linii manganowej, szerokości połówkowej i odległości między liniami w sekście od kąta obrotu w stosunku do kierunku pola magnetycznego. Jest to potwierdzeniem stwierdzonego metodami optycznymi faktu, że w wyniku procesu technologicznego otrzymano próbkę w postaci polikrystalicznej.
7. W badanych próbkach nie obserwowano 30 linii jak wynikałoby to z przeprowadzonych poprzednio rozważań, lecz tylko 6. Sytuacja ta jest typowa dla próbek polikrystalicznych [3,6, 14, 19-27]. D.Curie [7] podaje, że w sfalerycie /kubicznej odmianie ZnS/ obserwuje się 6 linii  $Mn^{2+}$ , w wurcyte zaś /odmiana heksagonalna/ - 30 linii  $Mn^{2+}$ . Istnienie 6 linii o współczynniku rozszczepienia spektroskopowego  $g = 2.0$  podaje również D.L. Griscom [8] wskazując, że jest to główna linia jonu  $Mn^{2+}$  w szklach. M.Inoue [9] przytacza wykresy struktury nadsubtelnej składającej się z 6 linii w związkach  $A^{II}B^{VI}$  /SnTe, PbTe/ oraz stwierdza, że widmo  $Mn^{2+}$  w SnTe składa się z 6 linii dla koncentracji Mn poniżej 0,2% atomowych. Staje się natomiast linią pojedynczą przy wyższych koncentracjach manganu. Stała struktury nadsubtelnej  $A$  obliczona dla temperatury pokojowej wynosi dla SnTe  $54 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , a dla PbTe  $60 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . R.Durny [10]



stwierdza, że linie ERP z  $g = 2.0$  odnoszą się do głównego przejścia elektronowego  $|- \frac{1}{2} m \rangle \rightarrow | + \frac{1}{2} m \rangle$ , które odnosi się do spinu jądra Mn dając strukturę nadsubtelną składającą się z 6 linii. Inne linie struktury subtelnej są rozmyte i nie obserwowalne. Stała struktury nadsubtelnej  $A$  obliczona dla szkła  $Ge_{40}S_{60} + 0,01\%$  at. Mn wynosi  $64,8 \pm 0,5/x \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Jak widać z przytoczonych wyżej pozycji literaturowych, kwestia ERP jonu  $Mn^{2+}$  w związkach  $A^{II}B^{VI}$  nie jest zamknięta. W szczególności istnieje niewiele informacji odnośnie zmian struktury nadsubtelnej widma ERP tego jonu spowodowanego wpływem czynników wyższych rzędów oraz momentu kwadrupolowego jądra manganu. Naturalną konsekwencją jest, w celu podjęcia próby wyjaśnienia obserwowanych efektów, przeprowadzenie pomiarów ERP w zakresie niższych temperatur z wykorzystaniem próbek monokrystalicznych.

#### Podziękowanie

Dziękujemy dr A. Horodeckiemu z Zespołu Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Gdańskiego za dostarczenie próbek do badań.

#### Literatura:

1. Horodecki A.J., Kawski A., Czajko J.; Biuletyn de L'Académie Polonaise des Sciences, Serie des Sciences math., astr., et phys. - Vol. XVI, No 10, 1968.
2. Horodecki A.J., Kawski A.; Biuletyn de L'Académie Polonaise des Sciences, Série des Sciences math., astr., et phys. - Vol. XVI, No 11, 1968.
3. Ingram D.: Elektronnyj paramagnitnyj rezonans w biologii, izd. Mir, Moskwa 1972.
4. Kaufmann U.; Räuber A., Schneider I., Phys. Stat. Sol./b/ 74, 169 /1976/.

5. Hennings D., Pomplun H., Journal of The American Ceramic Society, Vol. 57, No 12, 1974.
6. Abragam A., Blini B., Elektronnyj paramagnitnyj rezonans perechodnych jonow, T. 1, izd. Mir, Moskwa 1972.
7. Curie D.: Luminescencja fosforów krystalicznych, PWN, Warszawa, 1965.
8. Griscom D.L., Journal of non-crystalline solids 40 /1980/
9. Inoue M., Yagi H., Muratani T., Tatsukawa T., Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 40, No 2, 1976.
10. Durny' R., Czechoslovak Journal of Physic, Vol. B 30, 1980
11. Beltrán-Lopez V., Castro-Tello J., Journal of Magnetic Resonance 39, 437-460 /1980/
12. Praca zbiorowa pod red. J.Stankowskiego: Radiospektroskopia ciała stałego, PWN, Warszawa 1975.
13. Wertheim G.K., Hausman A., Sander W.: The Electronic Structure of Point Defect, North-Holland Publishing Comp.1971.
14. Ozawa L., Huzimura K., Ato Y., Proceed of the International Conference on Luminescence 1966. The Luminescence of Inorganic Materials - Session 6.
15. Troeger G.L., Rogers R.N., Kasper H.M., J.Phys. C., Solid State Phys., Vol. 9, 1976.
16. Okada O., Miyadai T., Japan J. Appl. Phys. Vol. 17/1978/ No 1.
17. Hall T.P.P., Hayes W., Williams F.I.B., Proc. Phys. Soc. 1961, Vol. 78.
18. Causa M.T., Calvo R., Giriat W., Tovar M., Oseroff S.B., Physics Letters, Vol. 77A /1980/ No 6.
19. de Beer R., Briesboer F., van Veen G., Z. Naturforsch. 32 a, 724-730 /1977/.

20. Materrese L., Kikucki C., J. Phys. Chem. Solids 1, 117 /1956/
21. Watkins G.D., Phys. Rev. 110, 986 /1958/
22. Walsh W.M., Phys. Rev. 122, 762 /1961/
23. Title R.S., Phys. Rev. 131, 623 /1963/
24. Schneider J. Sircar S.R., Röhner A., Z. Naturforsch 18 a, 980 /1963/
25. Kasai P.H., Omoto Y., J. Chem. Phys. Vol 37, No 6, 1962.
26. Hershberger W.D., Keifer H.N. Phys. Rev. 88, 714 /1952/
27. Hershberger W.D., J. Chem. Phys. 24, 168 /1956/.

Elektronowy rezonans paramagnetyczny jonu  $Mn^{2+}$   
w samoaktywowanym ZnS

Streszczenie

W badaniach samoaktywowanego siarczku cynku metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego stwierdzono m.in. istnienie charakterystycznego dla jonu  $Mn^{2+}$  sekstetu linii rezonansowych. W artykule przedstawione są wyniki badań przeprowadzonych w zakresie temperatur  $120^{\circ}K - 293^{\circ}K$ .

W trakcie pomiarów próbkę utrzymywano w ciemności lub naswietlano ją promieniowaniem UV o długości 365 nm.

Określono wartość izotropowej stałej struktury nadsubtelnej badanego jonu jako  $A = /64 \pm 1/ \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  oraz współczynnik rozszczepienia spektroskopowego - wynosił on  $g = 2,005 \pm 0,002$ .

Electron paramagnetic resonans of  $Mn^{2+}$  ion  
in selfactivated ZnS.

Summary

Electron paramagnetic resonance investigation on self-activated ZnS samples gives six strong lines of  $Mn^{2+}$  ions substituted  $Zn^{2+}$  in ZnS lattice. The article presents the results of measurements made in  $120^{\circ}K - 293^{\circ}K$  range with and without UV /365 nm/ irradiation. Hyperfine isotropic splitting constant A was found to be  $/64 + 1/ \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  and spectroscopic splitting coefficient g as  $2,005 \pm 0,002$ .

Электронный парамагнитный резонанс иона  $Mn^{2+}$  в самоактивированном ZnS

Резюме

В исследованиях самоактивированного ZnS методом электронного парамагнитного резонанса установлено между прочим появление спектра иона марганца  $Mn^{2+}$ . Проводились измерения в диапазоне температур  $120^{\circ}K$  -  $293^{\circ}K$ . Образец хранился в темноте или освещался ультрафиолетовым светом длиной 365 нм. Для этого иона была определена постоянная сверхтонкой структуры  $A = 164 \pm 1 / 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и коэффициент спектроскопического расщепления  $2.005 \pm 0.002$ .

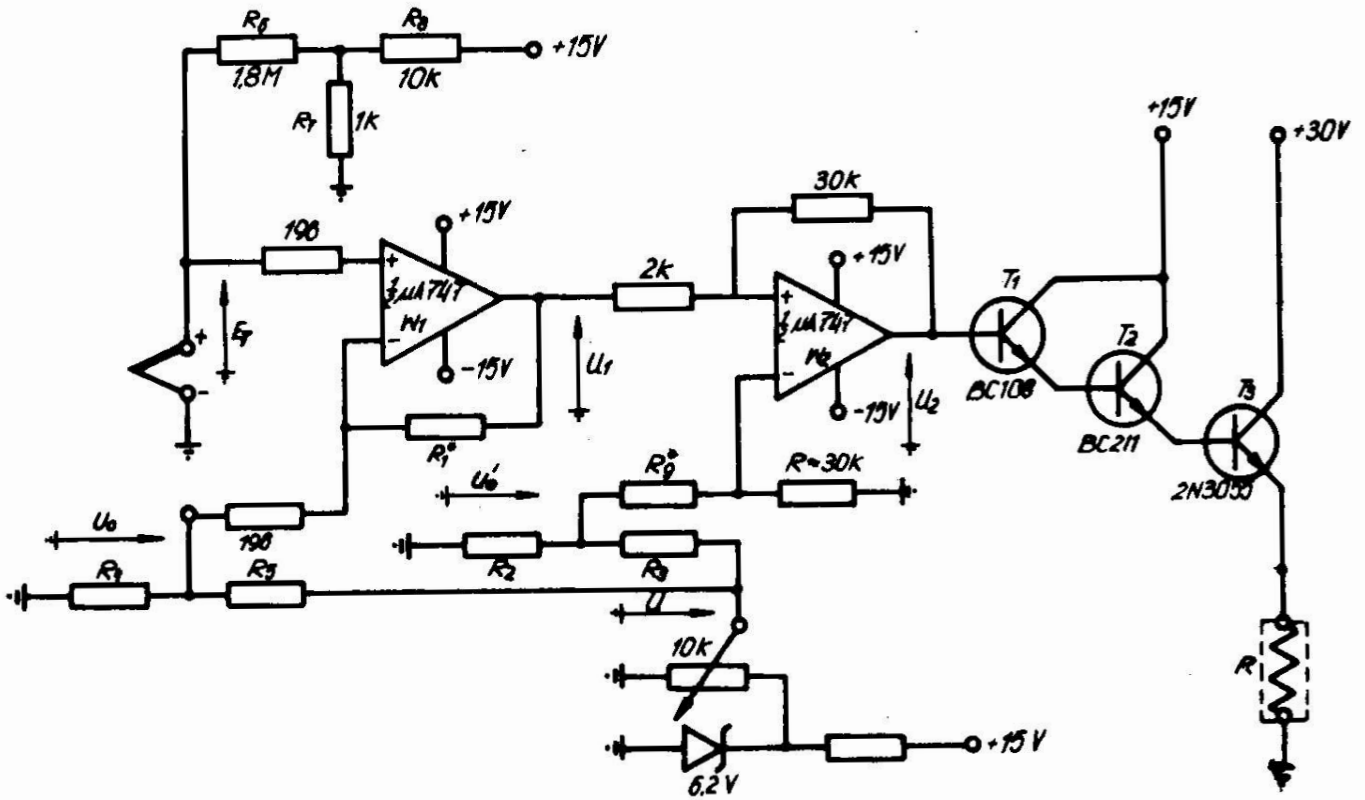
Jan Adamski, Jan Staśkiewicz  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

### Łatwy do zbudowania i tani proporcjonalny stabilizator temperatury

W praktyce laboratoryjnej, tak pomiarowej jak i technologicznej, bardzo często zachodzi potrzeba utrzymywania badanej próbki w określonej, nie zmieniającej się przez dłuższy okres czasu temperaturze. Na rynku krajowym istnieje niewiele urządzeń /na przykład produkcji „Unipan”/ pozwalających na regulację i stabilizację temperatury w szerokim zakresie z dokładnością większą niż  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Ponadto są one stosunkowo drogie.

Praca niniejsza przedstawia prosty, sprawdzony układ proporcjonalnego regulatora temperatury. Urządzenie to jest tanie i może być zbudowane w warunkach dowolnej pracowni pomiarowej. Schemat regulatora przedstawia rysunek 1.

Czujnikiem rejestrującym temperaturę jest termopara miedź-konstantan. Jeden z końców termopary dotyka próbki umieszczonej wewnątrz pieca, drugi koniec termostatowany jest w mieszaninie wody z lodem. Żadana wartość temperatury próbki ustala się przy pomocy potencjometru dziesięcioobrotowego /10 k/ pracującego w układzie dzielnika napięciowego. Sygnały napięciowe z tego potencjometru  $U_0$  i  $U'_0$  przekazywane są do odpowiednich wejść wzmacniaczy operacyjnych  $W_1$  i  $W_2$ . Wzmacniacz różnicowy realizuje odejmowanie zadawanego napięcia  $U_0$  od sygnału napięciowego  $E_T$  z termopary. Wynik tej operacji, zwany sygnałem błędu  $U_1 = E_T - U_0$  jest przekazywany do wzmacniacza  $W_2$ . Wzmacniacz ten dokonuje operacji odejmowania sygnału błędu od nastawionego sygnału napięciowego  $U'_0$ . Sygnał napięciowy  $U_2$  uzyskany na jego



Rys. 1. Proporcjonalny regulator temperatury  
Proportional Temperature controller.

wyjściu steruje poprzez wzmacniacz końcowy złożony z tranzystorów  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  prądem  $I$  płynącym przez grzejnik pieca o opor-

ności R.

Prąd ten jest równy:

$$I = K \cdot U_2 \quad (1)$$

gdzie: K - pewna stała.

Proces stabilizacji określonej wartości temperatury jest następujący: jeżeli układ znajduje się w warunkach ustalonych to spełnione są następujące związki:

$$E_T - U_0 = 0 \quad (2)$$

$$I = K \cdot U'_0$$

Wyprowadzenie układu stabilizatora ze stanu ustalonego możliwe jest w trzech wypadkach:

1/ przez zmianę napięcia  $E_T$ ; odpowiada to zmianie temperatury próbki.

Sytuację tę opisują następujące relacje:

$$E_T = \alpha T \quad (4)$$

$$E_T - U_0 = U_1 \quad (5)$$

$$U_1 \neq 0, U_0 = \text{const}, U'_0 = \text{const} \quad (6)$$

gdzie  $\alpha$  - współczynnik siły termoelektrycznej termopary.

Wielkość prądu płynącego przez grzejnik wynosi w tych warunkach:

$$I = K (U'_0 - E_T + U_0) \quad (7)$$

skąd:

$$\frac{dI}{dE_T} = - K \quad (8)$$

co można przedstawić w postaci skończonych przyrostów jako:

$$\Delta I = - K \Delta E_T \quad (9)$$

Z zależności (9) wynika, że zmiany napięcia termopary wywołują proporcjonalną, o znaku przeciwnym, zmianę prądu płynącego przez grzałkę.



Powoduje to z kolei zmiany mocy wydzielanej na grzejniku:

$$\Delta P = (\Delta I)^2 \cdot R \quad (10)$$

czyli po podstawieniu (4) i (9) :

$$\Delta P - R K^2 \alpha^2 (\Delta T)^2 = 0 \quad (11)$$

Wynika stąd, że dla odpowiedniej wartości współczynnika K układ będzie przeciwdziałał zmianą temperatury poprzez zmianę mocy wydzielanej na grzejniku.

2/ zmienia się napięcie  $U_0$  zadające temperaturę.

Rozumując jak w punkcie 1 otrzymujemy:

$$\Delta I = K (1 + w) \Delta U'_0 \quad (12)$$

gdzie:

$$w = \frac{U_0}{U'_0}$$

Zmianom prądu odpowiada przyrost lub ubytek mocy wydzielanej na grzałce:

$$\Delta P = K^2 R (1 + w)^2 (\Delta U'_0)^2 \quad (13)$$

3/ superpozycja przypadków 1 i 2 co odpowiada równoczesnej zmianie zadawanej temperatury i połączonej z nią zmianie temperatury próbki. Przypadek ten ma miejsce przy regulacji temperatury w piecu. Zmiana nastawionej wartości temperatury powoduje zgodnie z punktem 2 zmianę, w tym samym kierunku, mocy wydzielanej na grzejniku. Pociąga to za sobą zmianę temperatury próbki. Jeśli wartość nastawionej temperatury przyjmie określoną wielkość /tzn. ustalona zostanie wartość napięć  $U_0$  i  $U'_0$  /, to układ będzie zmierzał dalej do stanu ustalonego w sposób opisany w punkcie 1. Oznacza to, że do pieca dostarczana jest moc:

$$P = I^2 R = K^2 (U'_0)^2 R \quad (14)$$

Zależnie od transmisji układu praktycznego złożonego z pieca

i termopary pomiarowej, tj. od dynamicznego sprzężenia cieplnego między piecem a próbką, należy dobrać odpowiednią wartość wzmocnienia układu regulatora. /Zakłada się, że czujnik-temperatury próbki - termopara, pozostaje w równowadze termodynamicznej z próbką./

Transmisję układu piec - termopara definiuje się jako:

$$T(t) = \frac{E_T(t)}{I(t)} \quad (15)$$

gdzie:  $t$  - oznacza czas,

$E_T(t)$  - napięcie z termopary zależne od czasu

$I(t)$  - prąd płynący przez grzejnik zależny od czasu.

W omawianym układzie regulatora wzmocnienie dobiera się wartościami rezystorów  $R_1$  i  $R_9$ . Rezystory  $R_4$  i  $R_5$  tworzą dzielnik, który zapewnia utrzymanie warunku pracy:

$$U_0 \max = \propto T \max \quad (16)$$

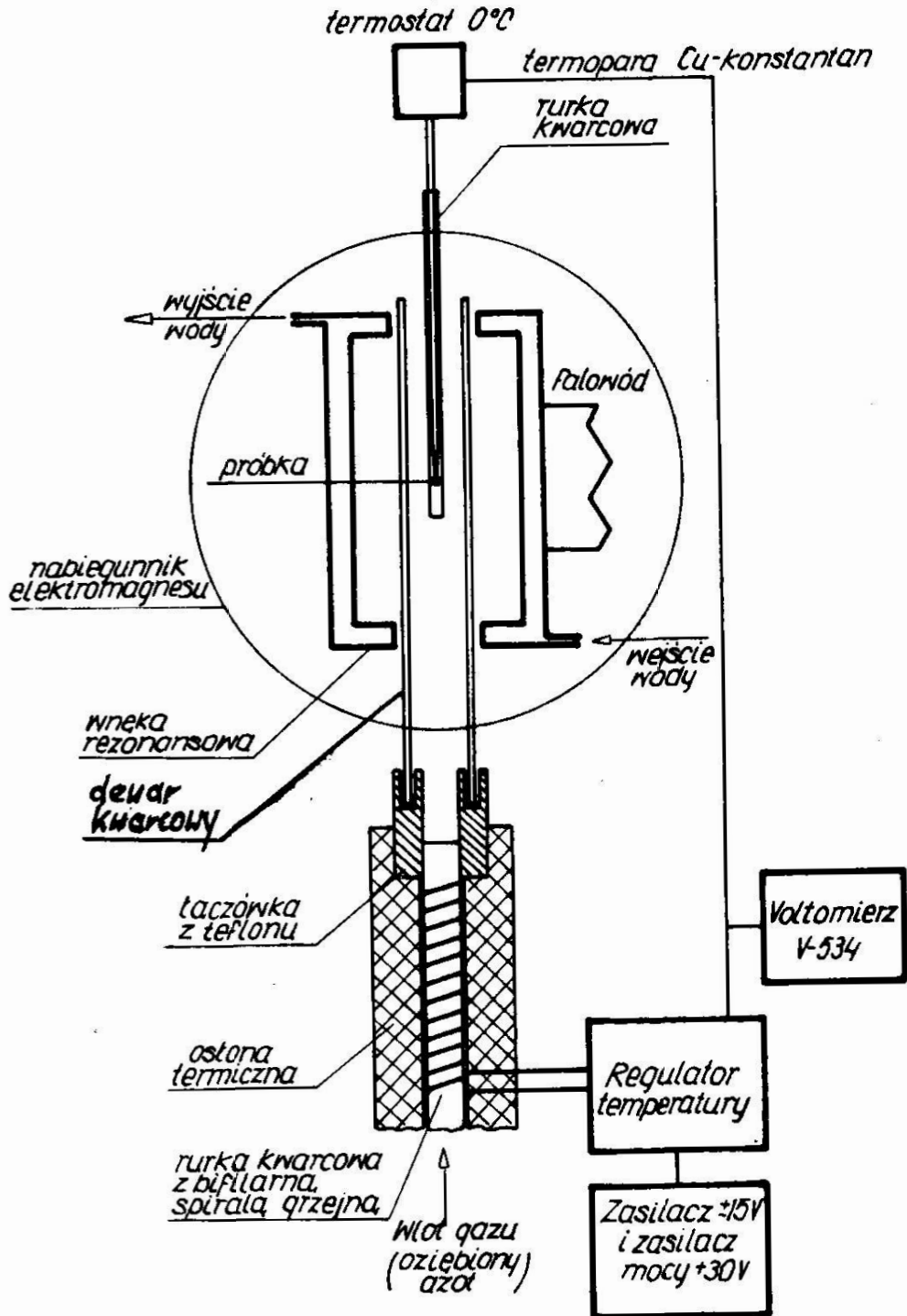
gdzie:  $U_0 \max$  - maksymalna wartość nastawionego napięcia,

$T \max$  - maksymalna wartość temperatury pracy.

Rezystory  $R_2$  i  $R_3$  ustalają taką wartość napięcia  $U'_0$ , aby warunek stabilizacji zapewniony był w całym zakresie temperatury pracy regulatora.

Układ rezystorów  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  zabezpiecza układ pieca zapewniając zanik prądu płynącego przez grzałkę w razie uszkodzenia termopary, tzn. w wypadku zaniku napięcia  $E_T$ .

Opisany regulator temperatury stosowany jest w naszym laboratorium /Laboratorium Badań Magnetycznych IIM/ dla stabilizacji i regulacji temperatury próbki we wnętrzu spektrometru elektronowego rezonansu paramagnetycznego oraz w układach pomiarowych do badania zależności temperaturowych oporności właściwej półprzewodników. Rysunek 2 przedstawia układ temperaturo-



Rysunek 2. Zastosowanie regulatora do stabilizacji temperatury we wnęce spektrometru EPT.

An application of the regulator for temperature stabilization in the resonance cavity of EPT spectro-

wy stosowany w spektrometrze EPR. Opis rysunku zawiera dostateczne objaśnienie jego działania. Woltomierz V-534 o oporności wejściowej rzędu 100 M służy do odczytu napięcia z termopary.

U w a g i :

1. Układ elektroniczny regulatora umieszczony jest w termostacie olejowym stabilizowanym na poziomie ok. 30°C z dokładnością 0,5°C.
2. Zakres temperatury pracy regulatora można rozszerzyć przez zastosowanie innego rodzaju termopary.
3. Żadaną, dla danych warunków eksperymentalnych, moc grzejnika można zapewnić budując stopień wzmacniacza mocy regulatora o odpowiedniej wydajności prądowej.
4. Zastosowanie jako wzmacniacza wejściowego układu scalonego o mniejszym dryfcie termicznym, np. 725 daje możliwość polepszenia stabilizacji regulatora.
5. Przy pracy w zakresie temperatur ujemnych należy naturalnie zmienić końcówki termopary na wejściu wzmacniacza W1.
6. Niskie temperatury uzyskiwano odparowując gwałtownie ciekły azot i wprowadzając oziębiony gaz do wnęki pomiarowej; dla otrzymania temperatur wyższych od temperatury pokojowej używano sprężonego technicznego azotu lub stosowano atmosferę powietrza.
7. Najkorzystniejszą transmisją układu czyli sprzężenie dynamiczne między mocą pieca a sygnałem wejściowym na regulator zapewniano optymalizując ciśnienie gazu przepływającego przez piec.

Literatura:

M. Benkiki, C.M. Penchina: J. of Phys. E/ Scientific Instruments/ 9, 1976.

Łatwy do zbudowania i tani proporcjonalny stabilizator temperatury

Streszczenie

W artykule opisano stabilny, łatwy do zbudowania i tani regulator temperatury oparty na układzie scalonym 747 współpracującym z termoparą miedź-konstantan. Regulator ten pozwala na pracę w zakresie temperatur  $-200^{\circ}\text{C} + 400^{\circ}\text{C}$  ze stabilizacją  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ .

Easy to build and low cost proportional temperature stabilizer

Summary

In article we describe a stable, easy to build and low cost temperature regulator based on 747 integrated circuit which is used with cooper - konstantan thermocouple. This regulator works in  $\pm 200^{\circ}\text{C} + 400^{\circ}\text{C}$  temperature range with  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$  stability.

Простой для построения и недорогой пропорциональный температурный регулятор

Резюме

В статье представлен недорогой и простой для построения температурный регулятор, работающий на интегральном усилителе 747 совместно с термопарой медь-константан. Регулятор может работать в диапазоне  $-200^{\circ}\text{C} + 400^{\circ}\text{C}$  со стабильностью  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ .

Spis treści:

1. J.Karasińska-Kwiatkowska, J.Tymińska-Bałaj: Wpływ naprężeń klimatycznych na wytrzymałość mechaniczną połączeń klejowych wykonanych klejami Osolan KL-B i POW. . . . 3 str.
2. J.Karasińska-Kwiatkowska, J.Tymińska-Bałaj: Oddziaływanie klimatu TH na wybrane parametry elektryczne kompozycji epoksydowych. .... 11 str.
3. K.Woźniak: Wpływ wybranych parametrów syntezy odgromnikowego węgla krzemu na jego przewodność elektryczną. ..20 str.
4. P.Mysłowski: Metoda kompleksowego badania przemian fazowych w stalach. ....34 str.
5. W.Ignaciuk: Oznaczanie ołowiu w powietrzu atmosferycznym metodą absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej z elektrotermiczną atomizacją. ....56 str.
6. C.Biełkowski. Wyznaczanie parametrów Slatera i współczynników rozwinięcia funkcji falowych dla konfiguracji  $5p^26s$  antymonu. ....69 str.
7. B.Warcholiński, J.Staskiewicz: Elektronowy rezonans paramagnetyczny jonu  $Mn^{2+}$  w samoaktywowanym ZnS. ....84 str.
8. J.Adamski, J.Staskiewicz: Łatwy do zbudowania i tani proporcjonalny stabilizator temperatury. ....109 str.

Contents:

1. J.Karasińska-Kwiatkowska, J.Tymińska-Bałaj: The effect of the weathering on the mechanics of adhesive joints made the Osolan KL-B and POW adhesives.....3 str.
2. J.Karasińska-Kwiatkowska, J.Tymińska-Bałaj: The influence of the TH climate conditions on the choosen electric parameters of the epoxy compositions.....11 str.
3. K.Woźniak: Effect of selected synthesis parameters of the lightning rod silicon carbide on its electrical conductivity.....20 str.
4. P.Myśliński: A complexe method of the phase transitions in steels.....34 str.
5. W.Ignaciuk: Determination of lead in atmospheric air by Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry with a graphite tube.....56 str.
6. C.Bieńkowski: The calculation of the Slater parameters and coefficients of wave functions expantions for  $5p^26s$  Sb configuration.....69 str.
7. B.Warcholiński, J.Staśkiewicz: Electron paramagnetic resonance of  $Mn^{2+}$  ion in selfactivated ZnS.....84 str.
8. J.Adamski, J.Staśkiewicz: Easy to build and low cost proportional stabilizer.....109 str.